

УДК 544.653.3:544.652.076.324.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ $(\text{La}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x})_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.25$, $y = 0-0.03$)¹

© 2014 г. А. И. Иванов*,², Д. А. Агарков*, И. Н. Бурмистров*, Е. А. Кудренко*,
С. И. Бредихин*, В. В. Хартон*,**

*Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела
142432, Черноголовка, Московская область, ул. академика Осипьяна, 2, Россия

**Факультет материалов и инжиниринга керамики Университета Авейру, Португалия

Поступила в редакцию 26.08.2013 г.

Представлены результаты исследования электрохимических свойств перовскитоподобных твердых растворов $(\text{La}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x})_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.25$, $y = 0-0.03$), синтезированных цитратным методом и изученных в качестве оксидных анодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). С помощью рентгенофазового анализа установлено, что материалы стабильны в широком интервале химического потенциала кислорода, устойчивы в присутствии 5 ppm H_2S в области средних температур, а также химически совместимы с твердым электролитом $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC). Показано, что переход к восстановительной среде приводит к уменьшению электронной проводимости, которая значительно влияет на электрохимическую активность пористых электродов. Изготовлены и методом вольт-амперометрии протестированы модельные ячейки планарных ТОТЭ на несущей твердоэлектролитной мембране (LSGMC) с анодами на основе $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и катодом $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, анод, перовскит, цитратный синтез, окислительно-восстановительная стабильность

DOI: 10.7868/S0424857014080052

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные кислород-ионные проводники на основе галлата лантана составляют одну из наиболее перспективных групп твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), функционирующих при пониженных температурах [1, 2]. Применение галлатов в ТОТЭ ограничивается, однако, относительно высокой реакционной способностью по отношению ко многим электродным материалам, в том числе к Ni-керметным анодам [3]. Эта особенность и деградация никелевых керметов в атмосферах, содержащих углеводородные топлива и соединения серы [4, 5], при повышенных температурах и при значительных изменениях химического потенциала кислорода в газовой фазе приводят к необходимости разработки новых анодных материалов на основе оксидных соединений со смешанной ионно-электронной проводимостью. Такие материалы должны иметь высокую электронную и анионную проводимость, вы-

сокую каталитическую активность в реакциях окисления топлива, близкие к остальным материалам топливной ячейки коэффициенты термического расширения и термодинамическую стабильность как в окислительной атмосфере при изготовлении ТОТЭ, так и в восстановительных атмосферах в условиях практического использования. Стандартным требованиям, перечисленным выше, частично удовлетворяют твердые растворы $(\text{La,Sr})(\text{Sr,Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита ABO_3 , где А и В обозначают катионы металлов [6]. Однако присутствие хрома в В-подрешетке перовскитной структуры может приводить к негативным эффектам, связанным с испарением окислов хрома при высоких температурах и образованием Cr^{6+} при хранении на воздухе. Поэтому практический интерес представляют соединения, не содержащие хрома. Например, в качестве анодного материала ТОТЭ с твердоэлектролитными мембранами на основе диоксида циркония был изучен перовскит состава $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [7]. В нескольких работах [8–10] были также показаны возможные перспективы использования манганитов-титанатов лантана-стронция как анодов ТОТЭ.

¹ Публикуется по докладу на Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2013.

² Адрес автора для переписки: aliv@issp.ac.ru (А.И. Иванов).

