

На правах рукописи

Федотов Юрий Сергеевич

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СОПРЯЖЕННОГО ПЕРЕНОСА ИОНОВ И
ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМАХ ТВЕРДОКСИДНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка — 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

Научный руководитель: Бредихин Сергей Иванович,
доктор физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты: **Компан Михаил Евгеньевич**
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник ФГБУН
Физико-технический институт им.
А.Ф.Иоффе Российской академии наук,

Ломонова Елена Евгеньевна

доктор технических наук,
заведующий лабораторией ФГБУН Институт
общей физики им. А.М.Прохорова
Российской академии наук

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твёрдого тела
Уральского отделения Российской академии
наук (ИХТТ УрО РАН)

Защита состоится _____ в 14 ч. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д.002.100.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институт физики твёрдого тела Российской
академии наук по адресу 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул.
Академика Осипьяна, д. 2, ИФТТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте
<http://www.issp.ac.ru/main/dis-council.html>.

Автореферат разослан « » _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.100.01
доктор физико-математических наук

Зверев В.Н.

© Федотов Ю.С., 2017

©ИФТТ РАН, 2017

Общая характеристика работы

В настоящее время наблюдается активное развитие технологии топливных элементов, вызванное потребностью в эффективном, экологичном и надёжном источнике электроэнергии. Топливные элементы могут превзойти традиционные источники по каждому из этих критериев. С их помощью достигаются высокие КПД преобразования энергии, сравнимые с КПД самых эффективных турбин, каталитическое окисление топлива исключает возможность образования оксидов азота, загрязняющих окружающую среду, а отсутствие подвижных частей позволяет добиться длительного ресурса генератора без необходимости проведения сервисных работ, таких как замена масла, что очень актуально для автономных источников питания. Твердоокисидные топливные элементы (ТОТЭ) — одна из наиболее перспективных технологий топливных элементов на сегодняшний день. Рабочие температуры в диапазоне 700–900°C обеспечивают эффективное электрохимическое окисление водорода и угарного газа — основных продуктов риформинга любого углеводородного топлива — а также высокопотенциальное тепло, которое может быть использовано как для выработки дополнительно электроэнергии в гибридных установках, так и для обогрева.

Актуальность темы исследования. Одной из основных научных задач, которые необходимо решить на пути к массовому использованию ТОТЭ, является определение путей снижения поляризационного сопротивления электродов, которое позволит получить от ТОТЭ большую плотность мощности и, тем самым, улучшить удельные показатели энергоустановок на базе ТОТЭ — как массогабаритные, так и экономические. Огромное число степеней свободы в данной задаче по оптимизации приводит к необходимости количественного описания зависимости эффективности электрода от состава, микроструктуры, геометрических размеров и рабочих условий. Не менее важна возможность определения текущего положения электрода в пространстве оптимизации. Импедансная спектроскопия является мощным инструментом исследования электрохимических систем; при наличии рабочей модели электрода она предоставляет такую возможность. В электродах ТОТЭ протекает большое число взаимосвязанных процессов переноса, определяющих их работу, все они сложным образом распределены в пространстве, что делает вычисление сопротивления электрода и, в общем случае, его импеданса, сложной задачей, окончательного решения которой на данный момент не существует. В

большинстве работ, связанных с обработкой экспериментальных данных спектров импеданса, используются полуэмпирические модели на основе эквивалентных схем, построенных из узкого набора специальных элементов. Общепринятая эквивалентная схема отсутствует не только для электродов вообще, но и для самых распространённых электродных материалов. Все они так или иначе описывают экспериментальные данные, что во многом объясняется избыточным количеством параметров, однако физическая основа, стоящая за этими схемами, либо отсутствует, либо содержит спорные предположения. Это может приводить к неоднозначности, субъективности выводов и ошибочности определения направления дальнейшей оптимизации электродов.

Развитая в диссертационной работе модель пористого электрода, определяющая зависимость импеданса электрода от удельных электронного и ионного сопротивления, удельного сопротивления реакции, толщины и других физических параметров, позволяет решить **актуальную задачу** по разработке ТОТЭ с улучшенными мощностными характеристиками.

Большой класс электродных материалов ТОТЭ составляют смешанные электронно-ионные проводники, характеризующиеся достаточно высокими показателями проводимости как по анионам кислорода, так и по электронам. В большинстве таких электродных материалов электронная компонента проводимости значительно превосходит ионную, так что сопротивление электрода лимитируется, главным образом, сопротивлением ионному току и электрохимической реакции на поверхности. Поэтому ионная проводимость и скорость поверхностного обмена — важнейшие критерии при аттестации и отборе перспективных электродных материалов. Непосредственное измерение ионной проводимости в электродных материалах может быть затруднено из-за шунтирования электронной компонентой. В этом случае надёжным способом получить информацию об ионной проводимости является измерение коэффициента самодиффузии ионов, напрямую связанного с проводимостью, методом изотопного обмена с газовой фазой. При этом одновременно с коэффициентом диффузии из эксперимента получают константу поверхностного обмена, напрямую связанную с активностью материала к окислительно-восстановительной реакции на поверхности. Результаты по исследованию новых перспективных электродных материалов ТОТЭ, изложенные в диссертации, безусловно **являются актуальными.**

