

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» химический факультет МГУ

УДК 544.653.3
№ госрегистрации 01201177419
От 01.11.2011
Инв. №

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан
Академик РАН, д.х.н.
_____ В.В.Лунин

«___» _____ г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

Шифр заявки «2011-1.1-133-007-002»
Государственный контракт от «12» октября 2011 г. № 14.740.12.1358

по теме
«НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНОГО
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА»
(промежуточный, этап № 3)

Наименование этапа: Изготовление и исследование свойств слоистых композиций катод-электролит.

Руководитель темы
Зав. Кафедрой электрохимии,
д.х.н., член-корреспондент РАН

Антипов Е.В.

Москва 2012

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.....	4
Реферат	7
Нормативные ссылки	9
Обозначения и сокращения	10
ВВЕДЕНИЕ.....	11
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	12
1 Исследование диффузии ионов кислорода методом время пролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) железо, марганец и кобальт-содержащих перовскитоподобных оксидов.....	12
2 Разработка методов синтеза по получению высокодисперсных порошков катодных материалов.....	14
2.1 Синтез катодного материала $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM) полиакриламидным методом.....	15
2.2 Синтез катодного материала Pr_2CuO_4 с использованием методов “мягкой” химии.....	18
2.2.1 Синтез катодного материала Pr_2CuO_4 цитратным методом синтеза	18
2.2.2 Синтез катодного материала Pr_2CuO_4 криохимическим методом синтеза	19
3 Изучение химического взаимодействия между порошкообразными образцами катодных материалов и различными электролитами (YSZ, GDC, LSGM).....	25
3.1 Химическое взаимодействие катодного материала $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM) с материалами электролитов	25
3.1.1 Исследование взаимодействия SYCM - YSZ.....	25
3.1.2 Исследование взаимодействия SYCM - GDC.....	29
3.1.3 Исследование взаимодействия SYCM – 10Sc1YSZ, SYCM-LSGM и SYCM-LCO.	32
3.2 Изучение химического взаимодействия между Pr_2CuO_4 и материалами электролитов 10Sc1YSZ, LSGM, LCO и GDC	37
3.3 Изучение химического взаимодействия между $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$ и материалами электролитов GDC и YSZ.....	40

4 Подбор условий формирования слоя катодного материала на газоплотном электролите YSZ, YSZ с подслоем GDC и GDC	50
4.1 Подбор условий формирования слоя катодного материала SYCM на газоплотных электролитах 10Sc1YSZ и LSGM.....	50
4.2 Изучение электрохимического поведения границы SYCM/GDC.....	51
5 Исследование вольтамперных характеристик модельных ТОТЭ с электролитом на основе YSZ с подслоем GDC.	61
6 Взаимодействие с партнерами проекта в рамках реализации программы CLIENT, Германия.....	68
7 Использование полученных результатов в образовательном процессе.....	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	71
Список литературы.....	73
Приложение 1. Программа совместного российско-немецкого семинара, посвященного промежуточным результатам деятельности в ходе реализации проекта в рамках программы CLIENT, Германия.....	74
Приложение 2. Информация о переданном представителям Исследовательского центра г. Юлиха образце катодного материала $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}$ (SYCM).....	75

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

Заведующий кафедрой
электрохимии, профессор,
химического факультета МГУ,
Член-корреспондент РАН, д.х.н.

подпись, дата

Антипов Е.В. (введение,
разделы 1-7,
заключение)

Исполнители темы:

химический факультета МГУ,
доцент, к.х.н.

подпись, дата

Истомин С.Я. (введение,
разделы 1-7,
заклучение)

Институт проблем физики РАН,
Старший научный сотрудник,
к.х.н.

подпись, дата

Лысков Н.В. (раздел 4)

химический факультет МГУ
научный сотрудник, к.х.н.

подпись, дата

Дрожжин О. А. (разделы
2)

химический факультет МГУ,
научный сотрудник, к.х.н.

подпись, дата

Филатов А.Ю. (раздел 2)

химический факультет МГУ,
ассистент, к.х.н.

подпись, дата

Алексеева А.М. (раздел
2)

химический факультет МГУ,
ассистент, к.х.н.

подпись, дата

Калюжная А. С.
(раздел 2)

ФНМ МГУ, аспирант

подпись, дата

Напольский Ф.С. (раздел
2)

химический факультет МГУ,
аспирант

подпись, дата

Вишнякова В. В. (раздел
3)

химический факультет МГУ,
студент

подпись, дата

Тябликов О. А. (раздел
1)

химический факультет МГУ,
студент

подпись, дата

Колчина Л.М. (раздел 1)

химический факультет МГУ,
доцент, к.х.н.

