-

-

# Том 56, номер 2, 2020

Специальный выпуск журнала			
Пятая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе"			
С. И. Бредихин, В. В. Хартон	99		
Электрохимические свойства электродных материалов на основе $\Pr_5 Mo_3 O_{16+\delta}$			
Н. В. Лысков, А. И. Котова, С. Я. Истомин, Г. Н. Мазо, Е. В. Антипов	100		
Новые электродные материалы симметричного твердооксидного топливного элемента на основе перовскитов (La,Ca)(Fe,Co,Mg,Mo)O <sub>3 - δ</sub>			
А. В. Морозов, С. Я. Истомин, Д. А. Стребков, Н. В. Лысков, М. М. Абдуллаев, Е. В. Антипов	108		
Смешанная ионно-электронная проводимость перовскитоподобных твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$ и $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_zO_{3-\delta}$			
В. А. Колотыгин, А. П. Вискуп, Е. В. Пивак, В. В. Хартон	119		
Твердые электролиты $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$ , легированные оксидами $Yb_2O_3$ или $Y_2O_3$			
Е. Е. Ломонова, Д. А. Агарков, М. А. Борик, Г. М. Елисеева, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицына, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, В. В. Осико, А. С. Числов, Н. Ю. Табачкова	127		
Слоистые твердоэлектролитные мембраны на основе диоксида циркония: особенности технологии изготовления			
О. Ю. Задорожная, Е. А. Агаркова, О. В. Тиунова, Ю. К. Непочатов	133		
Трехслойные мембраны для планарных твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение			
Е. А. Агаркова, Д. А. Агарков, И. Н. Бурмистров, О. Ю. Задорожная, Д. В. Яловенко, Ю. К. Непочатов, С. И. Бредихин	141		
Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных Ce <sub>0.6 – x</sub> La <sub>0.4</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>2 – δ</sub> как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов			
А. И. Иванов, И. И. Зверькова, Е. В. Ципис, С. И. Бредихин, В. В. Хартон	149		
Электрохимическое поведение анодов твердооксидных топливных элементов на основе (Fe,Ni)O <sub>x</sub> в метан-содержащих атмосферах			
В. А. Колотыгин, А. И. Иванов, Д. В. Матвеев, С. И. Бредихин, В. В. Хартон	158		
Сравнение различных подходов в анализе электрохимических шумов на примере водородно-воздушного топливного элемента			
Е. А. Астафьев	167		
Зарядная станция для электрического транспорта на основе возобновляемых источников энергии			
О. Г. Лосев, А. С. Григорьев, Д. А. Мельник, С. А. Григорьев	175		
Водород для топливных элементов: влияние оксидов меди и железа на каталитический гидролиз и гидротермолиз амминборана			
А. М. Горлова, О. В. Комова, О. В. Нецкина, О. А. Булавченко, И. Л. Липатникова, В. И. Симагина	183		

## Регулярные статьи

Синтез, исследование и люминесцентные свойства нанолюминофора YAG:RE (Ce, Sm и Gd) методом катодного электроосаждения

Мойтаба Хоссейнифард, Хасан Голдуз, Алиреза Бадией, Камран Ахмади

187

## ПЯТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ"

Пятая Всероссийская конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" была проведена с 17 по 21 июня 2018 г. на базе Главного туристического комплекса "Суздаль", г. Суздаль, Владимирская область<sup>1</sup>. Основное внимание на ней было уделено обсуждению комплекса проблем электрохимии, материаловедения, физики и химии твердого тела, и технологий твердотельных электрохимических устройств в рамках развития критической технологии Российской Федерации "Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе".

Конференция предоставила возможности для широкого обсуждения современного состояния и перспектив исследований в области создания элементной базы и новых материалов топливных элементов (ТЭ), изготовления и испытаний топливных элементов и батарей на их основе, разработки энергоустановок различных типов и их применения. На конференции был обсужден обширный спектр фундаментальных проблем, включая процессы переноса заряда и протекания окислительно-восстановительных реакций электродах ТЭ; получение и свойства новых материалов со смешанной ионно-электронной и преобладающей ионной проводимостью; структура и свойства композиционных анодов; материалы интерконнекторов и защитные покрытия; импедансная спектроскопия ТЭ; исследования диффузии анионов кислорода в материалах с ионноэлектронной проводимостью; конструкции ячеек топливных элементов; технологии изготовления ячеек и их характеристики; тонкопленочные технологии; особенности получения и применения различных топлив.

В работе конференции приняли участие ведушие ученые и специалисты из 16 институтов РАН, 15 университетов, 6 научных центров, инновационной компании и 21 промышленного предприятия Российской Федерации, а также представители ведущих зарубежных институтов и университетов, проводящих исследования в области топливных элементов, в том числе представители Швейцарии, Австрии, Португалии, Республики Корея, Южной Африки и Республики Беларусь. Всего в работе Конференции приняло участие более 150 ведущих ученых и специалистов, что значительно больше по сравнению с первой и второй конференциями. Участниками было представлено 48 устных и 36 стендовых докладов. По материалам докладов подготовлены избранные статьи, вошедшие в настоящий тематический выпуск журнала "Электрохимия".

Следует отметить большой вклад молодых исследователей и студентов в работу конференции. В рамках Конференции была проведена Вторая Школа молодых ученых "Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе". На Второй Школе молодых ученых ведущими учеными были прочитаны 13 лекций, а слушателями Второй Школы молодых ученых стали 48 молодых ученых в возрасте до 35 лет.

Оргкомитет Пятой Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" и Второй Школы молодых ученых "Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе" выражает благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (проект РФФИ 18-03-20022) и Российскому научному фонду (грант РНФ 17-79-30071). Особые слова благодарности адресованы членам локального Оргкомитета конференции и всем ее участникам.

От имени Оргкомитета

С. И. Бредихин, В. В. Хартон

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Первая, вторая и третья Всероссийские конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" состоялись в Институте физики твердого тела (ИФТТ РАН) (г. Черноголовка, Московская обл.) 17–18 июня 2010 г., 1–5 июля 2013 г. и 29 июня– 3 июля 2015 г. соответственно. Четвертая Всероссийская конференция с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" состоялась 25– 29 июня 2017 г. на базе Главного туристического комплекса "Суздаль", г. Суздаль, Владимирская обл.

УДК 541.136/.136.88

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16 + δ</sub><sup>1</sup>

© 2020 г. Н. В. Лысков<sup>а, \*</sup>, А. И. Котова<sup>b</sup>, С. Я. Истомин<sup>b</sup>, Г. Н. Мазо<sup>b</sup>, Е. В. Антипов<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Центр компетенций НТИ при ИПХФ РАН

просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

*\*e-mail: lyskov@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 10.09.2018 г. После доработки 14.02.2019 г. Принята к публикации 13.06.2019 г.

Исследована электрохимическая активность электродного материала на основе  $Pr_5Mo_3O_{16} + \delta$  (PMO), нанесенного на поверхность твердого электролита  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC), в интервале температур 873–1173 К в окислительных (на воздухе) и восстановительных (Ar/H<sub>2</sub>) условиях. Показано, что величины поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ) при 1073 К на воздухе и в восстановительной атмосфере составили 8.8 и 4.8 Ом см<sup>2</sup> соответственно. С целью определения возможности повышения электрохимической активности РМО в реакции восстановления кислорода изучены электрохимические свойства композитных электродов РМО–*x*GDC и РМО–*x*Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> на воздухе. Показано, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты РМО–*x*Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. При переходе от однофазного РМО к композиту РМО–*x*Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> наблюдается значимое снижение величины  $R_{\eta}$  (в случае x = 50 мас. % Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> – на порядок величины до 0.6 Ом см<sup>2</sup> при 1073К на воздухе). На основании полученных данных РМО можно рассматривать в качестве основы для создания электродного материала симметричных твердооксидных топливных электров.

*Ключевые слова*: молибдат празеодима, композитный электрод, электрохимическая активность, симметричный твердооксидный топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857020020103

#### введение

Сложные оксиды со структурой перовскита с общей формулой ABO<sub>3 – б</sub>, где А – редкоземельный и/или щелочноземельный катион, а В – один или несколько катионов d-металлов, находят применение в качестве электродных материатвердооксидных топливных ЛОВ элементов (ТОТЭ) [1, 2]. Этот факт не вызывает удивления, поскольку оксиды со структурой перовскита обладают высокой термодинамической устойчивостью в рабочих условиях ТОТЭ, имеют высокую электропроводность, а также могут обладать достаточно высокой кислород-ионной проводимостью, которая снижает активационные поляризационные потери на электродах. Кроме того, ряд перовскитов имеет величины коэффициентов термического расширения (КТР), близкие к КТР

стандартных электролитов ТОТЭ на основе оксидов со структурой флюорита ( $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  (YSZ),  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC)). Основным недостатком перовскитов как электродных материалов ТОТЭ является присутствие в их составе крупных, а значит, основных А-катионов, в частности катионов шелочноземельных металлов, в то время как материалы электролитов – это кислотные оксиды. В результате на границе электрод/электролит возможно образование дополнительных непроводящих электрический ток фаз. Поэтому проблема поиска новых электродных материалов ТОТЭ на основе оксидов, кристаллизующихся в отличных от перовскита структурных типах, представляется весьма актуальной. В литературе присутствуют весьма ограниченные сведения о таких электродных материалах. В частности, это относится и к электродным материалам симметричного ТОТЭ (СТОТЭ), в котором материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. В этом случае круг потенциальных кандидатов еще более

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.

ограничен, так как электродный материал СТОТЭ должен одновременно обладать устойчивостью как в атмосфере катодных, так и анодных газов, а также иметь высокую электропроводность в этих условиях [3, 4]. В качестве достаточно редкого примера электродного материала СТОТЭ на основе оксидов с неперовскитоподобной структурой можно привести соединение  $Fe_{0.5}Mg_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.9}Mo_{0.1}O_{4-\delta}$  (FMTNM), кристаллизующееся в структуре  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> [5].

Альтернативными электродными материалами СТОТЭ могут служить оксиды R<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16 + δ</sub>  $(R = La - Tb, \delta = 0 - 0.5)$  [6], кристаллизующиеся в структуре, производной от структуры флюорита (пр. гр.  $Pn\overline{3}n, a \approx 2 \times a_{\phi \pi i \to 0} \approx 11$  Å). Действительно, такие соединения имеют флюоритоподобную структуру и, следовательно, могут обладать значимой кислород-ионной проводимостью. Они также содержат в своем составе катионы молибдена, которые в восстановительной атмосфере могут существенно повышать электронную проводимость материала вследствие частичного восстановления при уменьшении кислородного содержания. Было показано, что фазы R<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16 + δ</sub> являются смешанными проводниками и обладают кислород-ионной проводимостью, которая в области высоких парциальных давлений кислорода немного превышает электронную, достигая 10<sup>-2</sup> См/см при 973-1173 К [6-8]. Также они имеют КТР, близкие к КТР стандартных электролитов ТОТЭ GDC и YSZ [7]. Проведенное нами исследование высокотемпературной электропроводности Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16 + δ</sub> (PMO) в восстановительной атмосфере [9] выявило существенный рост электропроводности, достигающей 1.2 См/см при 1173 К, а также продемонстрировало высокую химическую устойчивость оксида по отношению к Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, а также YSZ и GDC – стандартным электролитам ТОТЭ. Однако какие-либо сведения об электрохимических свойствах электродных материалов на основе РМО для СТОТЭ в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось изучение перспективности использования РМО в качестве электродного материала СТОТЭ. Для этого было проведено исследование электрохимического поведения пористого электрода на основе РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, при различных температурах и парциальных давлениях кислорода.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$  (PMO) был осуществлен твердофазным методом на воздухе. В качестве исходных веществ использовали оксиды  $Pr_6O_{11}$  (99.99%) и MoO<sub>3</sub> (99.99%), взятые в стехиометрических соотношениях. Оксид празеодима

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

предварительно прокаливали на воздухе при температуре 623 К для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. Смесь исходных веществ с добавкой *н*-гептана гомогенизировали в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6, Германия) в течение 30 мин (скорость вращения 600 об/мин). Далее полученный порошок сушили на воздухе до полного удаления *н*-гептана, прессовали в таблетки и подвергали ступенчатому нагреву на воздухе: при температуре 873 К в течение 30 ч, затем при 1273 К в течение 58 ч. Фазовый состав контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Huber G670 (излучение Cu $K_{\alpha 1}$ , Huber Diffraktiontechnik GmbH & Co. KG, Германия).

Смеси РМО–xGDC и РМО–xPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (x соответствует содержанию GDC или Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> в композите и изменяется от 20 до 50 мас. %) готовили путем тщательного перетирания соответствующих количеств порошков в планетарной мельнице в течение 30 мин под слоем *н*-гептана. В качестве твердоэлектролитной добавки был использован порошок коммерческого реактива GDC (Aldrich<sup>®</sup>, размер частиц порошка 0.1–0.5 мкм).

Исследование высокотемпературного термического расширения композитных материалов проводили на керамических образцах цилиндрической формы (6–8 мм диаметром и длиной 4.8–5.2 мм) при помощи дилатометра Netzsch DIL 402С (Германия) на воздухе и в восстановительной атмосфере  $Ar/H_2$  (8%  $H_2$ ) в температурном интервале 298–1273 К; скорость нагрева составляла 10 К/мин.

Для исследования электрохимических характеристик границы электрод/электролит были приготовлены симметричные ячейки типа "электрод/электролит/электрод". В качестве твердого электролита были использованы таблетки GDC, приготовленные спеканием коммерческих порошков Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (Aldrich<sup>®</sup>) при 1673К в течение 4 ч на воздухе. Плотность полученных таблеток GDC составила ~95% от рентгенографической. Для нанесения электродных слоев были приготовлены пасты, состоящие из порошка композитного материала и органического связующего (Heraeus V006) в соотношении 1 : 1 по массе. Нанесение электродных паст на противоположные поверхности таблеток твердых электролитов для формирования рабочего и противоэлектрода осуществляли методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT PW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH). После этого образцы сушили при 423 К в течение 1 ч и отжигали при температуре 1173 К в течение 4 ч на воздухе. Площадь поверхности единичного электрода составляла ~0.16 см<sup>2</sup>.



**Рис. 1.** Спектры электродного импеданса границы PMO/GDC: при 1053 К на воздухе (а) и в восстановительной атмосфере (б); при 843 К на воздухе (в) и в восстановительной атмосфере (г). Эквивалентные электрические схемы, использованные для аппроксимации импедансных спектров на воздухе (д) и в восстановительной атмосфере (е).

Измерение поляризационного сопротивления электрода ( $R_n$ ) осуществляли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме полключения с использованием импедансметра P-5X (Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне частот от 0.1 до 5 × 10<sup>5</sup> Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур 773–1173 К на воздухе и в восстановительной атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (5% H<sub>2</sub>). Противоэлектрод и рабочий электрод, нанесенные методом трафаретной печати на поверхность таблетки твердого электролита, были идентичные. В качестве электрода сравнения был использован Pt-электрод, для создания которого на боковую поверхность таблетки твердого электролита наносили Pt-пасту. Токоподводами служила платиновая проволока, в качестве токосъемных контактов выступали платиновые сетки, плотно прижатые к противоэлектроду и рабочему электроду. Температуру образца измеряли с помощью Pt-Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца. Обработку импедансных

спектров проводили с помощью программы ZView 2 (v.3.1, Scribner Associates, Inc.).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была проведена оценка электрохимической активности РМО в качестве электродного материала СТОТЭ. Для этого методом импедансной спектроскопии исследовали электрохимическое поведение симметричных ячеек РМО/GDC/PMO на воздухе и в восстановительной атмосфере (Ar (95%)– $H_2$  (5%)). На рис. 1а–1г приведены типичные импедансные спектры электрода РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, в области повышенных (выше 973 K) и умеренных температур (845–973 K) на воздухе и в атмосфере Ar/ $H_2$  соответственно.

Импедансный отклик в области повышенных температур на воздухе (рис. 1а) представляет собой совокупность двух дуг окружности. Это свидетельствует о том, что электродный процесс

включает, по крайней мере, две четко различимые стадии, определяющие скорость электродной реакции. Для описания полученных спектров была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), состоящая из резистора ( $R_{el}$ ), отвечающего сопротивлению твердого электролита, и двух последовательных цепочек параллельно соединенных резистора и элемента постоянного сдвига фаз (*R*<sub>1</sub>-СРЕ<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub>-СРЕ<sub>2</sub>) (рис. 1д, сверху). Величину общего поляризационного сопротивления  $(R_n)$  электрода рассчитывали как сумму величин сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ , соответствующих высокочастотной и низкочастотной дугам окружности, с учетом нормировки на площадь электрода. При переходе в область умеренных температур на воздухе форма спектра незначительно изменяется (рис. 1в). В области высоких частот проявляется дуга окружности, отвечающая вкладу импеданса твердого электролита. В связи с этим для описания спектров при умеренных температурах была использована модифицированная ЭЭС (рис. 1д, снизу). Расчетная величина  $R_n$  электрода в этом случае также представляла собой сумму величин сопротивлений R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, полученных из аппроксимации средне- и низкочастотных областей импелансного отклика.

На рис. 1б и 1г приведены типичные импедансные спектры электрода РМО в восстановительной атмосфере в области повышенных и умеренных температур, соответственно. Следует отметить, что при переходе из области повышенных температур в область умеренных наблюдется изменение соотношения между высоко- и низкочастотным вкладами в электродный импеданс. При этом с понижением температуры наблюдается увеличение доли высокочастотного вклада в общий электродный импеданс исследуемой системы. При изменении состава атмосферы и переходе от окислительной среды к восстановительной наблюдается резкое смещение импедансных спектров в область малых значений импеданса. При этом происходит значительное снижение величины омического сопротивления, вызванное появлением электронной составляющей проводимости GDC в восстановительных условиях [10]. Это эквивалентно появлению параллельной резистивной ветки ( $R_{\rm e}$ ) на ЭЭС, которая описывает электронную проводимость в исследуемой электрохимической системе. С учетом этого расчет величины  $R_{\eta}$  в восстановительной атмосфере был проведен с помощью ЭСС (рис. 1е), исходя из условия, что ионная проводимость GDC от  $pO_2$ не зависит, и величина сопротивления, соответствующая вкладу ионной проводимости GDC ( $R_i$ ) в общее сопротивление, определяется, преимущественно, исходя из  $R_{\rm el}$  на воздухе (окислительные условия). При этом величина сопротивления, обусловленная электронной проводимостью

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



**Рис. 2.** Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления  $(R_{\eta})$  для электродов на основе однофазного РМО: (1) на воздухе; (2) в восстановительной атмосфере.

(*R*<sub>e</sub>), была рассчитана с помощью следующего уравнения

$$R_{\rm e} = \frac{R_{\rm i} R_{\rm HF} \,({\rm Ar} - {\rm H}_2)}{R_{\rm i} - R_{\rm HF} \,({\rm Ar} - {\rm H}_2)},\tag{1}$$

где  $R_{\rm HF}({\rm Ar-H_2})$  — величина сопротивления, определяемая при аппроксимации импедансного спектра в восстановительной атмосфере в высокочастотном пределе. При рассмотрении данной модели расчета поляризационного сопротивления в восстановительных условиях, где ионная составляющая проводимости на порядок меньше электронной, может наблюдаться повышение систематической погрешности определения расчетных параметров ЭЭС.

На рис. 2 приведены температурные зависимости величины поляризационного сопротивления электрода РМО на воздухе и в восстановительной атмосфере (Ar (95%)-H<sub>2</sub> (5%)). Полученные зависимости демонстрируют термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур. В случае воздушной атмосферы для реакции восстановления кислорода величина кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) составляет 1.08 эВ, а величина  $R_{\eta} - 8.8$  Ом см<sup>2</sup> при 1073 К. При переходе от окислительной атмосферы к восстановительной среде наблюдается повышение электрохимической активности электрода РМО. Величина поляризационного сопротивления электрода для реакции окисления водорода в случае восстановительной атмосферы в области повышенных температур (выше 973 К) снижается в 1.5-2 раза по сравнению с величиной  $R_{\eta}$  в реакции восста-



**Рис. 3.** Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ) для электродов на основе однофазного РМО (1) и композитов РМО– *x*GDC (x = мас. %) на воздухе: x = 20 (2), x = 30 (3), x = 40 (4), x = 50 (5).

новления кислорода в окислительных условиях и составляет 4.8 Ом см<sup>2</sup> при 1073 К. Следует отметить, что при понижении температуры разница между величинами  $R_{\eta}$  на воздухе и в восстановительной атмосфере нивелируется и при температуре 843 К они становятся сравнимы. При этом величина Е<sub>а</sub> в восстановительной атмосфере незначительно повышается до 1.28 эВ. Таким образом, исследование электрохимической активности показало, что РМО может рассматриваться в качестве основы для создания электродного материала при его использовании в СТОТЭ. Однако электрохимическая активность РМО недостаточна для создания эффективного СТОТЭ. В связи с этим нами была предпринята попытка улучшеэлектрохимической производительности ния электрода РМО в реакции восстановления кислорода. Для этого было проведено изучение элек-

**Таблица 1.** Кажущиеся энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанные в интервале температур 600–900°С, обратных величин удельного поляризационного сопротивления ( $1/R_{\eta}$ ) и величины  $R_{\eta}$  при 1073 К электродных материалов на основе РМО–*х*GDC на воздухе

Состав электрода, <i>x</i> , мас. % GDC	$E_{\rm a}$ , $\Im$ B (±0.03 $\Im$ B)	$R_{\eta}$ , Ом см <sup>2</sup>
0	1.08	8.8
20	1.28	13.5
30	1.33	8.4
40	1.23	12.4
50	1.21	9.1



**Рис. 4.** Зависимость общего поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ) композитных электродов РМО– *x*GDC от содержания GDC при различных температурах на воздухе, К: (*1*) 1173; (*2*) 1133; (*3*) 1093; (*4*) 1053; (*5*) 1018; (*6*) 973; (*7*) 933.

трохимических свойств композитной системы РМО–GDC.

Известно, что создание композитных электродов представляет собой один из эффективных методов улучшения производительности работы электрода за счет увеличения протяженности зоны, на которой происходят электрохимические процессы [11–13]. В качестве кислородпроводящей фазы для создания композитного электрода нами был выбран твердый электролит GDC, что обусловлено его высокой ионной проводимостью и отсутствием химического взаимодействия с РМО до 1273 K, что было показано ранее [9].

На рис. 3 представлены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления композитных электродов PMO-xGDC на воздухе. Зависимости имеют термоактивационный характер во всем исследованном интервале температур. В табл. 1 приведены величины кажущейся энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанные из аррениусовской зависимости величины, обратной R<sub>n</sub>, при 873-1173 К на воздухе. Полученные величины E<sub>a</sub> составляют 1.20–1.30 эВ. Локальный максимум величины активационного барьера  $(E_{\rm a} = 1.33 \ {\rm B})$  наблюдается для композитного электрода, содержащего 30 мас. % GDC. Анализируя зависимость величины общего поляризационного сопротивления от состава композитного электрода при различных температурах (рис. 4), можно отметить немонотонное изменение величины  $R_n$  в зависимости от состава композитного электрода. При этом, как для чистого РМО, так и в случае составов, содержащих 30 и 50 мас. % GDC, достигаются сопоставимые величины локальных минимумов R<sub>n</sub> (табл. 1). Таким



**Рис. 5.** Дилатометрические кривые композита РМО– $xPr_6O_{11}$  (x = 50 мас. %  $Pr_6O_{11}$ ) на воздухе (I), в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (8%) (2), а также образца РМО в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (8%) (3).

образом, качественного улучшения электрохимической активности границы электрод/электролит на воздухе в случае композитов PMO-*x*GDC достичь не удается.

Другим способом повышения электрохимической активности РМО в реакции восстановления кислорода может быть использование композитных электродов РМО– $xPr_6O_{11}$ . Выбор оксида празеодима  $Pr_6O_{11}$  в качестве электроактивной добавки [14–16] обусловлен возможностью его использования в качестве катализатора окислительновосстановительных реакций благодаря наличию перехода между различными степенями окисления празеодима  $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$ . И хотя оксид обладает высоким значением КТР (18.9 ррт K<sup>-1</sup> [17]), это не исключает возможности его применения в качестве электроактивного компонента композитного электрода.

Исследование высокотемпературного термического расширения композита PMO-xPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>  $(x = 50 \text{ мас. } \% \text{ Pr}_6 \text{O}_{11})$  на воздухе (рис. 5) показало возрастание КТР до 14.8 ppm K<sup>-1</sup> по сравнению с РМО, демонстрирующим КТР 12.4 ppm  $K^{-1}$  [9]. Следует отметить, что эта величина является приемлемой при использовании данного материала с электролитом на основе GDC. В восстановительной атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (8%) композит показывает  $KTP 8.8 ppm K^{-1}$  в температурном интервале 450— 1273 К. При этом на дилатометрической кривой присутствует высокотемпературный участок (1200-1273 К), на котором наблюдается сжатие образца (рис. 5). Для сравнения на рис. 5 приведена дилатометрическая кривая РМО, снятая в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (8%). Следует отметить, что для композита линейный участок кривой сохраняет-



**Рис. 6.** Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ) для электродов на основе однофазного РМО (*I*) и композитов РМО–  $x \Pr_6 O_{11}$  (x = мас. %) на воздухе: x = 20 (*2*), x = 30 (*3*), x = 40 (*4*), x = 50 (*5*).

ся вплоть до 1200 К, тогда как для РМО лишь до 1000 К [9].

На рис. 6 представлены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления композитных электродов PMO-*x*Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> на воздухе. Зависимости также демонстрируют термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур. В табл. 2 приведены величины кажущейся энергии активации, рассчитанные из аррениусовской зависимости величины, обратной общему поляризационному сопротивлению в температурном интервале 873-1173 К на воздухе. Следует отметить, что введение Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> в состав электродного материала способствует снижению величины  $E_a$  от ~1.20 до ~0.90-1.00 эВ, что может быть связано с облегчением кислород-ионного транспорта через границу электрод/электролит. Рассматривая концентрацион-

**Таблица 2.** Кажущиеся энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанные в интервале температур 873—1173 К, обратных величин удельного поляризационного сопротивления ( $1/R_{\eta}$ ) и величины  $R_{\eta}$  при 1073 К электродных материалов на основе РМО—xРг<sub>6</sub>О<sub>11</sub> на воздухе

Состав электрода, <i>x</i> , мас. % Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	$E_{\rm a}$ , $\Im$ B (±0.03 $\Im$ B)	<i>R</i> <sub>η</sub> , Ом см <sup>2</sup>
20	1.04	6.2
30	0.80	4.1
40	0.87	1.8
50	0.86	0.6



Рис. 7. Зависимость общего поляризационного сопротивления  $(R_{\eta})$  композитных электродов РМО–  $x \Pr_6 O_{11}$  от содержания  $\Pr_6 O_{11}$  при различных температурах на воздухе, К: (1) 1173; (2) 1133; (3) 1093; (4) 1053; (5) 1013; (6) 973; (7) 928.

ную зависимость  $R_{\eta}$  от состава композитного электрода (рис. 7), можно отметить, что увеличение содержания  $\Pr_6O_{11}$  способствует градиентному повышению электрохимической активности электрода в реакции восстановления кислорода. При переходе от однофазного РМО к композиту РМО– $x\Pr_6O_{11}$  наблюдается значимое снижение величины  $R_{\eta}$ , например, в случае x = 50 мас. %  $\Pr_6O_{11}$  – на порядок величины до 0.6 Ом см<sup>2</sup> при 1073 К (табл. 2). Учитывая также отмеченную выше приемлемую величину КТР данного композита на воздухе, его можно рекомендовать в качестве электродного материала симметричного ТОТЭ.

Сравнение величин поляризационного сопротивления электродов на основе однофазного материала РМО при 1073 К показывает, что в случае восстановительной среды полученная величина  $R_{\eta}$  в несколько раз выше по сравнению с данными для таких перспективных электродных материалов для СТОТЭ как Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub> (0.21 Ом см<sup>2</sup> [18]) и La<sub>2</sub>CoTi<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>O<sub>6</sub> (0.81 Ом см<sup>2</sup> [19]). В случае воздушной атмосферы величины  $R_{\eta}$  для РМО в 2 раза меньше, чем для La<sub>2</sub>CoTi<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>O<sub>6</sub>, но уступают характеристикам для Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub>. Однако переход от чистого РМО к композитам РМО–*x*Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> обеспечивает достижение близких с Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub> величин  $R_{\eta}$  на воздухе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка возможности использования РМО в качестве электродного материала СТОТЭ. Исследование электрохимической активности РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC методом трафаретной печати, в окислительной и восстановительных средах показало, что величины поляризационного сопротивления электрода РМО при 1073 К на воздухе и в восстановительной атмосфере составили 8.8 и 4.8 Ом см<sup>2</sup> соответственно. Это указывает на возможность использования РМО в качестве электродного материала СТОТЭ. Для повышения электрохимической активности РМО в реакции восстановления кислорода рассмотрены варианты использования композитных электродов PMO-xGDC и PMO-xPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Было показано, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты PMO-xPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Так, при переходе от однофазного РМО к композиту PMO-*x*Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> наблюдается значимое снижение величины  $R_n$  (в случае x = 50 мас. %  $Pr_6O_{11}$  – на порядок величины до 0.6 Ом см<sup>2</sup> при 1073 К на воздухе).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10327). Электрохимические измерения выполнялись в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0007 (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5) и частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-08-00831).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (Ed. T. Ishihara), New York: Springer, 2009, 302 p.
- Бредихин, С.И., Голодницкий, А.Э., Дрожжин, О.А., Истомин, С.Я., Ковалевский, В.П., Филиппов, С.П. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки. М.: НТФ "Энергопрогресс" Корпорации "ЕЭЭК", 392 с.
- Ruiz-Morales, C., Marrero-López, D., Canales-Vázquez, J., and Irvine, J.T.S., Symmetric and reversible solid oxide fuel cell, *RSC Adv.*, 2011, vol. 1, p. 1403.
- Su, C., Wang, W., Liu, M., Tadé, M.O., and Shao, Z., Progress and Prospects in Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells with Two Identical Electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1.
- Ni, C., Feng, J., Cui, J., Zhou, J., and Ni, J., An *n*-type oxideFe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>O<sub>4 δ</sub> for both cathode and anode of a solid oxide fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F283.

- Tsai, M., Greenblatt, M., and McCarroll, W.H., Oxide ion conductivity in Ln<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16 + x</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; x = 0.5), *Chem. Mater.*, 1989. vol. 1, p. 253.
- Voronkova, V.I., Leonidov, I.A., Kharitonova, E.P., Belov, D.A., Patrakeev, M.V., Leonidova, O.N., and Kozhevnikov, V.L., Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates Nd<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16</sub> and Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16</sub>, *J. Alloys Compounds*, 2014, vol. 615, p. 395.
- Biendicho, J.J., Playford, H.Y., Rahman, S.M.H., Norberg, S.T., Eriksson, S.G., and Hull, S., The fluorite-like phase Nd<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16 ± δ</sub> in the MoO<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: synthesis, crystal structure, and conducting properties, *Inorg. Chem.*, 2018, vol. 57, p. 7025.
- 9. Истомин, С.Я., Котова, А.И., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В.  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$  – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов, *Журн. неорган. химии*, 2018, Т. 63, С. 1274. [Istomin, S.Ya., Kotova, A.I., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V.,  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ : A new anode material for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, p. 1291.]
- High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications (Ed. S.C. Singhal and K. Kendall), Amsterdam: Elsevier, 2003, 406 p.
- Kenjo, T., Osawa, S., and Fujikawa, K. High-temperature air cathodes containing ion conductive oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, p. 349
- Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Petukhov, D.I., and Mazo, G.N., Electrochemical characterization of Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 605, p. 89.

- Lyskov, N.V., Kolchina, L.M., Galin, M.Z., and Mazo, G.N., Development of lanthanum-doped praseodymium cuprates as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 319, p. 156.
- Taguchi, H., Chiba, R., Komatsu, T., Orui, H., Watanabe, K., and Hayashi, K., LNF SOFC cathodes with active layer using Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> or Pr-doped CeO<sub>2</sub>, *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, p. 768.
- Вшивкова, А.И., Горелов, В.П. Активация кислородной реакции пленкой оксида празеодима на платиновом электроде в контакте с электролитом YSZ, *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 549. [Vshivkova, A.I. and Gorelov, V.P., Activation of oxygen reaction by praseodymium oxide film on platinum electrode in contact with YSZ electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 488.]
- Ding, X., Zhu, W., Hua, G., Li, J., and Wu, Z., Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite La<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> cathode for solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 163, p. 204.
- Chiba, R., Taguchi, H., Komatu, T., Orui, H., Nozawa, K., and Araiet, H. High temperature properties of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> as an active layer material for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 197, p. 42.
- Liu, Q., Dong, X., Xiao, G., Zhao, F., and Chen, F., A novel electrode material for symmetrical SOFCs, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5478.
- Mazo, G.N., Lyskov, N.V., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., Evaluation of La<sub>2</sub>CoTi<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.3</sub>O<sub>6</sub> as an electrode material for a symmetrical SOFC, *J. Electroceram.*, 2018, vol. 40, p. 162.

УДК 544.651.13+544.6.076.324

### НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИММЕТРИЧНОГО ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ (La,Ca)(Fe,Co,Mg,Mo)O<sub>3 – δ</sub><sup>1</sup>

© 2020 г. А. В. Морозов<sup>а,</sup> \*, С. Я. Истомин<sup>а,</sup> \*\*, Д. А. Стребков<sup>а</sup>, Н. В. Лысков<sup>b</sup>, М. М. Абдуллаев<sup>a</sup>, Е. В. Антипов<sup>a</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия <sup>b</sup>Институт проблем химической физики РАН просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия \*e-mail: 89067146888@mail.ru \*\*e-mail: isserge 71@gmail.com Поступила в редакцию 10.09.2018 г. После доработки 11.02.2019 г. Принята к публикации 05.07.2019 г.

Проведено исследование электропроводности перовскитов La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3-8</sub> (LCF6) и La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.25</sub>O<sub>3 –  $\delta$ </sub> (LCF5) в интервале температур 573–1173 К при варьируемом парциальном давлении кислорода. Установлено, что при переходе от воздушной к восстановительной атмосфере (8% Аг/Н<sub>2</sub>) для обоих образцов наблюдается рост электропроводности при 1173 К от 4.6 до 25 См/см для LCF6 и 0.5 до 10 См/см для LCF5. Показано, что для LCF5 электропроводность практически не зависит от парциального давления кислорода во всем изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода, тогда как для LCF6 наблюдается присутствие двух участков. Установлено, что величины электропроводности LCF5 сохраняются при циклической смене атмосферы от воздушной к восстановительной и обратно. Методом импедансной спектроскопии изучено электрохимическое поведение на воздухе пористого электрода на основе  $(La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O_{3-\delta}$ , нанесенного на твердый электролит  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  (GDC). Показано, что поляризационное сопротивление границы электрод/электролит (R<sub>n</sub>) для электродов LCF5 и LCF6 при 1173 К составляет 2.7 и 3.6 Ом см<sup>2</sup> соответственно. Частичное замещение Fe на Co позволяет снизить величину  $R_{\eta}$  до ~1.2 Ом см<sup>2</sup> для La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.25</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> и La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.55</sub>Co<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3 - δ</sub>. Эти материалы обладают также близкими к GDC величинами КТР и приемлемой электропроводностью на воздухе, а также в восстановительной атмосфере и могут быть рекомендованы для использования в качестве электродных материалов симметричного твердооксидного топливного элемента.

*Ключевые слова*: перовскит, высокотемпературная электропроводность, граница электрод/электролит, импедансная спектроскопия, ТОТЭ

DOI: 10.31857/S0424857020020115

#### введение

В настоящее время одним из перспективных направлений современного развития технологии твердооксидного топливного элемента (**ТОТЭ**) является создание так называемого симметричного ТОТЭ (**СТОТЭ**), в котором материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. Преимуществами СТОТЭ являются пониженные энергозатраты при его изготовлении, благодаря уменьшению количества стадий термообработки при его производстве, а также решение проблемы отравления анода при использовании углеводородного топлива благодаря возможности циклически переключать потоки анодных и катодных газов, окисляя осевшие на аноде частицы углерода и серосодержащих соединений [1–3]. Требования к электродным материалам СТОТЭ достаточно жесткие — обладая устойчивостью в атмосфере катодных и анодных газов, материал должен также иметь высокую электропроводность и каталитическую активность в электрохимических реакциях на электродах и, более того, обладать химической и термомеханической совместимостью с материалом электролита. Одно-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.

фазными электродными материалами СТОТЭ являются сложные оксиды общего состава АВО<sub>3</sub> со структурой перовскита [2, 3]. В В-подрешетке они содержат катионы d-металлов, таких как Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, а также Mo. Как правило, такие перовскиты содержат одновременно в своем составе два или более различных В-катиона. Присутствие одного из них обеспечивает устойчивость перовскитной фазы (например, катионы Sc<sup>+3</sup>, Ti<sup>+3/+4</sup>, Cr<sup>+3</sup>) в восстановительной атмосфере, а других – высокую электропроводность и каталитическую активность в электродных реакциях (например, Mn, Fe, Co, Mo). В качестве примеров можно привести материалы СТОТЭ на основе перовскитов  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM) [4],  $La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-\delta}$  (LSSM) [5], (La,Sr)(Ti,Fe)O\_{3-\delta} [6–8],  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFM) [9, 10].

Среди различных материалов СТОТЭ на основе перовскитов наибольший интерес, с нашей точки зрения, привлекают железосодержащие оксиды. Легкость образования кислородных вакансий в их кристаллических структурах. связанная с устойчивостью различных координационных чисел для катионов Fe в кислородном окружении, приводит к значимой кислород-ионной проводимости, что улучшает их электрохимические характеристики при использовании в качестве электродных материалов ТОТЭ. Однако такие перовскиты должны содержать в В-подрешетке, помимо катионов Fe, также катионы с устойчивой октаэдрической координацией (например, катионы Mg<sup>2+</sup>). Это будет способствовать повышению термодинамической устойчивости фаз в восстановительной атмосфере. Кроме того, пример двойного перовскита Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6 - б</sub> [9, 10] показывает, что наличие в В-подрешетке также катионов Мо способствует повышению электропроводности и каталитической активности при низких парциальных давлениях кислорода  $(pO_2)$ . Из вышесказанного следует, что состав В-подрешетки перовскита должен отвечать формуле A(Fe,Mg,Mo)O<sub>3</sub>. При этом следует избегать использования большого количества катионов Fe в составе оксида (вероятно, не более 50-60%), чтобы не понизить термодинамическую устойчивость перовскитной фазы за счет значимого количества пар Fe–O–Fe и, следовательно, высокой вероятности образования большого количества кислородных вакансий при низких  $pO_2$ .

Более того, наличие в составе перовскита крупных катионов  $Sr^{2+}$  приводит к повышенной реакционной способности электродных материалов по отношению к традиционным электролитам ТОТЭ, представляющим собой кислотные оксиды со структурой флюорита (например, YSZ), его необходимо заменить на меньший (и, значит, менее осно́вный) катион Ca<sup>2+</sup>. Для зарядового баланса в качестве второго А-катиона можно использовать самый крупный из РЗЭ катионов La<sup>3+</sup>. Это связано с тем, что в этом случае можно ожидать значения *t*-фактора близкие к 1, а значит, и наименьшей степени искажения структуры перовскита. Это, в соответствии с одноэлектронной моделью зонной структуры перовскита Дж. Гуденафа [11], должно приводить к наиболее широким энергетическим зонам и высокой электропроводности оксида.

