

Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Учреждение Российской академии наук
Институт физики твёрдого тела
(Российской академии наук)

Агарков Дмитрий

**Электрохимические исследования ТОТЭ с
электродами на основе сложных оксидов
 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ и $(\text{La}_{0.6+x}\text{Sr}_{0.4-x})_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-d}$**

(дипломная работа)

Научный руководитель:
д.ф.-м.н Сергей Иванович Бредихин

Черноголовка 2011

Содержание

1.	Введение	3
2.	Литературный обзор	4
3.	Методики и образцы	10
3.1.	Композиционный катод	10
3.2.	Семейство анодных материалов	15
4.	Экспериментальные результаты и обсуждение.	18
4.1.	Композиционный катод	18
4.2.	Семейство анодных материалов	22
5.	Выводы	30
6.	Список литературы	31
7.	Список сокращений	32

1 Введение

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – это электрохимическая ячейка, напрямую преобразующая химическую энергию топлива в электрическую.

Основные преимущества ТОТЭ: возможность использования в качестве топлива как водорода любого качества, так и углеводородных топлив (природный газ, легкие и тяжелые углеводороды, спирты, биогаз, газ от газогенераторов и т.д.), высокий КПД, экологичность, а также возможность использования сопутствующей тепловой энергии для производственных и бытовых нужд.

2 Литературный обзор

Твердооксидные топливные элементы

Схематически поперечное сечение твердооксидной электрохимической ячейки изображено на рисунке 1 [2]:

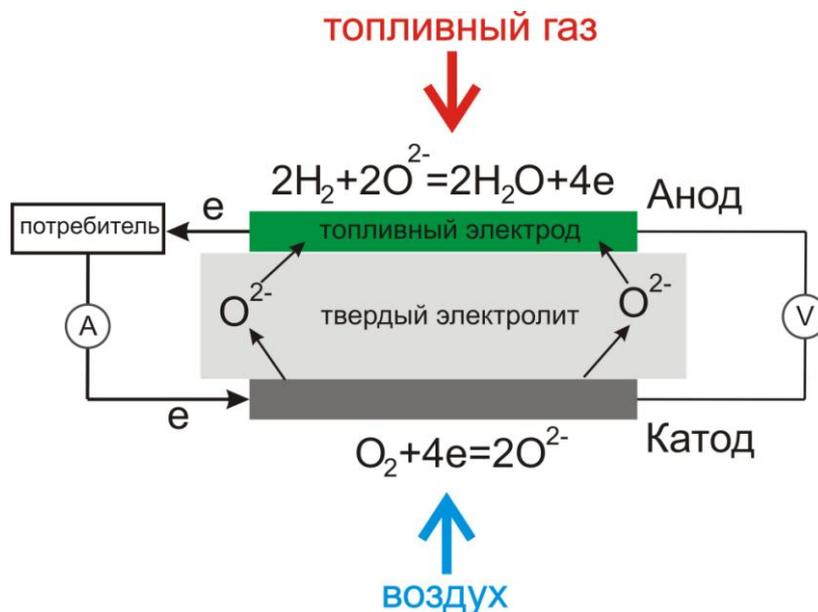
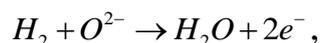


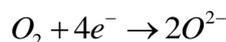
Рис. 1. Поперечное сечение ТОТЭ

Ячейка состоит из электролита, двух электродов (катода и анода) и газовых пространств, контактирующих с электродами. Электрическая цепь, соединяющая электроды, замкнута на внешнюю нагрузку. При этом на аноде происходит реакция окисления



и переход электронов от ионов кислорода в электрод и далее во внешнюю цепь.

На катоде происходит реакция восстановления атомов кислорода до отрицательно заряженных ионов:



Электродвижущая сила, генерируемая на электродах:

$$E = \frac{\Delta G}{4F},$$

где ΔG - изменение энергии Гиббса реакции окисления топлива, а F – постоянная Фарадея.

Твердооксидные топливные элементы можно классифицировать по нескольким основным параметрам [7]. По рабочей температуре ТОТЭ разделяют на высокотемпературные ($T > 800^{\circ}\text{C}$), среднетемпературные ($600^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$) и низкотемпературные ($T < 600^{\circ}\text{C}$). Первая группа является наиболее изученной, однако переход на среднетемпературные ТОТЭ позволит существенно повысить стабильность характеристик и использовать для изготовления ТОТЭ более дешевые материалы.

По несущему элементу ТОТЭ разделяют на электролит-поддерживающие, катод-поддерживающие, анод-поддерживающие и элементы с внешней поддержкой. Первая группа наиболее проста в изготовлении, но при ее использовании существенную роль играют потери на транспорт ионов. Потери позволяют снизить переход на элементы с тонким электролитом, технологическим пределом при этом является способность электролита нести на себе механическую нагрузку.

Очевидно, что каждый тип ТОТЭ имеет свои преимущества и недостатки. В настоящий момент коммерческого и конкурентоспособного образца ТОТЭ не существует, поэтому исследования в этой области не теряют актуальности.

Мотивация

Наиболее изученным классом ТОТЭ являются высокотемпературные элементы. В настоящее время наиболее широко используемым электролитическим материалом для ТОТЭ является оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия – YSZ ($\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$). Он обладает высокой ионной проводимостью и достаточно низкой электронной проводимостью. В качестве катодного материала чаще всего используется манганит лантана-стронция, LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$). До температуры 1200°C он не вступает в реакцию с YSZ и имеет близкий к нему КТР (коэффициент теплового расширения), обладает высокой каталитической активностью и электронной проводимостью. При этом основным недостатком LSM является резкое понижение ионной проводимости с понижением температуры.

Стандартный анодный материал – это кермет на основе оксида никеля NiO и анионного проводника YSZ (NiO/YSZ). Он обеспечивает высокую плотность трехфазной границы, что в совокупности с высокой каталитической активностью NiO обеспечивает рекордные характеристики этого катода для ТОТЭ.

Существенный недостаток высокотемпературных ТОТЭ – деградация характеристик по времени. Она обусловлена образованием нежелательных фаз на интерфейсах элемента. Понижение температуры позволяет замедлить химические реакции, способствующие деградации. Также появляется возможность использовать в качестве конструкционных материалов более дешевые нержавеющие стали, не применимые при более высоких рабочих температурах ТОТЭ. Этими факторами объясняется интерес к среднетемпературным топливным элементам (рабочая температура $600^{\circ}\text{C} < t < 800^{\circ}\text{C}$).

При понижении температуры характеристики ТОТЭ на традиционных материалах (LSM-YSZ-NiO/YSZ) резко ухудшаются. На рисунке 2 приведены вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ на стандартных материалах (LSM-YSZ-NiO/YSZ). Видно, что при понижении температуры от 900°C до 700°C снимаемая мощность падает в 5-6 раз.

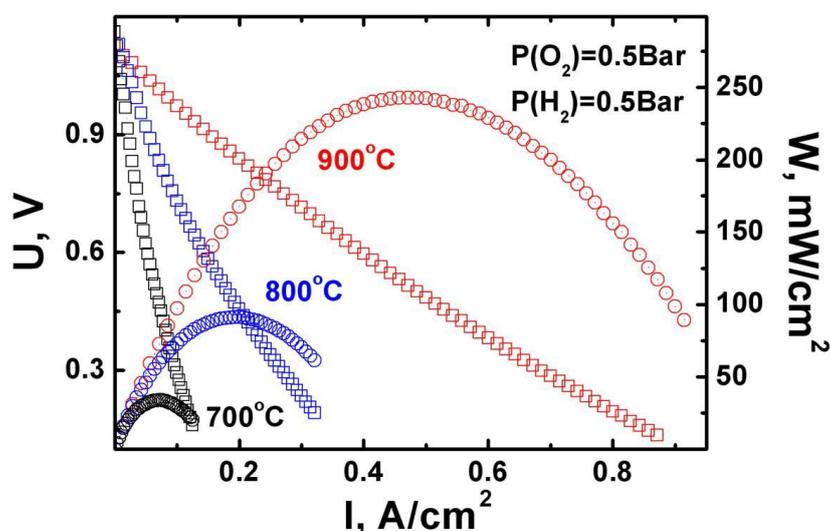


Рис. 2. Температурная зависимость вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ на основе традиционных материалов

Основная причина ухудшения характеристик – это повышение внутреннего сопротивления элемента за счет понижения ионной проводимости электролитического материала. Поэтому для перехода на среднетемпературный диапазон необходимо перейти на материалы с более высокой ионной проводимостью. В 90е годы Ишикарой [3] был получен новый электролитический материал LSGM (La-Sr-Ga-Mg), который может быть использован в качестве электролита ТОТЭ. Проводимость LSGM существенно превышает проводимость традиционного YSZ (рисунок 3).