подпись, дата

Мазо Г.Н. (разделы 1, 3,
5)

химический факультет МГУ,
доцент, к.х.н.

подпись, дата

Розова М.Г. (разделы 1,
3, 4, 5)

химический факультет МГУ,
старший научный сотрудник,
к.х.н.

подпись, дата

Казаков С.М. (разделы 1,
3, 4, 5)

физический факультет МГУ,
профессор, доктор физ.-мат.
наук

подпись, дата

Гиппиус А.А. (раздел 5)

химический факультет МГУ,
научный сотрудник, кандидат
физ.-мат. наук

подпись, дата

Бендовский Е.Б.
(раздел 2)

химический факультет МГУ,
научный сотрудник, к.х.н.

подпись, дата

Лобанов М.В. (раздел 3)

химический факультет МГУ,
младший научный сотрудник,
к.х.н.

подпись, дата

Жарикова Э.М. (раздел
2,3)

химический факультет МГУ,
научный сотрудник, к.х.н.

подпись, дата

Шлыкова Ю.В. (разделы
1-7)

химический факультет МГУ,
инженер

подпись, дата

Стафеева В.С. (раздел 2)

Нормоконтроллер

подпись, дата

Дьякова И.Ф.

ИФТТ РАН, директор ИФТТ РАН, доктор физ.-мат.наук, "Чл.- корр. РАН, профессор	_____	Кведер В.В. (раздел 1-5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, Зам. Директора, доктор физ.-мат. наук, доцент	_____	Бредихин С.И. (разделы 1-5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук	_____	Хасанов С.С. (раздел 3)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. Наук, доцент	_____	Синицын В.В.(разделы 4,5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, стажер- Исследователь	_____	Иванов А.И. (разделы 3, 4)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, аспирант	_____	Федотов Ю.С. (раздел 1)
	подпись, дата	
Факультет общей и прикладной физики МФТИ, студент	_____	Агарков Д.А. (раздел 4,5)
	подпись, дата	
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, студент	_____	Мельников А.П. (разделы 4, 5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук	_____	Бурмистров И.Н. (разделы 4,5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук	_____	Кудренко Е.А. (разделы 4,5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, младший научный сотрудник	_____	Бредихин И.С. (разделы 4,5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, младший научный сотрудник	_____	Курицына И.Е. (разделы 4,5)
	подпись, дата	
ИФТТ РАН, младший научный сотрудник	_____	Деменева Н.В. (разделы 4,5)
	подпись, дата	

Реферат

Отчет 76 с., 1 ч., 49 рис., 16 табл., 12 источн., 2 прил.
Твердооксидный топливный элемент, перовскитоподобные оксиды, водородная энергетика, катодные материалы, кислород-ионная проводимость

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3-му этапу Государственного контракта № 14.740.12.1358 по направлению «Новые катодные материалы для топливных элементов на твердых оксидах» с участием научно-исследовательских и научно-образовательных организаций Германии в рамках реализации программы CLIENT» по теме: «Новые катодные материалы для твердооксидного топливного элемента» (шифр заявки «2011-1.1-133-007-002»)

В соответствии с календарным планом одной из основных задач третьего этапа выполнения проекта в 2012 году было продолжение работ по исследованию диффузии кислорода в перовскитоподобных оксидах методом вторично-ионной масс-спектрометрии, а также разработка методов синтеза наиболее перспективных катодных материалов, отобранных по результатам выполнения проекта на первом и втором этапах. Исследования кислород-ионной диффузии в перовскитоподобном оксиде $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ методом SIMS показали перспективность данного соединения в качестве катодного материала среднетемпературного ТОТЭ. С использованием подходов “мягкой” химии разработаны методы синтеза катодных материалов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM) с применением полиакриламидного геля и Pr_2CuO_4 с использованием криохимического метода синтеза. В результате было получено и передано Исследовательскому Центру г. Юлиха, Германия, являющегося партнером проекта, более 60 грамм катодного материала SYCM.

Центральным направлением деятельности на третьем этапе выполнения проекта являлась подготовка к испытанию модельных ТОТЭ с катодами на основе новых материалов. С этой целью было проведено исследование химического взаимодействия между порошками катодных материалов и различными электролитами, включая YSZ, 10Sc1YSZ, GDC, LSGM и LCO. Объекты исследования включали катодные материалы с перовскитоподобной структурой - SYCM, Pr_2CuO_4 и $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+z}$. В результате сделан вывод о химической совместимости различных катодных материалов и электролитов.