Недавно нами были синтезированы и исследованы подобные перовскиты (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O<sub>3 - б</sub> [12]. По совокупности высокотемпературных свойств полученных оксидов, важных для практического использования в качестве электродного материала СТОТЭ, таких как химическая устойчивость в восстановительной атмосфере и по отношению к традиционным электролитам ТОТЭ, сопоставимость по величинам коэффициентов термического расширения (КТР), а также лостаточной наличию высокотемпературной электропроводности на воздухе и в восстановительной атмосфере наиболее перспективными являются составы  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$ и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5}Mg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ . В настоящей работе нами было проведено детальное исследование высокотемпературной электропроводности этих перовскитов при различных парциальных давлениях кислорода, а также их электрохимической активности в реакции восстановления кислорода методом импедансной спектроскопии. С целью улучшения электрохимических характеристик электродных материалов на воздухе были приготовлены и охарактеризованы перовскиты La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.6-x</sub>Co<sub>x</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3-δ</sub> и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_{x}Mg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  с частичным (x = 0.05 и 0.1) замешением железа на кобальт.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошкообразных образнов  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_{x}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_{x}Mg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  (x = 0.0, 0.05) и 0.10) проводили при помощи золь-гель-метода. Для этого стехиометрические навески исходных веществ, рассчитанные на получение 5 г конечного продукта, взвешивали на аналитических весах с точностью до  $\pm 0.0002$  г. В качестве исходных веществ использовали Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (99.999%),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99.999%),  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  $(99.999\%), (NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2 O (99.999\%), CaCO_3$ (99.999%) и MgO (99.999%). Учитывая, что содержание молекул воды в гидратах меняется при хранении, с целью определения точного химического состава был проведен их термогравиметрический анализ на воздухе. В ходе синтеза нитраты железа, кобальта, лантана и гептамолибдат аммония растворяли в минимальном количестве ди-

стиллированной воды в стакане объемом 100 мл. Оксид магния и карбонат кальция растворяли в 20 мл концентрированной азотной кислоты, а затем приливали к раствору нитратов. Полученный раствор переливали в фарфоровую чашку объемом 500 мл, нагревали смесь на газовой горелке до кипения и добавляли 5%-ный водный раствор 1.25 г поливинилового спирта, после этого маленькими порциями засыпали 20 г моногидрата лимонной кислоты. Раствор упаривали на газовой горелке до образования черной или темнокоричневой массы. Фарфоровую чашку охлаждали, остаток переносили в агатовую ступку и перетирали в течение 10-15 мин. После этого проводили два отжига при температуре 1173 К в течение 12 ч и 1373 К в течение 5 ч с промежуточным перетиранием между отжигами под слоем ацетона.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре в камере Гинье Huber G670 Guinier (Си $K_{\alpha 1}$ -излучение,  $\lambda = 1.5406$  Å; детектор image plate). Фазовый анализ образцов осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2. Для расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовался программный пакет STOE "WinXPOW".

Катионный состав перовскитов  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ , x = 0.05 и 0.10 определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (**PCMA**) с помощью энергодисперсионного детектора вгоричного рентгеновского излучения "INCA" (Oxford instruments) в электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM-6490LV (ускоряющее напряжение 20 кВ).

Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA 32M в ячейке ProboStat (Norecs) в режиме циклической вольтамперометрии при развертке тока в интервале от -100 до 100 мА со скоростью 20 мА/с. Измерения проводили в интервале температур 573–1173 K на воздухе и в атмосфере  $Ar/H_2$  (8%),  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$ а для La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.25</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>3 – б</sub> при варьировании парциального давления кислорода от 10<sup>-4</sup> до 1 атм. Удельное сопротивление образца (р) рассчитывали в соответствии с законом Ома по тангенсу угла наклона вольт-амперной кривой, измеренной при заданной температуре:

$$\rho = \frac{\partial U}{\partial I} \frac{S}{l},\tag{1}$$

где  $\frac{\partial U}{\partial I}$  — тангенс угла наклона вольт-амперной кривой; *S* — площадь сечения образца; *l* — расстояние между потенциальными электродами.

Поляризационное сопротивление границы электрод/электролит измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA 32M в ячейке ProboStat (Norecs) по трехэлектродной схеме подключения в диапазоне частот от 1 МГц до 10 МГц с амплитудой сигнала 10 мВ. Измерения проводили в интервале температур 973–1173 К на воздухе. Температуру контролировали с помощью Pt–Pt/Rh-термопары, расположенной вблизи образца.

Образцы для измерений представляли собой симметричные электрохимические ячейки типа "электрод/электролит/электрод". B качестве электролита были использованы плотноспеченные керамические таблетки  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  (GDC) (диаметр 8 мм, высота ~3-4 мм), на торцевую поверхность которых наносили электродные материалы (площадь поверхности единичного электрода – 0.16 см<sup>2</sup>, толщина электродного слоя ~50 мкм). Для приготовления таблеток твердого электролита GDC был использован коммерческий порошок Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> марки GDC20-TC производства компании FuelCellMaterials (США). Нанесение электродных слоев на торцевые стороны таблеток GDC проводили методом трафаретной печати. Для этого были приготовлены электродные пасты, состоящие из порошка исследуемого материала и органического связующего (Heraeus V006, Германия), которое добавляли в соотношении 1:1 по массе. Нанесение электродных паст осуществляли через полимерную сетку VS-Monoprint PES HT PW 100/40 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия) с помощью резинового ракеля. После нанесения электродных слоев образцы сушили при 393 К в течение 30 мин. Процедуру нанесения повторяли 2 раза с каждой стороны электрохимической ячейки. Последующую термическую обработку электрохимических ячеек проводили в многоступенчатом режиме с финальным отжигом при 1373 К в течение 2 ч.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высокотемпературная электропроводность  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$ и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5}Mg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ при варьируемом р $O_2$ 

На рис. 1 представлены температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах для  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5}Mg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3} - \delta$ (LCF5) и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3} - \delta$  (LCF6) при различных парциальных давлениях кислорода. Образцы демонстрируют термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур и парциальных давлениях кислорода. Следует отметить, что в интервале  $pO_2$  от  $10^{-4}$  до 1 атм с повышением парциального давления кис-



**Рис 1.** Температурные зависимости электропроводности LCF5 (а) и LCF6 (б) при различных парциальных давлениях кислорода.

лорода наблюдается увеличение электропроводности. Это свидетельствует о том, что основными носителями заряда в исследованных соединениях являются дырки, локализованные на катионах железа (Fe<sup>4+</sup> или Fe<sup>•</sup><sub>Fe</sub>), образование которых можно описать следующим квазихимическим уравнением:

$$2\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{x} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_{2}(\mathrm{r}) \rightarrow 2\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\bullet} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{x}, \qquad (2)$$

где  $Fe_{Fe}^{x}$  – катион  $Fe^{3+}$  в регулярной позиции;  $Fe_{Fe}^{\cdot}$  – катион  $Fe^{4+}$  в позиции  $Fe^{3+}$ ;  $V_{O}^{\cdot}$  – вакансия кислорода;  $O_{O}^{x}$  – ион кислорода в регулярной позиции.

В свою очередь образование кислородных вакансий может быть обусловлено как процессами потери кислорода с ростом температуры, так и понижением парциального давления кислорода в газовой фазе. Кроме того, формирование кислородных вакансий в анионной подрешетке также обусловлено гетеровалентным замещением атомов лантана на кальций:

$$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{LaFeO}_3} \rightarrow 2\text{Ca}'_{\text{La}} + 2\text{Fe}^x_{\text{Fe}} + 4\text{O}^x_{\text{O}} + V^{\bullet}_{\text{O}}, \qquad (3)$$

где Ca<sub>La</sub> – атом кальция в регулярной позиции лантана.

При переходе к восстановительной атмосфере  $(8\% \text{ Ar/H}_2)$  для обоих образцов наблюдается резкое возрастание электропроводности. Так для образца LCF6 наблюдается рост электропроводности от 4.6 до 25 См/см, а для LCF5 от 0.5 до 10 См/см при 1173 К при переходе от воздушной

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

атмосферы к Ar/H<sub>2</sub>. Причиной такого поведения может являться смена типа проводимости с p- на n-, при восстановлении части катионов Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>5+</sup> и Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> в соответствии со следующими квазихимическими уравнениями:

$$2\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{x} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{x} \rightarrow 2\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{'} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{"} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_{2}(\Gamma), \qquad (4)$$

$$2Mo_{Mo}^{x} + O_{O}^{x} \rightarrow 2Mo_{Mo}' + V_{O}' + \frac{1}{2}O_{2}(\Gamma),$$
 (5)

где  $Fe_{Fe}^{x}$  и  $Mo_{Mo}^{x}$  – катионы  $Fe^{3+}$  и  $Mo^{6+}$  в регулярной позиции соответственно;  $Fe_{Fe}^{'}$  и  $Mo_{Mo}^{'}$  – катионы  $Fe^{2+}$  в позиции  $Fe^{3+}$  и катионы  $Mo^{5+}$  в позиции  $Mo^{6+}$  соответственно.

Смена типа проводимости с *p*- на *n*-тип наблюдается также для других Fe-содержащих перовскитов. В частности, для  $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$  [13], который также демонстрирует более высокую электропроводность в восстановительной атмосфере, чем на воздухе.

Столь резкий рост электропроводности в восстановительной атмосфере можно также связать с восстановлением перовскита с образованием металлического железа и/или молибдена, а также высокопроводящих оксидов (например,  $Fe_3O_4$ ). Такое поведение демонстрируют, в частности, перовскиты  $La_{0.5 - x}Sr_{0.5 - x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3 - \delta}$ , которые частично восстанавливаются в водороде до  $\alpha$ -Fe [14]. Из данных РФА образцов после измерений в восстановительной атмосфере следует, что они не содержат в своем составе восстановленных оксидов или металлов, а основной остается фаза со структурой перовскита. Кроме того, для образца LCF5 дополнительно было проведено *in situ* цик-



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности LCF5 при циклировании в атмосфере воздуха и 8% Ar/H<sub>2</sub>.

лирование атмосферы в измерительной ячейке от восстановительной до воздушной и опять до восстановительной. Из полученных результатов (рис. 2) следует стабильность величин высокотемпературной электропроводности при такой циклической смене атмосферы, что доказывает, по-видимому, обратимость механизма переключения между проводимостью *p*- и *n*-типа в этих условиях. Это очень важный результат, демонстрирующий возможность применения таких электродных материалов в симметричном ТОТЭ, в котором обратимое изменение газовых потоков для анодного и катодного газовых пространств является одним из основных преимуществ.

Для детального анализа изменения электропроводности от *p*O<sub>2</sub> и изучения механизма взаимодействия кислорода из газовой фазы с перовскитными материалами были построены изотермы электропроводности в зависимости от рО<sub>2</sub> в билогарифмических координатах (рис. 3). Следует отметить различный характер этих зависимостей для исследованных образцов. Так для LCF5 (рис. 3а) электропроводность практически не зависит от парциального давления кислорода во всем изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода (тангенс угла наклона составляет  $0.05 \pm 0.01$ ). В то же время для LCF6 (рис. 3б) наблюдается присутствие двух участков, где тангенс угла наклона зависимостей при низких  $pO_2$  меняется с ростом температуры от 0.25 до 0.17. Наличие положительного наклона на lg-lgкривых, по всей видимости, связано с образованием дырок при внедрении кислорода в кислородные вакансии (см. ниже). Соответственно различное поведение двух перовскитов, очевидно, можно объяснить различной способностью к образованию кислородных вакансий в их структурах. Из кристаллохимии оксидов Fe, Mg и Mo следует, что кислородные вакансии могут образовываться лишь в парах Fe-O-Fe, но не в парах Mg-O-M или Mo-O-M (M = Fe, Mg, Mo). Coответственно для перовскита LCF6 можно ожилать большей склонности к образованию кислородных вакансий с ростом температуры и понижении парциального давления кислорода в силу статистически большего количества пар Fe-O-Fe в нем.

Для LCF6 (рис. 36) тангенс угла наклона зависимости электропроводности от  $pO_2$  при 573—673 К в интервале парциальных давлений  $10^{-4}$ —0.21 атм составляет ~1/4. Такое поведение ( $\sigma \propto p_{O_2}^{1/4}$ ) может отвечать процессу внедрения кислорода в анионную подрешетку, что описывается следующим квазихимическим уравнением [15]:

$$\frac{1}{2}O_2(\Gamma) + V_0^{"} \Leftrightarrow O_0^x + 2h^{'}.$$
(6)



**Рис. 3.** Зависимость электропроводности LCF5 (а) и LCF6 (б) от парциального давления кислорода при различных температурах (цифрами указан тангенс угла наклона соответствующих прямых).

Повышение температуры от 773 до 1173 К приводит к уменьшению тангенса угла наклона изотерм проводимости до ~1/6, в результате чего внедрение кислорода из газовой фазы в кристаллическую решетку могло бы осуществляться за счет образования междоузельного кислорода [16]:

$$\frac{1}{2}O_2(\Gamma) \Leftrightarrow O''_i + 2h'. \tag{7}$$

Следует отметить, что в структуре перовскита образование междоузельного кислорода невозможно вследствие геометрических затруднений, поэтому описание соответствующих участков  $lg(\sigma)-lg(p_{O_2})$ -кривых в рамках этой модели некорректно. Из литературы известно, что зависимость тангенса угла наклона lg-lg-кривых 1/6 характерна для железосодержащих сложных оксидов и может быть объяснена при учете диспропорционирования Fe<sup>3+</sup>, а также межэлектронного обмена между катионами Fe и Mo [13, 17, 18].

#### Электрохимическая активность La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.25</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>3-8</sub> и La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3-8</sub> в реакции восстановления кислорода на воздухе

На рис. 4 и 5 представлены типичные спектры электродного импеданса для симметричных ячеек с электродными материалами на основе LCF5 и LCF6 на воздухе. Приведенные спектры электродного импеданса состоят из совокупности двух дуг окружности. Это свидетельствует о том, что процесс восстановления кислорода включает, по крайней мере, две четко различимые стадии, определяющие скорость электродной реакции.

Для описания полученных импедансных спектров была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), представленная на рис. 6. Эквивалентная схема состоит из последовательно соединенных трех резисторов (R1, R2 и R3) и двух элементов постоянной фазы (СРЕ1 и СРЕ2), соединенных параллельно с R2 и R3, соответственно. Импеданс СРЕ может быть выражен как:

$$Z_{\rm CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^P},\tag{8}$$

где A — коэффициент пропорциональности, j — мнимая единица,  $\omega$  — угловая частота и P — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение [19]. Величина R1 соответствует сопротивлению электролита, определяемому по величине высокочастотной отсечки. Величины R2 и R3, отвечающие высоко- и низкочастотным дугам импедансного спектра, соответственно, представляют отклик, обусловленный вкладом электродных процессов.

Следует отметить, что величина общего поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ), определяемая

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



**Рис. 4.** Спектры электродного импеданса LCF5 на воздухе при температурах 1123, 1073 и 1023 К.



**Рис. 5.** Спектры электродного импеданса LCF6 на воздухе при температурах 1123, 1073 и 1023 К.



**Рис. 6.** Эквивалентная электрическая схема, используемая для описания спектров импеданса на рис. 4 и 5.

как сумма величин R2 и R3 с учетом нормирования на площадь электрода, для обоих составов LCF5 и LCF6 составляют 2.7 и 3.6 Ом см<sup>2</sup> при температуре 1173 К, соответственно. Полученные величины являются относительно большими по сравнению  $R_{\eta}$  для традиционных катодных материалов на основе манганитов лантана—стронция [20], но вполне достаточными для протекания реакции восстановления кислорода. Температурные зависимости  $R_{\eta}$  для изученных перовскитов представлены на рис. 7. Энергия активации  $E_a$  реакции восстановления кислорода составляет 1.45



**Рис.** 7. Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления  $R_{\eta}$  для электродных материалов LCF5 и LCF6. Сплошные линии показывают линейную аппроксимацию данных в соответствии с уравнением Аррениуса.

и 1.62 эВ для составов LCF5 и LCF6 соответственно. Это сопоставимо с данными для катодных материалов на основе перовскитов 3*d*-металлов [21]. Следует отметить, что дальнейшее повышение электрохимической активности исследуемых материалов в реакции восстановления кислорода может быть связано с оптимизацией микроструктуры границы электрод/электролит, а также с модификацией их химического состава, в частности введением в состав перовскита катионов кобальта.

#### Синтез и высокотемпературные свойства кобальт-замещенных перовскитов $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ и $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$ (x = 0.05 и 0.1)

Из литературы известно, что введение небольшого количества катионов кобальта в состав катодного материала способствует улучшению электрохимической активности в реакции восстановления кислорода благодаря тому, что кобальтсодержащие перовскиты имеют высокую электронную и, главное, кислородионную проводимость [22]. С целью улучшения электрохимических характеристик электродных материалов на основе перовскитов LCF5 и LCF6 на воздухе нами был проведен синтез кобальтзамещенных  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_{x}Mg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ составов La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.6 - x</sub>Co<sub>x</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3 -  $\delta$ </sub> (x = 0.05 и 0.1). На дифрактограммах всех полученных образцов помимо рефлексов основной перовскитной фазы присутствуют рефлексы СаМоО4 (<5%). Отражения, относящиеся к перовскитной фазе, были успешно проиндицированы в элемен-

тарных ячейках с параметрами, указывающими на образование ромбически искаженной перовскитной фазы (пространственная группа Рпта,  $a \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}}; b \approx 2a_{\text{пер}}; c \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}},$ где  $a_{\text{пер}}$  – параметр элементарной ячейки кубического перовскита). Данные РФА синтезированных образцов вместе с их сокращенными обозначениями приведены в табл. 1. Результаты РСМА полученных образцов подтвердили их катионный состав (табл. 1). Для образцов Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub> и Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub> наблюдается небольшое снижение объема элементарной ячейки с ростом содержания кобальта. Это связано с меньшим ионным радиусом катионов  $Co^{3+}$  (r == 0.61 Å, высокоспиновое состояние [23]) по сравнению с радиусом катионов  $Fe^{3+}$  (r = 0.645 Å). Кроме того, составы Fe<sub>0.55</sub>Co<sub>0.05</sub> и Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.1</sub> демонстрируют противоположную тенденцию – рост объема элементарной ячейки с увеличением содержания кобальта. Это можно связать с изменением (уменьшением) кислородного содержания перовскитной фазы с ростом содержания кобальта. Действительно, большее количество катионов Fe/Co в составе этих образцов (60% от общего количества В-катионов) увеличивает количество пар Fe/Co–O–Fe/Co, что, как отмечалось выше, должно привести к образованию перовскитов с большим кислородным дефицитом. С целью изучения устойчивости полученных перовскитов в восстановительной атмосфере был проведен их отжиг в потоке Ar/H<sub>2</sub> (10%) при 1173 К в течение 24 ч. РФА образцов после термообработки показал сохранение в них фаз со структурой перовскита и даже существенное снижение примеси CaMoO<sub>4</sub>. Это свидетельствует об устойчивости кобальтзамещенных составов в данных экспериментальных условиях.

Дилатометрические кривые на воздухе кобальтсодержащих образцов приведены на рис. 8. Все образцы показывают коэффициенты термического расширения (**KTP**) на воздухе в интервале 12.6–13.1 ppm K<sup>-1</sup>, что близко к значениям KTP составов без кобальта [12], а также GDC (12.8 ppm K<sup>-1</sup> [24]). Составы с большим содержанием Со демонстрируют немного более высокие значения KTP по сравнению с таковыми с низким содержанием Со (например, 12.6 ppm K<sup>-1</sup> для Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub> и 13.1 ppm K<sup>-1</sup> для Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub>). Это, вероятно, связано с наличием переходов между низко- и высокоспиновым состояниями катиона Co<sup>3+</sup> с ростом температуры [25].

На рис. 9а представлена температурная зависимость электропроводности образцов La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.5 - x</sub>Co<sub>x</sub>Mg<sub>0.25</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>3 -  $\delta$ </sub> и La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.6 - x</sub>Co<sub>x</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3 -  $\delta$ </sub> и 0.1) на воздухе. Следует отметить, что величина электропроводности при 1173 К образцов Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub> (0.5 См/см) и Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub> (1.0 См/см)

**Таблица 1.** Параметры и объем элементарных ячеек  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  (x = 0.05 и 0.1), а также их катионный состав, полученный из данных РСМА

Образец	Теоретический катионный состав	Параметры (Å) и объем элементарной ячейки (Å <sup>3</sup> )	Данные РСМА-анализа
Fe <sub>0.55</sub> Co <sub>0.05</sub>	La <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.55</sub> Co <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.175</sub> Mo <sub>0.225</sub>	a = 5.4741(1) b = 5.5270(1) c = 7.7626(1) V = 234.860(5)	$La_{0.29}Ca_{0.71}Fe_{0.47}Co_{0.04}Mg_{0.23}Mo_{0.26}$
Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.1</sub>	$La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5}Co_{0.1}Mg_{0.175}Mo_{0.225}$	a = 5.4848(2) b = 5.5366(2) c = 7.7761(3) V = 236.14(2)	$La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.49}Co_{0.1}Mg_{0.18}Mo_{0.22}$
Fe <sub>0.45</sub> Co <sub>0.05</sub>	La <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.45</sub> Co <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.25</sub> Mo <sub>0.25</sub>	a = 5.4799(2) b = 5.5353(1) c = 7.7759(2) V = 235.87(1)	$La_{0.30}Ca_{0.7}Fe_{0.42}Co_{0.05}Mg_{0.25}Mo_{0.28}$
Fe <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub>	$La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.4}Co_{0.1}Mg_{0.25}Mo_{0.25}$	a = 5.4780(2) b = 5.5284(1) c = 7.7706(1) V = 235.34(4)	La <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.38</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.25</sub> Mo <sub>0.27</sub>

оказывается сравнима с таковой для недопированного состава (0.5 См/см), тогда как образцы  $Fe_{0.55}Co_{0.05}$  (1.0 См/см) и  $Fe_{0.5}Co_{0.1}$  (1.0 См/см) демонстрируют меньшую электропроводность, чем LCF6 (4.6 См/см). В восстановительной атмосфере (рис. 9б) наблюдается увеличение электропроводности в несколько раз. Наибольшего значения при 1173 К электропроводность достигает для образца  $Fe_{0.55}Co_{0.05}$  (8.8 См/см). Таким образом, ча-

стичное замещение железа на кобальт в перовскитах LCF5 и LCF6 не приводит к увеличению их электропроводности ни на воздухе, ни в восстановительной атмосфере.

На рис. 10 и 11 представлены типичные импедансные спектры симметричных ячеек электрод/GDC/электрод, где в качестве электродов использованы перовскиты  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и



**Рис. 8.** Дилатометрические кривые на воздухе  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  (а) и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  (б).

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

116



Рис. 9. Температурная зависимость электропроводности кобальтсодержащих образцов на воздухе (а) и в Аг/Н<sub>2</sub> (8%) (б).



**Рис. 10.** Спектры электронного импеданса  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ , x = 0.05 (а) и 0.1 (б) на воздухе при температурах 1013, 1053 и 1133 К.



**Рис. 11.** Спектры электронного импеданса  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ , x = 0.05 (а) и 0.1 (б) на воздухе при температурах 1013, 1053 и 1133 К.



**Рис. 12.** Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления  $R_{\eta}$  для электродных материалов на основе кобальтсодержащих перовскитов. Сплошные линии показывают линейную аппроксимацию данных в соответствии с уравнением Аррениуса.

La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.6 - x</sub>Co<sub>x</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3 -  $\delta$ </sub> (x = 0.05 и 0.1) при 1013, 1053 и 1133 К на воздухе.

Для описания спектров была также использована ЭЭС, представленная на рис. 6. Величины поляризационного сопротивления, рассчитанные исходя из ЭЭС, как сумма сопротивлений R2 и R3 с учетом нормирования на площадь электрода при 1173 К для образцов Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub>, Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.1</sub>, Fe<sub>0.55</sub>Co<sub>0.05</sub> и Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.1</sub> составили 1.2, 2.7, 1.2 и 3.2 Ом см<sup>2</sup> соответственно. Из полученных результатов следует, что частичное замещение железа на кобальт способствует снижению величины *R*<sub>η</sub> границы электродный материал/GDC в несколько раз (для LCF5 и LCF6 R<sub>n</sub> при 1173 К составляют 2.7 и 3.6 Ом см<sup>2</sup>, соответственно). Однако этот эффект проявляется только в случае составов с небольшим (x = 0.05) замещением железа на кобальт, тогда как величины  $R_n$  для x = 0.1близки к таковым для незамещенных перовскитов. Температурные зависимости R<sub>n</sub> для изученных составов представлены на рис. 12. Следует отметить, что при увеличении степени замещения Fe на Со (*x*) происходит снижение энергии активации  $E_{a}$ 1.45 эВ (x = 0.0) до 1.23 эВ (x = 0.05) и 1.09 эВ (x = 0.1) для La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.5 - x</sub>Co<sub>x</sub>Mg<sub>0.25</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>3 - δ</sub> и 1.62 эВ (*x* = 0.0) до 1.26 эВ (*x* = 0.05) и 1.15 эВ (*x* = 0.1) для La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.6 - x</sub>Co<sub>x</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3 - δ</sub>. Дальнейшее улучшение электрохимической активности исследуемых материалов в реакции восстановления кислорода может быть связано с использованием технологических подходов, направленных

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

на оптимизацию микроструктуры границы электрод/электролит.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование высокотемпературной электропроводности перовскитов LCF5 и LCF6 при варьируемом парциальном давлении кислорода показало существенный рост электропроводности от 4.6 до 25 См/см для LCF6, а для LCF5 от 0.5 до 10 См/см при 1173 К при переходе от воздушной атмосферы к восстановительной атмосфере  $Ar/H_2$  (8%), связанное, вероятно, со сменой типа проводимости с р- на п- при частичном восстановлении катионов Мо<sup>6+</sup> до Мо<sup>5+</sup> и/или Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>. При этом величины электропроводности сохраняются при циклической смене атмосферы от воздушной к восстановительной и обратно, что является ценным свойством для электродного материала СТОТЭ. Величины поляризационного сопротивления границы электродный материал/GDC при 1173 К на воздухе для электродных материалов LCF5 и LCF6 составляют 2.66 и 3.56 Ом см<sup>2</sup> соответственно. Частичное замещение Fe на Co в LCF5 и LCF6 позволяет снизить их более чем в два раза до ~1.2 Ом см<sup>2</sup> при 1173 К для составов с небольшим содержанием кобальта  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.45}Co_{0.05}Mg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ И  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.55}Co_{0.05}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$ . Эти составы демонстрируют низкие КТР на воздухе (12.6 ррт К<sup>-1</sup>), сравнимые с КТР электролита GDC, а также приемлемые величины высокотемпературной электропроводности. Таким образом, данные составы можно рекомендовать для использования в качестве электродных материалов СТОТЭ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10327).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bastidas, D.M., Tao, S., and Irvine, J.T.S., A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2006, vol. 16, p. 1603.
- Ruiz-Morales, C., Marrero-López, D., Canales-Vázquez, J., and Irvine, J.T.S., Symmetric and reversible solid oxide fuel cell, *RSC Adv.*, 2011, vol. 1, p. 1403.
- 3. Su, C., Wang, W., Liu, M., Tadé, M.O., and Shao, Z., Progress and Prospects in Symmetrical Solid Oxide

Fuel Cells with Two Identical Electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1.

- 4. Ruiz-Morales, J.C., Canales-Vázquez, J., Peña-Martínez, J., Marrero-López, D., and Núñez, P., On the simultaneous use of  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$  as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, p. 278.
- 5. Zheng, Y., Zhang, C., Ran, R., Cai, R., Sao, Z., and Farrusseng, D., A new symmetric solid-oxide fuel cell with  $La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-\delta}$  perovskite oxide as both the anode and cathode, *Acta Mater.*, 2009, vol. 57, p. 1165.
- Canales-Vázquez, J., Ruiz-Morales, J.C., Marrero-López, D., Peña-Martinez, J., Núñez, P., and Gomez-Romero, P., Fe-substituted (La,Sr)TiO<sub>3</sub> as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs), *J. Power Sources*, 2007, vol. 171, p. 552.
- Fagg, D.P., Kharton, V.V., Frade, J.R., and Ferreira, A.A.L. Stability and mixed ionic–electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O<sub>3 – δ</sub> perovskites, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 156, p. 45.
- Park, C.Y. and Jacobson, A.J., Electrical Conductivity and Oxygen Nonstoichiometry of La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.45</sub>O<sub>3 - δ</sub>, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. 65.
- Liu, Q., Dong, X., Xiao, G., Zhao, F., and Chen, F., Enhancement in surface exchange coefficient and electrochemical performance of Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub> electrodes by Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> nanoparticles, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5478.
- Zhang, L., Liu, Y., Zhang, Y., Xiao, G., Chen, F., and Xia, C., A Novel Electrode Material for Symmetrical SOFCs, *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 13, p. 711.
- Goodenough, J.B., Metallic Oxides in Progress in Solid State Chemistry, Eds, Reiss, H., Oxford: Pergamon Press, 1971, vol. 5, p. 145.
- Istomin, S.Ya., Morozov, A.V., Abdullayev, M.M., Batuk, M., Hadermann, J., Kazakov, S.M., Sobolev, A.V., Presniakov, I.A., and Antipov, E.V., High-temperature properties of (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O<sub>3 – δ</sub> perovskites as prospective electrode materials for symmetrical SOFC, *J. Solid State Chem.*, 2018, vol. 258, p. 1.
- Merkulov, O.V., Markov, A.A., Patrakeev, M.V., Leonidov, I.A., Shalaeva, E.V., Tyutyunnik, A.P., and Kozhevnikov, V.L., Structural features and high-temperature transport in SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3 - δ</sub>, *J. Solid State Chem.*, 2018, vol. 258, p. 447.
- 14. Fagg, D.P., Waerenborgh, J.C., Kharton, V.V., and Frade, J.R., Redox behavior and transport properties of

 $La_{0.5-x}Sr_{0.5-x}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_{3-\delta}$  (0 < x < 0.1) validated by Mössbauer spectroscopy, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 146, p. 87.

- Hong, D.J.L. and Smyth, D.M., Defect chemistry of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4-x/2</sub> (0 < x ≤ 1), *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, p. 250.
- Hong, D.J.L. and Smyth, D.M., Defect chemistry of undoped La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, *J. Solid State Chem.*, 1992, vol. 97, p. 427.
- 17. Merkulov, O.V., Naumovich, E.N., Patrakeev, M.V., Markov, A.A., Bouwmeester, H.J.M., Leonidov, I.A., and Kozhevnikov, V.L., Oxygen nonstoichiometry and defect chemistry of perovskite-structured  $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$  solid solutions, *Solid State Ionics*, 2016, vol. 292, p. 116.
- Patrakeev, M.V., Leonidov, I.A., Kozhevnikov, V.L., and Kharton, V.V., Ion–electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability, *Solid State Sci.*, 2004, vol. 6, p. 907.
- Barsoukov, E. and Macdonald, J.R., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
- Co, A.C., Xia, S.J., and Birss, V.I., A Kinetic Study of the Oxygen Reduction Reaction at LaSrMnO<sub>3</sub>–YSZ Composite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. 570.
- Rupasov, D.P., Berenov, A.V., Kilner, J.A., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V. Oxygen diffusion in Sr<sub>0.75</sub>Y<sub>0.25</sub>CoO<sub>2.62</sub>, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 197, p. 18.
- 22. Истомин, С.Я., Антипов, Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 686. [Istomin, S.Ya. and Antipov, E.V., Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Russ. Chem. Rev.*, 2013. vol. 82, p. 686.]
- 23. Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, vol. 32, p. 751.
- 24. Tietz, F., *Thermal expansion of SOFC materials, Ionics*, 1999, vol. 5, p. 129.
- 25. Uhlenbruck, S. and Tietz, F., High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng.*, *B*, 2004, vol. 107, p. 277.

УДК 544.228

## СМЕШАННАЯ ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}Sr_{x}Fe_{1-y}Ti_{y}O_{3-\delta}$ И $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_{z}O_{3-\delta}^{-1}$

© 2020 г. В. А. Колотыгин<sup>а, \*</sup>, А. П. Вискуп<sup>b</sup>, Е. В. Пивак<sup>c</sup>, В. В. Хартон<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ИФТТ РАН

ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия <sup>b</sup>НИИ ФХР БГУ ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Республика Беларусь <sup>c</sup>Факультет материалов и инжиниринга керамики, Университет Авейро Авейро, 3810-193 Португалия \*e-mail: kolotygin@issp.ac.ru Поступила в редакцию 28.09.2018 г. После доработки 10.12.2018 г. Принята к публикации 13.06.2019 г.

В работе были изучены структурные особенности, электронная и ионная проводимость, а также термомеханические свойства перовскитоподобных соединений в системах  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$  и ВаТі $_{0.5}$ Fe $_{0.5-z}$ Ce $_{z}$ O $_{3-\delta}$ . Показано, что кубическая структура сохраняется при замещении до 50% катионов стронция барием в A-подрешетке (Ba,Sr)(Fe,Ti) $O_{3-\delta}$ , в то время как при дальнейшем допировании кристаллическая решетка переходит в гексагональную модификацию. Введение церия в Вподрешетку в некоторой степени препятствует данному переходу. Замешение железа титаном или церием снижает электронную и ионную проводимость, благодаря уменьшению концентрации позиций в В-подрешетке, доступных для электронного переноса, а также более низкой кислородной нестехиометрии и большей энергией связей Ti-O и Ce-O по сравнению с Fe-O. Как правило, стабилизация кубической структуры способствует более высокой подвижности электронных и особенно ионных носителей заряда. Повышение концентрации бария в перовскитах (Ba,Sr)(Fe,Ti) $O_{3-\delta}$  с кубической структурой улучшает ионную проводимость, но при этом приводит к увеличению длины связи Fe–O и уменьшению степени перекрывания между атомами железа и кислорода, что вызывает снижение электронной проводимости. Коэффициенты термического расширения хорошо коррелируют с ионной проводимостью; минимальный уровень расширения наблюдается для составов с повышенным содержанием бария и гексагональной структурой. Показано, что кислородная проницаемость через плотные мембраны (Ba,Sr)(Fe,Ti)O<sub>3 -  $\delta$ </sub> и Ba(Fe,Ti,Ce)O<sub>3 -  $\delta$ </sub> лимитируется кислородной диффузией в фазе мембраны и кинетикой кислородного обмена на поверхности.

*Ключевые слова*: перовскит, мембрана, фактор толерантности, свободный объем, электронная проводимость, ионная проводимость, кислородная проницаемость, термическое расширение **DOI:** 10.31857/S0424857020020061

#### введение

Материалы на основе допированных ферритов могут рассматриваться в качестве катодов твердооксидных топливных элементов (**TOT**Э), а также керамических мембран для получения кислорода и парциального окисления метана, благодаря их стабильности в достаточно широком диапазоне  $p(O_2)$  и сравнительно высокой электронной и ионной проводимости [1–13]. Среди Fe-содержащих оксидов с перовскитоподобными структурами наиболее высокий уровень параметров ионного переноса наблюдался для Sr(Fe,Co)O<sub>3 –  $\delta$ </sub> и его производных, однако недостатком данной группы материалов является существенное ухудшение транспортных свойств при восстановлении, связанное с фазовым разложением и процессами упорядочения в кристаллической решетке. Кроме того, эти материалы обладают высокими коэффициентами термического расширения (**КТР**), что обуславливает механическую деградацию [1–5]. Допирование барием в некоторой степени подавляет упорядочение, сохраняя при этом хорошие транспортные свойства [3–5]. Однако перовскиты (Ba,Sr)(Fe,Co)O<sub>3 –  $\delta$ </sub> подвержены низкотемпе-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$  и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_zO_{3-\delta}$ , полученных из керамики, медленно охлажденной на воздухе.

ратурному разложению с образованием многокомпонентной системы; при этом высокое содержание бария дестабилизирует материал в присутствии СО<sub>2</sub> или паров воды [6–9].

Влияние радиуса А-катионов на кислородную нестехиометрию и ионную проводимость перовскитов в настоящий момент до конца не изучено, в то время как в литературных источниках отмечаются противоречия. Например, в работе [5] наблюдались более высокие кислородные потоки через мембраны  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$  по сравнению со  $SrFe_{0,2}Co_{0,8}O_{3,-\delta}$ ; с другой стороны, авторы [3] отмечали близкую проницаемость для обоих составов. Если для перовскитов (La,Ba)(Fe,Co)O<sub>3 - б</sub> характерна более высокая кислородная нестехиометрия по сравнению с  $(La,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}[4]$ , то для оксидов A(Fe,Ti)O<sub>3 –  $\delta$ </sub> (A = Ca, Sr) уменьшение радиуса А-катиона приводит к более высокой кислородной нестехиометрии, предположительно обусловленной уменьшением стабильности перовскитной решетки и формированием микродоменов с упорядоченной структурой браунмиллерита [10]. Кроме того, увеличение радиуса катионов А-подрешетки может привести к повышенной подвижности ионов благодаря увеличению свободного пространства в кристаллической решетке [4]. Тем не менее, можно определенно отметить, что стабилизация перовскитной фазы с кубической решеткой способствует более высокой кислород-ионной проводимости.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния катионного состава в А- и В-подрешетках перовскитов (Ba,Sr)(Fe,Ti)O<sub>3- $\delta$ </sub> и Ba(Fe,Ti,Ce)O<sub>3- $\delta$ </sub> на их структурные особенности, смешанную электронную и ионную проводимость, а также термомеханические свойства. Ожидалось, что высокий ионный радиус Ba<sup>2+</sup> [14] позволит стабилизировать кубическую фазу, в то время как допирование титаном расширит диапазон  $p(O_2)$ , при котором ферриты устойчивы, минимизирует процессы упорядочения, снизит уровень термического и химического расширения [10-12, 15, 16]. Для изучения влияния замещения железа церием на структурные, транспортные и механические свойства был выбран модельный состав  $BaFe_{0} Ti_{0} O_{3-\delta}$ 

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки и керамика  $Ba_{1 - x}Sr_{x}Fe_{1 - y}Ti_{y}O_{3 - \delta}$ (x = 0.2; 0.5) и BaTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5 - z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>3 - δ</sub> (z = 0.1; 0.3)были получены глицин-нитратным методом. К водному раствору глицина добавлялись стехиометрические количества  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $TiO_2$ , после чего проводилось перемешивание, выпаривание растворителя и термическое разложение на воздухе при нагреве до 1073 К. Порошки BaFe<sub>1 – "</sub>Ti<sub>»</sub>O<sub>3 – δ</sub> (y = 0.2; 0.5) получали по стандартной керамической технологии из  $BaC_2O_4$ ,  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  и TiO<sub>2</sub>. Твердофазный синтез проводился при 1273-1473 К на воздухе с периодическим перетиранием шихты в ступке и перемалыванием в шаровой мельнице. Газоплотную керамику получали путем спекания спрессованных дисков на воздухе при 1483-1703 К в течение 2-10 ч. с последующим медленным охлаждением для достижения равновесия с газовой атмосферой.