Цель работы: определение путей повышения эффективности электродов ТОГЭ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать универсальную макроскопическую модель пористого электрода и с её помощью получить аналитическое выражение, связывающее импеданс электрода с частотой, электронной и ионной проводимостями материала, толщиной электрода.
2. Провести проверку теоретических результатов, полученных на основе модели пористого электрода, сопоставлением с экспериментальными данными. Продемонстрировать возможность применения модели для анализа таких данных.
3. Исследовать температурную зависимость коэффициента диффузии кислорода и константы поверхностного обмена кислорода в следующих сложных оксидах: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

Научная новизна работы. Впервые получено аналитическое выражение импеданса пористого электрода с учётом токов смещения. Для этого в общем виде вычислен импеданс электрической цепи распределённых элементов 6 типов, имеющей топологию трёхгранной призмы. Показано, что для типичного электрода поправки в импеданс, вызванные токами смещения, малы и ими можно пренебречь. Новыми являются результаты исследования диффузии кислорода в сложных оксидах $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. Впервые показано, что в слоистых купратах празеодима высокий коэффициент диффузии коррелирует с наличием слоёв типа каменной соли. Установлено, что гипотеза о прямой связи электронной проводимости в материале с характером корреляции между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена, изложенная в литературе, противоречит результатам экспериментальных исследований, полученным в диссертации.

Практическая ценность работы:

1. Получены аналитические выражения для импеданса пористых электродов, которые могут быть использованы для аппроксимации экспериментальных спектров импеданса и получения важных параметров материала электродов.

2. С помощью разработанной модели показано существование оптимальной толщины электрода, предложен инструмент для направленной оптимизации толщины электрода на основе анализа спектра его импеданса.
3. Выполнена экспериментальная апробация модели на стандартных керметных анодах, продемонстрировавшая её успешное практическое применение.
4. Результаты исследования диффузии кислорода в новых сложных оксидах позволили сделать выводы об их применимости в топливных элементах. Показана перспективность применения $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ в качестве катодного материала ТОТЭ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Одномерная модель пористого электрода на основе распределённых элементов, описывающая происходящий в объёме электрода процесс смены носителей заряда, проведённый с её помощью расчет импеданса пористого электрода в зависимости от частоты, электронной и ионной проводимости материала и толщины электрода;
2. Результаты исследования спектров импеданса симметричных ячеек Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ , проанализированные с помощью выводов модели пористого электрода.
3. Результаты исследования диффузии и поверхностного обмена кислорода в оксидных материалах со смешанной проводимостью: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и выводы о перспективах применения данных материалов в ТОТЭ.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно разработал и развил одномерную модель пористого электрода на основе эквивалентных схем распределённых элементов, поставил задачу и руководил дипломной работой по экспериментальной проверке выводов аналитического моделирования на симметричных ячейках ТОТЭ, обработал и сопоставил результаты. Все этапы экспериментального исследования диффузии кислорода в сложных оксидах, за исключением синтеза веществ и спекания керамики методом искрового плазменного спекания, выполнялись лично автором, при этом постановка задачи и выбор объектов исследования осуществлялись различными группами авторов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на конференциях «18 International Conference on Solid State Ionics» (Warsaw, Poland, 2011), «VII Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2011), «10 International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications» (Dresden, Germany, 2012), «Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2013), «13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII)» (Okinawa, Japan, 2013), «International scientific conference «Science of the future» (Санкт-Петербург, 2014), «10-я Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014), «Информационно-технологический и телекоммуникационный кластер наукограда Черноголовка: продукция, партнерство и перспективы развития» (Черноголовка, 2014), «Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015), «Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития» (Москва, 2016), «Фундаментальная наука - Армия» (Московская область, 2016), «Четвертая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017), «Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике», (Екатеринбург, 2017)

Публикации. Результаты исследований, проведённых в ходе работы по теме диссертации, опубликованы в 5 работах [A1–A5]

Краткое содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объём диссертации составляет 126 страниц, включая 53 рисунка и 3 таблицы.

Во **Введении** формулируются цели диссертации и выносимые на защиту результаты, обосновывается актуальность выбранной темы. Описана структура диссертации и её содержание.

В **Главе 1** приведён литературный обзор по теме диссертации относительно применения импедансной спектроскопии для исследования электрохимических систем и связи различных транспортных коэффициентов

в твёрдом теле. Описаны основные распределённые элементы, их происхождение и физический смысл, а также различные коэффициенты диффузии в твёрдом теле, их связь друг с другом и с проводимостью.

Глава 2 традиционно содержит описание экспериментальных методик, использованных в работе, и исследованных образцов. Первая часть посвящена методике изготовления многослойных керамических модельных ячеек из исходных порошков, а также измерению спектров их импеданса. Несущий твёрдый электролит в виде дисков диаметром 20 мм изготавливался одноосным прессованием, а симметричные электроды Ni-YSZ наносились на него методом трафаретной печати. Измерение спектров выполнялось четырёхзондовым методом в высокотемпературной вставке с контролируемой восстановительной атмосферой. Вторая часть описывает метод изотопного обмена применительно к исследованию диффузии и поверхностного обмена кислорода в смешанных электронно-ионных проводниках. Разобраны две методики, основанные на ионном травлении и картировании поперечного сечения, позволяющие в совокупности исследовать профили диффузии с характерной диффузионной длиной 0,1–500 мкм. Описан метод аппроксимации измеренных профилей с целью получения значений коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена.

