

Учреждение Российской академии наук

Институт физики твёрдого тела РАН

На правах рукописи

БУРМИСТРОВ ИЛЬЯ НИКОЛАЕВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В МАТЕРИАЛАХ СО
СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ
ПРОВОДИМОСТЬЮ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук
Сергей Иванович Бредихин

Черноголовка – 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	3
2. Обзор литературы	4
2.1. Топливные элементы	4
2.2. Материалы с ионной и смешанной ионно-электронной проводимостью на базе оксида висмута (Bi_2O_3)	16
2.3. Сложные перовскитоподобные оксиды	23
3. Методики и образцы	34
3.1. Исходные вещества и методики измерения	34
3.2. Приготовление модельных образцов ТОТЭ планарной геометрии	40
3.3. Приготовление образцов ТОТЭ со «встроенным» потенциальным электродом	50
3.4. Испытание электрохимических характеристик ТОТЭ со стандартным LSM катодом	54
4. Методика «встроенного» потенциального электрода	65
5. Материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью	75
5.1. Фазовые переходы и ионная проводимость в керамиках семейства Ва-Vi-O	75
5.2. Новый катодный материал семейства Sr-Y-Co-Mn	85
6. Токовая неустойчивость на катодах ТОТЭ	109
7. Основные результаты	129
8. Список литературы	131

1. Введение

Материалы со смешанным типом проводимости привлекают внимание исследователей не только в связи с широкими возможностями практического их применения в различных электрохимических устройствах (газовые сенсоры, разделительные мембраны, топливные элементы (ТЭ) и т.д.), но и как объекты исследования, обладающие уникальными транспортными свойствами. Материалы со смешанным типом проводимости можно разделить на две группы: композиционные материалы, т.е. смеси нескольких фаз, обладающих различными типами проводимости (например, композиционный Ni-YSZ анод твёрдооксидного топливного элемента (ТОТЭ)), и однофазные соединения, в которых транспорт заряда одновременно осуществляется несколькими типами носителей (электронами и ионами). В силу быстрого развития индустрии электрохимических устройств, основной интерес исследователей, занимающихся материалами со смешанным типом проводимости, был сосредоточен на создании новых материалов и их практическом применении. При этом одна из принципиальных особенностей материалов со смешанным типом проводимости – наличие двух типов носителей заряда (электронов и ионов) и взаимодействие между ними – оставалась слабо изученной.

Наличие нескольких сильно взаимодействующих подсистем носителей заряда позволяет ожидать в таких материалах возникновения принципиально новых физических явлений. Действительно, внешние воздействия, приводящие к перераспределению мобильных ионов, должны сопровождаться изменениями в распределении электронов и в их энергетическом спектре. С другой стороны, протекание электронного тока и поляризация решетки должны приводить к перераспределению мобильных ионов. Особый интерес представляют контакты «смешанный

проводник – ионный проводник» и «смешанный проводник – электронный проводник». Именно в области гетероперехода взаимодействие ионной и электронной подсистем носителей заряда должно в первую очередь приводить к возникновению новых явлений.

Данная диссертационная работа посвящена исследованию особенностей переноса заряда в материалах со смешанным типом проводимости и изучению новых явлений, возникающих при применении таких материалов в качестве катодов ТОТЭ.

2. Обзор литературы

2.1. Топливные элементы

Топливный элемент (ТЭ) — электрохимическое устройство, преобразующее энергию химической реакции окислителя (например, кислород) и восстановителя (например, водород, уголь) в электрическую. При этом ТЭ является термодинамически открытой системой, в отличие от работающего по тому же принципу гальванического элемента, т.е. требует постоянного подвода окислителя и топлива и отвода продуктов реакции. В топливном элементе реакция окисления топлива разделена на три этапа: 1 – «полуреакция» восстановления окислителя с образованием отрицательного иона (например, O^{2-}) на катоде ТЭ (окисление топлива с образованием положительного иона (например, H^+) на аноде ТЭ); 2 – транспорт полученного иона через электролитическую мембрану; 3 – «полуреакция» окисления топлива на аноде ТЭ (восстановление окислителя на катоде ТЭ) с образованием продуктов реакции (например, H_2O). Такой механизм позволяет избежать потерь на механическую работу, как в случае генераторов, использующих механический привод. Кроме того, окислительно-восстановительные реакции в ТЭ протекают в более равновесных условиях, чем в камере двигателей внутреннего сгорания, что позволяет избежать энтропийных потерь и увеличить эффективность использования топлива. Таким образом, КПД топливного элемента приближается к теоретическому пределу и достигает ~70% [1].

История развития топливных элементов насчитывает более 170 лет. Возможность реализации и первые экспериментальные подтверждения были опубликованы ещё в 1839 году в работах Кристиана Фридриха Шёнбейна (Christian Friedrich Schönbein) и сэра Уильяма Роберта Грова (Sir William Robert Grove) [2,3]. Гров назвал свою ячейку «Газовой батареей» (Gas battery) (Рис. 2.1.1). В качестве топлива и окислителя в ней

использовались водород и кислород, заключённые в стеклянных реакторах, а электролитом был раствор серной кислоты.

В настоящее время существует несколько типов ТЭ, которые можно классифицировать по типу используемого электролита: твердооксидные, твердополимерные, щелочные, расплавкарбонатные и фосфорнокислые (Таблица 2.1.1) [4]. Важной характеристикой ТЭ также является переносимый через электролитическую мембрану ион. Использование в твёрдооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в качестве электролитов кислород-проводящих керамик позволяет создавать ТЭ, использующие широкий спектр топлив: от водорода и угля до сложных углеводородов, спиртов и т.д. Данная диссертационная работа посвящена исследованию свойств и особенностей переноса заряда в материалах, обладающих смешанным кислородно-электронным типом проводимости. На базе таких материалов изготавливают электроды ТОТЭ, поэтому остановимся на них подробнее.

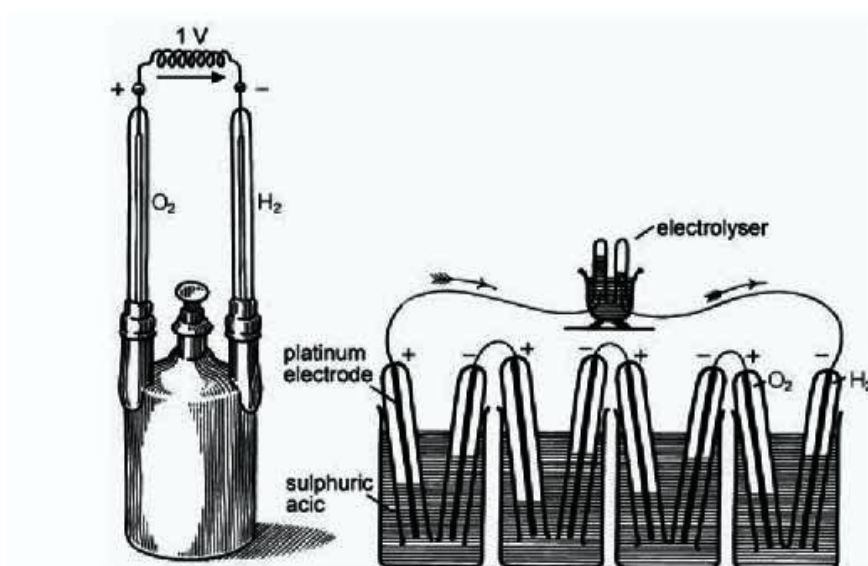


Рис. 2.1.1. Газовая батарея Грова и электролизёр на её основе.

Таблица 2.1.1 Классификация топливных элементов по типу используемого электролита.

Классификация по электролиту	Используемые электролиты	Рабочая температура, °С	Реакция на аноде ТЭ	Реакция на катоде ТЭ	Транспортный ион
Щелочные	40%-й раствор NaOH или KOH	60-90	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$	$(\text{OH})^-$
Твердо-полимерные	Полимерная мембрана, например NAFION	20-150	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+
Фосфорнокислые	H_3PO_4	150-220	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+
Расплав-карбонатные	Расплав солей $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ в керамической матрице	600-700	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	CO_3^{2-}
Твердооксидные	$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ $\text{CeO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$	550-1000	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	O^{2-}

Твёрдооксидные топливные элементы

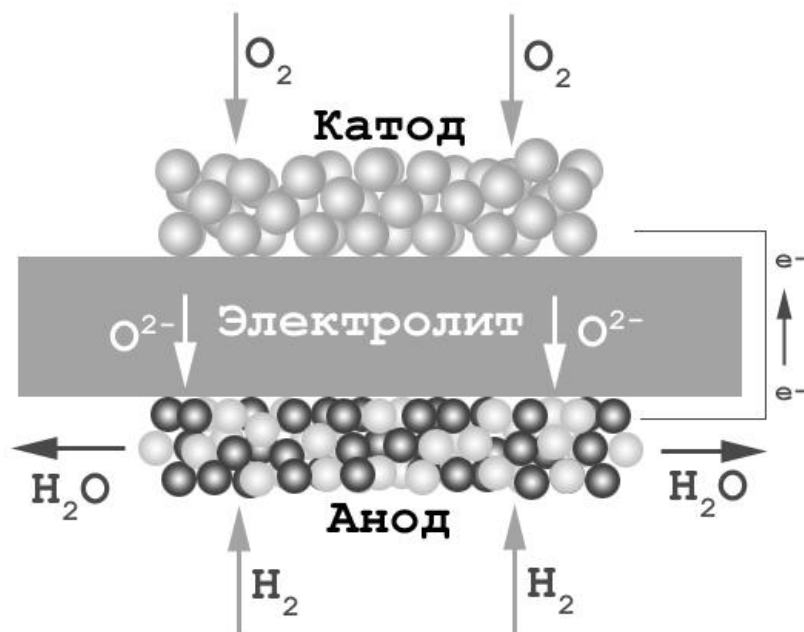


Рис. 2.1.2. Схематическое изображение поперечного сечения твёрдооксидного топливного элемента.

На рис. 2.1.2 схематически показано поперечное сечение ТОТЭ. Как отмечалось ранее, основой твёрдооксидного топливного элемента является кислород-проводящая мембрана, через которую осуществляется транспорт ионного (O^{2-}) тока, при этом на катоде ТОТЭ идёт реакция восстановления газообразного кислорода (O_2) до ионов (O^{2-}), а на аноде — реакция окисления топлива (H_2) с образованием продуктов реакции (H_2O). В реально работающих образцах ТОТЭ не менее важны дополнительные элементы, такие как: буферные слои, предотвращающие химическое взаимодействие материалов электродов и электролита ТОТЭ, и токовый коллектор — элемент, осуществляющий съём электронного тока с электродов ТОТЭ.

Напряжение на таком элементе:

$$U = U_{o.c.} - I_{load} * R_{total}, \quad (1)$$

где I_{load} - ток нагрузки, R_{total} - полное внутреннее сопротивление элемента, а $U_{o.c.}$ - напряжение открытой цепи, определяемое соотношением Нернста:

$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{P_{cathode}(O)}{P_{anode}(O)}, \quad (2)$$

где $P_{cathode}(O)$ и $P_{anode}(O)$ - парциальное давление кислорода в катодной и анодной камерах, k - постоянная Больцмана, e - заряд электрона а T – рабочая температура. Эффективность работы ТОТЭ лимитируется внутренним сопротивлением элемента (R_{total}), в которое входят как линейные составляющие, связанные с транспортом ионного и электронного токов в мембране, электродах и токовом коллекторе ТОТЭ, так и существенно нелинейные компоненты, связанные с протеканием окислительно-восстановительных реакций на электродах ТОТЭ (перенапряжение на электродах [5-7]).

Перспективность технологии твёрдооксидных топливных элементов стимулирует исследователей на поиск наиболее эффективных форм реализации. Существующие в настоящее время ТОТЭ можно квалифицировать по нескольким основным параметрам, таким как: рабочая температура, геометрия, основной несущий элемент.

Классификация ТОТЭ по рабочим температурам

В настоящий момент по диапазону рабочих температур условно выделяют три группы ТОТЭ: высокотемпературные $T \geq 800^\circ\text{C}$, среднетемпературные $600^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ и низкотемпературные $T \leq 600^\circ\text{C}$.

Наиболее исследованной группой являются высокотемпературные ТОТЭ. Высокая рабочая температура существенно ускоряет ионный транспорт и кинетику окислительно-восстановительных реакций, что приводит к снижению внутреннего сопротивления элемента. Также к преимуществам высокотемпературных ТОТЭ можно отнести возможность прямой конверсии углеводородов. Однако высокая рабочая температура также ускоряет химические реакции между материалами элементов ТОТЭ, что отрицательно сказывается на временной стабильности элемента. Кроме того, высокие температуры накладывают жёсткие требования на материалы, используемые для изготовления токовых коллекторов и технологических частей. Деградация контакта токовый коллектор – катод в настоящее время является одной из главных проблем, стоящих на пути коммерциализации высокотемпературных ТОТЭ.

Вышеперечисленные проблемы стимулируют переход к ТОТЭ, работающим при пониженных температурах. На настоящий момент главным препятствием к переходу на низкотемпературные ТОТЭ является отсутствие подходящих материалов, способных обеспечить как быстрый ионный транспорт в мембране ТОТЭ, так и высокие каталитические свойства электродов.

Естественным образом, компромиссным вариантом между высоко- и низкотемпературными ТОТЭ являются ТОТЭ, работающие при средних температурах. Переход на тонкоплёночные (<100 мкм) электролиты позволяет снизить потери на транспорт ионного тока в таких ТОТЭ даже при использовании высокотемпературных ионных проводников на базе ZrO_2 [8-10]. В настоящее время среднетемпературные ТОТЭ являются наиболее перспективным направлением исследований.

Классификация по несущему элементу

С технологической точки зрения, существенно важным при изготовлении ТОТЭ становится выбор элемента, несущего основные механические нагрузки. В этом вопросе также наблюдается широкое разнообразие. Все исследуемые ТОТЭ можно разделить по выбору несущего элемента на: электролит-поддерживающие, катод-поддерживающие, анод-поддерживающие и элементы с «внешней» поддержкой (например, металл-поддерживающие).

Наиболее простыми в изготовлении и удобными для большинства исследовательских целей являются ТОТЭ на поддерживающем электролите. Однако стремление снизить потери на транспорт ионного тока стимулирует переход на тонкоплёночные электролиты. При этом тонкий электролит не может нести существенных механических нагрузок, поэтому несущим элементом таких ТОТЭ выбирают один из электродов или токовый коллектор.

Температура формирования катода ТОТЭ обычно не превышает 1100–1200°C (температуры формирования Ni-YSZ анода ~1400-1500°C, а денсификации YSZ электролита ~1500°C), что существенно затрудняет изготовление катод-поддерживающих элементов. Поэтому большее распространение получили анод-поддерживающие ТОТЭ [8,9,11-13].

Развитие элементов на поддерживающем металле долгое время сдерживало отсутствие подходящих ферритных сталей, а также защитных покрытий для них. Но в настоящее время, с появлением целого ряда высокохромистых сталей, разработанных специально для использования в рабочих условиях топливного элемента, таких как Ducrolloy Cr-5 Fe-1 Y₂O₃ (Plansee) или Crofer 22 APU (ThyssenKrupp), металл-поддерживающие ТОТЭ приобретают всё большую популярность.

Классификация по геометрии элемента

Среди разнообразия подходов к геометрической реализации ТОТЭ можно выделить два основных: ТОТЭ планарной и трубчатой геометрии. Планарная геометрия позволяет использовать дешёвые и технологичные методы изготовления как несущего элемента (одноосное прессование, Tare casting), так и функциональных слоёв (Print Screen, spin coating...). К преимуществам трубчатой геометрии можно отнести, например, отсутствие большого количества герметизируемых швов и меньшие механические напряжения при использовании трубок с одним закреплённым концом. Стоит отметить, что разнообразие геометрических реализаций ТОТЭ не исчерпывается двумя рассмотренными случаями. На рисунке 2.1.3 приводится пример нескольких вариантов реализации ТОТЭ планарной и трубчатой геометрии.

В таблице 2.1.2 приводятся сравнительные характеристики некоторых ТОТЭ различных типов.

Из вышеизложенного становится ясно, что каждый из способов реализации ТОТЭ имеет свои преимущества и недостатки. Несмотря на впечатляющее разнообразие, в настоящий момент в полной мере коммерческого и конкурентоспособного образца ТОТЭ не существует. Поэтому исследования в области ТОТЭ не теряют своей актуальности.

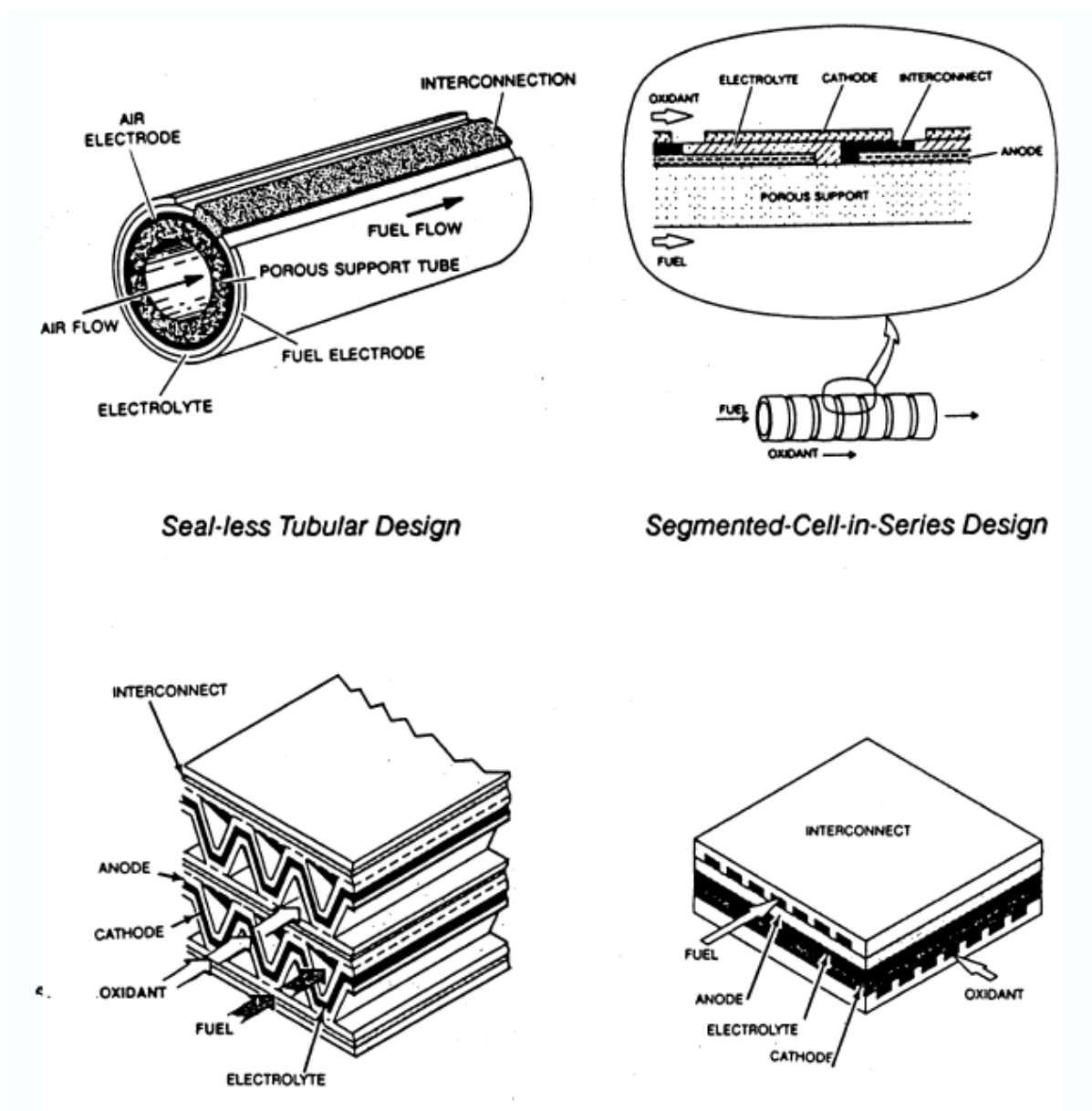


Рис. 2.1.3. Пример различных вариантов ТОТЭ планарной и трубчатой геометрии [14].

Таблица 2.1.2. Сравнение максимальной мощности, снимаемой с различных ТОТЭ планарной геометрии [4].

Тип	Электролит	Катод	Анод	T (K)	P (W/cm ²)	Ref.
Анод-поддерживающий	YSZ	YSZ-La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃	Ni-YSZ	1073	0.7	[11]
Анод-поддерживающий	YSZ	YSZ-La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	Cu-CeO ₂	1073	0.31	[12]
Анод-поддерживающий	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ (CGO20)	La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃ (LSFC22)	Ni-CGO	773	0.14	[8]
Анод-поддерживающий	Двухслойный (YSZ- CYO)	CYO-La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃	Ni-YSZ	973–1073	0.47–0.89	[9]
Анод-поддерживающий	YSZ	La _{0.76} Sr _{0.19} MnO ₃ / La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ / La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃	Ni-YSZ	1023	0.5	[13]
Катод-поддерживающий	YSZ с защитными слоями CYO	La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃	Ni-YSZ	973–1073	0.30–0.87	[10]

Тип	Электролит	Катод	Анод	T (K)	P (W/cm ²)	Ref.
Электролит-поддерживающий	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM12)	$\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	Ni	1073	0.44	[15]
Катод-поддерживающая, микротубулярная	Двухслойный (GDC-ScSZ)	LSM	NiO-GDC	1023	0.378	[16]
Металл-поддерживающая	CGO	Феррит лантана + CGO	NiO-CGO	823	0.23	[17]

2.2. Материалы с ионной и смешанной ионно-электронной проводимостью на базе оксида висмута (Bi_2O_3)

Высокотемпературная δ -модификация оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) имеет самую высокую из зарегистрированных на нынешний момент величину ионной кислородной проводимости $\sim 1.5 \text{ S/cm}$ [18]. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеет структуру кубического флюорита, в элементарной ячейке которого две из восьми возможных позиций для ионов кислорода свободны (рис. 2.2.1). Высокая подвижность таких внутренних вакансий кислорода, а также способность висмута выравнять неравномерность окружающего заряда анионной подрешётки, обуславливает высокую ионную проводимость δ -модификации оксида висмута. Ионная проводимость $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ практически на 2 порядка выше, чем у YSZ при тех же температурах. Понятно, почему соединения на базе оксида висмута рассматриваются как перспективные для использования в ТОТЭ. Однако не стоит забывать и о серьёзных недостатках таких анионных проводников. Наиболее существенным недостатком можно считать слабую химическую стабильность при низких давлениях кислорода [19], что делает практически невозможным использование таких материалов в восстановительных атмосферах.

Диапазон стабильности высоко проводящей δ -фазы оксида висмута невелик (1002-1097К [20]). При температурах ниже 1002К стабильна моноклинная α -фаза Bi_2O_3 , ионная проводимость которой существенно ниже. Исследователями предпринимались многочисленные попытки стабилизировать высокотемпературную кубическую фазу. Как и в случае электролитов на базе ZrO_2 , основной метод стабилизации кислород-проводящей фазы – частичное замещение висмута изовалентными (Y, La и другие трёхвалентные редкоземельные элементы [21-25]) или гетеровалентными (Sr, Ca, Ba, Nb, V, W[21, 22, 26-28]) катионами, а также поликатионное (BiMeVO_x) замещение [21,

29-36]. Значения ионной проводимости, а также данные о структуре некоторых полученных составов приводятся в таблице 2.2.1

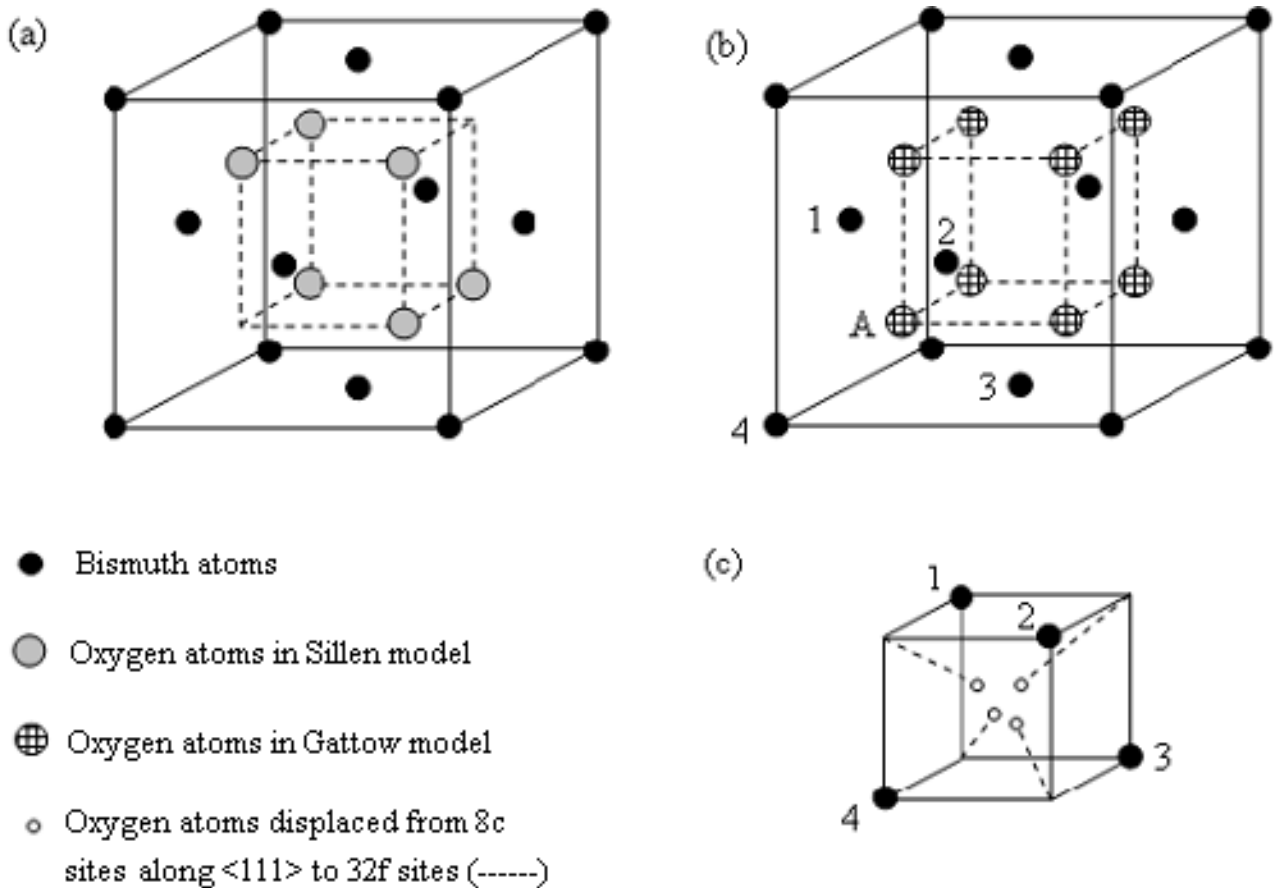


Рис. 2.2.1. Модели распределения ионов кислорода в элементарной ячейке δ -модификации оксида висмута: а) модель Sillen [37] – пара вакансий кислорода расположена вдоль оси $\langle 111 \rangle$; б) модель, предложенная Gattow [38] – случайное расположение кислорода со средним числом заполнения 0.75; в) модель Willis [39] предполагает смещение ионов кислорода из кристаллических позиций 8с к центру элементарной ячейки.

Таблица 2.2.1. Структура и ионная проводимость некоторых соединений на базе Bi_2O_3 .

	Сингония	Проводимость, См/см
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ [24]		
x=0.25	Кубическая	$1.2 \cdot 10^{-2}$ (500°C) $1.6 \cdot 10^{-1}$ (700°C)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ [21]		
x=0.2	Кубическая	$5.4 \cdot 10^{-1}$ (700°C)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{SrO})_x$ [22]		
x=0.2	Ромбоэдрическая	$6 \cdot 10^{-3}$ (500°C) $2.5 \cdot 10^{-2}$ (600°C) $3.3 \cdot 10^{-1}$ (700°C)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ [23]		
x=0.1	Ромбоэдрическая	$4.5 \cdot 10^{-2}$ (600°C)
x=0.35	Кубическая	$2.4 \cdot 10^{-2}$ (600°C)
$(\text{Bi}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.89}\text{Y}_{0.11}\text{O}_{1.5-\delta}$ [21]	Кубическая	$5.3 \cdot 10^{-1}$ (800°C)
BIMEVOX		
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [30]	Тетрагональная	$6.5 \cdot 10^{-6}$ (300°C) $5.1 \cdot 10^{-3}$ (800°C)
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ [30]	Тетрагональная	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (300°C)

		$4.1 \cdot 10^{-2}$ (800°C)
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.8}$ [35]	Тетрагональная	$4.21 \cdot 10^{-3}$ (400°C)
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{10.7}$ [30]	Тетрагональная	$4 \cdot 10^{-4}$ (300°C) $5.8 \cdot 10^{-2}$ (800°C)
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{11}$ [30]	Тетрагональная	$2.2 \cdot 10^{-3}$ (300°C) $1.9 \cdot 10^{-2}$ (800°C)
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{10.875}$ [40]	Тетрагональная	$2.6 \cdot 10^{-3}$ (300°C)
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{10.85}$ [40]	Тетрагональная	$1.09 \cdot 10^{-1}$ (600°C)

Использование в качестве допанта трёхвалентных редкоземельных элементов приводит к расширению области стабильности кубической фазы вплоть до комнатных температур [21]. При этом сохраняются высокие значения ионной проводимости. Как и для семейства ионных проводников на базе ZrO_2 , максимум ионной проводимости достигается при минимально необходимой для стабилизации кубической фазы концентрации допанта, что хорошо видно на рисунке 2.2.2 для системы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$. Дальнейшее увеличение концентрации редкоземельного элемента приводит к плавному снижению ионной проводимости. Наилучшие результаты были получены для систем $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ (см. таблицу 2.2.1).

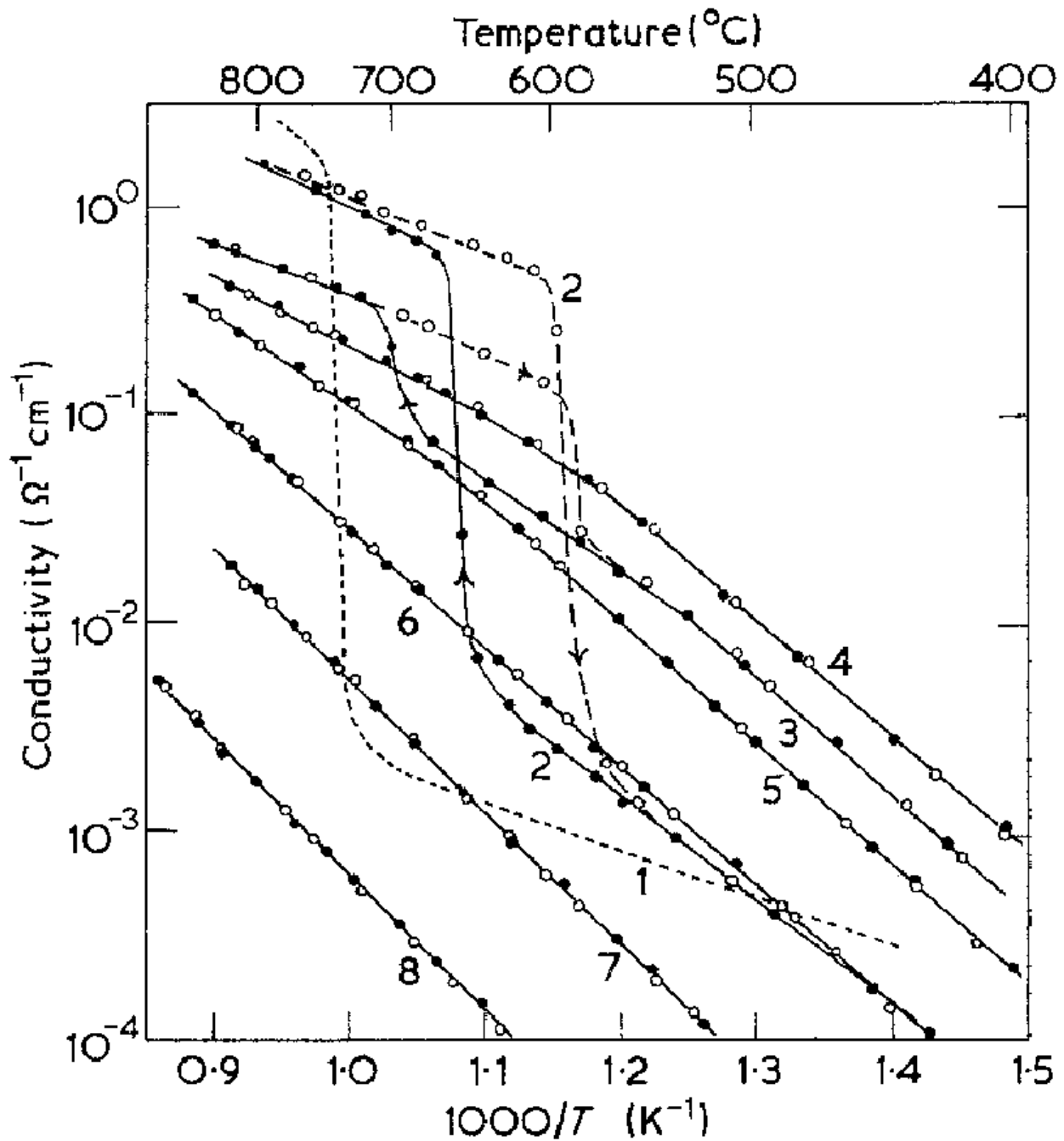


Рис. 2.2.2. Температурные зависимости ионной проводимости составов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ при x : 1 - 0; 2 - 0.05; 3 - 0.20; 4 - 0.25; 5 - 0.33; 6 - 0.425; 7 - 0.50; 8 - 0.60 [24].

В случае гетеровалентного замещения висмута двух- (Ca, Sr, Ba...), четырёх- (Ti, Ge, Zr.), пяти- (V, Nb, Ta...) и шестивалентными (W, Mo) катионами, фазовая диаграмма системы обычно существенно усложняется. Как правило, вместо широкой области существования непрерывного твёрдого раствора, как в случае изовалентного замещения редкоземельными элементами,

появляется набор устойчивых фаз с целыми соотношениями катионов, например: 12:1, 6:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 2:3 для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$; 12:1, 6:1, 3:1, 2:1, 1:1 для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ или 12:1, 2:1, 4:3 для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ [21]. В области высоких температур такие соединения имеют стабильную γ -модификацию, структуру которой относят к так называемым фазам Ауривиллиуса [41]. Кристаллическую структуру фаз Ауривиллиуса можно представить как чередование n двумерных перовскитоподобных слоёв состава $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ и слоёв оксида висмута $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. На рисунке 2.2.3. для примера показана кристаллическая структура соединения Bi_2WO_6 . Стоит отметить, что высокой подвижностью обладают только ионы кислорода в перовскитоподобных слоях, что приводит к сильной анизотропии ионной проводимости. Многообразие соединений, а также значительные гистерезисы фазовых переходов (так, для соединения $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ при фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$ гистерезис достигает 160 К (832 К – 663 К)), существенно затрудняют исследование таких систем. В ходе исследования влияния гетеровалентного замещения на свойства оксида висмута было выделено несколько соединений, перспективных для дальнейшего усовершенствования свойств.

Так, на базе соединения $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ появилось семейство BiMeVOX с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr}, \text{Ti} \dots$). Это одно из наиболее изученных семейств анионных проводников на базе Bi_2O_3 . Введение в структуру катионов металлов (обычно двух- или четырёхвалентных) позволяет стабилизировать высокотемпературную γ -модификацию $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ вплоть до комнатных температур. На настоящий момент в литературе упоминается о более чем 35 различных ионах, инкорпорированных в структуру $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [41]. Некоторые из них приводятся в таблице 2.2.1

Несмотря на существенные успехи исследователей, поиск новых соединений на базе Bi_2O_3 далеко не закончен. В данной диссертационной работе исследовались свойства соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$.

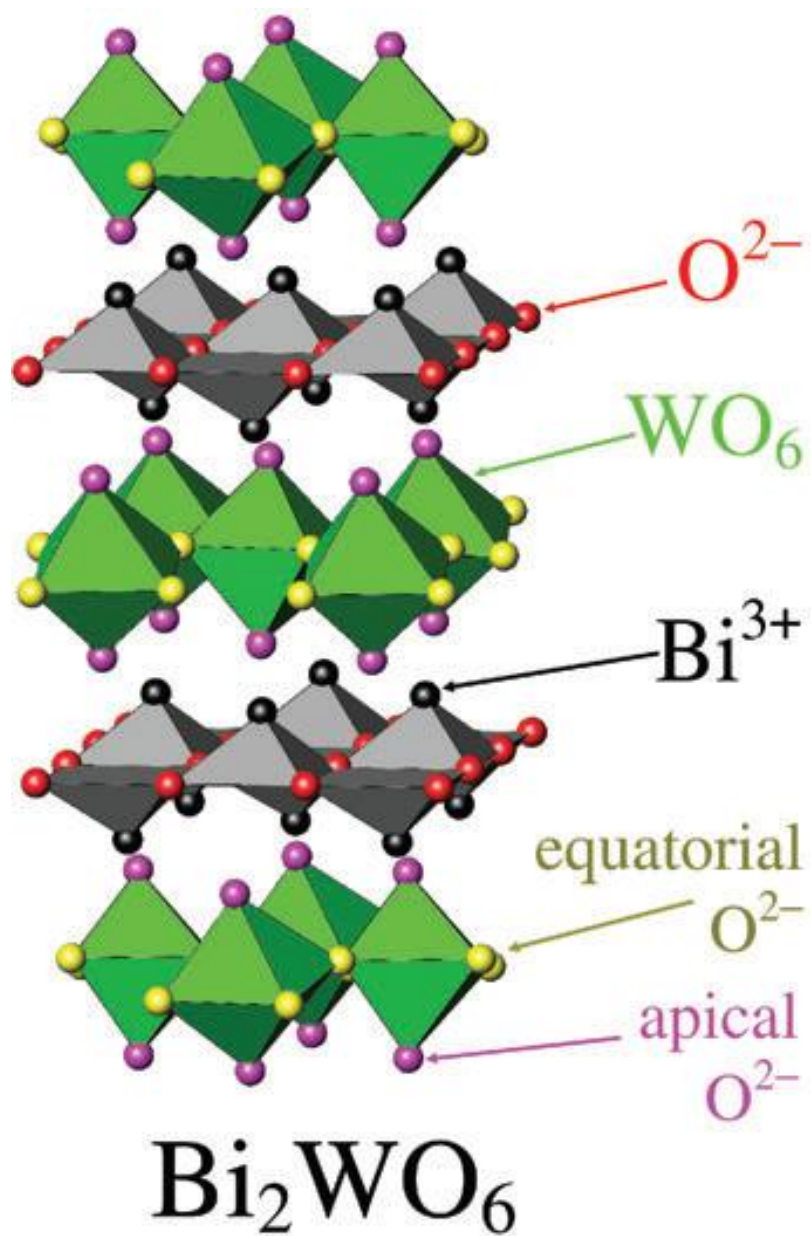


Рис. 2.2.3. Кристаллическая структура соединения Bi_2WO_6 [41].

2.3. Перовскитоподобные сложные оксиды

Широким классом веществ, показывающих смешанный (электронно-ионный) тип проводимости, являются сложные оксиды со структурой перовскита.

Кристаллическую структуру кубического перовскита ABX_3 можно представить следующим образом: в центре элементарной ячейки находится А-катион, окруженный восемью соединенными по вершинам октаэдрами BX_6 (Рис. 2.3.1). Координационное число катиона А равно 12, В - 6; их полиэдры представляют из себя кубооктаэдр и октаэдр, соответственно. Радиус катиона А больше радиуса катиона В и равен либо меньше радиуса аниона X [42].

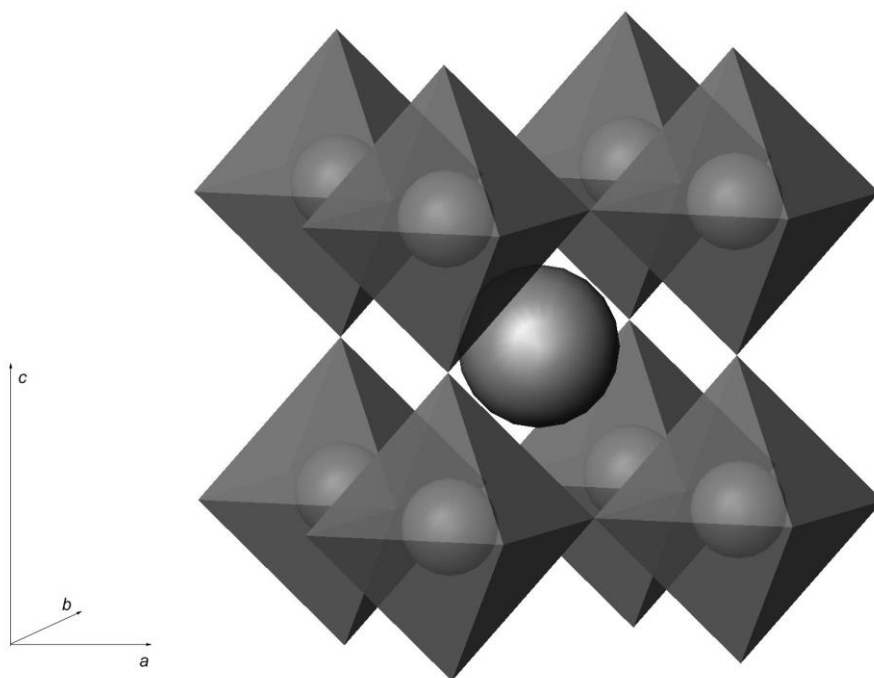


Рис. 2.3.1. Структура идеального перовскита ABX_3 .