Фазовый состав и структура полученных материалов изучались методом рентгенофазового анализа (РФА); примеры рентгенограмм представлены на рис. 1. Исследование материалов включало в себя высокотемпературную дилатометрию на воздухе, измерения полной электропроводности, кислородной проницаемости (КП) и чисел кислород-ионного переноса модифицированным методом Тубандта (МТ). Подробное описание методик экспериментов и схемы измерительных установок можно найти в [10, 13, 16]. Для измерений методами КП и МТ были изготовлены мембраны толщиной 0.60–1.40 мм и диаметром 10–12 мм, в то время как изучение электропроводности и дилатометрический анализ проводились на образцах в форме брусков  $2 \times 2 \times 10$  мм. Данные по КП были получены при атмосферном парциальном давлении кислорода на внешней поверхности мембраны ( $p_2 = 0.21$  атм); измерения методом МТ были получены при атмосферном давлении кислорода на обоих электродах. Для сравнения транспортных и термомеханических характеристик представлены данные, полученные в предыдущих работах для системы Sr<sub>0.97</sub>Fe<sub>1-v</sub>Ti<sub>v</sub>O<sub>3-δ</sub> [10, 16].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с предыдущими работами [10, 16], материалы  $Sr_{0.97}Fe_{1 - v}Ti_{v}O_{3 - \delta}$  являются однофазными перовскитами с кубической решеткой. Эта структура сохраняется при введении как минимум 50% бария (рис. 1а, табл. 1); при избыточном содержании бария происходит образование фазы типа BaFeO<sub>2.8</sub> с гексагональной структурой и BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Составы BaFe<sub>1 – v</sub>Ti<sub>v</sub>O<sub>3 – б</sub> также имеют гексагональную структуру. Стоит отметить, что образование аналогичной фазы наблюдалось при увеличении содержания бария в  $(Ba,Sr)Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  [5]. Гексагональная структура, характерная для BaFeO<sub>2.8</sub> [17], образована октаэдрами FeO<sub>6</sub> с общими вершинами или ребрами, в то время как пустоты между октаэдрами, которые делятся на два типа с кристаллографической точки зрения, заполнены ионами бария (рис. 2).

Чтобы найти взаимосвязь между составом исследуемых перовскитов, их структурными особенностями и транспортными свойствами, были рассчитаны такие стереологические характеристики, как фактор толерантности *t* и свободный



**Рис. 2.** Структура кристаллической решетки для  $BaFe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  с гексагональной структурой.

объем  $V_{\rm sf}$  в кристаллической решетке. В соответствии с работой [18], величина t рассчитывалась по формуле

$$t = (r_{\rm A} + r_{\rm O}) / \sqrt{2} (r_{\rm B} + r_{\rm O}),$$
 (1)

где  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_O$  соответствуют среднему радиусу ионов в А-, В- и кислородной подрешетке. Удель-

Состор	Пространственная	Параметры решетки		V *	<i>**</i>
COCTAB	группа	а, нм	С, НМ	✓ sf	1
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$	$Pm\overline{3}m$	0.39557(2)	_	0.231	1.02
$BaFe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$	$P6_3/mmc$	0.57032(1)	1.40423(3)	0.240	1.05
$BaFe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	$P6_3/mmc$	0.56878(2)	1.40197(4)	0.234	1.04
$BaTi_{0.5}Fe_{0.4}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$	$P6_3/mmc$	0.57418(2)**	1.41162(6)**		
		0.57682(4)**	1.41348(8)**		
$BaTi_{0.5}Fe_{0.2}Ce_{0.3}O_{3-\delta}$	$Pm\overline{3}m$	0.41423(1)	-	0.264	1.02
$Sr_{0.97}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_{3-\delta}$	$Pm\overline{3}m$	0.3898(1)	—	0.244	0.98
$Sr_{0.97}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_{3-\delta}$	$Pm\overline{3}m$	0.3897(1)	—	0.243	0.97
$Sr_{0.97}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	$Pm\overline{3}m$	0.3883(1)	—	0.234	0.97

**Таблица 1.** Параметры решетки, фактор толерантности и свободный объем перовскитов  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$  и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_zO_{3-\delta}$ . Данные представлены для материалов после спекания и медленного охлаждения на воздухе

\* Удельный свободный объем V<sub>sf</sub> и фактор толерантности *t* рассчитаны исходя из предположения координационных чисел катионов в А- и В-подрешетке, равными 12 и 6, соответственно, а также средних степеней окисления Fe, Ce и Ti, равными +3, +4, +4, соответственно.

\*\* Для керамики BaTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.1</sub>O<sub>3 – б</sub> приведены параметры решетки, соответствующие двум изоструктурным фазам (см. текст).



**Рис.** 3. Дилатометрические кривые, полученные для керамики  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$  (а) и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_zO_{3-\delta}$  (б) на воздухе.

ный свободный объем рассчитывался как разность между объемом элементарной ячейки  $V_{cell}$  и суммарным объемом катионов, входящих в состав материала, в пересчете на формульную единицу:

$$V_{\rm sf} = \frac{V_{\rm cell} - 4/3 \pi \sum_{i} n_{i} r_{i}^{3}}{V_{\rm cell}}.$$
 (2)

**Таблица 2.** Коэффициенты термического расширения керамики  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$  и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_zO_{3-\delta}$  на воздухе

Состав	<i>Т</i> , К	$\alpha \times 10^6$ , K <sup>-1</sup>
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$	363-813	$15.2 \pm 0.1$
	813-1053	$22.5\pm0.1$
$BaFe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$	363-663	$13.2 \pm 0.3$
	663-1073	$20.8\pm0.3$
$BaFe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	343-723	$12.1\pm0.3$
	723-1053	$28.8\pm0.2$
$BaTi_{0.5}Fe_{0.4}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$	363-773	$11.6 \pm 0.1$
	773-1073	$14.5 \pm 0.1$
$BaTi_{0.5}Fe_{0.2}Ce_{0.3}O_{3-\delta}$	363-773	$11.7 \pm 0.1$
	773-1073	$14.4 \pm 0.1$
$Sr_{0.97}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_{3-\delta}$	303-723	$11.7 \pm 0.2$
	723-1073	$16.6 \pm 0.1$
$Sr_{0.97}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	303-783	$13.8 \pm 0.1$
	783-1043	$27.0\pm0.4$

Для расчета вышеуказанных параметров рассматривались катионы Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Fe<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup> и O<sup>2-</sup>, предполагая кислородное содержание равное 3 на формульную единицу, а также координационные числа А- и В-катионов, равные 12 и 6, соответственно. В работах [18, 19] было предположено, что больший свободный объем обеспечивает более высокую кислородную подвижность.

Как следует из табл. 1, замещение стронция барием в  $Ba_{1-x}Sr_{x}Fe_{1-y}Ti_{y}O_{3-\delta}$  приводит к увеличению параметров решетки и фактора толерантности, в соответствии с большим катионным радиусом Ba<sup>2+</sup>. При повышенном содержании бария величина *t* превышает критический уровень, допустимый для стабилизации кубической структуры, вследствие чего происходит образование гексагональной фазы. Поскольку ионный радиус Ті<sup>4+</sup> превышает радиус Fe<sup>4+</sup>, при допировании титаном параметры решетки увеличиваются. Если предположения относительно степени окисления и координации катионов верны для всех составов, то минимальным свободным объемом среди изученных материалов обладает  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ . Более объективная оценка требует точного знания кислородной нестехиометрии, поскольку, помимо влияния на степень окисления катионов, наличие вакансий может приводить к локальным искажениям в кристаллической решетке, влияющим на свободный объем и, как следствие, на ион-проводящие свойства.

При введении 10% церия в ВаFе<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> гексагональная структура сохраняется, хотя наблюдается разложение на 2 изоструктурные фазы с различными параметрами решетки (рис. 1в). Согласно [20], для системы ВаFe<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> при 0.15  $\leq z \leq 0.85$  характерно образование смеси сложных оксидов, обогащенных церием или железом; разложение объясняется сильным различием радиусов Се и Fe. Увеличение содержания церия в ВаTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5-z</sub>Ce<sub>z</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>до z = 0.3 способствует образованию кубической структуры (рис. 1г), в соответствии с уменьшением фактора толерантности до 1.02, а также значительно повышает свободный объем.

На дилатометрических кривых (рис. 3) можно наблюдать типичное для ферритов увеличение наклона в высокотемпературной области [2, 15]. Данное поведение особенно ярко выражено для составов с повышенным содержанием железа и связано с интенсивным выходом кислорода их решетки, а также прогрессирующим разупорядочением вакансий в данных условиях. Величины КТР для (Ba,Sr)(Fe,Ti)O<sub>3-δ</sub> в высокотемпературном регионе изменяются в пределах (20–29) × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> (табл. 2); увеличение содержания титана снижает

3

2

уровень расширения, что особенно характерно для перовскитов с высоким содержанием стронция.

Очевидно, что кубические перовскиты  $Sr_{0.97}(Fe,Ti)O_3 - \delta$  подвержены более сильному влиянию температуры на концентрацию кислородных вакансий по сравнению с гексагональной фазой Ba(Fe,Ti)O<sub>3</sub> -  $\delta$ , поэтому стабилизация нестехиометрии при добавлении титана оказывает больший эффект на перовскиты с повышенным содержанием стронция. Допирование церием снижает КTP в высокотемпературной области до 14.5 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, при этом содержание церия слабо влияет на термомеханические свойства, несмотря на фазовые превращения (рис. 36).

Образование кислородных вакансий при нагревании косвенно подтверждается наличием максимума на температурной зависимости полной проводимости (рис. 4). Замещение железа церием или титаном подавляет данный эффект, что согласуется с термомеханическим поведением. Проводимость Ba(Fe,Ti)O<sub>3 - б</sub> существенно ниже по сравнению со стронций-замещенными аналогами, что может быть обусловлено влиянием параметров решетки на длину связи Fe-O и, как следствие, степень перекрывания атомов кислорода и железа, а также более благоприятными условиями для электронного переноса в кубической решетке. С другой стороны, высокотемпературное уменьшение проводимости менее существенно для материалов с повышенным содержанием бария, что подтверждает предположение о более слабых изменениях в них кислородной нестехиометрии.

Допирование титаном уменьшает электронную проводимость и увеличивает соответствующую энергию активации (рис. 4, табл. 3). Влияние содержания церия на электропроводность менее очевидно (рис. 4б), вероятно, вследствие структурного перехода; тем не менее, энергия активации в низкотемпературной области увеличивается при добавлении церия. Наблюдаемое поведение предполагает, что на позициях в В-подрешетке, занятых титаном или церием, не могут локализоваться носители заряда из-за постоянной степени окисления Ti<sup>4+</sup> и Ce<sup>4+</sup> в окислительной области. Допирование барием (в интервале сохранения кубической структуры) повышает энергию активации, предположительно благодаря увеличению длины связи Fe-O, что затрудняет электронный перенос.

Отсутствие пропорциональности между кислородными потоками через мембраны  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$  и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_zO_{3-\delta}$  и их обратной толщиной (рис. 5) показывает, что кислородная проницаемость определяется как диффузией кислорода в объеме материала, так и кинетикой поверхностного обмена. Последний особенно критичен для  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  при

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



(a)

 $p(O_2) = 0.21 \text{ atm}$ 

**Рис. 4.** Температурные зависимости полной удельной электропроводности керамики  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}(a)$  и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_zO_{3-\delta}(b)$  на воздухе. Рядом с кривыми указаны соответствующие энергии активации.

повышенных температурах и более высоком градиенте  $p(O_2)$  между внешней и внутренней поверхностью мембраны. т.е., в условиях повышенной кислородной нестехиометрии. Стоит отметить, что совместное влияние диффузии и кинетики поверхностного кислородного обмена на проницаемость наблюдалось и для мембран  $Sr_{0.97}$  (Fe,Ti,Mg)O<sub>3-δ</sub> [16] и Ba(Fe,Ce)O<sub>3-δ</sub> [20]. Beличины кислород-ионной проводимости. рассчитанные из данных МТ или КП, в соответствии с методикой, приведенной в работе [21], представлены на рис. 6б. Ионная проводимость ниже для системы Ba(Fe,Ti)O<sub>3 – δ</sub>, что согласуется с предположением относительно влияния кристаллической структуры на ионный перенос. Несмотря на малый свободный объем, для перовскита Ва<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3 – б</sub> наблюдалась наибольшая величина ионной проводимости. Из этого следует, что ионный перенос определяется рядом других факторов: концентрацией кислородных вакансий, локальными напряжениями и деформациями в кристаллической решетке, и взаимодействием между дефектами.

 $\Rightarrow$  Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>

∇ BaFe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>

Coorran	Полная проводимость		Кислород-ионная проводимость	
Coctab	Т, К	$E_{\rm a}$ , кДж/моль	Т, К	$E_{\rm a}$ , кДж/моль
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$	483-853	$37 \pm 1$	1173-1223	87
			1113-1173	144
$BaFe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$	723-943	$20\pm2$	1023-1233	$192 \pm 30$
$BaFe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	563-723	$34 \pm 5$	1023-1223	$102 \pm 7$
	723-883	$17 \pm 2$		
$BaTi_{0.5}Fe_{0.4}Ce_{0.1}O_{3-\delta}$	523-863	$40 \pm 1$	1173-1223	52
			1113-1173	103
$BaTi_{0.5}Fe_{0.2}Ce_{0.3}O_{3-\delta}$	1033-1293	$52 \pm 4$		
	773-1033	$37 \pm 2$		
	523-773	$50 \pm 1$		
$Sr_{0.97}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_{3-\delta}$	473-893	$35\pm3$	1073-1223	123
	893-1123	$11 \pm 1$		
$Sr_{0.97}Fe_{0.6}Ti_{0.4}O_{3-\delta}$	333-763	$33 \pm 3$	1123-1223	$97 \pm 21$
$Sr_{0.97}Fe_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	293-723	$21 \pm 1$	1123-1223	$76 \pm 21$

**Таблица 3.** Энергия активации полной удельной электропроводности и кислород-ионной проводимости керамики  $Ba_{1-x}Sr_{x}Fe_{1-y}Ti_{y}O_{3-\delta}$  и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.5-z}Ce_{z}O_{3-\delta}$  на воздухе

Допирование катионами титана снижает ионную проводимость и повышает соответствующую энергию активации. Известно, что Ті-содержа-



**Рис. 5.** Зависимости кислородных потоков через плотные мембраны  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_3 - \delta$  (а) и  $BaTi_{0.5}Fe_{0.4}Ce_{0.1}O_3 - \delta$  (б) с различной толщиной от градиента парциального давления кислорода.

щие соединения характеризуются низкой концентрацией кислородных вакансий, в то время как катионы Ti<sup>4+</sup> оказывают блокирующее влияние на соседние кислородные атомы благодаря стабильной октаэдрической координации и большей энергии связи Ti-O [12, 22]. Аналогичное поведение наблюдается при замещении железа катионами Ce4+, несмотря на стабилизацию кубической фазы для материала с z = 0.3. При температурах ниже 1173 К происходит небольшое увеличение энергии активации, более выраженное для оксидов с кубической структурой (рис. 6б). Наблюдаемое поведение типично для ферритов с высокой концентрацией кислородных вакансий и может быть обусловлено их упорядочением [5, 13].

Сравнивая значения кислородной проницаемости и кислород-ионной проводимости для изучаемых материалов с соответствующими величинами для ряда других известных ферритов, стоит отметить, что перовскит Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3 - δ</sub> проявляет достаточно высокие параметры кислородного переноса. В частности, кислородные потоки через мембрану Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3 - б</sub> близки к потокам, наблюдаемым для перовскитов (La,Sr)FeO<sub>3 – δ</sub>; при этом исследуемое соединение, очевидно, в меньшей степени подвержено процессам упорядочения. Однако электронная проводимость исследуемых материалов, как правило, не превышает 10 См/см, что, наряду с высокими значениями КТР, ограничивает применение материалов в качестве катодов ТОТЭ. С другой стороны, можно ожидать, что стабилизация механических свойств путем изготовления композитной керамики позволит рассматривать данные материалы в качестве компонентов мембран

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



**Рис. 6.** Температурные зависимости (а) кислородных потоков через плотные мембраны толщиной 1.00 мм при фиксированном градиенте  $p(O_2)$  и (б) кислородионной проводимости, измеренной или рассчитанной для  $p(O_2) = 0.21$  атм. Рядом с кривыми указаны соответствующие энергии активации.

для разделения кислорода или парциального окисления углеводородов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что умеренное замещение стронция более крупными катионами бария в (Ba,Sr)(Ti,Fe)O<sub>3- $\delta$ </sub> сохраняет перовскитную структуру, увеличивает объем элементарной ячейки, а также способствует более высокой ионной проводимости. При содержании бария свыше 50% происходит образование гексагональной фазы с ухудшенными транспортными свойствами. Указанный переход можно предотвратить добавлением в В-подрешетку сравнительно крупных катионов Ce<sup>4+/3+</sup>, однако снижение содержания железа приводит к ухудшению электронной и ионной проводимостей. Величины КТР в существенной мере определяются кислородными по-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

терями при повышенных температурах, а также структурными особенностями. Показано отсутствие корреляции между транспортными свойствами и свободным объемом кристаллической решетки.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30071). Экспериментальные стенды и методики электрических измерений были разработаны в рамках гос. задания ИФТТ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Teraoka, Y., Zhang, H.M., Furukawa, S., and Yamazoe, N., Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 1985, vol. 14, p. 1743.
- 2. Petric, A., Huang, P., and Tietz, F., Evaluation of La– Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, p. 719.
- 3. Vente, J.F., Haije, W.G., and Rak, Z.S., Performance of functional perovskite membranes for oxygen production, *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 276, p. 178.
- Stevenson, J.W., Armstrong, T.R., Carneim, R.D., Pederson, L.R., and Weber, W.J., Electrochemical properties of mixed conducting perovskites La<sub>1 x</sub>M<sub>x</sub>Co<sub>1 y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3 δ</sub> (M = Sr, Ba, Ca), *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 2722.
- 5. Shao, Z., Xiong, G, Tong, J., Dong, H., and Yang, W., Ba effect in doped  $Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$  on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 2001, vol. 25, p. 419.
- Švarcová, S., Wiik, K., Tolchard, J., Bouwmeester, H.J.M., and Grande, T., Structural instability of cubic perovskite Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178, p. 1787.
- Ovenstone, J., Jung, J.I., White, J.S., Edwards, D.D., and Misture, S.T., Phase stability of BSCF in low oxygen partial pressures, *J. Solid State Chem.*, 2008, vol. 181, p. 576.
- Arnold, M., Gesing, T.M., Martynczuk, J., and Feldhoff, A., Correlation of the formation and the decomposition process of the BSCF perovskite at intermediate temperatures, *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, p. 5851.
- Yan, A., Liu, B., Dong, Y., Tian, Z., Wang, D., and Cheng, M., A temperature programmed desorption investigation on the interaction of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3 – δ</sub> perovskite oxides with CO<sub>2</sub> in the absence and presence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B*, 2008, vol. 80, p. 24.
- 10. Kharton, V.V., Figueiredo, F.M., Kovalevsky, A.V., Viskup, A.P., Naumovich, E.N., Jurado, J.R., and Frade, J.R., Oxygen diffusion and thermal expansion

of SrTiO<sub>3 –  $\delta$ </sub>- and CaTiO<sub>3 –  $\delta$ </sub>-based materials, *Defect. Diffus. Forum*, 2000, vol. 186, p. 119.

- 11. Steinsvik, S., Bugge, R., Glonnes, J., Tafto, J., and Norby, T., The defect structure of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ (x = 0-0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectoscopy (EELS), *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, vol. 58, p. 969.
- Park, C.Y., and Jacobson, A.J., Electrical conductivity and oxygen nonstoichiometry of La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.45</sub>O<sub>3 - δ</sub>, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. J65.
- Kharton, V.V., Shaula, A.L., Viskup, A.P., Avdeev, M., Yaremchenko, A.A., Patrakeev, M.V., Kurbakov, A.I., Naumovich, E.N., and Marques, F.M.B., Perovskitelike system (Sr,La)(Fe,Ga)O<sub>3 - δ</sub>: structure and ionic transport under oxidizing conditions, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 150, p. 229.
- 14. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta. Crystal.*, 1976, vol. A32, p. 751.
- Fagg, D.P., Kharton, V.V., Kovalevsky, A.V., Viskup, A.P., Naumovich, E.N., and Frade, J.R., The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO<sub>3</sub> in the search for potential SOFC anode materials, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, vol. 21, p. 1831.
- Kharton, V.V., Viskup, A.P., Kovalevsky, A.V., Figueiredo, F.M., Jurado, J.R., Yaremchenko, A.A., Naumovich, E.N., and Frade, J.R., Surface-limited ionic transport in perovskites Sr<sub>0.97</sub>(Ti,Fe,Mg)O<sub>3 - δ</sub>, *J. Mater. Chem.*, 2001, vol. 10, p. 1161.

- 17. Gomez, M.I., Lucotti, G., de Moran, J.A., Aymonino, P.J., Pagola, S., Stephens, P., and Carbonio, R.E., Ab Initio Structure Solution of  $BaFeO_{2.8} \delta$ , a New Polytype in the System  $BaFeO_y$  ( $2.5 \le y \le 3.0$ ) Prepared from the Oxidative Thermal Decomposition of  $BaFe[(CN)_5NO] \cdot 3H_2O$ , *J. Solid State Chem.*, 2001, vol. 160, p. 17.
- Hayashi, H., Inaba, H., Matsuyama, M., Lan, N.G., Dokiya, M., and Takawa, H., Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, p. 10.
- Mogensen, M., Lybye, D., Bonanos, N., Hendriksen, P.V., and Poulsen, F.W., Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 174, p. 279.
- 20. Zhu, X., Cong, Y., and Yang, W., Oxygen permeability and structural stability of BaCe<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.85</sub>O<sub>3 δ</sub> membranes, *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 283, p. 38.
- Marozau, I.P., Kharton, V.V., Viskup, A.P., Frade, J.R., and Samakhval, V.V., Electronic conductivity, oxygen permeability and thermal expansion of Sr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 26, p. 1371.
- Kolotygin, V.A., Tsipis, E.V., Shaula, A.L., Naumovich, E.N., Frade, J.R., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Transport, thermomechanical, and electrode properties of perovskitetype (La<sub>0.75 - x</sub>Sr<sub>0.25 + x</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5 - x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3 - δ</sub>, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 313.

УДК 544.6.018.462.2:544.02

### ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ Уb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ИЛИ У<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1</sup>

© 2020 г. Е. Е. Ломонова<sup>*a*</sup>, Д. А. Агарков<sup>*b*, *c*</sup>, М. А. Борик<sup>*a*</sup>, Г. М. Елисеева<sup>*b*</sup>, А. В. Кулебякин<sup>*a*</sup>, И. Е. Курицына<sup>*b*</sup>, Ф. О. Милович<sup>*d*</sup>, В. А. Мызина<sup>*a*</sup>, В. В. Осико<sup>*a*</sup>, А. С. Числов<sup>*a*, *d*</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>*a*, *d*</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт физики твердого тела РАН

ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

 $^c \Phi$ едеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Московский физико-технический институт (государственный университет)"

Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 117303 Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: ntabachkova@gmail.com Поступила в редакцию 03.09.2018 г. После доработки 14.02.2019 г. Принята к публикации 10.07.2019 г.

В работе проведено сравнение влияния со-легирующей примеси  $Y_2O_3$  и  $Yb_2O_3$  на транспортные характеристики и стабилизацию кубической фазы в твердых растворах на основе  $ZrO_2-Sc_2O_3$ . Кристаллы твердых растворов  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.01}$  и  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0.01}$  (где x = 0.08-0.10) были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Показано, что стабилизация высокотемпературной кубической фазы для кристаллов  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0.01}$  наблюдается при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 11 мол. %, в то время как в случае кристаллов  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.01}$  это происходит при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 10 мол. %. Установлено, что при содержании оксида скандия (9–10) мол. % высокотемпературная проводимость кристаллов, со-легированных оксидом иттербия выше, чем в случае со-легирования оксидом иттрия. Максимальную проводимость во всем температурном интервале имеют кристаллы  $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$ .

*Ключевые слова*: твердые электролиты, диоксид циркония, монокристаллы, фазовый состав, структура, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857020020085

#### введение

Материалы на основе твердых растворов  $ZrO_2-Sc_2O_3$ , используемые в твердооксидных топливных элементах (**ТОТЭ**), вызывают большой интерес, поскольку они обладают наивысшей ионной проводимостью среди твердых электролитов на основе диоксида циркония [1–4]. Применение таких материалов позволяет снизить рабочую температуру топливного элемента до 800°С, что весьма важно для увеличения стабильности, ресурса эксплуатации и надежности электрохимических устройств. Однако, для составов с максимальной проводимостью  $ZrO_2-(9-11)$  мол. %  $Sc_2O_3$ , существуют проблемы использования их в каче-

стве материалов для электролитических мембран, такие как нестабильность транспортных характеристик при рабочих температурах и наличие при нагреве фазового перехода ромбоэдрической фазы в кубическую. Одним из возможных путей решения данных проблем является стабилизация высокопроводящей кубической фазы путем солегирования твердых растворов  $ZrO_2-Sc_2O_3$  оксидом иттрия либо оксидами редкоземельных элементов [5–10]. Подбор со-легирующих примесей определяется как получением стабильного в диапазоне температур от комнатной до рабочей (700–1000°С) однофазного кубического твердого раствора, так и сохранением высокой проводимости, характерной для системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$ .

Влияние ионного радиуса редкоземельных оксидов на кислород-ионную проводимость изуча-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.

Состав	Обозначение	Фазовый состав*	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.08}(Yb_2O_3)_{0.01}$	8Sc1YbSZ	t-ZrO <sub>2</sub>	$5.924 \pm 0.001$
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.08}(Y_2O_3)_{0.01}$	8Sc1YSZ	t-ZrO <sub>2</sub>	$5.824 \pm 0.001$
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$	9Sc1YbSZ	c-ZrO <sub>2</sub>	$5.863 \pm 0.001$
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_{0.01}$	9Sc1YSZ	t-ZrO <sub>2</sub>	$5.769 \pm 0.001$
		c-ZrO <sub>2</sub>	
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Yb_2O_3)_{0.01}$	10Sc1YbSZ	r-ZrO <sub>2</sub>	$5.820\pm0.001$
		c-ZrO <sub>2</sub>	
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Y_2O_3)_{0.01}$	10Sc1YSZ	c-ZrO <sub>2</sub>	$5.744 \pm 0.001$

Таблица 1. Фазовый состав, обозначения и плотность выращенных кристаллов

\* t – Тетрагональная модификация ZrO<sub>2</sub>; с – кубическая модификация ZrO<sub>2</sub>; г – ромбоэдрическая модификация ZrO<sub>2</sub>.

лось во многих работах [11–13]. Показано, что энергия активации, определяющая величину проводимости, в низкотемпературной области (до 600–700°С) складывается из энергии миграции и энергии ассоциации, а в высокотемпературной – определяется энергией миграции. Эти величины зависят от радиуса иона легирующей примеси.

Целью настоящей работы является синтез кристаллов твердых растворов  $ZrO_2-Sc_2O_3$ , солегированных оксидами иттрия или иттербия, исследование их транспортных характеристик и сравнение влияния со-легирующей примеси  $Y_2O_3$ или  $Yb_2O_3$  на транспортные характеристики и стабилизацию кубической фазы в твердых растворах на основе  $ZrO_2-Sc_2O_3$ .

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы твердых растворов  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.01}$  и  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0.01}$  (где x = 0.08-0.10) были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере [14].

Химический состав выращенных кристаллов определяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL 5910 LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy. При измерениях состава кристаллов в качестве эталонов использовались плавленые оксиды циркония, скандия, иттрия и иттербия. Фазовый анализ проводили рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре Bruker D8 при использовании  $CuK_{\alpha}$ излучения, и методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС). В качестве источника возбуждения использовали лазер с длиной волны 532 нм. Установка для изучения спектров КРС кристаллов в воздушной атмосферее при комнатной температуре и при рабочих температурах до 1000°С была подробно описана в предыдущих работах [15-17].

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на приборе для гидростатического взвешивания фирмы "Сарториус".

Исследования проводимости кристаллов на основе диоксида циркония проводили в температурном интервале 400-900°С с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI 1260 в частотном интервале 1 Гц-5 МГц с амплитудой переменного токового сигнала 24 мВ. Для измерений были использованы пластины плошалью  $7 \times 7$  мм<sup>2</sup> и толшиной 0.5 мм. Для формирования токовых контактов на противоположные стороны кристаллов наносили платиновую пасту, которую вжигали при температуре 950°С в течение часа на воздухе. Измерения проводили в режиме нагрева с шагом 50°С и с выдержкой при данной температуре до достижения термического равновесия. Обработку импедансных спектров осуществляли с помощью программы ZView (ver. 2.8). Удельную проводимость кристаллов рассчитывали из данных, полученных при обработке импедансных спектров, с учетом геометрических размеров образцов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены составы твердых растворов, используемые далее обозначения, фазовый состав и плотность кристаллов. Выращенные кристаллы имели форму и размеры, аналогичные кристаллам диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия и/или иттрия, полученным в холодном тигле [18, 19].

Кристаллы 8Sc1YbSZ и 8Sc1YSZ были однородные, мутные, без видимых дефектов. При увеличении концентрации  $Sc_2O_3$  в твердых растворах до 9 мол. % и добавлении 1 мол. %  $Y_2O_3$ , в кристаллах появились прозрачные области. Прозрачные области находились в нижней части кристалла 9Sc1YSZ, соответствующей началу кристаллизации, а полупрозрачные области (мутные) были расположены в верхней части кристаллах (конец кристаллизации). В некоторых кристаллах 9Sc1YSZ из центральной части слитка закристаллизованного расплава можно было видеть чередование прозрачных и мутных областей. Прозрачные, без видимых дефектов монокристаллы, дополни-

тельно легированные 1 мол. %  $Y_2O_3$ , были получены только при концентрации 10 мол. %  $Sc_2O_3$  в твердом растворе.

В отличие от кристаллов 9Sc1YSZ, легирование 1 мол. %  $Yb_2O_3$  твердого раствора  $ZrO_2$ -(9 мол. %)  $Sc_2O_3$  привело к получению прозрачных однородных монокристаллов. При увеличении концентрации  $Sc_2O_3$  до 10 мол. % в твердых растворах, легированных 1 мол. %  $Yb_2O_3$ , были получены опалесцирующие кристаллы с микротрещинами в объеме слитков.

Фазовый состав кристаллов, дополнительно легированных 1 мол. % У2О3, менялся от тетрагонального до кубического при увеличении концентрации Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так кристаллы 8Sc1YSZ содержали только тетрагональную модификацию ZrO<sub>2</sub>. На изображениях микроструктуры, полученных в проходящем свете, на полированных тонких пластинах были видны двойники, которые образуются при охлаждении монокристалла во время кубическо-тетрагонального перехода в соответствии с диаграммой состояния ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из-за наличия двойников, рассеивающих свет, тетрагональные кристаллы 8Sc1YSZ были мутными, непрозрачными. По данным фазового анализа кристаллы 9Sc1YSZ были двухфазными и содержали области с тетрагональной и кубической структурой. Кристаллы 10Sc1YSZ были однофазными с кубической флюоритовой структурой.

Фазовый состав кристаллов, дополнительно легированных 1 мол. %  $Yb_2O_3$ , также менялся в зависимости от концентрации  $Sc_2O_3$ . Кристаллы 8Sc1YbSZ были тетрагональными, 9Sc1YbSZ – кубическими, а 10Sc1YbSZ содержали две фазы: кубическую и ромбоэдрическую модификации диоксида циркония.

Плотность кристаллов зависит как от вида и концентрации стабилизирующего оксида, так и от фазового состава кристалла. При одинаковой концентрации Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллах плотность кристаллов, со-легированных Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выше, чем у кристаллов, дополнительно легированных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так как отношение массы к объему у ионов Yb<sup>3+</sup> больше, чем у ионов Ү<sup>3+</sup>. При увеличении концентрации Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллах, со-легированных 1 мол. % Уb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, плотность кристаллов уменьшается. Наибольшим значением плотности обладали кристаллы, содержащие тетрагональную фазу 8Sc1YbSZ. Плотность кубических кристаллов меньше, чем тетрагональных. Из-за наличия областей ромбоэдрической фазы в 10Sc1YbSZ значение плотности для данных кристаллов меньше, чем для однофазных кубических монокристаллов 9Sc1YbSZ.

В кристаллах, дополнительно легированных 1 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, плотность кристаллов также уменьшается с увеличением концентрации Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что связано с изменением фазового состава в дан-



Рис. 1. Спектры КРС кристаллов  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0.1}$  и  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.1}$ : *I* – 8Sc1YSZ, *2* – 8Sc1YbSZ, *3* – 9Sc1YSZ, *4* – 9Sc1YbSZ, *5* – 10Sc1YSZ, *6* – 10Sc1YbSZ.

ных кристаллах от тетрагонального (8Sc1YSZ) до кубического (10Sc1YSZ) твердого раствора на основе диоксида циркония.

Таким образом, стабилизация высокотемпературной кубической фазы для кристаллов ScYSZ наблюдается при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 11 мол. %, в то время как в случае кристаллов Sc1YbSZ это происходит при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 10 мол. %. Несмотря на меньший ионный радиус Yb<sup>3+</sup> по сравнению с Y<sup>3+</sup>, стабилизация кубической фазы в кристаллах, со-легированных Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходит при меньшей концентрации Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в твердом растворе, чем в кристаллах, солегированных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В двойных системах  $ZrO_2-R_2O_3$  уменьшение ионного радиуса снижает температуру перехода из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную фазу, что будет приводить к сохранению высокотемпературной кубической фазы при комнатной температуре при меньшей концентрации стабилизирующего оксида. Возможно, данная закономерность справедлива и для исследуемых тройных систем.

Исследование фазового состава проводили также методом комбинационного рассеяния света. На рис. 1 приведены спектры КРС исследуемых кристаллов.

В спектрах КРС кристаллов 8Sc1YSZ и Sc1YbSZ присутствуют пики, характерные для тетрагональной фазы [20, 21]. В спектрах КРС кристаллов 9Sc1YSZ линии существенно уширены, что обусловлено наличием в данных кристаллах ку-

Рис. 2. Температурные зависимости удельной объемной проводимости кристаллов  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0.1}$  и  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.1}$ : *1* – 8Sc1YbSZ, *2* – 9Sc1YbSZ, *3* – 10Sc1YbSZ, *4* – 8Sc1YSZ, *5* – 9Sc1YSZ, *6* – 10Sc1YSZ.

бической и тетрагональной фазы. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов 10Sc1YbSZ содержат линии, соответствующие ромбоэдрической фазе [21], которые также существенно уширены, что может быть вызвано с наличием и кубической фазы в данных кристаллах.

Спектры кристаллов 9Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ подобны и содержат кроме линий кубической фазы линию 480 см<sup>-1</sup>, которую в ряде работ приписывают тетрагональной t"-фазе [22–24]. Эта фаза имеет степень тетрагональности  $c/\sqrt{2a} = 1$ , но принадлежит пространственной группе симметрии *P*42/*nmc* из-за смещения ионов кислорода в анионной подрешетке [23]. Спектры КРС, характерные для t-ZrO<sub>2</sub>, t"-ZrO<sub>2</sub>, и с-ZrO<sub>2</sub> фаз приведены в работе [25].

Таким образом, структура кристаллов, идентифицированная с помощью рентгенодифракционного анализа как кубическая, по данным КРС является тетрагональной t"-фазой.

На рис. 2 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости всех исследуемых кристаллов. На рис. 3 в качестве примера приведены импедансные спектры для кристаллов 10Sc1YSZ и 10Sc1YbSZ.

На графике температурной зависимости удельной электропроводности кристаллов 10Sc1YbSZ в диапазоне температур 450–550°С наблюдается излом, обусловленный фазовым переходом ромбоэдрической фазы в кубическую. Наибольшей проводимостью во всем температурном интервале обладают кристаллы 9Sc1YbSZ, а наименьшей – 8Sc1YbSZ.

На рис. 4 приведена зависимость проводимости кристаллов Sc1YbSZ и Sc1YSZ от содержания  $Sc_2O_3$ . Как следует из рисунка, увеличение содержание  $Sc_2O_3$  в составе кристаллов, со-легирован-

Рис. 3. Импедансные спектры кристаллов 10Sc1YSZ (а), (б) и 10Sc1YbSZ (в), (г) при температуре 673 и 1173 К.







**Рис. 4.** Сравнение ионной проводимости кристаллов при температуре 900°С:  $1 - (ZrO_2)_{0.99 - x}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0.1}$ ,  $2 - (ZrO_2)_{0.99 - x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.1}$ .

ных оксидами иттрия или иттербия, приводит увеличению проводимости кристаллов. Для кристаллов, со-легированных Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, концентрационная зависимость имеет максимум при содержании оксида скандия 9 мол. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае солегирования У2О3 наблюдается заметное увеличение проводимости только при содержании 10 мол. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наблюдаемые концентрационные зависимости проволимости можно объяснить с учетом данных по фазовому составу образцов. Так, для однофазных тетрагональных кристаллов 8Sc1YbSZ и 8Sc1YSZ, а также для кристалла двухфазного 9Sc1YSZ, представляющего собой смесь тетрагональной и кубической фаз, значения проводимости близки и составляют ~0.1 См/см. Аналогичные значения проводимости были получены и для нелегированных тетрагональных кристаллов 8ScSZ и 9ScSZ [26]. Кристаллы 9Sc1YbSZ являются однофазными псевдокубическими (t"-фаза) и имеют максимальную проводимость. При увеличении содержания Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 10 мол. % (кристалл 10Sc1YbSZ) в кристаллах появляются области ромбоэдрической фазы и их проводимость уменьшается. Кристаллы 10Sc1YSZ также являются однофазными псевдокубическими (t"-фаза), однако их проводимость меньше, чем у кристаллов 9Sc1YbSZ, имеющих аналогичную кристаллическую структуру. Такое различие в значениях проводимости может быть связано с большим ионным радиусом  $Y^{3+}$  по сравнению с  $Yb^{3+}$ . Введение более крупного иона при гетеровалентном замещении приводит к увеличению напряжений кристаллической решетки, снижающих проводимость. Кроме того, кристаллы 10Sc1YSZ и 9Sc1YbSZ отличаются суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов (11 и 10 мол. %, соответственно). Увеличение суммарной концентрацией стабилизирую-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

щих оксидов выше некоторого порогового значения, зависящего от вида стабилизирующей примеси, приводит к снижению проводимости вследствие образования кластеров кислородных вакансий и катионов допанта [11].

Следует отметить, что величина проводимости кристаллов 9Sc1YbSZ при температуре 900°С (0.214 См/см) сопоставима с аналогичным значением кристаллов 10ScSZ (0.197 См/см) [26]. Однако, в отличие от кристалла 10ScSZ, содержащего ромбоэдрическую фазу, образец 9Sc1YbSZ является однофазным псевдокубическим.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование фазового состава и транспортных характеристик кристаллов твердых растворов  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.1}$  и  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0.1}$  (где x = 0.08-0.10), полученных направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере.

Показано, что стабилизация псевдокубической (t"-фазы) для кристаллов ScYSZ наблюдается при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 11 мол. %, в то время как в случае кристаллов Sc1YbSZ это происходит при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 10 мол. %.

Установлено, что для всех исследуемых составов проводимость кристаллов увеличивается с увеличением концентрации  $Sc_2O_3$ . Для кристаллов, со-легированных оксидом иттрия или иттербия, максимальная проводимость наблюдается при различном содержании  $Sc_2O_3$  (10 и 9 мол. %, соответственно). Установлено, что при содержании  $Sc_2O_3 9-10$  мол. % высокотемпературная проводимость кристаллов, со-легированных Yb<sub>2</sub>O, выше, чем в случае со-легирования Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальную проводимость во всем температурном интервале имеют кристаллы 9Sc1YbSZ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-13-00056 "Разработка материаловедческих основ и создание высокоэффективных кислородпроводящих мембран для твердооксидных топливных элементов".

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badwal, S.P.S., Ciacchi, F.T., and Milosevic, D., Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136, p. 91.