В настоящем исследовании был проведен синтез субмикронных порошков перовскитоподобных оксидов системы $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSTM) цитратным методом. Были изучены стабильность полученных материалов в восстановительных средах, содержащих малые количества H_2S , реакционная способность с материалом электролита и удельная электропроводность в окислительной и восстановительной атмосферах. Для оценки практической применимости были изготовлены и охарактеризованы модельные ТОТЭ с анодами на основе $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$, где в качестве твердого электролита был использован $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSGMC). Данный электролит был выбран для исследования, поскольку введение 5% кобальта в В-подрешетку галлата может существенно увеличивать ионную проводимость [11]. Для катодов был использован перовскит $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC), который также хорошо известен в литературе [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ ($x = 0-0.25$, $y = 0-0.03$) проводили цитратным способом по модификации Печини [13]. В качестве исходных соединений были взяты: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч.), $Sr(NO_3)_2$ (ч. д. а.), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.), TiO_2 (ос. ч.) и лимонная кислота (ч.). Соли металлов растворяли в дистиллированной воде с добавлением лимонной кислоты при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке до полной гомогенизации среды. Затем проводили выпаривание при 400 К до образования вязкой массы, к которой при постоянном перемешивании добавляли высокодисперсный TiO_2 . После полного удаления слабосвязанной воды образец нагревали до ~570 К для инициирования реакции горения. Полученные прекурсоры тщательно перетирали в агатовой ступке и отжигали на воздухе при 1073 К в течение 5 ч. Затем осуществляли перемол порошков в этаноле (планетарная шаровая мельница Fritsch, контейнеры и шары из частично стабилизированного диоксида циркония) и финальный отжиг при 1473 К с изотермической выдержкой в 10 ч на воздухе. Субмикронные порошки LSGMC и SSC синтезировали по аналогичной методике. Съемку рентгенограмм осуществляли при комнатной температуре на дифрактометре Siemens D-500-Braun X02-1787 ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, шаг 0.02° , интервал углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Обработку рентгенограмм и определение параметров кристаллической решетки проводили с помощью программного пакета PowderCell (версия 2.4).

Из полученных порошков LSTM методом гидравлического прессования (~100 МПа) с дальнейшим спеканием при 1723 К в течение 30 ч на воз-

духе изготавливали керамические образцы для измерения удельной электропроводности. Проводимость измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием керамических пластин размером $22 \times 3 \times 1.5$ мм³. На грани образцов после очистки в ультразвуковой ванне в этаноле наносились токовые электроды из электродной пасты на основе платины. Для изготовления прижимных потенциальных электродов использовали платиновые провода. В процессе измерений образец находился в окислительной и восстановительной атмосферах, состоящих из 80% азота и 20% кислорода либо 80% азота и 20% водорода соответственно. Температура образца поддерживалась с точностью ± 1 К. Измерения проводимости проводили в интервале температур 673–1073 К. Значение проводимости определялось из наклона вольт-амперной характеристики, измеряемой при постоянной температуре.

Химическая стабильность LSTM по отношению к твердому электролиту LSGMC была оценена методом контактных отжигов порошковых смесей в массовом соотношении 1 : 1 при 1623 К на воздухе.

Исследование морфологии порошков и микроструктуры электродов, керамических образцов и модельных топливных элементов проводили на сканирующем электронном микроскопе с полемным эмитирующим катодом LEO SUPRA 50VP при ускоряющих напряжениях 5–10 кВ.

Для электрохимических исследований использовалась планарная конструкция ТОТЭ с несущей твердоэлектролитной мембраной. Лабораторные образцы ТОТЭ представляли собой высокоплотные диски анионного проводника LSGMC (диаметр – 20 мм, толщина – 0.5 мм) с пористыми слоями анода и катода. Порошки анодов и катода смешивали со связующим Heraeus V-006 в массовом соотношении 1 : 1 и последовательно наносили на диски LSGMC методом трафаретной печати с последующим вжиганием при 1573 К (для анодов) и при 1473 К (для катодов). Измерения проводились в двухкамерном стенде при 1173 К. Газ, подаваемый на анод, представлял собой смесь H_2 (50 мл/мин) и N_2 (50 мл/мин). С катодной стороны подавалась смесь O_2 (50 мл/мин) и N_2 (50 мл/мин). Скорость газовых потоков регулировалась с помощью контроллеров Bronkhorst. Методика и аппаратура для тестирования модельных ТОТЭ были подробно описаны ранее [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенографического анализа, порошки LSTM, полученные на воздухе при 1473 К, являлись однофазными и имели структуру ромбоэдрически искаженного перовскита с пространственными группами (пр. гр.) $R\bar{3}c$ (таб-

Параметры элементарных ячеек и пространственные группы $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ после термообработки в окислительных и восстановительных условиях