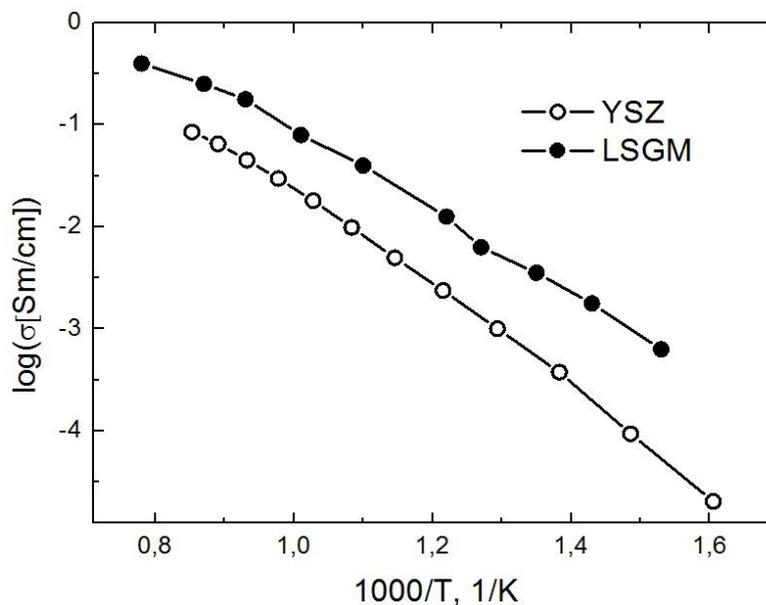


Рис. 3. Сравнение ионной проводимости YSZ и LSGM

Основная трудность, которая возникает при использовании нового электролита – отсутствие подходящих анодных и катодных материалов. Традиционный анодный материал на основе NiO не может быть использован по причине химического взаимодействия между NiO и LSGM, а проводимость катодного материала существенно падает с понижением температуры.

В качестве катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ был предложен новый перовскитоподобный оксид $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM) [8,9,10]. Ранее было показано, что ТОТЭ с SYCM-катодом демонстрирует

лучшие вольтамперные и мощностные характеристики, чем с традиционным LSM-катодом (рисунок 4).

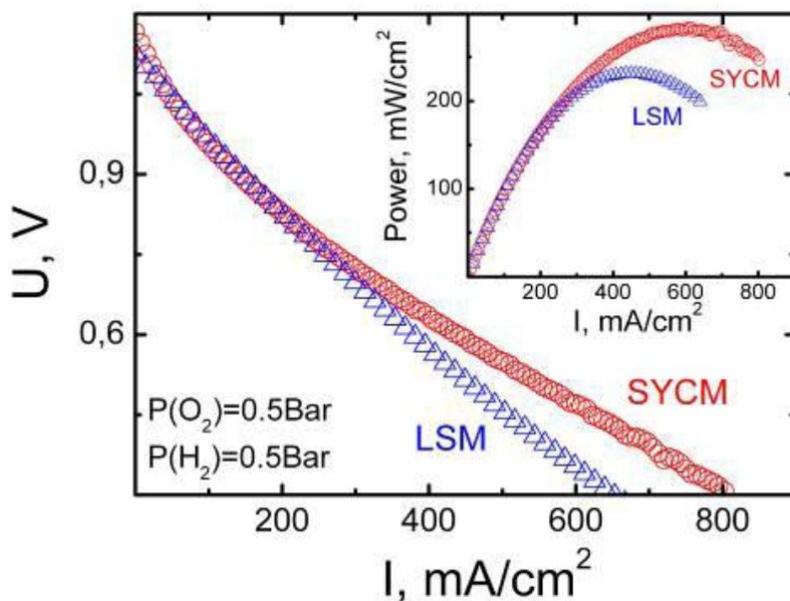


Рис. 4. Сравнение вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ с катодами из LSM и SYCM

Однако ресурсные испытания элементов с SYCM-катодом показали, что снимаемая мощность падает на 7-8% за время около 200 часов. Соответствующая временная зависимость приведена на рисунке 5.

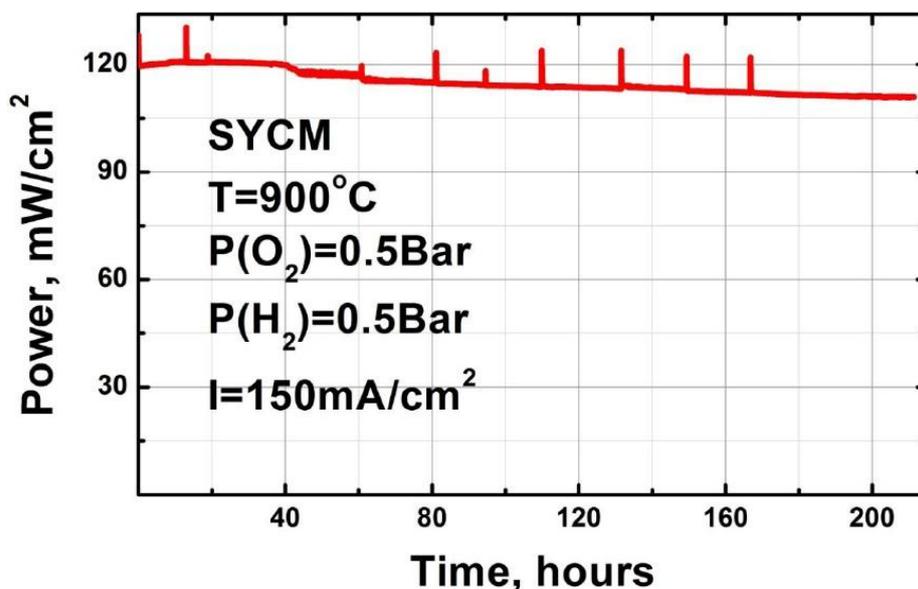


Рис. 5. Ресурсные испытания ТОТЭ с SYCM-катодом.

Наиболее вероятная причина ухудшения характеристик ТОТЭ – химическое расширение материала катода, связанное с изменением

стехиометрии кислорода при воздействии больших электрических перенапряжений [7].

Понизить локальные перенапряжения можно за счет добавления к SYCM ионного проводника GDC. При этом SYCM, обладающий высокой электронной проводимостью и каталитической активностью, будет осуществлять электронный транспорт и химическую реакцию, а GDC – ионный транспорт.

Целью первой части работы было исследования влияния состава композиционного катода на электрохимические характеристики ТОТЭ. Для этого были созданы модельные образцы ТОТЭ с катодом на основе композита SYCM/GDC с соотношением фаз по объему 35/65, 65/35 (около перколяционных пределов обоих материалов) и 50/50, исследовано влияние парциального давления кислорода и температуры на вольтамперные характеристики, а также импедансные спектры изготовленных ТОТЭ.

К анодным материалам ТОТЭ предъявляются следующие требования:

- химическая совместимость с материалом электролита
- термомеханическая стабильность при термоциклировании
- близость коэффициентов термического расширения КТР электродных материалов и электролита
- высокая электропроводность
- высокая электрохимическая активность

В связи с этим одним из направлений поиска анодных материалов является семейство перовскитоподобных сложных оксидов на основе титана с общей химической формулой $(\text{La}_{0.6+x}\text{Sr}_{0.4-x})\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-d}$. Целью второй части работы было исследование влияния состава материала и газовой атмосферы на температурную зависимость проводимости как одной из наиболее важных характеристик анода. В результате измерений можно сделать выводы о перспективности того или иного материала.

3.1 Композиционный катод

Используемые методики

а) Электронная микроскопия

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

б) Исследование электрохимических характеристик ТОТЭ

Транспортные свойства ТОТЭ исследовались на автоматизированном газо-температурном стенде. Состав и скорость потока газов управлялись «контроллерами потока». В качестве балластного газа использовался азот. Стенд позволял управляемо менять температуру рабочей зоны (300 – 1300К), состав топливной и окислительной газовых смесей, а так же скорость их подачи (до 1 л/мин).

Схема газо-температурного стенда представлена на рисунке 6.

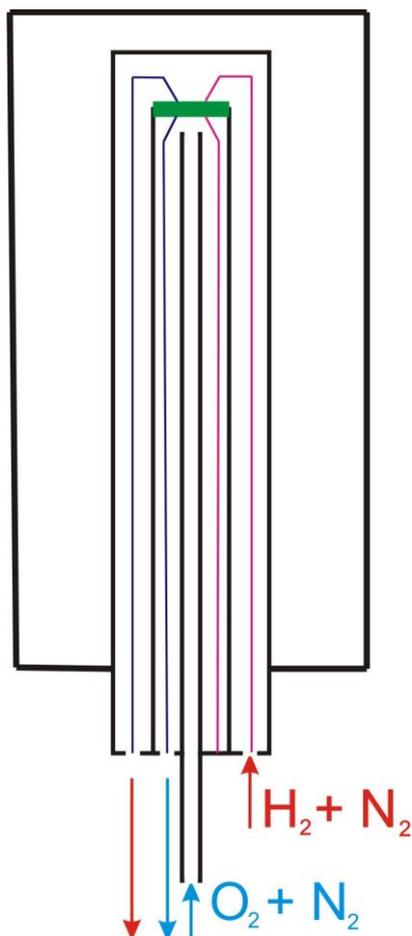


Рис. 6. Принципиальная схема работы автоматизированного газо-температурного стенда.

Схема подачи газов в измерительную ячейку показана на рисунке 7.

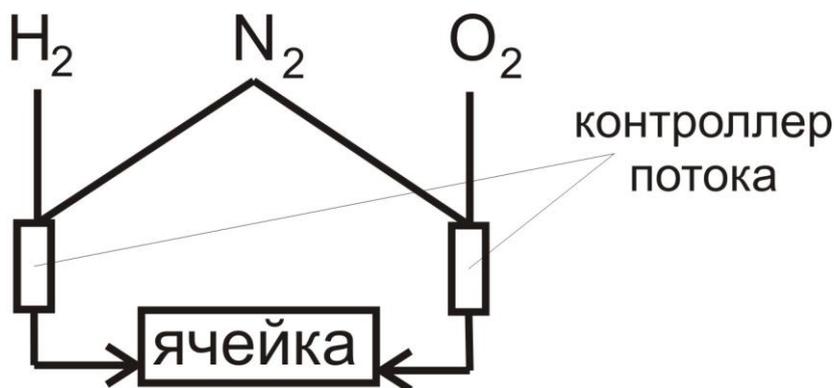


Рис. 7. Схема подачи газов в измерительную ячейку

Вольтамперные характеристики модельных ТОТЭ снимались четырехконтактным методом по схеме, представленной на рисунке 8.