В **Главе 3** изложены результаты моделирования распределённой электрохимической реакции в пористом электроде. В силу распределённого характера реакции поляризация электрода не может быть разложена на сумму составляющих и для её описания необходима некоторая модель. На эту тему существует большое количество публикаций: исследователи используют как аналитические [1,2], так и численные [3-5] модели. Однако эти модели не применяются широко, поскольку аналитические — сложны и громоздки, а численные — требуют значительных ресурсов для освоения и воспроизведения. По большей части для обработки экспериментальных спектров импеданса используются простые эмпирические эквивалентные схемы в виде последовательно-параллельно соединённых элементов CPE, Варбурга и Геришера, которые наилучшим образом аппроксимируют импеданс [6]. Такой подход влечёт за собой несколько ограниченные возможности по интерпретации получаемых параметров, а также их неоднозначность в силу вариативности таких моделей. Предлагаемая в работе модель хорошо описывает импеданс распределённой реакции небольшим числом параметров, при этом она достаточно проста в

использовании, а её параметры имеют ясный физический смысл. Модель является одномерной в том смысле, что учитывает зависимость физических величин в электроде только от одной координаты, направление координатной оси совпадает с направлением электрического тока в электроде. Смешанный проводник описывается в виде эквивалентной электрической цепи распределённых элементов, основу которой составляют три линии. Ток в каждой из линий соответствует одному из трёх типов тока, протекающего через проводник: электронному, ионному и максвелловскому току смещения. Электрический потенциал модели на линии токов смещения соответствует электрическому потенциалу в проводнике, а на линиях токов частиц — электрохимическим потенциалам соответствующих частиц. Токковые линии соединены распределёнными элементами, задающими взаимодействие между ионной и электронной подсистемами и электрическим полем. Исходя из геометрии эквивалентной схемы, распределённые элементы, составляющие токковые линии, можно условно называть продольными, а все остальные — поперечными. Элементы линии тока смещения и примыкающие к ней поперечные элементы суть конденсаторы или, в более общем случае, элементы ёмкостного типа. Они отвечают за поляризацию проводника и изменение химических потенциалов с изменением концентрации. Остальные распределённые элементы — резисторы. Они описывают диссипативные потери на проводимость и электрохимическую реакцию.

Остановимся подробнее на поперечных элементах. Сопротивление реакции R_s служит для моделирования электрохимической реакции, в результате которой происходит превращение электронного тока в ионный и наоборот. Ток, протекающий через распределённый элемент R_s , — это объёмный ток между электронной и ионной подсистемами, пропорциональный интенсивности реакции. В первом приближении он пропорционален локальному перенапряжению. Если химические потенциалы газообразных реагентов считать постоянными, перенапряжение есть разность электрохимических потенциалов ионов и электронов с точностью до константы. Таким образом, резистор R_s задаёт линейную связь локального перенапряжения с объёмным током реакции. Ёмкости C_e и C_i — химические ёмкости электронной и ионной подсистем. Токи, протекающие через них, моделируют изменение концентрации электронов и ионов со временем, которое приводит к изменению их химических потенциалов. В работе было получено точное аналитическое выражение для импеданса схемы линейных элементов, изображённой на рисунке 1.

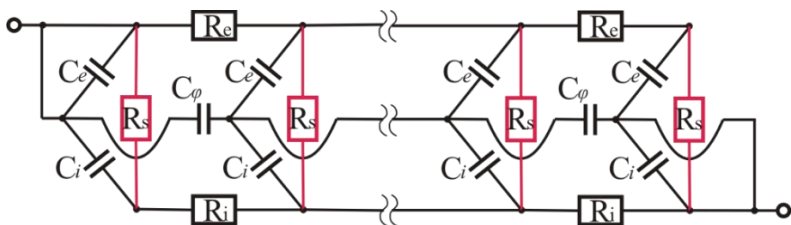


Рисунок 1 — Эквивалентная схема проводника с двумя типами носителей, учитывающая их диффузию и реакцию; предлагается для описания пористого электрода ТОТЭ. Расшифровка распределённых элементов:

R_e/R_i — сопротивление электронному/ионному току, соответственно,

R_s — сопротивление реакции,

C_e/C_i — химическая ёмкость электронной/ионной подсистемы, соответственно,

C_ϕ — поляризационная ёмкость проводника.

Оно, однако, получилось очень громоздким, что затрудняет его анализ и даже использование вследствие ошибок округления. Если предположить, что ток смещения оказывает несущественное влияние, схему можно серьёзно упростить, исключив линию тока смещения (рисунок 2).