- Kumar, A., Jaiswal, A., Sanbui, M., and Omar, S., Oxygen-Ion Conduction in Scandia-Stabilized Zirconia-Ceria Solid Electrolyte (*x*Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>−1CeO<sub>2</sub>−(99 − *x*)ZrO<sub>2</sub>, 5 ≤ *x* ≤ 11), *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, p. 1.
- Stricker, D.W. and Carlson, W.G., Electrical Conductivity in the ZrO<sub>2</sub>-Rich Region of Several M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System, J. Am. Ceram. Soc., 1965, vol. 48, p. 286.
- 4. Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., Panov, V.A., Ryabochkina, P.A., Seryakov, S.V., and Tabachkova, N.Yu., Melt growth, structure and properties of  $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$  solid solution crystals (x = 0.035-0.11), *J. Crystal Growth*, 2016, vol. 443, p. 54.
- 5. Yamamura, H., Matsusita, T., Nishino, H., and Kakinuma, K., Co-doping effect on electrical conductivity in the fluorite-type solid-solution systems  $Zr_{0.7}(Sc_{1-x}M_x)_{0.3}O_{2-\delta}$  (M = Ca, Mg, Al, Gd, Yb), *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, 2002, vol. 13, p. 57.
- Lee, D.-S., Kim, W.S., Choi, S.H., Kim, J., Lee, H.-W., and Lee, J.-H. Characterization of ZrO<sub>2</sub> co-doped with Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> electrolyte for application of intermediate temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 33.
- 7. Omar, S., Najib, W.B., Chen, W., and Bonanos, N., Electrical conductivity of 10 mol %  $Sc_2O_3-1$  mol %  $M_2O_3-ZrO_2$  ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 2012, vol. 95, p. 1965.
- Chiba, R., Ishii, T., and Yoshimura, F., Temperature dependence of ionic conductivity in (1 x)ZrO<sub>2</sub>–(x y)Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–yYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte material, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 91, p. 249.
- Spirin, A. Ivanov, V., Nikonov, A., Lipilin, A., Paranin, S., Khrustov, V., and Spirina A., Scandia-stabilized zirconia doped with yttria: Synthesis, properties, and ageing behavior, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 448.
- Omar, S. and Bonanos, N., Ionic Conductivity Ageing Behaviour of 10 mol % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 mol % CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics, *J. Mater. Sci.*, 2010, vol. 45, p. 6406.
- Arachi, Y., Sakai, H., Yamamoto, O., Takeda, Y., and Imanishai, N., Electrical conductivity of the ZrO<sub>2</sub>– Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln-lanthanides) system, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 121, p. 133.
- Kilner, J.A. and Brook, R.J., A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides, *Solid State Ionics*, 1982, vol. 6, p. 237.
- Zacate, M.O., Minervini, L., Bradfield, D.J., Grimes, R.W, and Sickafus, K.E., Defect Cluster Formation in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped Cubic ZrO<sub>2</sub>, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 128, p. 243.
- Osiko, V.V., Borik, M.A., and Lomonova E.E., Synthesis of Refractory Materials by Skull Melting Technique, Springer Handbook Crystal Growth, 2010, P B, p. 433.
- Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Tsybrov, F.M., Tartakovskii, I.I., Kharton, V.V., and Bredikhin, S.I., In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 133.
- Агарков, Д.А., Бурмистров, И.Н., Цыбров, Ф.М., Тартаковский, И.И., Хартон, В.В., Бредихин, С.И. Кинетика восстановления и морфологические из-

менения Ni в композиционных анодах ТОТЭ: оценка методом комбинационного рассеяния света. Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 673. [Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Tsybrov, F.M., Tartakovskii, I.I., Kharton, V.V., and Bredikhin, S.I., Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman scattering technique, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 600.]

- Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Tsybrov, F.M., Tartakovskii, I.I., Kharton, V.V., Bredikhin, S.I., and Kveder, V.V., Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes by in-situ Raman Spectroscopy, *ECS Trans.*, 2015, vol. 68(1), p. 2093.
- 18. Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Bublik, V.T., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., V.A., Osiko, V.V., Ryabochkina, P.A., Seryakov, S.V., and Tabachkova, N.Yu., Phase composition, structure and properties of  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  solid solution crystals (x = 0.08-0.11; y = 0.01-0.02) grown by directional crystallization of the melt, *J. Crystal Growth*, 2017, vol. 457, p. 122.
- Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Bublik, V.T., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, Ph.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., Ryabochkina, P.A., and Tabachkova, N.Y., Structure and conductivity of yttria and scandia-doped zirconia crystals grown by skull melting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, p. 5536.
- Fujimori, H., Yashima, M., Kakihana, M., and Yoshimura, M., Structural Changes of Scandia-Doped Zirconia Solid Solutions: Rietveld Analysis and Raman Scattering, J. Amer. Ceram. Soc., 1998, vol. 81, p. 2885.
- Fujimori, H., Yashima, M., Kakihana, M., and Yoshimura M., β-cubic phase transition of scandiadoped zirconia solid solution: Calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering, *J. Applied Physics*, 2002, vol. 91, p. 6493.
- 22. Yashima, M., Sasaki, S., Kakihana, M., Yamaguchi, Y., Arashi, H., and Yoshimura, M., Oxygen-induced structuralchange of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase-boundary in ZrO<sub>2</sub>–YO<sub>1.5</sub> Solid-solutions, *Acta Crystallogr B Struct Sci.*, 1994, vol. 50, p. 663.
- 23. Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana, M., Arashi, H., and Yoshimura, M., Determination of tetragonal-cubic phase boundary of  $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$  (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering, *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, vol. 57, p. 17.
- 24. Lipkin, D.M., Krogstad, J.A., Gao, Y., Johnson, C.A., Nelson, W.A., and Levi, C.G., Phase evolution upon aging of air plasma spray t'-zirconia coatings: I—synchrotron X-ray diffraction. J. Am. Ceram. Soc., 2013, vol. 96, p. 290.
- 25. Hemberger, Y., Wichtner, N., Berthold, Ch., and Nickel, K.G., Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2016, vol. 13, p. 116.
- 26. Agarkov, D.A., Borik, M.A., Bublik, V.T., Bredikhin, S.I., Chislov, A.S., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., and Tabachkova, N.Yu., Structure and transport properties of melt grown Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> doped ZrO<sub>2</sub> crystals, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 322, p. 24.
УЛК 541.6+544.1

# СЛОИСТЫЕ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2020 г. О. Ю. Задорожная<sup>а, \*</sup>, Е. А. Агаркова<sup>b</sup>, О. В. Тиунова<sup>c</sup>, Ю. К. Непочатов<sup>a</sup>

аАО "НЭВЗ-КЕРАМИКС"

Красный просп., 220, Новосибирск, 630049 Россия

 $^b \Phi$ едеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский физико-технический институт (государственный университет)" Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 117303 Россия

 $^c$ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет"

просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: olgazador@mail.ru Поступила в релакцию 25.12.2018 г. После доработки 12.03.2019 г. Принята к публикации 13.06.2019 г.

Мембрана из твердого электролита является ключевой частью твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). В данной работе приводятся результаты исследования влияния дисперсности исходных порошков, композиции органических добавок в суспензии и технологических параметров изготовления на качество трехслойных керамических пластин твердого электролита размером 100 × 100 мм и толщиной 0.15 мм, изготовленных методом литья на движущуюся ленту. В качестве состава для центрального слоя использован 10Sc1YSZ (10 мол. % Sc2O3, 1 мол. % Y2O3, 89 мол. % ZrO2) - материал с наиболее высокой кислород-ионной проводимостью среди твердых растворов на основе диоксида циркония. Для крайних слоев выбран 6ScSZ (6 мол. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 94 мол. % ZrO<sub>2</sub>). Трехслойная архитектура твердоэлектролитных мембран позволяет улучшить механические характеристики при сохранении необходимых функциональных свойств (в первую очередь – анионной проводимости). Работа посвящена оптимизации технологии изготовления таких слоистых мембран методом пленочного литья.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, поддерживающий электролит, пленочное литье, 6ScSZ, 10Sc1YSZ, микроструктура

DOI: 10.31857/S0424857020020139

# **ВВЕДЕНИЕ**

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой устройства преобразования энергии, способные генерировать электроэнергию с высоким КПД (до 60% по электрической энергии и до 90% с учетом тепловой энергии), и считаются одной из ключевых технологий для будущей экономики водородной энергетики. Электролиты производимых в настоящее время ТОТЭ состоят из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ) и/или скандием (ScSZ), поскольку эти материалы обладают высокой ионной проводимостью и отличной химической, термической и механической стабильностью. Помимо этих характеристик, электролит должен быть газонепроницаемым с плотностью выше 94-95% от теоретической. При изготовлении ТОТЭ планарного типа наиболее распространенным методом для производства тонких пластин является пленочное литье, поскольку эта технология позволяет получить керамические листы контролируемой толшины, имеюшие большую плошаль. Ранее нами докладывались результаты по изготовлению однослойных мембран толщиной 200-250 мкм данным методом [1]. Метод пленочного литья позволяет получить компоненты ТОТЭ электролит-и анод-поддерживающей конструкций [2-5] толщиной 0.01-1.5 мм [6-8].

Одним из наиболее значимых факторов процесса пленочного литья является состав шликера, оказывающий влияние на характеристики как неотожженных, так и спеченных лент. Основные требования, предъявляемые к шликеру для пленочного литья:

 высокое содержание твердой фазы для формирования прочной ленты в процессе литья и сушки;

Публикуется по материалам V Всероссийской конферен-ции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", г. Суздаль, 2018.



Рис. 1. Технологическая схема изготовления трехслойных пластин методом пленочного литья.

 отсутствие агломератов частиц и оптимальный гранулометрический состав керамического порошка для получения однородной ленты;

 – реологические свойства, позволяющие получить ленту без дефектов.

Ламинирование неспеченных лент позволяет повысить толщину электролита и сформировать многослойную структуру [9, 10]. Характеристики спеченных пластин также зависят от условий спекания: скорости, температуры, времени выдержки при максимальной температуре и приложенной во время спекания нагрузки [11–13].

Целью настоящей работы было исследование ключевых параметров на различных стадиях изготовления пластин твердого электролита на свойства финальных пластин и оценка оптимального дисперсного состава порошков, состава шликера и технологических параметров, позволяющих эффективно осуществлять массовое производство пластин твердого электролита размером 100 × 100 × 0.15 мм для ТОТЭ. Трехслойная структура изготавливаемых мембран была ранее запатентована [14].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения работ использовали порошки диоксида циркония, стабилизированного скандием **6ScSZ** (94 мол. %  $ZrO_2$  + 6 мол. %  $Sc_2O_3$ ), и диоксида циркония, стабилизированного скандием и иттрием **10Sc1YZ** (89 мол. %  $ZrO_2$  + + 10 мол. %  $Sc_2O_3$  + 1 мол. %  $Y_2O_3$ ) производства ЗАО "Неохим", Россия.

Технологическая схема изготовления трехслойных пластин твердого электролита для ТОТЭ приведена на рис. 1. На первом этапе приготовления шликера проводили помол в полиэтиленовом барабане шарами из диоксида циркония (диаметр 10 мм) исходного порошка 6ScSZ или 10Sc1YSZ с растворителями, представляющими собой азеотропную смесь метилэтилкетона (марка "ч.", массовая доля основного вещества не менее 99.5%) и пропанола-1 ("х. ч.", массовая доля основного вещества не менее 99.5%). В качестве диспергатора использовали рыбий жир Menhaden Fish Oil (Sigma Chemical Company, США). Для определения динамики помола и оценки изменения распределения частиц по размерам проводили помол порошка 6ScSZ в течение 24 и 44 ч при массовом соотношении "материал : шары : растворители" = 2 : 5 : 1. После 24 ч помола в полученную суспензию вводили пластификаторы: полиэтиленгликоль ПЭГ-2000 (Sigma-Aldrich, США), Santicizer (Valtris Specialty Chemicals, США) и связующее поливинилбутираль Butvar (Showiningan, Англия). Затем смесь перемешивали в течение 24 ч, отделяли полученный шликер от шаров и проводили его дегазацию в течение 6-12 ч со скоростью не более 10 об/мин.

Выбор оптимальной композиции органических добавок в шликере проводили на основе характеристик полученной после сушки керамической ленты. таких как однородная микроструктура. отсутствие макроскопических лефектов, а также легкость отделения от несущей пленки после сушки для предотврашения возникновения растягивающих напряжений при съеме ленты. С этой целью было разработано 4 состава шликеров (R1-R4, табл. 1), различающихся между собой количеством растворителей, соотношением и количеством пластификаторов. В первом составе (R1) соотношение пластификаторов "Santicizer: ПЭГ-2000" составляло 70 : 30 об. %, а в R2 "Santicizer: ПЭГ-2000" – 55:45 об. %. Состав R3 отличается от состава R2 увеличением количества пластификаторов на 6% при том же их соотношении. R4 – состав со сниженным количеством пластификаторов при соотношении "Santicizer: ПЭГ-2000" = 50 : 50 об. % для литья на пленку из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с силиконовым покрытием.

Литье и сушку керамических лент 6ScSZ и 10Sc1YSZ осуществляли на установке линии KEKO (Словения), при температуре  $20-22^{\circ}$ C с использованием в качестве несущей пленки в зависимости от композиции органических добавок в шликере ПЭТФ без покрытия или с силиконовым покрытием (табл. 1).

Резка лент на листы проводилась на установке нарезки керамических листов SC-25MNC (КЕКО, Словения). Ламинирование пакетов 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ проводилось с использованием изостатической ламинационной системы ILS-66 (КЕКО, Словения) при максимальном

Наименорацие	Назионение	Содержание, об. %					
компонента	компонента	состав	состав	состав	состав		
		<b>R</b> 1	R2	R3	R4		
Порошок 10Sc1YSZ	Керамический	18.4	18.3	19.3	19.5		
	порошок						
Метилэтилкетон	Растворитель	43.5	43.2	41.7	44.5		
Изопропиловый	Растворитель	19.7	19.6	19.1	20.2		
спирт							
Рыбий жир	Диспергатор	1.9	1.9	2.0	2.0		
Santisizer	Пластификатор	5.9	4.9	5.2	2.8		
ПЭГ-2000	Пластификатор	2.6	4.1	4.3	2.8		
Поливинилбутираль	Связующее	8.0	8.0	8.4	8.2		
Тип несущей пленки	—	ПЭТФ без	ПЭТФ без	ПЭТФ без	ПЭТФ с		
		покрытия	покрытия	покрытия	покрытием		
					силиконом		

Таблица 1. Рецептуры шликеров для литья пленок 10Sc1YSZ

давлении 30–40 МПа и температуре 50–70°С. Резка на пластины проводилась на машине автоматической резки СМ-15 (КЕКО, Словения). Полученные пластины обжигали на пористых огнеупорных плитах из оксида алюминия в высокотемпературной камерной печи Nabertherm 276 (Германия) до максимальной температуры 1500°С с выдержкой в течение 1.5 ч. Нагрузка от плиты-груза составила 1.7 г/см<sup>2</sup> площади пластины.

Определение среднего размера частиц керамических порошков проводили на анализаторе Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch, Германия) методом лазерной дифракции. Анализ удельной площади поверхности порошков проводился методом низкотемпературной адсорбции—десорбции азота на анализаторе Сорбтометр (ЗАО "Катакон", Россия). Микрофотографии порошков и образцов керамики были получены с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM-6010 LA (Jeol, Япония) и Supra 50vp (Carl Zeiss, Германия). Вязкость шликеров измеряли на ротационном вискозиметре Brookfield DV-I Prime (Brookfield Engineering Laboratories, США).

Кажущуюся плотность и водопоглощение образцов после обжига определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 24409-80.

Рентгенограммы порошков регистрировали с использованием дифрактометра Siemens D-500 (Си $K_{\alpha}$ , -излучение) в диапазоне углов 2 $\theta = 20^{\circ} - 135^{\circ}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дифрактограмм исходных порошков (рис. 2) показал, что основной фазой порошка 6ScSZ является тетрагональная. Рефлекс малой интенсивности на угле отражения 28.3° свидетельствует о наличии следов примеси. Порошок 10Sc1YSZ представлен только кубической фазой. Оценка среднего размера кристаллитов по формуле Шеррера для 6ScSZ составила 95 нм, а для 10Sc1YSZ – 170 нм.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

Микрофотографии исходных порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ приведены на рис. За и 36 соответственно.

По описанию производителя исходных порошков, для улучшения технологических свойств после синтеза порошков проводилась их термообработка при температуре 1000°С в течение 2 ч. В табл. 2 приведены основные характеристики исходных порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ. На рис. 4 представлены кривые распределения по размерам частиц порошка 10Sc1YSZ. Как видно из табл. 2, рис. 3б и рис. 4, порошок 10Sc1YSZ не содержит агломератов частиц размером более 2 мкм; частицы имеют форму, близкую к сферической; значение d50 - 0.7 мкм, d90 - 1.3 мкм; распределение частиц по размерам мономодальное. Такое распределение частиц не способствует плотной упаковке частиц в процессе приготовления шликера, поскольку имеющиеся пустоты между частицами заполняются растворителями, что приводит к возрастанию вязкости. С другой стороны, мономодальное распределение частиц по размеру способствует формированию более однородной



**Рис. 2.** Дифрактограммы порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ.



Рис. 3. Микрофотографии исходных порошков 6ScSZ (а) и 10Sc1YSZ (б).



**Рис. 4.** Распределение по размерам частиц исходного порошка 10Sc1YSZ.

структуры при спекании керамики, так как не наблюдаются анизотропия коэффициента усадки и аномальный рост зерен [15].

Интегральное и дифференциальное распределение по размерам частиц порошка 6ScSZ до и после мокрого помола в течение 24 и 44 ч, приведено на рис. 5. Исходный порошок (d50 – 7.0 мкм, d90 – 123.6 мкм) имеет полимодальное распределение частиц по размерам и содержит крупные агломераты, разрушающиеся при помоле в течение 24 ч до значений d50 – 0.6 мкм, d90 – 6.7 мкм, распределение частиц порошка по размерам бимодальное. Дальнейший помол до 44 ч не приво-



**Рис. 5.** Распределение по размерам частиц 6ScSZ исходного порошка и порошков после помола в течение 24 и 44 ч.

дит к заметному изменению распределения частиц по размеру. Таким образом, необходимо снижать температуру прокаливания порошка 6ScSZ, поскольку при 1000°С формируются крупные и достаточно прочные агломераты порошка, не разрушающиеся до d90 менее 2 мкм даже в течение 44 ч помола. Наличие агломерированных зерен на этапе спекания керамики приводит к нерегулярности микроструктуры и неравномерности усадки.

На рис. 6 приведены зависимости вязкости шликеров 6ScSZ и 10Sc1YSZ, приготовленных по составу R1, от скорости сдвига. Шликеры демонстрируют псевдопластическое поведение, при ко-

Таблица 2. Характеристики исходных порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ

Порошок	Распределе	ение частиц по разм	$S M^2/\Gamma$	BRAWHOCTL %	
	d10	d50	d90	З <sub>уд</sub> , м / Г	Блажноств, 70
6ScSZ	0.2	7.0	123.6	5.19	0.19
10Sc1YSZ	0.4	0.7	1.3	4.9	0.18

Примечание. d10, d50, d90 — диаметр частиц, определяющий границу, ниже которой находятся 10, 50 и, соответственно, 90% частиц. *S*<sub>vn</sub> – удельная площадь поверхности частиц.

#### СЛОИСТЫЕ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МЕМБРАНЫ

Состав шликера	R1	R2	R3	R4
Качество керамиче- ской ленты	Дефектов нет	Дефектов нет	Дефектов нет	Складки, частичные разрывы
Отделение ленты от несущей пленки	Отделяется от несу- щей пленки с прило-	Отделяется от несу- щей пленки с прило-	Отделяется от несу- щей пленки с прило-	Отделяется от несу- щей пленки в про-
после сушки	жением усилия	жением усилия, сминается	жением небольшого усилия (рис. 9а)	цессе сушки (рис. 9б)

Таблица 3. Свойства лент, полученных из шликера 10Sc1YSZ по рецептурам R1-R4

тором вязкость снижается с возрастанием скорости сдвига. Микрофотографии структуры лент из шликеров 6ScSZ и 10Sc1YSZ, приготовленных по рецептуре R1, приведены на рис. 7. Как видно, наличие в порошке 6ScSZ, не разрушенных при помоле агломератов, привело к нерегулярности структуры ленты и появлению пор размером до 2 мкм.



**Рис. 6.** Зависимость вязкости шликеров 6ScSZ и 10Sc1YSZ от скорости сдвига.

Отсутствие крупных агломератов и мономодальное распределение по размерам частиц 10Sc1YSZ приводит к более однородной структуре отлитой ленты вне зависимости от состава шликера. Микрофотографии лент 10Sc1YSZ, полученных из шликеров по составам R1–R4, приведены на рис. 8. Соотношение органических компонентов в составе шликера на основе порошка 10Sc1YSZ оказало существенное влияние на процесс отделения ленты от несущей пленки. В табл. 3 приводятся свойства лент, полученных из шликеров на основе 10Sc1YSZ, приготовленных из рецептур R1–R4.

Внешний вид лент 10Sc1YSZ, отлитых из шликеров, приготовленных по рецептурам R3 и R4, показан на рис. 9. Лента, отлитая на ПЭТФ-пленку без покрытия, отличается более высокой адгезией к пленке, отсутствием складок и смятия после сушки. В результате анализа свойств лент, полученных из шликеров 10Sc1YSZ с различным соотношением органических компонентов, для дальнейших работ был выбран шликер состава R3, позволяющий получить ленту с однородной микроструктурой без дефектов, отделяющуюся от несущей ПЭТФ-пленки с приложением небольшого усилия.

Отлитые ленты 6ScSZ и 10Sc1YSZ нарезали для дальнейшего ламинирования в изостатическом прессе. Полученные трехслойные пакеты (6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ) обжигали на пористых



Рис. 7. Микрофотографии структуры лент 6ScSZ (а) и 10Sc1YSZ (б), приготовленных из шликеров рецептуры R1.



Рис. 8. SEM-изображение лента 10Sc1YSZ, приготовленных из шликеров составов R1 (a), R2 (б), R3 (в) и R4 (г).



**Рис. 9.** Ленты 10Sc1YSZ, отлитые из шликера рецептуры R3 на ПЭТФ пленку без покрытия (а) и состава R4 на ПЭТФпленку с силиконовым покрытием (б).



**Рис. 10.** Внешний вид пластин после обжига: а – на нешлифованных плитах (характерные вытягивание и откалывание углов отмечены кругами), б – на шлифованных плитах (пластины без видимых дефектов).



Рис. 11. Микроструктура торцевой поверхности (а) и поверхности излома пластины 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ (б).

огнеупорных плитах из оксида алюминия до максимальной температуры 1500°С с выдержкой в течение 1.5 ч. При загрузке пластин были использованы как нешлифованные, так и шлифованные огнеупорные плиты.

Внешний вид пластин 100 × 100 × 0.15 мм, полученных после их спекания на нешлифованных и шлифованных огнеупорных плитах приведен на рис. 10а и рис. 10б соответственно. Пластины, обожженные с использованием нешлифованных огнеупоров, имеют дефекты в виде вытянутых или отколотых углов. Это связано с отклонением от плоскостности огнеупорных плит и вследствие этого локальным прижатием керамической пластины плитой-грузом к опорной плите, что препятствует движению определенного участка пластины в процессе усадки при спекании. Пластины, обожженные на шлифованных огнеупорных плитах (б), ровные и не имеют отклонений от плоскостности и от параллельности. Кажущаяся плотность полученных пластин составила 5.7 г/см<sup>3</sup>.

На рис. 11 представлены микроструктура поверхности (а) и излома (б) пластины

6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ после спекания. Структура поверхности однородная, размер зерен 6ScSZ не превышает 3 мкм. Наблюдается присутствие отдельных пор диаметром не более 1 мкм. Поперечное сечение пластины имеет ярко выраженную трехслойную структуру с толщинами 30 и 80 мкм для внешних и внутреннего слоев соответственно. Присутствующие по всей толщине образца микропоры диаметром менее 1 мкм не образуют связной системы и не должны оказывать существенного влияния ни на транспортные, ни на механические характеристики полученных пластин.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были представлены результаты, полученные при отработке технологии изготовления слоистых твердоэлектролитных мембран на основе диоксида циркония методом пленочного литья (литья на движущуюся ленту). Мембраны предполагается использовать при производстве планарных твердооксидных топливных элементов с конструкцией поддерживающего электролита. Мембраны имеют размер 100 × 100 мм и толщину менее 150 мкм. Гибкость мембран значительно упрощает изготовление топливных элементов и батарей на их основе. Показано, что мембраны соответствуют требованиям, предъявляемым к геометрии и микроструктуре. Функциональные характеристики будут доложены в следующих работах.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-79-30071 "Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок".

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Тиунова, О.В., Задорожная, О.Ю., Непочатов, Ю.К., Бурмистров, И.Н., Курицына, И.Е., Бредихин, С.И. Керамические мембраны на основе скандий-стабилизированного ZrO<sub>2</sub>, полученные методом пленочного литья. Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 801. [Tiunova, O.V., Zadorozhnaya, O.Yu., Nepochatov, Yu.K., Burmistrov, I.N., Kuritsyna, I.E., and Bredikhin, S.I., Ceramic Membranes Based on Scandium-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Obtained by Tape Casting Technique, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 719.]

- 2. Minh, N.Q., Ceramic fuel cells., J. Am. Ceram. Soc., 1993, vol. 76, p. 563.
- 3. Andujar, J.M. and Segura, F., Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries, *Renew Sustain Energy Rev.*, 2009, vol. 13, p. 2309.
- 4. Ormerod, R.M., Solid oxide fuel cells, *Chem Soc Rev.*, 2003, vol. 32, p. 17.
- Singhal, S.C. and Kendall, K., *High-temperature Solid* Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications: Fundamentals, Design and Applications, Oxford: Elsevier, 2003, p. 424.
- Cheng, J.G., Fu, Q.X., Liu, X.Q., et al., *Key Engineer*ing Materials, 2202, vol. 224–226, p. 173.
- 7. Fu, C.J., Chan, S.H., Liu, Q.L., et al., *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, p. 301.
- 8. Costa, R., Hafsaoui, J., Almeida De Oliveira, A.P., et al., *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, p. 485.
- 9. Gurauskis, J., Sanchez-Herencia, A.J., and Baudin, C., Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 25, p. 3403.
- Timurkutluk, B., The role of lamination conditions on electrochemical and mechanical performance of ceramic electrolytes for solid oxide fuel cells, *Ceram Int.*, 2015, vol. 41, p. 2057.
- 11. Capdevila, X.G., Folch, J., Calleja, A., et al., Highdensity YSZ tapes fabricated via the multi folding lamination process, *Ceram Int.* 2009, vol. 35, p. 1219.
- Park, H.-G., Moon, H., Park, S.-C., et al., Performance improvement of anode-supported electrolytes for planar solid oxide fuel cells via a tape-casting/lamination/co-firing technique, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 2463.
- 13. Lee, S.-H., Messing, G.L., Awano, M., Sintering arches for co-sintering camber-free SOFC multilayers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, p. 421.
- Агарков, Д.А., Бредихин, С.И., Бурмистров, И.Н., Курицына, И.Е., Непочатов, Ю.К., Тиунова, О.В. Мембрана твердого электролита для твердооксидных топливных элементов. Пат. 161024 (Россия). 2016. [Agarkov, D.A., Bredikhin, S.I., Burmistrov, I.N., Kuritsyna, I.E., Nepochatov, Yu.K., Tiunova, O.V., Membrane of solid electrolyte for solid oxide fuel cells, Patent 161024 (Russia). 2016.]
- Goulart, C. and de Souza, D., Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Yttria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2017, p. 1.

УДК 544.6.018.42-16+621.352.6

# ТРЕХСЛОЙНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПЛАНАРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТ-ПОДДЕРЖИВАЮЩЕЙ КОНСТРУКЦИИ: ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ<sup>1</sup>

© 2020 г. Е. А. Агаркова<sup>*a*, \*</sup>, Д. А. Агарков<sup>*a*, *b*</sup>, И. Н. Бурмистров<sup>*a*, *b*</sup>, \*\*, О. Ю. Задорожная<sup>*c*</sup>, Д. В. Яловенко<sup>*a*</sup>, Ю. К. Непочатов<sup>*c*</sup>, С. И. Бредихин<sup>*a*, *b*</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия <sup>b</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Moсковский физико-технический институт (государственный университет)" Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 117303 Россия <sup>c</sup>AO "HЭB3-Керамикс" просп. Красный, 220, Новосибирск, 630048 Россия \*e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru \*\*e-mail: buril@issp.ac.ru Поступила в редакцию 09.10.2018 г. После доработки 11.12.2018 г. Принята к публикации 04.07.2019 г.

Трехслойные керамические мембраны на основе стабилизированного диоксида циркония для планарных твердооксидных топливных элементов (**ТОТЭ**) были изготовлены методом литья на движущуюся ленту. Внешние слои с составом 94 мол. %  $ZrO_2-6$  мол. %  $Sc_2O_3$  обеспечивают повышенную механическую прочность, а центральный слой был изготовлен из материала состава 89 мол. %  $ZrO_2-10$  мол. %  $Sc_2O_3-1$  мол. %  $Y_2O_3$ , обладающего наиболее высокой анионной проводимостью из ряда твердых растворов  $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$ . Исследование механических характеристик показало, что предел прочности (прочность на изгиб) данных мембран значительно превосходит величину, характерную для однослойных образцов. После исследования анионной проводимости трехслойной керамики методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне от 1 Гц до 1 МГц, были изготовлены мембранно-электродные блоки ТОТЭ и проведены их электрохимические испытания в условиях работы топливного элемента.

*Ключевые слова*: многослойные мембраны, анионная проводимость, твердые электролиты, трехточечный изгиб, вольт-амперная характеристика, годограф импеданса

DOI: 10.31857/S0424857020020024

### введение

Твердооксидные топливные элементы (**ТОТЭ**) – одна из наиболее эффективных и многообещающих технологий прямого преобразования химической энергии углеводородных видов топлива в электрическую (с коэффициентом полезного действия (**КПД**) до 60%) и тепловую (с суммарным КПД более 90%) энергию [1]. Один из наиболее технологичных и надежных вариантов конструкции мембранно-электродных блоков (**МЭБ**) – планарные топливные элементы с поддерживающим электролитом [2, 3]. Этот подход позволяет создавать автоматизированные технологические линии для проведения всех операций по изготовлению МЭБ. Полученные топливные элементы отличаются стабильностью характеристик, а также механической прочностью [4]. Методы нанесения, используемые при изготовлении таких топливных элементов, являются дешевыми и технологичными, что позволяет существенно снизить финальную стоимость электрохимических генераторов на базе технологии ТОТЭ.

Ключевым элементом планарных МЭБ ТОТЭ с поддерживающим электролитом является мембрана анионного проводника. Во-первых, именно она несет на себе основные механические на-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.



**Рис. 1.** СЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного сечения (б) трехслойных пластин 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ.

грузки, а во-вторых, ее сопротивление составляет около половины полного внутреннего сопротивления топливного элемента [5]. Таким образом, оптимальная толщина несущей мембраны — результат конкуренции противоречащих друг другу принципов оптимизации: уменьшение толщины мембраны приводит к снижению потерь на протекание ионного тока, что положительно влияет на полное внутреннее сопротивление топливного элемента и общую эффективность электрохимической ячейки, а при повышении — улучшаются ее механические характеристики и общая надежность системы.

Эффективно улучшить механические характеристики мембраны анионного проводника позволяет использование многослойных структур [6], в которых часть слоев оптимизированы не по электрохимическим характеристикам, а по механической прочности за счет оптимизации их состава и микроструктуры. Серия наших предыдущих работ [7–9] была направлена на разработку высокоэффективных планарных МЭБ ТОТЭ с поддерживающим электролитом [7–10]. В настоящей статье приводятся результаты исследований электрохимических и механических характеристик трехслойных твердоэлектролитных мембран отечественного производства и мембранно-электродных блоков, изготовленных на их основе.

## МЕТОДИКИ И ОБРАЗЦЫ

В качестве исходного сырья при изготовлении использовались порошки мембран 6ScSZ ((Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.06</sub>-(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.94</sub>) и 10Sc1YSZ ((Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>-(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0 01</sub>-(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0 89</sub>) производства ЗАО "Неохим" (Москва, Россия) [11]. Центральный слой изготавливался из состава 10Sc1YSZ: в предыдущих работах с использованием монокристаллических образцов было показано, что диоксил ширкония, допированный 10 мол. % оксида скандия и 1 мол. % оксида иттрия или церия демонстрирует максимальную анионную проводимость [12-14]. Состав 6ScSZ демонстрирует высокие механические характеристики при сохранении достаточной величины анионной проводимости [15, 16]. Порошки были получены методом соосаждения и последующего отжига при различных температурах.

Мембраны анионного проводника были изготовлены методом литья на движущуюся ленту с последующей вакуумной ламинацией листов с различным составом анионного проводника в трехслойный пакет и высокотемпературным отжигом полученных пакетов. Микрофотографии поверхности и изображения поперечного сечения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), образцов пластин приведены на рис. 1. Исследования методом СЭМ выполняли с использованием микроскопа Supra 50VP (CarlZeiss, Великобритания). Как видно из рис. 1а, структура поверхности изготовленной керамики плотная, мелкозернистая, размер зерен не превышает 3 мкм. На изломе (рис. 1б) прослеживается трехслойная сэндвич-структура 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ с хорошей адгезией слоев. Толщина слоев 6ScSZ и 10Sc1YSZ - 30 и 80 мкм соответственно. Внешние слои показывают высокую плотность дефектов в виде границ зерен и дефектов упаковки, препятствующую развитию микротрещин, возникающих при деформациях образцов. Центральный слой более однороден, размер отдельных зерен составляет более 5 мкм. границы зерен слабо различимы. Присутствуют отдельные поры размером менее 1 мкм, не образующие связной системы, что не может оказать существенного влияния ни на газопроницаемость, ни на транспортные характеристики изготовленных мембран. Изготовленные мембраны имели форму квадрата с закругленными углами со стороной 100 и 50 мм (рис. 2).

Электропроводные и механические свойства изготовленных мембран сравнивались с аналогичными свойствами мембран анионного проводника состава 10Sc1CeSZ ((Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>–(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub>–(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>) толщиной 150 мкм производства H.C. Starck (Германия) и однослойной мембраны анионного проводника состава 10Sc1YSZ толщиной 240 мкм производства АО "НЭВЗ-Керамикс" (Новосибирск, Россия) [10].

Прочностные характеристики были оценены методом трехточечного изгиба с помощью установки Instron 1195. Образцы размером 24 × 9 мм закреплялись с помощью специальной оснастки из монокристаллического сапфира для измерений методом трехточечного изгиба; расстояние между крайними нижними точками контакта составляло 21 мм; верхняя точка приложения усилия находилась на равных расстояниях от нижних точек контакта (рис. 3). Деформация образцов проводилась со скоростью 0.5 мм/мин при комнатной температуре. Прочность на изгиб рассчитывалась по следующей формуле (1):

$$\sigma = \frac{3Fl}{2ah^2},\tag{1}$$

где F — предельная механическая нагрузка, при которой происходит разрушение мембраны, l — расстояние между крайними точками контакта, a — ширина образца, h — его толщина.

Для измерения транспортных свойств двухконтактным 4-проводным методом были изготовлены плоскопараллельные пластины размером  $7 \times 7$  мм<sup>2</sup>, на которые были нанесены платиновые электроды (платиновая паста CL11-5100 производства Негаеиз GmbH, Германия) с последующим отжигом при температуре 950°C в течение 10 мин.

Исследования температурной зависимости анионной проводимости проводились на анализаторе импеданса Solartron SI 1260 в температурном интервале от 350 до 850°С с шагом 50°С. Частотный диапазон измерений – от 1 Гц до 1 МГц, амплитуда сигнала – 24 мВ. Примеры годографов импедансных спектров образцов анионных мембран однослойной (1 – Н.С. Starck, 3 – АО "НЭВЗ-Керамикс") и трехслойной (2 – АО "НЭВЗ-Керамикс") конструкции, полученные на воздухе при 350°С, приводятся на рис. 4. Анализ спектров проводился с помощью программного пакета ZView с применением метода эквивалентных схем.

На основе трехслойных пластин размером  $50 \times 50 \text{ мм}^2$  были изготовлены мембранно-электродные блоки с многослойными композиционными электродами на основе порошков GDC (Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2 –  $\delta$ </sub>, FuelCellMaterials, CША) и LSM ((La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3 –  $\delta$ </sub>, ИФТТ РАН) для катода и GDC, NiO (Aldrich, CША) и 10Sc1CeSZ (89 мол. % ZrO<sub>2</sub> + 10 мол. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1 мол. % CeO<sub>2</sub>, Qingdao Terio Corporation, Китай) для анода. Исходные материалы проходили предварительную термическую обработку [17], на их основе готовились композиционные порошки путем перемола в планетарной мельнице. Катод и анод наносили



Рис. 2. Фотография трехслойных пластин состава 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ.



**Рис. 3.** Схема и фотография сапфировой вставки для измерения механической прочности на изгиб планарных образцов твердого электролита.



Рис. 4. Годографы импеданса образцов анионных мембран производства: *1* – Stark, *2* и *3* – ОАО "НЭВЗ-керамикс" трехслойной и однослойной конструкции, соответственно, полученные на воздухе при температуре 350°С. Кругами, треугольниками и ромбами отмечены точки, отвечающие частотам 1 МГц, 10 кГц и 100 Гц соответственно.



**Рис. 5.** Структура слоев многослойных керамических мембранно-электродных блоков (а), а также изображение поперечного сечения, полученное методом СЭМ (б).

методом трафаретной печати. После их нанесения топливные элементы подвергались совместному спеканию при 1350°С. Площадь изготовленных электродов составила 16 см<sup>2</sup> (квадрат 40 × 40 мм<sup>2</sup>). Фотография и изображение поперечного сечения, полученное методом СЭМ, показаны на рис. 5.

Электрохимические характеристики изготовленных образцов топливных элементов исследовались на газо-температурном стенде при рабочей температуре 850°С, в качестве окислителя и топлива использовались смеси  $O_2/N_2 = 21/79$  и  $H_2/N_2 = 50/50$ , соответственно. Вольт-амперные характеристики и годографы импедансных спектров были получены с помощью потенциостата-гальваностата и анализатора импеданса Reference 3000 с приставкой Reference 30K Booster (Gamry, Италия). Импедансные спектры измерялись в диапазоне 0.1 Гц–300 кГц при постоянной токовой нагрузке 0.44 А/см<sup>2</sup>, амплитуда переменного сигнала 20 мВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Механические характеристики

В предыдущих работах было показано [7], что при снижении толщины несущей мембраны менее 250 мкм дальнейшие операции по изготовлению электродной системы сильно осложнены повышенной хрупкостью пластины твердого электро-



**Рис. 6.** Нагрузочные кривые, полученные методом трехточечного изгиба при комнатной температуре для: *1* – мембрана производства Н.С. Starck, *2* и *3* – однослойная и трехслойная мембраны производства АО "НЭВЗ-Керамикс", соответственно.

лита. Для улучшения механических характеристик мембран электролита предложено использовать трехслойную структуру, где центральный слой, обеспечивающий минимальное сопротивление транспорту анионов кислорода, изготавливается из полностью стабилизированного диоксида циркония состава  $(Sc_2O_3)_{0.1}-(Y_2O_3)_{0.01}-(ZrO_2)_{0.89}$ . Для изготовления внешних слоев был использован тетрагональный  $(Sc_2O_3)_{0.06}-(ZrO_2)_{0.94}$ , показывающий высокую плотность протяженных дефектов в спеченной керамике [18], что эффективно предотвращает распространение микротрещин и улучшает механические характеристики трехслойного пакета.