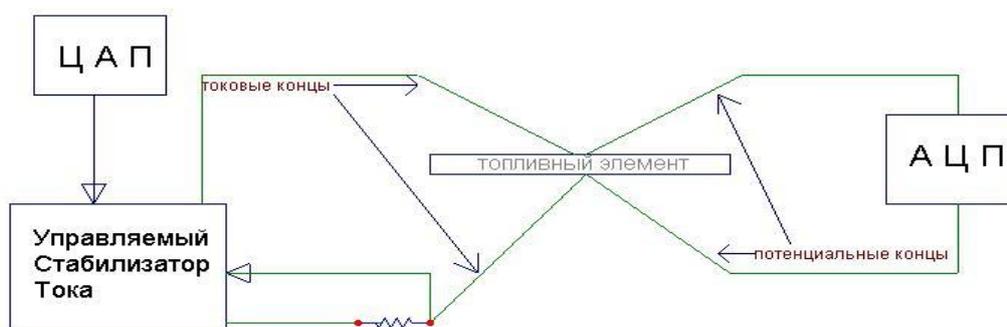


Рис. 8. Блок-схема установки для измерения вольтамперных характеристик.

Для измерений использовался изготовленный в лаборатории высокоточный стабилизатор тока, управляемый при помощи цифро-аналогового преобразователя.

Импедансные спектры модельных ТОТЭ были получены при помощи измерителя импеданса, изготовленного в Институте проблем управления, в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц с амплитудой измерительного сигнала 10-50мВ как в режиме открытой цепи, так и при различных токах смещения в диапазоне до 450мА при температурах $(700\div 900)^{\circ}\text{C}$ четырехконтактным методом [1,6].

Модельные образцы ТОТЭ

Исследования композиционных катодов (SYCM/GDC) проводились на модельных электролит-поддерживающих ТОТЭ планарной геометрии.

Схема ТОТЭ представлена на рисунке 9.

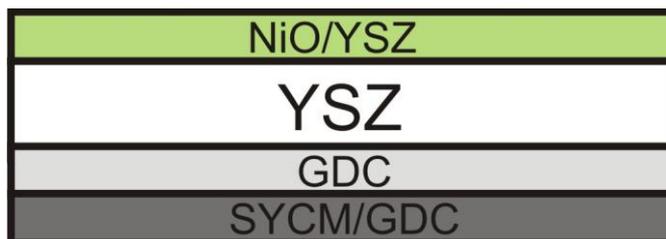


Рис. 9. Схематическое изображение модельного ТОТЭ

Диски несущего электролита были получены при помощи одноосного прессования порошка 10Sc1CeSZ ($\text{Sc}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.79}\text{O}_{2-y}$) с последующим отжигом при температуре 1500°C в течение 12 часов. Далее диски были отшлифованы до толщины 500 мкм. Последующие слои наносились методом трафаретной печати (Print screen).

Анодный электрод

В качестве анода был использован композит $\text{NiO}/\text{Sc}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.79}\text{O}_{2-y}$ (10Sc1CeSZ). Для приготовления пасты отмерялись навески оксида никеля и 10Sc1CeSZ с соотношением фаз 40/60 %об. В состав пасты входили смесь порошков $\text{NiO}/10\text{Sc1CeSZ}=40/60\%$ об. и связующее Heraeus V-006. После нанесения анодной пасты производился отжиг при температуре 1400°C в течение 4 часов.

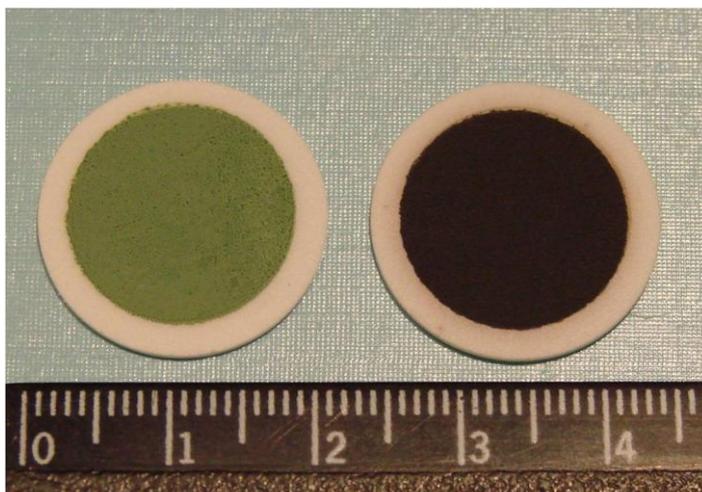
Защитный подслой

Защитный подслои требуется для предотвращения образования нежелательных фаз на границе раздела электролита и катода. Изготавливалась паста на основе порошка $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC, Fuel Cell Materials, США) и связующего Heraeus V-006. После нанесения производился отжиг при температуре 1300°C в течение 3 часов.

Катодный электрод

Изготавливались пасты на основе порошков $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM)/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC)={35/65, 50/50, 65/35} %об. и связующего Heraeus V-006. После нанесения производился отжиг при температуре 1100°C в течение 3 часов.

Геометрическая площадь электродов составляла 1.5см^2 . Готовые модельные образцы ТОТЭ представлены на фотографии (рисунок 10).



Анодная и катодная сторона
изготовленных ТОТЭ.

Рис. 10.

Были проведены исследования полученных образцов с помощью методики сканирующей электронной микроскопии. Общий вид поперечного сечения элемента на примере образца с составом 65/35 %об. приводится на рисунке 11.

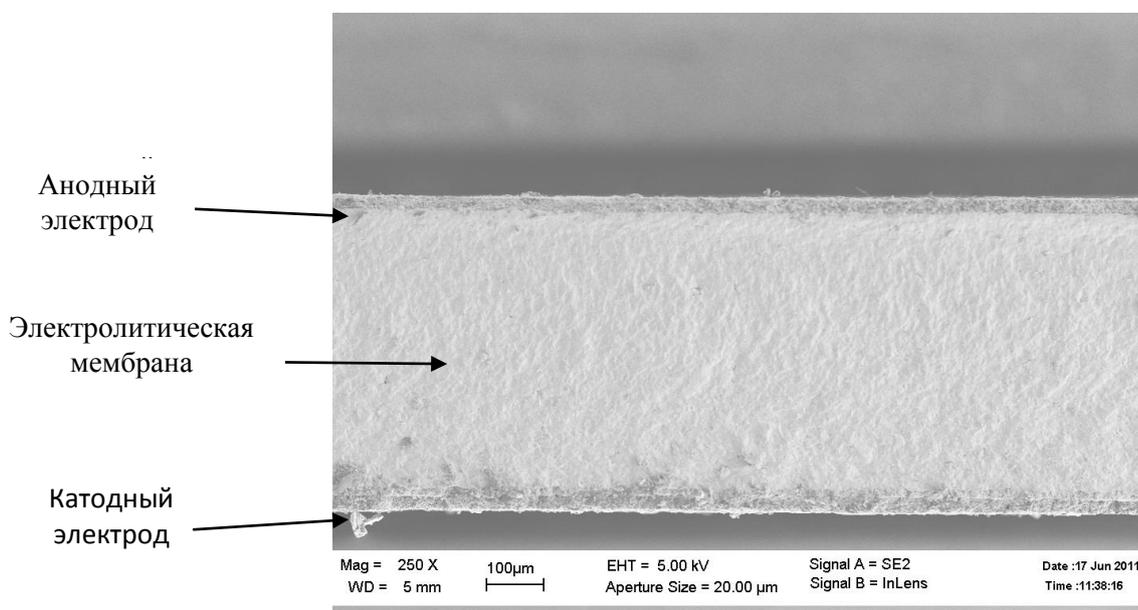


Рис. 11. Общий вид элемента с SYCM/GDC=65/35 %об.

Катодный электрод состоит из защитного слоя GDC и композитного слоя SYCM/GDC (рисунок 12).