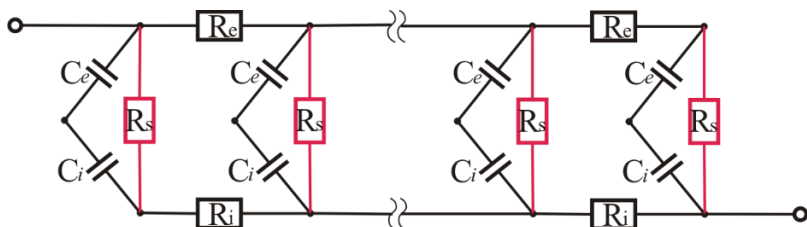


Рисунок 2 — Упрощённая эквивалентная схема пористого электрода, не учитывающая ток смещения

В этом случае химические ёмкости электронной и ионной подсистем оказываются соединёнными последовательно и могут быть заменены одним элементом — ёмкостью реакции. Кроме того, на данном уровне абстракции модель без дополнительных условий и оговорок справедлива для композитных материалов, в которых ёмкость реакции, помимо химической ёмкости, определяется ёмкостью двойного зарядового слоя — границы

между ионным и электронным проводниками, составляющими композит. В работе показано, что учёт тока смещения в типичном случае приводит к возникновению пренебрежимо малых поправок в импеданс электрода. При этом многократно упрощаются и математические выкладки, необходимые для получения определяющих выражений, а также сами выражения:

$$Z(\omega) = \frac{\rho_e \rho_i}{\rho_e + \rho_i} h + \frac{2\rho_e \rho_i}{sh(h/\tilde{a}(\omega)) + th(h/\tilde{a}(\omega))} + \frac{\rho_e^2 + \rho_i^2}{\rho_e + \rho_i} \tilde{a}(\omega) \quad (1)$$

$$\tilde{a}(\omega) = \sqrt{\frac{z_s(\omega)}{\rho_i + \rho_e}} = \sqrt{\frac{\rho_s}{(\rho_i + \rho_e)(1 + i\omega\rho_s c_s)}}$$

Здесь ρ_e и ρ_i — удельные сопротивления электронному и ионному току, соответственно, ρ_s и c_s — объёмные удельные сопротивление и ёмкость реакции, h — толщина электрода, ω — круговая частота.

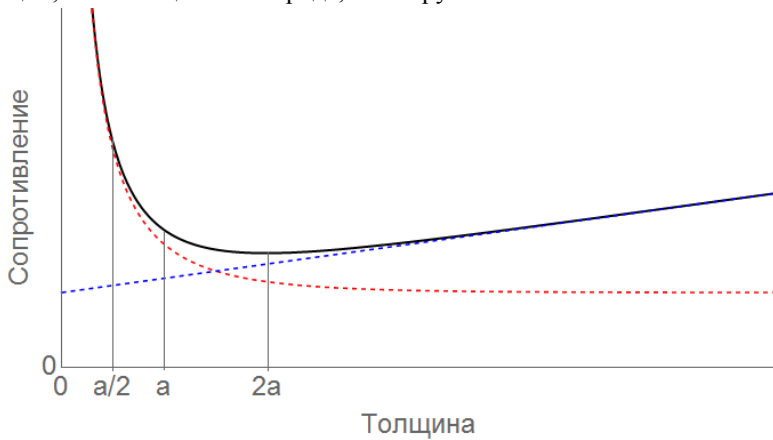


Рисунок 3 — Общий вид зависимости сопротивления модели электрода постоянному току от толщины электрода. Пунктирные линии демонстрируют вклады первого и второго слагаемых выражения (1), пунктирная прямая сдвинута по оси ординат для наглядности

Из модели следует существование характерного параметра a , имеющего размерность длины и определяющего масштаб, на котором происходит изменение соотношения ионного и электронного токов при постоянном токе. Он определяется отношением удельного сопротивления реакции к удельному

ионному сопротивлению. Доминирующая компонента проводимости оказывает слабое влияние на импеданс, что подтверждает приоритет ионной проводимости для электродных свойств. На рисунке 3 показано, как сопротивление модельной схемы постоянному току зависит в общем виде от толщины электрода. Два монотонных конкурирующих слагаемых приводят к наличию оптимальной толщины порядка $2a$, при которой сопротивление электрода минимально.

В типичном случае наклон линейной компоненты мал, что позволяет говорить о почти постоянном сопротивлении электрода при толщине, превышающей $2a$. Из модели следует, что интенсивная реакция протекает в слое электрода конечной ширины порядка a вблизи электролита. С ростом тока, протекающего через электрод, зона реакции сужается вследствие нелинейности сопротивления реакции.

В случае переменного тока форма годографа импеданса заметно зависит от толщины электрода. Если толстый электрод демонстрирует импеданс Герцшера, тонкий электрод сохраняет его только в области высоких частот, а на низких частотах выделяется характерная полуокружность.