Примеры нагрузочных кривых, полученных методом трехточечного изгиба, приводятся на рис. 6. Испытания проводились на 6 образцах каждого вида, после чего результирующие величины усреднялись. Усредненные по сериям измерений результаты сравнительных механических испытаний образцов представлены в табл. 1.

Как видно из рис. 6 и табл. 1, трехслойные мембраны демонстрируют лучшие характеристики по значению поперечного линейного прогиба под нагрузкой до разрушения (до 1.4 мм против менее 0.5 и 1 мм для однослойных мембран). Средняя предельная прочность на изгиб трехслойной мембраны составляет 560 МПа (для однослойных она составляет 273 и 286 МПа).

Во время прочностных испытаний мембран для образцов наблюдался значительный прогиб (до 1.4 мм), что сделало невозможным получение значений модуля Юнга. Для оценки упругого мо-

# ТРЕХСЛОЙНЫЕ МЕМБРАНЫ

	1	2	3	
Мембраны	H.C. Starck	АО "НЭВЗ-Керамикс", однослойный образец	АО "НЭВЗ-Керамикс", трехслойный образец	
Толщина, мкм	150	240	140	
Средняя величина предельного прогиба, <i>x</i> , мм	$0.66 \pm 0.06$	$0.37 \pm 0.02$	$1.255\pm0.04$	
Средняя величина предельной прочности σ, МПа	273 ± 25	286 ± 17	$560 \pm 25$	
Среднее отношение предельной прочности к максимальному про- гибу <i>σ/x</i> , МПа/мм	413 ± 10	$774 \pm 30$	$445\pm 6$	

Таблица 1. Результаты исследования механических характеристик мембран анионного проводника

дуля использовались значения отношения предельной прочности к максимальному прогибу, при котором происходило разрушение образца. Полученная величина для трехслойной мембраны АО "НЭВЗ-Керамикс" и мембраны производства компании H.C. Starck составила 445 и 413 МПа/мм, что почти в 2 раза меньше, чем у однослойной мембраны производства АО "НЭВЗ-Керамикс". Можно сделать вывод, что упругие характеристики изготовленных мембран определяются в большей степени толщиной керамического листа, а не используемым материалом. Таким образом, уменьшение толщины несущего электролита и, как следствие, величины упругого модуля позволяет проводить значительную деформацию изготовленных мембран, не приводящую к появлению критических напряжений в несущей мембране, а использование трехслойной структуры существенно улучшает прочностные характеристики изделия.

#### Транспортные характеристики

На рис. 7 приводится температурная зависимость полной (без учета одно- или трехслойной структуры) ионной проводимости исследуемых мембран. Для сравнения на рис. 7 показаны данные по монокристаллам 6ScSZ и 10Sc1YSZ [12, 19]. Проводимость однослойных мембран близка к проводимости монокристалла 10Sc1YSZ, что свидетельствует о незначительном влиянии микроструктурных факторов на транспортные свойства исследуемых электролитов. В свою очередь, проводимость трехслойной мембраны во всем температурном диапазоне лежит между кривыми монокристаллов 6ScSZ и 10Sc1YSZ, что свидетельствует как о хорошей адгезии слоев, так и об отсутствии дополнительных слабо проводящих фаз в области контакта слоев керамического пакета.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

В табл. 2 приведены значения удельной проводимости керамических и монокристаллических образцов при 850°С и энергий активации в температурном интервале 600-850°С. Величина ионной проводимости трехслойной мембраны во всем температурном диапазоне несколько ниже значений для однослойных мембран и достигает 0.095 См/см при 850°С, что, однако, существенно превосходит проводимость кристалла 6ScSZ (0.036 См/см). Таким образом, применение трехслойной структуры с 6ScSZ в качестве одного из компонентов, облалающим относительно низкой ионной проводимостью, приводит к снижению полной ионной проводимости пакета не более чем на 30% (850°С) относительно проводимости монокристалла состава 10Sc1YSZ.



**Рис.** 7. Температурная зависимость удельной проводимости мембран в сравнении с проводимостью монокристаллических 6ScSZ и 10Sc1YSZ [12, 19].

Мембрана или монокристалл	Значение удельной проводимости при 850°С, См/см	Энергия активации для <i>T</i> = 600–850°C, эВ
АО "НЭВЗ-Керамикс" (1 слой)	0.160	0.91
АО "НЭВЗ-Керамикс" (3 слоя)	0.095	0.86
H.C. Starck	0.111	0.71
10Sc1YSZ [12, 19]	0.134	0.81
6ScSZ [19]	0.036	0.67

Таблиц	а 2. Удельная	и проводимость	при 850°C	Си энергия	активации	в высокотемпер	атурном	диапазоне	(600 -
850°C)	планарных ке	ерамических мен	мбран, а та	акже монок	ристаллов 68	ScSZ и 10Sc1YSZ	[12, 19]		

#### Мембранно-электродные блоки

На рис. 8 представлена вольт-амперная и мощностная характеристики МЭБ, полученные с использованием искусственного воздуха в качестве окислителя и водородо-азотной смеси с соотношением  $H_2/N_2 = 50/50$  в качестве топлива при 850°С. Напряжение открытой цепи составляет около 1.1 В, что свидетельствует о газоплотности и отсутствии электронной проводимости мембраны. Плотность снимаемой мощности при рабочем напряжении 0.7 В превышает значение 300 мВт/см<sup>2</sup>, что подтверждает достаточно низкое внутреннее сопротивление МЭБ.

Для определения структуры внутреннего сопротивления изготовленного МЭБ проводились измерения импедансных спектров. На рис. 9 представлен годограф импедансного спектра



**Рис. 8.** Вольт-амперная и мощностная характеристика мембранно-электродного блока, изготовленного на основе трехслойной мембраны.

МЭБ ТОТЭ, полученного при постоянной токовой нагрузке  $I_{\text{load}} = 0.44 \text{ A/cm}^2$ . Анализ импедансного спектра показал, что полное внутреннее сопротивление при данных условиях измерения составляет около 0.62 Ом/см<sup>2</sup>, а омические потери равны 0.28 Ом/см<sup>2</sup>, что составляет около 45% от полного сопротивления МЭБ. Стоит отметить, что ожидаемая величина сопротивления анионной мембраны, полученная из температурной зависимости ионной проводимости (рис. 6), составляет 0.16 Ом/см<sup>2</sup> (26% внутреннего сопротивления ТОТЭ), что свидетельствует о наличии дополнительных омических потерь, связанных с влиянием слоевого сопротивления электродов и/или особенностями морфологии внутренних интерфейсов МЭБ.

Таким образом, на основании исследований электрохимических характеристик можно сделать вывод о пригодности полученных трехслойных мембран твердого электролита для использования в качестве несущего элемента планарных ТОТЭ с поддерживающим электролитом. При этом для увеличения эффективности топливных элементов на несущем электролите необходимо улучшение как каталитических, так и транспортных характеристик электродов МЭБ ТОТЭ.



**Рис. 9.** Годограф импедансного спектра мембранноэлектродного блока, изготовленного на основе трехслойной мембраны.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование при изготовлении трехслойной структуры мембран на основе диоксида циркония относительно низкопроводящих компонентов (6ScSZ) приводит к ожидаемому снижению величины ионной проводимости, однако такое снижение не превосходит 30% относительно эталонного образца монокристаллического 10Sc1YSZ. Электрохимические испытания МЭБ с трехслойными мембранами показали достаточно высокую плотность снимаемой мощности, составляющую более 300 мВт/см<sup>2</sup> при напряжении на ячейке 0.7 В и воздухе в качестве окислителя. Анализ импедансных спектров МЭБ показал, что омический вклад в полное внутреннее сопротивление образцов не превышает 45%.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-79-30071 "Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок". Методика исследования температурной зависимости анионной проводимости мембран была разработана в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Choudhury, A., Chandra, H., and Arora, A., Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2013, vol. 20, p. 430.
- Stelter, M., Reinert, A., Mai, B.E., and Kuznecov, M., Engineering aspects and hardware verificat solid oxide fuel cell stack design, *J. Power Sources*, 2006, vol. 154, p. 448.
- 3. Menzler, N.H., Malzbender, J., Schoderböck, P., Kauert, R., and Buchkremer, H.P., Sequential tape casting of anode-supported solid oxide fuel cells, *Fuel Cells*, 2014, vol. 14, p. 96.
- 4. Fleischhauer, F., Bermejo, R., Danzer, R., Mai, A., Graule, T., and Kuebler, J., Strength of an electrolyte supported solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*, 2015, vol. 297, p. 158.
- Hsieh, Y.D., Chan, Y.H., and Shy, S.S., Effects of pressurization and temperature on power generating characteristics and impedances of anode-supported and electrolyte-supported planar solid oxide fuel cells, *J. Power Soruces*, 2015, vol. 299, p. 1.

 Haydn, M., Ruettinger, M., Franco, T., Uhlenbruck, S., Jung, T., and Ortner, K., U.S. Patent, 2015, US 20160118680 A1.

- 7. Burmistrov, I., Agarkov, D., Bredikhin, S., Nepochatov, Y., Tiunova, O., and Zadorozhnaya, O., Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membranes, *ECS Trans.*, 2013, vol. 57, iss. 1, p. 917.
- Бурмистров, И.Н., Агарков, Д.А., Цыбров, Ф.М., Бредихин, С.И. Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов. Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 749. [Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Tsybrov, F.M., and Bredikhin, S.I., Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes, Russ. J. Electrochem., 2016, vol. 52, p. 669.]
- Бурмистров, И.Н., Агарков, Д.А., Коровкин, Е.В., Яловенко, Д.В., Бредихин, С.И. Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов при повышенных температурах. Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 980. [Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Korovkin, E.V., Yalovenko, D.V., and Bredikhin, S.I., Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 873.]
- Тиунова, О.В., Задорожная, О.Ю., Непочатов, Ю.К., Бурмистров, И.Н., Курицына, И.Е., Бредихин, С.И. Керамические мембраны на основе скандий-стабилизированного ZrO<sub>2</sub>, полученные методом пленочного литья. Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 801. [Tiunova, O.V., Zadorozhnaya, O.Yu., Nepochatov, Yu.K., Burmistrov, I.N., Kuritsyna, I.E., and Bredikhin, S.I., Ceramic Membranes Based on Scandium-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Obtained by Tape Casting Technique, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 719.]
- Соколов, П.С., Карпюк, П.В., Досовицкий, Г.А., Волков, П.А., Лысков, Н.В., Слюсар, И.В., Досовицкий, А.Е. Наноструктурированные порошки на основе стабилизированного оксида циркония для твердооксидные топливных элементов. Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 536. [Sokolov, P.S., Karpyuk, P.V., Dosovitskiy, G.A., Volkov, P.A., Lyskov, N.V., Slyusar, I.V., and Dosovitskiy, A.E., Stabilized zirconia-based nanostructured powders for solid-oxide fuel cells, *Russ. J. Eletrochem.*, 2018, vol. 54, p. 464.]
- Курицына, И.Е., Бредихин, С.И., Агарков, Д.А., Борик, М.А., Кулебякин, А.В., Милович, Ф.О., Ломонова, Е.Е., Мызина, В.А., Табачкова, Н.Ю. Исследование электротранспортных характеристик керамических и монокристаллических материалов состава (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub>. Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 554. [Kuritsyna, I.E., Bredikhin, S.I., Agarkov, D.A., Borik, М.А., Kulebyakin, A.V., Milovich, F.O., Lomonova, E.E., Myzina, V.A., and Tabachkova, N.Yu., Russ. J. Electrochem., 2018, vol. 54, p. 481.]
- Агарков, Д.А., Борик, М.А., Бредихин, С.И., Кулебякин, А.В., Курицына, И.Е., Ломонова, Е.Е., Милович, Ф.О., Мызина, В.А., Осико, В.В., Агаркова, Е.А., Табачкова, Н.Ю. Структура с транспортные свойства кристаллов твердых растворов на

основе диоксида циркония, солегированных оксидами скандия и церия. Электрохимия. Т. 54. С. 530. [Agarkov, D.A., Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., Agarkova, E.A., and Tabachkova, N.Yu., Structure and Transport Properties of Zirconia-Based Solid Solution Crystals Co-Doped with Scandium and Cerium Oxides, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 459.]

- 14. Agarkov, D.A., Borik, M.A., Bublik, V.T., Bredikhin, S.I., Chislov, A.S., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., and Tabachkova, N.Yu., Structure and transport properties of melt grown Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> doped ZrO<sub>2</sub> crystals, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 322, p. 24.
- Fleischhauer, F., Bermejo, R., Danzer, R., Mai, A., Graule, T., and Kuebler, J., High temperature mechanical properties of zirconia tapes used for electrolyte supported solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 237.
- 16. Varanasi, C., Juneja, C., Chen, C., and Kumar, B., Electrical conductivity enhancement in heteroge-

neously doped scandia-stabilized zirconia, J. Power Sources, 2005, vol. 147(1-2), p. 128.

- Burmistrov, I., Agarkov, D., Tartakovskii, I., Kharton, V., and Bredikhin, S., Performance optimization of cermet SOFC anodes: an evaluation of nanostructured Ni, *ECS Trans.*, 2015, vol. 68, iss. 1, p. 1265.
- Агарков, Д.А., Бредихин, С.И., Бурмистров, И.Н., Курицына, И.Е., Непочатов, Ю.К., Тиунова, О.В. Мембрана твердого электролита для твердооксидных топливных элементов. Пат. 161024 (Россия). 2016. [Agarkov, D.A., Bredikhin, S.I., Burmistrov, I.N., Kuritsyna, I.E., Nepochatov, Yu.K., and Tiunova, O.V., Membrane of solid electrolyte for solid oxide fuel cells, Patent 161024 (Russia), 2016.]
- Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Bublik, V.T., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., Ryabochkina, P.A., and Tabachkova, N.Yu., Structure and conductivity of yttria and scandia doped zirconia crysrals grown by skull melting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100(12), p. 5536.

УДК 544.228

# СТАБИЛЬНОСТЬ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ Се<sub>0.6 – x</sub>La<sub>0.4</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2 – δ</sub> КАК КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ<sup>1</sup>

© 2020 г. А. И. Иванов<sup>а, \*</sup>, И. И. Зверькова<sup>а</sup>, Е. В. Ципис<sup>а</sup>, С. И. Бредихин<sup>а</sup>, В. В. Хартон<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия \*e-mail: aliv@issp.ac.ru Поступила в редакцию 28.09.2018 г. После доработки 23.02.2019 г. Принята к публикации 04.07.2019 г.

С целью оценки применимости твердых растворов  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  (x = 0-0.2) для защитных подслоев и компонентов композитных электродов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) проведены исследования термического расширения, химического взаимодействия с материалом твердого электролита, устойчивости к восстановлению и электрохимического поведения материалов данной системы. Установлено, что введение празеодима в Ce<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>O<sub>2.-8</sub> приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и росту коэффициентов термического расширения в среднетемпературной области от  $(13.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$  до  $(18.5 \pm 0.8) \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Возрастание общей концентрации редкоземельных катионов в флюоритоподобной структуре диоксида церия коррелирует также со снижением термодинамической устойчивости как в окислительных, так и в восстановительных условиях. В результате химическое взаимодействие Pr-замещенных материалов и твердого электролита на основе галлата лантана при высоких температурах является более интенсивным по сравнению с Ce<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>O<sub>2 - б</sub>, а восстановление Pr-содержащих твердых растворов может приводить к сегрегации примесной фазы со структурой С-типа. Комбинация этих факторов приво-дит к ухудшению совместимости подслоя с другими компонентами ТОТЭ. В результате перенапряжение катодов  $PrBaFe_{1,2}Ni_{0,8}O_{6-\delta}$  в ячейке с твердым электролитом ( $La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,98}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  составило -42 и -143 мВ в О2 при плотности тока -58 мА/см<sup>2</sup> и 1073 К при использовании подслоев из  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  или  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  соответственно.

*Ключевые слова*: замещенный диоксид церия, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), защитный подслой, термическое расширение, поляризационное сопротивление, стабильность **DOI:** 10.31857/S042485702002005X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние десятилетия проводится активная разработка альтернативных источников энергии, в частности твердооксидных топливных элементов (**TOTЭ**) – эффективных электрохимических устройств, позволяющих преобразовывать химическую энергию топлива (водород, синтез-газ, легкие углеводороды) непосредственно в электрическую с высоким КПД (70–90%) [1–3]. Одним из ключевых компонентов ТОТЭ являются пористые электроды, которые представляют собой одно- или многослойные системы, состоящие из функциональных электродных слоев с различной микроструктурой и защитного подслоя, расположенного между электролитом и электродом [1, 4–10]. Такие защитные подслои используются для предотвращения возможного химического взаимодействия между компонентами ТОТЭ, в результате которого могут образоваться изолирующие фазы, приводящие к деградации характеристик ТОТЭ. Материалы для подслоев должны удовлетворять ряду жестких требований, которые включают: высокую ионную или смешанную ионно-электронную проводимость, каталитическую активность в электродных реакциях, химическую совместимость и совместимость по коэффициенту термического расширения (КТР) с контактирующими материалами, а также фазовую стабильность в условиях функционирования (873-1173 К) и изготовления (1373-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.

1673 К) ТОТЭ. В качестве стандартных защитных материалов используются флюоритоподобные твердые растворы на основе диоксида церия (Ce,Ln)O<sub>2- $\delta$ </sub>, где Ln – Gd, Sm, Y, La [1, 4–12]. Недостатками таких систем являются низкая электронная проводимость *р*-типа и электрокаталитическая активность в окислительных условиях, что ограничивает их применение с катодной стороны ТОТЭ [3, 13–15].

Твердые растворы  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  представляют собой альтернативную группу материалов, облалаюших за счет наличия редокс-пары Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> более высокой дырочной проводимостью в окислительной среде и электрокаталитической активностью в реакциях с участием молекулярного кислорода (катодные реакции в случае ТОТЭ) [13, 16–18]. Благодаря широкой области гомогенности по кислороду в сочетании со смешанной ионно-электронной проводимостью и высокой скоростью кислородного обмена эти системы также находят применение в качестве кислородаккумулирующих материалов для широкого спектра электрохимических устройств, каталитических и технологических процессов [19-22]. Согласно литературным данным [13, 18, 23–26], увеличение содержания празеодима приводит к росту общей проводимости и уменьшению ее энергии активации. Однако введение празеодима также вызывает существенные объемные увеличения при нагревании или понижении парциального давления кислорода ( $p(O_2)$ ) вследствие выхода кислорода из решетки оксида и роста концентрации сравнительно крупных катионов Pr<sup>3+</sup> [16, 21–23, 26–30]. Такое (химическое) расширение может приводить к несовместимости  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ и твердого электролита [3, 22, 28]. В частности, в работах [22, 30] было установлено, что при 873-973 К на воздухе кажущийся КТР керамики  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  может достигать достаточно высоких значений (36—41)  $\times$  10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. В этом температурном интервале также зафиксирован максимальный уровень микронапряжений в кристаллической решетке  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  [16].

Следует отметить, что функциональные свойства  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  как компонентов электродов ТОТЭ изучались в ячейках с твердыми электролитами на основе стабилизированного  $ZrO_2$  или допированного  $CeO_2$ . В контакте с электролитом на базе галлата лантана, обладающим более высокой кислородно-ионной проводимостью, потенциалом применения в качестве электрохимически активных защитных слоев могут иметь системы с двойным допированием  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$ [25, 26]. Наличие катионов празеодима обеспечивает электронный транспорт в катодных условиях, а также увеличивает каталитическую активность в реакциях с участием молекулярного кислорода. С другой стороны, частичное замещение церия лантаном (40 ат. %) вблизи предела растворимости в CeO<sub>2</sub> [31] обеспечивает химическую стабильность по отношению к галлату лантана [5-8].

В настоящем исследовании был проведен синтез высокодисперсных порошков флюоритоподобных оксидов системы  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  (x = 0-0.2) глицин-нитратным методом. Было изучено влияние концентрации празеодима на стабильность материалов в восстановительных средах, реакционную способность с материалом электролита и термомеханические свойства. Сравнительные электрохимические исследования проводили трех-электродным методом на ячейках с электролитом ( $La_{0.9}Sr_{0.1}$ ) $_{0.98}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  (LSGM), перовскитом PrBaFe $_{1.2}Ni_{0.8}O_{6-\delta}$  (PBFN) в качестве рабочего электрода и подслоями из  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  или  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазные высокодисперсные порошки  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  (x = 0-0.2) и PrBaFe\_{1.2}Ni\_{0.8}O\_{6-\delta} для изготовления керамических образцов и пористых слоев получали с помощью глицин-нитратного метода; условия синтеза подробно описаны ранее [10, 25]. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при комнатной температуре на дифрактометре Siemens D-500-BRAUN (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение, шаг  $0.02^{\circ}$ , интервал углов  $20^{\circ} \le 2\theta \le 120^{\circ}$ ). Фазовый анализ образцов и расчет параметров решетки проводился с использованием программ Match и PowderCell 2.4. Из полученных порошков сложных оксидов методом одноосного гидравлического прессования (~100-200 МПа) формировали образцы в форме дисков диаметром 27 мм и толщиной 2-3 мм с дальнейшим спеканием при 1723 К в течение 10 ч на воздухе со средней скоростью нагрева/охлаждения не более 2.5 К/мин. Далее из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольного параллелепипеда (12 × 1.5 × × 1.5 мм<sup>3</sup>) для дилатометрических измерений. Относительная плотность керамики составляла 91-94%.

Для изучения стабильности материалов в восстановительных условиях образцы отжигали в газовой смеси 4%  $H_2$ —Ar, пропускаемой через осушитель. Парциальное давление кислорода ( $p(O_2)$ ) в реакторе контролировали при помощи кислородного датчика на основе стабилизированного диоксида циркония.

Реакционную способность  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  по отношению к галлатному электролиту оценивали методом контактных отжигов спрессованных смесей. Для этого исходные однофазные порошки подслоя  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  и твердого элек-

*I*. отн. ел.

тролита  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  (Fuel Cell Materials, США) тщательно перемешивались в агатовой ступке в весовом соотношении 1 : 1. Затем для улучшения механического контакта между исследуемыми материалами перетертую смесь прессовали при 100–200 МПа и отжигали при 1473–1623 К в течение 72 ч. После отжига спеченные образцы растирали в порошок и проводили РФА.

Дилатометрические измерения проводили на вертикальном дилатометре Linseis L75VS1400, откалиброванном на цилиндрическом образце из оксида алюминия. Исследуемый материал нагревали до 1273 К на воздухе с последующим ступенчатым охлаждением до 973 К (шаг 50 К) с изотермической выдержкой в течение 5 ч на каждой из температур до полного уравновешивания с газовой фазой. Примеры дилатометрических кривых с использованием данного режима измерений приведены в работе [10]. Значения кажущегося КТР определялись из наклона зависимости равновесного относительного удлинения ( $\Delta L/L_0$ ) образца от температуры в интервале 973–1223 К.

Электрохимические испытания проводили 3-электродным методом. Модельные ячейки представляли собой газоплотные диски твердого электролита LSGM (диаметр 11 мм, толщина 1.5 мм) с пористыми слоями рабочего электрода, противоэлектрода и электрода сравнения. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовались пористые платиновые слои, вожженные при 1223 К; токовым коллектором служила платиновая сетка. Порошки защитного подслоя из Ce<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>O<sub>2-б</sub> или Ce<sub>0.5</sub>La<sub>0.4</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2-б</sub> и рабочего электрода на основе PrBaFe<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>O<sub>6 - б</sub> смешивали со связующим Heraeus V-006 в весовом соотношении 1:1 и последовательно наносили на лиски LSGM метом трафаретной печати с последующим вжиганием при 1473 К. Измерения проводили в потенциостатическом режиме с использованием потенциостат/гальваностата AutoLab PGSTAT302N при 1073 К в потоке кислорода. Время выдержки при каждом напряжении составляло 30-60 мин. Значения омического и поляризационного сопротивления определяли из импедансных спектров, полученных в частотном диапазоне от 0.05 Гц до 100 кГц, с использованием программы Zview (Version 2.80, Scribner Associates, Inc.). Геометрия ячейки, методика и аппаратура для тестирования ТОТЭ данным способом подробно описаны раннее [32]. Анализ микроструктуры электрохимических ячеек выполняли с использованием растрового микроскопа с полевым эмитирующим катодом LEO SUPRA 50VP при ускоряющих напряжениях 5-10 кВ.

 $\begin{array}{c|cccc} Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta} \\ BO3JIYX, 1723 K \\ Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta} \\ 1223 K, p(O_2) = 10^{-18} a TM \\ Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta} \\ 973 K, p(O_2) = 10^{-23} a TM \\ Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta} + LSGM, 1623 K \\ Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta} + LSGM \\ Ce_{0.6}La_{0.4}$ 

**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  после отжига в различных условиях, твердого электролита LSGM и смеси  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  + LSGM после контактного отжига на воздухе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, синтезированные материалы  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  являлись однофазными (рис. 1, 2) и имели флюоритоподобную кристаллическую структуру с пространственной группой ПГ № 225,  $Fm\overline{3}m$ . Параметр и объем элементарной ячейки увеличиваются с ростом содержания празеодима (рис. 3, табл. 1), что связано с увеличением концентрации катионов  $Pr^{3+}$ , более крупных по отношению к  $Ce^{4+}$  [27]. Аналогичное влияние допирования празеодимом наблюдалось для системы  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  [20].

Важным критерием применимости материалов защитных подслоев ТОТЭ является химическая стабильность в контакте с выбранным твердым электролитом при повышенных температурах, используемых для изготовления и эксплуатации электрохимических ячеек. На рис. 1 приводятся дифрактограммы  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$ , LSGM и их смеси, отожженной при 1623 К. Все рефлексы смеси  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta} + LSGM$  принадлежат индивидуальным компонентам; было зафиксировано незначительное изменение параметров кристаллической решетки (табл. 1). Эти данные говорят об отсутствии существенного химического взаимодействия между  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  и LSGM, что подтверждает литературные данные [5–8].

Примеры дифрактограмм смесей (Ce,La,Pr) $O_{2-\delta}$  + LSGM, полученных после контактного отжига, показаны на рис. 2. Как уже отмечалось, рост концентрации празеодима в CeO<sub>2</sub> увеличивает уровень локальных искажений кристаллической решетки вследствие разницы размеров катионов

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



20, град



**Рис. 2.** Дифрактограммы исходных порошков (Ce,La,Pr)O<sub>2 –  $\delta$ </sub> и смесей (Ce,La,Pr)O<sub>2 –  $\delta$ </sub> + LSGM после контактных отжигов на воздухе. Символом  $\downarrow$  обозначены рефлексы LaSrGaO<sub>4</sub>.

Рг<sup>4+</sup> и Рг<sup>3+</sup> ( $r_{\rm Pr}^{\rm VIII}$  = 0.0960 нм,  $r_{\rm Pr}^{\rm VIII}$  = 0.1126 нм), La<sup>3+</sup> ( $r_{\rm La^{3+}}^{\rm VIII}$  = 0.1160 нм) и Ce<sup>4+</sup> ( $r_{\rm Ce^{4+}}^{\rm VIII}$  = 0.0970 нм) [16, 27]. Поэтому частичное замещение церия ионами празеодима в Ce<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>O<sub>2 - б</sub> приводит к ограничению стабильности флюоритоподобной фазы. Как результат, после контактного отжига  $(Ce,La,Pr)O_{2-\delta} + LSGM$  наблюдается образование умеренного количества (7-15 вес. %) низкопроводящей фазы LaSrGaO<sub>4</sub> (рис. 2). Соотношения наиболее интенсивных неперекрывающихся рефлексов продукта взаимодействия LaSrGaO<sub>4</sub> (103) и (Ce,La,Pr)O<sub>2-8</sub> (111) приведены в табл. 2. В сочетании с отсутствием обнаружимых количеств других примесей, стехиометрия примесной фазы показывает, что ее выделение может быть связано с диффузией катионов La<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup> из (Ce,La,Pr)O<sub>2- $\delta$ </sub> в LSGM. Вместе с тем количество сегрегированного LaSrGaO<sub>4</sub> слабо зависит от температуры отжига (табл. 2), а изменения параметров элементарных ячеек реагирующих фаз после контактных отжигов сравнимы с аналогичными данными для реакционной пары Ce<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>O<sub>2 - δ</sub>-LSGM в пределах погрешности (табл. 1). Это позволяет сделать вывод, что процесс локализован на поверхности зерен LSGM и в значительной степени блокируется после образования LaSrGaO<sub>4</sub> на этой поверхности.

Значение КТР для  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$ , составляющее (13.2 ± 0.3) × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> в среднетемпературном интервале (рис. 3), хорошо согласуется с КТР твердых растворов на основе CeO<sub>2</sub> [3]. Введение празеодима увеличивает средний КТР до (16.2 ±



**Рис. 3.** Зависимости объема элементарной ячейки и КТР  $Ce_{0.6 - x}La_{0.4}Pr_xO_{2 - \delta}$  от концентрации празеодима.

 $\pm 0.5$ ) × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> при x = 0.1 и (18.5  $\pm 0.8$ ) × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> при x = 0.2 (рис. 3) за счет роста химической составляющей в общее расширение образца. Данные по равновесным значениям относительного удлинения керамических материалов суммированы в табл. 3.

Возрастание концентрации редкоземельных катионов уменьшает термодинамическую стабильность твердых растворов в области низких  $p(O_2)$ . Для  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  и  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  изменений фазового состава не обнаружено после восстановления в потоке 4%  $H_2$ —Аг при 973 и 1223 К (рис. 1), в то время как для  $Ce_{0.4}La_{0.4}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$  наблюдается образование следовых количеств фазы *C*-типа  $Ln_2O_3$  [26].

Уровень химического расширения при изотермическом переходе от воздуха к восстановительным атмосферам также растет с *x* и соответствует значениям относительного удлинения на уровне 0.41-0.50% для  $Ce_{0.4}La_{0.4}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$  (табл. 1). Таким образом, введение празеодима в  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$ ограничивает термомеханическую совместимость (Ce,La,Pr) $O_{2-\delta}$  с остальными компонентами ТОТЭ.

На рис. 4а–4г проиллюстрирована микроструктура поперечного сечения между электролитом LSGM и рабочим электродом PBFN, нанесенным на защитные подслои из Ce<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>O<sub>2 –  $\delta$ </sub> или Ce<sub>0.5</sub>La<sub>0.4</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2 –  $\delta$ </sub>. Защитные подслои имели пористую поверхность, сформированную частицами размером 0.2–0.5 мкм (рис. 46, 4г). Следует отметить, что, несмотря на химическое взаимодействие между Ce<sub>0.5</sub>La<sub>0.4</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2 –  $\delta$ </sub> и твердым электролитом, следов образования диффузионного слоя на межфазной границе электролит/за-

# СТАБИЛЬНОСТЬ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

П	Усл	ловия		
Процедура	<i>Т</i> , К	<i>p</i> (O <sub>2</sub> ), атм	а, нм	$\Delta a/a^{\dagger}, \%$
	Ce <sub>0.6</sub> La <sub>0.4</sub> (	$D_{2-\delta}$	I	·
Получение	1723	0.21	0.5524	-
Отжиг	1223	$10^{-18}$	0.5537	+0.23
Отжиг	973	10 <sup>-23</sup>	0.5528	+0.07
Контактный отжиг с LSGM	1623	0.21	0.5531	+0.13
ľ	Ce <sub>0.5</sub> La <sub>0.4</sub> Pr <sub>0</sub>	$0.1O_{2-\delta}$	1	1
Получение	1723	0.21	0.5535	-
Отжиг	1223	$10^{-18}$	0.5551	+0.29
Отжиг	973	$10^{-23}$	0.5547	+0.22
Контактный отжиг с LSGM*	1623	0.21	0.5537	+0.04
	1573		0.5532	-0.05
	1523		0.5533	-0.04
	1473		0.5530	-0.09
	Ce <sub>0.4</sub> La <sub>0.4</sub> Pr <sub>0</sub>	$0.2O_{2-\delta}$		
Получение	1723	0.21	0.5541	-
Отжиг	1223	$10^{-18}$	0.5569**	+0.50
Отжиг	973	$10^{-23}$	0.5564**	+0.41
Контактный отжиг с LSGM*	1623	0.21	0.5536	-0.09
	1523		0.5532	-0.16
	1473		0.5530	-0.20
	LSGM*	**		
Исходный	—	-	0.3915	—
Контактный отжиг с Ce <sub>0.6</sub> La <sub>0.4</sub> O <sub>2 – δ</sub>	1623	0.21	0.3922	+0.18
Контактный отжиг с $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}^*$	1623	0.21	0.3913	-0.05
	1573		0.3903	-0.31
	1523		0.3910	-0.13
	1473	0.21	0.3915	0
Контактный отжиг с $Ce_{0.4}La_{0.4}Pr_{0.2}O_{2-\delta}^*$	1623	0.21	0.3913	-0.05
	1523		0.3913	-0.05
	14/3		0.3912	-0.08

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  и LSGM и их относительные изменения после отжига в различных условиях, а также после контактных отжигов

<sup>†</sup> Изменения параметров рассчитаны по отношению к данным, полученным на воздухе.

\* Смесь после отжига содержала примесную фазу LaSrGaO<sub>4</sub> в количестве 7–15 вес. % с параметрами решетки a = 0.3851 нм и c = 1.269 нм (ПГ № 139, *I*4/*mmm*).

\*\* Образец содержал следы дополнительной кубической фазы *C*-типа Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Ce) с параметром решетки *a* = 1.1131 нм (ПГ № 206, *Ia*3).

\*\*\* ΠΓ № 221, *Pm*3*m*.

Таблица 2.	Отношені	ия интенси	вностей <i>I</i> (103)	$LaSrGaO_4/I(111)$	) $Ce_{0.6 - x}La_0$	$_{0.4}$ Pr <sub>x</sub> O <sub>2 - <math>\delta</math></sub>	после конта	актного с	этжига
порошковы	их смесей	$Ce_{0.6-x}La_{0.4}$	$_4$ Pr <sub>x</sub> O <sub>2 – <math>\delta</math></sub> и эле	ктролита LSGM	при различн	ных темпер	ратурах в теч	ение 72 ч	4

Т, К	$[I(103) \text{ LaSrGaO}_4/I(111) \text{ Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}], \%$				
	$Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$	$Ce_{0.4}La_{0.4}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$			
1623	7.9	14.5			
1573	15.3	_			
1523	9.9	14.2			
1473	9.7	19.0			



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения модельных ТОТЭ с электролитом LSGM, рабочим катодом PBFN и подслоями из  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  (CLO) (a, б) и  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  (CLPO) (b, r) после изготовления на воздухе при 1473 К. Стрелками показаны микрообласти структуры, образующиеся в результате локального отслаивания подслоя.

щитный подслой не обнаружено (рис. 4г). Однако в структуре  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  подслоя наблюдается образование микрообластей в виде каверн (рис. 4в, 4г), образующихся в результате локального отслаивания материала вследствие разницы КТР между  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  и электролитом и роста уровня микронапряжений при вжигании. Аналогичные образования меньшего размера можно наблюдать в структуре подслоя  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  (рис. 4а, 4б).

Импедансная спектроскопия показала, что катодный процесс включает как минимум две лимитирующие стадии (рис. 5). Увеличение плотности тока приводит к росту омического сопротивления ячейки с подслоем из  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  (рис. 6), что может быть связано с ухудшением механического и электрического контакта материала с электролитом вследствие объемного расширения слоя  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  в результате его восстановления при катодной поляризации. Поляризационные кривые показаны на рис. 7. При катодном токе -58 мA/см<sup>2</sup> перенапряжение составляет примерно -42 и -143 мВ для ячеек с подслоем из  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  и  $Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$  соот-

<i>Т</i> , К	$\Delta L/L_0, \%$					
	$Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$	$Ce_{0.5}La_{0.4}Pr_{0.1}O_{2-\delta}$	$Ce_{0.4}La_{0.4}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$			
1223	1.10	1.20	1.27			
1173	1.03	1.12	1.17			
1123	0.96	1.03	1.08			
1073	0.90	0.95	0.99			
1023	0.83	0.87	0.90			
973	0.77	0.80	0.81			

**Таблица 3.** Равновесные значения относительного удлинения керамики  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$ , полученные на воздухе

AT / T





**Рис. 6.** Зависимости омического ( $R_{Ohm}$ ) и поляризационного ( $R_{\eta}$ ) сопротивления от плотности тока.

ветственно. Таким образом, можно заключить, что Pr-содержащие подслои уступают по электрохимическим характеристикам  $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$  по причине возможного взаимодействия с электролитом и высокими объемными изменениями, приводящими к микроструктурным нарушениям.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы были получены керамика и пористые защитные подслои из твердых растворов  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  (x = 0-0.2). С помощью контактных отжигов порошковых смесей при 1473–1623 К с дальнейшим рентгенофазовым анализом было установлено, что увеличение концентрации празеодима приводит к увеличению





**Рис. 7.** Зависимости катодного перенапряжения от плотности тока для пористого электрода PBFN в ячейке с подслоем  $Ce_{0.6 - x}La_{0.4}Pr_xO_{2 - \delta}$  и твердым электролитом LSGM.

интенсивности химического взаимодействия с твердым электролитом на основе галлата лантана с образованием LaSrGaO<sub>4</sub>. Увеличение x в  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$  приводит также к увеличению параметров элементарной ячейки и средних КТР в среднетемпературной области. Возрастание суммарной концентрации допирующих катионов приводит к снижению термодинамической стабильности твердых растворов в области низких  $p(O_2)$ . В результате при восстановлении  $Ce_{0.4}La_{0.4}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$  в потоке 4% Н2-Аг при 973-1223 К наблюдается образование следов примесной фазы С-типа Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Были изготовлены и протестированы модельные ячейки с электролитом на основе LSGM, рабочим катодом  $PrBaFe_{1,2}Ni_{0,8}O_{6-\delta}$  и подслоями из  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$ . Подтверждено, что существенные объемные изменения при нагревании и восстановлении являются важным фактором, влияющим на электрохимическое поведение подслоев на основе  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30071). Экспериментальные стенды, использованные в настоящей работе, были разработаны в рамках гос. задания ИФТТ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бредихин, С.И., Голодницкий, А.Э., Дрожжин, О.А., Истомин, С.Я., Ковалевский, В.П., Филиппов, С.П. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки, М.: НТФ "Энергопрогресс" Корпорации "ЕЭЭК", 2017. 392 с. [Bredikhin, S.I., Golodnitskii, А.Е., Drozhzhin, O.A., Istomin, S.Ya., Kovalevskii, V.P., and Filippov, S.P., Statsionarnye energeticheskie ustanovki s toplivnymi elementami: materialy, tekhnologii, rynki (in Russian), M., NTF "Energoprogress" Korporatsii "EEEK", 2017, 392 p.]
- Abdalla, A.M., Hossain, Sh., Azad, A.T., Petra, P.M.I., Begum, F., Eriksson, S.G., and Azad, A.K., Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2018, vol. 82, p. 353.
- Tsipis, E.V. and Kharton, V.V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 1039.
- Бурмистров, И.Н., Агарков, Д.А., Коровкин, Е.В, Яловенко, Д.В., Бредихин, С.И. Изготовление мембранно-электродных блоков методом совместного спекания электродов при повышенных температурах. Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 795. [Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Korovkin, E.V., Yalovenko, D.V., and Bredikhin, S.I., Fabrication of Membrane-Electrode Assemblies for Solid-Oxide Fuel Cells by Joint Sintering of Electrodes at High Temperature, Russ. J. Electrochem., 2017, vol. 53, p. 873.]
- Kuritsyna, I., Sinitsyn, V., Melnikov, A., Fedotov, Yu., Tsipis, E., Viskup, A., Bredikhin, S., and Kharton, V., Oxygen exchange, thermochemical expansion and cathodic behavior of perovskite-like Sr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3 – δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, p. 349.
- 6. Курицына, И.Е., Синицын, В.В., Федотов, Ю.С., Бредихин, С.И., Ципис, Е.В., Хартон, В.В. Стабильность и функциональные свойства  $Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-\delta}$ как катодного материала твердооксидных топливных элементов. Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 795. [Kuritsyna, I.E., Sinitsyn, V.V., Fedotov, Yu.S., Bredikhin, S.I., Tsipis, E.V., and Kharton, V.V., Stability and Functional Properties of  $Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-\delta}$  as Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 713.]
- 7. Wan, J., Goodenough, J.B., and Zhu, J.H.,  $Nd_{2-x}La_xNiO_{4+\delta}$ , a mixed ionic/electronic conductor with interstitial oxygen, as a cathode material, *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, p. 281.
- Wan, J.-H., Yan, J.-Q., and Goodenough, J.B., LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cell with 1.4 W/cm<sup>2</sup> Power Density and 30 Day Long-Term Stability, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. A1511.
- 9. Ma, Q., Tietz, F., Leonide, A., and Ivers-Tiffée, E., Anode-supported planar SOFC with high performance and redox stability, *Electrochem. Communications*, 2010, vol. 12, p. 1326.
- Иванов, А.И., Колотыгин, В.А., Ципис, Е.В., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов PrBaFe<sub>2 – x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>5 + δ</sub>. Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 615. [Ivanov, A.I., Kolotygin, V.A., Tsipis, E.V., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Electro-

chemical Properties of Perovskites  $PrBaFe_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 533.]