Были начаты работы по подбору оптимальных условий нанесения катодного материала SYCM на электролиты 10Sc1YSZ с защитным слоем GDC. Изготовлены модельные ТОТЭ электролит-несущей конструкции следующего состава NiO-10Sc1CeSZ

(анод) – 10Sc1YSZ (электролит) – GDC (защитный слой) – SYCM (катод) с катодом на основе нового материала SYCM. Исследования вольтамперных и мощностных характеристик этих модельных ТОТЭ при 750-900°C показали их преимущество перед ТОТЭ со стандартным $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ катодом.

По результатам выполнения проекта на третьем этапе были опубликованы 3 статьи в высокорейтинговых международных журналах: Journal of Materials Chemistry, Materials Research Bulletin и International Journal of Hydrogen Energy.

Нормативные ссылки

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе

ГОСТ 7.1-2003 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления

ГОСТ 7.05-2008 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления

Обозначения и сокращения

K – градус Кельвина;

Å – ангстрем;

РФА – рентгенофазовый анализ;

TOTЭ - твердооксидный топливный элемент;

GDC - диоксид церия, допированный гадолинием ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$);

SYCM – катодный материал $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$

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

10Sc1YSZ – материал анионного проводника ZrO_2 , допированный 10 мол.% Sc_2O_3 , 1 мол.% Y_2O_3

10Sc1CeSZ – материал анионного проводника ZrO_2 , допированный 10 мол.% Sc_2O_3 , 1 мол.% CeO_2

LSGM – анионный проводник состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-y}$

LCO - анионный проводник состава $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-y}$

LSM – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

D_T - коэффициент объемной диффузии;

k - коэффициент поверхностного обмена;

SIMS - вторично-ионная масс-спектрометрия;

эВ - электронвольт;

пр. гр. - пространственная группа;

ВАХ – вольтамперные характеристики

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с календарным планом одной из основных задач третьего этапа выполнения проекта в 2012 году было продолжение работ по исследованию диффузии кислорода в перовскитоподобных оксидах методом вторично-ионной масс-спектрометрии, а также разработка методов синтеза наиболее перспективных катодных материалов, отобранных по результатам выполнения проекта на первом и втором этапах. В результате было синтезировано и в начале июля 2012 года передано Исследовательскому Центру г. Юлиха, Германия, являющегося партнером проекта, более 60 грамм разработанного нами катодного материала $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM). В настоящий момент партнер проекта проводит подготовительную работу по нанесению данного катодного материала на модельные ячейки анод-поддерживающей конструкции.

Центральным направлением деятельности на третьем этапе выполнения проекта являлась подготовка к испытанию модельных ТОТЭ с катодами на основе новых материалов. С этой целью нами было проведено исследование химического взаимодействия между порошками катодных материалов и различными электролитами, включая YSZ, 10Sc1YSZ, GDC, LSGM и LCO. Объекты исследования включали катодные материалы с перовскитоподобной структурой - SYCM, Pr_2CuO_4 и $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+z}$. В результате был сделан важный вывод о химической совместимости различных катодных материалов и электролитов. В частности было установлено, что в случае катодного материала SYCM при использовании электролитов YSZ и 10Sc1YSZ требуется использование защитного подслоя на основе GDC. Кроме того, были начаты работы по подбору оптимальных условий нанесения катодного материала SYCM методом трафаретной печати на электролиты 10Sc1YSZ с защитным слоем GDC и GDC. При помощи метода импеданс-спектроскопии была изучена симметричная ячейка SYCM/GDC/SYCM и сделан вывод о качестве нанесенного катодного слоя. Полученные результаты были использованы при изготовлении модельных ТОТЭ электролит-несущей конструкции следующего состава NiO-10Sc1CeSZ (анод) – 10Sc1YSZ (электролит) – GDC (защитный слой) – SYCM (катод) с катодом на основе нового материала SYCM. Начатые исследования вольтамперных и мощностных характеристик этих модельных ТОТЭ при 750-900°C показали их преимущество перед ТОТЭ со стандартным $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ катодом.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Исследование диффузии ионов кислорода методом время пролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) железо, марганец и кобальт-содержащих перовскитоподобных оксидов

На данном этапе были закончены начатые на втором этапе выполнения проекта работы по исследованию диффузии кислорода методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) перовскитоподобного оксида $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$ со структурой T*-фазы. Это позволило определить энергии активации диффузии (D_T) и поверхностного обмена (k), сделать вывод о перспективности данной фазы в качестве катодного материала среднетемпературного ТОТЭ, а также установить необходимость наличия тех или иных блоков в структурах перовскитоподобных оксидов, определяющих высокую кислород-ионную проводимость.