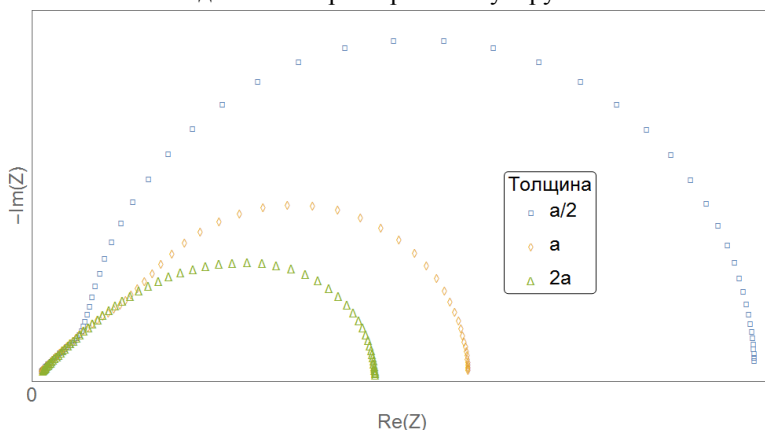


Рисунок 4 — Вид годографов импеданса упрощённой модели пористого электрода в зависимости от толщины электрода

Так происходит потому, что эффективная ширина слоя, в котором происходит смена носителей, уменьшается с ростом частоты из-за шунтирования реакции ёмкостью: на высоких частотах электрод «толстый», а на низких уже «тонкий» и работает как эффективный RC-контур.

Аппроксимация экспериментальных спектров импеданса позволяет определить параметры электрода, входящие в модель. В работе показано, что максимально точно это можно сделать при толщине электрода порядка a : в случаях тонких и толстых электродов количество независимых параметров, получаемых из аппроксимации, снижается.

Глава 4 посвящена экспериментальной проверке модели, разработанной в Главе 3, на классических керметных анодах Ni-YSZ. Для этого измерялись спектры импеданса симметричных ячеек, а результаты аппроксимировались с применением выражения (1), модифицированного с учётом исследований точечного контакта Ni-YSZ [7]; из них следует, что импеданс реакции описывается RC-контуром, в котором идеальный конденсатор заменён на обобщённый элемент постоянной фазы — CPE-элемент. Импеданс ячеек изменялся во времени, что позволило наблюдать эволюцию параметров аппроксимации. Дополнительно на одном образце была произведена импрегнация никелем с целью увеличения плотности трёхфазных границ и снижения сопротивления реакции.

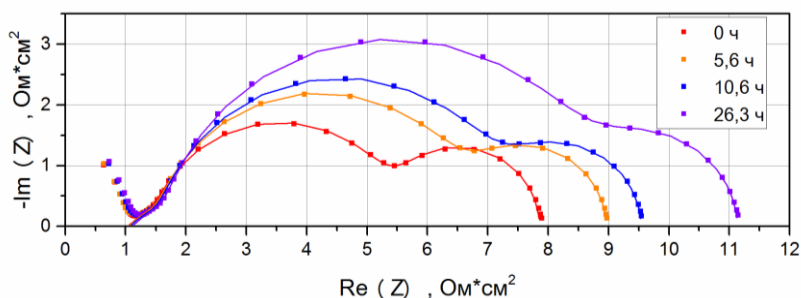


Рисунок 5 — Годографы импеданса образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ спустя разное время после начала измерений. Точки отвечают экспериментальным данным, линии – аппроксимирующим кривым

На рисунке 5 показано, что модель распределённой реакции успешно описывает среднечастотный импеданс. Высокочастотный относится к мембране твёрдого электролита, а низкочастотный — к газовому сопротивлению объёма, в котором находится образец.

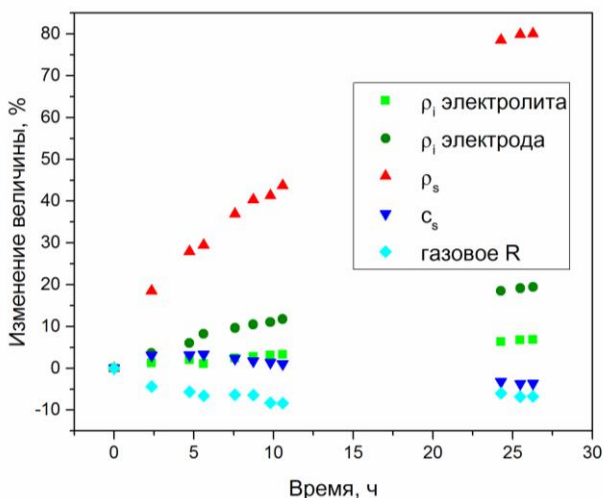


Рисунок 6 — Относительное изменение параметров аппроксимации импеданса образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ от времени

Обе указанные дополнительные особенности хорошо описываются RC-контурами. Результаты аппроксимации последовательных спектров импеданса приведены на рисунке 6. Из них следует, что увеличение сопротивления электрода во времени в основном обусловлено ростом сопротивления реакции, а также небольшим снижением ионной проводимости электрода. Снижение ионной проводимости YSZ на начальном этапе работы — обычное явление и наблюдается в ходе ресурсных испытаний мембран электролита [8]. В пористом электроде оно может происходить быстрее из-за развитой поверхности и меньшего размера зерна. Рост сопротивления реакции со временем объясняется агломерацией частиц металлического никеля и работой сил поверхностного натяжения с учётом плохого смачивания YSZ никелем. Это предположение согласуется с небольшим снижением ёмкости реакции, пропорциональной площади соприкосновения двух фаз. Импрегнация электродов никелем ожидаемо привела к снижению сопротивления реакции, однако эффект оказался непродолжительным: новые субмикронные зёрна никеля минимизируют трёхфазную границу ещё быстрее (рисунок 7).