- 11. Shimura, K., Nishino, H., Kakinuma, K., Brito, M.E., and Uchida, H., Effect of samaria-doped ceria (SDC) interlayer on the performance of  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3 \frac{1}{\delta}/SDC$  composite oxygen electrode for reversible solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 225, p. 114.
- 12. Somekawa, T., Matsuzaki, Y., Tachikawa, Y., Taniguchi, S., and Sasaki, K., Characterization of yttriumdoped ceria with various yttrium concentrations as cathode interlayers of SOFCs, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 95.
- Kharton, V.V., Viskup, A.P., Figueiredo, F.M., Naumovich, E.N., Yaremchenko, A.A., and Marques, F.M.B., Electron-hole conduction in Pr-doped Ce(Gd)O<sub>2 - δ</sub> by faradaic efficiency and emf measurements, *Electrochim. Acta.*, 2001, vol. 46, p. 2879.
- Shimonosono, T., Hirata, Y., Ehira, Yu., Sameshima, S., Horita, T., and Yokokawa, H., Electronic conductivity measurement of Sm- and La-doped ceria ceramics by Hebb–Wagner method, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 174, p. 27.
- Xiong, Yu., Yamaji, K., Horita, T., Sakai, N., and Yokokawa, H., Hole and Electron Conductivities of 20 mol % REO<sub>1.5</sub> Doped CeO<sub>2</sub> (RE = Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La), *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. A407.
- Lenser, Ch., Gunkel, F., Sohn, Y.J., and Menzler, N.H., Impact of defect chemistry on cathode performance: A case study of Pr-doped ceria, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 314, p. 204.
- Ren, Y., Ma, J., Ai, D., Zan, Q., Lin, X., and Deng, Ch., Fabrication and performance of Pr-doped CeO<sub>2</sub> nanorods-impregnated Sr-doped LaMnO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 25042.
- Chiba, R., Komatsu T., Orui, H., Taguchi, H., Nozawa, K., and Arai, H., SOFC Cathodes Composed of LaNi<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> and Pr-Doped CeO<sub>2</sub>, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2009, vol. 12, p. B69.
- Trovarelli, A., Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials, *Catal. Rev.*, 2006, vol. 38, p. 439.
- 20. Shuk, P. and Greenblatt, M., Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  solid solutions, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 116, p. 217.
- 21. Fagg, D.P., Marozau, I.P., Shaula, A.L., Kharton, V.V., and Frade, J.R., Oxygen permeability, thermal expansion and mixed conductivity of  $Gd_xCe_{0.8-x}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ , x = 0, 0.15, 0.2, J. Solid State Chem., 2006, vol. 179, p. 3347.
- Fagg, D.P., Kharton, V.V., Shaula, A., Marozau, I.P., and Frade, J.R., Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of Ce(Pr,Zr)O<sub>2-δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 1723.
- Chiba, R., Taguchi, H., Komatsu, T., Orui, H., Nozawa, K., and Arai, H., High temperature properties of Ce<sub>1 x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2 δ</sub> as an active layer material for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 197, p. 42.
- Bishop, S.R., Stefanik, T.S, and Tuller, H.L., Defects and transport in Pr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>: Composition trends, *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, p. 2009.

- 25. Иванов, А.И., Загитова, А.А., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Синтез и смешанная проводимость  $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ для каталитически активных защитных подслоев твердооксидных топливных элементов. Альтернативн. энергетика и экология. 2014. № 20(160). С. 15. [Ivanov, А.I., Zagitova, А.А., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Synthesis and mixed conductivity of  $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$  for catalytically active interlayers of solid oxide fuel cells, Al'ternativnaya Energetika I Ekologiya (in Russian), 2014, no. 20(160), p. 15.]
- 26. Иванов, А.И., Колотыгин, В.А., Патракеев, М.В., Марков, А.А., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Кислородная нестехиометрия и транспортные свойства смешанных проводников  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$ . Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 561. [Ivanov, A.I., Kolotygin, V.A., Patrakeev, M.V., Markov, A.A., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Electrical Conductivity, Oxygen Nonstoichiometry and Transport Properties of Mixed-Conducting  $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$ , Russ. J. Electrochem., 2018, vol. 54, p. 486.]
- Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides, *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, p. 751.

- Bishop, S.R., Marrocchelli, D., Chatzichristodoulou, C., Perry, N.H., Mogensen, M.B., Tuller, H.L., and Wachsman, E.D., Chemical Expansion: Implications for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices, *Annual Rev. Mater. Res.*, 2014, vol. 44, p. 205.
- Heidenreich, M., Kaps, Ch., Simon, A., Schulze-Küppers, F., and Baumann, S., Expansion behaviour of (Gd, Pr)-substituted CeO<sub>2</sub> in dependence on temperature and oxygen partial pressure, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 283, p. 56.
- Chatzichristodoulou, C., Hendriksen, P.V., and Hagen, A., Defect Chemistry and Thermomechanical Properties of Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>x</sub>Tb<sub>0.2 - x</sub>O<sub>2 - δ</sub>, *J. Electrochem.* Soc., 2010, vol. 157, p. B299.
- Wei-ping, G., Rui, Z., and Zhong-sheng, C., Thermodynamic modelling and applications of Ce-La-O phase diagram, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, vol. 21, p. 2671.
- Kharton, V.V., Tsipis, E.V., Marozau, I.P., Viskup, A.P., Frade, J.R., and Irvine, J.T.S., Mixed conductivity and electrochemical behavior of (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3 - δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, p. 101.

УДК 544.653

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ (Fe,Ni)O<sub>x</sub> В МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ АТМОСФЕРАХ<sup>1</sup>

© 2020 г. В. А. Колотыгин<sup>а, \*</sup>, А. И. Иванов<sup>а</sup>, Д. В. Матвеев<sup>а</sup>, С. И. Бредихин<sup>а</sup>, В. В. Хартон<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ИФТТ РАН

ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московской обл., 142432 Россия \*e-mail: kolotygin@issp.ac.ru Поступила в редакцию 10.10.2018 г. После доработки 19.01.2019 г. Принята к публикации 13.06.2019 г.

Работа посвящена исследованию электрохимического поведения композитных анодов на основе (Fe,Ni)O<sub>x</sub> в водороде и метан-содержащем топливе. Среди изученных композитов лучшие электрохимические характеристики наблюдались для анодов при соотношении Fe : Ni около 2. В частности, для электродов исходного состава 50 об. % Fe<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>O<sub>x</sub>-50 об. % Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>1.93</sub> (**8YSZ**) при токах 50-80 мA/см<sup>2</sup> величина анодного перенапряжения составляет 20-30 мB в 10% H<sub>2</sub>-Ar-H<sub>2</sub>O при сравнительно низких температурах (873–923 K). Увеличение тока приводит к дальнейшей активации, предположительно связанной с частичным окислением металлических частиц на поверхности. Однако существенной проблемой остается микроструктурная деградация анодных слоев. Испытания электрокаталитической активности на анодах, изготовленных из Ni, Zr<sub>0.83</sub>Sc<sub>0.17</sub>O<sub>1.92</sub> (ScSZ) и Се<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-8</sub> (GDC), продемонстрировали высокую активность к каталитическому парциальному окислению метана с последующим электрохимическим окислением продуктов конверсии, а также образование углеродистого осадка на поверхности никеля. Конверсия метана на никелевом аноде составляет 60–90% и уменьшается со временем или при охлаждении. Допирование оксида никеля железом снижает степень конверсии и повышает уровень зауглераживания, предположительно изза снижения плотности анодного тока в результате уменьшения электрохимической активности.

*Ключевые слова*: анод ТОТЭ, кермет, поляризационное сопротивление, осаждение углерода, парциальное окисление, конверсия метана

DOI: 10.31857/S0424857020020073

# введение

В связи с необходимостью снижения рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), переходом на анод-поддерживающие конструкции, а также при возможном наличии монооксида углерода или углеводородов в топливе, в последние годы проводится оптимизация состава и технологии изготовления анодных слоев. Важными направлениями таких разработок являются модификация состава и морфологии композиционных порошков [1-5], изменение условий спекания [6, 7], введение каталитически активных компонентов [8, 9], частичное или полное замещение никеля другой металлической или оксидной фазой, снижающей риск деградации в углеводородном топливе или при окислении [10, 11]. В ряде работ было показано, что композиты на основе никель-содержащих биметаллических сплавов и оксидов характеризуются

улучшенными функциональными свойствами по сравнению с аналогами, в которых никель не замещен [12–14]. Например, замещение ~10 мол. % никеля в NiO железом приводило к увеличению удельной мощности модельных ячеек ТОТЭ [15] и снижению анодного перенапряжения при низкотемпературном разложении воды [16]. Кроме того, композиты на основе (Fe,Ni)O<sub>x</sub> обладают повышенной каталитической активностью при парциальном окислении углеводородов [17] или метанировании CO [18].

Механизм указанных эффектов на сегодняшний день полностью не изучен. Известно, что в умеренно восстановительных условиях, когда парциальное давление кислорода ( $p(O_2)$ ) составляет около 10<sup>-16</sup> атм при 1173 К, происходит образование оксида FeO с достаточно высокой удельной электропроводностью (210 См/см при 1273 К), на несколько порядков превышающей проводимость NiO [19, 20]. По сравнению с никелем, железо способно аккумулировать большее количество поверхностных атомов кислорода, способ-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.

ных выступать в качестве центров селективной адсорбции для водорода и других молекул топлива, что способствует повышенной скорости электрохимических процессов, протекающих по так называемому "oxygen spillover" механизму [21–23]. Известны также каталитические свойства фазы  $Fe_2NiO_4$  со структурой шпинели [24–26], образование которой наблюдалось при синтезе биметаллических композитов состава  $FeO_x$ -NiO [27].

Данная работа является продолжением нашего исследования биметаллических анодов на основе (Fe,Ni)O<sub>x</sub>. В предыдущей работе [28] было показано, что при умеренном восстановлении шпинели образуется смесь состава (Fe,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-(Fe,Ni)O-металл Fe–Ni. Доля биметаллической фазы составила 10-30%; при этом никель на поверхности оксидов выделяется в форме субмикронных частиц с высокой удельной поверхностью. Поляризационное сопротивление анодов на основе  $Fe_2NiO_4-$ Zr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>1.93</sub> (8YSZ) при нулевом токе составило ~1.8 Ом см<sup>2</sup>, что может быть обусловлено низкой температурой (873 К) и низким содержанием водорода в топливной смеси (4%). Настоящая работа посвящена изучению электрохимического поведения анодов при протекании анодной реакции, а также исследованию способности окисления углеводородного топлива.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов проводился глицин-нитратным способом из Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и глицина. Детали синтеза приведены в работе [28]. Изучение фазового состава осуществлялось при помощи рентгенофазового анализа (**РФА**), с использованием дифрактометра D-500-Braun X02-1787 (Siemens, Германия, Cu $K_{\alpha}$ -излучение). Микроструктурный анализ порошков и электродных слоев, а также элементный анализ, проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Supra 50VP (LEO Carl Zeiss, Германия), снабженный приставкой для рентгеноспектрального микроанализа.

Для измерений электродной поляризации в водород-содержащих атмосферах использовался 3-электродный метод с использованием потенцио-/гальваностата Autolab 302 N PGSTAT (Metrohm Autolab, Нидерланды). Процедуры измерений и схема измерительной ячейки описаны в [29]. В качестве электролита использовалась мембрана 8YSZ (диаметр 20 мм, толщина 1.5 мм). Для изготовления электродных паст порошок (Fe,Ni)O<sub>x</sub> был смешан с 8YSZ в объемном соотношении 50% : 50% (в соответствии с [28]) с последующей гомогенизацией в шаровой мельнице. Затем к композиту было добавлено связующее Heraeus V-006А (Германия) до достижения массового соотношения 1 : 1. после чего контейнер со смесью помещался в планетарный миксер ARE-250

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

(Thinky, Япония). Нанесение полученной пасты осуществлялось с использованием лабораторной установки для трафаретной печати. Паста наносилась на одну сторону мембраны через трафарет в форме полукруга (диаметр 15 мм), после чего следовал отжиг на воздухе при 1523 К. Платина, используемая в качестве противоэлектрода и электрода сравнения, наносилась с использованием пасты Heraeus CL11-5100 (Германия). В качестве токосъема с рабочего электрода и противоэлектрода и спользовалась платиновая сетка. Измерения проводились в увлажненной смеси 10%  $H_2$ —Ar.

Испытания электрокаталитических свойств проводились модельной на ячейке C  $Zr_{0.83}Sc_{0.17}O_{1.92}$  (ScSZ) в качестве электролита (диаметр 20 мм, толщина 0.5 мм), (La,Sr)MnO<sub>3-б</sub> (LSM) в качестве катода и анодом Ni-ScSZ- $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (GDC) или (Fe,Ni)O<sub>x</sub>-YSZ, нанесенным вышеуказанным способом. Пример микроструктуры анодных слоев представлен на рис. 1а-1г). Для обеспечения надежного контакта с токосъемом (Pt-сетка) на катод и анод непосредственно на этапе сборки ячейки были нанесены пасты на основе  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$  и никеля, соответственно; методика их изготовления и нанесения описана ранее [30].

Схема стенда для каталитических испытаний представлена на рис. 2. Топливная смесь, полученная путем смешения потоков H<sub>2</sub>-Ar, CH<sub>4</sub>-Ar и Ar, предварительно пропускалась через осушитель и подавалась в анодное пространство. Электрическая нагрузка на ячейку осуществлялась при помощи потенцио-/гальваностата Autolab 302 N PGSTAT в гальваностатическом режиме, который обеспечивал постоянный поток ионов кислорода на анод. Из анодного пространства отработанный газ поступал в газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000.2", оснащенный двумя колонками (Hayesep R и NaX 80/100) и детекторами теплопроводности. В качестве газа-носителя использовались высокочистый аргон и гелий. Данная конфигурация хроматографа позволяет разделять и определять H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> при их содержании не менее 0.005%, а также CH<sub>4</sub> и CO при содержании не менее 0.1%. Примеры хроматограмм, полученных для каждой из колонок, представлены на рис. 3. Калибровка хроматографа по указанным газам проводилась по 3-5 искусственным поверочным смесям "Линде-Газ", а также при помощи модифицированного электрохимического метода, предложенного в [31].

Для контроля содержания воды анализируемая газовая смесь поступала в герметичную камеру, оснащенную термогигрометром "Микрофор ИВА-6". Для предотвращения пересыщения газовой смеси парами воды и их последующей конденсации на стенках газовой линии, испытания проводились на предварительно осушенной газо-



**Рис. 1.** Микрофотографии анодных слоев Ni–ScSZ–GDC (а–в) и Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>O<sub>x</sub>–YSZ (г) после испытаний в топливе  $H_2$ –CH<sub>4</sub>–Ar (2.5–2 – ост. %). Цифрами на рис. 16 обозначены зоны, в которых проводился элементный анализ (см. табл. 1). Стрелками на рис. 1г показано образование игольчатых кристаллов.



**Рис. 2.** Схема лабораторного стенда для испытаний анодов ТОТЭ в углеводородном топливе с хроматографическим мониторингом продуктов. Цифрами на схеме обозначены: 1, 2, 3 – регуляторы газового потока; 4 – осушитель; 5 – ячейка для электрохимичеких испытаний; 6 – печь сопротивления; 7 – мембранно-электродный блок; 8 – потенцио-гальваностат; 9 – газовый хроматограф; 10 – камера с термогигрометром; 11 – мыльно-пленочный расходомер.





(a)

**Рис. 3.** Примеры хроматограмм, полученных при электрохимическом окислении метан-содержащего топлива. При анализе в качестве газа-носителя использовался гелий (а) и аргон (б). Вставка на рис. Зб соответствует увеличению выделенной области.

вой смеси. Скорость потока используемых газов контролировалась при помощи регуляторов "Bronkhorst" (Нидерланды), откалиброванных по соответствующим газовым смесям с использованием лабораторного мыльно-пленочного расходомера, принцип работы которого описан в [32, 33]. Отдельные испытания продемонстрировали, что погрешность определения потоков и уровень их колебаний со временем не превышает 3–5% при параметрах, используемых в данной работе. Также мыльно-пленочный расходомер применялся для определения скорости потока газовой смеси, выходящей из электрохимической ячейки.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания фазовой и структурной стабильности, проведенные в работе [28], показали, что материалы  $Fe_{1-\gamma}Ni_{\gamma}O_{x}$  до  $\gamma = 0.33$  могут быть получены практически без примесей путем контроля содержания кислорода в газовой среде. Исходя из фазовой диаграммы [34], фаза номинального состава  $Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_{x}$  со структурой вюстита стабильна лишь при температурах выше 1573 К. Это подтверждается результатами РФА (рис. 4а), на которых можно наблюдать сосуществование оксида на основе NiO и шпинели, в приблизительном соотношении 85 мас. % : 15 мас. %. Содержание по-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



**Рис. 4.** Рентгенограммы  $Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_x$  после синтеза на воздухе (а), отжига в аргоне (б) и в увлажненной смеси 4% H<sub>2</sub>—Ar (в). Для сравнения приведены дифрактограммы однофазных порошков  $Fe_{0.67}Ni_{0.13}O_x$  (г) и  $Fe_{0.87}Ni_{0.13}O_x$  (д), полученные в работе [28].

следней снижается при восстановлении в аргоне до ~10 мас. %, однако достичь полной однофазности материала с  $\gamma = 0.9$  не удалось, поэтому дальнейшие испытания проводились для композитной системы (Fe,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–(Fe,Ni)O с суммарным соотношением Fe : Ni = 1 : 9. В то время как для материалов с содержанием никеля до 33% при отжиге в 4% H<sub>2</sub>–Ar–H<sub>2</sub>O при 1023 К доля образованной фазы Fe<sub>3</sub>Ni не превышает 30–40% [28], для Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>O<sub>x</sub> происходит практически полное восстановления до металлической фазы, несмотря на более низкую температуру отжига (рис. 4в).



**Рис. 5.** Поляризационные кривые, полученные для анодов (Fe,Ni)O<sub>x</sub>-8YSZ (50–50 об. %) в увлажненном топливе 10% H<sub>2</sub>-Ar при 873 и 898 К. Пунктирные линии соответствуют результатам регрессионного анализа в соответствии с уравнением Тафеля.

Примеры поляризационных кривых для анодов (Fe,Ni)O<sub>x</sub>-8YSZ, полученных в 10% H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Ar при 873-898 К, представлены на рис. 5. При малых токах наблюдается активационное поведение, характерное для процессов, лимитируемых процессом переноса заряда [35, 36]. Моделирование с помощью уравнения Тафеля ( $\eta =$  $= A \ln(i/i_0)$ , где  $i_0$  соответствует так называемому току обмена, А – константа) недостаточно адекватно описывает экспериментальные точки, что предполагает более сложный механизм. В частности, дополнительная активация может быть обусловлена локальным окислением поверхности зерен никеля при анодной поляризации. Тот же эффект может быть причиной резкого снижения перенапряжения при сравнительно высоких токах (рис. 56). Указанное наблюдение согласуется с механизмом, предложенном в работах [21, 23, 37], при котором в электрохимическом процессе принимают участие атомы кислорода, поступающие на 3-фазную границу из электролита, связанные с атомами металла и представляющими собой центры селективной адсорбции для водорода из газовой фазы.

Среди изученных анодов, оптимальные характеристики были достигнуты для композита на основе  $Fe_{0.67}Ni_{0.33}O_x$ , что несколько отличается от



**Рис. 6.** Примеры годографов импеданса для анода  $Fe_{0.67}Ni_{0.33}O_x$ —YSZ (50—50 об. %) в увлажненном топливе 10% H<sub>2</sub>—Ar при 873 К. Числами возле точек обозначены соответствующие частоты.

результатов, полученных в [15]. Для анода Fe<sub>0.87</sub>Ni<sub>0.13</sub>O<sub>x</sub>-YSZ наблюдалась крайне низкая электрохимическая активность, несмотря на более высокую электронную проводимость [28]. Это показывает, что для изучаемой системы транспортные свойства электрон-проводяшей фазы оказывают существенно меньшее влияние на электрохимическое поведение, которые в большей степени определяются другими факторами, такими как микроструктура, фазовая и морфологическая устойчивость по отношению к окислению. Повышенная активность анода с  $\gamma =$ = 0.33 по сравнению с композитом на основе Fe<sub>01</sub>Ni<sub>09</sub>O<sub>x</sub> может быть связана с более высоким сродством железа к кислороду, а также каталитическими особенностями фаз на основе (Fe,Ni)O и Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, существование которых в анодных условиях было показано ранее [28]. В частности, при токах 50-80 мА/см<sup>2</sup> величина перенапряжения на аноде Fe<sub>0.67</sub>Ni<sub>0.33</sub>O<sub>x</sub>-YSZ составляет 20-30 мВ, в то время как поляризационное сопротивление не превышает 0.8-1.2 Ом см<sup>2</sup> (рис. 6) и существенно vменьшается при повышении тока. Учитывая низкую температуру испытаний и сравнительно малое содержание водорода в топливной смеси, наблюдаемый уровень активности вполне сопоставим со стандартными анодами с более высоким содержанием никеля [38, 39], однако существенной проблемой композитов (Fe,Ni)O<sub>x</sub>-YSZ по-прежнему остается микроструктурная деградация при более высоких температурах.

Испытания каталитической активности в метансодержащей смеси были проведены на композитных анодах  $Fe_{0.67}Ni_{0.33}O_x$ —8YSZ и  $Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_x$ —8YSZ. Для сравнения, аналогичные испытания были проведены на анодах Ni—ScSZ—GDC, для которых хорошо изучены проблемы зауглераживания [12, 38], а также на платиновых электродах. Для проверки герметичности газовых соединений измерительного стенда, включая качество герметизации электрохимической ячейки, а также адек-



**Рис.** 7. Зависимости скорости потока водорода из электрохимической ячейки, полученные с использованием закона Фарадея (уравнение (1)), данных газового хроматографа (уравнение (2)) и показаний термогигрометра (уравнение (3)).

ватности калибровки хроматографа, проводилась предварительная проверка материального баланса по кислороду и водороду после электрохимического окисления смеси  $H_2$ —Ar. Очевидно, что при адекватном функционировании системы, степень превращения водорода и, следовательно, скорость его потока на выходе из ячейки подчиняется закону Фарадея:

$$U(H_2) = U(H_2)_0 - i/2F, \qquad (1)$$

где  $U(H_2)$  и  $U(H_2)_0$  соответствуют скорости потока водорода из ячейки (моль/с) при токе *i* (A) и при разомкнутой цепи,  $F = 96\,485$  Кл/моль – постоянная Фарадея. На рис. 7 приведено сравнение рассчитанной теоретической зависимости молярного потока водорода из электрохимической ячейки от силы тока, с величинами, полученными из данных газовой хроматографии и показаний гигрометра, рассчитанных с использованием выражений:

$$U(H_2)_{g,c} = \omega_{H_2} \times U_{tot} / 100,$$
 (2)

$$U(H_2)_{hum} = U(H_2)_0 - U_{tot} \times \omega_{H_2O} / 100,$$
 (3)

где  $U(H_2)_{g.c}$  и  $U(H_2)_{hum}$  соответствуют скорости выхода водорода (моль/с) из ячейки, рассчитан-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



**Рис. 8.** Зависимости концентрации продуктов электрохимического окисления смеси  $H_2$ -CH<sub>4</sub>-Ar (2.5-2 – ост. %) на аноде Ni-ScSZ-GDC от силы тока при 1073 K.

ной по данным хроматографа и гигрометра, соответственно,  $\omega_{H_2}$  и  $\omega_{H_{2}O}$  соответствуют экспериментально найденному содержанию водорода и воды в газовой смеси (%). Отклонения данных хроматографа и измерителя влажности от ожидаемой зависимости не превышают 2 и 10%, соответственно. Сравнительно высокое отклонение данных, полученных с использованием показаний датчика влажности, предположительно обусловлено сильным влиянием колебаний температуры на показания, поэтому при дальнейшем расчете материального баланса эти данные не учитывались.

На рис. 8 представлена токовая зависимость распределения продуктов при электрохимическом окислении смеси H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Ar (2-2.5 - ост. %) на аноде на основе никелевого композита. Образование СО и увеличение концентрации водорода при прохождении через ячейку, наблюдаемое в том числе и при отсутствии тока, предполагает значительную роль парциального окисления метана в анодной реакции. Конверсия метана составляет 60-90% и слабо зависит от силы тока (рис. 9а), т.е., потока кислорода на анод, однако последний параметр значительно влияет на соотношение продуктов окисления (Н<sub>2</sub>, СО, СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Исходя из наблюдаемого поведения, можно предположить, что метан подвергается преимущественно неэлектрохимическому парциальному окислению на поверхности никелевого композита:

$$CH_4 + (O) = CO + 2H_2,$$
 (4)

где (O) соответствует молекуле кислорода в газовой фазе или кислородному атому на поверхности анода. В свою очередь, ионы кислорода, по-



**Рис. 9.** Зависимости степени конверсии метана от тока при электрохимическом окислении смеси  $H_2$ -CH<sub>4</sub>-Ar (2.5-2 – ост. %) на анодах Ni-ScSZ-GDC (а) и (Fe,Ni)O<sub>x</sub>-8YSZ (б).

ступающие к аноду через электролит, участвуют в процессе окисления продуктов:

$$CO + O^{2-} = CO_2 + 2e,$$
 (5)

$$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e.$$
 (6)

Учитывая незначительное содержание окислителей в топливной смеси и высокую склонность никелевых катализаторов к зауглераживанию, можно также предположить параллельный механизм, включающий пиролиз метана с образованием углеродистых осаждений. На возможное зауглераживание указывает существенное отклонение

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа, проведенного в зонах 1–4 на рис. 16. Результаты приведены в атомных процентах; содержание кислорода опущено

Зона	С	Sc	Ni	Zr	Ce	Gd
1	11.5	-	20.9	_	10.1	1.0
2	8.1	—	26.5	0.5	13.8	1.2
3	4.4	0.9	15.4	10.2	8.5	0.7
4	_	2.6	_	23.0	—	—



**Рис. 10.** Зависимость суммарного содержания углерода (а) и водорода (б) во входящей и выходящей из анодного пространства газовой смеси, от концентрации метана в топливе, полученном смешением потоков 4%  $H_2$ -Аг и 7%  $CH_4$ -Аг при постоянном токе 290 мА. Испытания проводились на аноде Ni–ScSZ–GDC при 1073 K.

между содержанием углерода и водорода во входящей и выходящей смеси (рис. 10), существенно превышающее погрешности анализа, а также наличие углерода в анодном слое (табл. 1). Содержание углерода уменьшается от границы анода с газовой фазой к поверхности анод/электролит, вероятно, вследствие медленной диффузии метана в порах электродного слоя и повышенному химическому потенциалу кислорода вблизи электролита, предотвращающем зауглераживание.

Несмотря на более сильную окисленность поверхности, конверсия метана на анодах (Fe,Ni)O<sub>x</sub>-YSZ составила лишь 10-20%. Увеличение содержания железа снижает степень конверсии, предположительно из-за ухудшения каталитических свойств или деградации анодного слоя. В частности, микроскопический анализ обнаружил наличие крупных пор и полостей в анодном слое (рис. 1г), что способствует снижению электрохимической активности и увеличению скорости деградации. Из-за недостаточной активности анода в метан-содержащей атмосфере достичь высоких токов не удалось, что затрудняет расчет материального баланса, поскольку погрешности измерения и скорость деградации превышают изменения концентраций газовых компонентов, вызванные увеличением силы тока. Не-

165

значительное содержание СО на выходе предполагает доминирование полного окисления метана: ланное наблюдение согласуется с активностью железосодержащих катализаторов при окислении СО [40, 41]. Уровень зауглераживания для Fe<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>O<sub>r</sub> оказался даже выше по сравнению с никелевым композитом: в частности, в некоторых зонах анолного слоя, подвергнутого испытаниям в топливе  $H_2$ -CH<sub>4</sub>-Ar (2-2.5 – ост. %), содержание углерода составило ~30%, что существенно превышает ланные, приведенные в табл. 1. На микрофотографии (рис. 1д) вблизи границы анод/электролит наблюдаются игольчатые осаждения, типичные для углеродистых осадков [11, 42]. Повышенная склонность к зауглераживанию также может быть связана с наличием крупных пор и полостей в анодном слое  $Fe_{0,1}Ni_{0,9}O_x$ , облегчающих доступ метана, а также низкими значениями тока, проходящего через ячейку. Последний фактор обуславливает недостаточный уровень кислородного химического потенциала, что способствует зарождению углеродистого осадка. Таким образом, для достижения более высокой эффективности анодов (Fe,Ni)O, и более адекватного анализа влияния состава анода на его каталитические свойства требуется микроструктурная оптимизация с учетом возможных фазовых превращений материала.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композитные аноды на основе  $Fe_{0.67}Ni_{0.33}O_x$ -YSZ проявляют высокий уровень электрохимической активности, в то время как величина перенапряжения уменьшается при сравнительно высоких токах. Данный феномен, не наблюдаемый для анодов с повышенным содержанием никеля, может быть связан со стабилизацией поверхностного кислорода вблизи атомов железа, а также наличием фаз (Fe, Ni)O и Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> в анодных условиях, с их возможным участием в электрохимическом процессе. Каталитическая активность при окислении метана уменьшается с повышением содержания железа, при этом возрастает селективность по отношению к глубокому окислению. Анализ продуктов окисления метан-водородной смеси на аноде Ni-ScSZ-GDC предполагает каталитическое окисление или пиролиз метана, с последующим участием компонентов образующегося синтез-газа в электрохимической реакции. Наибольшее содержание углеродистых осаждений наблюдалось для анода  $Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_x - YSZ$ , что может быть обусловлено неоптимизированной микроструктурой анодного слоя.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30071). Экспериментальные стенды и методики электрохими-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

ческих измерений были разработаны в рамках гос. задания ИФТТ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wood, T. and Ivey, D.G., *The impact of redox cycling on solid oxide fuel cell lifetime, Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*, Amsterdam, Elsevier Ltd., 2017, 51 p.
- Chen-Wiegart, Y.-c.K., Kennouche, D., Cronin, J.S., Barnett, S.A., and Wang, J., Effect of Ni content on the morphological evolution of Ni–YSZ solid oxide fuel cell electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 108, p. 083903.
- Buyukaksoy, A. and Birss, V.I., Highly active nanoscale Ni–Yttria stabilized zirconia anodes for micro-solid oxide fuel cell applications, *J. Power Sources*, 2016, vol. 307, p. 449.
- 4. Osinkin, D.A., Bogdanovich, N.M., Beresnev, S.M., and Zhuravlev, V.D., High-performance anode-supported solid oxide fuel cell with impregnated electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, p. 20.
- Connor, P.A., Yue, X., Savaniu, C.D., Price, R., Triantafyllou, G., Cassidy, M., Kerherve, G., Payne, D.J., Maher, R.C., Cohen, L.F., Tomov, R.I., Glowacki, B.A., Kumar, R.V., and Irvine, J.T.S., Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance, *Adv. Energy Mater*, 2018, p. 1800120.
- Dai, H., Chen, H., He, S., Cai, G., and Guo, L., Improving solid oxide fuel cell performance by a single-step co-firing process, *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, p. 427.
- 7. Hedayat, N., Panthi, D., and Du, Y., Fabrication of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells by sequential dip-coating and reduced sintering steps, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 258, p. 694.
- 8. Irvine, J.T.S., Neagu, D., Verbraeken, M.C., Chatzichristodoulou, C., Graves, C., and Mogensen, M.B., Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolysers, *Nature Energy*, 2016, vol. 1, p. 1.
- Chen, J., Bertei, A., Ruiz-Trejo, E., Atkinson, A., and Brandon, N.P., Characterization of degradation in nickel impregnated scandia-stabilize zirconia electrodes during isothermal annealing, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 169, p. F935.
- Konar, R., Mukhopadhyay, J., Sharma, A.D., and Basu, R.N., Synthesis of Cu–YSZ and Ni–Cu–YSZ cermets by a novel electroless technique for use as solid oxide fuel cell anode: Application potentiality towards fuel flexibility in biogas atmosphere, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 1151.
- 11. McIntosh, S. and Gorte, R.J., Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4845.
- Tsipis, E.V. and Kharton, V.V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 1007.
- 13. Park, H.C. and Virkar, A.V., Bimetallic (Ni-Fe) anode-supported solid oxide fuel cells with gadolinia-

doped ceria electrolyte, J. Power Sources, 2009, vol. 186, p. 133.

- 14. Gross, M.D., Vohs, J.M., and Gorte, R.J., Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons, *J. Mater. Chem.*, 2007, vol. 17, p. 3071.
- Kan, H. and Lee, H., Enhanced stability of Ni– Fe/GDC solid oxide fuel cell anodes for dry methane fuel, *Catal. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 36.
- Landon, J., Demeter, E., Inoğlu, N., Keturakis, C., Wachs, I.E., Vasić, R., Frenkel, A.I., and Kitchin, J.R., Spectroscopic characterization of mixed Fe–Ni oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolytes, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 1793.
- 17. Provendier, H., Petit, C., Estournès, C., Libs, S., and Kiennemann, A., Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition, *Appl. Catal. A*, 1999, vol. 180, p. 163.
- Tian, D., Liu, Z., Li, D., Shi, H., Pan, W., and Cheng, Y., Bimetallic Ni–Fe total-methanation catalyst for the production of substitute natural gas under high pressure, *Fuel*, 2013, vol. 104, p. 224.
- Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 400 с. [Kofstad, P., Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides (in Russian), Moscow: Mir, 400 p.]
- 20. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов. М.: Изд. ГУ, 1974. 364 с. [Tret'yakov, Yu.D., *Chemistry of nonstoichiometric oxides* (in Russian), М.: Publ. House of Moscow Univer. 364 p.]
- Rossmeisl, J. and Bessler, W.G., Trends in catalytic activity for SOFC anode materials, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178, p. 1694.
- An, W., Gatewood, D., Dunlap, B., and Turner, C.H., Catalytic activity of bimetallic nickel alloys for solidoxide fuel cell anode reactions from density-functional theory, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 4724.
- Bredikhin, S.I., Agarkov, D.A., Aronin, A.S., Burmistrov, I.N., Matveev, D.V., and Kharton, V.V., Ion transfer in Ni-containing composite anodes of solid oxide fuel cells: A microstructural study, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 216, p. 193.
- Benrabaa, R., Löfberg, A., Caballero, J.G., Bordes-Richard, E., Rubbens, A., Vannier, R.-N., Boukhlouf, H., and Barama, A., Sol-gel synthesis and characterization of silica supported nickel ferrite catalysts for dry reforming of methane, *Catal. Commun.*, 2015, vol. 58, p. 127.
- 25. Pouran, S.R., Raman, A.A.A., and Daud, W.M.A., Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *J. Cleaner Production*, 2014, vol. 64, p. 24.
- 26. Pereira, M.C., Oliveira, L.C.A., and Murad, E., Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions—a review, *Clay Minerals*, 2012, vol. 47, p. 285.
- 27. Ringuedé, A., Labrincha, J.A., and Frade, J.R., A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 141, p. 549.
- Колотыгин, В.А., Носкова, В.А., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Окислительно-восстановительное поведение и транспортные свойства композитов на основе (Fe,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4 ± δ</sub> для анодов твердооксидных топливных элементов. Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 584. [Kolotygin, V.A., Noskova, V.A., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Redox behavior and trans-

port properties of composites based on (Fe,Ni) $_{3}O_{4 \pm \delta}$  for anodes of solid oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.* (in Russian), 2018, vol. 54, p. 506.]

- Kharton, V.V., Tsipis, E.V., Marozau, I.P., Viskup, A.P., Frade, J.R., and Irvine, J.T.S., Mixed conductivity and electrochemical behavior of (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3 – δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, p. 101.
- Матвеев, Д.В., Деменева, Н.В., Бредихин, С.И., Иванов, А.И., Хартон, В.В. Способ изготовления контактного электродного материала с контролируемой пористостью для батарей твердооксидных топливных элементов. Пат. 2568815 (Россия). 2014. [Matveev, D.V., Demeneva, N.V., Bredikhin, S.I., Ivanov, A.I., and Kharton, V.V., Method for manufacturing contact electrode material with controlled porosity for stacks of solid oxide fuel cells, Patent 2568815 (Russia), 2014.]
- Колотыгин, В.А., Носкова, В.А., Хартон, В.В., Бредихин, С.И. Способ изготовления смесей для калибровки газоаналитического оборудования с использованием твердотельного электролизера. Патент 2661074 (Россия). 2017. [Kolotygin, V.A., Noskova, V.A., Kharton, V.V., and Bredikhin, S.I., Gas analytical equipment calibration mixtures manufacturing method using the solid state electrolysis cell, Patent 2661074 (Russia), 2017.]
- 32. Patterson, D. and Levine, N.A., Soap film flowmeter, US Patent 4879907, 1989.
- 33. Guo, J. and Heslop, M.J., Diffusion problems of soap-film flowmeter when measuring very low-rate gas flow, *Flow Measurement and Instrumentation*, 2004, vol. 15, p. 331.
- Rhamdhani, M.A., Hayes, P.C., and Jak, E., Subsolidus phase equilibria of the Fe–Ni–O System, *Metal. Mater. Trans. B*, 2008, vol. 39B, p. 690.
- 35. Kawada, T., Sakai, N., Yokokawa, H., Dokiya, M., Mori, M., and Iwata, T., Structure and polarization characteristics of solid oxide fuel cell anodes, *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40–41, p. 402.
- Primdahl, S. and Mogensen, M., Gas conversion impedance: a test geometry effect in characterization of solid oxide fuel cell anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 2431.
- Babaei, A., Jiang, S.P., and Li, J., Electrocatalytic promotion of palladium nanoparticles on hydrogen oxidation on Ni/GDC anodes of SOFCs via spillover, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. B1022.
- Jiang, S.P. and Chan, S.H., A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 2004, vol. 39, p. 4405.
- 39. Tsipis, E.V., Kharton, V.V., Bashmakov, I.A., Naumovich, E.N., and Frade, J.R., Cellulose-precursor synthesis of nanocrystalline  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  for SOFC anodes, *J. Solid State Electrochem.*, 2004, vol. 8, p. 674.
- 40. Herzing, A.A., Kiely, C.J., Carley, A.F., Landon, P., and Hutchings, G.J., Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation, *Science*, 2008, vol. 321, p. 1331.
- Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L.F., Jiang, Z., Cui, Y., Liu, J., Li, J., and Zhang, T., Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt/FeO<sub>x</sub>, *Nature Chem.*, 2011, vol. 3, p. 634.
- 42. Cimenti, M. and Hill, J.M., Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: challenges for the selection of alternative anodes, *Energies*, 2009, vol. 2, p. 377.