Состав	Условия термообработки	
	воздух, 1473 К*	80% N ₂ –20% H ₂ , 973 К**
La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.5} Ti _{0.5} O _{3-δ}	$R\bar{3}c$ $a = 0.5517(2)$ нм, $\alpha = 60.130(3)^\circ$	$R\bar{3}c$ $a = 0.5551(2)$ нм, $\alpha = 60.136(2)^\circ$
La _{0.6} Sr _{0.4} Mn _{0.5} Ti _{0.5} O _{3-δ}	$R\bar{3}c$ $a = 0.5519(2)$ нм, $\alpha = 60.175(3)^\circ$	$R\bar{3}c$ $a = 0.5569(2)$ нм, $\alpha = 59.887(3)^\circ$
(La _{0.6} Sr _{0.4}) _{0.97} Mn _{0.5} Ti _{0.5} O _{3-δ}	$R\bar{3}c$ $a = 0.5518(2)$ нм, $\alpha = 60.296(2)^\circ$	$Pnma$ $a = 0.5563(2)$ нм, $b = 0.7875(3)$ нм, $c = 0.5579(2)$ нм
(La _{0.75} Sr _{0.25}) _{0.97} Mn _{0.5} Ti _{0.5} O _{3-δ}	$R\bar{3}c$ $a = 0.5522(4)$ нм, $\alpha = 60.283(4)^\circ$	$Pnma$ $a = 0.5600(2)$ нм, $b = 0.7901(3)$ нм, $c = 0.5603(2)$ нм

* Время термообработки 10 ч, скорость нагрева 150 К/ч, охлаждение естественное.

** Время термообработки 5 ч, скорость нагрева 200 К/ч, охлаждение естественное.

лица). Параметры кристаллической решетки закономерно увеличиваются с увеличением содержания лантана (таблица), которое приводит к уменьшению средней степени окисления катионов марганца и, следовательно, возрастанию их радиуса.

Одним из ключевых требований, налагаемых на анодные материалы ТОТЭ, является термодинамическая стабильность в окислительных условиях (при синтезе и нанесении на твердоэлектродитные мембраны) и в восстановительных газовых смесях, подаваемых на анод при функционировании

ТОТЭ. В последнем случае применение частично конвертированных углеводородных топлив связано, как правило, с присутствием серосодержащих примесей, которые не должны приводить к отравлению пористых анодов как минимум по кинетическим причинам. Для проверки стабильности порошки LSTM, приготовленные на воздухе, подвергались термообработкам в смеси 80% N₂–20% H₂ при 973–1073 К. В одном случае газовые потоки состояли из чистой смеси N₂ и H₂, в другом – в атмосферу дополнительно вводили 5 ppm H₂S. На рис. 1 и 2 представлены примеры порошковых дифрактограмм для стехиометрического по A-подрешетке La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-δ} и катион-дефицитного (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-δ} после отжига в различных условиях. Во всех случаях образования новых фаз в результате восстановления и реакции с H₂S не обнаружено; структура перовскита сохраняется. Однако в восстановительных условиях радиус катионов B-подрешетки увеличивается (кроме частичного восстановления Ti⁴⁺ в Ti³⁺, преобладающая часть ионов Mn⁴⁺ восстанавливается до Mn³⁺ и Mn²⁺). Кислорода, оказывающего стягивающее воздействие на структуру, в восстановительных средах становится меньше. Как результат, для твердых растворов, стехиометрических по A-подрешетке, наблюдается увеличение параметров кристаллической решетки (таблица). Для соединений, дефицитных по A-позициям, характерен также переход от ромбоэдрической в орторомбически искаженную структуру перовскита (пр. гр. *Pnma*). Данная тенденция объясняется изменениями фактора толерантности Гольдшмидта [15], уменьшение которого в результате нестехиометрии A-подрешетки ведет к понижению симметрии кристаллической решетки. Аналогичный эффект вызывается ростом среднего радиуса