В некоторых случаях структуру перовскита удобно представлять как чередование слоев BX_2 и AX (Рис. 2.3.2).

Структура идеального перовскита соответствует кубической пространственной группе $Pm\bar{3}m$, параметр a может варьировать от 3.7 Å для оксидных соединений до 6.2 Å для CsSnI₃ [42].

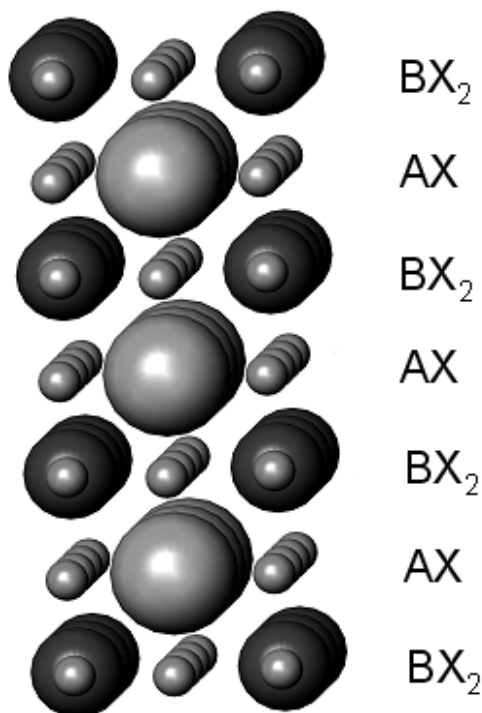


Рис. 2.3.2. Структура перовскита как чередование слоев BX_2 и AX .

Для оценки устойчивости тех или иных форм структуры перовскита ABX_3 на основании данных о радиусах входящих в его состав катионов и анионов существует геометрический критерий, называемый фактором толерантности. Если представить ионы A, B и X сферами с радиусами R_a , R_b и R_x , то из геометрических соображений можно заключить, что для идеального перовскита $R_x + R_a = \sqrt{2}(R_x + R_b)$. Однако для реальных структур это соотношение может не выполняться, поэтому Гольдшмидт ввел так называемый фактор толерантности t , равный

$$t = (R_x + R_a) / [\sqrt{2}(R_x + R_b)] \quad (3)$$

Фактор t является главным, хотя и не единственным, критерием устойчивости перовскитной структуры, которая, как правило, образуется при $0.8 \leq t \leq 1$. Для образования кубической структуры перовскита значение t должно быть максимально приближенным к единице. При других значениях фактора толерантности возможно образование перовскитоподобных структур с ромбоэдрическими или орторомбическими искажениями.

Катодные материалы для ТОТЭ должны удовлетворять следующим требованиям:

- высокая ионная проводимость;
- высокая электронная проводимость;
- высокая каталитическая активность к диссоциации кислорода;
- близкое с остальными компонентами ТОТЭ значение КЛТР;
- химическая стабильность в контакте с материалами электролита и токосъём.

Однако практика показывает, что удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к катоду ТОТЭ, крайне сложно, если не невозможно.

Существенное противоречие возникает при попытке получить одновременно высокую величину ионной проводимости и КТР близкий к наиболее широко распространённым материалам электролитической мембраны, таким как YSZ ($10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [43]) и GDC ($12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [43]). В работе [44] Ульман и его коллеги вывели эмпирическую зависимость увеличения КТР перовскитов с ростом ионной проводимости.

$$\log \sigma_0 = -7.08 + 2.9 \cdot 10^{-1} \text{ КТР} \quad (4),$$

где σ_0 измеряется в $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, а КТР - в $\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$.

Подтверждающие это правило примеры распространенных катодных материалов с перовскитоподобной структурой приведены на рис. 2.3.3. Авторы объясняют такую корреляцию тем фактом, что и в случае КТР, и в случае ионной проводимости, основные роли в формировании этих величин играют такие параметры, как концентрация кислородных вакансий, длины и энергии связей Me-O.

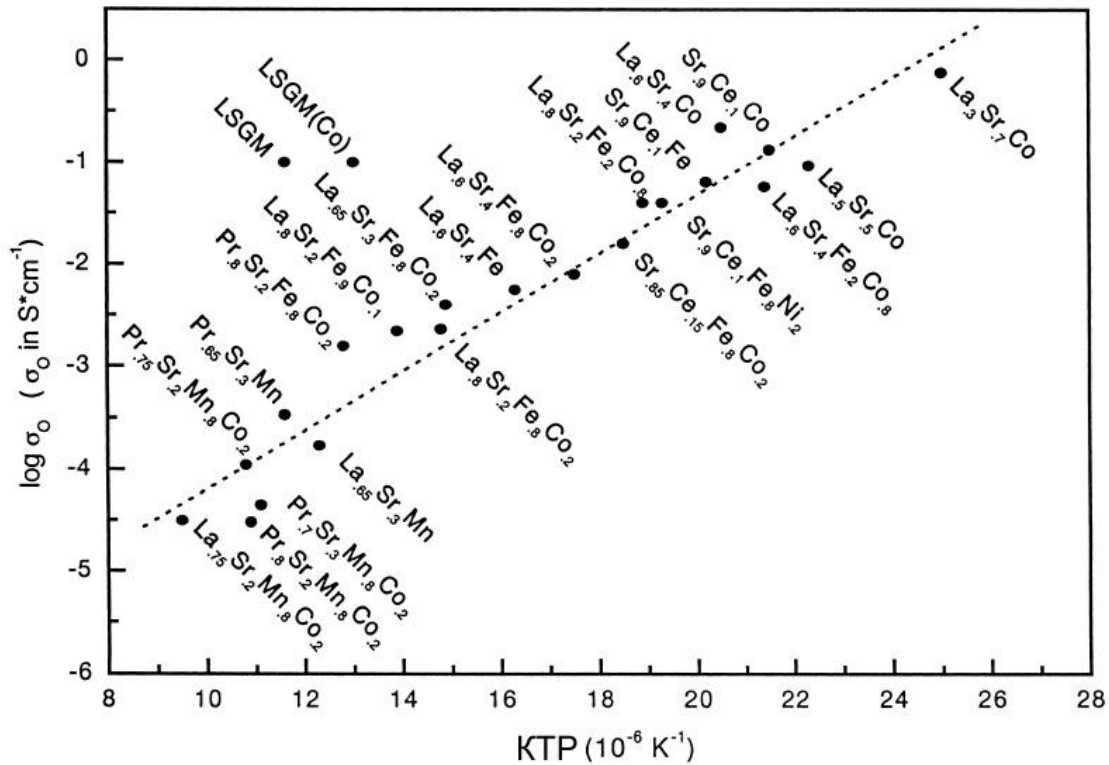


Рис. 2.3.3 Корреляция между кислород-ионной проводимостью и КТР некоторых перовскитоподобных оксидов; на рисунке указаны их катионные составы [44].

Однако, структура перовскита позволяет производить широкое катионное замещение как по А так и по В позиции, что существенно изменяет свойства исходного перовскита. Некоторые соединения и их свойства (структура, проводимость, КТР) приводятся в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1. Структура, электропроводность и КТР некоторых распространенных материалов катода ТОТЭ.

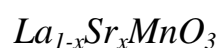
Состав	Структура	Электропроводность, См/см	КТР, ppm·K ⁻¹
La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) [45 - 51]			
x = 0.1	стр. тип GdFeO ₃	н/д	10
x = 0.15	Перовскит	80 при 1000°C	11
x = 0.2	Ромбоэдрический перовскит	93 при 800°C	10.75
x = 0.3	Ромбоэдрический перовскит	110 при 800°C	11.7
x = 0.4	Ромбоэдрический перовскит	200 при 727°C	11.7
x = 0.5	Тетрагональный перовскит	140 при 727°C	12.3
La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ [52]	стр. тип GdFeO ₃	227 при 1000°C	11.7
La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSC) [53 - 57]			
x = 0.1	Ромбоэдрический перовскит	1100 при 800°C	20.1
x = 0.2	Ромбоэдрический перовскит	1300 при 800°C	18.3
x = 0.3	Ромбоэдрический перовскит	1650 при 800°C	17.7
x = 0.4	Ромбоэдрический перовскит	1200 при 800°C	18.9
x = 0.5	Ромбоэдрический	1150 при 800°C	22.4

	перовскит		
La_{0.76}Sr_{0.19}Mn_{1-x}Co_xO_{3-δ} [58]			
x=0	Ромбоэдрический перовскит	87.4 при 700°C	11.2
x=0.1	Ромбоэдрический перовскит	56.8 при 700°C	13.3
x=0.2	Ромбоэдрический перовскит	64.5 при 700°C	12
x=0.3	Ромбоэдрический перовскит	45.5 при 700°C	13.3
x=0.4	Ромбоэдрический перовскит	28.2 при 700°C	14.2
x=0.5	Ромбоэдрический перовскит	66 при 700°C	15.7
x=1	Ромбоэдрический перовскит	531 при 700°C	22.8
La_{0.6}Sr_{0.4}Ga_{1-x}Co_x [59]			
x=0.6	Гексагональный перовскит	174 при 800°C	12
x=0.7	Гексагональный перовскит	398 при 800°C	11.5
x=0.8	Гексагональный перовскит	630 при 800°C	17.8
La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO₃ (LSCF) [58]			
x = 0.1	Ромбоэдрический перовскит	1075 при 800°C	20.1
x = 0.2	Ромбоэдрический перовскит	1000 при 800°C	20.7

$x = 0.3$	Ромбоэдрический перовскит	750 при 800°C	20.3
$x = 0.4$	Ромбоэдрический перовскит	450 при 800°C	20.0
$x = 0.5$	Ромбоэдрический перовскит	325 при 800°C	18.7
$x = 0.6$	Ромбоэдрический перовскит	300 при 800°C	17.6
$x = 0.7$	Ромбоэдрический перовскит	210 при 800°C	16.5
$x = 0.8$	стр. тип $GdFeO_3$	150 при 800°C	15.4
$x = 0.9$	стр. тип $GdFeO_3$	125 при 800°C	14.5
$La_{0.3}Sr_{0.7}Co_{1-x}Fe_xO_3$ (LSCF) [60]			
$x = 0.1$	Кубический перовскит	837 при 800°C	19.2
$x = 0.2$	Кубический перовскит	388 при 800°C	21.0
$x = 0.3$	Кубический перовскит	217 при 800°C	24.7
$x = 0.4$	Кубический перовскит	129 при 800°C	24.1
$x = 0.5$	Кубический перовскит	124 при 800°C	23.5
$x = 0.6$	Кубический перовскит	83 при 800°C	23.9
$x = 0.7$	Кубический перовскит	54 при 800°C	27.1

x = 0.8	Кубический перовскит	46 при 800°C	27.1
x = 0.9	Кубический перовскит	61 при 800°C	24.8
La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) [60]			
x = 0.2	Ромбоэдрический перовскит	87 при 900°C	14.8
x = 0.3	Перовскит	144 при 900°C	16.0
x = 0.4	Перовскит	270 при 900°C	17.5
Ln_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} (Ln=La, Pr, Nd) [61]			
La	Ромбоэдрический перовскит	179 при 700°C	12,45
Pr	Орторомбический перовскит	159 при 700°C	11,25
Nd	Орторомбический перовскит	123 при 700°C	10,91

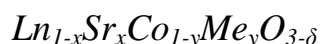
На настоящий момент наиболее изученными и близкими к практическому применению являются 2 группы перовскитоподобных оксидов: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ и $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_3$.



Этот оксид, в зависимости от состава, кристаллизуется в тетрагональной, ромбической или ромбоэдрической сингонии [46]. Ромбоэдрический $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ с $x \approx 0.7$ чаще всего обозначается аббревиатурой LSM.

LSM удовлетворяет практически всем требованиям, предъявляемым к катодным материалам ТОТЭ, кроме одного: этот оксид обладает крайне низкой ионной проводимостью (порядка 10^{-7} - 10^{-6} См/см при 1000°C [62]), в связи с чем диссоциация газообразного кислорода O_2 и восстановление его до ионов O^{2-} происходит на трёхфазной границе (газ – катодный материал – электролит). Поскольку площадь трёхфазной границы мала, такой механизм приводит к сильному росту перенапряжения на катоде при увеличении тока нагрузки. Однако, LSM, наряду с большой величиной электронной проводимости и близким к YSZ КТР (см. таблицу 2.3.1), показывает хорошую химическую стабильность в контакте с материалами электролита и токового коллектора, поэтому на сегодняшний день LSM является одним из самых востребованных катодных материалов в мире.

Одним из способов повышения эффективности ТОТЭ с LSM в качестве катодного материала является создание композитного катода, состоящего из LSM и материала электролита [63, 64]. Переход на композиционный катод позволяет существенно увеличить площадь трёхфазной границы и тем самым повысить эффективность ТОТЭ в целом.



В основном, исследователями рассматриваются системы с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}$ и $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$. Эти оксиды кристаллизуются, в зависимости от состава, в кубической, ромбоэдрической и ромбической сингонии.

Замещение в структуре перовскита в В-позиции марганца Mn на кобальт Co приводит к существенному увеличению как полной, так и ионной проводимостей (так для $\text{Sr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_3$ $\sigma_i=0.15$ S/cm при 800°C а $\sigma_e=0.15$ S/cm при 400°C [65]). Однако чистые кобальтиты, т.е. соединения с общей формулой $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{CoO}_3$, оказываются малоприменимы в качестве катодов ТОТЭ, так как их КТР часто превышает $20 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$. Кроме того, эти оксиды взаимодействуют с материалом электролита, не только YSZ, но и GDC. Ослабить влияние

несоответствия КТР, а также замедлить взаимные реакции между материалами ТОТЭ, позволяет переход на более низкие рабочие температуры $<600^{\circ}\text{C}$, поэтому кобальтиты, показывающие высокие величины полной и ионной проводимости даже при пониженных температурах, можно рассматривать как одни из немногих кандидатов на роль катодных материалов для низкотемпературных ТОТЭ.

Для снижения химической активности и КТР кобальтитов обычно проводят частичное замещение в В-позиции ионов кобальта Со на ионы других металлов (Mn, Fe, Ga). При этом физико-химические свойства получаемых соединений также показывают сильную взаимосвязь. Так, допирование марганцем резко снижает КТР и химическую активность, при этом подавляя и транспортные свойства полученного перовскита [58]. Частичное замещение кобальта на железо также способствует снижению КТР, но не так сильно, как при допировании марганцем [60], при этом как ионная (достигает $\sim 0.2 \text{ S/cm}$ при 900°C [66]), так и электронная проводимости остаются на приемлемом уровне. Поэтому система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) является второй по изученности и близости к практическому применению после LSM. Несмотря на существенное улучшение транспортных свойств LSCF по сравнению с LSM, что позволяет существенно снизить катодное перенапряжение при работе ТОТЭ, у данного соединения остаются серьезные недостатки: довольно высокое значение КТР ($\sim 14.5 \text{ ppm/K}$), что сказывается на стабильности работы ТОТЭ во времени и при термическом циклировании, а также довольно высокая реакционная способность в контакте с ионными проводниками на основе ZrO_2 , что приводит к необходимости использования защитного подслоя (GDC).

Подводя итог обзора литературы, можно сказать, что исследование сложных оксидов с перовскитоподобной структурой представляет не только фундаментальный, но и практический интерес, а отсутствие литературных данных о влиянии допирования по А-позиции иттрием (Y) предполагает возможность получения новых оксидов с уникальными физико-химическими

свойствами. В связи с этим, оксиды состава $Y_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$ были выбраны в качестве объектов исследования в данной работе.

3. Методики и образцы

3.1. Исходные вещества и методики измерения

а) Соединения семейства Ва-Vi-O

Образцы семейства Ва-Vi-O были получены путем медленного охлаждения расплава смеси порошков (ВаО) – (ViO_{1.5}), взятых в требуемой пропорции. Образцы имели вид булы оранжево-желтого цвета с ярко выраженной слоистой структурой и характерными размерами: диаметром ~20 мм и высотой 20-30 мм. Были выращены образцы со следующими составами $x = \text{Ba/Vi} = 1:5; 1:6; 1:7$ и $1:8$.

б) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Для синтеза твердых растворов состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) в качестве исходных веществ использовали соответствующие нитраты, смесь которых растворяли в лимонной кислоте, также добавив 5% раствор поливинилового спирта. Полученный раствор был испарен при интенсивном перемешивании при температуре 300°C. При этом происходил частичный распад солей с образованием соответствующих окислов. Окончательное разложение проводилось при 700°C в течение 5 ч. на воздухе до полного сжигания остаточных органических веществ. Далее полученный порошок с этиловым спиртом перемалывали на планетарной шаровой мельнице. Порошкообразную смесь отжигали в печи при различных температурах для поиска оптимального режима.

в) $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$

Порошок $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ для электрохимических исследований готовился золь-гель методом с использованием полиакриламидного геля [67, 68]. Для приготовления $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$, оксид иттрия Y_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 растворяли в минимальном объеме концентрированной азотной кислоты. Навеску цитрата аммония брали из расчета 1,2 моль на 1 моль

присутствующих в смеси катионов и 1 моль заряда катионов, входящих в состав оксида. Полученные растворы, а также цитрат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ацетат марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 100 мл воды. После полного растворения проводили измерения pH среды при помощи индикаторной бумаги и при необходимости его значение доводили до 5-6 путем добавления раствора аммиака. На 100 мл раствора брали навески 5 г акриламида и 1 г бис-акриламида на технических весах и добавляли к уже полученному раствору. После этого раствор нагревался до температуры кипения, вследствие чего происходила его полимеризация. Полученный гель отжигался на воздухе при 900°C в течение 2 часов. Конечный отжиг проводили при 1000°C в течение 1 часа. Полученный порошок перемалывали в планетарной мельнице Fritsch Pulverizette 6 в среде этанола с добавлением рыбьего жира в помольном сосуде из карбида вольфрама в течение 7 часов.

Используемые методики

а) Исследование температурной зависимости проводимости

Измерения высокотемпературной электропроводности составов LSM и SYCM осуществляли на воздухе стандартным четырехконтактным методом в температурном интервале $25\text{--}900^\circ\text{C}$. Измерения проводились на компактах, изготовленных из исходных порошков методом одноосного прессования с последующим отжигом при температуре 1300°C .

Величина объемной проводимости керамики YSZ и кристаллов семейства Ba-Vi-O определялась из анализа частотных зависимостей комплексного импеданса. Для импедансных измерений кристаллов семейства Ba-Vi-O из исходных буль при помощи струнной пилы (wire saw) выпиливались пластинки различных ориентаций (вдоль и перпендикулярно оси 6-ого порядка) толщиной $\sim 1\text{мм}$. Измерения объёмной проводимости YSZ проводились на компактах, изготовленных при помощи одноосного прессования порошка YSZ (TZ-8Y, TOSOH, Япония) с последующим отжигом при температуре 1500°C в

течение 12 часов. Импедансные спектры были получены при помощи измерителя импеданса Agilent 4294A в диапазоне частот от 40 Hz до 10 MHz и температур от 25 до 900°C.

б) Рентгеновские исследования

Рентгеновские спектры снимали при комнатной температуре на дифрактометре Siemens D-500 с использованием $\text{FeK}\alpha$ излучения в интервале углов 20-90°. Шаг изменения угла дифракции составлял 0.05°. Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS с использованием программного обеспечения, являющегося частью базы данных JCPDS. Систематика карточек ASTM-JCPDS основана на ежегодной публикации эталонов по мере их исследования.

в) Электронная микроскопия

Микрофотографии получены на сканирующем микроскопе ультравысокого разрешения Supra 50/VP (ZEISS).

г) Оптическая микроскопия

Для микроскопических исследований использовался оптический микроскоп OLYMPUS BX51 TRF, оснащенный цифровой камерой ALTRA.

д) Дилатометрия

Дилатометрические измерения проводили на воздухе с использованием дилатометра Netzsch TMA 402 (40-900°C, скорость нагрева 5°C/мин). Измерения осуществляли на таблетках составов LSM и SYCM диаметром 6 мм и толщиной 2-3 мм, полученных одноосным прессованием с последующим отжигом при 1300°C.

е) Термогравиметрия и калометрия

Термогравиметрические и калориметрические исследования проводились на установке PERKIN-ELMER-7 в температурном интервале 300–870 К. Скорость нагрева варьировала в пределах 1–40 К/мин. Масса навесок составляла ~20-40 мг.

ж) Йодометрическое титрование

Для определения содержания кислорода (степени окисления кобальта) в полученных образцах проводили обратное йодометрическое титрование с использованием тиосульфата натрия. Небольшое количество образца (около 0,03 г) помещали в 20 мл 20% раствора йодида калия. Раствор подкисляли 2 мл концентрированной соляной кислоты, затыкали резиновой пробкой и оставляли в темном месте до полного растворения образца. Далее оттитровывали выделившийся йод стандартным раствором тиосульфата натрия (0.0203н). Расчет результатов титрования проводили по формуле

$$\delta = \frac{C \cdot V \cdot Mr}{2 \cdot 1000 \cdot m_n - 16 \cdot C \cdot V} \quad (5),$$

где δ - избыток кислорода на формульную единицу по сравнению с составом, в котором весь Со находится в степени окисления +2,

m_n - масса навески образца, г

Mr – молекулярная масса соединения (количество кислорода рассчитывается исходя из степени окисления кобальта +2), г/моль

V – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл

C – молярность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л

Измерения проводились на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

з) Исследование электрохимических характеристик ТОТЭ

Транспортные свойства ТОТЭ исследовались на автоматизированном газо-температурном стенде, принципиальная схема работы которого показана на рис. 3.1.1 Состав и скорость потока газов управлялись «контроллерами потока»

(рис. 3.1.2). В качестве балластного газа использовался азот. Стенд позволял управляемо менять температуру рабочей зоны (300 – 1300 К), состав топливной и окислительной газовых смесей, а также скорость их подачи (до 1 л/мин.). Схема подачи газов в измерительную ячейку показана на рис. 3.1.3. Нагрев ячейки до требуемой температуры (800-900°C) осуществляли со скоростью ~200 К/час.

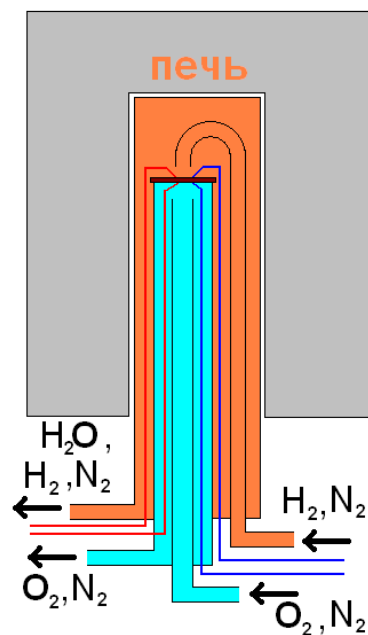


Рис. 3.1.1. Принципиальная схема работы автоматизированного газотемпературного стенда.



Рис. 3.1.2. Внешний вид газораспределительного стенда.

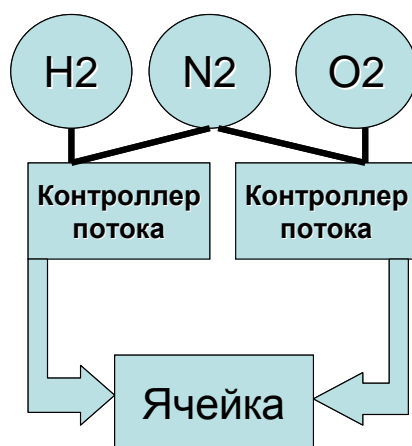


Рис. 3.1.3. Схема подачи газов в измерительную ячейку.

Вольтамперные характеристики модельных ТОТЭ снимались четырехконтактным методом по схеме, представленной на рисунке 3.1.4, для чего использовался изготовленный в лаборатории высокоточный стабилизатор тока, управляемый при помощи цифро-аналогового преобразователя (ЦАП).

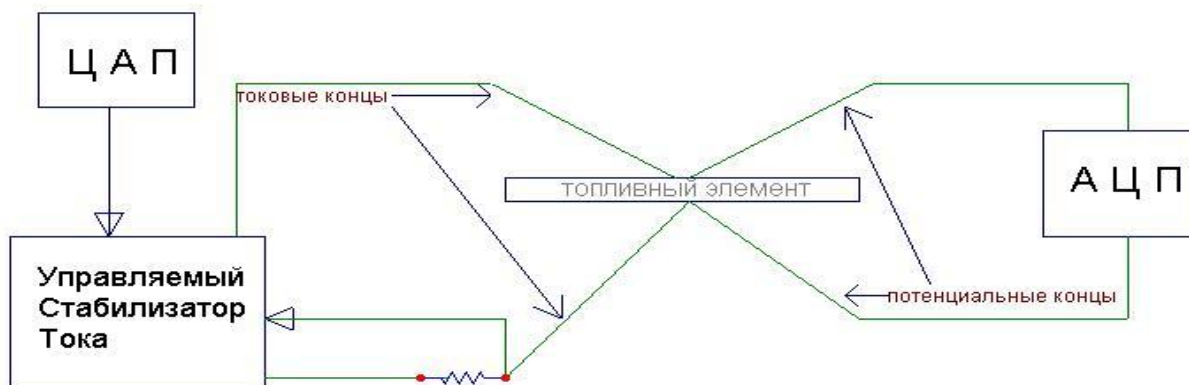


Рис. 3.1.4. Блок-схема установки для измерения вольтамперных характеристик.

Импедансные спектры модельных ТОТЭ измерялись двухконтактным методом в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала 10-50 мВ как в режиме открытой цепи, так и при различных токах постоянного смещения. Импедансные спектры были получены при помощи измерителя импеданса, изготовленного по заказу в Институте проблем управления (ИПУ).

3.2 Приготовление модельных образцов ТОТЭ планарной геометрии

Электрохимические исследования проводились на модельных образцах планарных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции. В качестве электролитической мембраны использовался диск $ZrO_2+8mol\%Y_2O_3$ (YSZ) диаметром $d=20$ мм и толщиной $h=500$ мкм, на который методом трафаретной печати (Print Screen) последовательно наносились анод (исходная паста: смесь порошков $NiO/10Sc1CeSZ=40:60\%$ об. + растворитель полиэтиленгликоль-300 [69]), защитный подслоя $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC, Fuel Cell Materials, США; паста: порошок GDC + растворитель Heraeus V-006) и катод (паста: порошок $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-z}$ (LSM)/ $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}$ (SYCM) + растворитель Heraeus V-006). Температуры и времена отжига соответствующих слоёв составляли: анод – $1400^\circ C$, 4 часа; защитный подслой – $1300^\circ C$, 2 часа; катод – $1100^\circ C$, 4 часа. Геометрическая площадь электродов составляла 2 см^2 . Схематический вид поперечного сечения приготовленного ТОТЭ представлен на рис. 3.2.1.

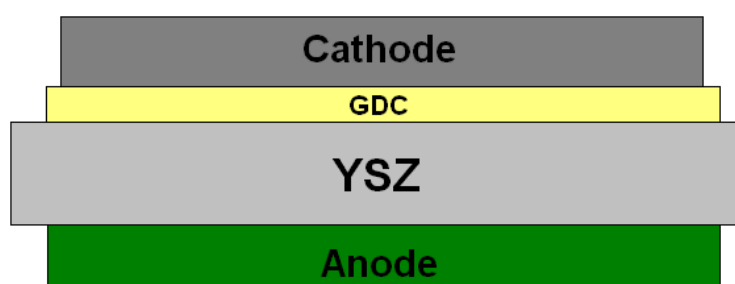


Рис. 3.2.1. Схематический вид поперечного сечения модельного ТОТЭ планарной геометрии.

Электролитическая мембрана

Диски несущего электролита были получены при помощи одноосного прессования порошка YSZ (TZ-8Y, DKKK, Япония) с последующим отжигом при температуре $1500^\circ C$ в течение 12 часов. Далее полученные газоплотные диски шлифовались до толщины ~ 500 мкм (рис. 3.2.2). На изготовленных дисках производилось измерение ионной проводимости методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 300-1170 К. На рис. 3.2.3 приводится температурная зависимость измеренной объёмной ионной проводимости YSZ-

мембраны. Полученные величины ионной проводимости, а также величина энергии активации ионного транспорта хорошо согласуются с литературными данными [70, 71].

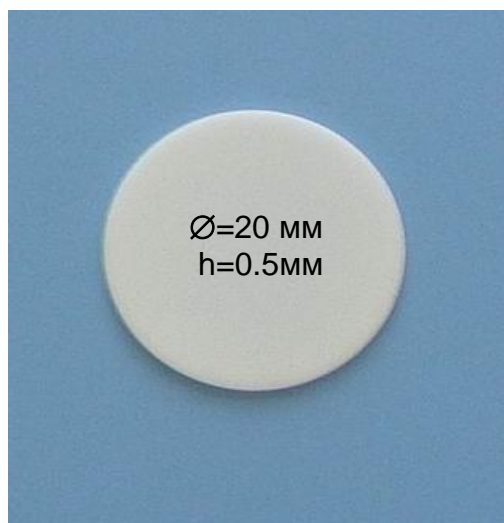


Рис. 3.2.2. Фотография изготовленного YSZ-диска.

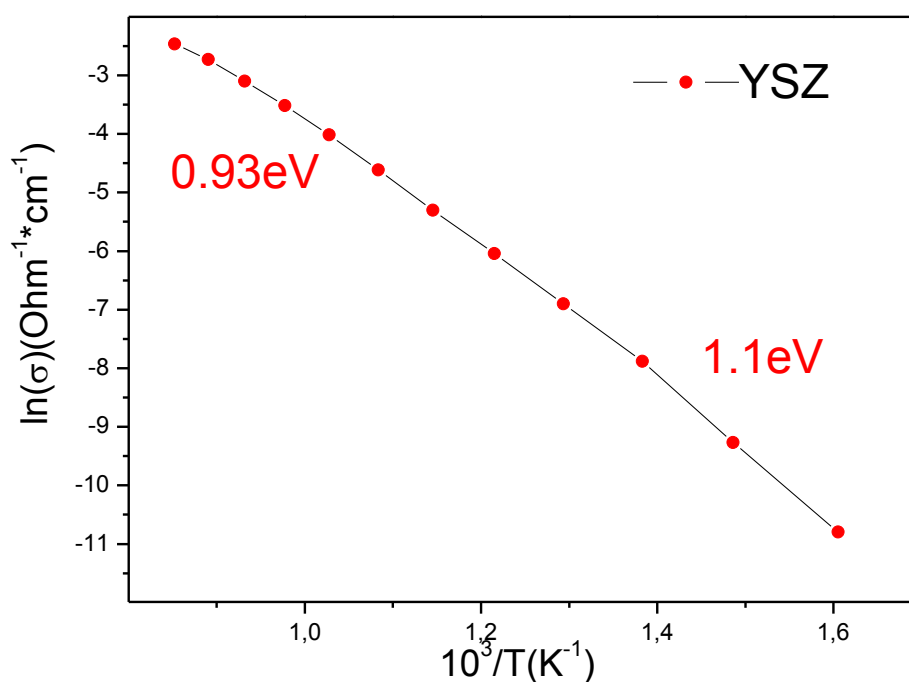


Рис. 3.2.3. Температурная зависимость ионной проводимости YSZ.

Анодный электрод

В настоящее время в качестве материала анода наиболее широко используются металлокерамические композиты на основе смеси кислород-проводящей керамики (YSZ, GDC и т.д.) и оксида металла (Ni, Cu и т.д.) [72, 73].

Для протекания реакции окисления топлива (водорода) на аноде ТОТЭ



необходимо обеспечить транспорт к области протекания реакции исходных компонентов (газообразного водорода и анионов кислорода) и отвод из области протекания реакции продуктов реакции (газообразных паров воды и электронов). В композиционных металлокерамических анодах транспорт электронов осуществляется по трёхмерной сети оксида металла, частично восстанавливающегося в атмосфере топлива до металла, анионов кислорода – по сети анионного проводника, а газообразных продуктов – по системе внутренних пор. Реакция окисления топлива (водорода) в таких анодах протекает в области трёхфазной границы «электронный проводник – ионный проводник – газ». Очевидно, что соотношение объёмов пор и каждой из фаз должно быть таким, чтобы:

1) обеспечить свободную перколяцию каждого из компонентов, участвующих в реакции;

2) максимально увеличить плотность трёхфазной границы, на которой протекает реакция окисления водорода.

В нашей лаборатории была проведена оптимизация состава и температуры формирования анода [69]. В данной работе используется уже оптимизированный по составу и микроструктуре анод.

В качестве анода мы использовали металлокерамический композит NiO-Sc_{0.2}Ce_{0.01}Zr_{0.79}O_{2-y} (10Sc1CeSZ).

Для приготовления анодной пасты отмерялись такие навески порошков оксида никеля (NiO) и 10Sc1CeSZ, чтобы в готовой смеси объем фаз отвечал соотношению $\text{NiO}/10\text{Sc1CeSZ}=40/60\%$ об. Затем порошки перемешивались в присутствии этилового спирта в планетарной мельнице в течение не менее 2 часов (чашки и шары из оксида циркония). Смесь высушивалась и перетиралась в агатовой ступке с добавлением полиэтиленгликоля-300 до получения однородной пасты требуемой консистенции. Анодную пасту наносили Print Screen методом на диски анионного электролита с последующим отжигом при температуре 1400°C в течение 4 часов. На рис. 3.2.4 приводится изображение поперечного сечения приготовленного анода, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии. Из рисунка видно, что фазы NiO и 10Sc1CeSZ равномерно перемешаны, в то же время, анод остаётся достаточно плотным. Дополнительная пористость, необходимая для транспорта газа в аноде, появляется в результате восстановления оксида никеля до металлического состояния в восстановительной атмосфере топлива (объёмный эффект составляет около 40%).

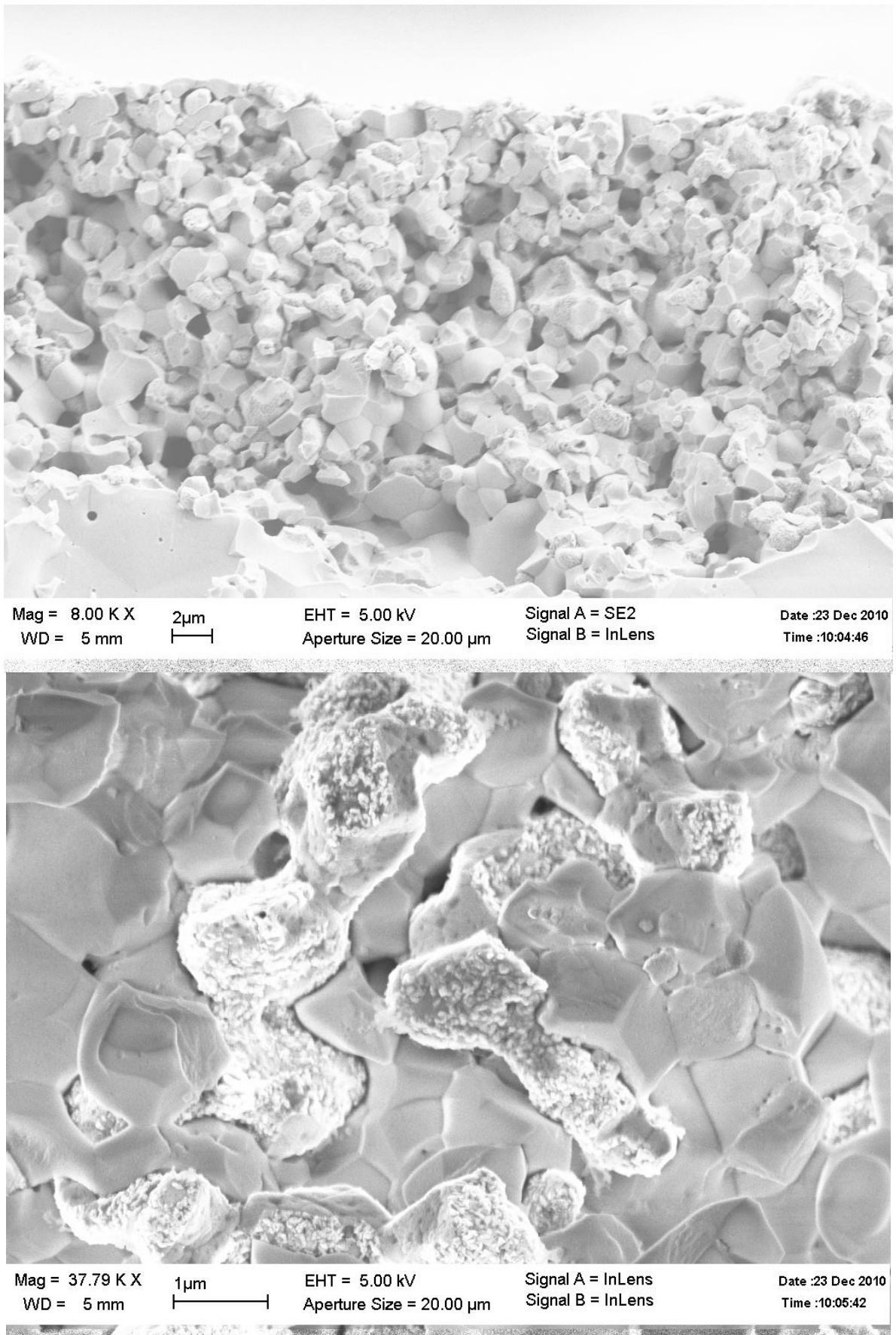


Рис. 3.2.4. SEM-изображение поперечного сечения NiO-YSZ анода ТОТЭ.

Защитный подсло

Из литературных данных известно, что Sr- и La-содержащие перовскитоподобные сложные оксиды в контакте с материалом электролита (YSZ) под действием высоких температур и токовых нагрузок вступают во взаимодействие с образованием слабопроводящих фаз, таких как SrZrO_3 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [74, 75]. Для предотвращения образования нежелательных фаз при изготовлении ТОТЭ используют дополнительный демпферный слой, разделяющий электролитическую мембрану и катод ТОТЭ. Такой слой называется защитным подслоем. Материал защитного подслоя должен обладать высокой ионной проводимостью (желательно, не ниже чем у материала электролита) и не вступать в реакцию ни с материалом электролита, ни с материалом катода ТОТЭ. В настоящее время в качестве материала защитного подслоя используют твёрдые электролиты на основе оксида церия CeO_2 , такие как ScDC ($\text{Sc}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-y}$), GDC ($\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-y}$) и др.

В данной работе в качестве материала защитного подслоя использовался $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC). При исследовании реакционной способности нового катодного материала (SYCM) было показано, что после отжига смеси порошков катода и электролита (SYCM/YSZ=50/50 % масс.) при 900°C в течение 48 часов наблюдается появление дополнительной фазы SrZrO_3 (~6 масс.%). В то же время, совместный отжиг SYCM и GDC (SYCM/GDC=50/50%масс.) не приводит к образованию дополнительных фаз даже при температуре 1100°C (рис 3.2.5). Таким образом, выбранное соединение $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ может быть использовано для изготовления буферного слоя между материалами электролита и катода ТОТЭ.

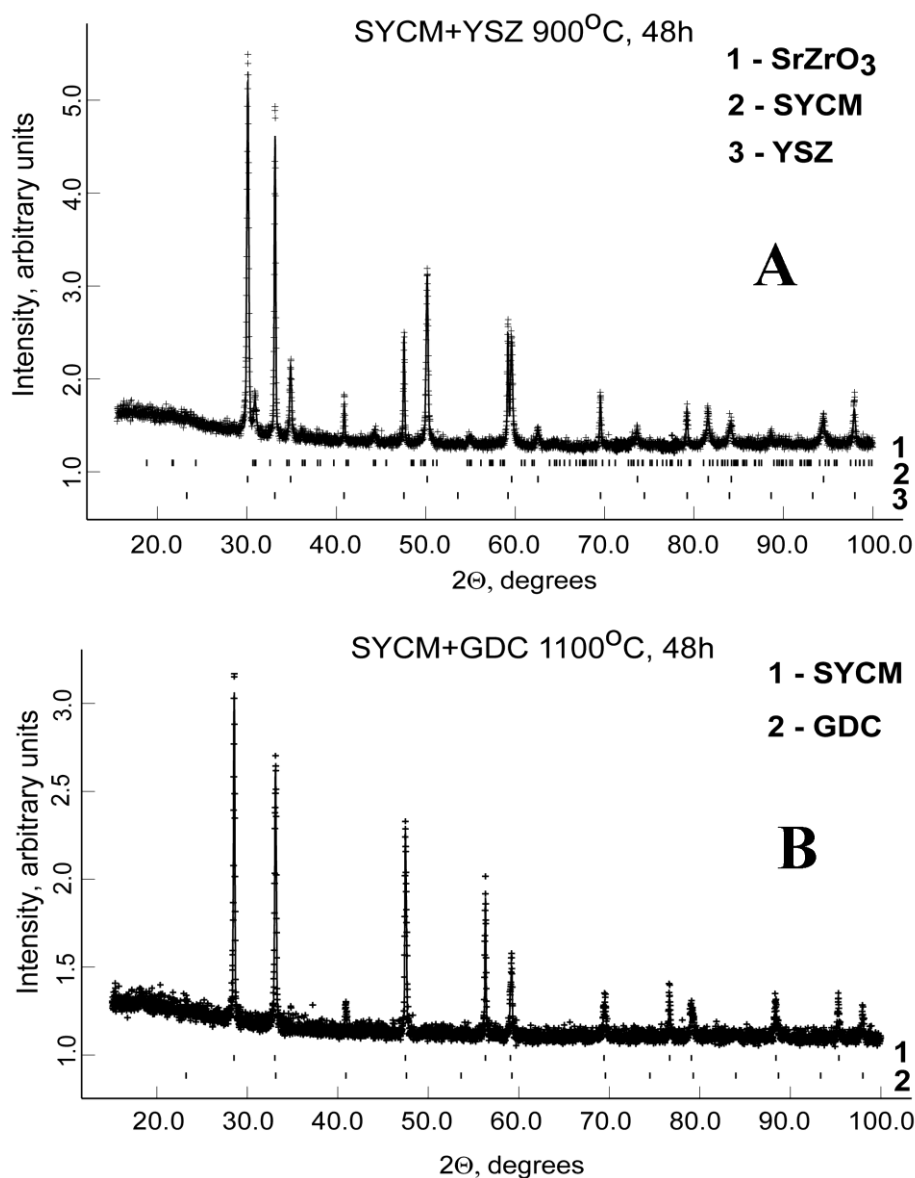


Рис. 3.2.5. Рентгеновские спектры смеси порошков SYCM-YSZ (сверху) И SYCM-GDC (снизу), полученный после отжига в течение 48 часов при 900°C и 1100°C соответственно.