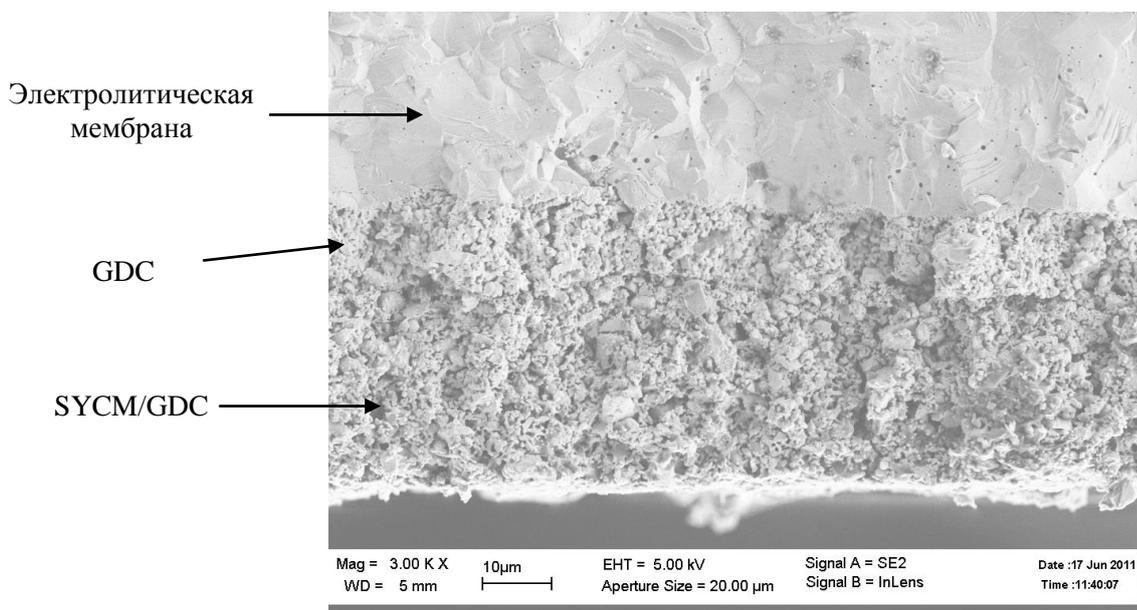


Рис. 12. Катодный электрод образца SYCM/GDC=65/35 %об.

Композитный слой SYCM/GDC показан на рисунке 13.

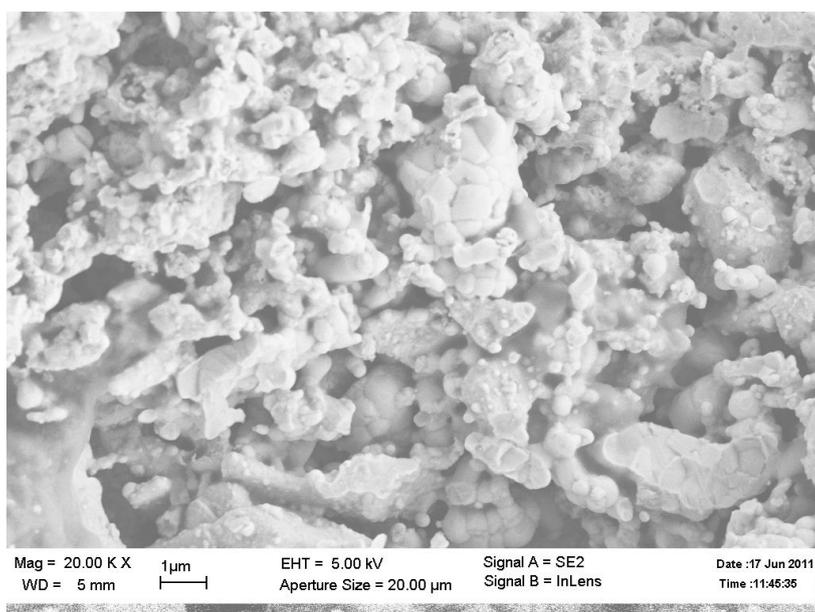


Рис. 13. Крупный план катода образца SYCM/GDC=65/35 %об.

Из приведенных SEM-фотографий видно, что интерфейсы хорошо спечены. Толщина защитного слоя составляет около 10 мкм, толщина композиционного катода – около 20 мкм. Фазы композиционного катода равномерно перемешаны и хорошо спечены, при этом сохранена пористость, необходимая для работы катода ТОТЭ.

3.2 Семейство анодных материалов

Синтез сложных оксидов семейства $(La_{0.6+x}Sr_{0.4-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}$ проводили цитратным методом. В качестве исходных соединений были взяты: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (хч), $Sr(NO_3)_3$ (чда), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч), TiO_2 (осч). Соли металлов растворялись в воде с добавлением моногидрата лимонной кислоты. Затем вода удалялась при помощи нагрева в сушильном шкафу (при температуре $150^\circ C$), система становилась густой, вязкой. Образовавшийся «гель» разлагался при перемешивании на воздухе при температуре $400^\circ C$. Полученный прекурсор перетирался, затем отжигался на воздухе в течение 12 часов ($800^\circ C$).

После измельчения отожженного порошка прекурсора проводился финальный синтез порошков сложных оксидов при температурах $1200^\circ C$, $1175^\circ C$, $1150^\circ C$ и $1125^\circ C$.

Используемые методики

а) Исследование электронной проводимости

Для измерения проводимости четырехконтактным методом изготавливались керамические образцы по стандартной процедуре. Сначала методом одноосного прессования изготавливались диски диаметром 20 мм и толщиной ~ 2 мм. Последующее спекание проводилось при $1300^\circ C$. Из центральной части полученных керамических дисков выпиливалась полоса длиной 20 мм и шириной 3 или 5 мм. (см. рисунок 14)

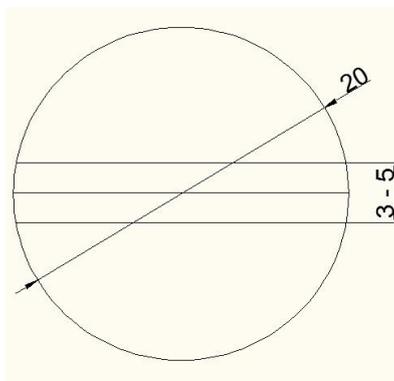


Рис. 14. Эскиз образца для измерения проводимости

Для измерения проводимости четырехконтактным методом использовались платиновые электроды. Для изготовления токовых электродов использовалась платиновая паста. Токовые электроды вжигались в поверхность образца при температуре 900°C. Для изготовления прижимных потенциальных электродов использовалась платиновая проволока. На рисунке 15 представлена фотография керамического образца $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с токовыми и потенциальными электродами.

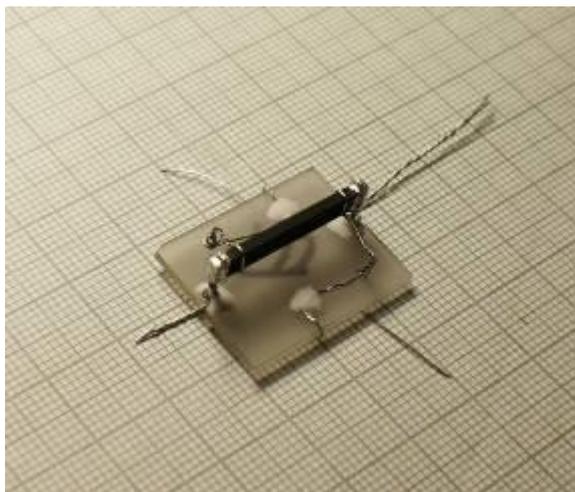


Рис. 15. Фотография образца для измерения проводимости

Измерения температурной зависимости проводимости образцов проводились в атмосфере азота и воздуха. Температура образца поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Измерения проводимости проводились в области температур 300-1050 К. Значение проводимости определялось из наклона вольтамперной характеристики, измеряемой при постоянной температуре.

Для определения энергии активации проводимости были построены зависимости логарифма проводимости от обратной температуры, они были линеаризованы и был определен угловой коэффициент зависимости.

б) Рентгеновские исследования

Рентгеновские спектры снимали при комнатной температуре на дифрактометре Siemens D-500 с использованием $\text{FeK}\alpha$ -излучения в интервале углов $20-90^\circ$. Шаг изменения угла дифракции составлял 0.05° . Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров

JCPDS. Систематика карточек ASTM-JCPDC основана на ежегодной публикации эталонов по мере их исследования.

в) Дилатометрия

Дилатометрические измерения проводили на воздухе с использованием дилатометра Netzsch TMA 402. Диапазон температур 40-900°C, скорость нагрева 5°C/мин.

4.1 Композиционный катод

На температуре 900°C при составе окислительной атмосферы с парциальным давлением кислорода $p(\text{O}_2)=0.5\text{атм.}$ были проведены вольтамперные и мощностные исследования модельных образцов ТОТЭ с тремя составами катодного материала SYCM/GDC={35/65, 50/50, 65/35} %об. Результаты приведены на рисунке 16.

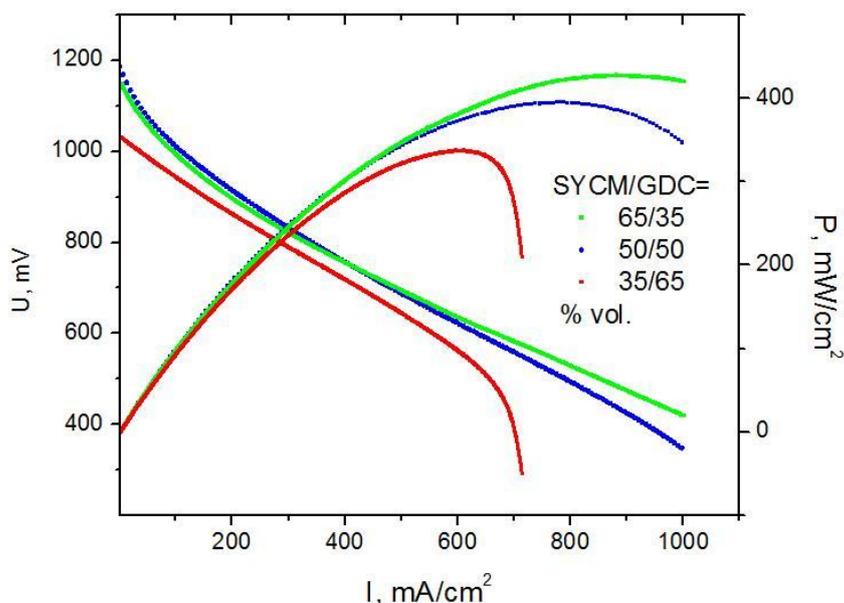


Рис. 16. Вольтамперные и мощностные испытания образцов при температуре 900°C

Исследования показывают, что максимум снимаемой мощности приходится на состав SYCM/GDC=65/35 %об. При уменьшении доли SYCM наблюдается понижение мощности, снимаемой с образца и появление нелинейного участка вольтамперной характеристики при больших токах нагрузки. Эти эффекты объясняются недостаточностью каталитической активности катодного материала, что подтверждается зависимостью импедансных спектров образцов от состава катодного материала и состава окислительной атмосферы (рисунок

17).