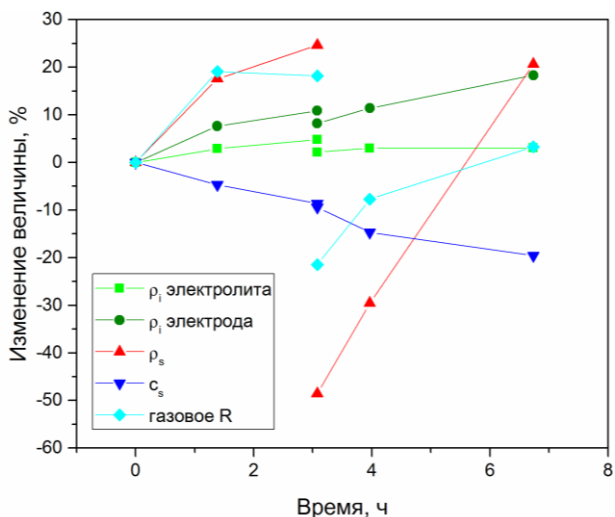


Рисунок 7 — Относительное изменение параметров аппроксимации импеданса образца симметричной ячейки Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ от времени и в результате импрегнации никелем

В Главе 5 изложены результаты исследований диффузии кислорода в смешанных электронно-ионных проводниках методом изотопного обмена. Качество реализации метода сначала было проверено на хорошо исследованном семействе материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, результаты находятся в согласии с литературными данными. Затем серии экспериментов были проведены для следующих перспективных функциональных керамик ТОГЭ: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. В результате были получены температурные зависимости коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена кислорода в данных материалах. На основе данных по купратам лантана и празеодима были сделаны выводы о связи быстрой диффузии кислорода с наличием в структуре слоёв типа каменной соли и о вероятном участии таких слоёв в быстром транспорте кислорода.

В работе [9] авторы систематизировали некоторое количество данных о диффузии и поверхностном обмене кислорода в допированных перовскитах и флюоритах с преимущественно вакансионным механизмом ионной проводимости, изобразив их на плоскости $\log k$ ($\log D$).

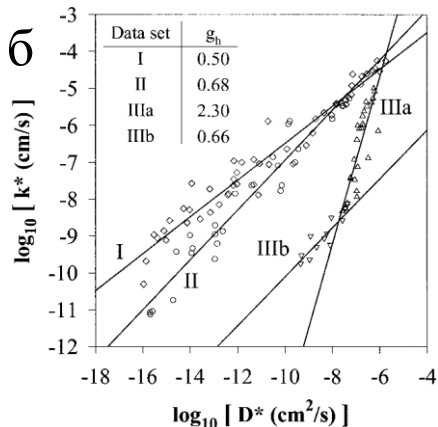
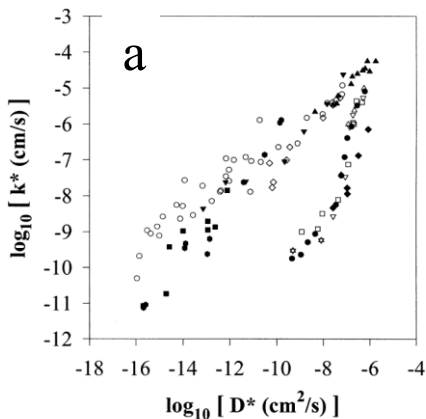


Рисунок 8 — Графики из [9], демонстрирующие корреляцию между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена (а) различные символы соответствуют разным составам (б) различные символы соответствуют группам по величине электронной проводимости

Кривые образовали на плоскости несколько ветвей, которые авторы попытались классифицировать (рисунок 8), поставив в соответствие положение зависимости для конкретного материала на плоскости ионному числу переноса этого материала. Так, в группу I попали хорошие электронные проводники с некоторой ионной проводимостью, в группу II ионные проводники с остаточной электронной проводимостью, а в группу III — электролиты. Каждой группе соответствует свой наклон регрессионной кривой.

Результаты, полученные в диссертации, также были нанесены на плоскость $\log k$ ($\log D$) с целью проверки такого правила (рисунок 9). Точки расположились в тех же границах, что и в [9]. Перовскит $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с высокой ионной проводимостью попал в область III, отведённую для электролитов, из-за низкой константы обмена, хотя, согласно гипотезе [9], должен был попасть в группу I.