На основе порошка GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, Fuel Cell Materials, США) изготавливалась паста, для чего в агатовой ступке тщательно перетирались навески GDC и растворителя Heraeus V-006 ($m(\text{GDC})/m(\text{Heraeus})=1/1$). Полученную пасту наносили Print Screen методом на противоположную аноду поверхность электролитической мембраны с последующим отжигом при температуре 1300°C в течение 2 часов. В результате получали достаточно плотно спечённый слой, демонстрирующий хорошую адгезию к материалу электролита и предотвращающий возможность прямого контакта материалов катода и анионной мембраны (рис. 3.2.6)

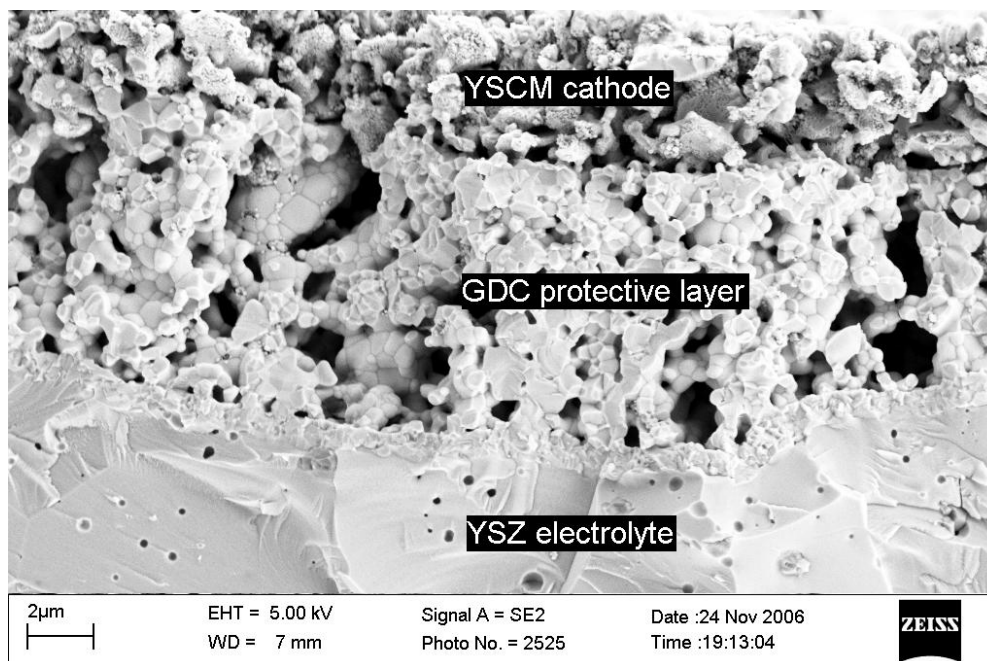
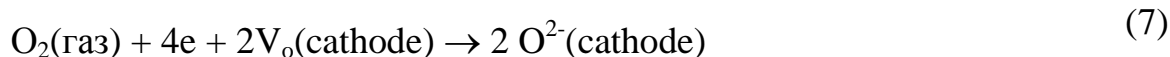


Рис. 3.2.6. SEM-изображение поперечного сечения катодной стороны изготовленного ТОТЭ, сверху вниз: SYCM-катод, GDC-подслои и YSZ-электролит.

Катодный электрод

В рабочих условиях ТОТЭ на катоде протекает реакция восстановления газообразного кислорода до ионов O^{2-}



В отличие от анода, при изготовлении катодов используются как композиты, состоящие из смеси электрон- и ион-проводящей фаз, так и смешанные проводники – материалы обладающие одновременно ионной и электронной проводимостями. Использование материала со смешанной проводимостью не требует организации развитой трёхфазной границы «электронный проводник – ионный проводник – газ», как для композитного анода. В таком случае реакция восстановления кислорода протекает на всей двухфазной границе «смешанный проводник – газ». Следует отметить, что глубина реакционно-активного слоя определяется величиной ионной проводимости катодного материала: чем выше ионная проводимость, тем на большем расстоянии от границы «катод – электролит» возможно эффективное протекание реакции восстановления кислорода [76].

В настоящей работе в качестве материалов для катодов ТОТЭ использовались два состава: стандартный катодный материал LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-z}$) и новый сложный перовскитоподобный оксид SYCM ($\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$). На основе порошков данных материалов изготавливались пасты, для чего в агатовой ступке перетирались навески катодного материала и растворителя Heraeus V-006 ($m(\text{катодный материал})/m(\text{Heraeus})=1/1$). Полученную катодную пасту методом трафаретной печати наносили на поверхность YSZ-мембраны с подготовленным защитным подслоем, с последующим отжигом при 1100°C в течение 4 часов. SEM-изображение изготовленного катода представлено на рис. 3.2.6 (верхний слой). Из рисунка видно, что изготовленный катод хорошо спечен, обладая, в то же время, высокой пористостью, необходимой для транспорта газа. Также стоит отметить хорошую адгезию материала катода к материалу защитного подслоя, что должно обеспечить транспорт анионов кислорода в электролитическую мембрану. На рис. 3.2.7 приводится фотография изготовленных элементов с анодной (слева) и катодной сторон (справа).

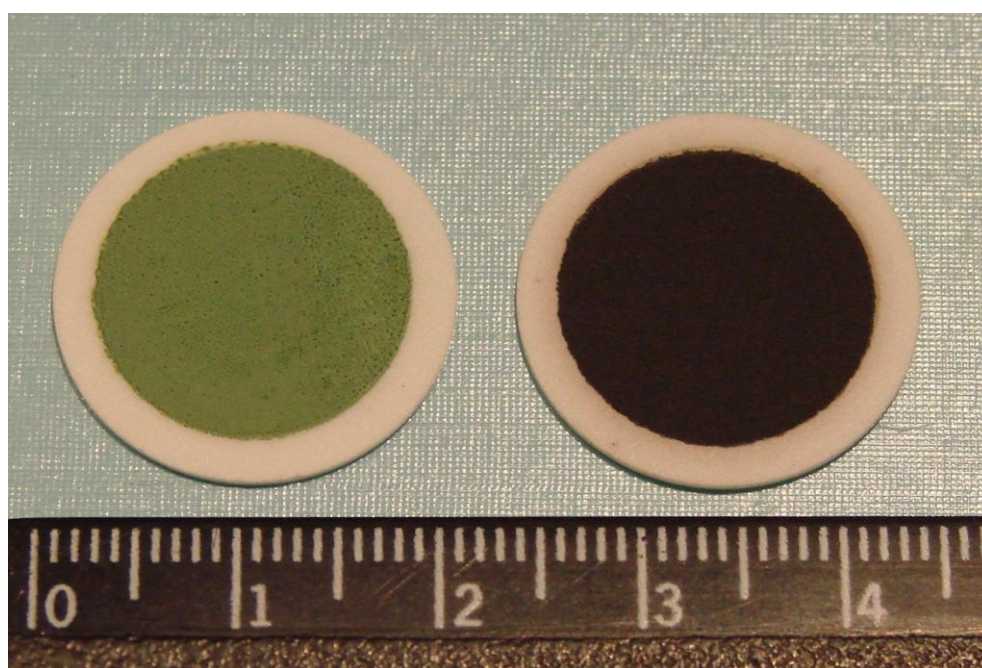


Рис. 3.3.7. Фотография приготовленных модельных ТОТЭ с катодной (справа) и анодной (слева) сторон.

Токосъём

При проведении исследований электрохимических характеристик приготовленных ТОГЭ также необходимо обеспечить надёжный электрический контакт подводящих проводов, как с катодом, так и анодом исследуемого элемента.

Со стороны анодного электрода токосъём осуществлялся посредством прижимного никелевого контакта.

Для снятия тока с катодного электрода на поверхность катода Print Screen методом наносилась сетка из платиновой пасты Heraeus CL11 (Heraeus, Германия) с последующим отжигом при 900°C в течение 15 минут. Далее к полученному электроду подклеивались платиновые провода.

3.3. Подготовка образцов ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом

На рис. 3.3.1 представлен схематический вид поперечного сечения ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом. В отличие от модельного ТОТЭ планарной геометрии (рис. 3.2.1), в прикатодную область несущей YSZ мембраны встраивался дополнительный функциональный слой (на рис. 3.3.1 показан стрелкой), обеспечивающий в плоскости слоя хорошую проводимость по электронам, но при этом не препятствующий переносу ионного тока через мембрану ТОТЭ. Во время работы ТОТЭ такой слой выполняет роль искусственной эквипотенциальной поверхности и позволяет производить прямые измерения зависимости перенапряжения на катоде ТОТЭ от тока нагрузки.

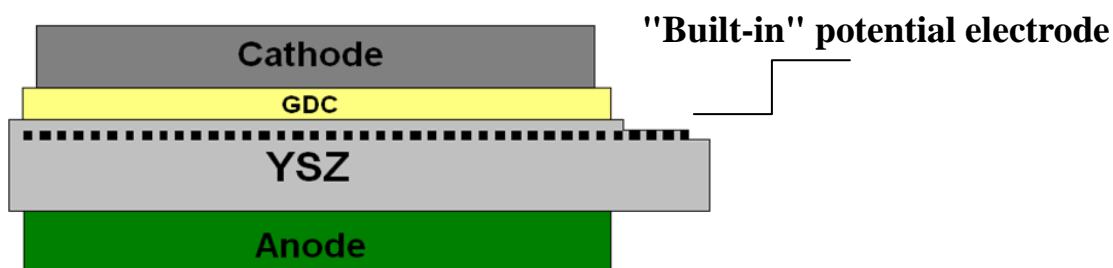


Рис. 3.3.1. Схематический вид поперечного сечения ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом.

Образцы представляли собой электролит-поддерживающие ТОТЭ планарной геометрии. Как и в случае модельных ТОТЭ для электрохимических исследований:

- В качестве несущего электролита использовался газоплотный диск YSZ ($Y_{16}Zr_{84}O_{2-d}$, DKKK, Япония) диаметром $d=20$ мм и толщиной $h=500$ мкм;
- В качестве анода – композит NiO-ScSZ (NiO/10Sc1CeSZ=40:60%об. + растворитель полиэтиленгликоль-300);
- Для приготовления защитного подслоя использовался $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC, Fuel Cell Materials, США; паста: порошок GDC + растворитель Heraeus

V-006)

- В качестве катода применялись, как стандартный катодный материал LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-z}$ + растворитель Heraeus V-006), так и новый катодный материал SYCM ($\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ + растворитель Heraeus V-006).

В качестве материала встроенного потенциального электрода была выбрана платиновая паста (TR-7070, Япония).

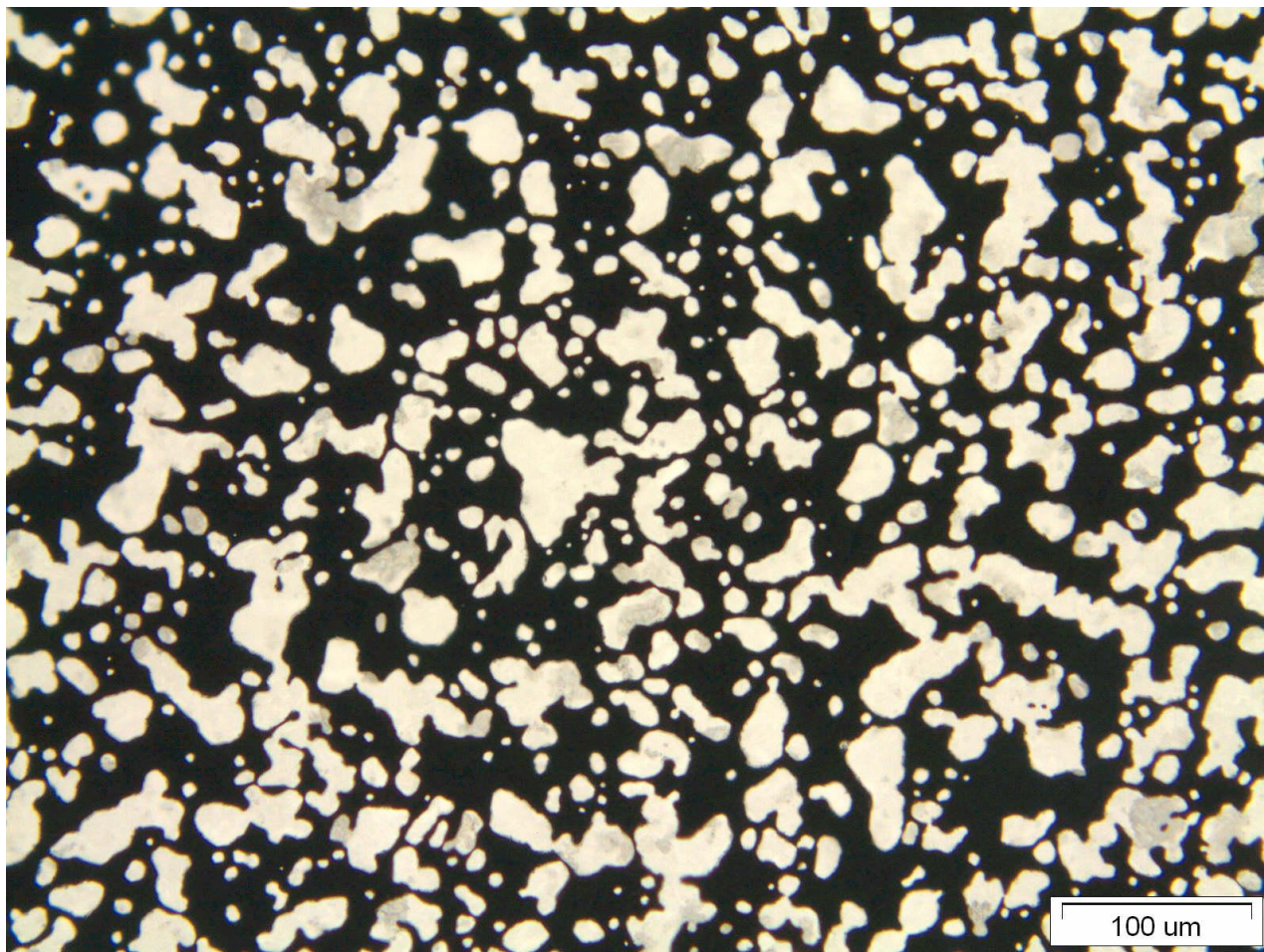


Рис. 3.3.2. Изображение платинового электрода, полученное с помощью оптической микроскопии в проходящем свете.

На одну из поверхностей YSZ диска Print Screen методом наносилась анодная паста (NiO-ScSZ + полиэтилен гликоль-300) и отжигалась при 1400°C в течение 4 часов. На противоположную аноду свободную поверхность YSZ диска, методом Print Screen наносилась платиновая паста (TR-7070, Япония) с последующим отжигом при 1400°C в течение 1 часа. На рисунке 3.3.2 приводится фотография спеченного платинового слоя, полученная на

оптическом микроскопе в проходящем свете. Из рисунка видно, что платина (тёмные области) покрывает >60% поверхности и образует перколяционную сеть, что обеспечивает хорошую электронную проводимость в плоскости встроенного электрода. В то же время, доля площади, не покрытой платиной, довольно велика (светлые области). Такие области должны обеспечивать транспорт ионного тока в поперечном направлении. С целью предотвращения электронного контакта между потенциальным электродом и катодом ТОТЭ, платиновый электрод закрывался дополнительным слоем из материала электролита (YSZ (DKKK, Japan) + полиэтиленгликоль-300) с последующим отжигом при температуре 1400°C в течение 4 часов. Далее последовательно наносились: защитный подслой (GDC + Heraeus V-006) с отжигом при 1300°C в течение 2 часов, и, собственно, катод (LSM/SYCM+ Heraeus V-006) с отжигом при 1100°C в течение 4 часов. В таблице 3.3.1 приводится последовательностьготавливаемых слоёв и их характеристики.

Таблица 3.3.1. Последовательность нанесения слоёв и их характеристики.

Слой	Характеристики
YSZ электролит	8% mol Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , d=20 мм, h=500 мкм
Анод	NiO/ScSZ=45/55% vol, ~20 мкм
Потенциальный электрод	Pt, ~2 мкм
Дополнительный YSZ слой	8% mol Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ , ~20 мкм
GDC – защитный слой	Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95} , ~5 мкм
Катод	LSM/SYCM ~10 мкм

На рисунке 3.3.3 приводится SEM-фотография поперечного сечения катодной стороны ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом. Как можно видеть из рисунка, платиновый потенциальный электрод изолирован по электронам от катода ТОТЭ, в то же время, все границы (катод – защитный GDC слой – дополнительный YSZ слой – YSZ мембрана) хорошо спечены, что

необходимо для анионного транспорта в рабочем режиме ТОТЭ.

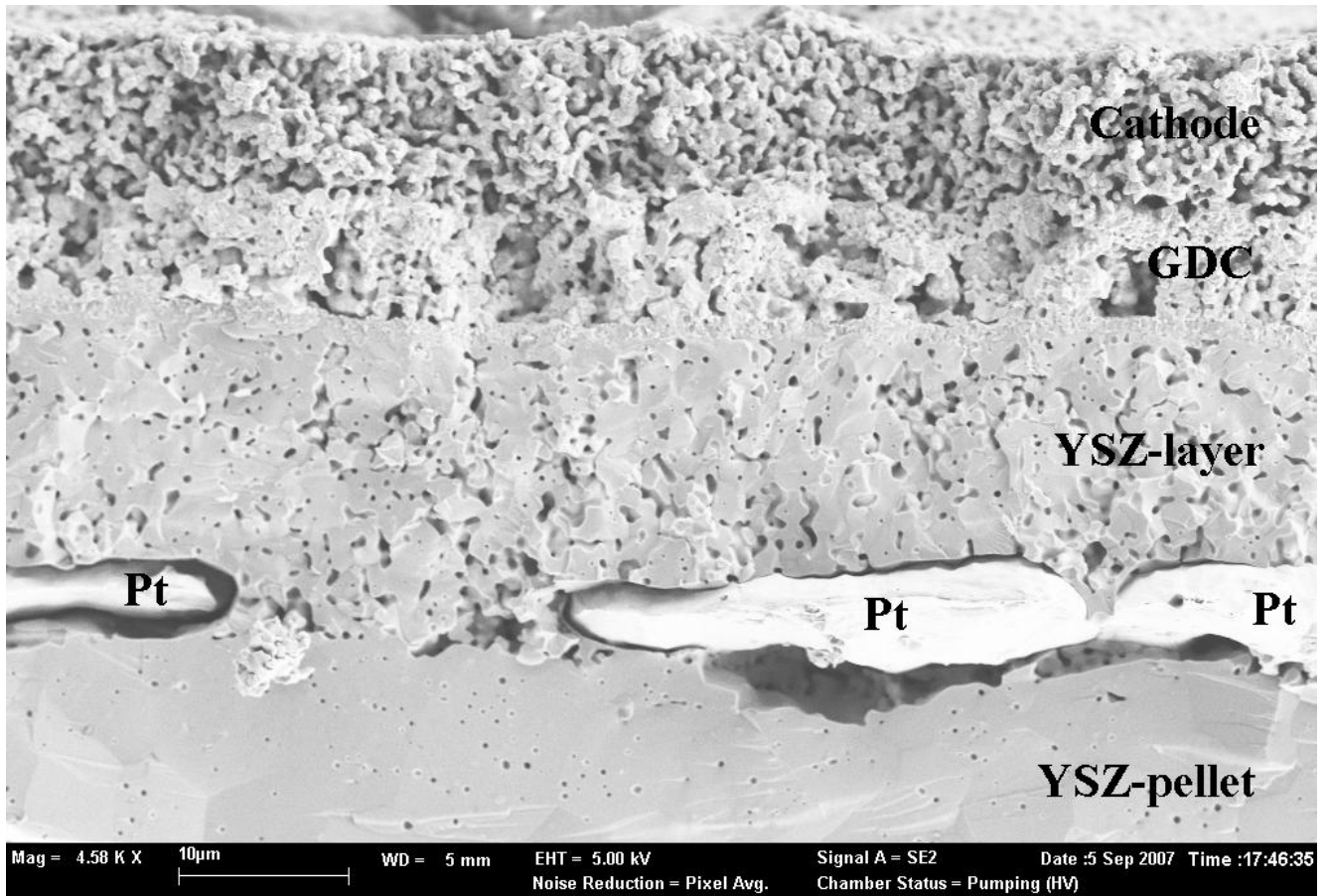


Рис. 3.3.3. SEM-фотография катодной стороны поперечного сечения ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом.

3.4. Испытание электрохимических характеристик ТОТЭ со стандартным LSM катодом

Для проверки качества изготовленных модельных ТОТЭ проводились исследования электрохимических характеристик ТОТЭ с катодом на основе стандартного катодного материала LSM. Образец устанавливался в измерительную ячейку с разделёнными газовыми объёмами (топливным и кислородным), далее собранная ячейка помещалась в лабораторный газотемпературный стенд, позволяющий изменять в широком диапазоне как температуру (700–1000°C) измерений, так и состав и скорость подачи (20–2000 мл/мин) окислительной (кислород + азот) и топливной (водород + азот) смесей. Поскольку при изготовлении ТОТЭ нами была использована электролит-поддерживающая конструкция, толщина несущей YSZ-мембраны составляла $h=500$ мкм. Нетрудно вычислить (рис. 3.2.3), что при такой толщине омические потери на перенос ионного тока через мембрану должны составлять не менее $2,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $0,9 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и $0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 700°C, 800°C и 900°C соответственно. С целью понизить вклад электролита в общие потери на элементе температура измерений электрохимических свойств ТОТЭ была выбрана равной 900°C. Во всех случаях, кроме указанных отдельно, парциальные давления кислорода в окислительной смеси и водорода в топливной составляли $P(\text{O}_2)=P(\text{H}_2)=0.5$ бар. В качестве балластного газа для обеих смесей использовался азот (N_2).

На рис. 3.4.1 приводится характерная вольтамперная характеристика, полученная на ТОТЭ с LSM катодом при температуре 900°C. Высокое значение потенциала открытой цепи (~ 1.15 В) свидетельствует об отсутствии газовых течей между топливным и окислительным объёмами, то есть о высоком качестве как электролитической мембраны, так и экспериментальной сборки в целом. Вольтамперную зависимость можно условно разделить на два участка: низкие токи нагрузки ($I_{\text{load}} < 200 \text{ мА/см}^2$) и высокие ($I_{\text{load}} > 200 \text{ мА/см}^2$).

Для области малых токов характерна слабая нелинейность, которую связывают обычно с процессом начального окисления никеля на аноде ТОТЭ [69]. Кривизна такой нелинейности сильно зависит от скорости развёрстки ВАХ

и может быть существенно уменьшена предварительным увлажнением топливной смеси.

Область больших токов значительно более линейна и позволяет из наклона получить оценочное значение внутреннего сопротивления ТОТЭ. В данном случае полное внутреннее сопротивление ТОТЭ при высоких токах нагрузки составляет $R_{total} = 1.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Вспомним, что вычисленные потери на транспорт ионного тока через анионную мембрану при 900°C составляли не менее $0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Таким образом, можно сделать вывод, что внутренние потери в изготовленном ТОТЭ разделяются приблизительно равномерно между анионной мембраной и электродами (катод + анод).

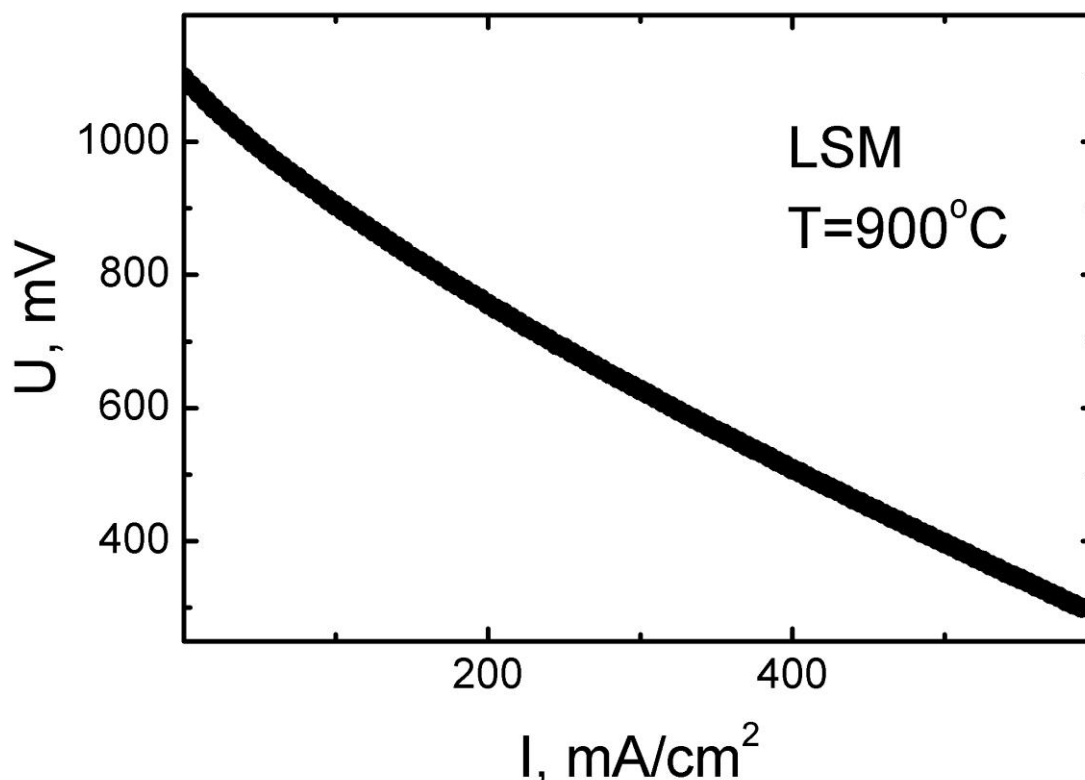


Рис. 3.4.1. Характерная вольтамперная зависимость, полученная при 900°C на модельном ТОТЭ со стандартным LSM катодом.

На рис. 3.4.2 приводится зависимость снимаемой с элемента полезной мощности от тока нагрузки. Максимальное значение снимаемой мощности достигается при токе нагрузки $I_{load} = 420 \text{ mA}/\text{cm}^2$ и составляет более чем $200 \text{ мВт}/\text{см}^2$. Такие значения полезной мощности являются характерными для ТОТЭ

электролит-поддерживающей конструкции с катодами на основе чистого (некомпозитного) LSM.

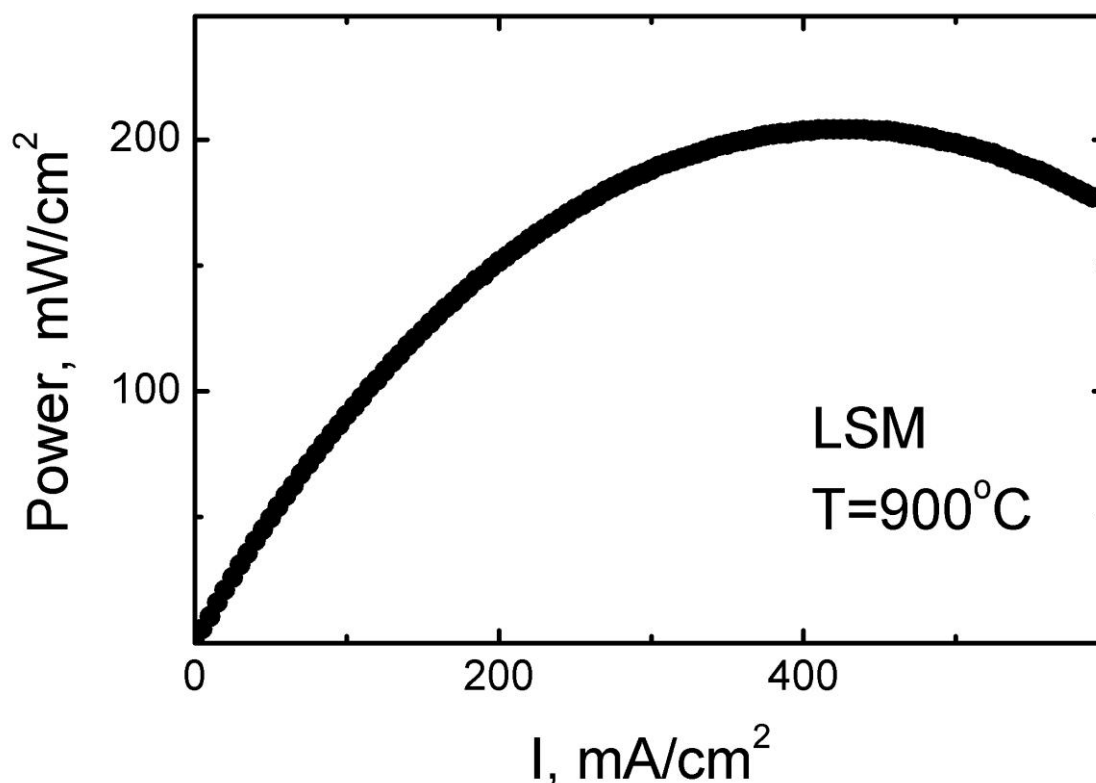


Рис. 3.4.2. Зависимость полезной мощности от тока нагрузки, снимаемой с ТОТЭ со стандартным LSM катодом при 900°C.

Также проводились импедансные исследования изготовленных ТОТЭ с LSM катодом. На рис. 3.4.3 приводятся годографы импеданса, измеренного при различных токах нагрузки: черный – 6 мА/см², синий – 78 мА/см² и красный – 149 мА/см². Высокочастотная отсечка импедансного спектра характеризует омические потери на перенос ионного тока в анионной мембране и позволяет получить оценочное значение сопротивления мембраны. Как легко видеть, данная величина составляет ~ 0.7 Ом·см², более точное значение можно получить из результатов фитинга импедансных спектров, что будет проделано ниже. Стоит отметить, что положение высокочастотной отсечки не зависит от тока смещения, что свидетельствует об отсутствии дефектов на внутренних интерфейсах изготовленного ТОТЭ, таких как: «электролит – анод», «электролит – защитный подслоя» и «защитный подслоя – катод».

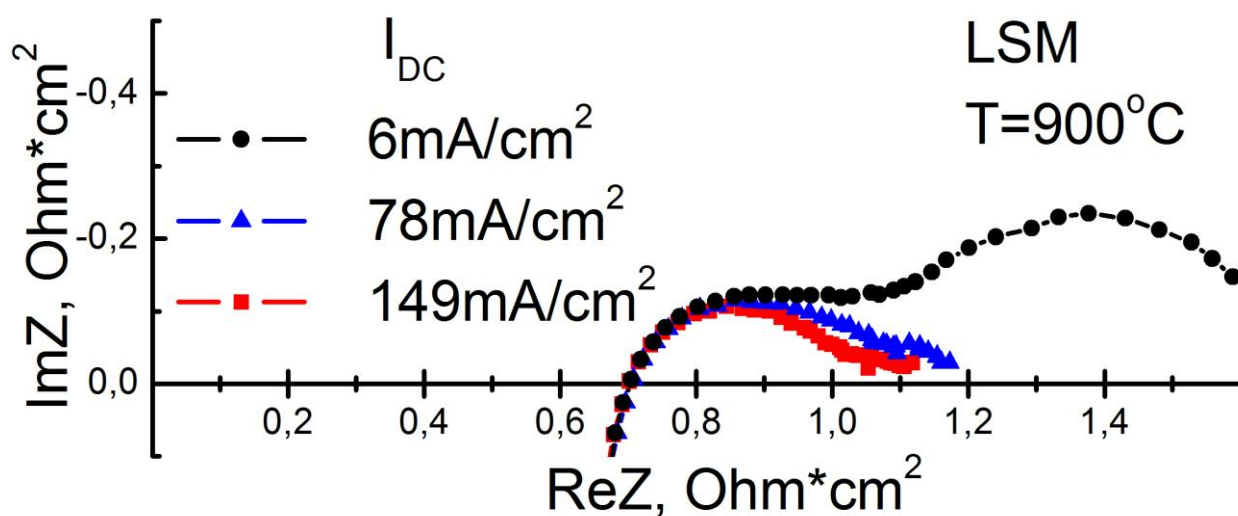


Рис. 3.4.3. Импедансные спектры ТОТЭ с LSM катодом, измеренные при различных токах смещения: черный – 6 мА/см², синий – 78 мА/см² и красный – 149 мА/см².

Низкочастотная часть импеданса характеризует процессы, протекающие на электродах ТОТЭ, и называется интерфейсной. Как можно видеть из рисунка 3.4.3, в отличие от высокочастотной отсечки, низкочастотная часть показывает сильную зависимость от тока постоянного смещения. Причем можно легко выделить два участка: среднечастотный, показывающий слабую зависимость от тока нагрузки, и низкочастотный – гораздо более чувствительный к величине постоянного тока смещения. Именно с чувствительной к току низкочастотной частью импеданса, очевидно, и связана упоминавшаяся ранее нелинейность вольтамперной характеристики при низких токах нагрузки. Следует отметить, что, несмотря на довольно широкий по частоте диапазон измерения 0.1 - 10⁶ Гц, на импедансных спектрах отсутствует низкочастотная отсечка, соответствующая полному внутреннему сопротивлению образца при постоянном токе, т.е. импедансные измерения, вероятно, не дают исчерпывающей информации о сопротивлении исследуемого образца.

Для обчёта импедансных спектров была выбрана следующая эквивалентная схема (рис. 3.4.4), которую можно записать, как LR(RQ)W_s (в

обозначениях Voukamp [77]), где L – индуктивность, R – сопротивление, Q (CPE) – элемент с постоянным сдвигом фазы а W_s – конечный элемент Варбурга.

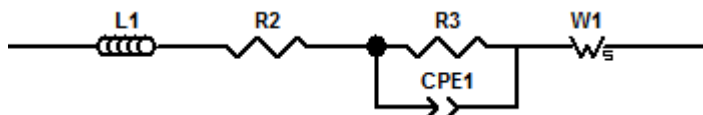


Рис. 3.4.4. Эквивалентная электрическая цепь, использовавшаяся для обчёта импедансных спектров.

В выбранной схеме (рис. 3.4.4):

$L1$ – характеризует индуктивность подводящих проводов (высокочастотный хвост);

$R2$ – омическое сопротивление ионной мембраны (положение высокочастотной отсечки);

Контур ($R3$ -CPE1) – описывает поведение среднечастотной области интерфейсной части импедансного спектра (слабо зависящий от тока нагрузки участок);

$W1$ – описывает ход низкочастотной области импедансного спектра (сильно зависящий от тока нагрузки участок).

На рисунке 3.4.5 приводятся импедансные спектры (синие кружки), измеренные при различных токах постоянного смещения (сверху вниз: 6 mA/cm^2 , 78 mA/cm^2 и 149 mA/cm^2) и результаты их обчёта (красные кривые) в соответствии с выбранной эквивалентной схемой (рис 3.4.4). Как можно видеть из рисунка 3.4.5, расчётные кривые хорошо описывают экспериментальные данные, из чего можно сделать вывод о правильности выбора эквивалентной схемы.

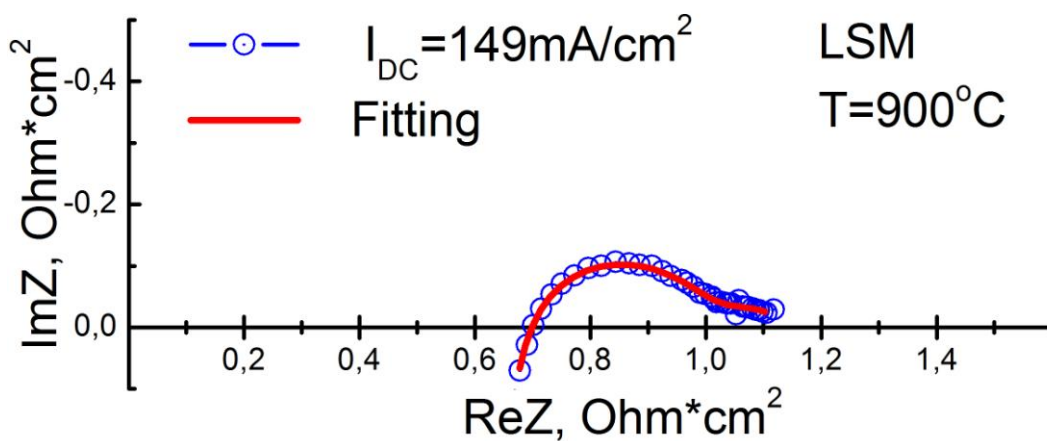
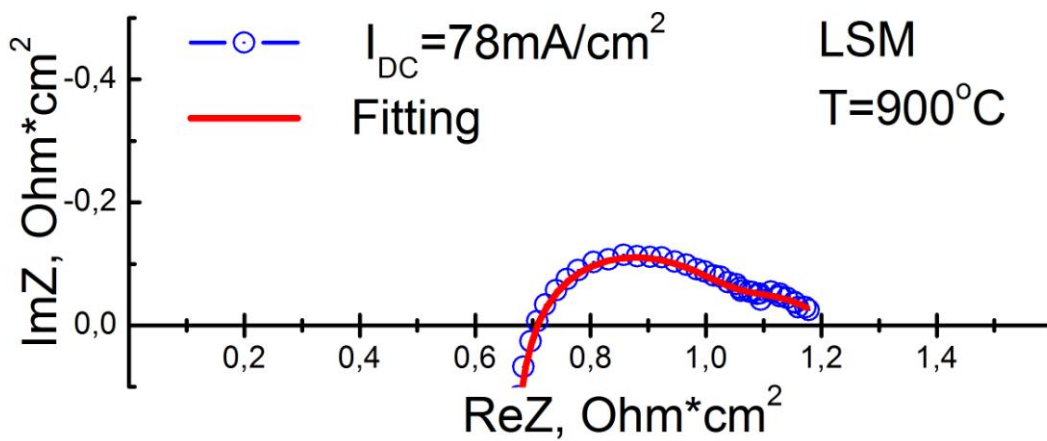
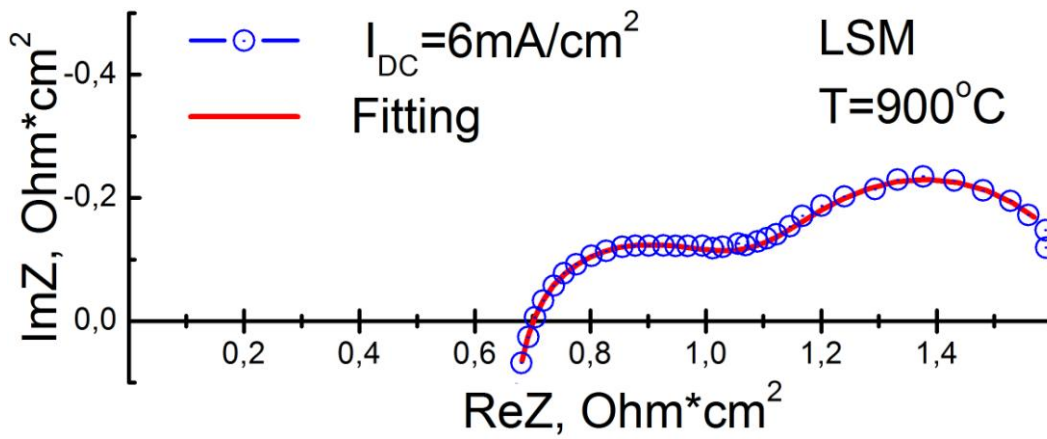


Рис. 3.4.5. Импедансные спектры (синие кружки), измеренные при различных токах постоянного смещения (сверху вниз: 6 mA/cm^2 , 78 mA/cm^2 и 149 mA/cm^2) и результаты их обчёта (красные кривые).

В таблице 3.4.1 приводятся значения элементов эквивалентной схемы, полученные в результате фитинга импедансных спектров. Как и следовало ожидать, значения индуктивности подводящих проводов ($L1$) и омического сопротивления ионной мембраны ($R2$) для всех спектров равны и составляют: $L1=7.1 \cdot 10^{-7}$ Гн, $R2 = 0.63$ Ом·см². Кроме того, значения, соответствующие (RQ)-контуре, описывающему среднечастотный участок, также не показывают зависимости от тока постоянного смещения. Следует отметить довольно сильное отличие показателя ($CPE1-P$) элемента с постоянным сдвигом фазы от единицы, что можно интерпретировать как наличие нескольких (RC)-контуров с близкими значениями постоянной времени $\tau=R \cdot C$, т.е. протекания на электродах нескольких процессов с близкими характерными временами $\tau \sim (R3) \cdot (CPE1-T) = 25 \cdot 10^{-3}$ с.

Для описания низкочастотной области импедансного спектра был выбран конечный элемент Варбурга (W_s). Поскольку вклад низкочастотной области в импедансный спектр резко падает с увеличением постоянного тока смещения, адекватными можно считать только значения, полученные при фитинге спектра, измеренного при малых токах нагрузки ($I_{load}=6$ мА/см²). Конечный элемент Варбурга при показателе ($W1-P$)=0.5 есть не что иное как решение уравнения диффузии для одномерного случая. Таким образом, присутствие этого элемента в эквивалентной схеме свидетельствует о наличии диффузионного процесса, протекающего на одном из электродов ТОТЭ. Как отмечалось ранее, вклад низкочастотной части импедансного спектра стремительно уменьшается с увеличением тока постоянного смещения и отвечает нелинейности вольтамперной характеристики при малых токах нагрузки, которая, в свою очередь, ассоциируется с процессами, протекающими на Ni-керметном аноде. Можно предположить, что описываемый элементом Варбурга диффузионный процесс отвечает формированию зёрен оксида никеля (NiO) в полностью восстановленном аноде ТОТЭ (Ni) на начальном участке вольтамперной характеристики. Для подтверждения это утверждения требуются более детальные исследования.