Диффузионные профили кислорода в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$ при температурах 700, 800 и 900°C были представлены в отчете за второй этап выполнения проекта. Диффузионный профиль при 950°C изображен на Рисунке 1. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии (D_T) и поверхностного обмена (k) приведены в Таблице 1.

Таблица 1 - Рассчитанные величины коэффициентов диффузии (D_T) и поверхностного обмена (k) для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$ при различных температурах. В скобках приводятся величины для Pr_2CuO_4 из литературных данных [1].

$T, ^\circ\text{C}$	$D_T, \text{см}^2/\text{сек}$	$k, \text{см}/\text{сек}$
700	$6.7 \cdot 10^{-10} (7.2 \cdot 10^{-13})$	$7.7 \cdot 10^{-8} (1.2 \cdot 10^{-8})$
800	$8.1 \cdot 10^{-9} (1.1 \cdot 10^{-11})$	$1.9 \cdot 10^{-7} (2.3 \cdot 10^{-7})$
900	$3.3 \cdot 10^{-8} (3.8 \cdot 10^{-10})$	$4.4 \cdot 10^{-7} (1.1 \cdot 10^{-7})$
950	$5.7 \cdot 10^{-8}$	$6.7 \cdot 10^{-7}$

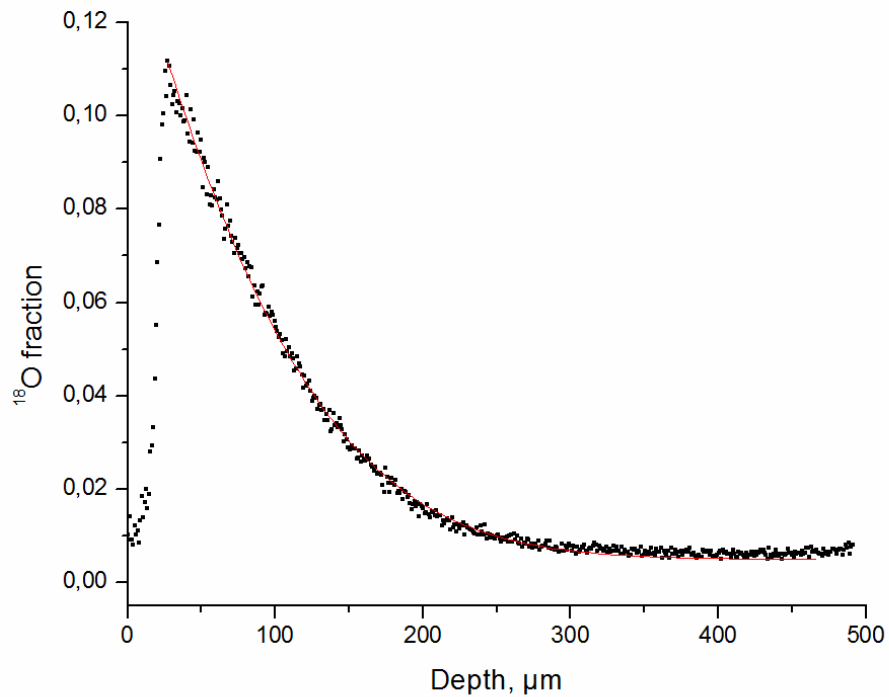


Рисунок 1 - Профиль диффузии кислорода в $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_3$. Обмен осуществлялся в течение 25 минут при температуре 950°C .