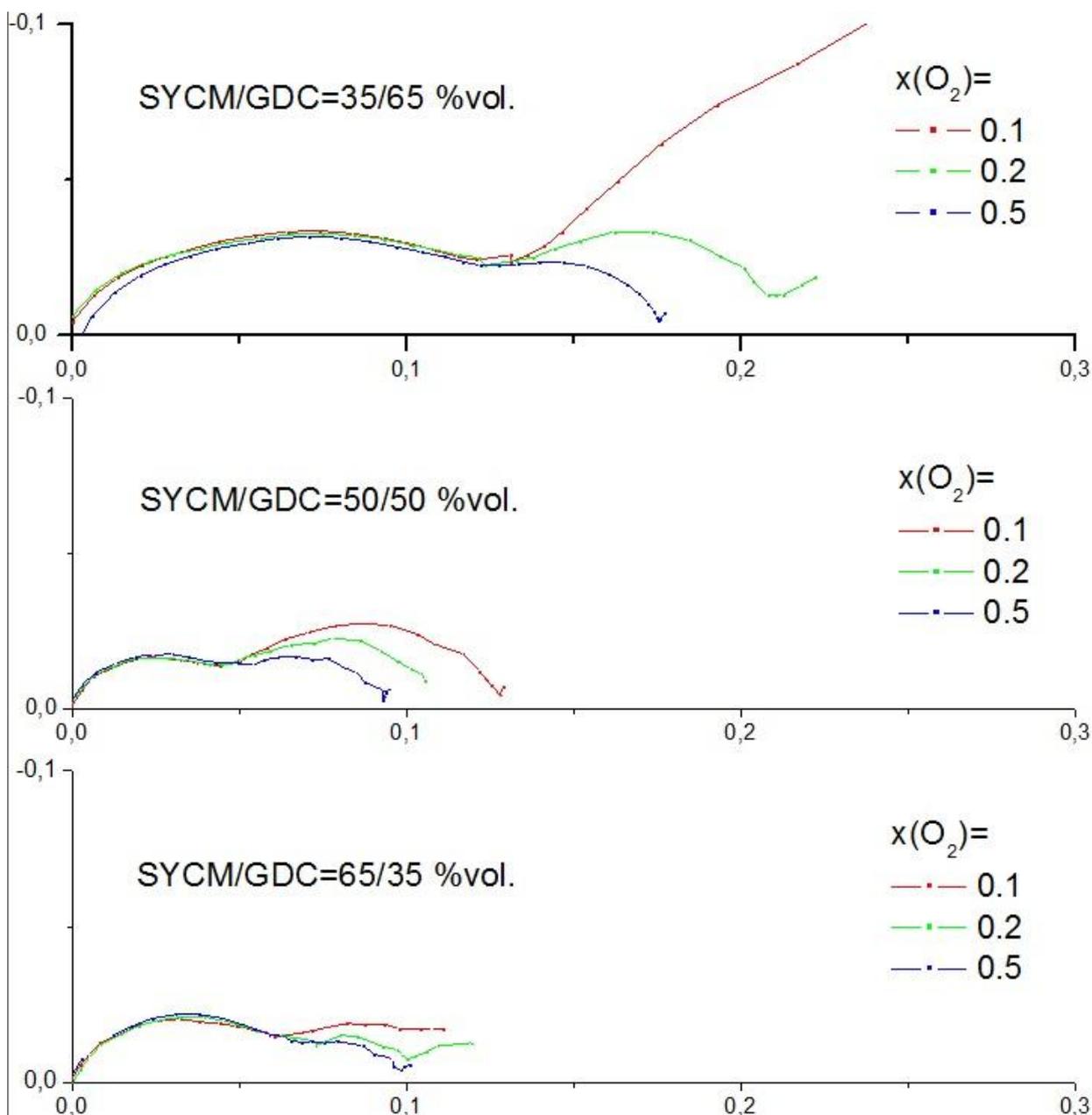


Рис. 17. Анализ влияния газовой атмосферы на импедансные спектры

Из приведенных импедансных спектров видно, что для всех составов катодного композита чувствительность к составу окислительной атмосферы проявляется в низкочастотной части спектра. При этом наибольшую чувствительность проявляет образец с минимальным содержанием SYCM (SYCM/GDC=35/65 %об.).

Стоит отметить, что переход от катода SYCM/GDC=65/35 %об. к 50/50 %об. приводит к изменению вольтамперных и мощностных характеристик только при высоких токах нагрузки и малом содержании кислорода в

окислительной атмосфере. Обычно ТОТЭ не используются в таких условиях. При этом катод SYCM/GDC=50/50 %об. обладает бесконечным кластером обоих компонентов достаточной мощности, что оказывает положительное влияние на временную стабильность характеристик ТОТЭ.

Для проверки временной стабильности были проведены ресурсные испытания образцов с катодом SYCM/GDC=50/50 %об., для чего образец оставляли под токовой нагрузкой 200 mA/cm^2 . Они показали, что снимаемая мощность не претерпевает существенных изменений за время более 200 часов. Соответствующая временная зависимость снимаемой мощности приведена на рисунке 18.

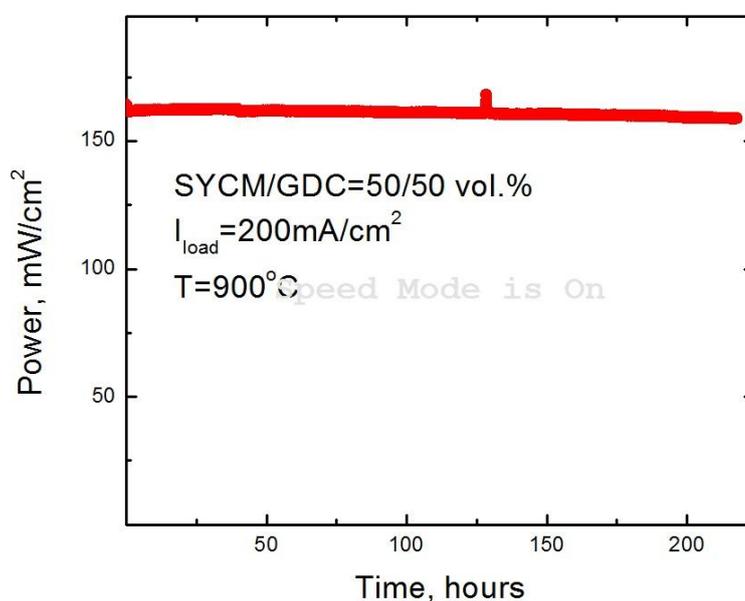


Рис. 18. Ресурсные испытания образца с SYCM/GDC=50/50 %об.

Можно сделать вывод, что добавление трехмерной сети ионного проводника увеличивает ресурсную стабильность характеристик ТОТЭ.

Поскольку новый перовскитоподобный материал *Sr-Y-Co-Mn* рассматривался как перспективный катодный материал для среднетемпературных ТОТЭ, были начаты вольтамперные и мощностные исследования, сняты импедансные спектры в температурном диапазоне до 700°C для парциального давления кислорода в окислительной атмосфере $p(\text{O}_2)=0.5, 0.2$ и 0.1 атм.. Их рисунка 19 видно, что с понижением температуры внутреннее сопротивление элемента растет, что приводит к

существенному снижению максимальной снимаемой мощности, но мощность остается выше, чем у ТОТЭ с традиционным катодным материалом LSM.

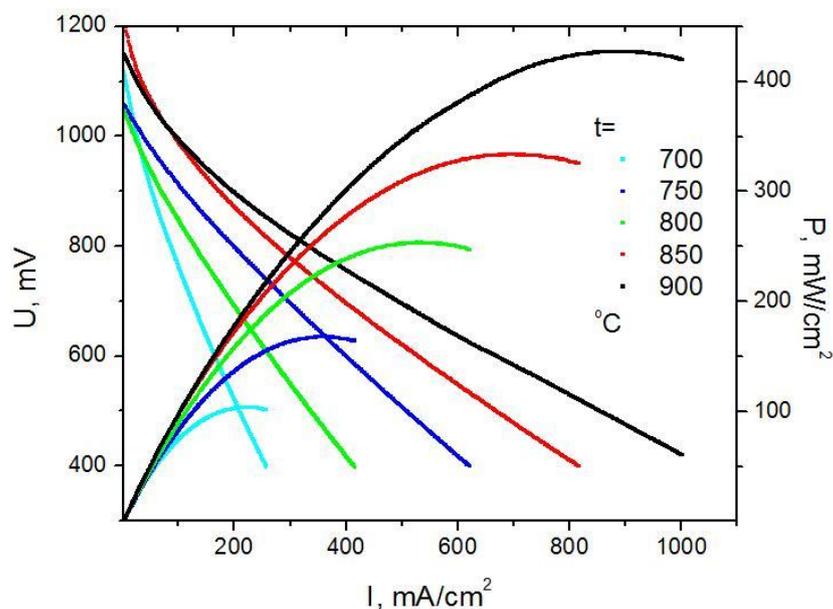


Рис. 19. Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ с катодом SYCM/GDC=50/50 %об.