Таблица 3.4.1. Результаты обчёта импедансных спектров, измеренных при различных токах постоянной нагрузки (6 мА/см^2 , 78 мА/см^2 и 149 мА/см^2) в соответствии с эквивалентной схемой рис. 3.4.4.

I_{load}	L1	R2	R3	CPE1- T	CPE1- P	W1-R	W1-T	W1-P
6	7.1E-7	0.63	0.36	7E-3	0.67	0.69	0.13	0.42
78	7.1E-7	0.63	0.37	7E-3	0.66	0.22	0.19	0.25
149	7.1E-7	0.63	0.37	7E-3	0.66	0.16	0.72	0.25

Для проверки временной стабильности электрохимических характеристик изготовленных модельных ТОТЭ проводились ресурсные испытания, для чего исследуемый образец оставляли под постоянной токовой нагрузкой равной $I_{\text{load}}=150 \text{ мА/см}^2$ в течение 300 часов. На рис. 3.4.6 показана зависимость снимаемой с ТОТЭ полезной мощности от времени, прошедшего с начала испытаний. Из рисунка видно, что после начального участка установления равновесия (около суток) снимаемая полезная мощность устанавливается на значении $W = 110 \text{ мВт/см}^2$ и далее не изменяется во времени вплоть до конца эксперимента.

Для исследования причин возможной деградации модельных ТОТЭ с LSM катодом примерно раз в сутки постоянная нагрузка отключалась и проводились измерения вольтамперных характеристик и импедансных спектров образца (вертикальные всплески на рис. 3.4.6). На рис. 3.4.7 приводятся годографы импеданса ТОТЭ с LSM катодом, измеренные в начале (сверху) и в конце ресурсных испытаний (снизу). Как видно из рисунка, положение высокочастотной отсечки, характеризующее омические потери на электролитической мембране ТОТЭ, остаётся неизменным. Из чего можно сделать вывод, что изменений не претерпевает как сама мембрана, так и внутренние интерфейсы ТОТЭ: «электролит – катод» и «электролит – анод». О стабильности интерфейсов во времени свидетельствует также и отсутствие влияния постоянного токового смещения на положение высокочастотной отсечки. Интерфейсная часть импедансных спектров также не претерпевает

существенных изменений. Таким образом, можно сделать вывод о стабильности во времени как каждого из функциональных слоёв изготовленного ТОТЭ, так и ТОТЭ в целом.

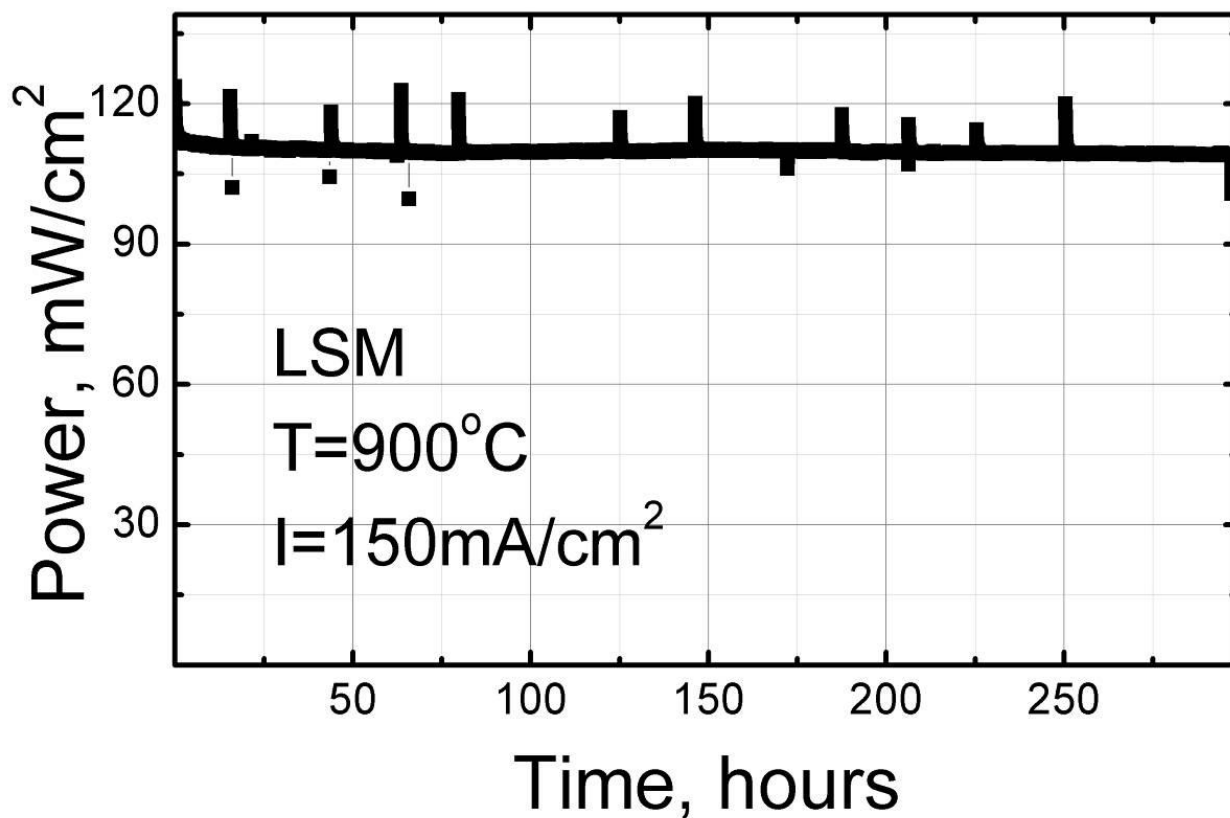


Рис. 3.4.6. Зависимость снимаемой с ТОТЭ с LSM катодом полезной мощности от времени измерений во время ресурсных испытаний.

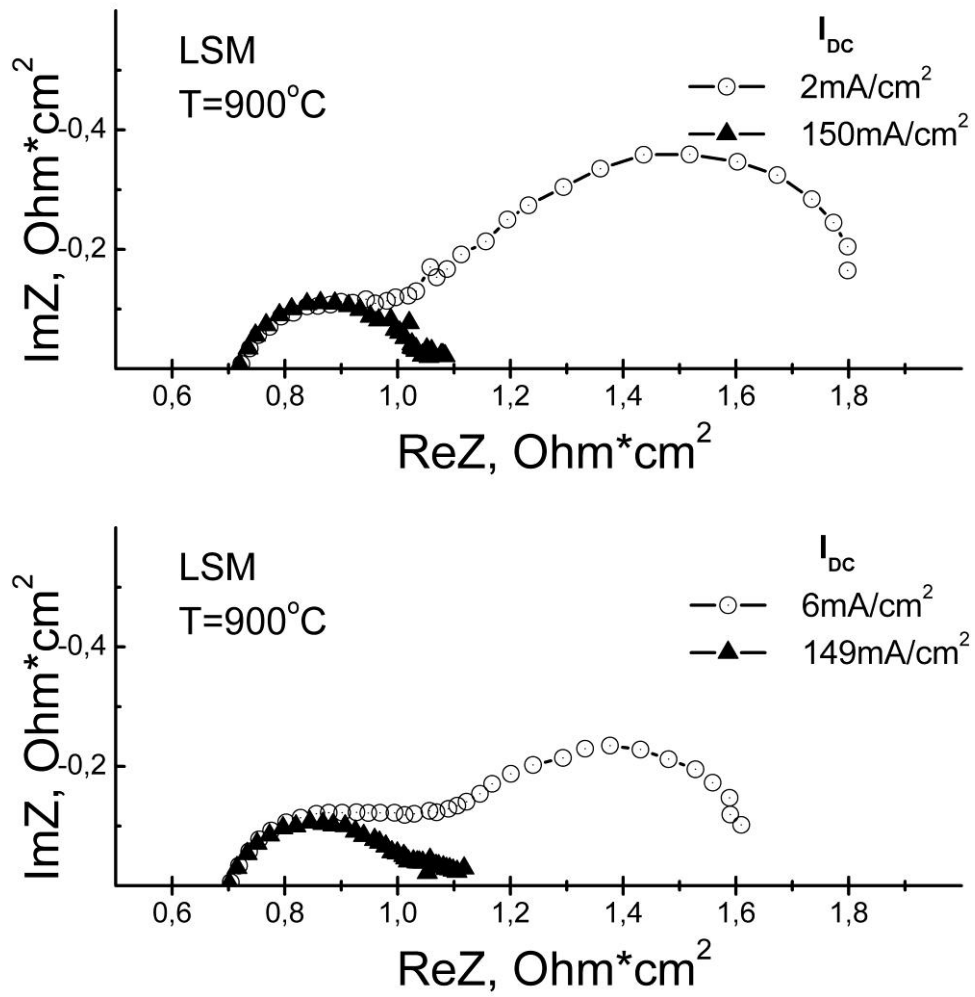


Рис. 3.4.7. Импедансные спектры TOTЭ с LSM катодом, измеренные в начале (сверху) и в конце (снизу) ресурсных испытаний.

Краткие выводы

Суммируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

- Были разработаны и изготовлены образцы лабораторных ТОТЭ планарной геометрии.
- Проведены испытания электрохимических характеристик модельных ТОТЭ с LSM катодом. Максимальная полезная мощность, снимаемая с ТОТЭ, достигается при токе нагрузки $I_{\text{load}} = 420 \text{ mA/cm}^2$ и составляет более 200 мВт/см^2 .
- Измерения импедансных спектров модельных ТОТЭ с LSM катодом показали, что при высоких токах нагрузки потери на элементе делятся примерно поровну между электролитом и электродами ТОТЭ.
- При малых токах нагрузки низкочастотная часть импедансного спектра ТОТЭ показывает сильную зависимость от тока постоянного смещения и может быть описана конечным элементом Варбурга, что свидетельствует о наличии диффузионного процесса, скорее всего связанного с образованием зёрен NiO в аноде ТОТЭ на начальном этапе вольтамперной характеристики.
- Проведены ресурсные испытания модельных ТОТЭ с LSM катодом (более 300 часов), показавшие стабильность как элемента в целом, так и отдельных функциональных слоёв, его составляющих.

Глава 4. Методика «встроенного» потенциального электрода

Современные ТОТЭ представляют собой сложные многослойные структуры, в которых каждый из слоев даёт вклад в полное внутреннее сопротивление элемента. Поэтому задачи изучения свойств и повышения эффективности топливных элементов требуют создания методик, позволяющих исследовать распределение потенциала в ТОТЭ непосредственно в процессе его работы. В настоящее время существуют три основных методики, позволяющие исследовать распределение потенциала внутри работающего ТОТЭ, это: импедансная спектроскопия, «классические» измерения с потенциальным электродом и комбинированная методика – импедансные исследования с потенциальным электродом.

Из импедансного спектра легко определить сопротивление ионной мембраны. В то же время, большое количество электродных процессов и сильное пересечение в импедансном спектре откликов от каждого из них существенно осложняет выбор эквивалентной электрической схемы и, как следствие, разделение вкладов анода и катода в общее сопротивление ТОТЭ.

В свою очередь, данные о распределении потенциалов в ТОТЭ, получаемые с помощью метода «классического» потенциального электрода, существенно зависят от взаимного расположения как потенциального, так и рабочих электродов. В работе Adler et. al. [78] проводилось моделирование распределения потенциала в мембране ТОТЭ в зависимости от взаимного расположения потенциального и рабочих электродов. На рис. 4.1 (слева) показано распределение потенциала при симметричном (b) и несимметричном (c) расположения электродов. В этих случаях вклад анионной мембраны в потенциал, измеряемый на потенциальном электроде, может быть легко учтён. Стоит отметить, что потенциальный электрод в обоих случаях должен располагаться на значительном удалении (не меньше трёх толщин мембраны) от краёв рабочих электродов. Отклонение от рассмотренных идеальных случаев (неполное совпадение рабочих электродов при симметричном расположении

или недостаточное удаление потенциального электрода) приводит к существенному искажению картины распределения потенциала в мембране ТОТЭ и, как следствие, вносит неконтролируемую ошибку в данные, получаемые при измерениях с использованием «классического» потенциального электрода.

В случае использования комбинированной методики импедансных измерений с потенциальным электродом влияние на измеряемый сигнал взаимного расположения электродов увеличивается. В работе Adler et.al. [78] было показано, что распределение потенциалов в ТОТЭ существенно меняется при смене частоты опорного сигнала (рис. 4.1 справа), т.е. вклад электролитической мембраны нельзя считать постоянным во всём диапазоне частот исследования импедансного спектра, что создаёт дополнительные сложности при анализе экспериментальных данных.

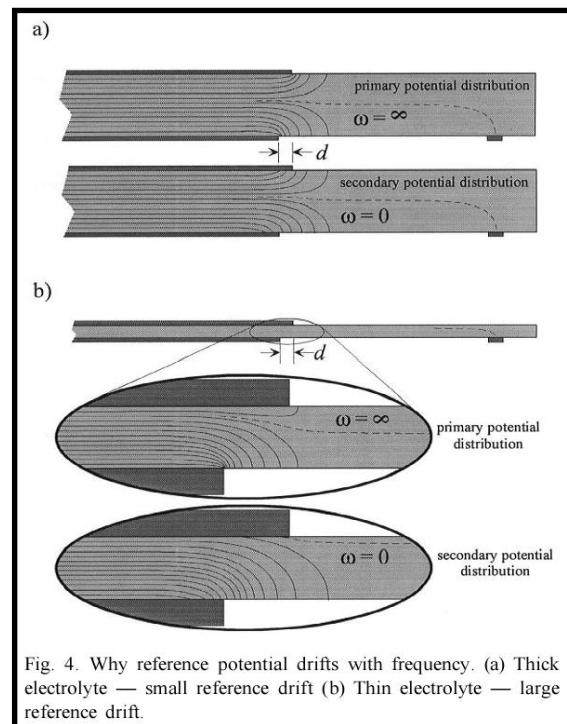
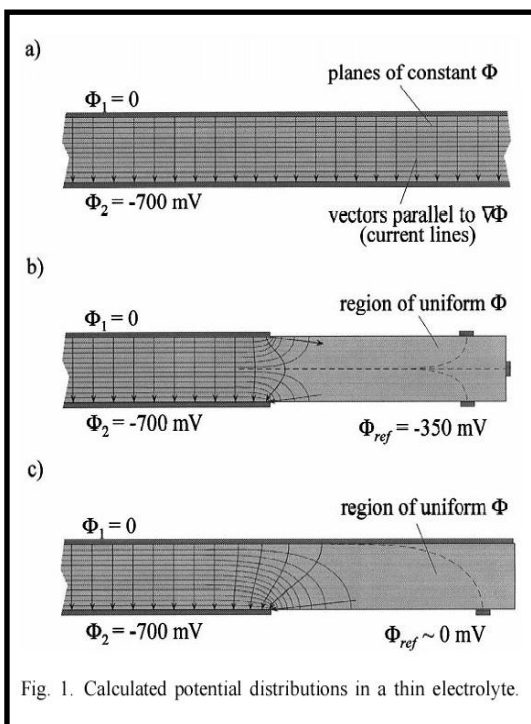


Рис. 4.1. Моделирование распределения потенциала в мембране ТОТЭ в зависимости от взаимного положения потенциального и рабочих электродов, а также частоты прикладываемого напряжения [78].

Во время работы над диссертацией был разработан новый метод встроенного потенциального электрода, позволяющий проводить прямые

измерения перенапряжения на катоде ТОТЭ и вычислять соответствующие сопротивления. В качестве иллюстрации, на рис. 4.2 приводится схематическое представление поперечного сечения стандартного образца ТОТЭ планарной геометрии (слева) и образца со встроенным потенциальным электродом (справа). На рисунке видно, что помимо стандартных для ТОТЭ слоёв (анода, защитного подслоя и катода), нанесённых на электролитическую мембрану, в ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом присутствует дополнительный слой, «встроенный» в прикатодную область мембраны YSZ. Такой слой представляет собой хорошо проводящую по электронам плоскость, в то же время, не препятствующую переносу ионного тока через мембрану ТОТЭ. Подробно приготовление ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом изложено в предыдущей главе. Встроенный потенциальный электрод выполняет роль искусственной эквипотенциали в мембране ТОТЭ и позволяет проводить прямые измерения перенапряжения на катоде ТОТЭ.

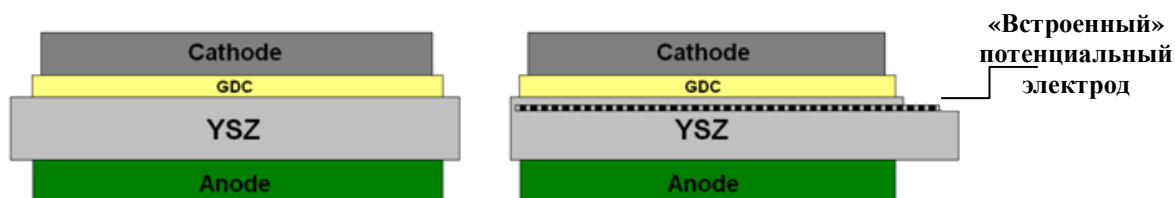


Рис. 4.2. Схематическое изображение поперечного сечения стандартного образца ТОТЭ (слева) и ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом (справа).

Для проверки работоспособности предложенной методики измерений были изготовлены модельные ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом с катодом на основе стандартного катодного материала LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-z}$).

На рисунке 4.3 приводятся вольтамперные характеристики ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом с катодом на основе LSM, полученные при температурах 700°C (треугольники), 800°C (круги) и 900°C (квадраты). Вольтамперные кривые имеют вид, характерный для ТОТЭ, и могут быть разделены на 2 участка: линейный — при высоких токах нагрузки, нелинейный

– при низких. Как отмечалось ранее, нелинейность при низких токах характерна для ТОТЭ с Ni-композитным анодом [69]. Высокое значение потенциала открытой цепи (~ 1.15 В) свидетельствует об отсутствии газовых течей между топливным и окислительным объёмами, то есть о высоком качестве как электролитической мембраны, так и экспериментальной сборки в целом. Стоит отметить, что ячейки со встроенным потенциальным электродом демонстрируют высокие характеристики. Как видно из рисунка 4.4, максимальная снимаемая мощность превышает 200 мВт/см^2 при 900°C , что хорошо согласуется со значениями, получаемыми на ТОТЭ без встроенного потенциального электрода (глава 5). Следовательно, наличие дополнительного встроенного электрода оказывает слабое влияние на характеристики электрохимической ячейки.

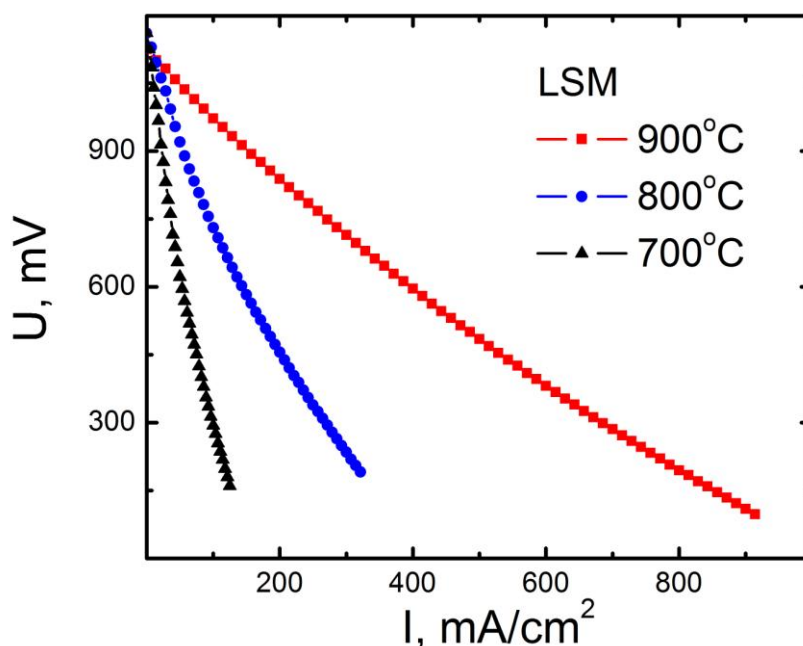


Рис. 4.3. Вольтамперные характеристики ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом и LSM катодом, измеренные при 700°C (треугольники), 800°C (круги) и 900°C (квадраты).

При понижении рабочей температуры общий вид вольтамперной характеристики остаётся неизменным, при этом наклон линейного участка характеристики резко возрастает (рис. 4.3), что свидетельствует о росте

внутреннего сопротивления ТОТЭ. Также с понижением рабочей температуры резко снижается и максимальная мощность, снимаемая с ТОТЭ (рис. 4.4). Значения максимальной снимаемой мощности и внутреннего сопротивления ТОТЭ на линейном участке ВАХ, полученные при температурах 700°C, 800°C и 900°C, приводятся в таблице 4.1.

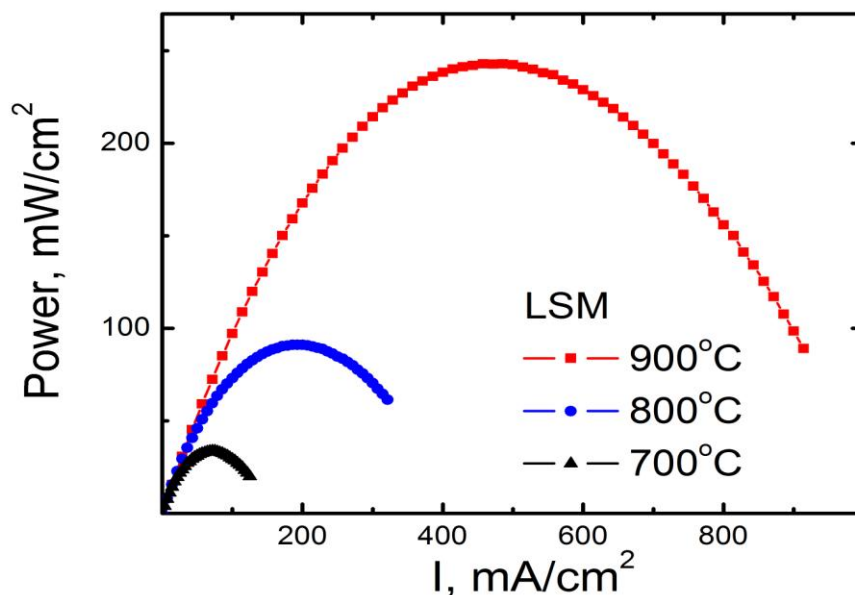


Рис. 4.4. Зависимости мощности, снимаемой с ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом и LSM катодом, от тока нагрузки, измеренные при 700°C (треугольники), 800°C (круги) и 900°C (квадраты).

Таблица 4.1. Значения максимальной снимаемой мощности и внутреннего сопротивления ТОТЭ на линейном участке вольтамперной характеристики, полученные при температурах 700°C, 800°C и 900°C.

	700°C	800°C	900°C
R_{total} , Ом/см ²	1,1	2,3	5,9
W_{max} , мВт/см ²	240	91	34

Также проводились импедансные исследования изготовленных образцов ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом. На рисунке 4.5 показаны импедансные спектры (пустые символы), полученные при температурах 700°C (круги), 800°C (треугольники) и 900°C (квадраты). С целью снизить влияние нелинейности внутреннего сопротивления ТОТЭ при малых токах нагрузки, измерения импедансных спектров проводились при постоянном токовом смещении $I_{\text{const}} = 100 \text{ mA/cm}^2$. Полученные импедансные спектры имеют форму, характерную для электролит-поддерживающих ТОТЭ. Низкочастотная часть спектра ($f < 10 \text{ КГц}$) соответствует отклику электродов ТОТЭ и представляет собой совокупность сильно пересекающихся полуокружностей. При более высоких частотах импедансный спектр характеризует транспортные свойства анионной мембраны. В нашем случае пересечение с осью $\text{Re}Z$ даёт величину сопротивления R_{YSZ} используемого нами YSZ диска. Полученные значения приводятся в таблице 4.2

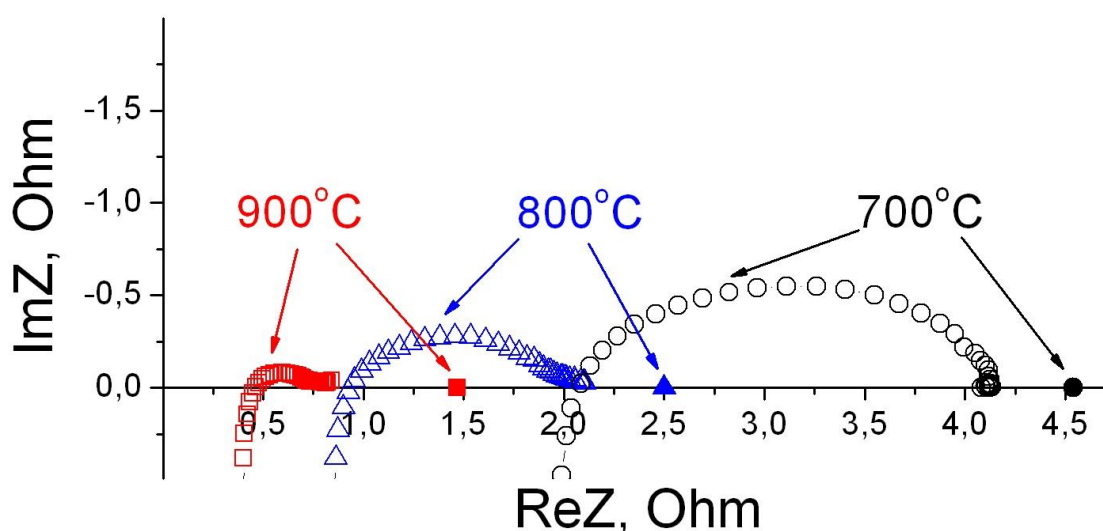


Рис. 4.5. Импедансные спектры ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом (пустые символы), измеренные при температурах 700°C (круги), 800°C (треугольники) и 900°C (квадраты) и постоянном смещении $I_{\text{const}} = 100 \text{ mA/cm}^2$, а также полное сопротивление ТОТЭ (закрашенные символы), полученное дифференцированием соответствующего участка ВАХ.

Как отмечалось ранее, основная сложность при анализе импедансных спектров – неоднозначность в выборе эквивалентной схемы и, как следствие, сложности с разделением вкладов различных катодных и анодных процессов в поляризационную часть импедансного спектра. Дифференцируя вольтамперную характеристику, можно получить зависимость полного внутреннего сопротивления исследуемого элемента R_{total} как функцию тока нагрузки. Значения, соответствующие $I_{const}=100 \text{ mA/cm}^2$ – току, при котором проводились исследования импеданса ячеек, показанные на рисунке 4.5 закрашенными символами, приводятся в таблице 4.2. Видно, что импедансные спектры, несмотря на довольно широкий по частотам диапазон исследования (0.5 Гц-1 МГц), не дают полной информации о распределении сопротивлений в исследуемом образце.

Таблица 4.2. Полное сопротивление и сопротивление анионной мембраны при температурах 700°C, 800°C и 900°C.

	700°C	800°C	900°C
$R_{YSZ}, \text{ Ohm/cm}^2$	2.95	1.31	0.62
$R_{total}, \text{ Ohm/cm}^2$	6.36	3.5	2.06

Разделить вклады каждого из электродов в полное сопротивление ТОТЭ можно с помощью разработанной нами методики встроенного потенциального электрода. Как отмечалось ранее, методика встроенного потенциального электрода позволяет проводить прямые измерения перенапряжения ($\eta(I_{cell})$) на катоде ТОТЭ непосредственно во время электрохимических испытаний. На рисунке 4.6 приводится результат таких измерений для температур 700°C (круги), 800°C (треугольники) и 900°C (квадраты). Как видно из рисунка, с понижением температуры перенапряжение на катоде ТОТЭ стремительно растёт и становится более нелинейным. Этот результат хорошо согласуется с данными о низкой ионной проводимости LSM, которая достигает лишь $\sigma=4 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ при 900°C и быстро снижается с понижением температуры [79].

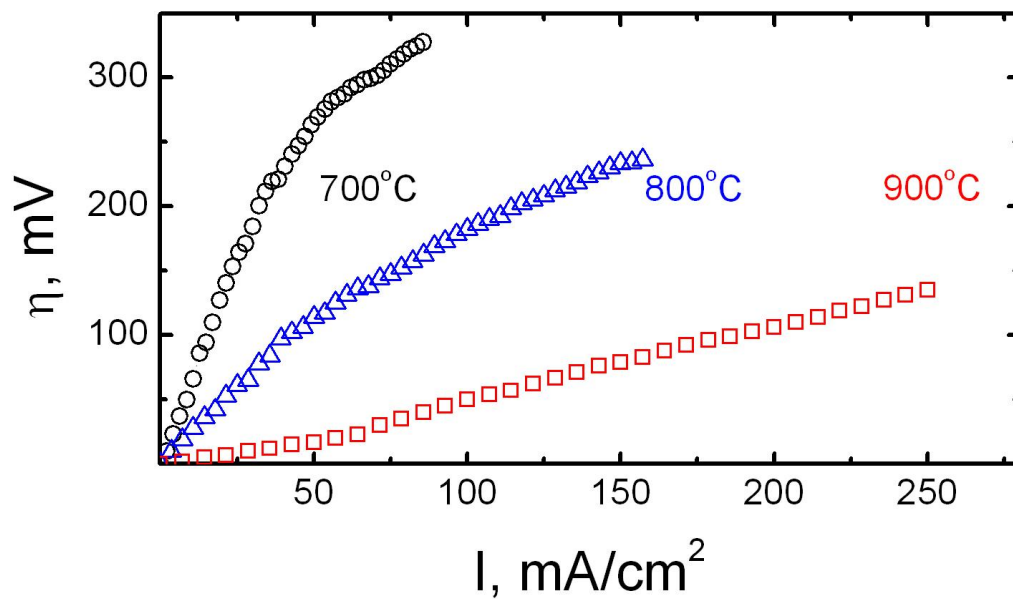


Рис. 4.6. Зависимости перенапряжения на катоде ТОТЭ от тока нагрузки, измеренные при различных температурах 700°C (круги), 800°C (треугольники) и 900°C (квадраты).

Таким образом, измерения вольтамперных характеристик ТОТЭ дают информацию о потерях на исследуемом образце как целом, из импедансных измерений можно получить значение сопротивления анионной мембраны, а измерения со встроенным потенциальным электродом дают прямую информацию о перенапряжении на катоде ТОТЭ. Предполагая омический характер сопротивления YSZ мембраны, несложно разделить полное падение напряжения на исследуемом ТОТЭ на вклады от катода ($\Delta U_{\text{cathode}}$), анода (ΔU_{anode}) и электролита (ΔU_{YSZ}). Для этого воспользуемся следующими формулами:

$$\Delta U_{\text{cathode}} = \eta(I_{\text{cell}}) \quad (8)$$

$$\Delta U_{\text{YSZ}} = I_{\text{cell}} \cdot R_{\text{YSZ}} \quad (9)$$

и

$$\Delta U_{\text{anode}} = U(0) - U_{\text{cell}}(I_{\text{cell}}) - \Delta U_{\text{YSZ}} - \Delta U_{\text{cathode}} \quad (10),$$

где I_{cell} – ток нагрузки, R_{YSZ} – сопротивление YSZ мембраны (таблица 3.2), а $U_{\text{cell}}(I_{\text{cell}})$ – напряжение на элементе как функция тока нагрузки. Результат таких вычислений приводится на рисунке 4.7. Как видно из рисунка, с понижением рабочей температуры вклад катода в полное падение напряжения на элементе растёт. При 700°C вклад катода в полное падение напряжения на элементе становится доминирующим, т.е. при пониженных температурах в случае LSM катода именно кислородный электрод определяет эффективность ТОТЭ. Такие данные хорошо согласуются с экспериментом и объясняются низкой кислородной проводимостью LSM [79].

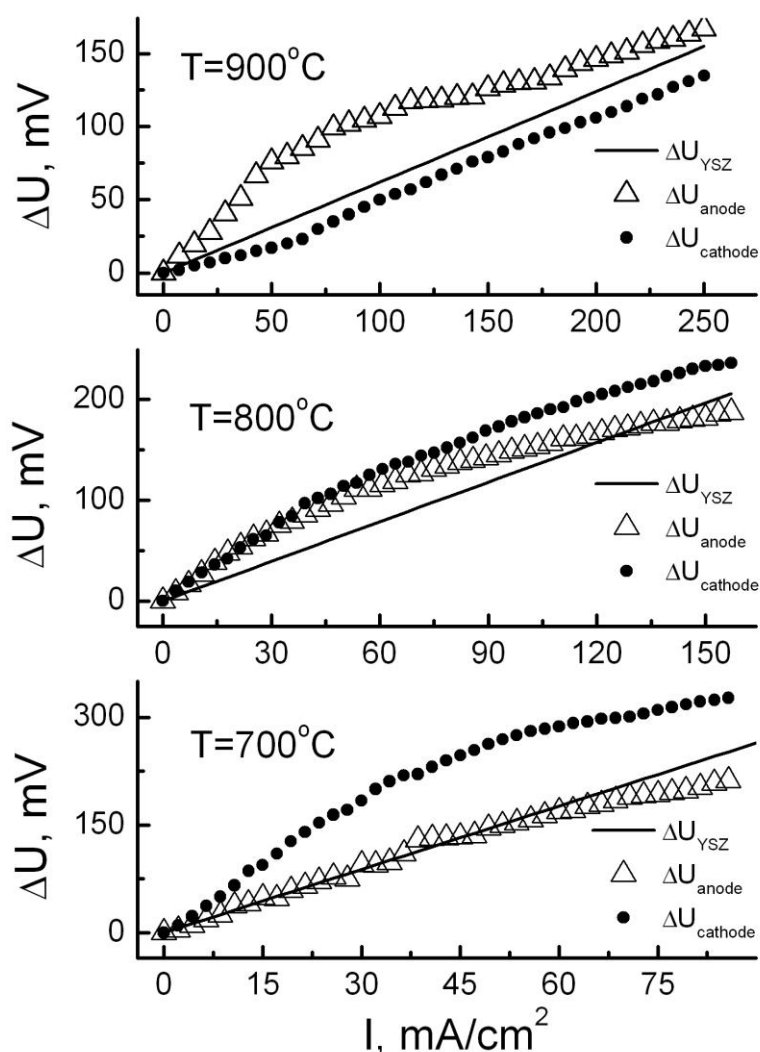


Рис. 4.7. Вклад в полное падение напряжения на элементе от анода (треугольники), электролита (линия) и катода (круги) при 700°C (низ), 800°C (середина) и 900°C (верх).

Краткие выводы:

Суммируя вышесказанное, можно заключить:

- Был разработан новый метод, дающий прямую информацию о распределении потенциала внутри твёрдооксидного элемента непосредственно во время работы ТОТЭ.
- Было показано, что создание встроенного потенциального электрода не оказывает большого влияния на характеристики ТОТЭ.
- Перенапряжение на LSM катоде, измеренное с помощью встроенного потенциального электрода, показывает сильную зависимость от рабочей температуры.
- Совокупность данных, полученных при измерении вольтамперных характеристик, импедансных спектров и кривых перенапряжения на катоде ТОТЭ, позволяет определить вклады анода, катода и электролита в полное внутреннее сопротивление ТОТЭ.

Глава 5. Материалы со смешанным ионно-электронным типом проводимости

5.1. Фазовые переходы и ионная проводимость в керамиках семейства Ва-Ві-О

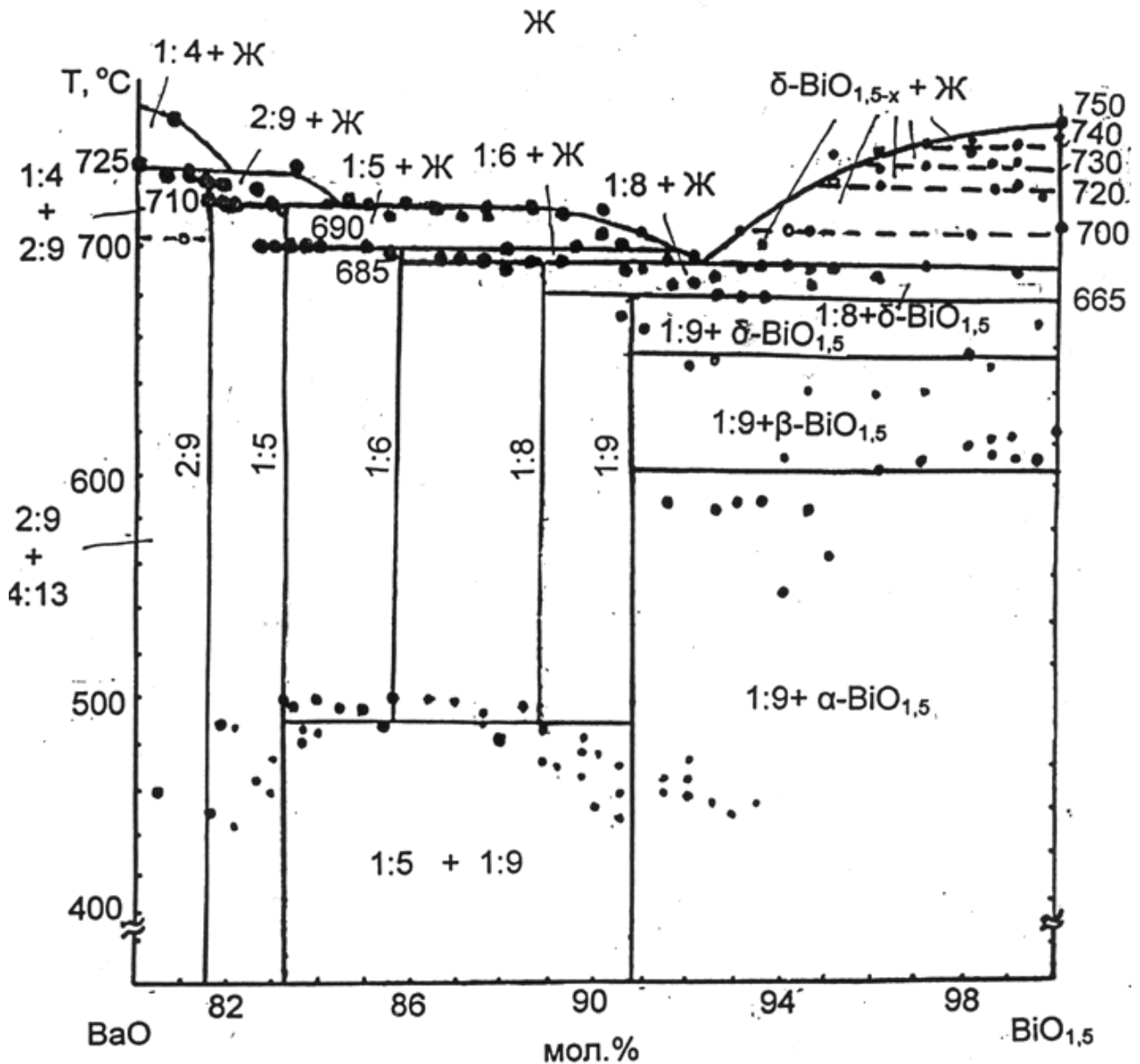


Рис. 5.1.1. Фазовая диаграмма системы (ВаО)–(ВіО_{1,5}).

Высокая ионная (кислородная) проводимость в соединениях семейства Ва-Ві-О была обнаружена Takahashi в 1975г. [80, 81], который исследовал ряд

керамик $(\text{BaO})_z-(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-z}$ при различных значениях z . Проведенные исследования показали, что для составов, обогащенных висмутом ($z \approx 0.2-0.3$), электронная составляющая проводимости мала и электрические свойства, в основном, определяются миграцией ионов кислорода (числа переноса $t \approx 0.90-0.99$). Причем величина ионной проводимости достигала технически важных значений $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ уже при температурах $\sim 450-500^\circ\text{C}$. Однако, проведенные недавно детальные исследования фазовой диаграммы $(\text{BaO})-(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ показали, что в этой области составов (рис. 5.1.1) она является чрезвычайно сложной [82, 83] и содержит ряд кристаллических фаз. Эти фазы не были известны авторам работы [81], и при проведении своих исследований ими не было проведено детальной структурной аттестации синтезируемых керамик. Поэтому их выводы о величине и характере проводимости изученных кристаллов не являются надежными.

Структура оксидов семейства Ba-Bi-O.