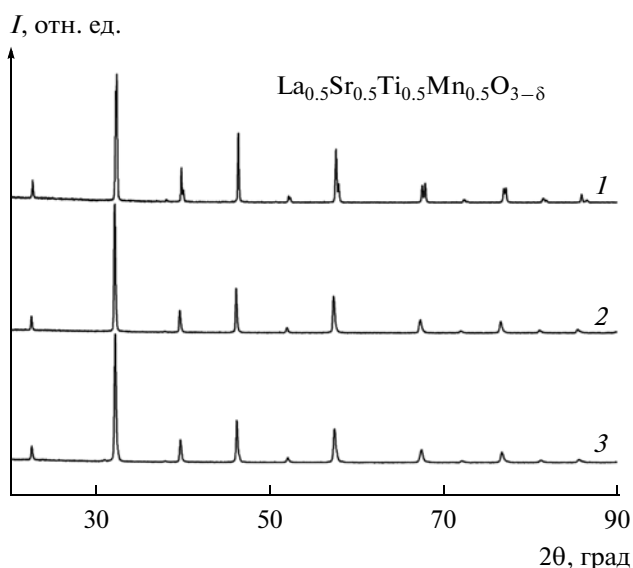


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}: 1 – полученного на воздухе при 1473 К, 2 – отожженного в 80% N₂–20% H₂ при 973 К, 3 – отожженного в потоке 80% N₂–20% H₂ в присутствии 5 ppm H₂S при 1073 К.

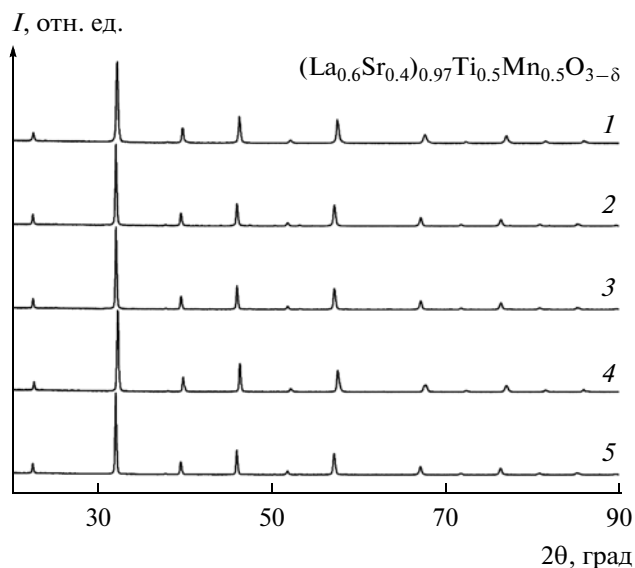


Рис. 2. Рентгенограммы $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$: 1 – полученного на воздухе при 1473 К, 2 – отожженного в 95% Ar–5% H_2 при 1473 К, 3 – отожженного в 80% N_2 –20% H_2 при 973 К, 4 – отожженного на воздухе при 1473 К после отжига в 80% N_2 –20% H_2 при 973 К, 5 – отожженного в потоке 80% N_2 –20% H_2 в присутствии 5 ppm H_2S при 1073 К.

катионов В-подрешетки в результате восстановления. Объем псевдокубической элементарной ячейки LSTM при восстановлении возрастает на 1.8–4.1%. Структура перовскита сохраняется и после повторного отжига на воздухе восстановленных материалов; при этом для катион-дефицитных твердых растворов наблюдается обратный переход от орторомбической модификации на ромбоэдрическую (рис. 2).

Для оценки стабильности LSTM при более высоких температурах дополнительная серия образцов отжигалась в потоке газовой смеси 5% H_2 –95% Ar при 1473 К с выдержкой 3 ч. Для стехиометрических LSTM в этих условиях наблюдалось частичное разложение с образованием ~13% тетрагональной фазы $LaSrMnO_4$. Перовскитная структура катион-дефицитных LSTM сохранялась (рис. 2). Таким образом, 3%-ная катионная нестехиометрия по А-подрешетке ($y = 0.03$) обеспечивает возрастание фазовой стабильности перовскитоподобных твердых растворов при высоких температурах восстановления.

Другим важным критерием применимости материалов анодов ТОТЭ является химическая стабильность в контакте с выбранным твердым электролитом при повышенных температурах, необходимых для формирования электрохимических ячеек и вжигания электродов. На рис. 3 приводятся рентгенограммы $La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$, электролита LSGMC и их смеси (1 : 1), отожженной