Анализ импедансных спектров показывает, что ухудшение характеристик ТОТЭ связано как с ростом сопротивления электролита, так и амплитуды интерфейсной части импедансного спектра, отвечающей за процессы, протекающие на электродах и внутренних интерфейсах ТОТЭ (рисунок 20).

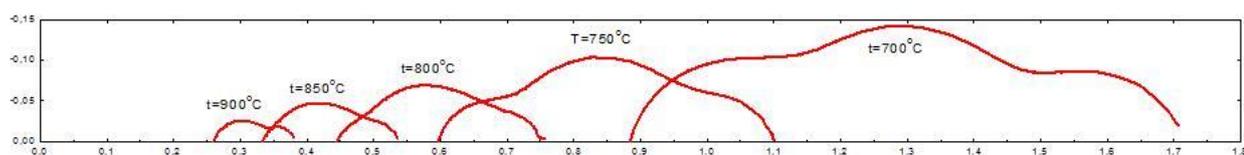


Рис. 20. Импедансные спектры ТОТЭ с катодом SYCM/GDC=50/50 %об.

При этом при 900°C сопротивление электролита составляет 50% от полного сопротивления, а при 700°C – около 70%. Соответственно для улучшения характеристик ТОТЭ нужно переходить на электролитические материалы с более высокой ионной проводимостью, а также исследовать процессы, происходящие в интерфейсах твердооксидного топливного элемента.

4.2. Семейство анодных материалов

Рентгеноструктурный анализ

Результаты рентгеноструктурного анализ порошка оксида $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, синтезированного при 1200°C представлены на рисунке 21.

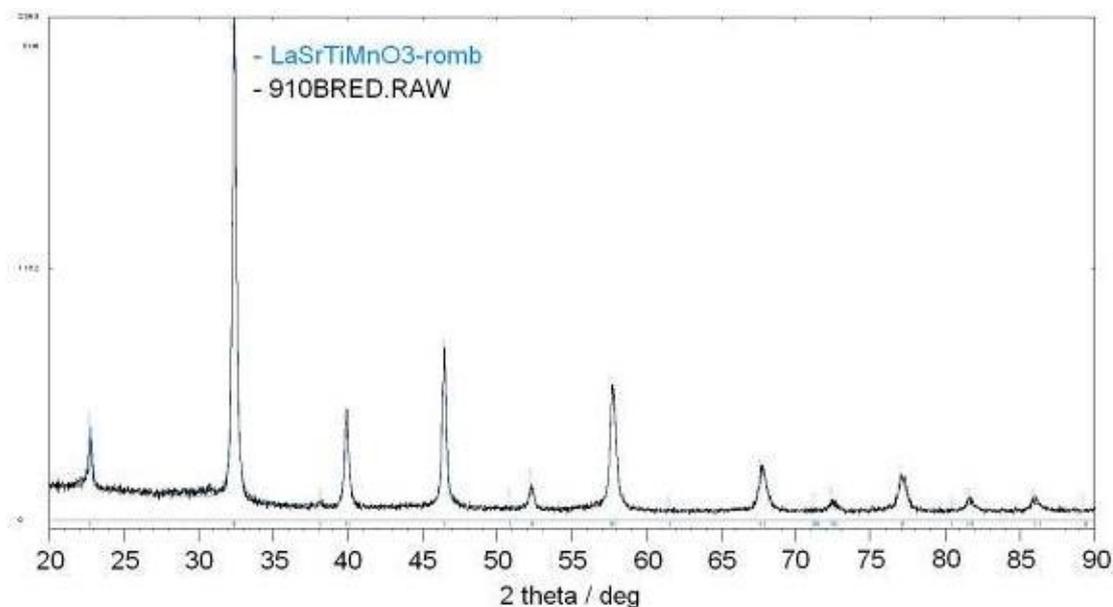


Рис. 21. Рентгендифракционный спектр порошкообразного образца $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Видно, что порошок сложного оксида $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ имеет перовскит подобную структуру.

Были получены аналогичные результаты для всех материалов семейства. Результаты рентгеноструктурного анализа представлены в таблице 1.

Анодный материал	Структура
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	ромбоэдрический перовскит $a=5.517(2)\text{Å}$, $\alpha=60.130(3)$, $V=119.1(2)\text{Å}^3$, $\rho=5.87\text{cm}^3$
$(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	ромбоэдрический перовскит $a=5.520(2)\text{Å}$, $\alpha=60.179(3)$, $V=119.3(2)\text{Å}^3$, $\rho=6.02\text{g/cm}^3$
$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	ромбоэдрический перовскит $a=5.519(2)\text{Å}$, $\alpha=60.189(3)$, $V=120.56(2)\text{Å}^3$, $\rho=6.168\text{g/cm}^3$

Табл. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа анодных материалов

Электронная проводимость

Температурная зависимость электронной проводимости образцов анодных материалов была измерена в атмосфере азота и в атмосфере, состоящей из 80% азота и 20% кислорода. Значение проводимости определялось из наклона вольтамперной характеристики, измеряемой при постоянной температуре. Примеры вольтамперных характеристик с линеаризацией представлены на рисунке 22.

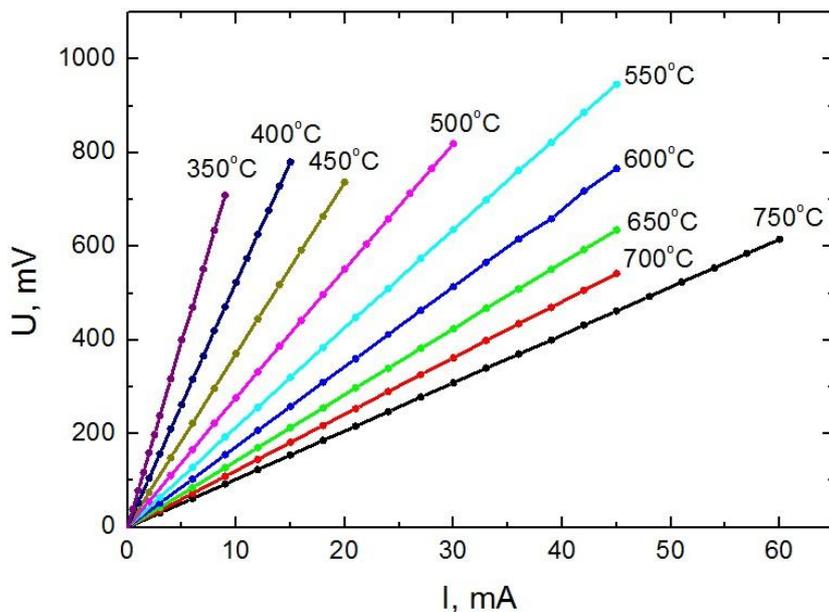


Рис. 22. Вольтамперные характеристики образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ Температурная зависимость электронной проводимости для атмосферы азота в осях Аррениуса представлена на графике (рисунок 23).

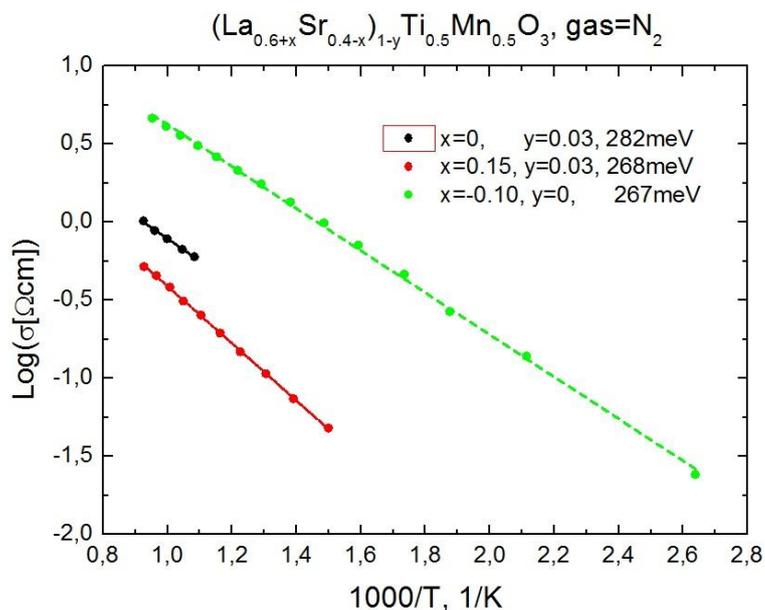


Рис. 23. Температурная зависимость проводимости образцов в атмосфере азота

Видно, что зависимость линейна в осях Аррениуса, что свидетельствует об активационном характере проводимости. Проводимость бездефицитного образца примерно на порядок превышает проводимость дефицитных.

Результаты для атмосферы воздуха приведен на графике (рисунок 24).