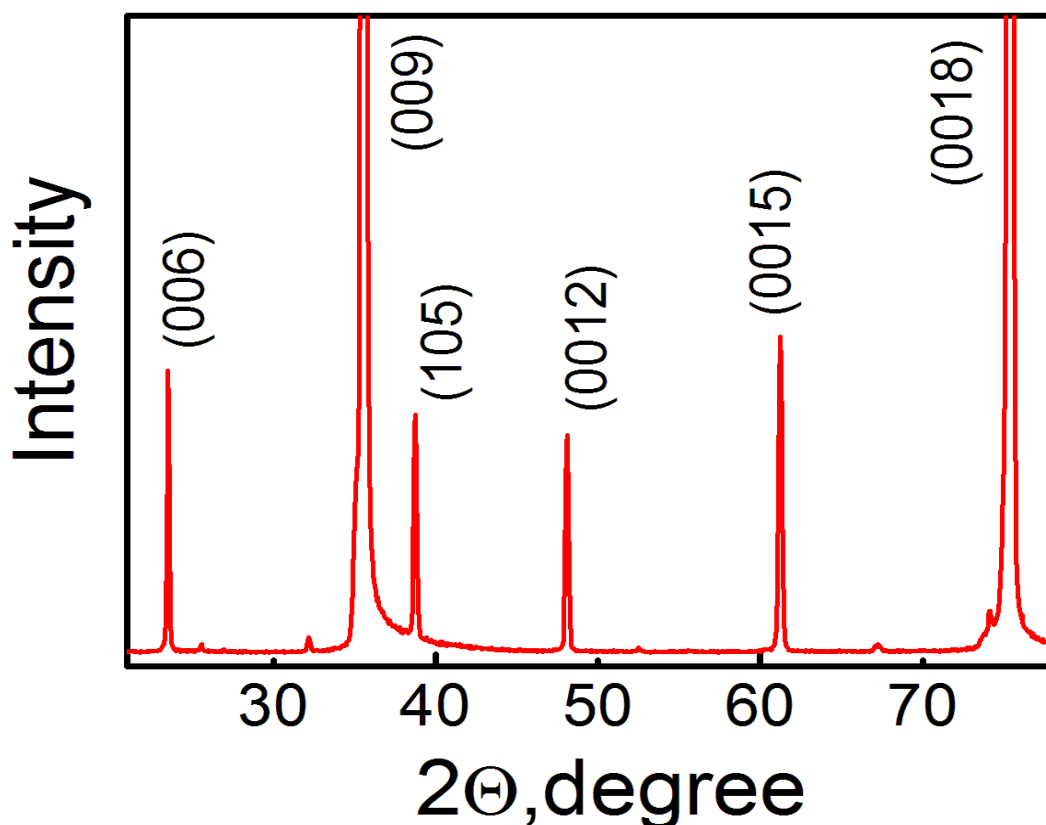


Рис. 5.1.2. Дифрактограмма образца $\text{BaBi}_6\text{O}_{10}$.

Для структурной аттестации полученных образцов были проведены рентгеноструктурные исследования. На рис. 5.1.2 показан дифракционный спектр от кристаллической пластинки перпендикулярно слоям (*c*-срез) для состава $x=1:6$. Полученная дифрактограмма хорошо описывается в рамках ромбоэдрической структуры (пр. группа $R\bar{3}m$) и содержит отражения типа (001). Наряду с этими линиями также присутствует ряд рефлексов, характеризующих отражения от наклонных к оси *c* плоскостей (рефлекс (105)). Данное обстоятельство, по-видимому, связано с наличием блоков различной ориентации. Кроме того, как следует из недавних электронномикроскопических исследований, сами блоки представляют из себя набор микро- и нанометровых доменов с разориентированной сверхструктурной модуляцией. Эти домены могут иметь небольшие отклонения по составу $x=V_a/V_i$.

Особенностью атомарной структуры этих фаз является наличие девяти слоевых плоскостей, состоящих из двойных висмут-кислородных слоев и одинарных барий-висмут-кислородных слоев [83]. Наличие таких структурных плоскостей позволяет предположить существование анизотропии транспортных свойств, что и было установлено в настоящих исследованиях (см. ниже). Здесь следует отметить, что со структурной точки зрения, несмотря на наличие на дифрактограммах порядков отражений (рефлексы (009) и (0018)), данные образцы не являются полностью монокристаллическими из-за присутствия нанодоменной структуры, приводящей к некоторой разориентации между слоями. Однако, в соответствии с симметрией пространственной группы, тензор проводимости этих кристаллов содержит всего две компоненты: вдоль и перпендикулярно оси *c* и, следовательно, проводимость в плоскости (001) имеет изотропный характер.

Термофизические исследования

Согласно литературным данным [81], в кристаллах $\text{BaVi}_x\text{O}_{1.5x+1}$ при температурах 550-600°C на зависимостях $\sigma(T)$ наблюдаются аномалии, природа которых детально не исследовалась. Кроме того, не было ясно, в какой степени данные соединения являются термически стабильными в широком температурном интервале. Для выяснения этих вопросов были проведены детальные термогравиметрические и калориметрические исследования.

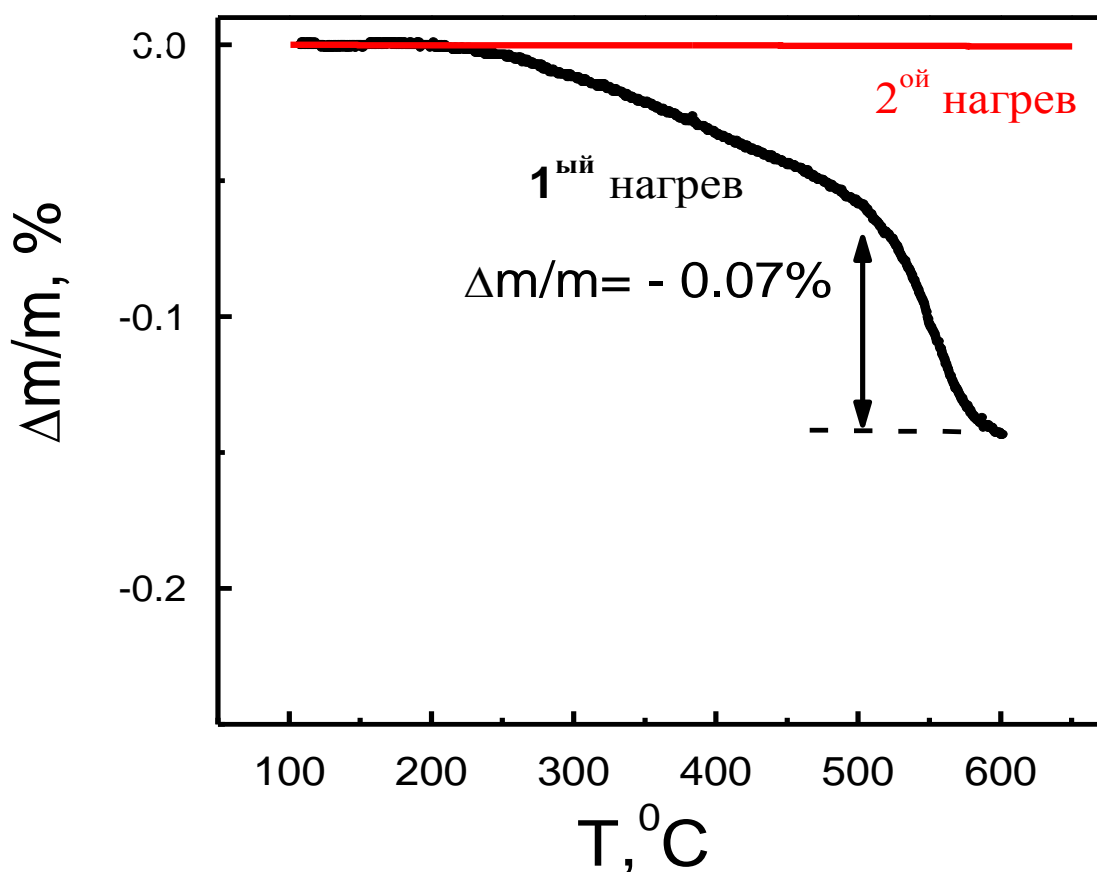


Рис. 5.1.3. Термогравиметрические измерения: черная кривая – первый проход, красная – второй.

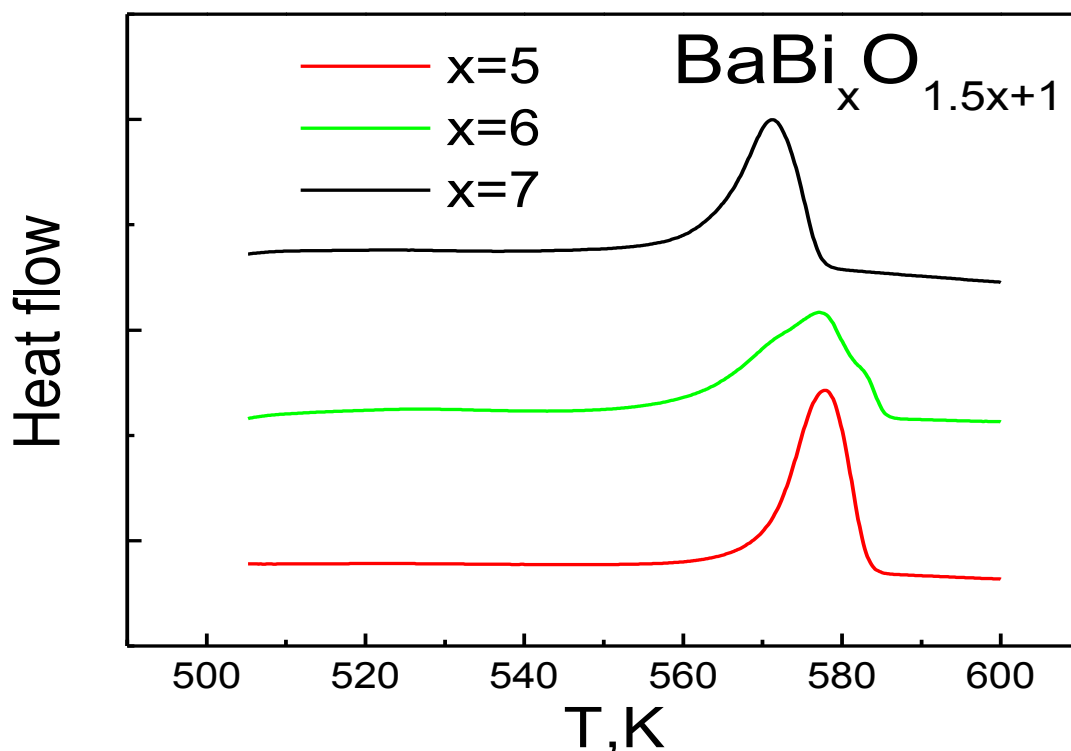


Рис. 5.1.4. Калориметрические кривые в области фазового перехода для образцов с разным отношением Ba:Bi : черный – 1:5, зеленый – 1:6, красный – 1:7.

На рисунке 5.1.3. показаны два последовательных нагрева образца $\text{BaBi}_x\text{O}_{1+1.5x}$. Как видно из рисунка, при первом нагреве, начиная с температур $\sim 250^\circ\text{C}$, имеет место постепенное уменьшение веса образца. Причем в области температур $540\text{--}550^\circ\text{C}$, где авторами [81] наблюдались аномалии проводимости, изменение веса носит более резкий характер. Полное изменение веса образца во всем температурном интервале измерений составило $\sim 0.14\%$. Следует заметить, что потеря веса, связанная с уменьшением концентрации кислорода на одну формульную единицу, составляет $\sim 1.2\%$, что значительно больше, чем наблюдается в эксперименте. Поэтому найденное изменение массы образца, скорее всего, связано с отжигом адсорбированных на поверхности образца слоев. Действительно, при последующем нагреве (рис. 5.1.3) изменений массы образца в пределах экспериментальной ошибки не наблюдалось.

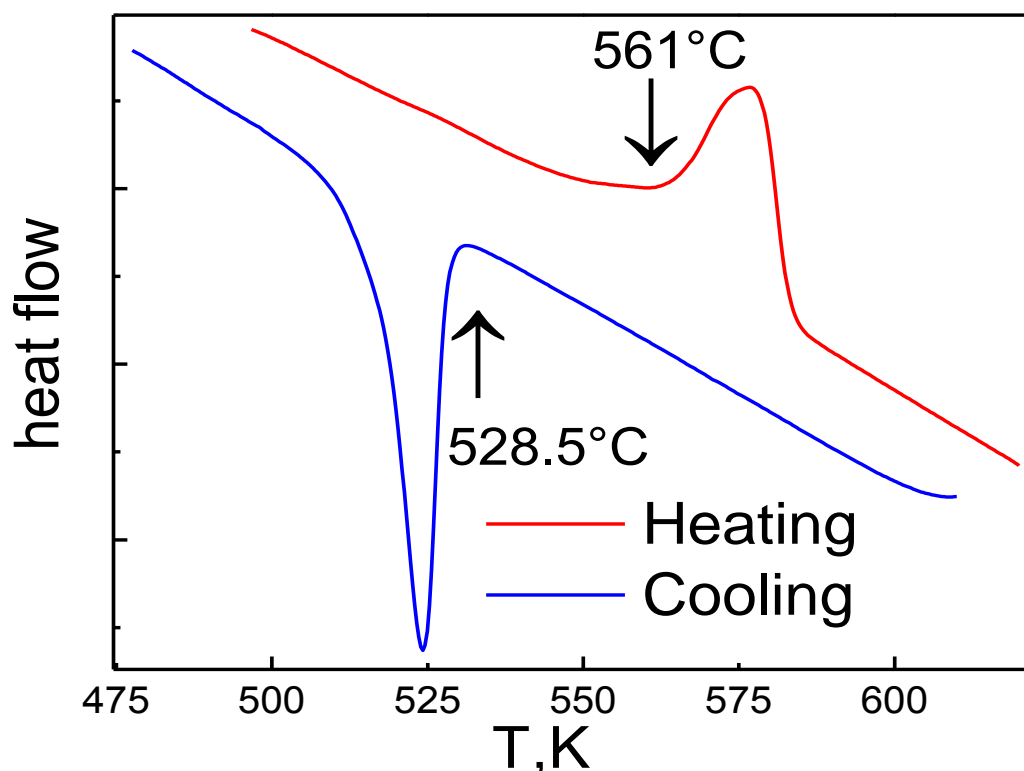


Рис. 5.1.5. Калориметрические зависимости для образца BaBi₆O₁₀. Красная кривая – нагрев, синяя – охлаждение.

На рис. 5.1.4 представлены калориметрические зависимости для образцов BaBi_xO_{1+1.5x} с разными составами по x . Как видно из рисунка, для всех исследованных составов наблюдается сильный эндотермический пик [84], свидетельствующий о фазовом переходе первого рода. Положение пика слабо менялось при варьировании концентрации x , однако его форма для некоторых образцов имела сложный характер, свидетельствующий о многофазности. Величина теплового эффекта составила 11–13.5 КДж/моль, а соответствующее изменение энтропии $\Delta S \approx 13\text{--}16$ Дж/моль·К. Значение ΔS является типичным для фазовых переходов, связанных с разупорядочением [85].

Одним из важных свидетельств существования фазового перехода между равновесными состояниями является его обратимость. Поэтому была проведена серия экспериментов, включавших в себя циклы нагрева и охлаждения (рис.

5.1.5). При циклировании по температуре фазовый переход имел обратимый характер, причем величина теплового эффекта в пределах экспериментальной точности совпадала при нагреве и охлаждении. Эти данные еще раз доказывают, что высокотемпературная фаза является химически устойчивой при нагреве образца в инертной атмосфере. Величина гистерезиса при фазовом переходе составила ~ 30 К, что характерно для фазового перехода первого рода.

Проводимость

Измеренные спектральные характеристики комплексного импеданса Z^* оказались качественно подобны тем, что наблюдали авторы [86] при исследовании поликристаллических образцов соединения $BaVi_8O_{12}$. В низкотемпературной фазе спектр импеданса представлял собой суперпозицию двух полуокружностей и прямой линии, которые хорошо описывались эквивалентной схемой $(R_b Q_b)(R_1 Q_1) Q_2$ (в обозначениях Boukamp [77]). Объемные свойства импеданса R_b и Q_b соответствуют полуокружности в высокочастотной части спектра. При фазовом переходе высокочастотная часть спектра уже не наблюдалась, и для его описания использовалась эквивалентная схема $R_b(R_1 Q_1) Q_2$. В этом случае объемное сопротивление R_b соответствует пересечению интерфейсной части импеданса с реальной осью Z_1 . Примеры полученных спектров и результаты их обсчета представлены на рисунке 5.1.6.

На рис. 5.1.7 в координатах Аррениуса для состава $x=6$ представлена температурная зависимость проводимости $\sigma=1/R_b(l/S)$ (где l и S - толщина образца и площадь нанесенных электродов, соответственно). Для выяснения существования возможной анизотропии измерения были проведены для двух ориентаций: перпендикулярно и параллельно оси c . При низких температурах обе зависимости имеют линейный характер с различными энергиями активации 0.79 эВ ($\perp c$) и 0.88 эВ ($\parallel c$), приводящей к примерно на порядок более высокой проводимости вдоль слоев, чем в перпендикулярном направлении.

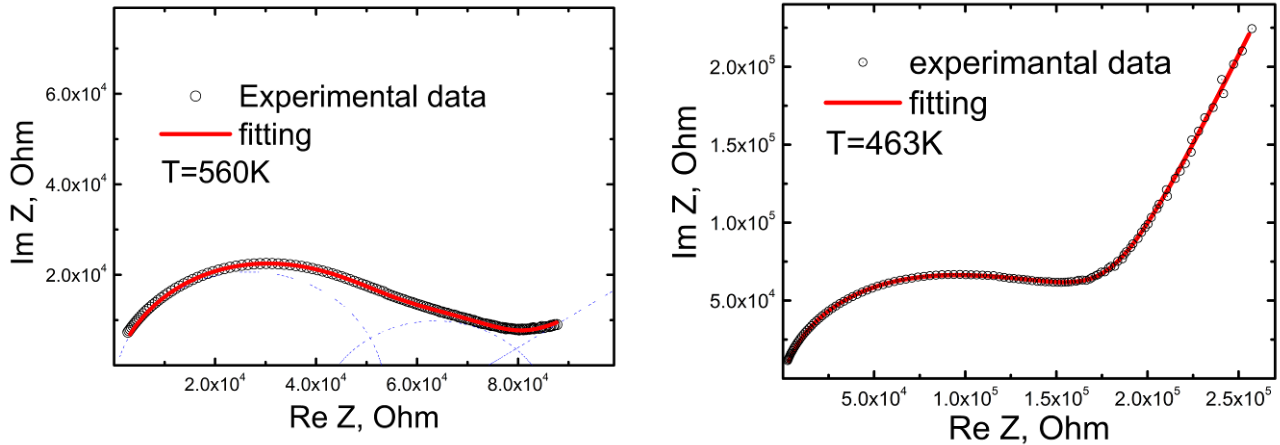


Рис. 5.1.6. Примеры полученных импедансных спектров и результаты их обсчета.

При фазовом переходе проводимость для обеих ориентаций меняется скачкообразно, достигая в высокотемпературной фазе значений $\sim 0.01 - 0.10 \text{ Ом}^{-1}\text{См}^{-1}$, характерных для суперионных проводников. Высокотемпературный интервал измерений был мал для того чтобы надежно определить значения транспортных параметров, хотя разница значений проводимости после перехода для ориентаций вдоль и поперек оси С остается примерно такой же, как и до перехода, и составляет примерно порядок. При охлаждении наблюдался обратный переход, проводимость после которого возвращается к своим начальным значениям.

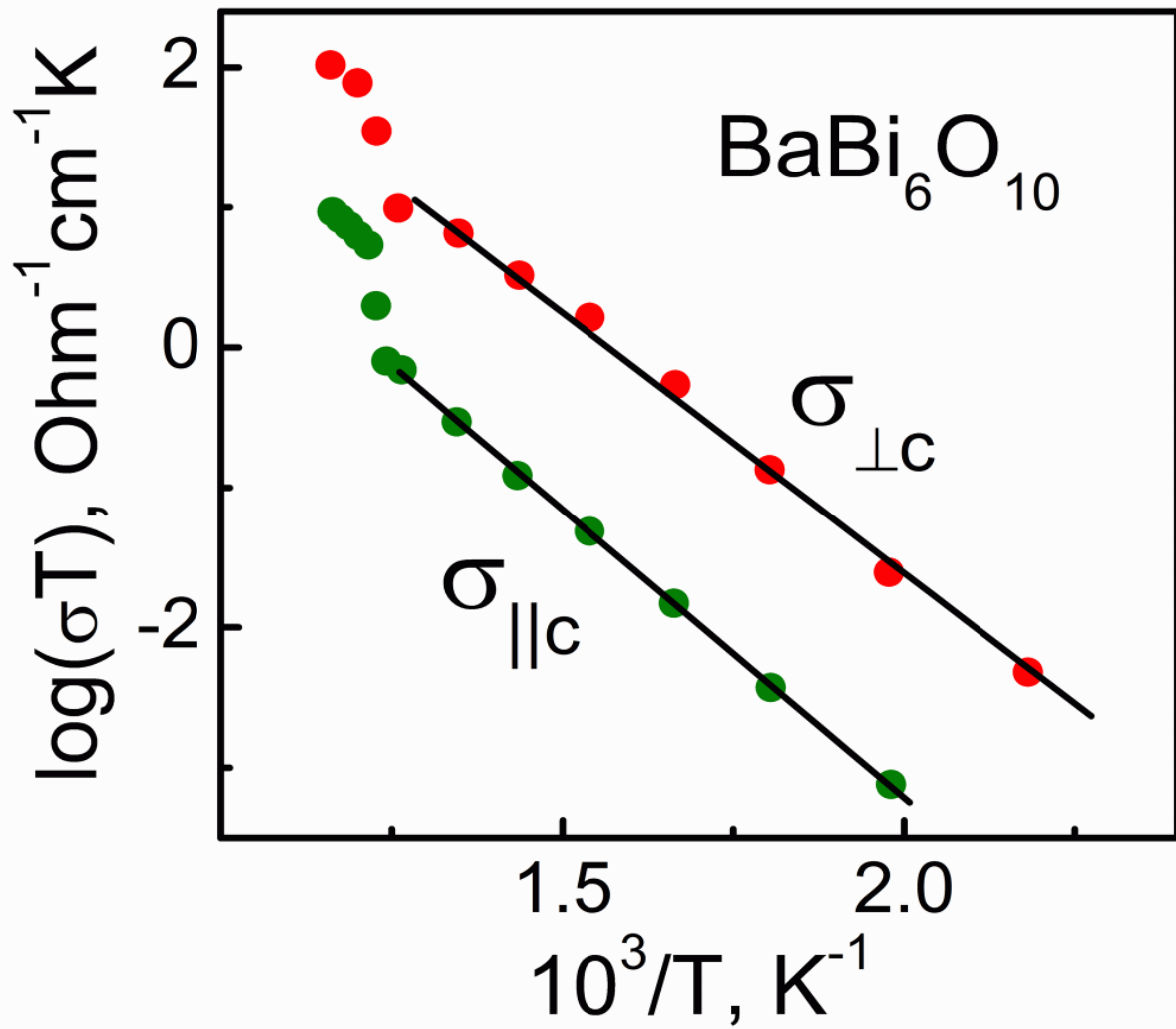


Рис. 5.1.7. Температурная зависимость проводимости образца $\text{BaBi}_6\text{O}_{10}$ для двух ориентаций: зеленая – вдоль оси третьего порядка, красная – перпендикулярно ей.

Краткие выводы

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Проводимость соединений $BaBi_xO_{1+1.5x}$ в области составов, обогащенных висмутом, имеет ярко выраженный анизотропный характер, согласующийся со структурными особенностями атомарной решетки в этих соединениях. При фазовом переходе проводимость для обеих ориентаций меняется скачком, а сам фазовый переход сопровождается значительным тепловым эффектом, типичным для фазовых переходов типа «порядок-беспорядок». Эти данные позволяют предположить, что в результате перехода имеет место структурное разупорядочение в кислородной подрешетке, приводящее к повышению подвижности ионов кислорода. Величина проводимости в данных соединениях оказывается весьма высокой в области умеренных температур 400-600°C, по сравнению с известным ионным проводником YSZ, однако из-за наличия фазового перехода эти материалы малоперспективны для использования в качестве разделительных мембран в электрохимических ячейках. С другой стороны, наличие высокой ионной проводимости может оказаться весьма интересным для использования этих материалов в качестве одного из компонент композиционного электрода для низкотемпературных ТОТЭ. Причем наличие фазового перехода в этом случае может сыграть важную роль для увеличения пористости и/или создания специального распределения пор внутри композиционного электрода.

5.2. Новый катодный материал семейства Sr-Y-Co-Mn.

В настоящее время сложные оксиды с перовскитоподобной структурой широко используются в качестве материала для катодов твердооксидных топливных элементов. В главе 3 рассказывалось о приготовлении и испытании модельного ТОТЭ с катодом на основе наиболее широко используемого материала $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) [87, 88]. Этот материал обладает высокой каталитической активностью, высокой электронной проводимостью и коэффициентом термического расширения (КТР) близким к КТР анионного проводника YSZ, используемого в качестве твердого электролита в ТОТЭ. В то же время, существенным недостатком LSM является низкая величина анионной проводимости даже в области высоких температур ($T > 900^\circ\text{C}$). Чтобы повысить эффективность работы катода в ТОТЭ можно использовать композиты на основе электронного проводника LSM и анионного проводника YSZ. Другой вариант – переход на новые перовскитоподобные катодные материалы с близкими или лучшими, чем у LSM, физико-химическими свойствами и имеющими более высокую, чем у LSM, величину анионной проводимости. В настоящее время ведётся широкий поиск таких материалов [89-95]. В ходе исследований был накоплен обширный материал по влиянию замещения катионов переходных металлов (Co, Fe, Mn, Ni), занимающих В-позиции [90 - 95], а также редкоземельных и щелочноземельных катионов в А-позиции [89, 90, 92], на структуру и свойства синтезируемого соединения. Полученная информация позволяет осуществлять целенаправленный поиск новых катодных материалов, варьируя состав сложных оксидов по А и В-позициям. Одним из перспективных катодных материалов является исследуемый нами новый иттрий-содержащий перовскит $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM). Предварительные структурные исследования показали, что уже при комнатной температуре в этом соединении содержится высокая концентрация (~7%) кислородных вакансий, что свидетельствует о высокой величине анионной проводимости, обусловленной диффузией анионов кислорода через трехмерную сетку вакансий. Учитывая высокое содержание кобальта, можно

ожидать высоких значений электронной проводимости в SYCM уже в области средних (700-900°C) температур.

Структура и теплофизические исследования SYCM

Рентгенограмма образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (рис. 5.2.1) полностью индексируется в соответствии с кубической решеткой перовскита ($a=3.8205(3)$ Å). Следы других фаз на рентгенограмме отсутствуют.

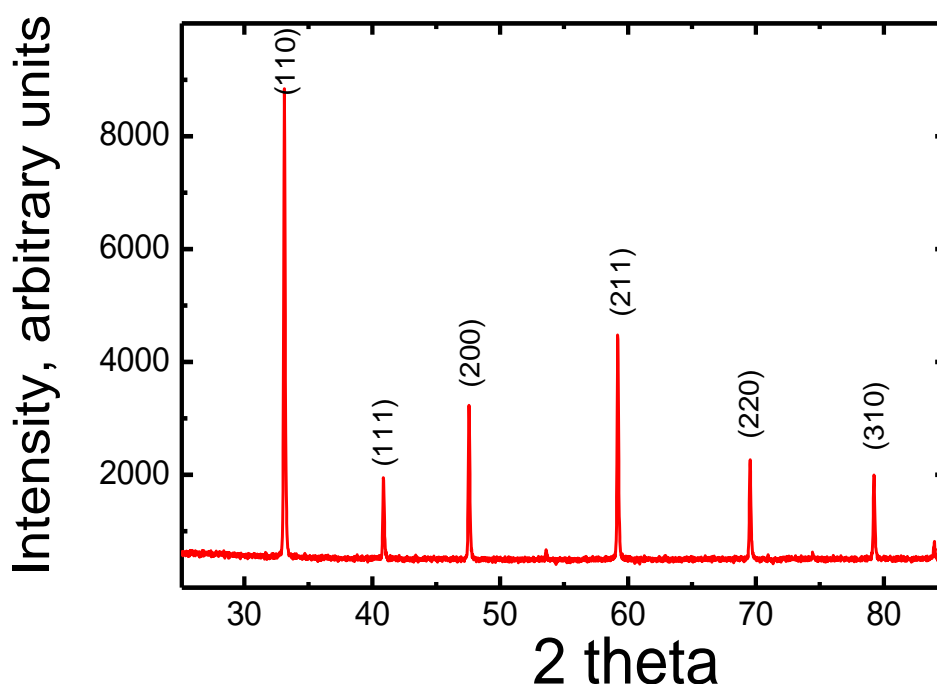



Рис. 5.2.1. Рентгенограмма порошка SYCM.

На Рис. 5.2.2 в координатах $[\log(\sigma \cdot T) - (1/T)]$ представлена температурная зависимость электропроводности $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе в интервале 300–1186 К. Наблюдаемая линейная зависимость свидетельствует о поляронном механизме электропроводности $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, что связано с появлением ионов Co^{4+} за счет реакции диспропорционирования Co^{3+} : $2\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+} + \text{Co}^{2+}$ [96, 97]. Поляронная проводимость в кобальтатах происходит благодаря переносу полярона от Co^{4+} к Co^{3+} через связывающие их ионы

кислорода в соответствии со схемой: . Рассчитанная из рис. 5.2.2 величина энергии активации этого процесса составляет для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ $E_a=0.135$ эВ. Необходимо отметить, что величина электропроводности $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ при 900°C составляет 110 S/cm (плотность керамического образца – 68% от теоретической). Это является достаточно высокой величиной для использования материала в качестве катода ТОТЭ.

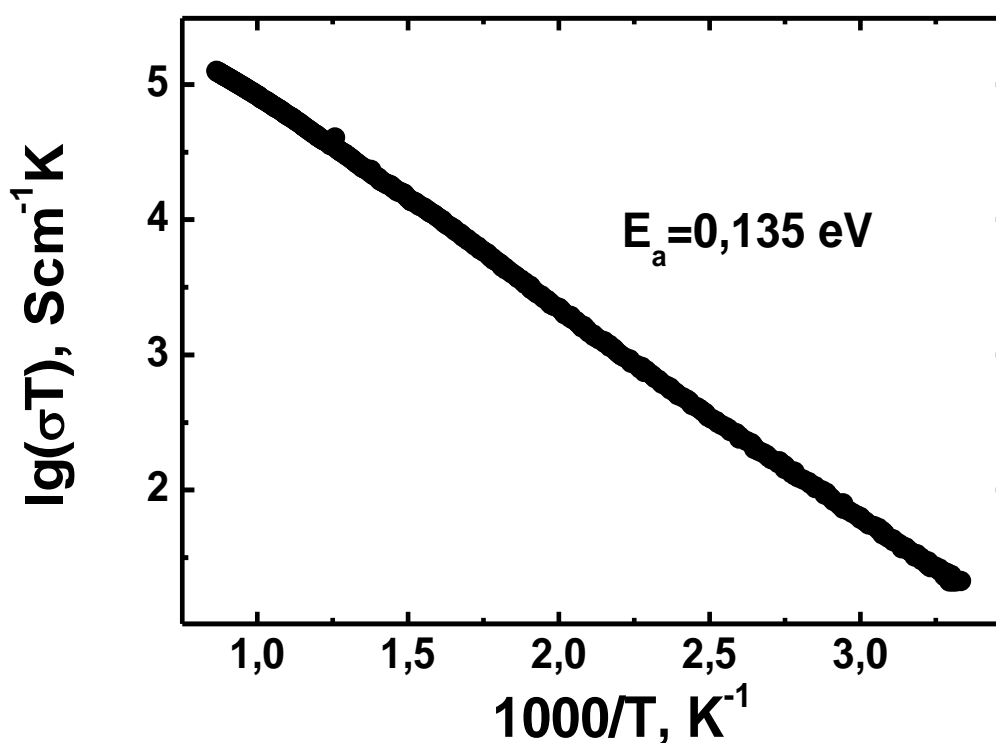


Рис. 5.2.2. Температурная зависимость электропроводности $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ в координатах $[\log(\sigma \cdot T) - (1/T)]$.

Важным параметром, позволяющим судить о перспективности исследуемого материала в качестве катода ТОТЭ, является величина его КЛТР, измеренная в широком температурном интервале. Результат дилатометрических исследований $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в температурном интервале от комнатной температуры до 900°C приведен на рис. 5.2.3. Как видно из этого рисунка, зависимость относительного удлинения $\Delta L/L_0$ от температуры имеет

существенно нелинейный характер. Причем средняя величина КТР для низкотемпературного участка (200-600°C) и для высокотемпературного (600-800°C) увеличивается с 13.33 ppm K⁻¹ до 19.6 ppm K⁻¹, соответственно. Следует отметить, что низкотемпературные и высокотемпературные величины КТР для Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} являются весьма высокими по сравнению с КТР анионного проводника YSZ (10.5 ppm K⁻¹), что может существенно повлиять на термомеханические свойства ТОТЭ с таким катодом, особенно в области высоких (~800–900°C) температур.

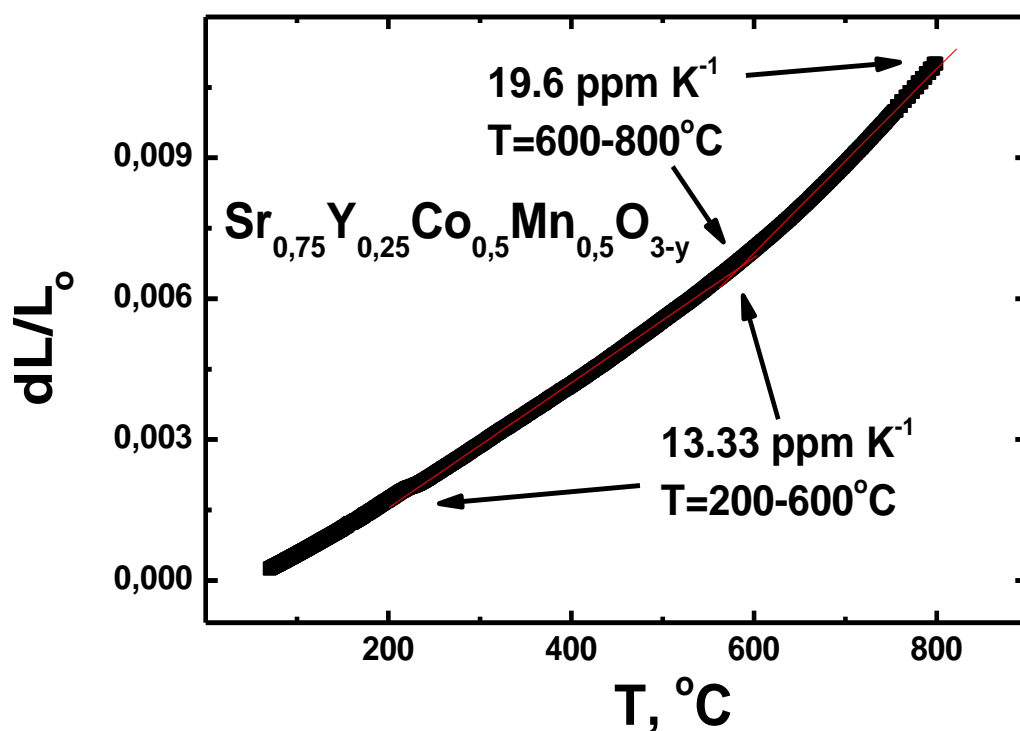


Рис. 5.2.3. Зависимость относительного удлинения dL/L_0 от температуры для соединения $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}$.

Исследование электрохимических характеристик ТОТЭ с SYCM катодом

Для исследования электрохимических характеристик нового катодного материала изготавливались образцы модельных электролит-поддерживающих ТОТЭ планарной геометрии с катодом на основе SYCM (глава 3). Как

отмечалось в главе 3, вклад несущего электролита в полное сопротивление изготовленных ТОТЭ довольно велик, поэтому все измерения проводились при температуре 900°C.

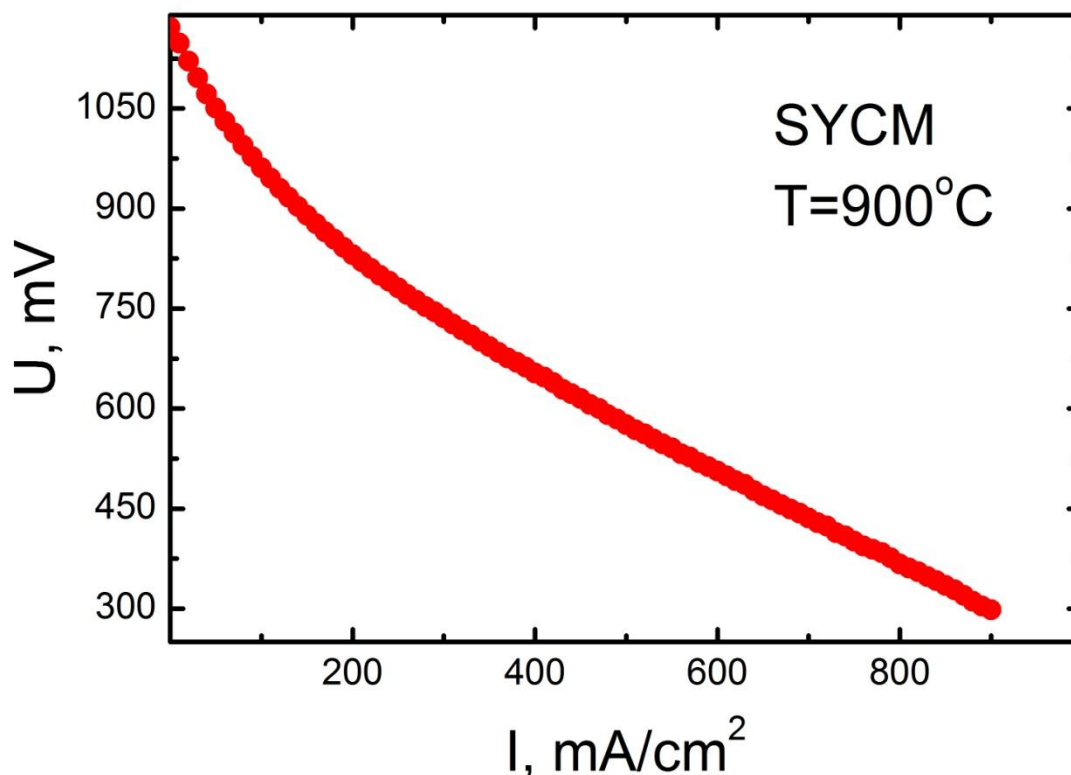


Рис. 5.2.4. Характерная вольтамперная зависимость, полученная при 900°C на модельном ТОТЭ с SYCM катодом.

На рисунке 5.2.4 представлена характерная вольтамперная характеристика, измеренная на ТОТЭ с SYCM катодом при температуре 900°C. Как и в случае ТОТЭ с LSM катодом, вольтамперную характеристику можно разделить условно на два участка: низкие токи нагрузки ($I_{\text{load}} < 200 \text{ mA/cm}^2$) и высокие ($I_{\text{load}} > 200 \text{ mA/cm}^2$). При малых токах нагрузки вольтамперная характеристика показывает заметную нелинейность. Как отмечалось ранее (глава 3), нелинейность вольтамперной кривой при низких токах нагрузки обычно ассоциируется с анодным электродом [87, 98] и может быть значительно уменьшена предварительным увлажнением топливной смеси. При токах нагрузки $I_{\text{load}} > 200 \text{ mA/cm}^2$ вольтамперная характеристика имеет линейный

вид. Из наклона линейного участка ВАХ легко получить полное внутреннее сопротивление ТОТЭ с SYCM катодом при высоких токах нагрузки $R_{\text{Total}}=0.71 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, что существенно меньше аналогичного значения, полученного на ТОТЭ с катодом на основе стандартного материала LSM ($R_{\text{total}}=1.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, глава 3). Принимая во внимание, что модельные ТОТЭ с SYCM и LSM катодами отличаются только материалом катода, а остальные функциональные слои (анод, защитный подслой, токосъём) и электролитическая мембрана полностью идентичны, уменьшение полного внутреннего сопротивления ТОТЭ при высоких токах нагрузки можно связать с заменой стандартного LSM на новый катодный материал SYCM.

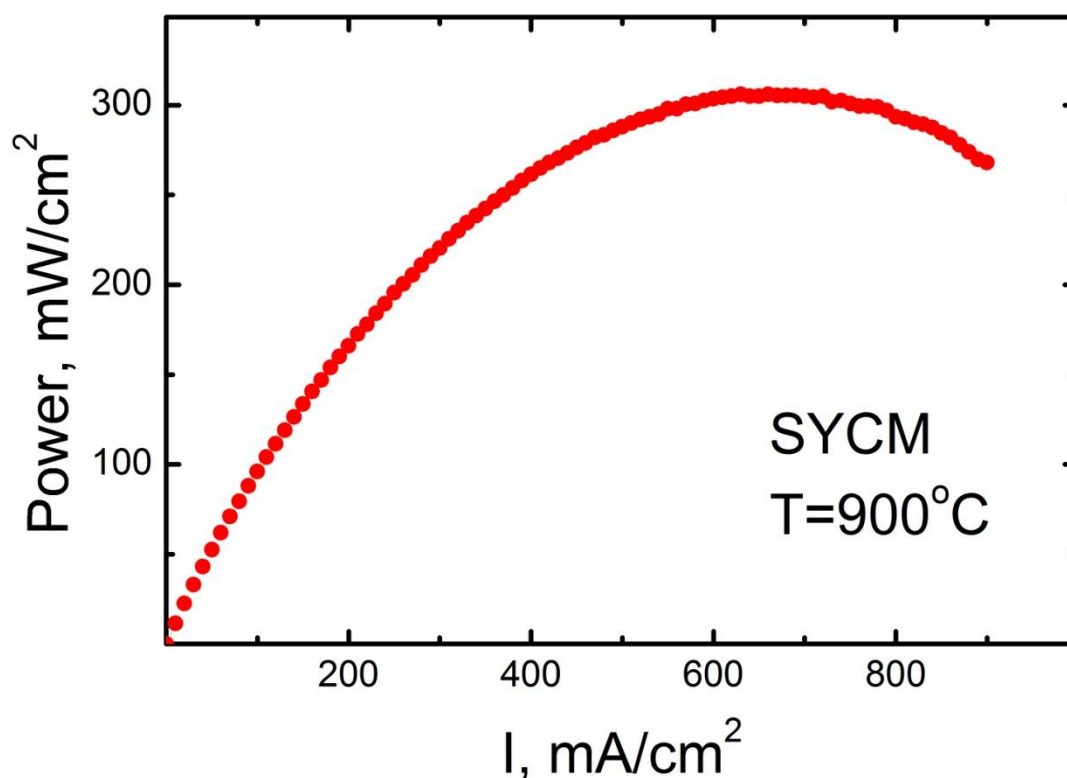


Рис. 5.2.5. Зависимость полезной мощности от тока нагрузки, снимаемой с ТОТЭ с SYCM катодом при 900°C.