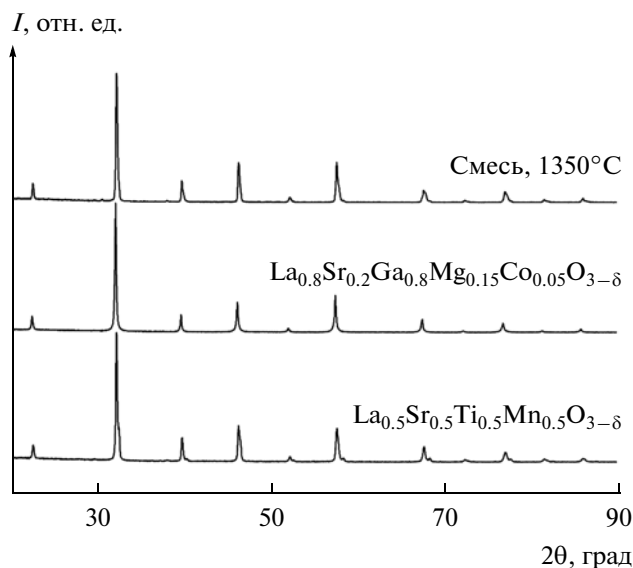


Рис. 3. Рентгенограммы исходных $La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ и LSGMC и их смеси, отожженной при 1623 К.

при 1623 К. Все рефлексы принадлежат индивидуальным компонентам $La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ и LSGMC; новых фаз после отжига смеси не зарегистрировано. Аналогичные результаты были получены и для остальных составов системы.

Электронно-микроскопические исследования показали, что синтезированные порошки являются гомогенными с достаточно узким распределением зерен по размерам (рис. 4а). Порошки состоят из частично ограненных частиц размером 100–250 нм (рис. 4б), которые образуют агломераты размером до 400–500 нм (рис. 4б). Такие размеры близки к оптимальным для изготовления анодов ТОТЭ, поскольку уменьшение зерна до десятков нанометров приводит к значительной усадке при спекании электродного слоя, в то время как чрезмерный рост зерен связан с сокращением площади поверхности электрода и зоны электрохимической реакции вблизи интерфейса “электрод/электролит”.

На рис. 5 представлены микрофотографии поперечного сечения интерфейса между электродом и несущим электролитом модельного ТОТЭ (а) и поверхности анода состава $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$, припеченного при 1573 К (б). Такие анодные слои толщиной ~25 мкм имели хорошую адгезию к газоплотной твердоэлектролитной мембране и достаточно развитую удельную поверхность. Следов образования диффузионного слоя между анодом и электролитом обнаружено не было. Размер частиц зерен нанесенного электрода $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ составлял 100–500 нм. Поскольку LSTM и LSGMC химически совме-

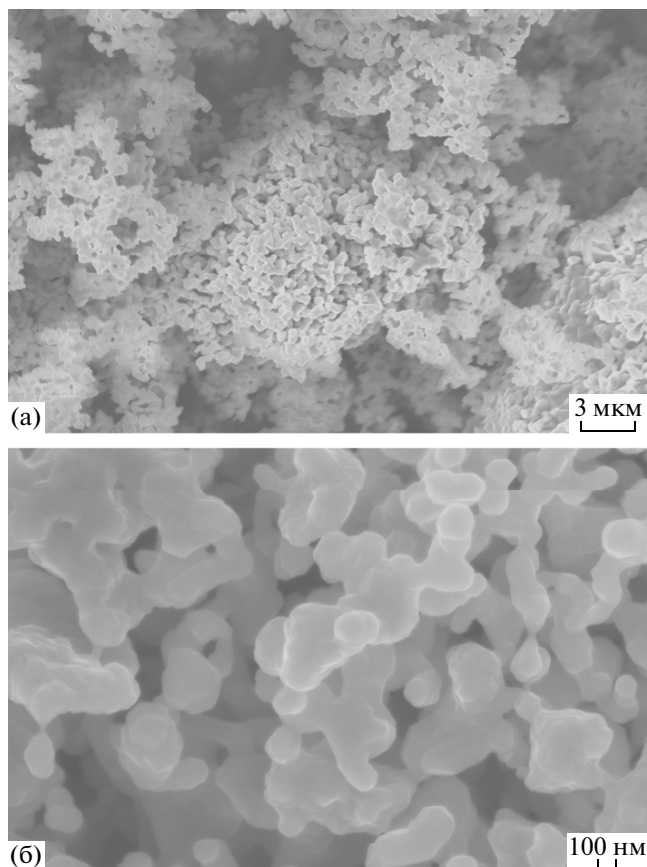


Рис. 4. Микроструктура электродного материала $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированного при 1473 К.

стимы в условиях вжигания электрода, буферные подслои для модельных ТОТЭ не применялись.

Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов LSTM в окислительной и восстановительной атмосферах приведены на рис. 6а, 6б. Проводимость хорошо описывается в рамках стандартной модели Аррениуса; энергии активации находятся в интервалах 0.21–0.25 эВ в атмосфере 80% N_2 –20% O_2 и 0.21–0.52 эВ в потоке 80% N_2 –20% H_2 . Наибольшей электропроводностью в окислительной среде обладает состав $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, в восстановительной – $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,97}\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$. Переход к восстановительной атмосфере приводит к значительному понижению электронного переноса за счет понижения концентрации носителей заряда p -типа, которые доминируют в перовскитах данной системы [6, 8]. Проводимость твердых растворов LSTM, стабильность которых в восстановительных средах достигается за счет внедрения катионов $\text{Ti}^{4+/3+}$, существенно ниже по сравнению с манганитами лантана-стронция без замещения по B -подрешетке [16]. Манганиты, однако, разлагаются в умеренно восстановительной среде при

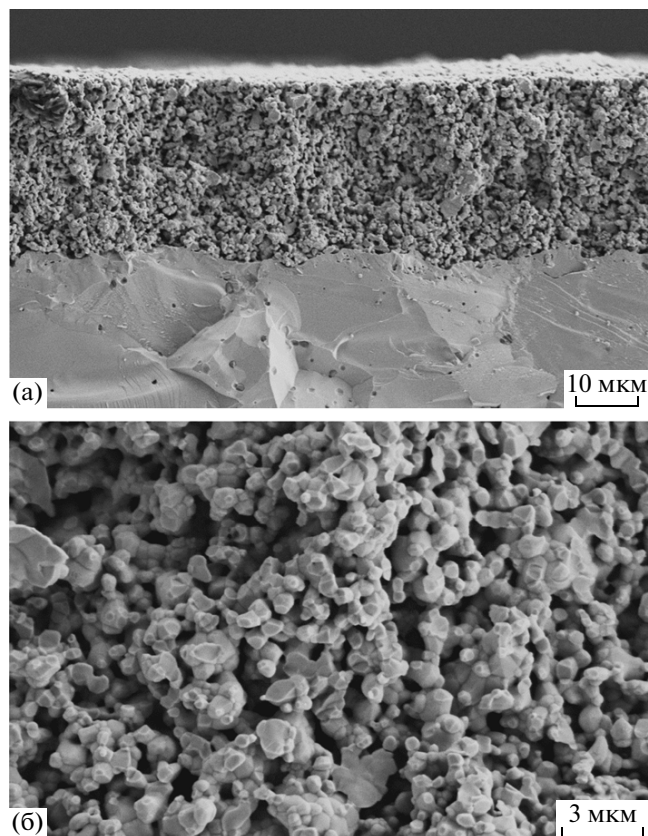


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображения поперечного сечения ТОТЭ с несущим LSGMC электролитом и пористым анодом $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,97}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, вожденным при 1573 К (а), и поверхности данного анода (б).

относительно высоких химических потенциалах кислорода и не могут быть использованы в анодных условиях. Снижение электропроводности в случае LSTM происходит в результате внедрения катионов титана, образующего устойчивые состояния Ti^{4+} в окислительных атмосферах и редокс-пару $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ при восстановлении. Устойчивость этих состояний значительно выше по сравнению с $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [17], существующих в окисленных и частично восстановленных манганитах. Соответственно, катионы титана в исследованных условиях в значительной степени исключены из процессов миграции дырок, а перенос заряда зависит от концентрации редокс-пар $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, которых в LSTM меньше по сравнению с манганитами в идентичных условиях. Кроме того, для соблюдения электронейтральности внедрение Ti^{4+} компенсируется путем дальнейшего уменьшения концентрации Mn^{4+} . Последний эффект очевиден также при увеличении содержания La^{3+} , которое вызывает уменьшение концентрации Mn^{4+} и, соответственно, снижение электропроводности в окислительных условиях (рис. 6а).