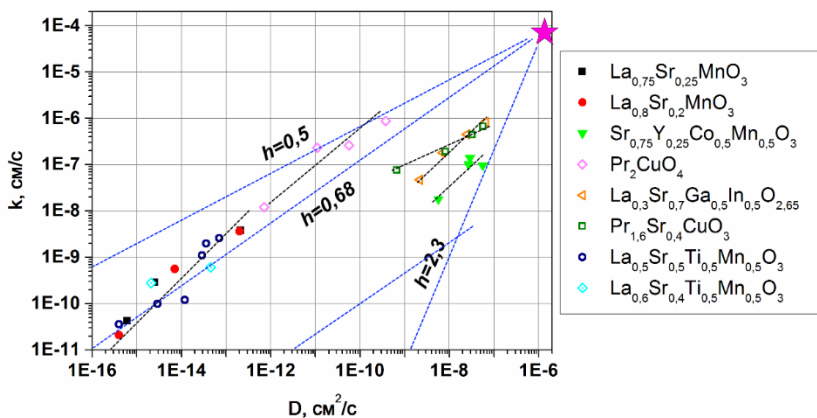


Рисунок 9 — Корреляция коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в полученных данных. Наклоны прямых из [9] подписаны, звездой отмечена предельная точка

Перовскит $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ с крайне низкой электронной проводимостью обладает сходным коэффициентом диффузии и на порядок более высокой константой обмена. В результате точки, относящиеся к данному составу, занимают промежуточное положение между группами I-II и III, хотя должны были попасть в группу III. $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ также не следует правилу, обладая высокой электронной проводимостью и занимая ту же область. Наклоны регрессионных кривых для последних двух составов в целом следуют правилу, однако для всех остальных составов наблюдаются наклоны больше, чем следовало ожидать. Рассмотрение всех точек приводит к выводу, что нарушение правила найти проще, нежели соблюдение, даже с учётом разброса экспериментальных данных. Таким образом, результаты, полученные в диссертации, противоречат эмпирическому правилу, предложенному в [9], о связи ионного числа переноса с положением зависимости $\log k$ ($\log D$) на плоскости.

Заключение

Диссертационная работа, изложенная выше, имеет практический характер, так как выполнена в русле оптимизации электродов ТОГЭ. Разработанная одномерная модель пористого электрода нацелена на выделение основных

параметров, влияющих на полное сопротивление электрода, и на возможность вычисления этих параметров на основе аппроксимации спектров импеданса. Экспериментальная проверка на модельных электродах стандартного вида подтвердила правомерность модели: она хорошо аппроксимирует спектры, а эволюция её параметров во времени и вследствие направленной модификации электрода происходит в соответствии с их физическим смыслом. В результате получен удобный инструмент для обработки и анализа спектров импеданса в части, ответственной за распределённую в пористом электроде электрохимическую реакцию, а также для направленной оптимизации электродов по толщине и микроструктуре. Исследования диффузии кислорода в функциональных материалах методом изотопного обмена также имели своей целью оптимизацию электродов, но уже по составу — были проведены серии экспериментов и получены транспортные характеристики новых составов, что позволило сделать ряд выводов. Так, оказалось, что $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ обладает недостаточной ионной проводимостью для применения в качестве электролита, а допированный стронцием купрат празеодима $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, имеющий в структуре слои типа каменной соли, демонстрирует гораздо более быструю диффузию кислорода, нежели Pr_2CuO_4 без таких слоёв. Была проверена гипотеза о связи ионного числа переноса в материале с характером корреляции между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена в данном материале — полученные данные противоречат предположенной в литературе закономерности.

Выводы

- 1) Разработана универсальная макроскопическая одномерная модель пористого электрода на основе распределённых элементов, описывающая распределённую реакцию смены носителей заряда. В общем виде вычислен импеданс электрической цепи распределённых элементов 6 типов, имеющей топологию трёхгранной призмы.
- 2) Анализ разработанной модели пористого электрода и полученных с её помощью выражений показал, что:
 - существует оптимальная толщина электрода, при которой его сопротивление минимально; она зависит от отношения сопротивления реакции к сумме электронного и ионного

сопротивлений; недостаточная толщина сопровождается высоким сопротивлением и характерной формой годографа импеданса с перегибом;

- при расчёте импеданса электродов с типичными параметрами можно пренебречь током смещения, вызванным электрической поляризацией в макромасштабе;
- в том случае, когда одна из компонент проводимости (электронная или ионная) значительно превосходит другую, полное сопротивление пористого электрода практически не зависит от доминирующей компоненты проводимости;
- аппроксимация экспериментальных спектров импеданса электродов позволяет получить удельные электронное и ионное сопротивление, удельные сопротивление и ёмкость реакции в материале электрода; больше независимых параметров можно извлечь из спектров импеданса электродов, имеющих толщину, близкую к характеристической, тогда как значительное отклонение от неё приводит к уменьшению их числа;

3) С помощью аппроксимации экспериментальных спектров импеданса ячеек Ni-YSZ|YSZ|Ni-YSZ показано, что разработанная модель хорошо описывает импеданс керметного Ni-YSZ электрода; анализ изменения параметров электрода, получаемых из аппроксимации, показал, что:

- рост сопротивления электрода со временем обусловлен ростом удельного сопротивления реакции, что согласуется с наблюдаемыми микроструктурными изменениями в электроде;
- импрегнация электрода никелем с дозой $0,3 \text{ мг/см}^3$ приводит к первоначальному уменьшению сопротивления реакции более, чем в два раза, и к последующему ускорению его роста со временем, что вызвано возникновением в результате импрегнации в порах электрода наноразмерных зёрен никеля.