На рисунке 5.2.5 приводится зависимость полезной мощности, снимаемой с ТОТЭ с SYCM катодом от тока нагрузки. Максимальное значение снимаемой с элемента мощности достигается при токе нагрузки $I_{\text{load}}=630$

мА/см² и составляет более 300 мВт/см², что в 1.5 раза больше, чем получаемая в аналогичных условиях мощность с ТОТЭ с обычным LSM катодом (смотри главу 3).

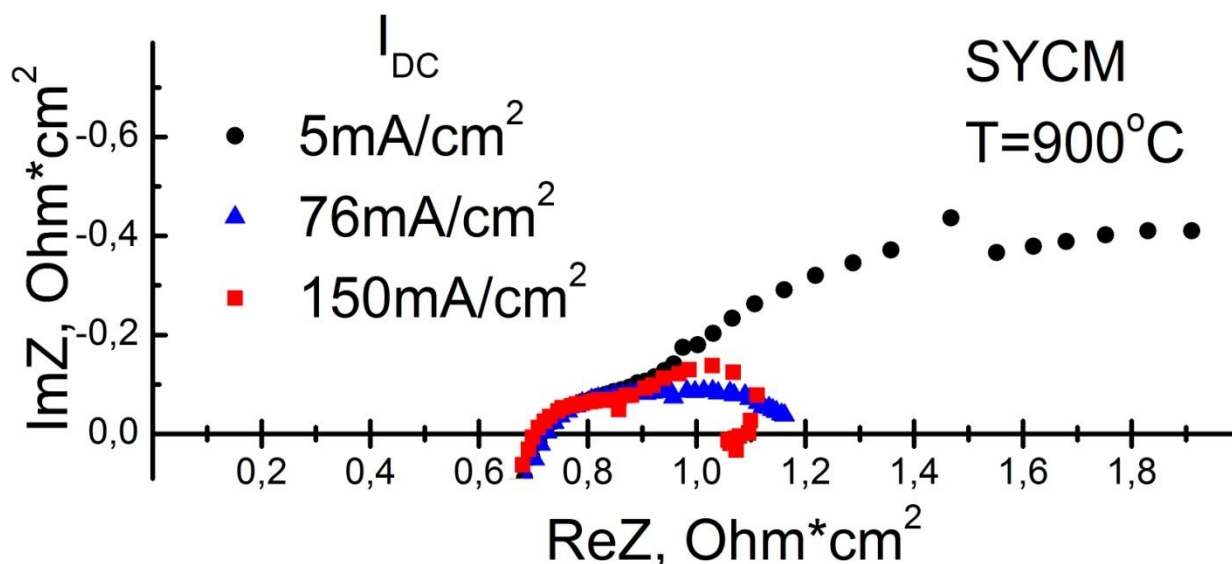


Рис. 5.2.6. Импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные при различных токах смещения: черный – 5 мА/см², синий – 76 мА/см² и красный – 150 мА/см².

Также проводились импедансные исследования изготовленных модельных ТОТЭ с SYCM катодом. На рис. 4.2.6 представлены импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, полученные при 900°C при различных токах постоянного смещения: черные круги – 5 мА/см², синие треугольники – 76 мА/см² и красные квадраты – 150 мА/см².

Как отмечалось ранее, высокочастотная отсечка годографа импеданса характеризует омические потери на перенос ионного тока в анионной мембране и позволяет получить оценочное значение сопротивления мембраны. Как легко видеть, данная величина составляет ~ 0.7 Ом·см², более точное значение можно получить из результатов фитинга импедансных спектров. Стоит отметить, что, как и для ТОТЭ с LSM катодом, положение высокочастотной отсечки не зависит

от тока смещения, что свидетельствует об отсутствии дефектов на внутренних интерфейсах изготовленного ТОТЭ.

Интерфейсная часть импедансных спектров показывает сильную чувствительность к току постоянного смещения, при котором производится измерение импеданса. Такую же зависимость мы наблюдали и на ТОТЭ с LSM катодом (глава 3). Но в отличие от ТОТЭ с LSM катодом, интерфейсная часть импеданса ТОТЭ с SYCM катодом имеет значительно более сложный вид. Кроме того, при измерении импедансных спектров ТОТЭ с SYCM катодом наблюдались неконтролируемые выбросы и изломы на получаемых экспериментальных кривых, что, скорее всего, связано с нестационарным характером протекания реакции смены вида носителя заряда на SYCM катоде. Обсуждению этого явления будет посвящена глава 6. Всё вышесказанное существенно затрудняет выбор эквивалентной схемы и, как следствие, фитинг импедансных спектров. Вариант адекватной эквивалентной схемы и расчёт импедансного спектра будет предложен в главе 6.

Для проверки временной стабильности электрохимических характеристик модельных ТОТЭ с SYCM катодом проводились ресурсные испытания. Исследуемый образец оставляли под постоянной токовой нагрузкой $I_{load}=150 \text{ mA/cm}^2$ на срок до 200 часов. На рисунке 5.2.7 приводится зависимость снимаемой с элемента мощности от времени, прошедшего от начала ресурсных испытаний. Из рисунка видно, что в течение первых 40 часов снимаемая с элемента мощность не претерпевает серьёзных изменений. При более длительных временах испытаний наблюдается некоторое ухудшение характеристик ТОТЭ. Деградация достигает 7.5% на 200 часах испытания, что довольно существенно.

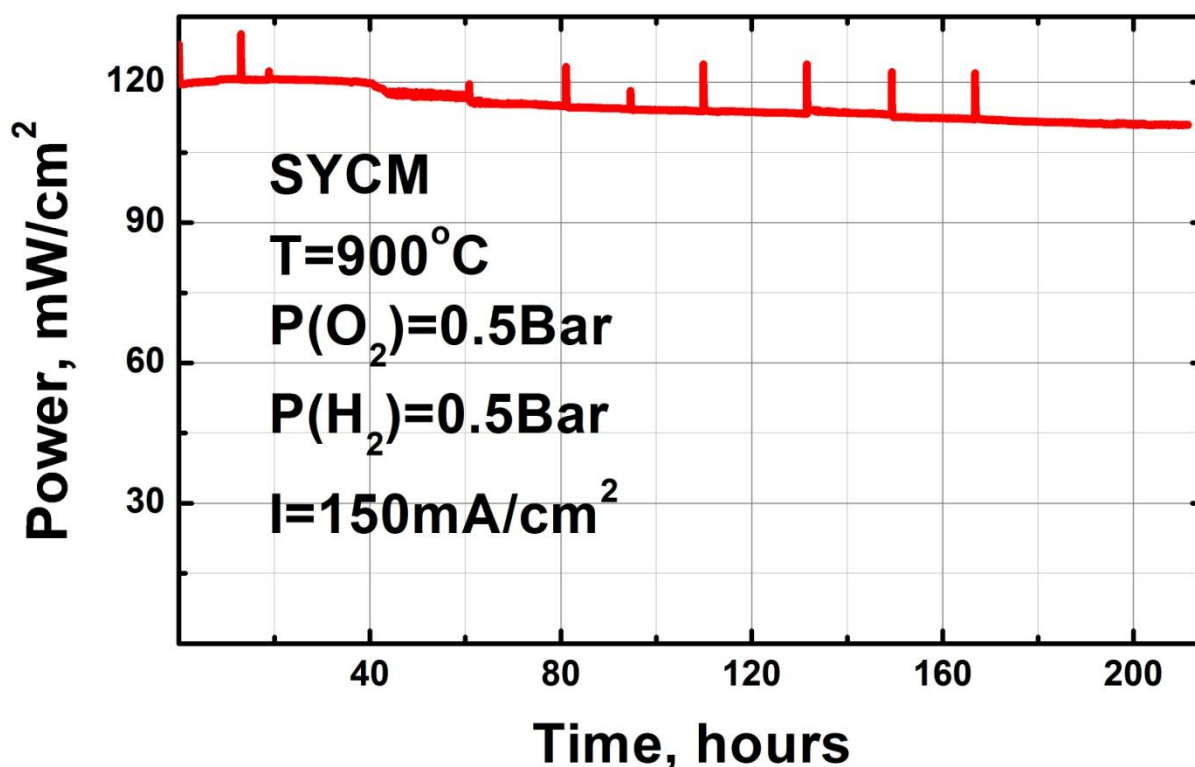


Рис. 5.2.7. Зависимость от времени полезной мощности, снимаемой с ТОТЭ с SYCM катодом во время ресурсных испытаний.

Для проверки причин возможной деградации примерно раз в сутки постоянная нагрузка отключалась (выбросы на рис. 5.2.7), и проводились измерения вольтамперных характеристик и импедансных спектров исследуемого образца. На рисунке 5.2.8 показан ряд последовательно измеренных вольтамперных характеристик (1 – перед ресурсными испытаниями, 2 – через 65 часов, 3 – через 130 часов и 4 – через 210 часов после начала ресурсных испытаний). Из рисунка видно, что общий вид вольтамперной зависимости не меняется: сохраняются оба участка характеристики (нелинейный при низких токах нагрузки и линейный при высоких), напряжение открытой цепи также остаётся высоким (~1.15 В). В то же время, наклон линейного участка ВАХ увеличивается, что свидетельствует об увеличении полного внутреннего сопротивления ТОТЭ. Вычисленные значения полного внутреннего сопротивления ТОТЭ для вольтамперных

зависимостей, измеренных в различные моменты ресурсных испытаний, приводятся в таблице 5.2.1. Стоит отметить, что на больших временах ресурсных испытаний вольтамперная зависимость становится менее гладкой, что, возможно, свидетельствует о деградации внутренних интерфейсов ТОТЭ и, как следствие, уменьшении эффективной площади элемента.

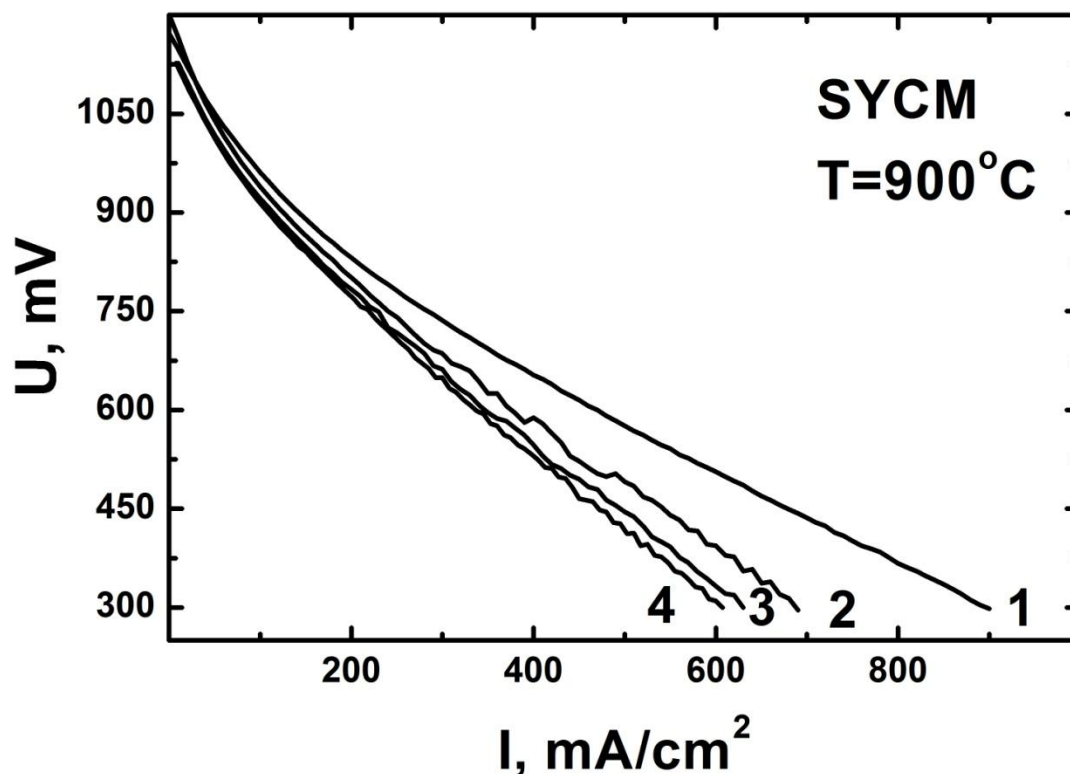


Рис. 5.2.8. Вольтамперные характеристики ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные в процессе ресурсных испытаний: 1 – перед ресурсными испытаниями, 2 – через 65 часов, 3 – через 130 часов, 4 – через 210 часов после начала ресурсных испытаний, соответственно.

Значение максимальной полезной мощности W_{\max} , снимаемой с ТОТЭ с SYCM катодом, также уменьшается во время ресурсных испытаний (рис. 5.2.9). Из рисунка видно, что к концу ресурсных испытаний (210 часов) максимальная полезная мощность уменьшается почти в 1.5 раза с 306 мВт/см^2 до 215 мВт/см^2 , что, тем не менее, больше, чем мощность, снимаемая в аналогичных условиях с ТОТЭ с LSM катодом (глава 3).

Таблица 5.2.1. Полное внутреннее сопротивление R_{Total} на линейном участке ВАХ и максимальная полезная мощность W_{max} в зависимости от длительности ресурсных испытаний.

	0 часов	65 часов	130 часов	210 часов
$R_{\text{Total}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	0.71	0.95	1.06	1.11
$W_{\text{max}}, \text{ мВт/см}^2$	306	246	223	215

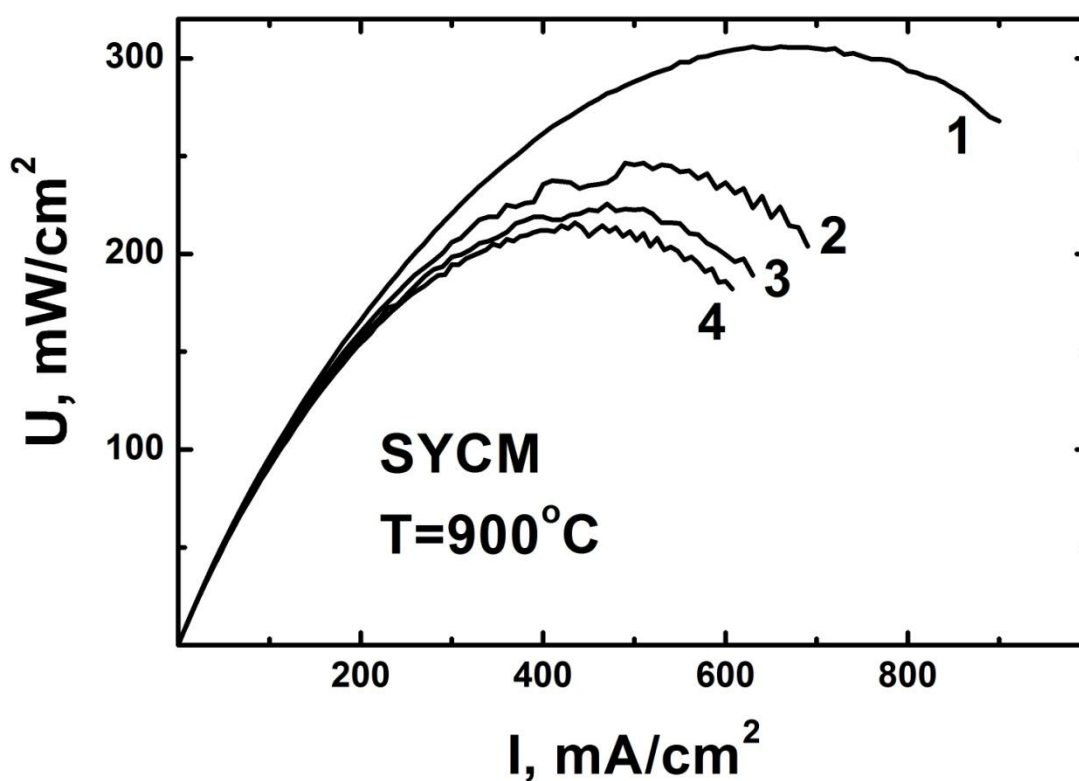


Рис. 5.2.9. Зависимости полезной мощности от тока нагрузки, снимаемой с ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные в процессе ресурсных испытаний: 1 – перед ресурсными испытаниями, 2 – через 65 часов, 3 – через 130 часов, 4 – через 210 часов после начала ресурсных испытаний, соответственно.

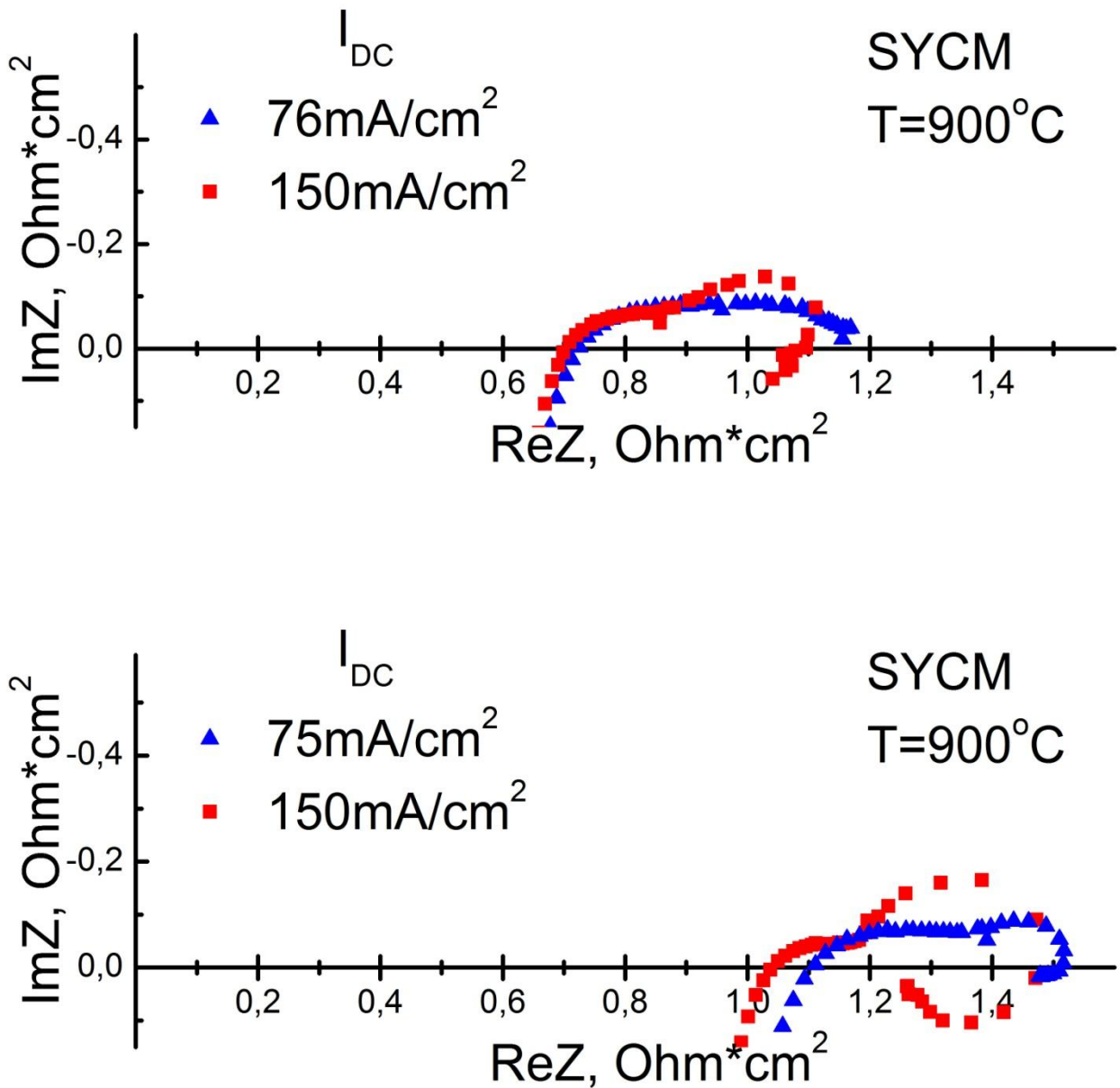


Рис. 5.2.10. Импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные при T=900°C перед ресурсными испытаниями – верхний график и сразу после – нижний график. На вставках показаны значения постоянной токовой нагрузки при измерении соответствующих импедансных спектров.

На рисунке 5.2.10 показаны импедансные спектры, измеренные до (сверху) и после (снизу) ресурсных испытаний. Из рисунка видно, что высокочастотная отсечка импедансного спектра смещается вправо и увеличивается в 1.5 раза, что свидетельствует о существенном увеличении

сопротивления анионной мембраны и может объясняться либо уменьшением эффективной площади ТОТЭ, то есть деградацией внутренних интерфейсов, либо химическим взаимодействием материалов ТОТЭ с образованием дополнительных слоёв слабо проводящих фаз, таких как SrZrO_3 . Однако, рентгеноструктурные и электронномикроскопические исследования образца ТОТЭ, прошедшего ресурсные испытания, не выявили наличия дополнительных фаз. Таким образом, наиболее вероятной причиной ухудшения характеристик ТОТЭ является деградация внутренних интерфейсов ТОТЭ, а именно, интерфейса «защитный подслоя – катод», поскольку стабильность остальных внутренних границ исследуемого ТОТЭ была проверена во время ресурсных испытаний ТОТЭ с LSM катодом (глава 3). Зависимость положения высокочастотной отсечки от тока постоянного смещения, при котором производится измерение импедансного спектра, также свидетельствует об ухудшении контакта на границе «защитный подслой – катод». Обращает внимание тот факт, что общая амплитуда интерфейсной части импедансного спектра за время ресурсных испытаний практически не изменяется, однако аномальная низкочастотная петля становится более выраженной и хорошо заметна уже при сравнительно невысоких токах нагрузки $I_{\text{load}}=75 \text{ mA/cm}^2$. Как будет показано в главе 6, появление аномальной низкочастотной петли однозначно связывается с нестационарным режимом протекания реакции смены вида носителя заряда на катоде ТОТЭ, а увеличение её амплитуды на импедансных спектрах после ресурсных испытаний говорит об уменьшении значения критического тока возникновения токовой неустойчивости, что опять же свидетельствует о деградации интерфейса «защитный подслой – катод».

Поскольку во время ресурсных испытаний циклирования исследуемого образца по температуре не проводилось, то разница КЛТР материалов катода и электролита не могла быть причиной такой существенной деградации. Из рисунка 5.2.7 видно, что за время ресурсных испытаний деградация проходила не равномерно, а с выраженными скачками в точках снятия нагрузки, то есть

когда образец подвергался существенным токовым нагрузкам во время импедансных и вольтамперных исследований. Можно сделать вывод, что наиболее вероятная причина деградации интерфейса «защитный подслоя – катод» – химическое расширение материала катода, связанное с потерей и приёмом решёточного кислорода при воздействии больших электрических перенапряжений.

Исследование модельных ТОТЭ с SYCM катодом с использованием методики встроенного потенциального электрода

Глава 4 была посвящена описанию разработанной нами методики встроенного потенциального электрода, позволяющей производить прямые измерения перенапряжения на катоде ТОТЭ. Также в главе 4 была показана применимость этой методики на примере ТОТЭ со стандартным LSM катодом. Особый интерес измерения со встроенным потенциальным электродом представляют при исследовании новых катодных материалов, поскольку дают прямую информацию о потерях на катодном электроде непосредственно в условиях работы ТОТЭ.

Для того чтобы определить вклад катодного электрода, изготовленного на основе нового катодного материала $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, в полное внутреннее сопротивление ТОТЭ, проводились исследования образцов ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом и SYCM катодом. Далее все результаты приводятся в сравнении с данными, полученными для ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом и стандартным LSM катодом.

На рис 5.2.11 приводится вольтамперная зависимость (красные круги) ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом и SYCM катодом. Для сравнения, на том же рисунке приведена аналогичная зависимость для ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом и LSM катодом (синие треугольники). Легко видеть, что общий вид зависимостей аналогичен получаемым с ТОТЭ без встроенного потенциального электрода (рис. 5.2.4), а максимальная снимаемая

мощность практически достигает 300 мВт/см^2 , как и для ТОТЭ без встроенного потенциального электрода (рис. 5.2.5). Полученный результат подтверждает вывод, сделанный ещё в главе 4 для ТОТЭ с LSM катодом, и свидетельствует о том, что приготовление встроенного потенциального электрода не оказывает заметного влияния на характеристики ТОТЭ.

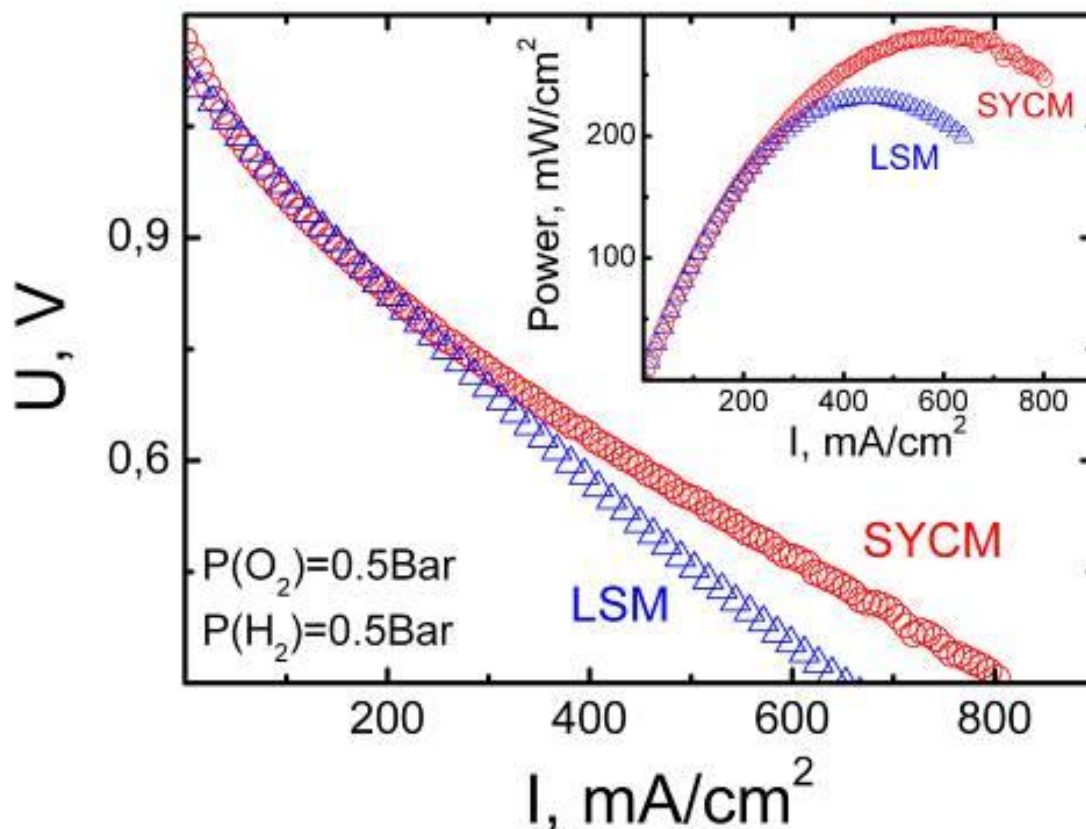


Рис. 5.2.11. Вольтамперные зависимости и мощностные характеристики (вставка) ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом с SYCM (красные круги) и LSM (синие треугольники) катодами, измеренные при 900°C .

Результат прямых измерений перенапряжения ($\eta(I_{\text{cell}})$) на катоде ТОТЭ, проделанных с помощью встроенного потенциального электрода, приводится на рисунке 5.2.12. Можно видеть, что для токов нагрузки, превышающих 75 mA/cm^2 , перенапряжение на LSM катоде больше, чем перенапряжение на SYCM катоде. С увеличением тока нагрузки разница растёт и уже при $I_{\text{cell}} = 250 \text{ mA/cm}^2$ падение потенциала на LSM катоде в 1.5 раза превышает падение потенциала

на SYCM катоде. Таким образом, измерения перенапряжения на катоде ТОТЭ с использованием методики встроенного потенциального электрода дают нам прямое подтверждение того факта, что улучшение характеристик ТОТЭ с SYCM катодом, по сравнению с ТОТЭ с LSM катодом, непосредственно связано с заменой катодного материала.

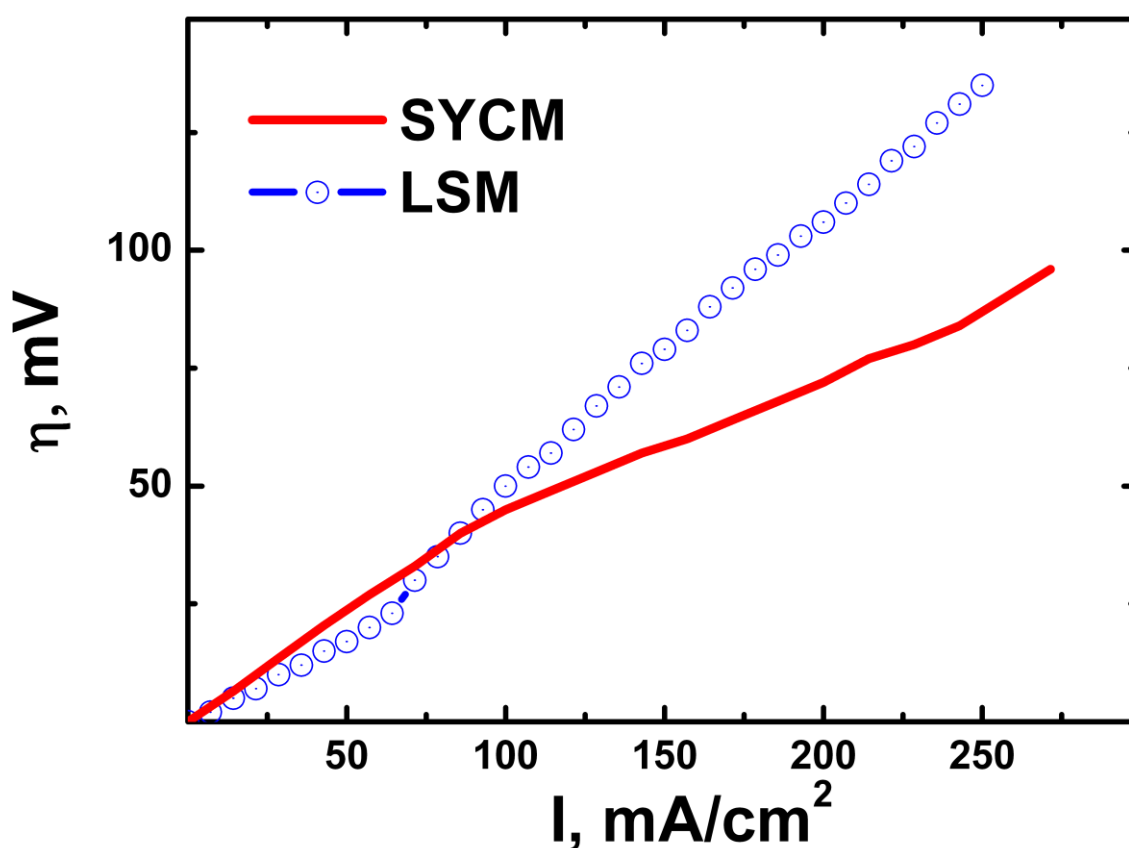


Рис. 5.2.12. Перенапряжение на катоде как функция тока нагрузки для ТОТЭ с SYCM (красная линия) и LSM (синие круги) катодами, измеренное при 900°C.

Также проводились измерения импедансных спектров ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом. На рисунке 5.2.13 показаны импедансные спектры (пустые символы) ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом с SYCM (сверху) и LSM (снизу) катодами, измеренные при постоянной токовой нагрузке, равной 143 мА/см² и 71 мА/см², соответственно.

Полученные импедансные спектры имеют форму характерную для электролит-поддерживающих ТОТЭ. Высокочастотная отсечка импеданса характеризует омические потери на перенос ионного тока в анионной мембране и позволяет получить оценочное значение сопротивления мембраны. Как легко видеть, данная величина составляет $\sim 0.7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для обоих типов исследуемых ТОТЭ. Более точное значение можно получить из результатов фитинга импедансных спектров.

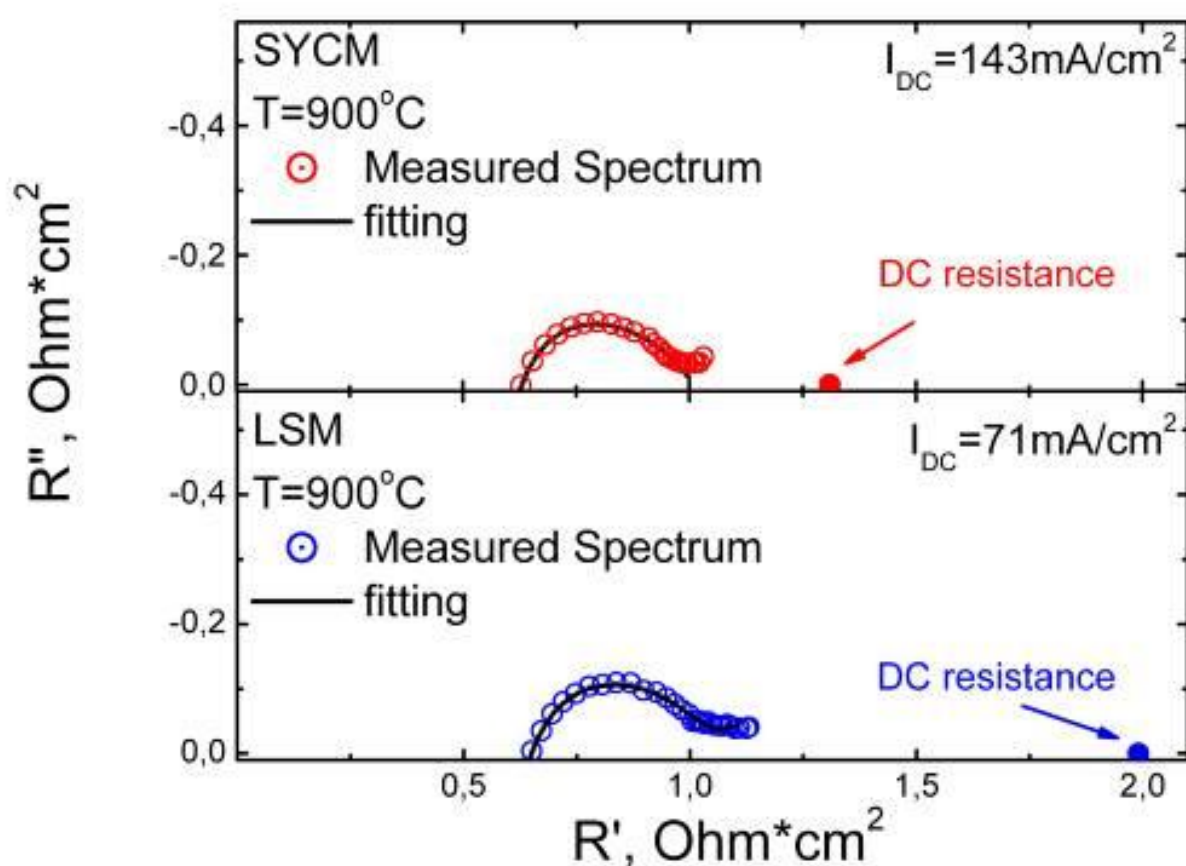


Рис. 5.2.13. Импедансные спектры (пустые символы) и результат их фитинга (черные кривые) ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом с SYCM (сверху) и LSM (снизу) катодами, а также полное внутреннее сопротивление ТОТЭ (закрашенные символы), получено дифференцирование соответствующей вольтамперной характеристики.

Низкочастотная часть приведённых импедансных спектров, характеризующая отклик электродов ТОТЭ, может быть описана

совокупностью пересекающихся полуокружностей. Обращает на себя внимание тот факт, что замена материала катода не приводит к серьёзному изменению в интерфейсной части импедансного спектра, из чего можно предположить, что отклик катодного электрода лежит ниже диапазона измеряемых частот (0.5 Гц – 1 МГц). Дополнительным подтверждением неполноты информации, предоставляемой импедансными измерениями, служит величина полного внутреннего сопротивления ТОТЭ (закрашенные символы на рис. 5.2.13), полученная дифференцированием соответствующих вольтамперных характеристик. Из рис. 5.2.13 видно, что значения полного внутреннего сопротивления, отвечающие измерениям на постоянном токе, лежат значительно правее низкочастотного конца импедансных спектров.

Обсчёт полученных импедансных спектров проводился в соответствии со следующей эквивалентной схемой $L_{wires}R_{ysz}(R_{a1}Q_{a1})(R_{a2}Q_{a2})$ в нотации Boukamp [77], где:

L_{wires} – индуктивность подводящих проводов;

R_{ysz} – омическое сопротивление анионной мембраны;

$(R_{a1}Q_{a1})$ и $(R_{a2}Q_{a2})$ – два RQ-контур, где R – сопротивление, а Q – элемент с постоянным сдвигом фазы, отвечающие электродным процессам, связанным с анодным электродом ТОТЭ.

Таблица 5.2.2. Результаты фитинга импедансных спектров ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом.

	$R_{YSZ},$ $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$	$R_{a1},$ $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$	$Q_{a1}, \text{F}/\text{cm}^2$	n_{a1}	$R_{a2}, \text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$
SYCM	0.49	0.49	$2.8\cdot 10^{-2}$	0.5	0.03
LSM	0.51	0.56	$2.6\cdot 10^{-2}$	0.49	0.15

Как видно из рис. 5.2.13, расчётные кривые (черные линии) хорошо ложатся на экспериментальные данные, что говорит о правильном выборе эквивалентной схемы. Значения элементов эквивалентной схемы, вычисленные при расчёте импедансных спектров, приводятся в таблице 5.2.2. Как и следовало ожидать, сопротивления анионной мембраны практически равны и составляют $\sim 0.5 \text{ Ом/см}^2$. Также стоит отметить близость расчётных значений параметров первого (RQ)-контура для ТОТЭ с SYCM и LSM катодами, что подтверждает предположение об анодной природе описываемых им процессов. Значения параметров второго (RQ)-контура малы, что приводит к большой ошибке при их фитинге и не позволяет однозначно судить о природе процессов, им описываемых.

Таким образом, измерения вольтамперных характеристик ТОТЭ дают нам информацию о потерях на исследуемом образце как целом, из импедансных измерений мы можем получить значение сопротивления анионной мембраны, а измерения со встроенным потенциальным электродом дают прямую информацию о перенапряжении на катоде ТОТЭ. Предполагая омический характер сопротивления YSZ мембраны, несложно разделить полное падение напряжения на исследуемом ТОТЭ на вклады от катода ($\Delta U_{\text{cathode}}$), анода (ΔU_{anode}) и электролита (ΔU_{YSZ}). Для этого воспользуемся формулами, приведенными в главе 4:

$$\Delta U_{\text{cathode}} = \eta(I_{\text{cell}}) \quad (8)$$

$$\Delta U_{\text{YSZ}} = I_{\text{cell}} \cdot R_{\text{YSZ}} \quad (9)$$

и

$$\Delta U_{\text{anode}} = U(0) - U_{\text{cell}}(I_{\text{cell}}) - \Delta U_{\text{YSZ}} - \Delta U_{\text{cathode}} \quad (10),$$

где I_{cell} – ток нагрузки, R_{YSZ} – сопротивление YSZ мембраны (таблица 5.2.2) а $U_{\text{cell}}(I_{\text{cell}})$ – напряжение на элементе как функция тока нагрузки. Результат такой процедуры приводится на рис. 5.2.14. Как можно видеть из рисунка, вычисленные зависимости падения напряжения на аноде ТОТЭ от тока нагрузки практически совпадают для обоих типов ячеек. Обращает на себя

внимание существенная нелинейность анодного перенапряжения при малых токах нагрузки. Из чего следует, что неоднократно наблюдаемая нелинейность вольтамперных характеристик ТОТЭ при малых токах нагрузки непосредственно связана с реакциями, протекающими на начальном участке ВАХ на Ni-керметном аноде. Из рис. 5.2.14 так же видно, что замена катодного материала приводит к существенному изменению только в зависимости перенапряжения на катоде ТОТЭ. Следовательно, улучшение характеристик ТОТЭ с SYCM катодом, по сравнению с характеристиками ТОТЭ с LSM катодом, связано только с заменой стандартного катодного материала LSM на новый перспективный SYCM.