УДК 544.643+544.6.076

# СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ В АНАЛИЗЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ШУМОВ НА ПРИМЕРЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА<sup>1</sup>

© 2020 г. Е. А. Астафьев\*

Институт проблем химической физики РАН просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия \*e-mail: tdsipch@list.ru Поступила в редакцию 10.09.2018 г. После доработки 06.02.2019 г. Принята к публикации 04.07.2019 г.

Проведены измерения электрохимических шумов твердополимерного водородно-воздушного топливного элемента при различных нагрузках. Опробованы на практике несколько наиболее распространенных подходов в обработке данных электрохимических шумов. Рассчитаны зависимости стандартного отклонения, величины второго и третьего центральных моментов от значения постоянного нагрузочного тока. Построены диаграммы распределения. Выполнен расчет спектральной плотности мощности путем преобразования Фурье, с помощью вейвлет-преобразования, а также через величины стандартных отклонений в заданной полосе частот. Показано хорошее совпадение результатов расчетов различными методами.

*Ключевые слова*: электрохимический шум, спектральная плотность мощности, топливный элемент, химические источники тока

DOI: 10.31857/S0424857020020036

#### введение

Развитие химических источников тока. в частности таких, как топливные элементы, требует разработки новых методов их тестирования, а также оценки остаточного срока службы. Традиционно для этого используют классические электрохимические методы, такие как электрохимический импеданс, импульсные методы, циклическую и стационарную вольтамперометрию [1-3]. Помимо них известен и применяется метод анализа электрохимических шумов [4-7]. Одной из проблем его широкого распространения являются прежде всего аппаратурные ограничения. Они связаны с малостью амплитуды измеряемых электрошумовых сигналов [8]. Однако эту проблему можно решить путем применения специализированной аппаратуры [8, 9]. Второй особенностью является сложность извлечения из зарегистрированных экспериментальных данных полезной информации. Ранее нами были изучены электрохимические шумы водородно-воздушного топливного элемента в широком интервале рабочих токов [10, 11]. Также была предложена феноменологическая модель их поведения в полосе частот от 250 Ги до 0.05 Ги [12]. Однако, на наш взгляд, этого пока не достаточно, чтобы по информативности поставить метод электрохимических шумов в один ряд с наиболее близким к нему подходом электрохимического импеданса. В работах [10–12] мы использовали метод расчета частотной зависимости спектральной плотности мощности (СПМ) электрохимического шума. Он является достаточно удобным и широко используется при исследовании шумов и флуктуаций [13, 14]. В нашем случае для расчета СПМ традиционно было использовано преобразование Фурье с усреднением по отрезкам. Однако существуют альтернативные способы, например через вейвлет-преобразования [15, 16], а также с помощью расчета дисперсии и нормировки ее на частоту. Стоит заметить, что последний метод определения спектров СПМ использовал в своих работах Тягай [17, 18]. При этом он был реализован аппаратурно, т.е. полосы сигналов выделялись аналоговыми фильтрами, а значения СПМ измерялись вольтметром постоянного тока. Представляется интересным опробовать эти два подхода и сравнить их результаты с традиционным фурье-анализом, так как он имеет несколько недостатков. Первый из них связан с необходимостью детрендирования данных, т.е.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.

удаления базовой линии. От его реализации может сильно зависеть получающийся результат вычисления частотной зависимости СПМ [19]. Второй обусловлен зашумленностью получающихся спектров, на фоне которой порой сложно определить достоверность присутствия малых по амплитуде эффектов. Для снижения зашумленности, или дисперсии, применяется усреднение спектров [20].

Главным достоинством метода расчета СПМ является то, что получающиеся частотные зависимости могут быть сопоставлены с данными электрохимического импеданса [11, 12, 21]. В простейшем случае для этого достаточно использовать формулу Найквиста для теплового шума [22]. Благодаря этому спектры СПМ хорошо поддаются моделированию. Однако, предоставляемая при этом информация может оказаться ограниченной. Существует множество альтернативных подходов в анализе шумовых данных. Наиболее простой из них, это анализ величин стандартных отклонений или дисперсии. Он и расчет центральных моментов третьего и четвертого порядков, известных как коэффициенты асимметрии и эксцесса [23-25], были, например, успешно использованы для анализа электрохимических шумов литиевой батареи [25]. В контексте рассмотрения этих параметров, представляется интересным располагать и самими диаграммами распределения амплитуды шумов, которые эти моменты количественно характеризуют. Считается, что с их помощью можно диагностировать различные типы коррозии [23, 24].

Помимо перечисленных, существуют и более современные альтернативные подходы, например предложенная Б.М. Графовым электрохимическая спектроскопия Чебышева [26], которая использует разложение электрошумового сигнала по полиномам [27, 28], а также фликкер-шумовая спектроскопия, разработанная С.Ф. Тимашевым [29]. Оба этих современных и достаточно комплексных подхода уже были опробованы нами ранее [4, 26–28], поэтому, вероятно, нет большого смысла рассматривать их снова.

Таким образом, целью настоящей работы являлась попытка использовать различные хорошо известные и доступные к повторению методы анализа электрохимических шумов. В качестве объекта исследования нами был выбран водородно-воздушный топливный элемент, во-первых, потому что после изучения имеющейся литературы не возникает никаких сомнений в актуальности исследования электрохимических шумов этого химического источника тока. Во-вторых, эта электрохимическая система уже была достаточно подробно исследована нами ранее [3, 4, 10–12], и тем более представляет интерес для дальнейшего изучения.

В настоящей работе были зарегистрированы электрохимические шумы водородно-воздушного твердополимерного топливного элемента, работающего с постоянной резистивной нагрузкой при различных токах. Это позволяет изучить результаты применения того или иного способа обработки данных не в одной точке, а на широком участке вольт-амперной кривой, т.е. исследовать их эволюцию при изменении рабочего тока. Например, в работе [30] проведено исследование влияния внешних условий на характер шумов топливного элемента посредством статистических методов обработки. Однако, не была исследована эволюция результатов обработки в серии точек вольт-амперной кривой топливного элемента. Также не было выполнено сопоставления со спектрами СПМ и не рассматривались диаграммы распределения.

Необходимо отметить, что безусловно, каждый из рассматриваемых в этой работе подходов в обработке шумов достоин рассмотрения в отдельной монографии или серии научных статей. В рамках одной работы невозможно максимально всесторонне изучить особенности каждого из них. Однако вполне можно провести относительно углубленное сравнение для выявления наиболее перспективных из них, с целью более детальной дальнейшей проработки именно в направлении исследования электрохимических шумов химических источников тока.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В наших предыдущих работах было показано, что шумы топливного элемента под нагрузкой возрастают по мере увеличения рабочего тока. При малых нагрузках регистрируемые шумы оказываются сопоставим по уровню с шумами аппаратуры. Ввиду того, что в отличие от расчета СПМ не все подходы позволяют вычесть или учесть шум аппаратуры в явном виде, в этой работе не были использованы низкотоковые нагрузочные режимы (близкие к напряжению разомкнутой цепи).

Измерения проводили в тестовой ячейке Electrochem с рабочей площадью 1 см<sup>2</sup> при температуре 24°С. Компоненты мембранно-электродного блока были следующие: мембрана Nafion<sup>®</sup> NRE-212 толщиной 50 мкм; катализатор 48% Pt/C с загрузкой платины 0.996 мг/см<sup>2</sup> (Inenergy Co.) при отношении N/C, равном 0.7; газодиффузионный слой H23C8 (Freudenberg & Co.) с толщиной 235 мкм. Толщина каталитического слоя составляла 280 мкм. В качестве топлива использовали чистый водород с потоком 12 л/ч, в качестве окислителя – воздух при скорости потока 80 л/ч. Подачу газов осуществляли при 100%-ной влажности. Увлажнители находились при той же тем-
пературе, что и топливный элемент в термоизолированной камере. Были применены избыточные потоки газов для снижения влияния изменения концентрации кислорода по мере прохождения воздуха через газовые каналы топливного элемента, которое может в значительной степени влиять на режим его работы [1, 2] и привести к дополнительной модуляции шумов [31].

В качестве измерительного устройства использовали специализированный прибор NM-4 (Electrochemical Instruments, Россия) [9]. Стандартный измерительный массив данных включал 300 тыс. точек. Использовали коэффициент усиления 100, соответствующий диапазону входного напряжения прибора ±24 мВ. Измерения выполняли на скорости регистрации данных 500 Гц. В качестве нагрузок использовали постоянные резисторы. Более подробно методика измерения, а также описание аппаратуры изложены в работах [9-12]. Необходимые подробности расчетов описаны в контексте обсуждения результатов. Рабочие точки вольт-амперной кривой, в которых производилось измерение, приведены в табл. 1.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены частотные зависимости СПМ шумов, рассчитанные двумя способами – с помощью преобразования Фурье и через вейвлет-

Таблица 1. Нагрузочные токи и напряжения, при которых регистрировались электрохимические шумы

<i>U</i> , мВ	<i>I</i> , мА	
837	8.37	
771	23.4	
735	73.5	
611	191	
495	495	
272	1007	

преобразование. Во всех случаях использованы одни и те же массивы данных длинной по 300 тыс. точек. В расчете с использованием преобразования Фурье применено разбиение на отрезки длиной по 10000 точек, с последующим усреднением. Выполнено детрендирование этих отрезков полиномом первого порядка аналогично тому, как это было сделано в более ранних работах [11, 12]. При выполнении расчетов по методу вейвлетпреобразований был использован классический вейвлет Морле, хорошо себя зарекомендовавший в тематике электрохимических шумов [15].

Как видно из рис. 1, оба набора спектров имеют очень схожий вид в плане своей частотной зависимости. Однако кривые, полученные путем вейвлет-преобразований, выглядят значительно более гладкими. Фактически, они лишены за-



**Рис. 1.** Спектры СПМ шумов топливного элемента для различных нагрузчных токов (a): *1* – 1007, *2* – 495, *3* – 191, *4* – 73.5, *5* – 23.4, *6* – 8.37 мА. Гладкие спектры, пронумерованные со штрихом получены путем вейвлет-преобразований, зашумленные с пометками без штрихов – через фурье-преобразования. Спектры СПМ, рассчитанные с помощью вейвлет-преобразований, для разных объемов данных при токе 191 мА (б): 7 – 6 тысяч точек; *8* – 30 тыс. точек; *9* – 300 тыс. точек. Для наглядности спектр *8* сдвинут вверх на 2, а спектр *9* на 4 единицы вертикальной оси.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



Рис. 2. Зависимость значений СПМ от величины постоянного тока для различных частот. Расчет через значения среднеквадратичных отклонений: 1 - 0.25; 2 - 2.5 Гц. Расчет с помощью вейвлет-преобразований: 3 - 0.25; 4 - 2.5 Гц.

шумленности, характерной для СПМ-кривых, полученных классическим фурье-преобразованием. При этом оба комплекта спектров имеют практически один и тот же набор небольших искажений и особенностей, выражающихся в мелких резонансах и искривлениях. Фактически, частотная зависимость СПМ, полученная путем вейвлетпреобразований, выглядит, как сильно усредненная зависимость, рассчитанная с помощью фурье-преобразований. Однако, можно заметить и незначительные отличия. Вейвлет-спектры СПМ не имеют некоторых высокодобротных резонансов, например при 100 Гц для частотной зависимости номер 6 на рис. 1. Наиболее вероятно, что этот пик связан с индустриальной наводкой. так как он является очень острым и узким. Для различных явлений в газовой системе характерно присутствие более размытых резонансов [32]. Этот тип микро-особенностей затруднительно выделить с помощью фурье-преобразования, так как при этом они оказываются на уровне дисперсии самого СПМ-спектра. На всех трех зависимостях, полученных с помощью вейвлет-преобразований, при малых рабочих токах (кривые 1, 2, 3 на рис. 1) имеется некоторая зашумленность в области низких частот. Эти особенности не наблюдаются на спектрах фурье-анализа, так как, в силу специфики рассматриваемых типов расчетов СПМ, в них используется более крупный шаг по частоте и подобные эффекты просто невозможно различить. Также, это может быть и особенностью расчета именно через вейвлет-преобразование.

Стоит отметить, что частотные зависимости, полученные путем вейвлет-преобразований более информативны. Однако за это приходится расплачиваться более длительными расчетами. Их вычисление происходит в несколько десятков раз дольше даже после оптимизации наиболее медленных стадий расчета. Также спектры, подобные приведенным на рис. 1, получаются только при очень большом объеме выборки. При меньших объемах они начинают заметно искажаться. Эта ситуация наглядно продемонстрирована на рис. 16 на примере электрохимических шумов для тока 191 мА. Фактически та неопределенность или недостаток данных, который типично проявляется в зашумленности фурье-спектров СПМ, в вейвлет-спектрах выражает себя как искажения кривых. При этом наибольшие искажения оказываются в низкочастотной части спектра, тогда как в случае фурье-анализа, дисперсия достаточно равномерно распределена по всему диапазону частот. Иными словами, для обоих методов расчета необходимо иметь большие выборки данных, чтобы максимально точно описать исследуемую электрохимическую систему. На нынешнем этапе исследований можно сделать вывод о том, что вейвлет-спектры безусловно представляют очень большой интерес для вычисления СПМ, однако наиболее целесообразно их выполнять в качестве финишного этапа обработки данных, когда более быстрый расчет с помощью фурье-преобразований показал корректность рассматриваемых электрошумовых данных и целесообразность их дальнейшей обработки, например моделирования. Также привлекательным выглядит одновременное использование обоих подходов к вычислению частотной зависимости СПМ электрохимических шумов. В этом случае один метод является контролирующим для другого.

Следующим этапом обработки данных был расчет дисперсии или величин стандартных отклонений для каждого рабочего тока. Вычисления велись в двух полосах. Для этого, предварительно была выполнена фильтрация: линейное детрендирование, детрендирование скользящим средним (по 100 точкам для частоты 2.5 Гц и по 1000 точкам для частоты 0.25 Гц), снова линейное детрендирование. Далее выполнялся расчет дисперсии и нормировка ее на значение частоты. Полученные таким образом результаты в единицах СПМ приведены на рис. 2 в форме зависимостей от величины постоянного тока. Также на рис. 2 для сравнения представлены результаты расчета значений СПМ для каждой из частот, полученные методом фурье-преобразования.

Как видно из рис. 2, в целом имеется хорошее совпадение результатов расчетов. Для обоих рассматриваемых частот зависимости от величины постоянного тока имеют схожий вид и близкие



**Рис. 3.** Диаграммы распределения амплитуды шумов для различных рабочих токов: *1* – 1007, *2* – 495, *3* – 191, *4* – 73.5, *5* – 23.4, *6* – 8.37 мА.

значения. В настоящей работе не приводятся более простые зависимости величины дисперсии или стандартного отклонения от значений постоянного тока, так как они были более подробно рассмотрены нами ранее [10]. Также, как видно из рис. 2, совершенно незначительная и в общем очевидная доработка расчетов в смысле нормировки их на рассматриваемую частотную полосу может дать гораздо более информативные значения СПМ-шумов, которые могут быть использованы для построения или проверки спектров, подобным рис. 1. А они в свою очередь уже могут быть подвергнуты дальнейшему моделированию и сопоставлению с данными импеданса [11, 12, 21].

В ходе расчета величин стандартных отклонений достаточно просто может быть построена диаграмма распределения. Она отражает характер поведения исследуемых шумов в плане распределения их амплитуды по отношению к среднему значению. Можно сказать, что она более детально раскрывает то, что скрыто за брутто-значением величины стандартного отклонения. Диаграммы распределения для различных нагрузочных токов приведены на рис. 3.

При уменьшении величины постоянного тока диаграммы распределения сужаются, что является логичным и согласуется с результатами рис. 2. Можно заметить, что практически все они несколько несимметричны, однако по своей форме большинство из диаграмм похоже на кривую нормального распределения. Значительное отклонение от этого поведения наблюдается только для кривой 3. Как видно, она имеет форму с тремя пиками вместо одного. Возможно, это связано с неравновесными эффектами в исследуемой систе-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

ме. Стоит заметить, что предыдущие типы анализов не выявили никаких особенностей в данных, соответствующих постоянному току в 191 мА. На частотных зависимостях 3 и 3 рис. 1 не наблюдается никаких частных особенностей по сравнению с другими спектрами. Также нет никакого выпадения или отклонения от общей зависимости на кривых рис. 2. Хотя можно сказать, что значения при соответствующем постоянном токе 191 мА (третья точка данных справа на всех кривых) кажутся несколько завышенными по сравнению с данными работы [10]. Стоит заметить, что форма диаграммы распределения также сильно зависит от типа предварительной обработки данных.

Диаграммы распределения удобно рассматривать в одном контексте с расчетом центральных моментов третьего и четвертого порядков, именуемых коэффициентами асимметрии и эксцесса. Первый из них характеризует степень отклонения диаграммы распределения по горизонтали, а второй – искажение формы по отношению к кривой нормального распределения. Формулы для их расчетов могут быть легко найдены в литературе [23–25]. В нашей работе мы не использовали нормировку эксцесса на –3. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Перед вычислениями была выполнена фильтрация в рассматриваемых частотных полосах, аналогично расчетам диаграмм распределения рис. 3.

Как видно из рис. 4, оба параметра демонстрируют рост по абсолютному значению при увеличении рабочего тока. Рост асимметрии при максимальном токе связан с наличием достаточно длинного хвоста в области отрицательных откло-



Рис. 4. Зависимость значений эксцесса и асимметрии в различных полосах частот от величины постоянного тока: 1 – эксцесс в полосе 2.5 Гц; 2 – эксцесс в полосе 0.25 Гц; 3 – асимметрия в полосе 2.5 Гц; 4 – асимметрия в полосе 0.25 Гц.

нений от среднего, для диаграммы распределения 1 на рис. 3. Эта область не показана лля лучшего масштабирования основного участка с максимумом диаграммы распределения. Для аномальной диаграммы распределения номер 3 на рис. 3 имеется заметный подъем на зависимости эксцесса от величины постоянного тока, в то время как при других токах кривые 1 и 2 рис. 4 достаточно равномерно увеличивают свои значения с ростом постоянного тока. В целом же, из анализа рис. 4 можно сделать однозначный вывод о том, что при переходе к большим токам в области рабочих напряжений топливного элемента ниже 500 мВ наблюдается изменение характера шумов. Этот вывод хорошо и интересным образом согласуется с поведением амплитуды модельных шумовых генераторов работы [12] по моделированию частотных зависимостей СПМ-шумов. Во всех случаях наблюдается заметный рост рассчитываемого характеристического параметра при переходе в диффузионную область вольт-амперной кривой топливного элемента. Это может говорить об изменении их природы. В целом, можно сделать вывод, что расчет центральных моментов может представлять потенциальный интерес для подтверждения каких-либо наблюдений при выявлении закономерностей в поведении электрохимических шумов.

Конечно, на первый взгляд кажется, что результаты, полученные статистическими подходами, сложно использовать для моделирования и прямого сопоставления с результатами других методов, как это удобно делать в случае спектров СПМ [11, 12, 21]. Однако, результаты использования этих подходов могут дать важную дополнительную информацию. В случае шумов водородно-воздушного топливного элемента ею явилось подтверждение того, что в диффузионной области его вольт-амперной кривой природа превалирующих шумов отличается от шумов кинетической и смешанной области. Это кажется логичным, однако необходимо заметить, что для получения этой же качественной информации спектральным методом СПМ пришлось выполнить очень сложное моделирование и сопоставление с данными стороннего метода импедансометрии. Из неподвергнутых же моделированию спектров СПМ эта информация в явном виде не следует. В то же время, значительно более простые в расчетах и программно-алгоритмической реализации статистические методы продемонстрировали этот результат сразу же после их применения. Выводы о пользе статистических подходов в анализе электрохимических шумов сделаны и в работах [7, 24, 25, 30]. Исходя из всех этих наблюдений можно сделать логичное заключение о том, что каждый из общепринятых подходов обработки шумовых данных может быть успешно применен для анализа электрохимических шумов химических источников тока, если будет применен совместно с другими подходами. В частности для контроля, усиления и подтверждения результатов друг друга.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрохимических шумов водородно-воздушного топливного элемента в серии точек на вольт-амперной кривой с помощью различных математических подходов. Показано, что расчет спектральной плотности мощности шумов, выполненный с помощью вейвлет-преобразований, дает менее зашумленные спектры. При этом по сравнению с традиционным фурье-анализом они более точно описывают различные микрорезонансы, имеющиеся в исследуемой системе. В случае же применения фурьеанализа, они могут оказаться маскированы. В обоих случаях увеличение объема экспериментальных данных повышает качество вычислений.

Произведены расчеты значений спектральной плотности мощности через значения стандартного отклонения в нескольких полосах частот. Продемонстрировано хорошее совпадение с результатами расчета через фурье-преобразование в широком интервале рабочих токов.

Построены диаграммы распределения шумов для нескольких рабочих токов. Рассчитаны значения центральных моментов. Показано, что в большинстве случаев распределение шумов по амплитудам имеет форму, схожую с нормальным распределением. При этом могут иметься незначительные отклонения по симметрии и форме кривой. Они проявляют себя как отклонение значения эксцесса от характерного гауссовскому распределению и нарушения симметрии с увеличением нагрузочного тока топливного элемента.

Несмотря на затруднительность использования результатов статистической обработки для прямого моделирования, они могут дать полезную дополнительную информацию о характере электрохимического шума, которая хорошо согласуется с применением спектральных методов анализа электрохимических шумов на примере их моделирования для водородно-воздушного топливного элемента.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 01201361853.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ORCID ID 0000-0003-1166-9271 Астафьев Е.А.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cruz-Manzo, S., Chen, R., and Rama, P., Study of current distribution and oxygen diffusion in the fuel cell cathode catalyst layer through electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 1702.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.141

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

2. Bao, C. and Bessler, W.G., Two-dimensional modeling of a polymer electrolyte membrane fuel cell with long flow channel. Part II. Physics-based electrochemical impedance analysis, *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, p. 675.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.045

- 3. Астафьев, Е.А., Лысков, Н.В., Герасимова, Е.В. Электрохимические методы исследования катодов топливного элемента с твердым полимерным электролитом. Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 8. С. 93. [Astaf'ev, Е.А., Lyskov, N.V., and Gerasimova, E.V., Research of polymer electrolyte fuel cell cathodes by electrochemical techniques, Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya (in Russian), 2009, no. 8, p. 93.]
- Astafev, E.A., Ukshe, A.E., Manzhos, R.A., Dobrovolsky, Yu.A., Lakeev, S.G., and Timashev, S.F., Flicker noise spectroscopy in the analysis of electrochemical noise of hydrogen-air PEM fuel cell during its degradation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 1742. https://doi.org/10.20964/2017.03.56
- Rubio, M.A., Bethune, K., Urquia, A., and St-Pierre, J., Proton exchange membrane fuel cell failure mode early diagnosis with wavelet analysis of electrochemical noise, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 14991. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.292
- Legros, B., Thivel, P.-X., Bultel, Y., and Nogueira, R.P., First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, p. 1514. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.007
- Martemianov, S., Adiutantov, N., Evdokimov, Yu.K., Madier, L., Maillard, F., and Thomas, A., New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2803. https://doi.org/10.1007/S10008-015-2855-2
- 8. Astafev, E.A., The instrument for electrochemical noise measurement of chemical power sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 2019. https://doi.org/10.1063/1.5079613
- Astafev, E.A. and Ukshe, A.E., *Peculiarities of Hardware for Electrochemical Noise Measurement in Chemical Power Sources, IEEE Instrum. Meas.*, 2019. https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2889232
- Астафьев, Е.А. Измерение электрохимических шумов твердополимерного топливного элемента под нагрузкой. Электрохимия. 2018. Т. 54. № 6. С. 638. [Astaf'ev, E.A., Electrochemical noise measurement of polymer membrane fuel cell under load, Russ. J. Electrochem., 2018, vol. 54, no. 6, p. 554.] https://doi.org/10.7868/S0424857018060154 https://doi.org/doi 10.1134/S1023193518060034
- Astafev, E.A., Ukshe, A.E., Gerasimova, E.V., Dobrovolsky, Yu.A., and Manzhos, R.A., Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 1839. https://doi.org/10.1007/s10008-018-3892-4
- 12. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., and Dobrovolsky, Yu.A., The model of electrochemical noise of a hydrogen-air fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F604. https://doi.org/10.1149/2.0251809jes

- Maizia, R., Dib, A., Thomas, A., and Martemianov, S., Proton exchange membrane fuel cell diagnosis by spectral characterization of the electrochemical noise, *J. Power Sources*, 2017, vol. 342, p. 553. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.053
- 14. Denisov, E., Evdokimov, Yu.K., Martemianov, S., Thomas, A., and Adiutantov, N., Electrochemical noise as a diagnostic tool for PEMFC, *Fuel Cells*, 2017, vol. 17, p. 225.

https://doi.org/10.1002/fuce.201600077

15. Cottis, R.A., Homborg, A.M., and Mol, J.M.C., The relationship between spectral and wavelet techniques for noise analysis, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 202, p. 277.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.148

 Графова, И.Б., Графов, Б.М. Всплески Мейксиера как метод исследования стационарных случайных процессов с дискретным временем. Электрохимия. 2003. Т. 39. № 2. С. 143. [Grafova, I.B. and Grafov, B.M., Meixner wavelet transform: A tool for studying stationary discrete-time stochastic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 130.

https://doi.org/10.1023/A:1022348606667]

- 17. Tyagai, V.A., Faradaic noise of complex electrochemical reactions, *Electrochim. Acta*, 1971, vol. 16, p. 1647. https://doi.org/10.1016/0013-4686(71)85075-2
- Тягай, В.А. Шумы электрохимических систем. Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 3. [Туадаі, V.A., Noise in electrochemical systems, *Elektrokhimiya* (in Russian), 1974, vol. 10, p. 3.].
- 19. Bertocci, U., Huet F., Nogueira, R.P., and Rousseau, P., Drift removal procedures in the analysis of electrochemical noise, *Corrosion*, 2002, vol. 58, p. 337. https://doi.org/10.5006/1.3287684
- Bartlett, M.S., Smoothing periodograms from time-series with continuous spectra, *Nature*, 1948, vol. 161, p. 686.
- Astafev, E.A., Electrochemical noise measurement of a Li/SOCl<sub>2</sub> primary battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2018.

https://doi.org/10.1007/s10008-018-4067-z

- 22. Nyquist, H., Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.*, 1928. vol. 32, p. 110.
- Sanchez-Amaya, J.M., Cottis, R.A., and Botana, F.J., Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms, *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, p. 3280.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.047

 Cottis, R.A., Interpretation of electrochemical noise data, *Corrosion*, 2001, vol. 57, p. 265. https://doi.org/10.5006/1.3290350

 Мартемьянов, С.А., Майяр, Ф., Тома, А., Лагонот, П., Мадье, Л. Шумовая диагностика промышленных литиево-ионных аккумуляторов с использованием моментов высокого порядка. Электрохимия. 2016. Т. 52. № 12. С. 1259. [Martemianov, S., Maillard, F., Thomas, A., Lagonotte, P., and Madier, L., Noise diagnosis of commercial Li-ion batteries using high-order moments, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 12, p. 1122. https://doi.org/ 10.1134/S1023193516120089]

https://doi.org/10.7868/S0424857016120082

- Grafov, B.M., Dobrovolskii, Yu.A., Klyuev, A.L., Ukshe, A.E., Davydov, A.D., and Astaf'ev, E.A., Median Chebyshev spectroscopy of electrochemical noise, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, vol. 21, p. 915. https://doi.org/10.1007/s10008-016-3395-0
- Графов, Б.М., Добровольский, Ю.А., Давыдов, А.Д., Укше, А.Е., Клюев, А.Л., Астафьев, Е.А. Электрохимическая шумовая диагностика: Анализ алгоритма ортогональных разложений. Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 579. [Grafov, B.M., Dobrovol'skii, Yu.A., Davydov, A.D., Ukshe, A.E., Klyuev, A.L., and Astaf'ev, E.A., Electrochemical noise diagnostics: Analysis of algorithm of orthogonal expansions, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 51, p. 503. https://doi.org/10.1134/S1023193515060063] https://doi.org/10.7868/S0424857015060067
- Клюев, А.Л., Давыдов, А.Д., Графов, Б.М., Добровольский, Ю.А., Укше, А.Е., Астафьев, Е.А. Электрохимическая шумовая спектроскопия: Метод вторичного спектра чебышева. Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 1123. [Klyuev, A.L., Davydov, A.D., Grafov, B.M., Dobrovolskii, Yu.A., Ukshe, A.E., and Astaf'ev, E.A., Electrochemical noise spectroscopy: Method of secondary Chebyshev spectrum, Russ. J. Electrochem., vol. 52, p. 1001. https://doi.org/10.1134/S1023193516100062] https://doi.org/10.7868/S0424857016100066
- Timashev, S.F. and Polyakov, Yu.S., Review of Flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluct. Noise Lett.*, 2007, vol. 7, p. R15. https://doi.org/10.1142/S0219477507003829
- Maizia, R., Dib, A., Thomas, A., and Martemianov, S., Statistical short-time analysis of electrochemical noise generated within a proton exchange membrane fuel cell, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 1649. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3848-0
- Niroumand, A.M., Mérida, W., Eikerling, M., and Saif, M., Pressure-voltage oscillations as a diagnostic tool for PEFC cathodes, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 122. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.003
- Astafev, E.A., Frequency Characteristics of Hydrogen-Air Fuel Cell Electrochemical Noise, *Fuel Cells*, 2018, vol. 18, p. 755. https://doi.org/10.1002/fuce.201800102

УДК 620.93+620.91+007.52

# ЗАРЯДНАЯ СТАНЦИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ<sup>1</sup>

© 2020 г. О. Г. Лосев<sup>а, \*</sup>, А. С. Григорьев<sup>а</sup>, Д. А. Мельник<sup>а</sup>, С. А. Григорьев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>НИЦ "Курчатовский институт" пл. академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия \*e-mail: Losev\_OG@nrcki.ru Поступила в редакцию 14.09.2018 г. После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

В статье изложены предварительные результаты работ по созданию зарядной станции для электрического транспорта, основанной на энергетической установке на возобновляемых источниках энергии с использованием топливных элементов в качестве резервного источника электрической и тепловой энергии. Приведены результаты испытаний и проверок выбранных технических решений.

*Ключевые слова*: возобновляемые источники энергии, электрический транспорт, зарядная станция, быстрая зарядка электромобиля, электрохимические топливные элементы, автономная энергетическая установка

DOI: 10.31857/S0424857020020097

# **ВВЕДЕНИЕ**

Системы генерации электроэнергии, использующие возобновляемые источники энергии, и в частности, солнечную и ветровую энергию, могут применяться в различных отраслях хозяйственной деятельности и жизнеобеспечения. Одна из таких отраслей — это инфраструктура транспортных средств. Транспортный сектор вызывает озабоченность, поскольку он вносит значительный вклад в загрязнение воздуха и выбросы парниковых газов [1]. Одной из возможных мер по преодолению этой проблемы является замена автомобилей с двигателем внутреннего сгорания на электромобили. Для обеспечения повсеместного внедрения электрического транспорта необходима соответствующая инфраструктура [2]. Зарядные станции (**3C**) для обеспечения электромобилей должны быть основаны на экологически чистой энергетике, иначе эффект очищения экосистемы от использования электромобилей будет незначительный, из-за того, что для их заряда будет использоваться энергия, добытая от традиционных углеводородных источников. Создание надежных автономных энергетических установок на основе возобновляемых источников энергии поможет внести значительный вклад также и в развитие удаленных регионов, обеспечить их экономическую независимость и энергетическую безопасность за счет значительного сокращения зависимости от подвоза традиционного углеводородного топлива [3].

# КОНЦЕПЦИЯ ЗАРЯДНОЙ СТАНЦИИ

Разрабатываемая энергетическая установка для станций быстрой зарядки электромобилей предназначена большей степенью для районов, в которых отсутствует централизованное снабжение электроэнергией или параметры имеющейся электросети не соответствуют параметрам, необходимым для осуществления принципа быстрого заряда. В этой связи, авторами была предложена автономная энергоустановка на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и топливных элементов (ТЭ). Необходимую для зарядки электромобиля электроэнергию станция накапливает в аккумуляторных батареях (АБ), используя разнообразные первичные источники электроэнергии: солнечные батареи (СБ), ветрогенераторы (ВГ) и топливные элементы (ТЭ). Солнечные батареи и ветрогенераторы являются основными источниками электроэнергии; топливные элементы используются в малосолнечные и безветренные дни. В качестве резервного источника электроэнергии в составе энергетической установки предусмотрен мотор-генератор (МГ) на основе двигателя внутреннего сгорания, который используется только при невозможности работы

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.



Рис. 1. Структура энергетического комплекса на основе ВИЭ и ТЭ. 1-i — модули генерации, основанные на солнечных батареях; 2-j — модули генерации, основанные на ветрогенераторах; 3-k — модули генерации, основанные на электрохимических топливных элементах; 4-f — резервуары с топливом для электрохимических топливных элементов; 5 — общий контроллер заряда и распределения энергии; 6,8, 10-m — модули накопления энергии, основанные на аккумуляторных батареях; 7, 9, 11-n — блоки полезной нагрузки.

основных источников. Штатная работа станции заключается в постепенном накоплении электроэнергии, поступающей от ВИЭ и ТЭ в аккумуляторных батареях с последующей быстрой отдачей значительной электрической мощности, требующейся для быстрой зарядки электротранспорта в момент его прибытия на 3С.

Развитие инфраструктуры, состоящей из станций быстрого заряда электротранспорта, подразумевает создание точек отбора повышенной электрической мошности для зарядки электромобилей. Стоит добавить, что средняя потребляемая электрическая мощность, необходимая для нормальной сетевой автозаправочной станции, составляет 40 кВт, которая в свою очередь распределяется на электроснабжение помещений, кассовых аппаратов, насосных устройств колонок [4, 5], средняя мощность быстрой зарядки электротранспорта составляет 60-100 кВт, а устройства ультрабыстрого заряда требуют 300 кВт. Реализовать быстрый или ультрабыстрый заряд электротранспорта в условиях прямого подключения к маломощной внешней электросети весьма проблематично.

Проблему улучшения качества электроэнергии и уменьшения падения мощности в электросетях решит создание автономных зарядных станций, работающих преимущественно на генерации от возобновляемых источников энергии и системы накопителей, основанных на аккумуляторных батареях. То же самое относится к энергоустановкам, использующим топливные элементы, работающие на водороде, спиртах, сжиженном газе или природном газе. В качестве альтернативы обычным АБ возможно использование резервной системы "электролизер—электрохимический генератор", позволяющей накапливать избыточную энергию в виде водорода и отдавать ее по мере необходимости потребителю. Имея подключение к центральной сети, подобная система может отдавать другим потребителям энергию в момент профицита поступления энергии от возобновляемых источников.

Станиии заряла электрического транспорта. реализующие принцип быстрой зарядки, требуют мощных источников электричества высоких показателей тока и напряжения — порядка 600 В и 100 А, которые необходимо поддерживать в среднем в течение 30 мин. Таким источником в случае использования нестабильной мошности от ВИЭ может быть только аккумуляторная батарея в составе ЗС, в которой энергия предварительно накоплена. Случайный характер генерации от ВИЭ требует применения разных первичных источников (солнечных панелей, ветряной турбины и, как резерва, топливных элементов), возможно, разнесенных в пространстве. Совместная работа источников на нагрузку может быть реализована разными способами, самым простым из которых является применение высоковольтных зарядных устройств для блока АБ.

Из существующих принципов реализации подобных установок, все сводится либо к созданию системы, повышающей параметры тока и напряжения через использования инверторов и повышающих трансформаторов, либо создания единой АБ, для зарядки которой необходим контроллер высокой мощности [6], что ведет к тому, что обслуживанию АБ происходит при высоком напряжении, что усложняет и удорожает операции.

Основываясь на имеющимся опыте создания автономных энергетических установок для локальных потребителей [7], было принято решение о создании зарядной станции с использованием контроллера распределения энергии, который позволяет, используя стандартные МРРТ контроллеры заряда, широко доступные на рынке, проводить заряд АБ и затем, коммутируя необходимое количество накопителей в последовательную цепь, подавать на зарядный блок электрического транспорта электроэнергию с необходимыми параметрами [8].

Количество аккумуляторных батарей, соединяемых последовательно в каждом из модулей накопления энергии (рис. 1), определяется величиной напряжения, необходимого для электропитания каждого из блоков полезной нагрузки. Модуль генерации (рис. 2), основанный на СБ, подключен к MPPT контроллеру зарядного тока. Контроллер настроен на номинальное напряже-

ние АБ 48 В и отдает максимально возможный ток, полностью используя выработанную солнечной батареей мощность. Модуль генерации, основанный на ВГ, также подключен к своему МРРТ контроллеру, который настроен так же, как контроллер солнечных батарей, на отдачу максимально возможного тока при напряжении 48 В. Модуль генерации, основанный на ТЭ, – стандартное устройство, вырабатывающее электроэнергию с помощью каталитической реакции сжигания водорода (метилового спирта, природного газа, пропан–бутана) и отдающее зарядный ток при напряжении 48 В. Мотор-генератор используется как резервное устройство при недостатке энергии солнца и ветра и невозможности работы топливного элемента. Выходное напряжение мотор-генератора также 48 В. Несмотря на декларируемый статус резервного устройства, в случае необходимости ускоренного заряда накопительной аккумуляторной батареи мотор-генератор может быть запущен вместе со всеми остальными источниками зарядного тока.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры действующей экспериментальной модели (рис. 2):

 максимальная электрическая мощность, реализуемая в течение 0.5 ч: 24 кВт;

 максимальный ток полезной нагрузки: постоянный, 50 А;

– выходное напряжение постоянного тока: до 672–480 В.

Работа зарядной станции разделена преимущественно на три режима:

1. Режим заряда накопителей электроэнергии.

2. Режим разряда накопителей электроэнергии.

3. Спящий режим.

Режим заряда определяется тем, что контроллером распределения энергии осуществляется коммутация накопителей энергии, основанных на аккумуляторных батареях в параллельную цепь. Показатель напряжения системы в таком режиме равен показателю напряжения одного накопителя электроэнергии. В таком положении электроэнергия, идущая от источников, поступает на накопители электроэнергии, при этом соблюдается условие, при котором энергия с источника электроэнергии может попадать на любой из накопителей электроэнергии, но без перетекания электроэнергии с одного накопителя на другой.

Режим разряда определяется тем, что контроллером распределения энергии производится последовательное соединение накопителей электроэнергии. Показатель напряжения будет равняться сумме напряжений всех накопителей электроэнергии основанных на аккумуляторных





**Рис. 2.** Действующая экспериментальная модель энергетического комплекса.

батареях. В таком виде энергия подается на зарядный блок, который уже и заряжает электрический транспорт.

Спящий режим определяется условием, когда накопители энергии, основанные на аккумуляторных батареях, полностью заряжены, а также полон резервуар с водородом. В таком случае контро́ллер распределения энергии отключает от источников энергии все накопители и направляет избыточную энергию с необходимыми параметрами в центральную сеть.