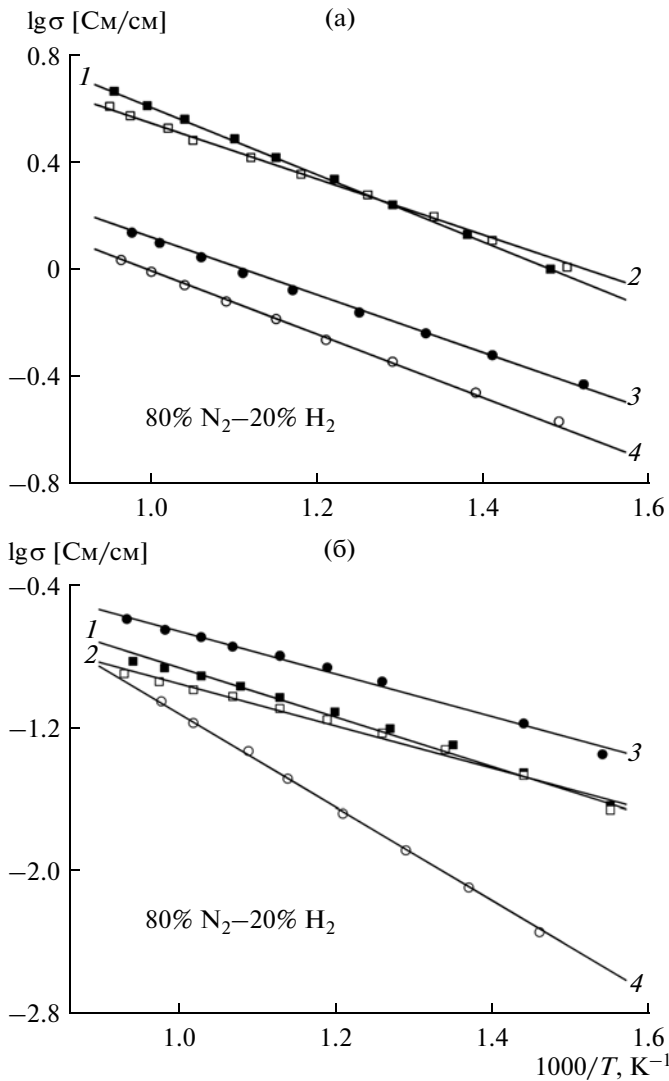


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости анодных материалов: а – в 80% N_2 –20% O_2 ; б – в потоке 80% N_2 –20% H_2 : 1 – $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 2 – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 3 – $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 4 – $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

На рис. 7 приведены вольт-амперные и мощностные характеристики лабораторного ТОТЭ с анодами на основе LSTM. На вольт-амперных кривых при малых и средних плотностях тока отсутствуют нелинейности, характерные для Ni-керметных анодов в результате окисления никеля. Для ТОТЭ с анодами $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается линейный участок при токах до $\sim 180 \text{ mA/cm}^2$. Последующее увеличение плотности тока приводит к возрастанию роли электродной поляризации. Максимумы удельной мощности при 1173 К составили 137 мВт/см^2 для анода $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и 198 мВт/см^2 – для $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$,

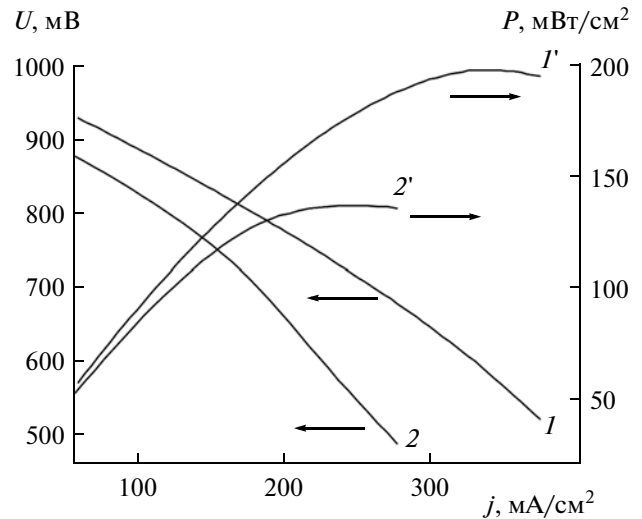


Рис. 7. Вольт-амперные и мощностные характеристики модельных топливных элементов при 1173 К: I, I' – $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $2, 2'$ – $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