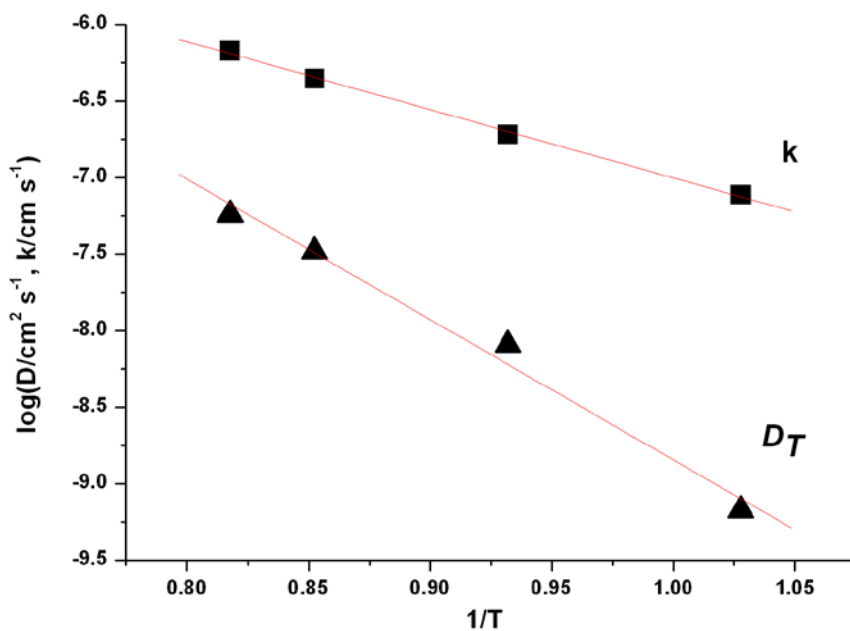


Рисунок 2 – Температурная зависимость коэффициентов диффузии (D_T) и поверхностного обмена (k) в аррениусовских координатах для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии (D_T) и поверхностного обмена (k) в аррениусовских координатах для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$ представлена на Рисунке 2. На этом рисунке значения, относящиеся к коэффициенту поверхностного обмена, обозначены квадратами, а коэффициента диффузии – треугольниками. Расчет энергий активации для коэффициентов диффузии и поверхностного обмена дает следующие величины: 175 ± 15 кДж/моль (1.81 эВ) и 85 ± 3 кДж/моль (0.88 эВ), соответственно. Необходимо отметить, что для Pr_2CuO_4 со структурой Т-фазы эти величины существенно выше и составляют 290 ± 28 кДж/моль и 197 ± 28 кДж/моль, соответственно [1]. Кроме того, несмотря на то, что коэффициенты поверхностного обмена имеют один и тот же порядок величин (Таблица 1), коэффициенты диффузии кислорода Pr_2CuO_4 при одних и тех же температурах на несколько порядков ниже, чем для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$. Необходимо отметить, что высокие коэффициенты диффузии кислорода, наблюдающиеся для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$, близки к таковым для кобальтитов. Так, для LaCoO_3 и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-y}$ [2] коэффициенты диффузии кислорода при 800°C равны 2.41×10^{-11} $\text{cm}^2/\text{сек}$ и 2×10^{-8} $\text{cm}^2/\text{сек}$, соответственно. Это показывает перспективность $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$ в качестве катодного материала ТОТЭ.

2 Разработка методов синтеза по получению высокодисперсных порошков катодных материалов

Одной из важнейших задач при синтезе оксидных керамических материалов является достижение высокой степени однородности химического состава исходной реакционной смеси. Для достижения такой однородности применяются два подхода гомогенизации: механический и конденсационный. К механическим методам гомогенизации относят диспергирование в шаровых, планетарных, вибрационных мельницах, при этом возможен локальный перегрев измельчаемого материала до высоких температур, что позволяет механохимическим методом синтезировать вещества, получение которых в обычных условиях осуществляется при высоких температурах [3]. Методы химической гомогенизации (соосаждение, криохимический синтез, золь-гель метод) более эффективны, так как в растворе достигается практически статистическое распределение ионов. На третьем этапе выполнения проекта был проведен синтез порошкообразных образцов наиболее перспективных катодных материалов, отобранных по результатам первого и второго этапов ($\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ и Pr_2CuO_4) с использованием разнообразных методов синтеза – полиакриламидного, цитратного и криохимического.

2.1 Синтез катодного материала $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM) полиакриламидным методом

Синтез с использованием полиакриламидного геля является одним из наиболее перспективных методов “мягкой” химии, позволяющий синтезировать порошкообразные образцы различных материалов, в том числе и катодных материалов для ТОТЭ. В частности, такая методика синтеза позволяет получать однофазные порошки стандартного катодного материала LSM при 650°C в течение 1 часа [4]. С целью оптимизации условий получения однофазных образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM) было изучено влияние температуры синтеза на фазовый состав и микроструктуру порошка. В качестве исходных соединений были взяты: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соли металлов растворяли в воде с добавлением аммония лимоннокислого 3-замещенного. Затем pH исходного раствора доводили до 7, используя раствор аммиака. В качестве гелеобразующих компонентов использовали акриламид и N, N'-метилен-бис-акриламид. Полученный раствор тщательно перемешивался на магнитной мешалке при температуре 90°C в фарфоровой чашке. Приблизительно через 20-30 мин после добавления гелеобразующих компонентов наблюдалось образование розового геля. Образовавшийся гель был отожжен на воздухе при температуре 400°C в течение 6 часов с медленным нагревом до температуры отжига ($50^\circ\text{C}/\text{час}$). В результате был получен порошок серого цвета с активно развитой поверхностью (Рисунок 3).