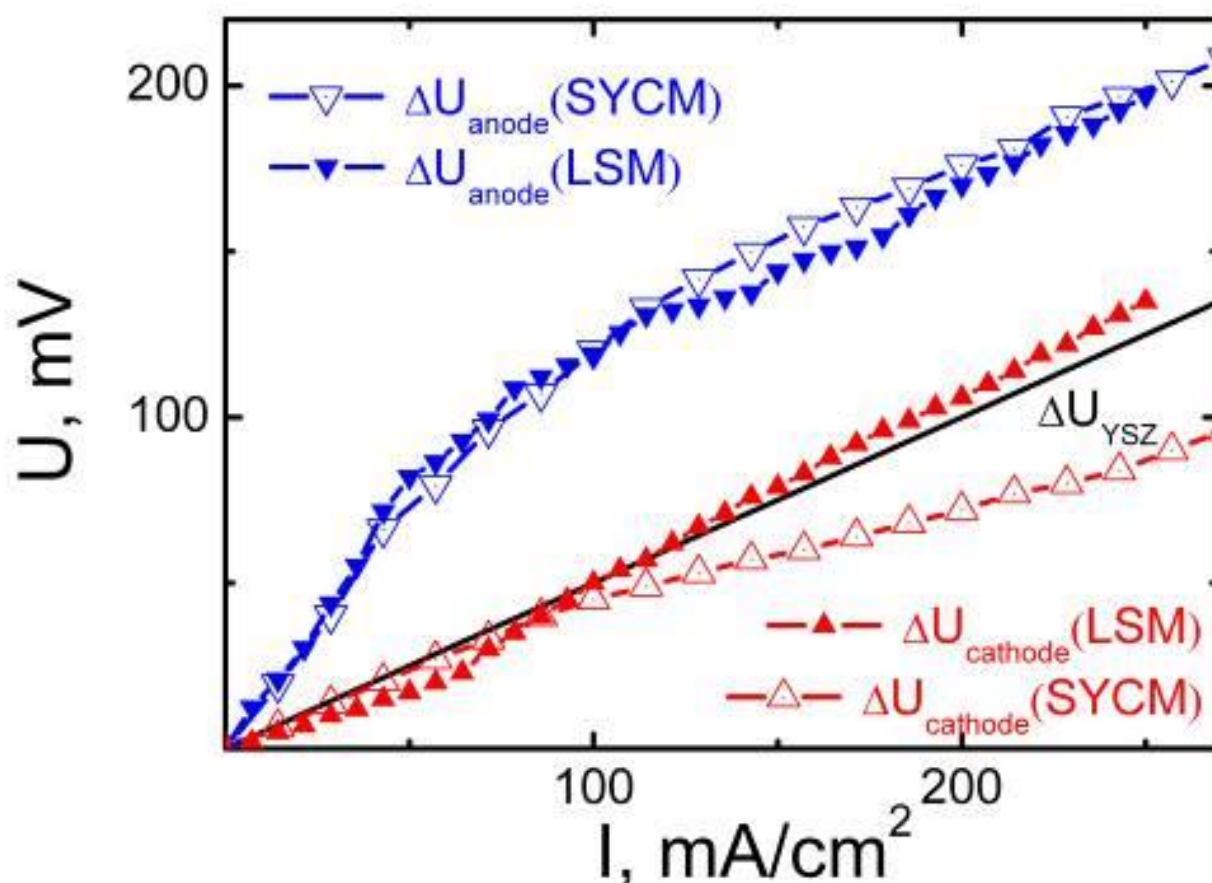


Рис. 5.2.14. Вклад в полное падение напряжения на элементе от катода (треугольники), анода (перевернутые треугольники) и электролита (чёрная кривая) для ТОТЭ с SYCM (пустые символы) и LSM (закрашенные символы) катодами.

Дифференцируя кривую катодного перенапряжения, можно получить зависимость катодного сопротивления как функцию тока нагрузки. На рис. 5.2.15 и рис. 5.2.16 приводятся зависимости полного внутреннего (R_{Total}) и катодного ($R_{Cathode}$) сопротивлений ТОТЭ с LSM и SYCM катодами от тока нагрузки, полученные дифференцированием соответствующих вольтамперных характеристик и кривых катодного перенапряжения. Вертикальными пунктирными прямыми на рис. 5.2.15 и рис. 5.2.16 отложены значения постоянного тока нагрузки, при которых проводились измерения импедансных спектров. Имеем $R_{Cathode}=0.61 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для ТОТЭ с LSM катодом при токе нагрузки $I_{load}=72 \text{ мА}/\text{см}^2$ и $R_{Cathode}=0.27 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для ТОТЭ с SYCM катодом при токе нагрузки $I_{load}=143 \text{ мА}/\text{см}^2$ (таблица 5.2.3).

С другой стороны, если следовать сделанному нами ранее предположению, что для импедансных спектров в измеряемом частотном диапазоне преобладает сигнал от электролитической мембраны и анодного электрода исследуемых ТОТЭ, а отклик от катодного электрода лежит в области более низких частот, несложно получить приближённое значение катодного сопротивления при токах нагрузки, при которых производилось измерение импедансных спектров. Тогда, очевидно:

$$R_{Cathode} = R_{Total} - R_{YSZ} - R_{Anode} \quad (11)$$

Значения сопротивления анионной мембраны (R_{YSZ}) и анода (R_{Anode}) возьмём из результатов фитинга импедансных спектров (таблица 5.2.2). Проведя вычисления, получим $R_{Cathode}=0.77 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для ТОТЭ с LSM катодом при токе нагрузки $I_{load}=72 \text{ мА}/\text{см}^2$ и $R_{Cathode}=0.3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для ТОТЭ с SYCM катодом при токе нагрузки $I_{load}=143 \text{ мА}/\text{см}^2$ (таблица 5.2.3).

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными, полученными из прямых измерений перенапряжения на катоде ТОТЭ.

Таблица 5.2.3. Данные по распределению сопротивлений в ТОТЭ с LSM и SYCM катодами.

	Cell resistance (I-U measurements)	YSZ electrolyte membrane (Impedance data)	NiO/ScSZ Anode (Impedanc e data)	Cathode (calculation)	Cathode (overpotential measurements)
LSM	1.99	0.51	0.71	0.77	0.61
SYCM	1.31	0.49	0.52	0.3	0.27

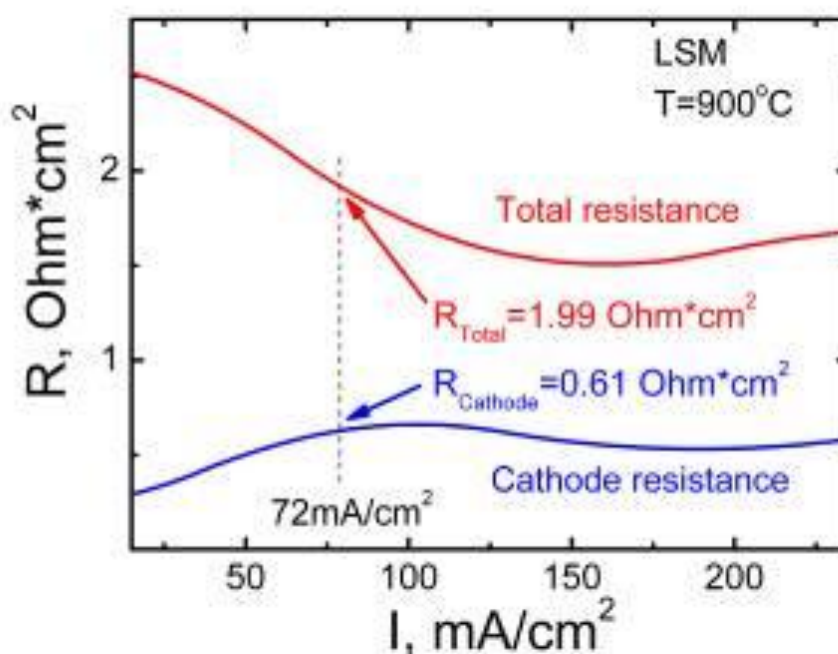


Рис. 5.2.15. Зависимости полного внутреннего (R_{Total}) и катодного ($R_{Cathode}$) сопротивлений ТОТЭ с LSM катодом от тока нагрузки, полученные дифференцированием ВАХ и катодного перенапряжения.

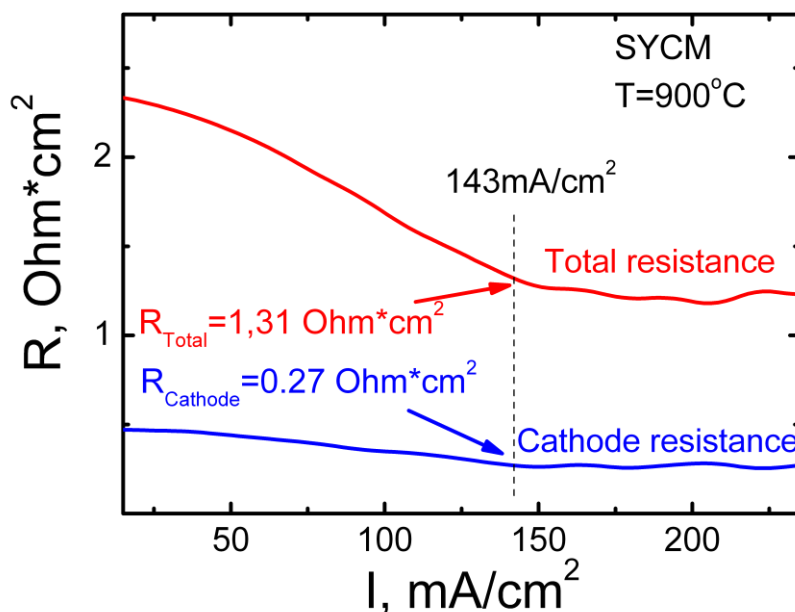


Рис. 5.2.16. Зависимости полного внутреннего (R_{Total}) и катодного (R_{Cathode}) сопротивлений ТОТЭ с SYCM катодом от тока нагрузки, полученные дифференцированием ВАХ и катодного перенапряжения.

Краткие выводы

Синтезирован и исследован новый иттрий-содержащий перовскит $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$. Показано, что новый SYCM оксид является перспективным катодным материалом для среднетемпературных ТОТЭ. Установлено, что $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ обладает высокой электропроводностью, достигающей значений $\sim 110 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при температуре 900°C . Модельные ТОТЭ с катодом на основе $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ продемонстрировали высокие мощностные характеристики ($\sim 300 \text{ мВт}/\text{см}^2$ при 900°C) даже для электролит-поддерживающих образцов с YSZ мембраной толщиной 500 мкм. Краткосрочные ресурсные испытания (до 200 часов) выявили некоторое ухудшение характеристик ТОТЭ, связанное, вероятно, с уменьшением геометрической площади контакта одного из интерфейсов ТОТЭ. Измерения со встроенным потенциальным электродом показали, что перенапряжение на SYCM катоде значительно меньше, чем на LSM катоде, а

улучшение характеристик ТОТЭ как целого связано исключительно с заменой катодного материала. Кроме того, было показано, что импедансные исследования, несмотря на достаточно широкий частотный диапазон, не дают полной информации о распределении внутренних сопротивлений в ТОТЭ. Вычисленные из совокупности импедансных измерений и вольтамперных характеристик значения катодного сопротивления ТОТЭ хорошо согласуются с данными прямых измерений перенапряжения на катоде ТОТЭ.

Глава 6. Токовая неустойчивость на катодах ТОТЭ

Материалы со смешанным ионно-электронным типом проводимости характеризуются наличием двух принципиально разных систем носителей заряда. Стоит отметить, что ионная и электронная подсистемы оказывают друг на друга сильное влияние, обусловленное требованием установления локального электрохимического равновесия. Поэтому перенос заряда в материалах, обладающих смешанным ионно-электронным типом проводимости, приводит к появлению специфических для таких систем явлений.

Действительно, во время исследований электрохимических характеристик ТОТЭ с катодами на основе нового катодного материала SYCM было замечено, что при токах нагрузки выше некоторого значения напряжение на исследуемом элементе показывает сильные отклонения от своего среднего значения. Подробное изучение данного явления показало, что рост отклонения измеряемого потенциала имеет чёткий порог возникновения по току нагрузки, отклонения носят периодический характер, а несущая частота отклонений измеряемого потенциала зависит от геометрических параметров системы. Было показано, что подобное поведение системы объясняется переходом к нестационарному режиму протекания тока на катоде ТОТЭ.

Для возникновения неустойчивости любого рода необходимо выполнение двух условий: наличие процессов, обеспечивающих обратную связь в исследуемой системе, и отсутствие термодинамического равновесия. Поскольку ТОТЭ в рабочих условиях является сильно неравновесной системой, первое условие выполняется автоматически. Проведём анализ процессов, протекающих в рабочих условиях на катоде ТОТЭ, что позволит обнаружить необходимые обратные связи, а также предложить возможный механизм перехода в нестационарный режим протекания тока на катоде ТОТЭ.

Реакция смены вида носителя заряда.

На рисунке 6.1 схематически показана катодная сторона ТОТЭ: границе раздела «электролит – катод» соответствует координата x_0 , а границе «катод – токовый коллектор» - $x_{c.c.}$.

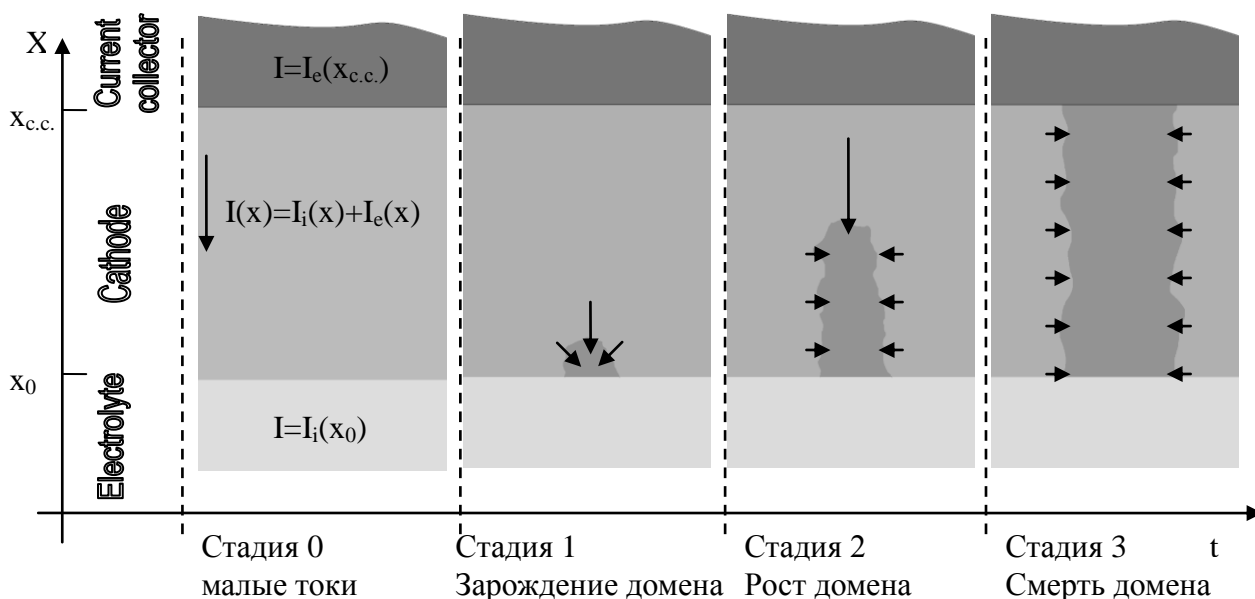


Рис 6.1. Схематическое изображение катода ТОТЭ и развития токовой неустойчивости на нём. Стадия 0 – малые токи нагрузки, катод полностью однороден. Стадия 1 – зарождение домена с пониженной стехиометрией по кислороду. Стадия 2 – рост домена. Стадия 3 – домен достигает токового коллектора.

Рассмотрим случай малых токов (стадия 0). В любой точке катода ТОТЭ полный электрический ток можно представить в виде суммы ионного (O^{2-}) и электронного (e^-) токов

$$\mathbf{I}(x) = \mathbf{I}_i(x) + \mathbf{I}_e(x) \quad (12),$$

где $\mathbf{I}(x)$ - полный ток через ячейку, $\mathbf{I}_e(x)$ - ток электронов, а $\mathbf{I}_i(x)$ - ионный (O^{2-}) ток. В нашем случае материал токового коллектора – металл (платина), обладающий исключительно электронной проводимостью, поэтому

для $x > x_{c.c.}$:

$$I_i(x)=0 \quad (13)$$

$$I(x)=I_e(x)=I_e(x_{c.c.})$$

То есть электрический ток переносится исключительно электронами. В то же время, электронная проводимость материала электролитической мембраны пренебрежимо мала по сравнению с ионной проводимостью, поэтому

для $x < x_0$:

$$I_e(x)=0 \quad (14)$$

$$I(x)=I_i(x)=I_i(x_0)$$

Таким образом, на границе «катод – токовый коллектор» ($x=x_{c.c.}$) из токового коллектора в материал катода инжектируются электроны, на границе «катод – электролит» ток исключительно ионный, следовательно, реакция смены вида носителя заряда (СВН реакция) проходит где-то в объёме катода ТОТЭ.

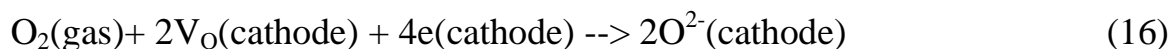
В случае если материал катода является плохим ионным проводником, так, для LSM $\sigma_i=4 \cdot 10^{-8}$ S/cm при 900°C и быстро снижается с понижением температуры [98], реакция диссоциации газообразного кислорода с образованием ионов O^{2-} протекает в узкой области трёхфазной границы «электролит – катод – газ».



Толщина такой области обычно не превышает 1-2 микрон [99] и, очевидно, сильно зависит от ионной проводимости катода. Поскольку длина трёхфазной границы для таких катодов мала, с увеличением тока нагрузки наблюдается резкий рост перенапряжения, выражающийся в сильной нелинейности ВАХ [69].

Если же ионная проводимость катодного материала сравнима с ионной проводимостью электролита, как в случае исследуемого нами нового катодного материала SYCM, можно предположить, что СВН реакция будет протекать на

двухфазной границе «катод – газ», и, следовательно, в ней может участвовать вся внутренняя поверхность катода.



При увеличении тока через ячейку с таким катодом, в реакции смены вида носителя заряда будут принимать участие всё более удалённые от границы «катод – электролит» области.

В случае если материал катода ТОТЭ дополнительно к высокой ионной и электронной проводимостям обладает широкой областью стабильности по стехиометрии кислорода, что было показано для исследуемого SYCM, СВН реакция может проходить прямо в объёме катода ТОТЭ. Такой процесс должен приводить к образованию областей с пониженной стехиометрией по кислороду.

Очевидно, что параметров, управляющих локальной стехиометрией кислорода в материале катода ТОТЭ, два: это локальное парциальное давление кислорода в газовой фазе, а также локальная напряженность электрического поля, создающая градиент концентрации анионов кислорода внутри материала.

Наиболее вероятным местом зарождения областей с пониженной стехиометрией по кислороду будет граница «электролит – катод», поскольку:

- во-первых, доля ионной составляющей $I_i(x)$ полного тока $I(x)$ в катоде растёт при приближении к электролиту, следовательно, увеличивается возмущение как кислородной, так и катионной подрешёток материала катода;

- во-вторых, граница «катод – электролит» является протяжённым двумерным дефектом, на котором естественно ожидать развития неоднородностей;

- в-третьих, в рабочих условиях ТОТЭ, в порах катодного электрода возникает градиент парциального давления газообразного кислорода с уменьшением в направлении от свободной поверхности катода к электролиту, а, как отмечалось ранее, понижение давления кислорода в приэлектролитной области способствует понижению стехиометрического кислорода в материале

катода.

Как было показано для SYCM, понижение стехиометрического кислорода приводит к росту полной проводимости материала. Очевидно, большую часть этого роста составляет увеличение электронной составляющей проводимости. Такое увеличение можно легко объяснить ростом числа носителей заряда (электронов), поскольку из требования электронейтральности среды, на каждый «потерянный» ион кислорода материал катода должен принять по 2 дополнительных электрона из внешней среды. В то же время, для области с пониженной стехиометрией по кислороду стоит ожидать также увеличения и кислородной проводимости, поскольку для ионопроводящих материалов характерен механизм проводимости по дефектам, а с понижением стехиометрии количество дефектов в структуре будет расти. Таким образом, области с пониженной стехиометрией по кислороду становятся более предпочтительными для транспорта как ионов, так и электронов.

Суммируя вышесказанное, можно предложить следующий механизм возникновения токовой неустойчивости в катодах ТОТЭ. С ростом тока через ячейку увеличивается напряженность электрического поля, и после некоторого её порогового значения $|\mathbf{E}(x)|=E_t$ в приэлектролитной области катода появляется область с пониженной стехиометрией кислорода (рис. 6.1. стадия 1). Ионная и электронная проводимости такой области выше, чем у остального катода, поэтому напряженность электрического поля в остальных точках катода незначительно понижается, а плотность тока в области с пониженной стехиометрией повышается. Таким образом, рождение домена с пониженной стехиометрией кислорода препятствует появлению других таких же доменов.

Ионную составляющую тока в катоде ТОТЭ можно представить как сумму потока ионов в электрическом поле $\mathbf{j}_m = u \cdot C \cdot \mathbf{E}$ и потока, связанного с наличием градиента концентрации ионов кислорода $\mathbf{j}_d = -D \cdot \text{grad}C$, так что:

$$\mathbf{I}_i(x)/2e = \mathbf{J}(x) = (\mathbf{j}_d(x) + \mathbf{j}_m(x)) = -D(x) \cdot \text{grad}C(x) + u(x) \cdot C(x) \cdot \mathbf{E}(x) \quad (17),$$

где $C(x)$ – концентрация ионов кислорода, $D(x)$ – коэффициент диффузии ионов кислорода в решётке катодного материала, $u(x)$ – подвижность ионов кислорода, $E(x)$ – напряженность электрического поля а e – заряд электрона. Будем считать что концентрация кислорода как в нормальной области, так и в области с пониженной стехиометрией, различны, но постоянны по области, тогда, если в катоде присутствует область с пониженной концентрацией кислорода, то на границе этой области перпендикулярно плоскости границы возникает градиент концентрации кислорода и связанный с ним поток ионов $j_d = -D \cdot \text{grad}C$. Теперь полный поток ионов можно представить в виде

$$\begin{aligned} I_i(x)/2e = J(x) &= -D(x) \cdot \text{grad}C(x) + u(x) \cdot C(x) \cdot E(x) = \\ &= u(x) \cdot C(x) \cdot (-D(x) \cdot \text{grad}C(x) / u(x) \cdot C(x) + E(x)) = \\ &= \sigma(x) / 2e (E(x) + \delta E(x)) \end{aligned} \quad (18),$$

где $\delta E(x) = -D(x) \cdot \text{grad}C(x) / u(x) \cdot C(x)$ – эффективное увеличение напряженности электрического поля, связанное с наличием градиента концентрации ионов кислорода на границе нормальной и обедненной областей. При этом очевидно, что обеднённый кислородом домен будет расширяться в направлениях, для которых выполняется неравенство $|E(x) + \delta E(x)| > E_t$, то есть преимущественно в направлении от электролита к токовому коллектору по линиям напряженности внешнего электрического поля (рис. 6.1, стадия 2).

Как отмечалось ранее, проводимость домена с пониженной стехиометрией по кислороду выше, чем у нормальной области, поэтому рост домена приводит к увеличению проводимости всего катода и, следовательно, пропорциональному уменьшению $E(x)$. Если толщина катода достаточно большая, то рост домена продолжится до тех пор, пока для любой точки его поверхности не станет верным неравенство

$$|E(x) + \delta E(x)| < E_t \quad (19)$$

В этом случае дальнейшее развитие токовой неустойчивости остановится, и система придет в равновесие. Если же домен достигнет границы «катод – токовый коллектор» раньше, чем выполнится условие для остановки его роста, то это приведёт к возрастанию напряженности электрического поля в остальных точках катода и, как следствие, рождению нового домена с пониженной стехиометрией по кислороду (рис. 6.1, стадия 3). Появившийся домен повторит путь развития своего предшественника.

Описанная модель позволяет прогнозировать некоторые особенности, которые должны наблюдаться при развитии явления токовой неустойчивости на катодах ТОТЭ.

- Пороговый по напряжённости внешнего электрического поля характер возникновения токовой неустойчивости. Также следует ожидать зависимости величины порога от давления кислорода в газовой фазе, т.е. увеличение давления кислорода в катодной камере должно приводить к росту порогового значения напряжённости внешнего электрического поля, при котором возникает токовая неустойчивость на катоде ТОТЭ.

- Колебания измеряемого потенциала должны обладать чёткой частотой, зависящей от толщины катода. Причём увеличение толщины должно приводить к уменьшению несущей частоты наблюдаемых осцилляций.

Наблюдение явления токовой неустойчивости

Перейдём к описанию экспериментальных наблюдений явления токовой неустойчивости на катоде ТОТЭ.

На рисунке 6.2. приводится вольтамперная характеристика (черные точки), полученная на образце с катодом на основе $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ при 900°C . Видно, что с увеличением тока нагрузки вольтамперная характеристика становится менее гладкой. Для наглядности красной линией на рисунке 6.2. показано сглаживание экспериментальной ВАХ. Вычитая сглаживающую кривую из экспериментальных данных, мы получим зависимость отклонения измеряемого напряжения от сглаженных значений как функцию тока через

ячейку. Результат такой процедуры приводится на рисунке 6.3. Из графика видно, что отклонение экспериментальных данных от сглаживающей кривой начинает резко расти только после определенного значения тока нагрузки. Точное значение порогового тока из рисунка 6.3. определить сложно, поскольку вольтамперная характеристика измеряется в динамическом режиме со скоростью развёртки 100 мА/с. Стоит отметить, что наблюдаемое отклонение носит периодический характер, но точное определение значения несущей частоты также затруднено из-за динамического характера измерений ВАХ. Поэтому для более детального изучения явления токовой неустойчивости в ТОТЭ измерения производились в гальваностатическом режиме.

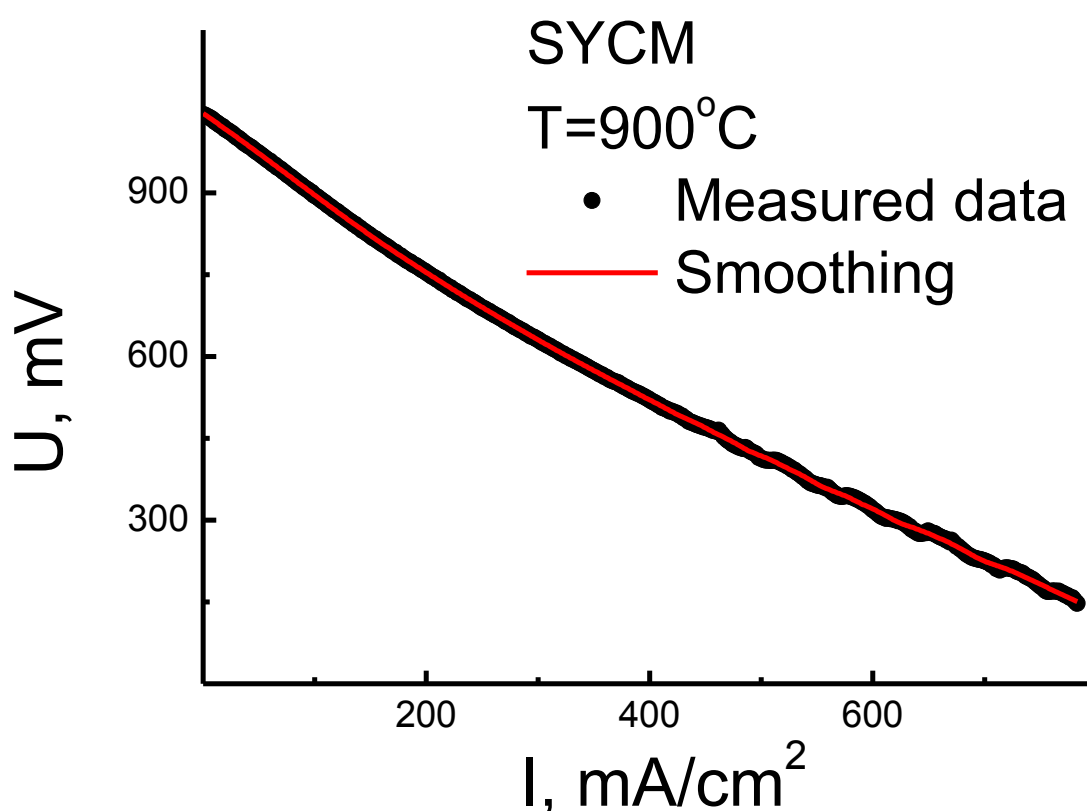


Рис. 6.2. Вольтамперная кривая (черные точки) и сглаживание экспериментальных данных (красная линия) для модельного ТОТЭ с катодом на основе $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$, полученные при 900°C.

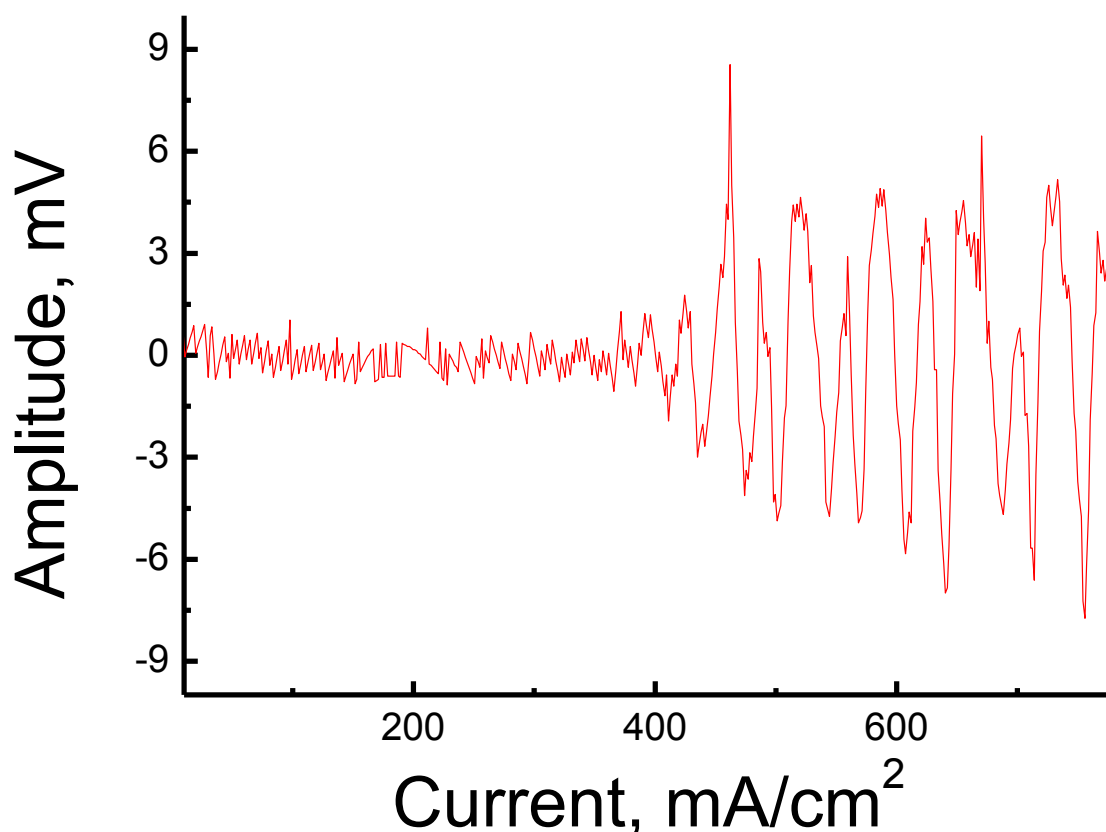


Рис. 6.3. Отклонение экспериментально измеренной ВАХ от сглаженных значений в зависимости от тока через ячейку.

Порог возникновения и несущая частота осцилляций потенциала

На рисунке 6.4. приводится ряд зависимостей снимаемого с ТОТЭ напряжения от времени (правые графики), измеренных в гальваностатическом режиме при различных токах нагрузки, по возрастанию сверху вниз: 50 mA/cm^2 , 150 mA/cm^2 , 212.5 mA/cm^2 , 225 mA/cm^2 , 250 mA/cm^2 и 275 mA/cm^2 . Из рисунка видно, что при малых токах нагрузки $I_{\text{load}}=50 \text{ mA/cm}^2$, 150 mA/cm^2 , 212.5 mA/cm^2 отклонение измеряемого сигнала от средних значений мало, от тока нагрузки не зависит и составляет менее 0.1 mV . Но уже при нагрузке в $I_{\text{load}}=225 \text{ mA/cm}^2$ шум начинает существенно расти, при $I_{\text{load}}=250 \text{ mA/cm}^2$ приобретает визуально заметный периодический характер, а при $I_{\text{load}}=275 \text{ mA/cm}^2$ его амплитуда уже превышает 2 mV , то есть возрастает более чем на порядок. Таким образом, мы наблюдаем пороговое возникновение периодических колебаний напряжения,

снимаемого с ТОТЭ. Порог довольно резкий и для данных условий составляет $I_t \sim 220 \text{ мА/см}^2$.

Также исследовались спектральные характеристики измеряемых сигналов. На рисунке 5.4. слева от измеренных зависимостей напряжения приводятся соответствующие им Фурье-спектры. Из рисунка видно, что для токовых нагрузок ниже порогового значения I_t спектр сигнала, как и ожидалось, практически белый. Редкие нерегулярные пики малой интенсивности объясняются недостаточной статистикой и скачком сигнала на концах измеряемого временного интервала. При переходе через пороговое значение тока нагрузки $I_t > 220 \text{ мА/см}^2$ характер спектра сигнала существенно изменяется: появляется ярко выраженный пик, отвечающий колебаниям на частоте $f_0 \sim 6 \text{ Гц}$, назовём её несущей частотой осцилляций напряжения ТОТЭ. Дальнейшее увеличение тока нагрузки приводит к росту пика на несущей частоте, появлению ряда гармоник а также субгармоник с частотой $f = f_0/2, f_0/4$ (нижний спектр на рисунке 6.4.; $I_{\text{load}} = 275 \text{ мА/см}^2$). Пик в спектре на частоте $f = f_0/2$ свидетельствует о появлении колебаний с периодом, удвоенным относительно периода основных колебаний, что проявляется в чередовании колебаний малой и большой интенсивностей в исходном сигнале (нижний график рисунка 6.4.; $I_{\text{load}} = 275 \text{ мА/см}^2$). К вопросу удвоения периода колебаний мы вернемся ниже. Сейчас же отметим, что наблюдаемый резко выраженный порог I_t возникновения осцилляций потенциала, снимаемого с ТОТЭ, хорошо согласуется с предложенной моделью и соответствует пороговому значению напряжённости электрического поля E_t , при котором начинается зарождение домена с пониженной стехиометрией по кислороду.

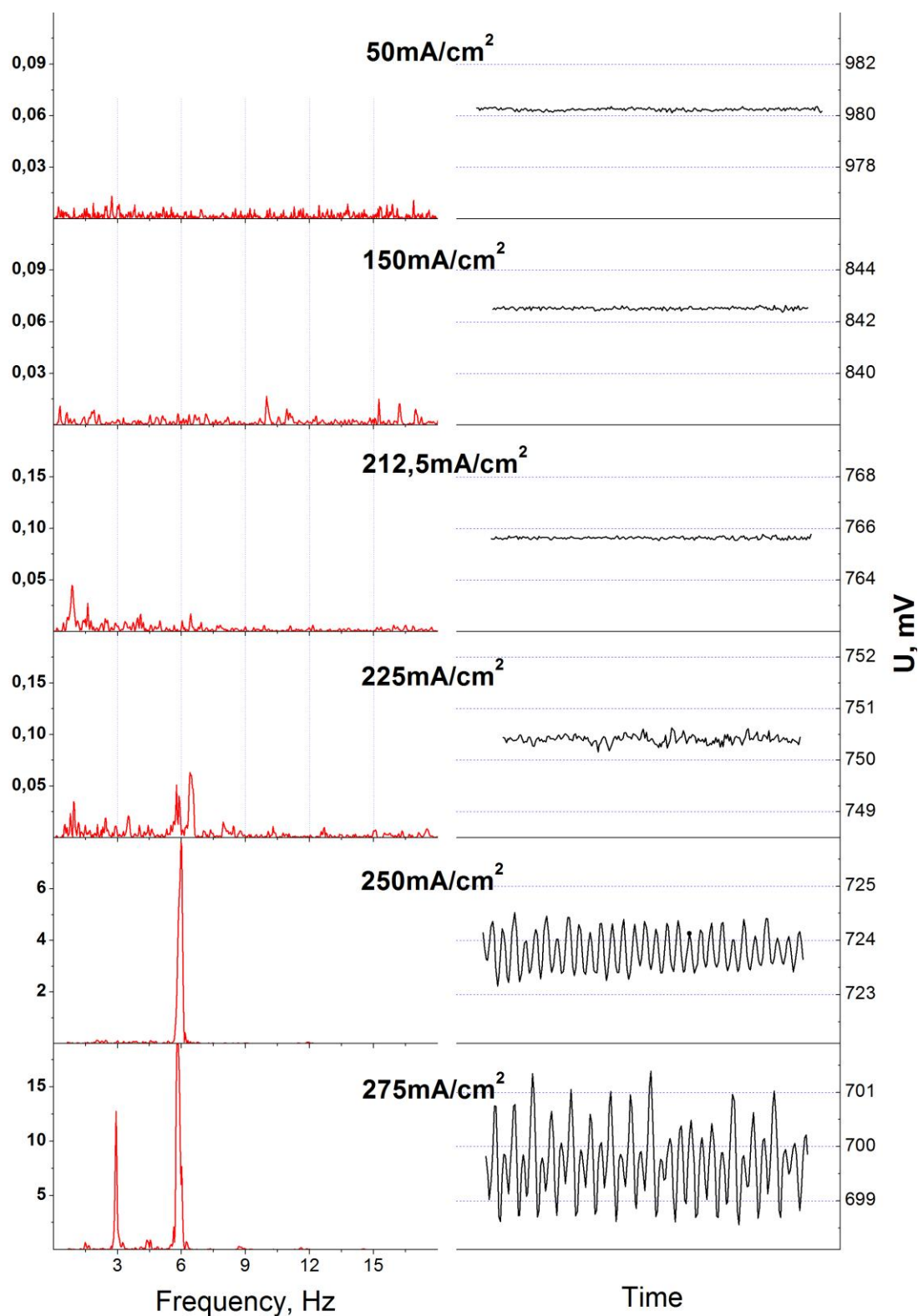


Рис. 6.4. Зависимость напряжения на топливном элементе с SYCM катодом от времени (справа) и соответствующие Фурье-спектры измеренного сигнала (слева), полученные при различных значениях тока нагрузки, сверху вниз: 50 мА/см², 150 мА/см², 212.5 мА/см², 225 мА/см², 250 мА/см², и 275 мА/см².

Также из предложенной модели развития токовой неустойчивости следует и наличие фиксированной частоты наблюдаемых осцилляций. Домен растёт от электролита к токовому коллектору, скорость роста зависит от свойств катодного материала (коэффициента диффузии кислорода). Поэтому при фиксированной по всей плоскости элемента толщине катода время жизни отдельного домена не будет зависеть от его положения, а период наблюдаемых осцилляций потенциала соответствует времени жизни единичного домена.

Как отмечалось ранее, из предложенной модели также должна следовать зависимость несущей частоты колебаний от толщины катода. Действительно, такая зависимость наблюдается. На рисунке 6.5. приводятся спектры сигналов, полученных на ТОТЭ с различной толщиной катода: $h \approx 0.5 \mu$, $h \approx 6 \mu$ и $h \approx 23 \mu$. В соответствии с моделью, увеличение толщины катода приводит к увеличению времени жизни отдельного домена, а, следовательно, к уменьшению несущей частоты осцилляций f_0 . Из рисунка 6.5. видно, что несущая частота осцилляций потенциала зависит обратно от толщины катода, что согласуется с предсказанием модели. Стоит отметить, что зависимость периода осцилляций от толщины катода близка к квадратичной, что подтверждает диффузный характер роста домена. Для уточнения связи толщины катодного слоя и величины несущей частоты осцилляций потенциала требуются более детальные исследования.

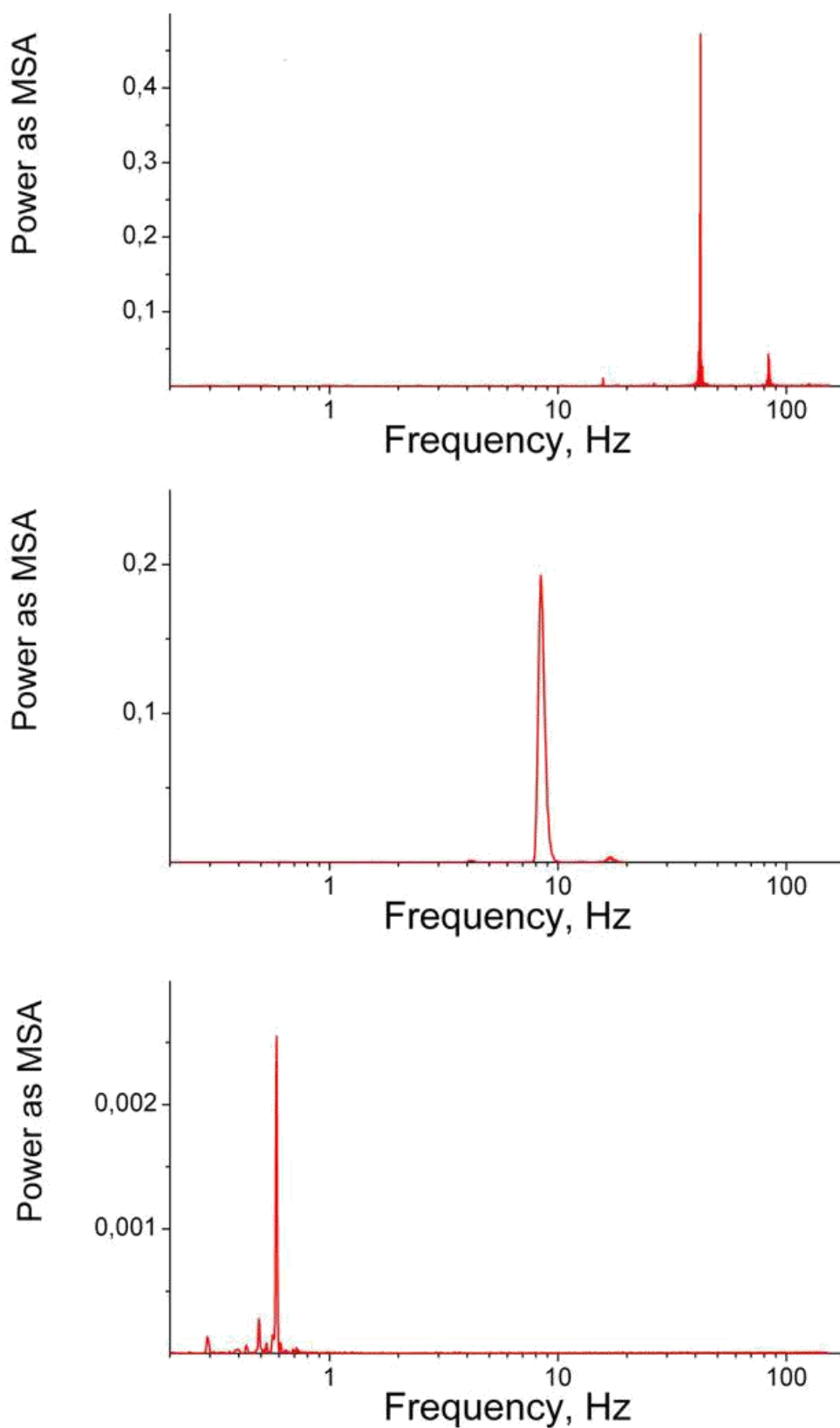


Рис. 6.5. Спектры сигналов, полученных на ТОТЭ с различной толщиной катода: $h \approx 0.5 \mu$ верхний спектр, $h \approx 6 \mu$ средний спектр, $h \approx 23 \mu$ нижний спектр.