что коррелирует с уровнем электронной проводимости. Последнее наблюдение подтверждает вывод [6, 8, 9], что электрохимическая активность электродных материалов данной группы существенно лимитируется процессами электронного переноса. Характеристики анодов LSTM уступают Ni-керметным анодам [18, 19] по причине более низкой электропроводности и каталитической активности манганитов-титанатов по сравнению с металлическим никелем. Однако окислительно-восстановительная стабильность LSTM, сравнительно низкая реакционная способность в контакте с галлатом лантана и отсутствие деградации в H_2S -содержащих атмосферах обеспечивают практически важные преимущества. Полученные характеристики анодов LSTM сопоставимы со многими известными оксидными анодными материалами [20]. Дальнейшая оптимизация требует, следовательно, увеличения электронной проводимости и введения каталитически активных центров. Данная задача может быть решена путем формирования слоя частиц наноразмера из проводящих материалов с высокой каталитической активностью (например, оксида церия, модифицированного микро-количествами благородных металлов) на поверхности спеченного высокопористого слоя LSMT.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящей работы были получены однофазные субмикронные порошки, керамика и пористые аноды из сложных оксидов с перовскитоподобной структурой общей формулы $(\text{La}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x})_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.25$,

$y = 0-0.03$). Рентгенографический анализ показал, что полученные соединения кристаллизуются на воздухе в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$), обладают устойчивостью в восстановительной атмосфере (20% H_2 -80% N_2) и в присутствии примеси сероводорода (5 ppm H_2S) и химически стабильны в контакте с твердым электролитом $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$. Переход к восстановительной атмосфере приводит к значительному снижению электропроводности за счет уменьшения концентрации электронных носителей заряда p -типа. При этом наибольшей проводимостью в окислительной среде обладает состав $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$, в восстановительной — $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$. Были проведены электрохимические испытания модельных ТОТЭ на несущем электролите $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-\delta}$, с анодами на основе $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.97}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ и $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$, и катодом $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$. Максимум удельной мощности составил 198 мВт/см². Функциональные свойства $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ позволяют разработку пористых анодных слоев на основе данных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договора 02.740.11.5214 и 14.B25.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishihara T., Tabuchi J., Ishikawa S., Yan J., Enoki M., Matsumoto H. // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 1949.
2. Choi J.-J., Cho K.-S., Choi J.-H., Ryu J., Hahn B.-D., Yoon W.-H., Kim J.-W., Ahn C.-W., Park D.-S., Yun J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 6830.
3. Kim K.N., Kim B.K., Son J.W., Kim J., Lee H.-W., Lee J.-H., Moon J. // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 2155.
4. Somalu M.R., Yufit V., Cumming D., Lorente E., Brandon N.P. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 36. P. 5557.
5. Kuhn J.N., Lakshminarayanan N., Ozkan U.S. // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2008. V. 282. P. 9.
6. Kolotygin V.A., Tsipis E.V., Shaula A.L., Naumovich E.N., Frade J.R., Bredikhin S.I., Kharton V.V. // *J. Solid State Electrochem*. 2011. V. 15. P. 313.
7. Kim J.H., Schlegel H., Irvine J.T.S. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 14511.
8. Kolotygin V.A., Tsipis E.V., Ivanov A.I., Fedotov Y.A., Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Sinityn V.V., Bredikhin S.I., Kharton V.V. // *J. Solid State Electrochem*. 2012. V. 16. P. 2335.
9. Kolotygin V.A., Tsipis E.V., Lü M.F., Pivak Y.V., Yarmolenko S.N., Bredikhin S.I., Kharton V.V. // *Solid State Ionics*, in press.
10. Ovalle A., Ruiz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Marrero-López D., Irvine J.T.S. // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 1997.
11. Choi J.-J., Cho K.-S., Choi J.-H., Ryu J., Hahn B.-D., Yoon W.-H., Kim J.-W., Ahn C.-W., Park D.-S., Yun J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 6830.
12. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* / Ed. Ishihara T. Springer, 2009.
13. Pechini M. Pat. 330697 (USA). 1967.
14. Бурмистров И.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2010.
15. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
16. Jiang S.P. // *J. Mater. Sci*. 2008. V. 43. P. 6799.
17. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978. 478 с.
18. Hwang C., Tsai C.-H., Lo C.-H., Sun C.-H. // *J. Power Sources*. 2008. V. 180. P. 132.
19. Hong J.-E., Inagaki T., Ida S., Ishihara T. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 14632.
20. Tsipis E.V., Kharton V.V. // *J. Solid State Electrochem*. 2011. V. 15. P. 1007.