4) С помощью методики IEDP (изотопный обмен с последующим профилированием по глубине) получены температурные зависимости коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в катодных материалах $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, согласующиеся с литературными данными, а также зависимости для новых катодных материалов $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2CuO_4 ,

$\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, анодных материалов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и электролита $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$. Результаты исследования показали, что:

- различия между указанными зависимостями для $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ не превышают соответствующие стандартные отклонения измерений;
- $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ как минимум на порядок уступает классическому $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ по скорости поверхностного обмена;
- высокий коэффициент диффузии кислорода в слоистых купратах празеодима коррелирует с наличием слоёв типа каменной соли, а состав $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ демонстрирует характеристики, близкие к $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, что делает его перспективным катодным материалом для ТОТЭ;
- коэффициент диффузии кислорода в $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ значительно уступает таковому в YSZ и тем более в LSGM, так что использование $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.65}$ в качестве твёрдого электролита ТОТЭ не имеет перспективы;
- коэффициент диффузии и константа поверхностного обмена кислорода в анодных материалах $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ низкие и сравнимы с данными параметрами в LSM, поэтому они могут найти применение только в составе композитных анодов высокотемпературных ТОТЭ в случаях, где надёжность важнее эффективности;
- гипотеза, изложенная в литературе, о прямой связи электронной проводимости в материале с характером корреляции между коэффициентом диффузии и константой поверхностного обмена противоречит результатам экспериментальных исследований, полученным в диссертации.

Список публикаций автора по теме диссертации

- (A1) Kaluzhskikh, M.S. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd and Sm / M.S. Kaluzhskikh, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.A. Gippius, Yu. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi Liu, G. Svensson, Z. Shen // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2011. — 184. — pp. 698–704.
- (A2) Kolotygin, V.A. Electrical, electrochemical, and thermomechanical properties of perovskite-type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.15\text{--}0.75$, $y=0\text{--}0.05$) / V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, A.I. Ivanov, Y.A. Fedotov, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, V.V. Sinitsyn, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2012. — V. 16. — pp. 2335–2348.
- (A3) Fedotov, Y. Continuum modeling of solid oxide fuel cell electrodes: introducing the minimum dissipation principle / Y. Fedotov, S. Bredikhin // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2013. — DOI 10.1007/s10008-013-2063-x.
- (A4) Istomin, S.Ya. Crystal structure and high-temperature electrical conductivity of novel perovskite-related gallium and indium oxides / S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin, N.V. Lyskov, S. Shafeie, G. Svensson, Y. Liu, Z. Shen // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2013. — DOI 10.1007/s10008-013-2190-4.
- (A5) Mazo, G.N. Influence of structural arrangement of R_2O_2 slabs of layered cuprates on high-temperature properties important for application in IT-SOFC / G.N. Mazo, S.M. Kazakov, L.M. Kolchina, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, N.V. Lyskov, M.Z. Galin, L.S. Leonova, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi Liu, G. Svensson, Z. Shen // *Solid State Ionics*. — 2014. — V. 257. — pp. 67–74.

Список литературы

- [1] Adler, S.B. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes / S.B.Adler, J.A.Lane, B.C.H.Steele // Journal of The Electrochemical Society. — 1996. — V. 143(11). — pp. 3554–3564.
- [2] Dhanda, A. Diffusion Impedance Element Model for the Triple Phase Boundary / A.Dhanda, H.Pitsch, R.O'Hayre // Journal of The Electrochemical Society. — 2011. — V. 158(8). — pp. B877–B884.
- [3] Sunde, S. Simulations of Composite Electrodes in Fuel Cells / S.Sunde // Journal of Electroceramics. — 2000. — V. 5(2). — pp. 153–182.
- [4] Nam, J.H. A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells / J.H.Nam, D.H.Jeon // Electrochimica Acta. — 2006. — V. 51. — pp. 3446–3460.
- [5] Jo, D.H. Optimization of physical parameters of solid oxide fuel cell electrode using electrochemical model / D.H.Jo, J.H.Chun, K.T.Park, J.W.Hwang, J.Y.Lee, H.W.Jung, S.H.Kim // Korean J. Chem. Eng. — 2011. — V. 28(9). — pp. 1844–1850.
- [6] Gewies, S. Physically Based Impedance Modeling of Ni/YSZ Cermet Anodes / S.Gewies, W.G.Bessler // Journal of the Electrochemical Society. — 2008. — V. 155(9). — pp. B937–B952.
- [7] Aaberg, R.J. Morphological Changes at the Interface of the Nickel-Yttria Stabilized Zirconia Point Electrode / R.J.Aaberg, R.Tunold, M.Mogensen, R.W.Berg, R.Odegár // J. Electrochem. Soc. — 1998. — V. 145(7). — pp. 2244–2252.
- [8] Badwal, S.P.S. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation / S.P.S.Badwal, F.T.Ciacchi, D.Milosevic // Solid State Ionics. — 2000. — V. 136–137. — pp. 91–99.
- [9] De Souza, R.A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites Part II. Oxygen surface exchange / R.A.De Souza, J.A.Kilner // Solid State Ionics. — 1999. — V. 126. — pp. 153–161.