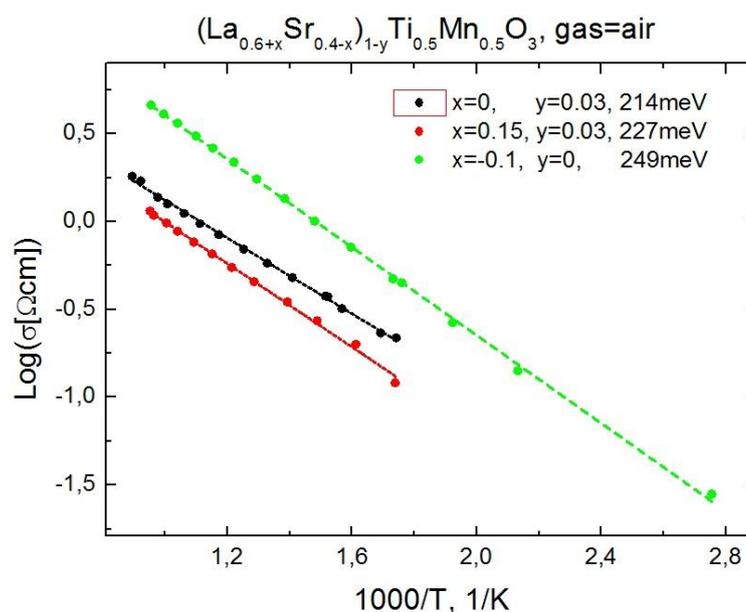


Рис. 24. Температурная зависимость проводимости образцов в атмосфере воздуха

Бездефицитный материал также показывает значение проводимости, на порядок превышающие дефицитные материалы.

Значения энергии активации составов (La_{0.6+x}Sr_{0.4-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d} приведены в таблице 2.

x	y	σ, S/cm (азот)	σ, S/cm (воздух)
0	0.03	282	214
0.15	0.03	268	227
-0.1	0	267	249

Табл. 2. Энергии активации составов (La_{0.6+x}Sr_{0.4-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}

Повышение парциального давления кислорода приводит к повышению проводимости и понижению энергии активации материалов. Это связано с

тем, что кислород входит в решетку материала, оказывает стягивающее действие на структуру. При этом зоны Бриллюэна приближаются друг к другу, понижается энергия, необходимая для переходов между зонами – энергия активации.

Исследование КТР

Одними из важнейших условий использования электродного материала для изготовления ТОТЭ является близость коэффициентов термического расширения КТР (разница не более 20%) электродных материалов и электролита.

На Рисунке 25 приведены зависимости относительного удлинения $\Delta L/L_0 = (L(T) - L_0)/L_0$ (где L_0 – начальная длина образца при $T=303$ К, $L(T)$ – длина образца при температуре T) от температуры для исследованных образцов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, измеренные в окислительной (воздух) атмосфере. Видно, что зависимости $\Delta L/L_0(T)$ имеют нелинейный характер.

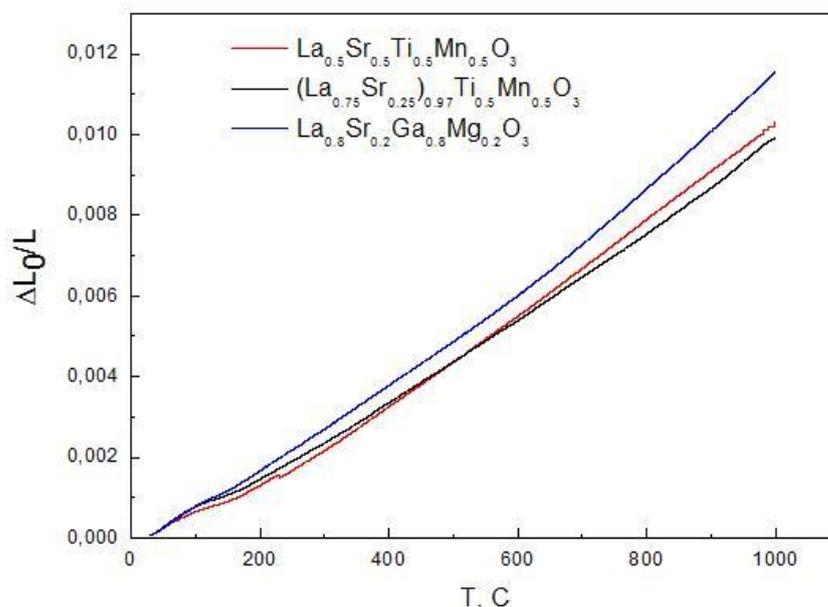


Рис. 25. Температурные зависимости относительного удлинения образцов

Среднее значение величины КТР новых анодных материалов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ $\alpha=1/L_0(\partial L/\partial T)$ в исследуемом

температурном интервале составляет $\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что достаточно близко к среднему значению КТР для анионного проводника LSGM (Рисунок 26).

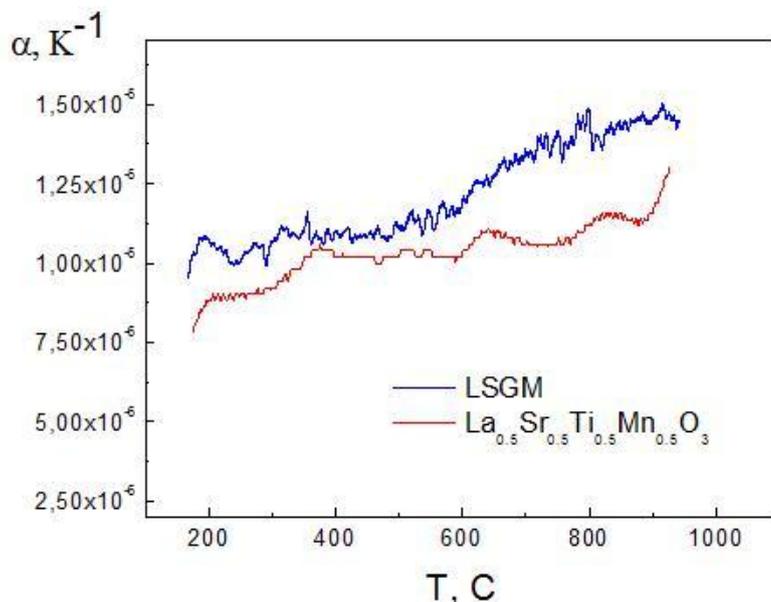


Рис. 26. Зависимость КТР от температуры для $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ в сравнении с КТР анионного проводника $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$

Исследование стабильности в контакте с LSGM

Для исследования стабильности синтезированных нами новых анодных материалов при их контакте с материалами анионных проводников LSGM и LSGMC однофазные порошки анионного проводника $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,15}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-d}$ перемешивались с равным количеством однофазного порошка синтезированного нами нового анодного материала, после чего эти порошки отжигались при температуре 1200°C в течение 2 часов. После отжига проводился рентгенофазовый анализ смеси порошков.

На рисунке 27 приводятся результаты рентгенофазового анализа смеси порошков анионного проводника $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,15}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-d}$ и сложного оксида $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ после отжига при температуре 1200°C в течение 2 часов. Видно, что в рентгendifракционном спектре в равных пропорциях присутствуют фаза ромбоэдрического перовскита $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ и орторомбическая фаза анионного проводника $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,15}\text{Co}_{0,05}\text{O}_{3-d}$.

Возникновения новых фаз в результате взаимодействия анионного проводника LSGMC и анодного материала LSTM не обнаружено.

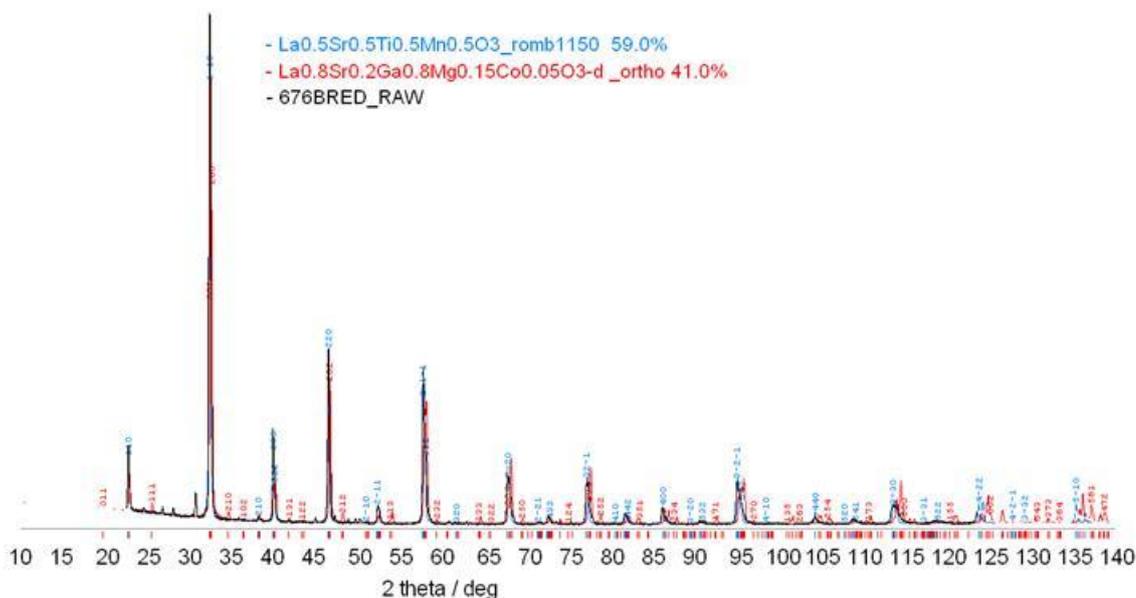
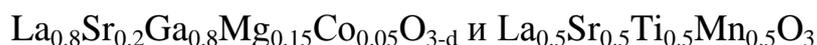


Рис. 27. Рентгендифракционный спектр смеси порошков



Аналогичные исследования были проведены для материала $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. На рентгенограмме также не были обнаружены новые фазы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что новые катодные материалы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ химически стабильны в контакте с материалом анионного проводника $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-d}$.