Для проверки правильности принятых технических решений был проведен натурный эксперимент, при котором использовались имитаторы источников энергии и нагрузка. На рис. 3 приведены графики разряда накопителей энергии. На графиках показано как меняется напряжение и разрядный ток на каждой из 12 групп АБ. Результаты испытаний показали работоспособность системы.

На рис. 4 можно проследить принцип работы разработанного контроллера распределения энергии [8], который позволяет уровнять заряды массива аккумуляторных батарей, состоящего из 12 групп, номинальным напряжением 48 В, при этом избежав перетекание энергии от одного на-копителя на другой.

На графиках, изображенных на рис. 4 видно, что на момент заряда группы аккумуляторов подошли в различных состояниях. В результате работы контроллера распределения энергии больший ток направляется на ту ветку АБ, которая на момент начала заряда имеет наименьшее напряжение (рис. 4). Также на графиках видно, как по мере заряда напряжение на всех ветках, а также ток заряда стабилизируются и приобретают наиболее однообразный вид.

На рис. 5 отображены параметры АБ энергоустановки при заряде электромобиля Mitsubishi i-MIEV. С использованием схемы, описанной в



**Рис. 3.** Показатели напряжения и тока разряда во время проверочных испытаний: *1* – ток разряда на каждой из 12 групп АБ, *2* – напряжение на каждой из 12 групп АБ, *3* – напряжение последовательно соединенных 12 групп АБ, *4* – ток разряда последовательно соединенных 12 групп АБ.



Рис. 4. Показатели напряжения и тока 12 групп АБ во время заряда.

[8], массив аккумуляторных батарей, состоящий из 12 групп с номинальным напряжением 48 В каждая, находящийся в специально оборудованном контейнере (рис. 6), с помощью автоматической системы коммутации контроллера распределения энергии был коммутирован в последовательную цепь. Учитывая, что напряжение одной заряженной группы составляет 56 В, напряжение последовательной цепи составило около 672 В, что попадает под требования зарядных блоков, реализующих принцип быстрой зарядки. На графиках отображено напряжение массива АБ энергоустановки и ток разряда массива АБ. Емкость аккумуляторных батарей Mitsubishi i-MIEV составляет 16 кВт ч. При этом во время заряда, который длился в среднем около 10 мин, было отдано около 6 кВт ч энергии. С учетом того, что на момент заряда электромобиль находился не в



**Рис. 5.** Показатели параметров тока, напряжения и передаваемой силовому зарядному блоку энергоустановкой мощности при заряде электромобиля Mitsubishi i-MIEV: *1* – напряжение массива АБ энергетической установки, *2* – разрядный ток массива АБ, *3* – мощность, передаваемая электромобилю через силовой зарядный блок "Фора".

полностью разряженном состоянии, емкость АБ электромобиля в результате быстрого заряда по протоколу "CHAdeMO" достигла 80%, после чего электромобиль автоматически отключился от зарядной станции. В результате испытаний энергоустановка полностью подтвердила свою работоспособность.

"СНАdeMO" — это стандарт быстрой зарядки батареи электротранспорта постоянным током через специальный разъем. Аббревиатура расшифровывается с французского как "charge de move", что на русский можно перевести как "зарядись для движения".

# Использование топливных элементов в качестве резервных источников электрической и тепловой энергии в зарядной станции

Российские климатические условия (изменение наружной температуры от +50 до  $-50^{\circ}$ С, снежный покров, невысокий уровень солнечной радиации и ее отсутствие в период полярной ночи, стохастический характер поступающей ветровой энергии) заставляют уделить особое внимание моделированию всех физических процессов, происходящих в 3С-электрохимию, электротехнику, тепло- и массообмен [7].

Исходными данными для тепловых расчетов является пространственное и временное распределение энерговыделения (рис. 7) в элементах зарядной станции при различных начальных условиях, параметрах АБ, режимах работы и парамет-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

рах нагрузки, изменениях мощности солнечных панелей, ветрогенераторов и т.д., для чего необходима соответствующая модель электрических процессов, описывающая временной ход токов и напряжений в элементах энергоустановки и отражающая реальную структуру и параметры системы с достаточной степенью детализации.

В качестве резервного источника электрической и тепловой энергии для испытаний в составе энергоустановки было взято коммерчески доступное серийное устройство EFOY Pro 12000 Duo



Рис. 6. Процесс заряда электромобиля Mitsubishi i-MIEV.



Рис. 7. Блок-схема модели теплофизических процессов.



**Рис. 8.** Начальные испытания работы метанольного топливного элемента в составе энергоустановки в качестве резервного источника энергии: *1* – ток нагрузки, *2* – ток генерации топливного элемента, *3* – напряжение АБ, *4* – ток потребления топливного элемента.

(Германия), уровень электрической мощности которого составляет 500 Вт в одном модуле. Электроэнергия вырабатывается в результате реакции прямого окисления метилового спирта:

Анод: 
$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6e + 6H^+$$
.

Катод: 
$$1.5O_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow 3H_2O_2$$

С целью увеличения выдаваемой потребителю электрической мощности такие устройства мож-

но объединять в энергогенерирующие кластеры по 5 устройств в каждом из них.

На рис. 8 показана работа топливного элемента, его включение, выход на номинал, а также взаимодействие с нагрузкой.

В широком диапазоне мощностей коэффициент полезного действия (КПД) ТЭ превосходит КПД генерирующих мощностей, основанных на иных принципах преобразования химической



Рис. 9. Зависимость электрического КПД от электрической мощности наиболее распространенных генераторов электрической энергии, рассматриваемых в качестве резервных: ■ – дизельные генераторы, ○ – топливные элементы (в качестве топлива водород, метанол, природный газ, пропан–бутан, ▲ – бензиновые генераторы, □ – газотурбинные установки, ● – радиоизотопные термоэлектрогенераторы.

энергии, в том числе и на двигателях внутреннего сгорания (рис. 9), что является очевидным преимуществом топливных элементов. Тем не менее, часть химической энергии, запасенной в топливе для ТЭ, переходит в тепло, которое, можно использовать для отопления блок-контейнеров с аккумуляторными батареями и соответствующей электротехнической аппаратурой в холодное время года.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что имеюшаяся на данный момент элементная база отечественного производства позволяет создавать полноценные автономные энергетические установки, которые позволят создавать точки отбора высокой мощности, но существует необходимость в создании и выводе на коммерческую доступность надежных и экономичных отечественных топливных элементов, использующих помимо водорода и другие типы энергоносителей. Разработка и внедрение отечественных высокоэффективных энергоустановок на основе солнечных панелей, ветрогенераторов и топливных элементов, предназначенных для пунктов зарядки электрических транспортных средств в многочисленных удаленных регионах России, где есть проблемы с подключением к мошным централизованным сетям электроснабжения, несомненно обладает научно-технологической новизной и практической значимостью, поскольку очевидно будет способствовать обеспечению связанности обширной территории Российской Федерации.

Гарантированное обеспечение доступной электроэнергией за счет развития распределенной генерации, в том числе на основе возобновляемых источников энергии, в первую очередь в

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

удаленных и изолированных энергорайонах, является одним из пунктов Указа Президента РФ № 204 от 7 мая 2018 г.

# ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения о представлении субсидии № 14.604.21.0164 от 26.09.2017 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0164).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nienhueser, Ian Andrew and Qiu, Yueming, Economic and environmental impacts of providing renewable energy for electric vehicle charging—A choice experiment study, *Appl. Energy, Acta,* 2016, vol.180, p. 256. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.121
- 2. Лосев, О.Г., Марусева, И.В., Пушкарев, А.С., Григорьев, С.А., Григорьев, А.С. Заправочная станция на возобновляемых источниках энергии для водородного и электрического транспорта. *Транспорт на альтернативном топливе*. 2013. № 3(33). С. 15. [Losev, O.G., Maruseva, I.V., Pushkarev, A.S, Grigor'ev, S.A., and Grigor'ev, A.S., Fueling station based on renewable energy sources for hydrogen and electric vehicles, *Alternative Fuel Transport' intern. sci. and technol. journal*, 2013, no. 3(33), p. 15.]
- 3. Bout, Anatole, Off-grid renewable energy in remote Arctic areas: Analysis of the Russian Far East, *Renewable and sustainable energy rev.*, 2016, vol. 59, p. 1029.
- 4. Глушкова, Д.В., Ермоленко, Б.В. Гибридные системы электро- и теплоснабжения автономных автозаправочных станций. *Успехи в химии и химиче*-

*ской технологии.* 2017. Т. XXXI. № 9. С. 71. [Glushkova, D.V. and Ermolenko, B.V., Electrical and heat supply hybrid systems of autonomous auto filling stations, *J. Advances in Chem. and Chem. Technol.*, 2017, vol. XXXI, no. 9, p. 71.]

- 5. Русанов, А.А. Электроснабжение автозаправочной станции, Выпускная квалификационная работа бакалавра, Электрооборудование и электрохозяйство предприятий, организаций и учреждений, идентификационный код ВКР: 830. [Rusanov, A.A., Power supply for gas stations. Electrical equipment and electrical equipment of enterprises, organizations and institutions. WRC id. 830.]
- 6. Киселева, С.В., Попель, О.С., Тарасенко, А.Б., Титов, В.Ф. Оценка технико-экономических параметров зарядного терминала для электротранспорта на основе солнечной генерации. Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 11. Т. 133. [Kiseleva, S.V. Popel, O.S., Tarasenko, A.B., Titov, V.F., Tkacheva, T.S., and Usanov, A.B., Evaluation of tech-

nical and economic parameters of charging terminal for electric vehicles based on solar power, *Intern. Sci. Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2013, vol. 133, p. 16.]

- Grigoriev, A.S., Skorlygin, V.V., Grigoriev, S.A., Melnik, D.A., and Filimonov, M.N., A Hybrid Power Plant Based on Renewables and Electrochemical Energy Storage and Generation Systems for Decentralized Electricity Supply of the Northern Territories, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, vol.13, p. 1822. https://doi.org/10.20964/2018.02.54
- Григорьев, А.С., Григорьев, С.А., Мельник, Д.А., Филимонов, М.Н., Лосев, О.Г., Печак, В.В. Контроллер распределения электроэнергии автономной энергетической установки. Пат. 179979 (Россия) 2017. [Grigoryev, A.S., Grigoryev, S.A., Melnik, D.A., Filimonov, M.N., Losev, O.G., and Pechak, V.V., Electricity distribution controller of an autonomous power plant, Patent 179979 (Russia), 2017.]

УДК 544.473-039.63+62-622+661.961.1+661.8...39

# ВОДОРОД ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ И ГИДРОТЕРМОЛИЗ АММИНБОРАНА<sup>1</sup>

© 2020 г. А. М. Горлова<sup>*a*, *b*, \*, О. В. Комова<sup>*a*, \*\*</sup>, О. В. Нецкина<sup>*a*, *b*</sup>, О. А. Булавченко<sup>*a*, *b*</sup>, И. Л. Липатникова<sup>*a*</sup>, В. И. Симагина<sup>*a*</sup></sup>

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН просп. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия <sup>b</sup>Новосибирский государственный университет ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия \*e-mail: gorlova@catalysis.ru \*\*e-mail: komova@catalysis.ru Поступила в редакцию 30.08.2018 г. После доработки 14.02.2019 г. Принята к публикации 04.07.2019 г.

В работе рассмотрены системы хранения и генерации  $H_2$  на основе амминборана (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>). Представлены данные по кинетике выделения  $H_2$  в ходе каталитического гидролиза и гидротермолиза NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> с участием CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Методом рентгенофазового анализа изучены продукты восстановления этих оксидов в реакционной среде. Показано, что каталитический гидротермолиз NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> в присутствии CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может быть заявлен как высокопродуктивный способ получения водорода для топливных элементов при температуре внешнего нагрева 90°C.

*Ключевые слова*: амминборан, водород, гидротермолиз, гидролиз, катализатор **DOI:** 10.31857/S0424857020020048

## введение

Известно, что проблема отсутствия компактной и безопасной системы хранения водорода (**СХВ**) – одно из главных препятствий для массового использования топливных элементов. Одним из важнейших показателей, определяющих массогабаритные характеристики СХВ, является гравиметрическая емкость системы по водороду (**ГЕС H**<sub>2</sub>). Она определяется как отношение массы выделившегося водорода к общей массе всей системы. Увеличение этого показателя – одна из основных задач в сфере разработки СХВ.

На сегодняшний день амминборан ( $NH_3BH_3$ , **АБ**) является одной из наиболее перспективных СХВ [1, 2]. Этот твердый стабильный на воздухе гидрид содержит 19.6 мас. %  $H_2$ .

Существуют различные способы выделения  $H_2$ из  $NH_3BH_3$ , среди которых гидротермолиз (**ГТ**) отличается наибольшей эффективностью. В ходе этого процесса сначала протекает высокоэкзотермичный гидролиз части АБ (1), а затем оставшийся гидрид расходуется по маршруту термолиза (2) [3]:

$$\mathrm{NH}_{3}\mathrm{BH}_{3} + 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{NH}_{3(\mathrm{aq})} + \mathrm{H}_{3}\mathrm{BO}_{3(\mathrm{aq})} + 3\mathrm{H}_{2}, (1)$$

$$xNH_3BH_3 \rightarrow [NH_2BH_2]_x + xH_2.$$
(2)

В отсутствие катализатора при микродозировании воды (H<sub>2</sub>O/AБ = 2 в молях) и температуре нагрева реактора 90°С ГЕС H<sub>2</sub> составляет 6.2 мас. %, средняя скорость генерации H<sub>2</sub> с 1 г композиции (W) – 28 мл мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>. Нами было показано, что добавление к твердому АБ растворов CoCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> вместо воды позволяет достичь более высоких показателей (ГЕС H<sub>2</sub> = 7.6 мас. % H<sub>2</sub>, W = 39 мл мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>) при 85°С [4]. Такой эффект достигается за счет формирования активной нанодисперсной фазы катализатора из хлоридов непосредственно в реакционной среде благодаря восстановительной способности АБ.

В данной работе представлены результаты другого варианта каталитического ГТ АБ, в котором происходит дозирование воды на твердую композицию АБ с 10 мас. % оксида (CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), для сравнения также рассматриваются данные по каталитическому гидролизу АБ. Изучены состав

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Суздаль, 2018.

Соединение	Источник	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ТУ 6-09-1418—78	7	100% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>100 нм)
CuO	CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub> (ГОСТ 8927–79) прокален при 300°С 4 ч	40	100% СиО (10 нм)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Горение глицин-нитратного предше- ственника при мольных отношениях Gly/NO <sub>3</sub> = $0.63$ и Gly/NH <sub>3</sub> = 1, аналогично [5]	4	80% CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> куб. (58 нм) 2% Cu 3% Cu <sub>2</sub> O 6% CuO 9% CuFeO <sub>2</sub>
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	ГОСТ 4167—74	—	—
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	ГОСТ 4147—74	_	_

Таблица 1. Характеристики соединений Си и Fe, используемых в работе

образующейся активной фазы катализатора и влияние скоростей отдельных стадий ГТ АБ на температурный профиль реакционной зоны.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Реактивы

 $NH_3BH_3$  (96%) был приготовлен и охарактеризован ранее [4]. Согласно рентгенофазовому анализу (**РФА**), средний размер области когерентного рассеивания (**ОКР**) составил 70 нм. Характеристики используемых соединений Си и Fe представлены в табл. 1.

# Методика проведения экспериментов и оборудование

Методика проведения гидротермолиза АБ подробно описана в [3, 4]. В отличие от хлоридов металлов, которые вводили в АБ в виде раствора, оксиды в твердом виде смешивали с гидридом и загружали в стеклянный реактор (V = 32 мл), далее микропипеткой капали воду (53 мкл), реактор



**Рис. 1.** Влияние природы оксида на выделение  $H_2$  в ходе гидролиза  $NH_3BH_3$ .

герметизировали и опускали в разогретую масляную баню. В ходе эксперимента измеряли температуру внутри реакционного слоя и количество выделяющегося  $H_2$ , который через холодильник и ловушку, заполненную 5%-ным раствором CuSO<sub>4</sub>, поступал в газовую бюретку (V = 100 мл). Объем  $H_2$  приводили к нормальным условиям, учитывая комнатную температуру и атмосферное давление. Во всех экспериментах температура бани составила 90°С, мольное соотношение  $H_2O/AE - 2$ , масса оксида – 10 мас. % от массы композиции AE + оксид (масса AE - 46 мг). Количество молей металлов, вводимых в AE, в случае CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и раствора CuCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub> было одинаковым.

Реакцию гидролиза АБ проводили при температуре 60°С в реакторе при перемешивании (750 об/мин). Сначала в реакторе нагревали 10 мл дистиллированной воды до 60°С, затем последовательно и быстро добавляли навеску АБ (38 мг), порошка катализатора (11.7 мг), реактор герметизировали и проводили измерения H<sub>2</sub> как указано выше.

РФА образцов оксидов металлов и продуктов гидротермолиза АБ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием монохроматизированного  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Для количественного фазового анализа образца  $CuFe_2O_4$  использовали метод Ритвельда. Для идентификации фаз использовали картотеку PDF.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые выделения  $H_2$  для гидролиза AБ в присутствии различных оксидов. Напомним, что этот процесс составляет стадию (1) ГТ AБ. Видно, что активность увеличивается в ряду:  $Fe_2O_3 \ll CuO <$  $< CuFe_2O_4$ , что согласуется со стандартными величинами восстановительного потенциала ( $E^0$ ) для  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .



**Рис. 2.** Выделение H<sub>2</sub> в ходе ГТ АБ в присутствии различных соединений.

Принимая во внимание то, что в случае СuO в реакционной среде реализуется мольное соотношение AБ/Cu = 8.4, а для CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – AБ/Cu = 25.1, AБ/Fe = 12.4, AБ/(Cu + Fe) = 8.4, можно предположить, что железо в CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> восстанавливается и вносит вклад в активность. Известно, что медь, входящая в структуру соединения, восстанавливается в первую очередь, и образующийся на ее поверхности гидридный атом (Cu–H) способствует восстановлению катионов металлов с более низкими значениями  $E^0$  [6]. Расчеты показывают, что в случае использования активного CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в реакции гидролиза АБ достигаются следующие значения: выход (Y) H<sub>2</sub> – 95 ± 1%, ГЕС H<sub>2</sub> – 0.070 ± ± 0.001 мас. %, W – 0.79 ± 0.04 мл мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>.

Результаты по ГТ АБ в присутствии исследуемых оксидов (рис. 2) соотносятся с данными по гидролизу АБ (рис. 1). Видно, что значение Wрастет в ряду: без катализатора  $\approx$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\ll$  CuO  $\approx$  $\approx$  CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Интересно, что проведение ГТ АБ в присутствии раствора CuCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub> (1 : 2 в молях) способствует лишь небольшому росту скорости первой стадии ГТ АБ (1) по сравнению с некаталитическим процессом (рис. 2). Таким образом, природа предшественника определяет скорость его восстановления в реакционной среде и свойства образующейся активной фазы.

Данные РФА твердых продуктов гидротермолиза АБ показали, что в реакционной среде активные оксиды (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuO) восстанавливаются с формированием нанодисперсных фаз: CuO до Cu<sup>0</sup> (16 нм), CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> до Cu<sup>0</sup> (40 нм) и Fe<sup>0</sup> (4 нм). В последнем случае возможно образование и аморфной фазы Fe<sub>x</sub>B. С другой стороны, неспособность к восстановлению Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> объясняет его малое влияние на кинетику ГТ АБ.

Установлено [3], что особенностью протекания некаталитического ГТ АБ является наличие



**Рис. 3.** Температура реакционной зоны в ходе ГТ АБ для экспериментов, представленных на рис. 2.

одного интенсивного саморазогрева реакционной зоны при переходе стадии (1) в (2) в момент увеличения скорости реакции (рис. 3). Рост скорости стадии (1) в присутствии катализаторов [4] приводит к сильному разогреву реакционного слоя на этом этапе и эффективному протеканию последующей стадии (2). Два резких скачка температуры наблюдались и при проведении ГТ АБ в присутствии CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 3). В присутствии CuO температурный профиль (рис. 3) и кинетика выделения H<sub>2</sub> (рис. 2) отличаются: процесс идет в одну стадию, сопровождается одним интенсивным саморазогревом реакционного слоя и останавливается на более низком значении выхода  $H_2$ , чем в случае CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Это может быть связано с различными концентрацией и дисперсностью образующейся в реакционной среде фазы Cu<sup>0</sup>, а также с формированием восстановленного Fe в продуктах ГТ АБ с  $CuFe_2O_4$ . Полагаем, что железо катализирует протекание стадии (2), что согласуется с результатами [7].

Таким образом, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является наиболее эффективным предшественником каталитически активной фазы и в процессе гидролиза, и в ГТ АБ. Несмотря на то, что в случае ГТ АБ достигается более низкое значение выхода ( $Y = 85 \pm 5\%$ ), из-за малого содержания воды показатели ГЕС  $H_2 = 7.3 \pm \pm 0.4$  мас. % и  $W = 76 \pm 2$  мл  $H_2$  мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup> во многом превышают результаты, достигнутые при гидролизе АБ.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены водородгенерирующие системы для топливных элементов на основе  $NH_3BH_3$  и оксидов переходных металлов (CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Показано, что проведение процесса каталитического ГТ АБ обеспечивает высокие показатели количества и скорости выделяющегося  $H_2$ , нор-

мированные на 1 г гидридсодержащей композиции. Установлено, что высокая активность  $CuFe_2O_4$  в процессе ГТ АБ связана с его восстановлением в реакционной среде с формированием каталитически активных наночастиц не только меди, но и железа.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Кайля Н.Л. за приготовление NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710089-7).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Zohuri, B., Hybrid Energy Systems: Driving Reliable Renewable Sources of Energy Storage, Springer Intern. Publ., 2018, p. 135.

- 2. Demirci, U.B., Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, 15, p. 9978.
- 3. Komova, O.V., Kayl, N.L., Odegova, G.V., Netskina, O.V., and Simagina, V.I., Destabilization of NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> by water during hydrothermolysis as a key factor in the high hydrogen evolution rates, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, 39, p. 17484.
- 4. Gorlova, A.M., Kayl, N.L., Komova, O.V., Netskina, O.V., Ozerova, A.M., Odegova, G.V., Bulavchenko, O.A., Ishchenko, A.V., and Simagina, V.I., Fast hydrogen generation from solid NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> under moderate heating and supplying a limited quantity of CoCl<sub>2</sub> or NiCl<sub>2</sub> solution, *Renew. Energy*, 2018, vol. 121, p. 722.
- Komova, O.V., Simagina, V.I., Mukha, S.A., Netskina, O.V., Odegova, G.V., Bulavchenko, O.A., Ishchenko, A.V., and Pochtar, A.A., A modified glycine-nitrate combustion method for one-step synthesis of LaFeO<sub>3</sub>, *Adv. Powder Technol.*, 2016, vol. 27, p. 496.
- 6. Jiang, H., Akita, T., and Xu, Q., A one-pot protocol for synthesis of non-noble metal-based core-shell nanoparticles under ambient conditions: toward highly active and cost-effective catalysts for hydrolytic dehydrogenation of NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, *Chem. Commun.*, 2011, vol. 11001, p. 10999.
- He, T., Wang, J., Wu, G., Kim, H., Proffen, T., Wu, A., Li, W., Liu, T., and Xiong, Z., Growth of crystalline polyaminoborane through catalytic dehydrogenation of ammonia borane on FeB nanoalloy, *Chem. – A Eur. J.*, 2010, vol. 16, p. 12814.

# СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЛЮМИНОФОРА YAG:RE (Ce, Sm И Gd) МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

© 2020 г. Мойтаба Хоссейнифард<sup>а,</sup> \*, Хасан Голдуз<sup>b</sup>, Алиреза Бадией<sup>b</sup>, Камран Ахмади<sup>a</sup>

<sup>а</sup>Отдел исследований полупроводников, Центр исследований материалов и энергии, п. я. 14155-4777, Тегеран, Иран <sup>b</sup>Школа химии, Научный колледж, Тегеранский университет, Тегеран, Иран

> \*e-mail: m.hosseini@merc.ac.ir Поступила в редакцию 13.11.2018 г. После доработки 17.05.2019 г. Принята к публикации 04.07.2019 г.

Люминофоры YAG:RE (RE: Ce, Sm и Gd) синтезировали с помощью нового метода, основанного на катодном электроосаждении смеси катионов иттрия, алюминия и некоторых редкоземельных элементов с последующей термообработкой полученных прекурсоров гидроксида. Конечные продукты идентифицировали методами РДА, РФЭС, ИКПФ, ЭДРС и СЭМ и исследовали их фотолюминесцентные свойства. Полученные результаты показали, что метод катодного электроосаждения является подходящим и универсальным подходом для получения люминофоров YAG:RE с различными спектрами излучения в видимом диапазоне.

*Ключевые слова*: YAG, люминофоры, катодное электроосаждение, фотолюминесценция **DOI**: 10.31857/S0424857020010053

## введение

Иттрий-алюминиевый гранат Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) рассматривается многими исследователями как важный функциональный материал [1–3], и было предпринято много усилий для получения новых композитов ҮАС с новыми свойствами. Люминофоры YAG с настраиваемыми люминесцентными свойствами представляют собой одно из наиболее интересных соединений YAG, которые привлекли внимание исследователей по всему миру благодаря их потенциальному применению в различных областях, таких как твердотельные материалы, вакуумные флуоресцентные лампы, дисплеи с полевой эмиссией и т.д. [4, 5]. В настоящее время различные люминофоры YAG с различными длинами волн излучения и особыми свойствами люминесценции были разработаны путем легирования нескольких редкоземельных элементов, таких как Ce, Tb, Dy, Eu и Pr в иттриевой позиции YAG, и изучены их свойства и области применения [4–9]. Для получения люминофоров YAG: RE были использованы различные традиционные твердотельные реакции и методы, включая золь-гель [4], совместное осаждение [10, 11], микроволновое облучение [12, 13], распылительный пиролиз [14] и сольватермический метод [15]. Среди возможных способов катодное электроосаждение может быть использовано в качестве нового, недорогого и высоко гибкого спосо-

ба получения соединений YAG, таких как YAG:RE. Основным преимуществом катодного электроосаждения является его способность эффективно контролировать структуру и морфологию продуктов путем управления основной электрогенерацией [2, 16-18], что делает его подходящим подходом для преодоления некоторых трудностей, возникающих при получении соединений ҮАС посредством обычных методов синтеза. В этой статье мы сообщили о получении нанолюминофоров YAG:Ce<sup>3+</sup>, YAG:Gd<sup>3+</sup> и YAG:Sm<sup>3+</sup> методом катодного электроосаждения и исследовали их флуоресцентные свойства. Насколько нам известно, синтез люминофора YAG: RE методом катодного электроосаждения является новым подходом, и в литературе отсутствуют сообщения по этому вопросу.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Химические реагенты

В качестве сырья использовали гексагидрат хлорида иттрия (YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O), безводный хлорид алюминия (AlCl<sub>3</sub>), гептагидрат хлорида церия (CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O), гексагидрат хлорида гадолиния (GdCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) и гексагидрат хлорида самария (SmCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) от компании Aldrich без дальней-шей очистки.



Рис. 1. Электрохимическая ячейка.

# Получение образцов

Катодное электроосаждение для получения YAG:RE проводили в электрохимической ячейке, включающей источник питания постоянного тока (GW-INSTEK) и катодную стальную подложку (316 л,  $100 \times 50 \times 0.5$  мм), центрированную между двумя параллельными графитовыми анодами (рис. 1). Гальваностатическое травление стальных электродов проводили перед каждым осаждением с использованием теплого раствора (70°C) 50 об. % фосфорной кислоты, 25 об. % серной кислоты и деионизированной воды, а также плотность тока 20 А в течение 5 мин [2].

Водный раствор (3 - x) 0.005 М YCl<sub>3</sub>, (x) RE  $(RE: CeCl_3, GdCl_3 \bowtie SmCl_3) (x = 0.01), 0.0083 M AlCl_3$ получали путем растворения соответствующего количества солей  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $AlCl_3 u RE \cdot nH_2O$  в водно-этанольном растворе 1:3 для достижения мольного соотношения  $Y^{3+}$ :  $Al^{3+}$ :  $RE^{3+}=3-x:5:x$ (x = 0.01), а затем этот раствор использовали в качестве электролита в ванне для электролитического осаждения. Эксперименты по осаждению проводили в течение 2 ч при постоянной плотности тока 1 мA см<sup>-2</sup> и температуре 25°С. Осадок отделяли скребком от стального электрода и сушили при комнатной температуре в течение 5 ч. Масса полученного осаждения составляла 0.154 г. Образец гидроксида подвергали дальнейшему термическому превращению в оксидный продукт при 1100°C на воздухе в течение 4 ч.

### Исследование образцов

Кристаллическую структуру полученных образцов исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа (РДА), используя дифрактометр Phillips PW-1800 с источником излучения Cu $K_{\alpha}$  в диапазоне значений 20 в диапазоне от 10° до 70° со скоростью сканирования 5°/мин. Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был выполнен на приборе Surface Science Instrument Bestec. Инфракрасный спектр Фурье-преобразования (ИКПФ) образца регистрировали на приборе RAYLEIGH WQF-510A. Спектры флуоресценции регистрировали на приборе Agilent G980A. Морфологию приготовленных порошков YAG изучали на сканирующем электронном микроскопе (модель TESCAN Vega).

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Образование осадков

Восстановление воды с образованием гидроксид-ионов [уравнение (3-1) и уравнение (3-2)] играет основную роль в электрогенерации во время процесса осаждения (-0.98 В относительно Ag/AgCl) [2]. Такие катионы, как Al<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> и RE<sup>3+</sup> (Ce, Gd и Sm), могут реагировать с образующимися гидроксид-ионами [уравнения (3-3)–(3-5)], что приводит к образованию и осаждению гидроксидного геля на поверхности катода (рис. 2).



Рис. 2. Схема образования осадка при катодном осаждении гидроксида.



Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма (а) YAG и (б) YAG:RE.

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^ E^0 = +0.26 \text{ V vs. Ag/AgCl},$$
 (3-1)

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-, \qquad E^0 = -1.08 \text{ V vs. Ag/AgCl},$$
 (3-2)

$$Al^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq) + yH_2O \rightarrow Al(OH)_3 \cdot yH_2O,$$
 (3-3)

$$(3-x)Y^{3+}(aq) + xRE + 3OH^{-}(aq) + yH_2O \rightarrow (3-x)Y \cdot xRE(OH)_3 \cdot yH_2O.$$
(3-4)

$$\operatorname{Al}(\operatorname{OH})_{3} \cdot y \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + (3-x)Y \cdot x \operatorname{RE}(\operatorname{OH})_{3} \cdot y \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \to \operatorname{Al}(\operatorname{OH})_{3} \cdot (3-x)Y \cdot x \operatorname{RE}(\operatorname{OH})_{3} + y \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}.$$
(3-5)

#### Структурные и морфологические исследования

Рентгеновские дифрактограммы полученных материалов изображены на рис. 3. Как видно на рис. 16, все отражения, относящиеся к YAG, легированному RE (RE: Ce, Sm и Gd), соответствуют чистому YAG (рис. 3а) с кубической кристаллической структурой [карта JCPDS № 033-0040]. Отсутствие отражений, связанных с легированными металлами, может быть объяснено такими причинами, как загрузка небольшого количества металлов в YAG, небольшой размер частиц и равномерное распределение ионов металлов в YAG, что указывает на то, что ионы RE находятся внутри кристаллической структуры YAG [6, 7].

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020



Рис. 5. СЭМ-изображения (а–в) и спектр ЭДРС (г–е) полученных YAG:Ce, YAG:Sm и YAG:Gd соответственно.

ИК-Фурье-спектры порошка YAG и YAG:RE приведены на рис. 4а, 4б. Полосы поглощения при 722 и 790 см<sup>-1</sup> в обоих образцах (рис. 4а, 4б) соответствуют валентным колебаниям Al–O в кубической структуре YAG. Полосы поглощения при 688, 570 и 521 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям металл–кислород Y–O [15]. Полосы, расположенные ниже 900 см<sup>-1</sup>, могут быть отнесены к колебаниям M–O [11].

СЭМ-изображения YAG, легированного Се, Sm и Gd, показаны на рис. 5а–5в соответственно. Как видно из рис. 3, фон СЭМ-изображений соединений YAG:RE (RE: Ce, Sm и Gd) состоит из пористых и сферических частиц, некоторые из которых агломерированы в виде кластеров. С другой стороны, также можно наблюдать полусферические частицы диаметром около 50 нм, расположенные на заднем плане. Результаты энерго-



Рис. 7. Спектры фотолюминесцентного излучения (a) YAG:Ce, (б) YAG:Sm, (в) YAG:Gd.

дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) для синтезированных нанолюминофоров YAG:RE представлены на рис. 5г, 5д. Наличие пиков соответствует элементам Al, Y, O, а также редкоземельным элементам (RE: Ce, Sm и Gd), подтверждает легирование YAG RE и предлагает состав YAG:RE полученных материалов.

# Фазовая идентификация

Обзор РФЭС-спектра порошков YAG, легированных Се<sup>3+</sup>, представлен на рис. 6 и ясно указывает на различные энергии связи, основанные на стандартных энергиях связи атомов. Компоненты С, О, Y, Al и Се наблюдались в спектре РФЭС. Эти результаты показывают, что приготовленные порошки действительно состоят из С, О, Y, Al и Се<sup>3+</sup>. Наблюдаемые энергии связи в диапазоне 886–910 эВ можно отнести к расщеплению 3*d*-ор-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020

биталей ионов Ce<sup>3+</sup> с помощью эффекта спин-орбитальной связи [11, 19], на который ссылается база данных энергии связи NIST—РФЭС. Низкая интенсивность пика, связанного с Ce<sup>3+</sup>, может быть приписана низкой концентрации и тщательному диспергированию катиона Ce<sup>3+</sup> в полученном порошке. Этот факт легко можно установить из анализа ЭДРС образца YAG:Ce<sup>3+</sup>.

# Фотолюминесценция

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) готовых материалов представлен на рис. 7а–7в. Как видно на рисунке, порошок YAG:Ce<sup>3+</sup> показывает зелено-желтые полосы излучения (длина волны возбуждения 455 нм) в диапазоне 500–700 нм с максимальной интенсивностью около 528 нм (рис. 7а). Наблюдаемое излучение может быть связано с переходом электронов из низшей компоненты кристаллического расщепления  $5d1 \text{ в} {}^2F_{5/2} \text{ и} {}^2F_{7/2}$  конфигурации 4f1 ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [4, 6, 15]. На рис. 56 показан спектр излучения приготовленного порошка YAG:Sm<sup>3+</sup> при возбуждении 405 нм. Четыре полосы излучения в спектре люминесценции YAG:Sm<sup>3+</sup> (565, 617, 658 и 668 нм) могут возникать из перехода электронов из возбужденного состояния  ${}^4\text{G}_{5/2}$  в  ${}^6\text{H}_{5/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{9/2}$  и  ${}^6\text{H}_{11/2}$ , соответственно [6]. Спектр излучения синтезированного порошка YAG:Gd<sup>3+</sup> при возбуждении 330 нм представлен на рис. 5в. Спектр ФЛ показывает полосу излучения в областях желто-зеленого цвета 480–580 нм с максимумами пика при 524 нм, которые можно отнести к переходу  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$  в ионах  $4f\text{Gd}^{3^+}$ .

# выводы

Впервые метод катодного электроосаждения был успешно применен для синтеза наночастиц люминофора YAG:RE (RE: Ce<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) путем частичного замещения иттрия указанными катионами редкоземельных металлов. Конечные продукты были получены термообработкой электроосажденного порошка. Флуоресцентные исследования материалов YAG:RE выявили полосы излучения в видимой области и подтвердили легирование YAG элементами RE. Результаты показали, что метод электроосаждения является подходящим и универсальным подходом для получения различных RE-легированных материалов YAG с отличными фотолюминесцентными свойствами.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность Центру исследований материалов и энергии за финансовую поддержку настоящего исследования.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Boukerika, A., Guerbous, L., and Brihi, N., Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: Effect of some modular parameters, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 614, p. 383.
- 2. Hosseinifard, M., Badiei, A., and Ahmadi, K., Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet nanostructures by cathodic electrodeposition method, *Adv. Powder Technol.*, 2017, vol. 28, p. 411.
- 3. Speghini, A., Piccinelli, F., and Bettinelli, M., Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of

oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: the garnet family, *Opt. Mater.*, 2011, vol. 33(3), p. 247.

- Fadlalla, H. Tang, C., and Wei, S., Preparation and properties of nanocrystalline powders in (Y1 − xCex)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> system, *J. Lumin.*, 2008, vol. 128, p. 1655.
- Wu, Y.C., Parola, S., and Marty, O., Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol–gel processes, *Opt. Mater.*, 2005, vol. 27, p. 1471.
- Murai, S., Fujita, K., Iwata, K., and Tanaka, K., Optical properties of macroporous Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals doped with rare earth ions synthesized via sol–gel process from ionic precursors, *Opt. Mater.*, 2010, vol. 33, p. 123.
- Fadlalla, H. and Tang, C., Sol-gel preparation and photoluminescence properties of Ce<sup>3+</sup>-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nano-sized powders, *J. Cryst. Growth.*, 2009, vol. 311, p. 3737.
- 8. Chong, J.Y., Zhang, Y., and Wagner, B.K, Co-precipitation synthesis of YAG: Dy nanophosphor and its thermometric properties, *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 581, p. 484.
- Shikao, S. and Jiye, W., Combustion synthesis of Eu<sup>3+</sup> activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphor nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, 2001, vol. 327, p. 82.
- 10. Pan, Y., Wu, M., and Su, Q., Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor, *Mater. Sci. Eng.*, *B.* 2004, vol. 106, p. 251.
- Zhang, W., Cen, J., and Hu, Z., Co-precipitation synthesis and luminescent properties of indium-substituted YAG:Ce<sup>3+</sup>, *Adv. Powder Technol.*, 2013, vol. 24, p. 21.
- Jin, W., Yin, W., and Yu, S., Microwave dielectric properties of pure YAG transparent ceramics, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 173, p. 47.
- 13. Jung, K.Y. and Kang, Y.C., Luminescence comparison of YAG:Ce phosphors prepared by microwave heating and precipitation methods, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2010, vol. 405, p. 1615.
- 14. Zhou, Y., Lin, J., and Yu, M., Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis, *Mater. Res. Bull.*, 2003, vol. 38, p. 1289.
- 15. Rai, P., Song, M.K., and Song, H.M., Synthesis, growth mechanism and photoluminescence of monodispersed cubic shape Ce doped YAG nanophosphor, *Ceram. Int.*, 2012, vol. 38, p. 235.
- Aghazadeh, M., Barmi, A.A.M., and Hosseinifard, M., NanoparticulatesZr(OH)<sub>4</sub> and ZrO<sub>2</sub> prepared by lowtemperature cathodic electrodeposition, *Mater. Lett.*, 2012, vol. 73, p. 28.
- Aghazadeh, M. and Hosseinifard, M., Electrochemical preparation of ZrO<sub>2</sub>nanopowder: impact of the pulse current on the crystal structure, composition and morphology, *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, p. 4427.
- Aghazadeh, M., Hosseinifard, M., and Peyrovi, M.H., Electrochemical preparation and characterization of brain-like nanostructures of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Rare Earths.*, 2013, vol. 31, p. 281.
- Jayanthi, K. and Manorama, S.V., Lumino-magnetic YAG:Ce nanophosphors: novel synthesis routes for efficient luminescence and magnetic properties, *J. Mater. Chem. C.*, 2014, vol. 2, p. 10322.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 56 № 2 2020