Влияние давления кислорода

Также проводились исследования влияния парциального давления кислорода в катодной камере ТОТЭ на величину порога возникновения токовой неустойчивости. На рисунке 6.6. показаны спектры сигналов, полученных на образце ТОТЭ с SYCM катодом ($h \approx 23 \mu$) при различных давлениях кислорода. Видно, что при давлении кислорода близком к одной атмосфере спектр сигнала остаётся белым даже при токе нагрузки $I_{\text{load}} = 525 \text{ mA/cm}^2$, в то время как при более низком давлении кислорода ($P(\text{O}_2) = 0,35 \text{ бар}$) уже при нагрузке в $I_{\text{load}} = 300 \text{ mA/cm}^2$ в спектре сигнала присутствует ярко выраженный пик, свидетельствующий о появлении устойчивых колебаний потенциала ТОТЭ. Такой результат представляется естественным. В предложенной модели мы показали, что возникновение домена с пониженной стехиометрией по кислороду напрямую зависит от локального парциального давления кислорода в газе. Повышение давления кислорода ведёт к увеличению пороговой напряжённости электрического поля E_t , необходимой для зарождения домена, а вместе с ней, и величины порогового тока I_t , что мы и наблюдаем.

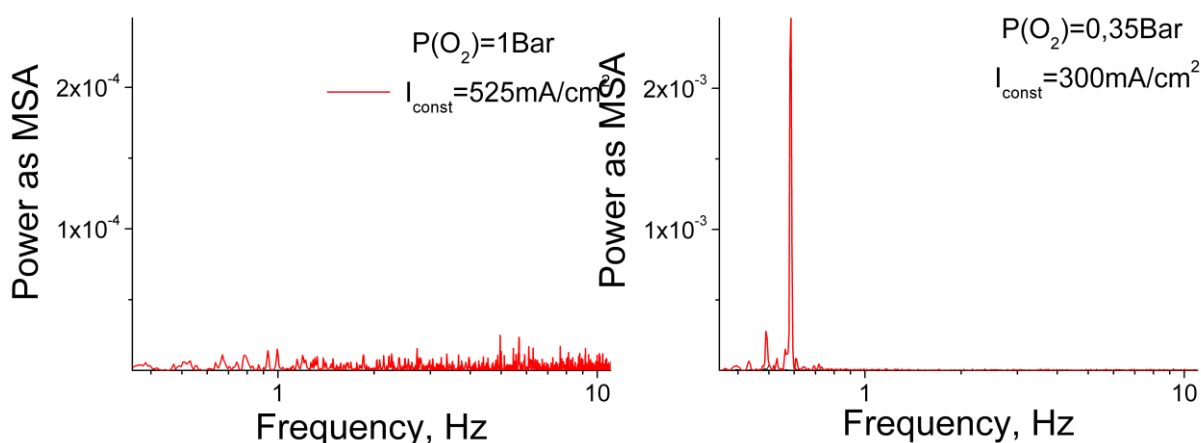


Рис. 6.6. Спектры сигнала ТОТЭ с SYCM катодом, полученные при различных парциальных давлениях кислорода и токах нагрузки: слева – $I_{\text{load}} = 525 \text{ mA/cm}^2$ и $P(\text{O}_2) = 1 \text{ бар}$, справа – $I_{\text{load}} = 500 \text{ mA/cm}^2$ и $P(\text{O}_2) = 0,35 \text{ бар}$.

Импедансные исследования

Кроме гальваностатических исследований для изучения явления токовой неустойчивости также проводились импедансные измерения. На рисунке 6.7. показаны сигнал и соответствующий ему спектр, измеренные при токах нагрузки ниже (A, C) и выше (B, D) порогового значения тока нагрузки I_t . Наблюдается знакомая нам картина: ниже порога возникновения осцилляций потенциала ТОТЭ амплитуда сигнала мала, а спектр его белый; выше порога – амплитуда резко возрастает, в спектре же наблюдаются ярко выраженные пики, кратные $f_0=4.15$ Гц.

Импедансные спектры исследуемого образца, полученные при тех же токах постоянной нагрузки, приводятся в нижней части рисунка 6.7. (E). Измеренный при малых токах нагрузки импедансный спектр (открытые треугольники) имеет вид характерный для твёрдооксидных топливных элементов. Высокочастотная отсечка соответствует омическому сопротивлению электролита. Интерфейсная часть (низкие частоты) характеризует импедансный отклик электродов ТОТЭ и представляет собой ряд сильно перекрывающихся полуокружностей. При приложении тока постоянного смещения выше порогового значения I_t (открытые круги) в интерфейсной части спектра появляется аномально большая низкочастотная петля. Наиболее простой эквивалентной электрической схемой, описывающей такую петлю, является обыкновенный LC-контур с потерями, поэтому фитинг импедансного спектра производился в соответствии с эквивалентной схемой, представленной на рисунке 6.8., где буквами L, R, Q и C обозначены индуктивность, сопротивление, элемент с постоянным сдвигом фазы и ёмкость, соответственно. В соответствии со схемой: L_1 и R_1 - индуктивность подводящих проводов и омическое сопротивление электролита, контур (R_2Q) описывает среднечастотную область импедансного спектра, а аномальную низкочастотную импедансную петлю описывает LC-контур с потерями, состоящий из C_1 , L_2 и R_4 , шунтированный сопротивлением R_3 . Результат фитинга показан на рисунке 6.7. (E) красной кривой. Как видно из рисунка, расчетная кривая хорошо

описывает экспериментальные данные, что свидетельствует о разумности выбранной нами эквивалентной схемы.

Легко объяснить физический смысл эквивалентной схемы, предложенной для фитинга низкочастотной индуктивной петли. Эту схему можно представить как параллельное включение обычного (RQ)-контура, отвечающего транспорту заряда в нормальной фазе, и LC-контура, связанного с появлением дополнительного канала транспорта заряда через систему сменяющих друг друга доменов с пониженной стехиометрией по кислороду. Важно отметить, что собственная частота рассчитанного LC-контура

$$f_{\text{мп}} = \frac{1}{2\pi LC}$$

находится в хорошем согласии со значением $f_0=4.15$ Гц, полученным ранее из спектра гальваностатических измерений.

Таким образом, переход к нестационарному режиму протекания тока на катоде ТОТЭ сопровождается появлением аномально большой низкочастотной петли в импедансном спектре исследуемого образца, а описывающая её эквивалентная электрическая схема говорит о наличии двух взаимодействующих каналов переноса заряда на катоде ТОТЭ, что соответствует предложенной нами модели.

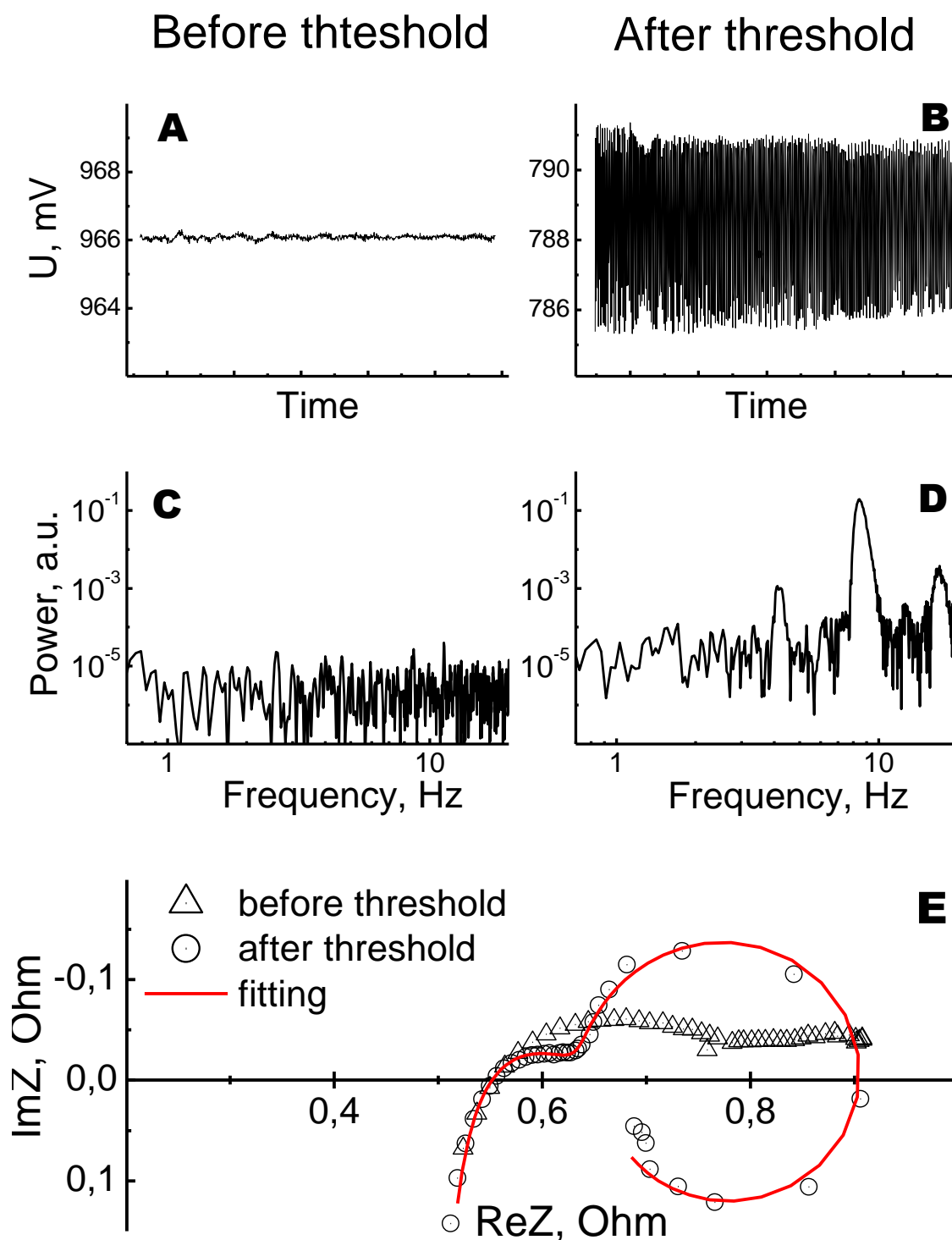


Рис. 6.7. Сигнал и соответствующий ему спектр, полученные на образце с SYCM катодом при токе нагрузки ниже (A, C) и выше (B, D) порогового значения I_t , а также импедансные спектры образца, соответствующие этим значениям тока нагрузки (E).

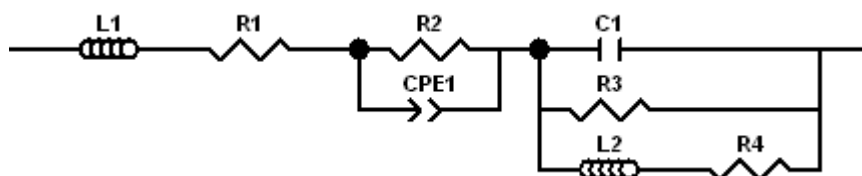


Рис. 6.8. Эквивалентная схема, применявшаяся для фитинга импедансного спектра с низкочастотной индуктивной петлёй. L, R, Q и C обозначают индуктивность, сопротивление, элемент с постоянным сдвигом фазы и ёмкость, соответственно

Удвоение периода осцилляций

Вернёмся к вопросу удвоения периода колебаний потенциала ТОТЭ. На рисунке 6.9. представлены спектры сигнала для различных значений тока нагрузки: $I_{\text{load}}=250 \text{ мА/см}^2$, $I_{\text{load}}=262.5 \text{ мА/см}^2$ и $I_{\text{load}}=275 \text{ мА/см}^2$.

Поскольку $I_{\text{load}}=250 \text{ мА/см}^2$ незначительно превышает значение порогового тока для данного образца $I_t \sim 220 \text{ мА/см}^2$, верхний спектр отражает картину начальной стадии токовой неустойчивости, когда наблюдаются устойчивые осцилляции потенциала ТОТЭ на основной частоте $f_0 \sim 6 \text{ Гц}$. Как обсуждалось ранее, дальнейшее увеличение тока ($I_{\text{load}}=262.5 \text{ мА/см}^2$, средний спектр на рисунке 6.9) приводит к появлению не только гармоник основной частоты ($f=n \cdot f_0$), что характерно для осциллирующих систем, но также колебаний с удвоенным относительно основной частоты периодом $f_1=f_0/2$. При ещё более высоких токах нагрузки ($I_{\text{load}}=275 \text{ мА/см}^2$, нижний спектр на рисунке 6.9) появляются колебания с частотой $f_2=f_1/2=f_0/4$, то есть процесс удвоения периода колебаний продолжается. Таким образом, мы можем предположить, что увеличение тока нагрузки будет приводить к появлению дополнительных линий в спектре колебаний потенциала на частотах с общей формулой $f_n=f_0/2^n$. В качестве возможного механизма удвоения периода осцилляций потенциала можно предложить процесс зарождения новых доменов внутри уже существующих.

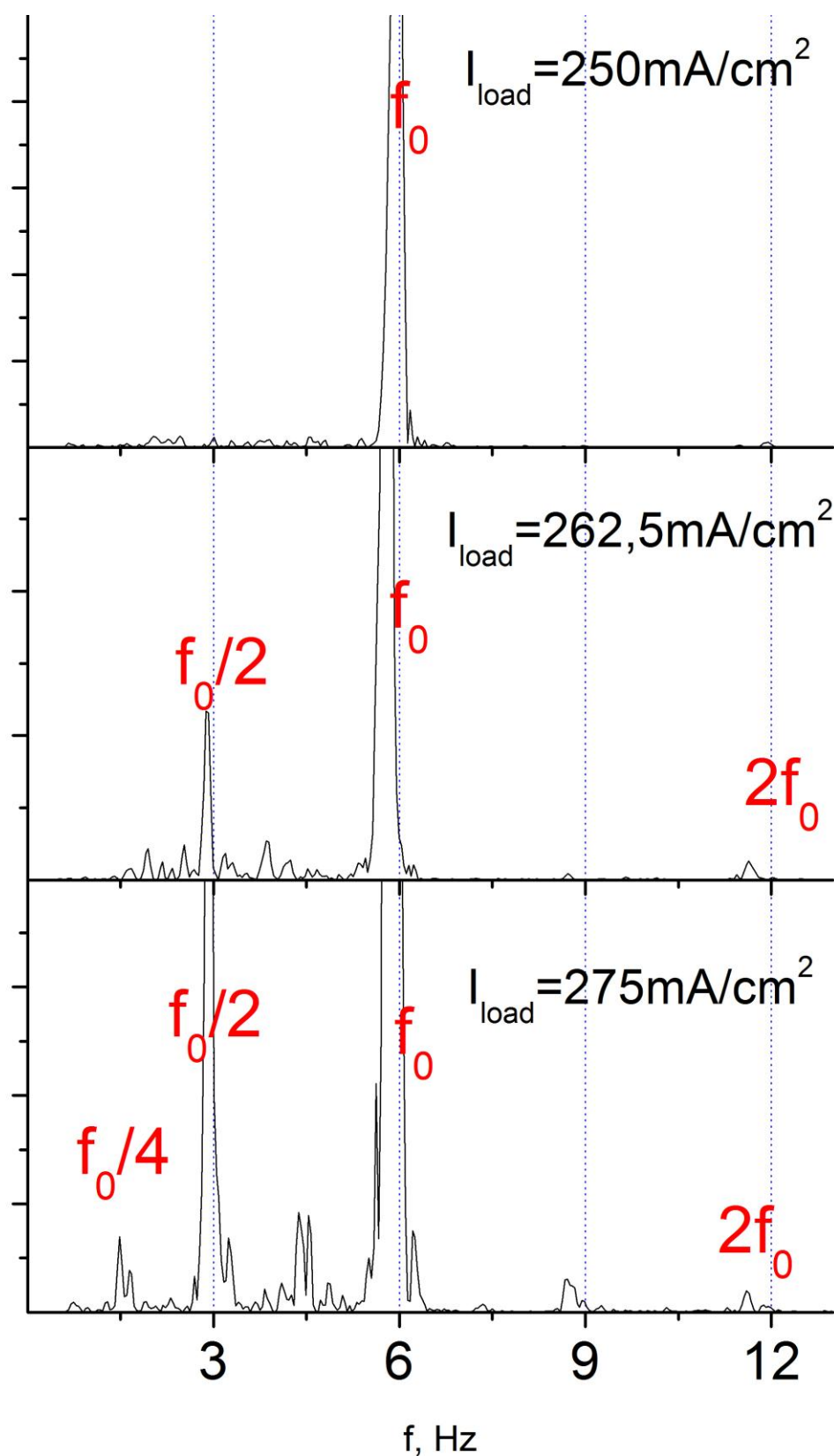


Рис. 6.9. Спектры сигналов, полученных при различных токах нагрузки, сверху вниз: $I_{\text{load}}=250 \text{ mA/cm}^2$, $I_{\text{load}}=262.5 \text{ mA/cm}^2$ и $I_{\text{load}}=275 \text{ mA/cm}^2$.

Краткие выводы

На образцах модельных ТОТЭ с катодами на основе нового катодного материала SYCM нами впервые наблюдалось явление токовой неустойчивости. Появление осцилляций потенциала имеет резкий порог, чувствительный к парциальному давлению кислорода в катодной камере. Потенциал осциллирует на чётко выраженной частоте, зависящей от толщины катода. В импедансном спектре образца явление токовой неустойчивости сопровождается появлением аномальной низкочастотной индуктивной петли, которую можно описать LC-контуром с потерями. Собственная частота такого LC-контура соответствует частоте осцилляций потенциала при гальваностатических измерениях. Увеличение тока нагрузки приводит к появлению не только гармоник основной частоты осцилляций $f_k=f_0 \cdot 2^k$, но так же колебаний на частотах с общей формулой $f_n=f_0/2^n$. Важно отметить, что основные результаты наблюдения явления токовой неустойчивости хорошо согласуются с предложенной нами моделью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Отработана методика создания модельных образцов ТОТЭ планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции. Изготовленные ТОТЭ с катодом на основе широко используемого LSM показали стабильные во времени характеристики. Максимальная снимаемая мощность составила более 200 mW/cm^2 .

2. Предложена и апробирована новая методика исследования распределения потенциала в ТОТЭ непосредственно во время работы элемента. Показано, что изготовление «встроенного» потенциального электрода не вносит существенных возмущений в работу ТОТЭ. Метод «встроенного» потенциального электрода позволяет проводить прямые измерения перенапряжения на катоде ТОТЭ.

3. Исследованы теплофизические и транспортные свойства соединений семейства Ва-Вi-О. Впервые измерена анизотропия проводимости данных соединений.

4. Синтезирован и исследован новый иттрий-содержащий перовскит $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$. Показано, что новый SYCM оксид является перспективным катодным материалом для среднетемпературных ТОТЭ. Установлено, что $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ обладает высокой электропроводностью, достигающей значений $\sim 110 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при температуре 900°C . Модельные ТОТЭ с катодом на основе $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ продемонстрировали высокие мощностные характеристики ($\sim 300 \text{ мВт/см}^2$ при 900°C). Краткосрочные ресурсные испытания (до 200 часов) выявили некоторое ухудшение характеристик ТОТЭ, связанное, вероятно, с уменьшением геометрической площади контакта одного из интерфейсов ТОТЭ. Измерения со встроенным потенциальным электродом показали, что перенапряжение на SYCM катоде значительно меньше, чем на LSM катоде, а улучшение характеристик ТОТЭ как целого связано исключительно с заменой катодного

материала.

5. На образцах модельных ТОТЭ с катодами на основе нового катодного материала SYCM впервые наблюдалось явление токовой неустойчивости. Появление осцилляций потенциала имеет резкий порог, чувствительный к парциальному давлению кислорода в катодной камере. Потенциал осциллирует на чётко выраженной частоте, зависящей от толщины катода. В импедансном спектре образца явление токовой неустойчивости сопровождается появлением аномальной низкочастотной индуктивной петли, которую можно описать LC-контуром с потерями. Собственная частота такого LC-контура соответствует частоте осцилляций потенциала при гальваностатических измерениях. Увеличение тока нагрузки приводит к появлению не только гармоник основной частоты осцилляций $f_k=f_0 \cdot 2^k$, но также колебаний на частотах с общей формулой $f_n=f_0/2^n$. Важно отметить, что основные результаты наблюдения явления токовой неустойчивости хорошо согласуются с предложенной нами моделью.

8. Список литературы.

1. Comas Haynes, Clarifying reversible efficiency misconceptions of high temperature fuel cells in relation to reversible heat engines//Journal of Power Sources, - 2001. - v. 92. - pp. 199-203.
2. Schoenbein C.F., On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances/ Schoenbein C.F.//Phil. Mag.(III) - 1839. - v. 14. - i. 85. - pp. 43-45.
3. Grove W.R., On voltaic series and the combination of gases by platinum/ Grove W.R.// Phil. Mag. (III) - 1839 - v. 14. - i. 85&87. - pp. 127-130.
4. Sharon Thomas and Marcia Zalbowitz, Fuel Cells – Green Power// Los Alamos National Laboratory. - 1999 - p. 24.
5. Takeda Y., Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia/ Takeda Y., Kanno R., Noda M., Tomida Y., Yamamoto O.// J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. -1987 - p. 2656.
6. Siebert E., Impedance Spectroscopy Analysis of LaSrMn-Yttria-Stabilized Zirconia Electrode Kinetics/ Siebert E., Hammouche A., Kleitz M.// Electrochimica Acta. - 1995. - v. 40. -pp. 1741-1753.
7. Chan S.H., Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells/ Chan S.H., Xia Z.T.// Journal of Applied lectrochemistry, - 2002. - v. 32. - pp. 339-347.
8. Doshi R., Richard V.L., Carter J.D., Wang X., Krumpelt M.// J. Electrochem. Soc. - 1999. -v. 146. - p. 1273.
9. Van Herle J., Ihringer R., Sammes N.M., Tompsett G., Kendall K., Yamada K., Wen C., Kawada T., Ihara M., Mizusaki J.// Solid State Ionics - 2000. - v. 132. - p. 333.
10. Tsai T., Barnett S.A.// Solid State Ionics, - 1997. - v. 98. - p. 191.
11. Ihringer R., Development of thin film electrolytes co-fired with NiO-YSZ substrates/ Ihringer R., Van Herle J., Mc Evoy A.J.// SOFC V. The Electrochemical

Society, - 1997. - pp. 340–347.

12. Park S., Vohs J.M., Gorte R.J.//*Nature*, - 2000. -v. 404. - p. 265.

13. Van herle J., Anode supported solid oxide fuel cells with screen-printed cathodes/ Van herle J., Ihringer R., Vasquez Cavieres R., Constantin L., Bucheli O.// *Journal of the European Ceramic Society*, - 2001. - v. 21. - pp. 1855–1859.

14. Osamu Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects// *Electrochimica Acta*, - 2000. - v. 45. -pp. 2423-2435.

15. Ishihara T., Solid oxide fuel cell operable at decreased temperature using LaGaO₃ perovskite oxide electrolyte./ Ishihara T., Honda M., Nishiguchi H., Takita Y.// *SOFC V. The Electrochemical Society*, - 1997. - pp. 301–310.

16. Toshiaki Yamaguchi, Evaluation of Micro LSM-Supported GDC/ScSZ Bilayer Electrolyte with LSM–GDC Activation Layer for Intermediate Temperature-SOFCs/Toshiaki Yamaguchi, Sota Shimizu, Toshio Suzuki, Yoshinobu Fujishiro, Masanobu Awano// *Journal of The Electrochemical Society*, - 2008. - v. 155 (4). - pp. b423-b426.

17. Brandon N.P., Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600 °C/Brandon N.P., Corcoran D., Cummins D., Duckett A., El-Khoury K., Halgh D., Leah R., Lewis G., Maynard N., McColm T., Trezona R., Selcuk A., Schmidt M.// *JMEPEG*. - 2004. - v. 13. - pp. 253-256

18. Harwig, H.A., Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide/ Harwig, H.A., Gerards, A.G.// - 1978. - v. 26. - pp. 265-274.

19. Shuk P., Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃/ Shuk P., Wiemhöfer H. D., Guth U., Göpel W., Greenblatt M.//*Solid State Ionics* -1996, - v. 89. - pp. 179-196.

20. Иванов-Шиц, А.К., Ионика Твёрдого Тела, Том 2/ Иванов-Шиц, А.К., Мурин И.В. // - 2010. - стр. 619.

21. Kharton, Vladislav V., Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union IV. Bismuth oxide-based ceramics/ Kharton Vladislav V., Naumovich Evgeniy N., Yaremchenko Aleksey A., Marques Fernando M.B.// *J. Solid State Electrochemistry*, - 2001. - v. 5. - pp. 160-187.

12. Takahashi, T., High oxide ionic conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 / Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y.// J. of Appl. Electrochem, - 1972. - v. 2. - pp. 97-104.

23. Takahashi, T., High oxide ionic conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ / Takahashi, T., Esaka, T., Iwahara, H.,// J. of Appl. Electrochem, - 1975. - v. 5. - pp. 197-202.

24. Takahashi, T., High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ / Takahashi, T., Iwahara, H., Arao, T.// J. of Appl. Electrochem, - 1975. - v. 5. - pp. 187-195.

25. Turkoglu, O., Synthesis and properties of *b* type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Dy(II)}_{2x}\text{O}_{3-x}$ solid solution/ Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M., Belenli, I.//J. of Materials Science, - 2005. - v. 40. - pp. 2951-2957.

26. Takahashi, T., Oxide ion conduction in sintered oxides of MoO_3 - doped Bi_2O_3 / Takahashi, T., Esaka, T., Iwahara, H.// J. of Appl. Electrochem, - 1977. - v. 7. - pp. 31-35.

27. Pöppl L., REACTIONS AND PHASES WITHIN THE TeO_2 -RICH PART OF THE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ SYSTEM// Pöppl L., Zsuzsanna Szaller/ Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, - 2003. - v. 74. - pp. 375–386.

28. Smirnov V.I., Fluorite-related phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ system// Smirnov V.I., Ponomareva V.G., Yukhin Yu.M., Uvarov N.F./ Solid State Ionics, - 2003. - v. 156. - pp. 79-84.

29. Drache, M., Bi-La-Based Oxide Conductors with Rhombohedral Bi-Sr-O Type: Structural and Conductivity Properties Optimization by Polycationic Substitutions for La/ Drache, M., Wignacourt, J. P., Conflant, P.// J. of Solid State Chemistry, - 2000. - v. 149. - pp. 341-348.

30. Zhukovskii V. M., Synthesis, Structure, and Conductivity of BIMEVOX Oxide Ceramics/ Zhukovskii V. M., Buyanova E. S., Emel'yanova Yu. V., Morozova M. V., Shafigina R. R., Zakharov R. G., Zhuravlev V. D.// Russian Journal of Electrochemistry, - 2000., - v. 45. - pp. 512–519.

31. Doh Won Jung, Enhanced long-term stability of bismuth oxide-based

electrolytes for operation at 500 °C// Doh Won Jung, Juan C. Nino, Keith L. Duncan, Sean R. Bishop, Eric D. Wachsman/Ionics, - 2010. - v. 16. - pp. 97-103.

32. Krok F., Structural and Electrical Characterisation of BICOVVOX// Krok F., Abrahams I., Malys M., Bogusz W., Nelstrop J.A.G./ Ionics. - 1997. - v. 2 - p. 235.

33. Emel'yanova Yu. V., Synthesis Processes and Transport Properties of Solid Solutions in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$ System// Emel'yanova Yu. V., Morozova M.V., Mikhailovskaya Z.A., Velichko E.V., Buyanova E.S., Zhukovskii V.M./ Russian Journal of Electrochemistry, - 2009. -v. 45, pp. 382–387.

34. Buyanova E.S., Synthesis and Electrical Properties of Solid Solutions Based on Bismuth Vanadates// Buyanova E.S., Zhukovskii V.M., Lopatina E.S., Ivanovskaya V.V., Raitenko E.A./ Neorganicheskie Materialy - 2002. -v. 38. - pp. 325–330.

35. P. I. Paulin, Bimevox type ionic conductors produced by melting process// P. I. Paulin F., M. R. Morelli, S.C. Maestrelli/Mat. Res. Innovat. - 2000. - v. 3. - pp. 292–296.

36. Kurek P., Impedance and Electron Diffraction Studies on Single Crystals of BINIVOX// Kurek P., Pongratz P., Fafilek G./ Ionics, - 1999. - v. 5. - p. 31.

37. Sillen, L.G./Ark. Kemi. Mineral. Geol.// - 1937. - v. 12. - p. 1.

38. Gattow, G., Schroder, H./ Z. Anorg. Allg. Chem.// - 1962. - v. 318. - p. 176.

39. Willis, B.T.M./ Acta Crystallogr.// - 1965. - v. 18. - p. 75.

40. Paydar M. H., Ionic conductivity and crystal structure relationships in Ti/Cu substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ / Paydar M. H., Hadian A. M., Fafilek G./ JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, - 2004, - v. 39, - pp. 1357 – 1361.

41. Stephen Hull, Superionics: crystal structures and conduction processes/ Stephen Hull// Rep. Prog. Phys. - 2004. - v. 67. - pp. 1233–1314.

42. Mitchell R.H. Perovskites modern and ancient / Mitchell R.H. - Thunder Bay, Canada: Almaz press Inc., 2002. - 262 p.

43. Kharton, V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a

brief review/ Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Atkinson, A. // *Solid State Ionics*. - 2004. - v. 174. - pp. 135-149.

44. Ullmann, H. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes / Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stover, D., Ahmad-Khanlou, A. // *Solid State Ionics*. - 2000. - v. 138. - pp. 79–90.

45. Ghosh, A. Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite/ Ghosh, A., Sahu, A.K., Gulnar, A.K., Suri, A.K. // *Scripta Materialia*. - 2005. - v. 52. - pp. 1305-1309.

46. El-Kassab, I. Heat conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ surface layers / El-Kassab, I., Ahmed, A. M., Mandal, P., Bärner, K., Kattwinkel, A., Sondermann, U. // *Physica B*. - 2001. - v. 305. - pp. 233–241.

47. Hammouche, A. Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells / Hammouche, A., Sieberta E., Hammoua. A. // *Mat. Res. Bull.* - 1989. - v. 24. - pp. 367-380.

48. Takemoto, M. Properties of transition metal oxides with layered perovskite structure / Takemoto, M., Miyajima, T., Takayanagi, K., Ogawa, T., Ikawa, H, Omata, T. // *Solid State Ionics*. - 1998. - v. 108. - pp. 255-260.

49. Woodward, P. M. Influence of Cation Size on the Structural Features of $\text{Ln}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$ Perovskites at Room Temperature / Woodward, P. M., Vogt, T., Cox, D. E., Arulraj, A., Rao, C. N. R., Karen, P., Cheetham, A. K. // *Chem. Mater.* - 1998. - v. 10. - pp. 3652-3665.

50. Huang, T.-J. Electrical conductivity and YSZ reactivity of $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ as SOFC cathode material / Huang, T.-J, Huang., Y-S. // *Materials Science and Engineering, B*. - 2003. - v.103. - pp. 207-212.

51. Kharton, V.V. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides / Kharton, V.V., Yaremchenko, A.A. Naumovich, E.N. // *J. Solid State Electrochem.* - 1999. - v. 6. - pp. 303-326.

52. Masashi Mori Application of $\text{La}_{0.6}\text{AE}_{0.4}\text{MnO}_3$ (AE=Ca and Sr) to electric current collectors in high-temperature solid oxide fuel cells/ Masashi Mori, Sammes, Nigel M., Eisaku Suda, Yasuo Takeda// *Solid State Ionics*. - 2003. -v. 164. - pp. 1-15.

53. Van Doorn, R.H.E. Structural aspects of the ionic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ / Van Doorn, R.H.E., Burggraaf, A.J. // *Solid State Ionics*. - 2000. - v. 128. - pp. 65-78.

54. Ohno, Y. Properties of oxides for high temperature solid electrolyte fuel cell / Ohno, Y., Nagata, S., Sato, H. // *Solid State Ionics*. - 1983. - v. 9-10. - pp. 1001-1010.

55. Uhlenbruck, S. High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells / Uhlenbruck, S., Tietz, F. // *Materials Science and Engineering*. - 2004. - v. B107. - pp. 277-282.

56. Kharton, V.V. Ionics of solid state: Kharton, V.V. / Nauka, Ekaterinburg. - 1993.

57. Kakinuma, K. Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Perovskite Oxide ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x$) $\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Nd and Sm) / Kakinuma, K., Arisaka, T., Yamamura, H. // *J. Cer. Soc. Japan*. - 2004. - v. 112. - pp. 342-346.

58. Wandekar, R.V., Crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion and compatibility studies of Co-substituted lanthanum strontium manganite system/ Wandekar, R.V., Wani, B.N., Bharadwaj, S.R.// *Solid State Sciences*. - 2009. - v 11. - pp. 240-250.

59. Wang, S. Preparation, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\square}$ ($x=0.0-0.4$) as a new cathode material of SOFC/ Wang, S., Zheng, R., Suzuki, A., Hashimoto, T.//*Solid State Ionics*. - 2004. - v 174. - pp. 157-162.

60. Petric, A. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes / Petric, A, Huang, P., Tietz, F. // *Solid State Ionics*. - 2000. - v. 135. - pp. 719-725.

61. Riza, F. Preparation and characterization of $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (Ln=La,

Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)/ Riza, F., Ftikos, Ch., Tietz, F., Fischer, W.//J. of European ceramic society. - 2001. - v 21. - pp. 1769-1773.

62. Isamu Yasuda, Oxygen tracer diffusion coefficient of (La,Sr)MnO_{3±□□}/ Isamu Yasuda, Kei Ogasawara, Masakazu Hishinuma, Tatsuya Kawada, Masayuki Dokiya// Solid State Ionics. - 1197. - v. 86-88. - pp 1197-1201.

63. Keiji Yamahara, Catalyst-infiltrated supporting cathode for thin-film SOFCs/ Keiji Yamahara, Jacobson, Craig P., Visco, Steven J., De Jonghe, Lutgard C.// Solid State Ionics. - 2005. - v. 176. - pp. 451-456.

64. Jorgensen, M.J., Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM–YSZ composite cathodes/ Jorgensen, M.J., Primdahl, S., Bagger, C., Mogensen, M.// Solid State Ionics. - 2001. - v. 139. - pp. 1-11.

65. Trofimenko, N.E., Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of Sr_{1-a}Ce_aFe_{1-b}Co_bO_{3-x} perovskite-type oxides/ Trofimenko, N.E., Ullmann, H.// Journal of the European Ceramic Society. - 2000. - v. 20. - pp. 1241-1250.

66. Jiang, S.P., A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes/ Jiang, S.P.// Solid State Ionics. - 2002. - v. 146. - pp. 1-22.

67. A. Douy. Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses. // International Journal of Inorganic Materials 2001. Vol. 3. P. 699–707.

68. A. Tarancon, G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiro, J.R. Morante, Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerisation J. Power Sources 118 (2003) 256–264.

69. Bredikhin I., Sinitsyn V., Aronin A., et.al. Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode.// ECS Transactions, 2007. Vol. 7, No. 1. P.1541-1546.

70. Yamamoto O. Zirconia Based Oxide Ion Conductors for Solid Oxide Fuel Cells/ Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y.//Ionics, 1998. - v. 4. - pp 403-408.

71. M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells.// *Solid State Ionics*, vol. 74, pp. 157-164 (1994).
72. San Ping Jiang, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells/ San Ping Jiang, Siew Hwa Chan// *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 2004. - v. 39. - pp. 4405 – 4439.
73. Sossina M. Haile, Fuel cell materials and components// *Acta Materialia*, - 2003. - v. 51. - pp. 5981–6000.
74. L. Qui, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda// *Solid State Ionics*, - 2003. - v. 158. - pp. 55-65.
75. M.C. Brant, T. Matenico, L. Dessemond, R.Z. Domingues// *Solid State Ionics*, - 2006. - v. 177. - pp. 915-921.
76. Konyshева E., Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr₅Fe₁Y₂O₃ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU/ Konyshева E., Penkalla H., Wessel E., Mertens J., Seeling U., Singheiser L., Hilperta K.// *Journal of The Electrochemical Society*, - 2006. - v. 153. - pp. A765-A773.
77. B.A. Boukamp// *Solid State Ionics*, - 1986. - v. 20. - pp. 31– 44.
78. S.B. Adler, et.al.// *Solid State Ionics*, - 2000. - v. 134. - pp. 35–42
79. Y. Ji, J.A. Kilner, M.F. Carolan// *Solid State Ionics*, - 2005. - v. 176. - pp. 937-943.
80. T. Takahashi, H. Iwahara, T. Nagai// *J. Appl. Electrochem.* - 1972. - v. 2. - p. 97.
81. T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara// *Journal Of Solid State Chemistry*, - 1976. - v. 16. - p. 317-323.
82. Л.А. Клинова, В.И. Николайчик, Л.В. Зорина, Н.В. Барковский, В.К. Федотов, С.А. Зверьков// *Журнал Неорганической Химии*, - 1996. - v. 41. # 5. - pp. 709-720.
83. L.A. Klinkova, V.I. Nikolaychik, N.V. Barkovsky, V.K. Fedotov// *Zh. Neorg. Khim.* - 1997. - v. 42. - p. 1550.
84. Wesley Wm. Wendlandt// *Thermal Analysis*. - 1986.

85. U.Ya.Gurevich, U.I.Kharkaz// *Uspekhi Fizicheskikh Nauk (rus)*, - 1982. - v. 136. - p. 693-728.
86. T.H.Lee, Y.L.Yang, A.J.Jacobson// *Solid State Ionics*, - 2000. - v. 134. - pp. 331-339.
87. Ellen Ivers-Tiffée, Andre Weber, Dirk Herbstritt. Materials and technologies for SOFC-components. // *Journal of the European Ceramic Society* 2001. Vol. 21. P. 1805–1811.
88. Sossina M.Haile. Fuel cell materials and components. // *Acta Materialia* 2003. Vol. 51. P. 5981–6000.
89. Wen Ting-Lian, Tu Hengyong, Xu Zhihong, Yamamoto O. A study of (Pr, Nd, Sm)_{1-x}Sr_xMnO₃ cathode materials for solid oxide fuel cell. // *Solid State Ionics* 1999. Vol.121 P.25-30
90. Phillipps M.B., Sammes N.M., Yamamoto O. Gd_{1-x}A_xCo_{1-y}Mn_yO₃ (A=Sr, Ca) as a cathode for the SOFC. // *Solid State Ionics* 1999. Vol.123. P.131-138.
91. Kharton V.V., Viskup A.P., Bochkov D.M., Naumovich E.N., Reut O.P., Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)O₃ (M=Ga, Cr, Fe or Ni). *Solid State Ionics* 1998. Vol.110. P.61-68.
92. Qiu L., Ichikawa T., Hirano A., Imanishi N., Takeda Y. Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. // *Solid State Ionics* 2003. Vol.158. P.55-65.
93. Lv Hong, Wu Yu-ji, Huang Bo, Zhao Bin-yuan, Hu Ke-ao. Structure and electrochemical properties of Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO₃ cathodes for solid oxide fuel cells. // *Solid State Ionics* 2006. Vol.177. P.901-906.
94. Dyck C.R., Peterson R.C., Yu Z.B., Krstic V.D. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of dual-phase Gd_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (0≤y≤1.0).// *Solid State Ionics* 2005. Vol.176. P.103-108.
95. Lv Hong, Zhao Bin-Yuan, Wu Yu-Ji, Sun Gang, Chen Gang, Hu Ke-Ao. Effect of B-site doping on Sm_{0.5}Sr_{0.5}M_xCo_{1-x}O_{3-δ} properties for IT-SOFC cathode material (M=Fe, Mn).// *Materials Research Bulletin* 2007. Vol.42. P.1999-2012.

96. S. R. Sehlin, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, Semiempirical model for the electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, *Phys. Rev. B* 52, 11681 (1995)

97. Istomin S.Ya., Antipov E.V., Svensson G., et.al. A Novel Complex Cobalt Gallium Oxide $\text{Ca}_2\text{Co}_{0.8}\text{Ga}_{1.2}\text{O}_{4.8}$: Synthesis and High-Temperature Electron Transport Properties.// *J. Solid State Chemistry*, 2002. Vol.167. P.196–202.

98. Y. Ji, J.A. Kilner, M.F. Carolan, (2005) *Solid State Ionics*, 176 (937-943)

99. Konyshova E., Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU/ Konyshova E., Penkalla H., Wessel E., Mertens J., Seeling U., Singheiser L., Hilperta K.// *Journal of The Electrochemical Society*, - 2006. - v. 153. - pp. A765-A773.