Стабильность в атмосфере в присутствии сероводорода

Была изучена стабильность анодных материалов в восстановительной атмосфере анодных газов 20% H_2 и 80% N_2 в присутствии 5 ppm H_2S при температуре 800°C.

Результаты рентгеноструктурного анализа порошка оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ до и после нахождения при температуре 800°C в атмосфере анодных газов (20% H_2 и 80% N_2) с добавлением 5 ppm H_2S представлены на рисунках 27 и 28.

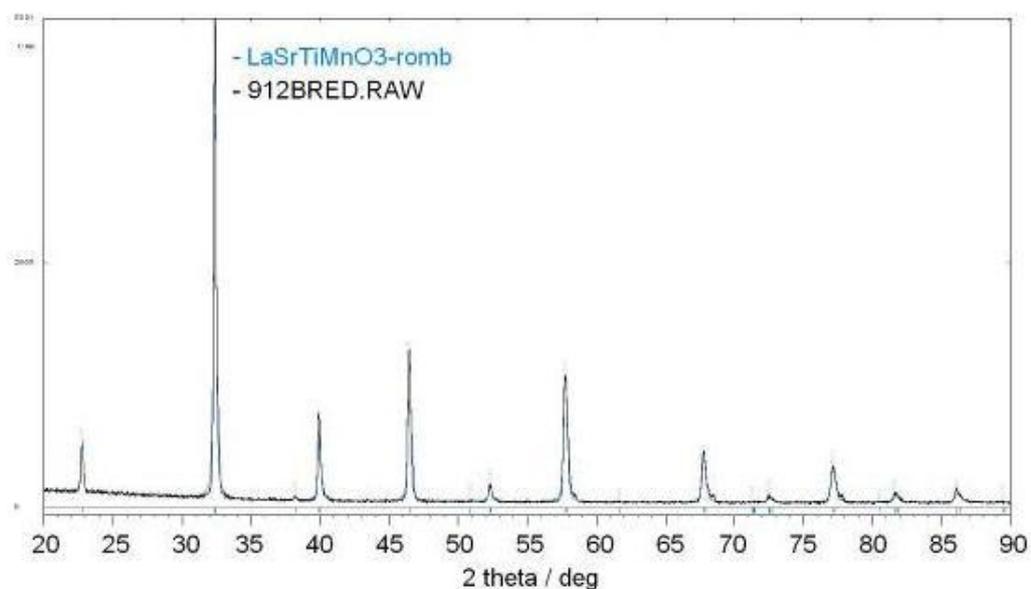


Рис. 27. Рентгеноструктурного анализа порошка оксида

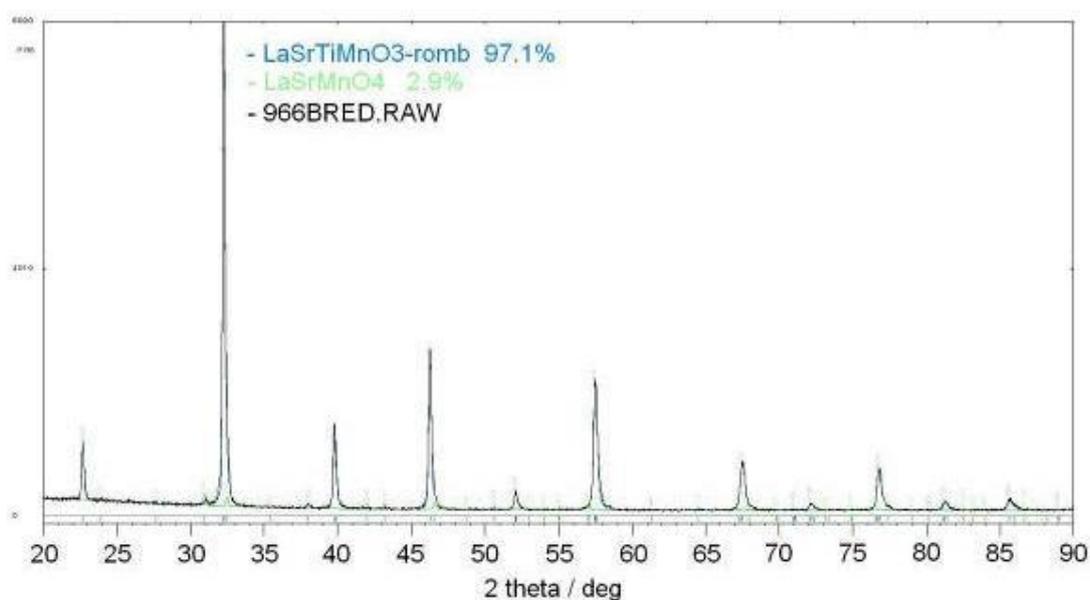


Рис. 28. Рентгеноструктурного анализа порошка оксида

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ после нахождения в восстановительной атмосфере с
примесью сероводорода

Из рисунков 27-28 видно, что в результате воздействия на сложный оксид $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ при температуре 800°C атмосферы анодных газов ($20\% \text{H}_2$ и $80\% \text{N}_2$) с добавлением $5 \text{ ppm H}_2\text{S}$ структура порошка не изменилась и сохранила структуру ромбоэдрического перовскита.

Аналогичные результаты были получены для всех материалов семейства.

Проведенные исследования показывают, что материалы данного семейства перспективны с точки зрения использования их в качестве анодов твердооксидных топливных элементов.

5. Выводы

В первой части работы было проведено исследование характеристик модельных образцов ТОТЭ с катодами SYCM/GDC={35/65, 50/50, 65/35}%об. Переход на композиционный катод позволяет увеличить снимаемую мощность как по сравнению с катодом из чистого SYCM, так и по сравнению с традиционным катодным материалом LSM. Было показано, что максимум снимаемой мощности приходится на состав с максимальным содержанием SYCM (первый перколяционный предел). При это в образце с равным по объемом составом фаз точно присутствует бесконечный кластер обоих компонентов достаточно мощности, это оказывает положительное влияние на временную стабильность характеристик. Этот вывод подтверждается ресурсными испытаниями образцов за время более 200 часов. Композитные материал с составом SYCM/GDC=50/50 %об. наиболее перспективен с точки зрения использования в качестве катода твердооксидного топливного элемента.

Во второй части работы было проведено многостороннее исследование семейства анодных материалов $(La_{0.6+x}Sr_{0.4-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-d}$. Были исследованы структура материалов, температурная зависимость электронной проводимости, коэффициент теплового расширения, стабильность в контакте с анионным проводником LSGM, стабильность в восстановительной атмосфере с примесью сероводорода. Исследования показали, что вещества данного семейства перспективны с точки зрения использования их в качестве анодов твердооксидных топливных элементов.

В результате работы был выбран наиболее перспективный состав для катода среднетемпературных ТОТЭ и были проведены исследования перспективных анодных материалов, дальнейшие исследования катодных и анодных материалов будут связаны с исследованием их работы в модельных образцах на основе нового электролита LSGM.

6. Список литературы

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. *Ионика твердого тела*: 2 2т. Том 1. – СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 616 с.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. *Ионика твердого тела*: 2 2т. Том 2. – СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. – 1000 с.
3. Tatsumi Ishihara *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* – Springer, 2009. – 116 p.
4. Vladislav V. Kharton *Solid State Electrochemistry I Fundamentals, Materials and their Applications* – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 530 p.
5. Vladislav V. Kharton *Solid State Electrochemistry II Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes* – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 640 p.
6. Anthony R. West, Derek C. Sinclair, Naohiro Hirose *Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy* – Journal of Electroceramics 1:1, 65-71, 1997
7. Бурмистров И.Н. *Особенности переноса заряда в материалах со смешанной электрон-ионной проводимостью* – Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, 2010.
8. Burmistrov I.N., Drozhzhin O.A., Istomin S.Ya., Sinitsyn V.V., Antipov E.V., Bredikhin S.I. *Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₃-y Perovskite Cathode for Solid Oxide Fuel Cells* – J. Electrochem. Soc., vol. 156, N10, pp. B1212-1217, 2009.
9. И.Н. Бурмистров, О.А. Дрожжин, С.Я. Истомина, Е.В. Антипов, В.В. Синицын, С.И. Бредихин *Новый сложный оксид Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₃-y и катодный материал ТОТЭ на его основе* – Международный научный журнал альтернативной энергетики и экологии, №106, 107-111, 2008.
10. И.Н. Бурмистров, О.А. Дрожжин, С.Я. Истомина, Е.В. Антипов, В.В. Синицын, С.И. Бредихин *Сравнительное исследование ТОТЭ с LSM и новым Sr-Y-Co-Mn-O катодами* – Электрохимия, 2008

7. Список сокращений

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы

КПД – коэффициент полезного действия

КТР – коэффициент теплового расширения

SEM – сканирующая электронная микроскопия

YSZ – (Y_2O_3 8mol% Y_2O_3 -92mol% ZrO_2) материал анионного проводника ZrO_2 , допированный 8 мол.% Y_2O_3

LSM – катодный материал состава $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$

LSGM – анионный проводник состава $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d}$

LSGMC – анионный проводник состава $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-d}$

Кермет – **керамика** – **металл**

GDC – анионный проводник состава 20mol% Gd_2O_3 -80mol% CeO_2