Рисунок 3 – Фотография образца SYCM, полученного с использованием полиакриламидного метода синтеза, после разложения геля на воздухе при 400°C .

Полученный прекурсор перетирали в яшмовой ступке под ацетоном, а затем отжигали на воздухе в течение 1 часа (900°C). После измельчения отожженного порошка прекурсора проводился финальный отжиг SYCM при температурах 1100°C, 1200°C и 1250°C в течение 5 часов. Рентгенофазовый анализ полученного порошка SYCM проводили при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D-500-BRAUN, X02-1787 (Siemens AG, Германия) с позиционно-чувствительным детектором (CuK α -излучение). Для расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовали программный пакет "PowderCell 2.4". Дифрактограммы образцов SYCM, отожженных при 1100°C, 1200°C и 1250°C представлены на Рисунке 4.

Согласно данным рентгенофазового анализа на рентгенограммах образцов, отожженных при всех температурах, присутствовала фаза Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y} со структурой кубического перовскита и параметром элементарной ячейки a=3.8240(2) Å.

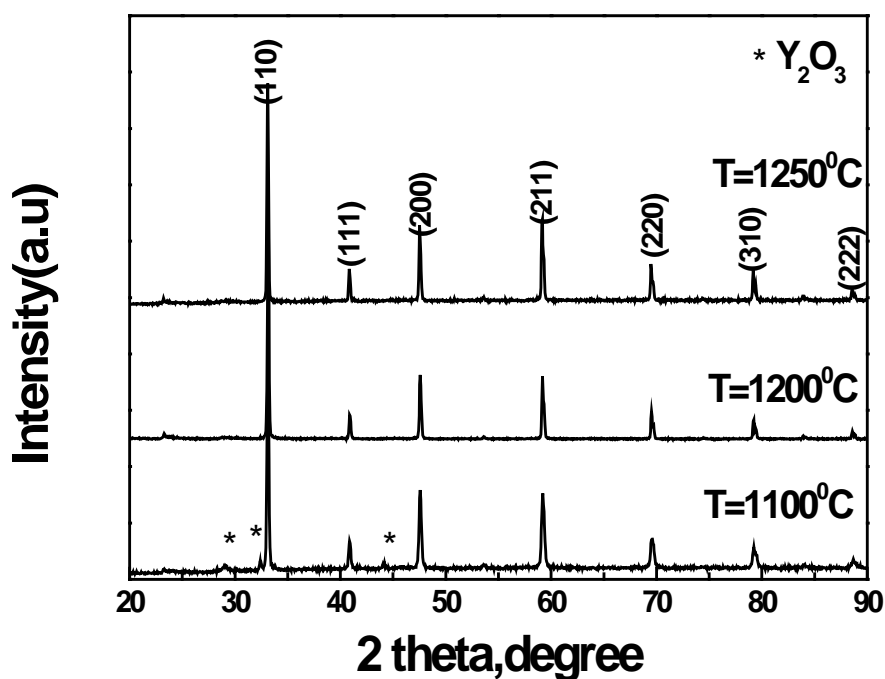


Рисунок 4 - Дифрактограммы образцов SYCM, отожженных при различных температурах.

Звездочкой показаны рефлексы примесной фазы (Y₂O₃), присутствующей в образце, отожженном при 1100°C.

В образце, отожженном при 1100°C, присутствовали дополнительные дифракционные отражения, которые удалось отнести к Y₂O₃. Количество Y₂O₃, оцененное из отношения интенсивностей отражений, с максимальной интенсивностью для обеих фаз, составило 5%.

Дальнейший отжиг порошка при 1200°C в течение 5 часов позволил получить однофазный образец SYCM (Рисунок 4).

Электронно-микроскопическое изображение порошка $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, синтезированного при 1200°C, приводится на Рисунке 5. Видно, что порошок состоит из отдельных частиц с размерами 50–500 нм. Такой порошок является оптимальным по своей микроструктуре для изготовления керамического катода. Отжиг при более высокой температуре - 1250°C - приводит к росту размеров частиц до 1-3 мкм (Рисунок 6).

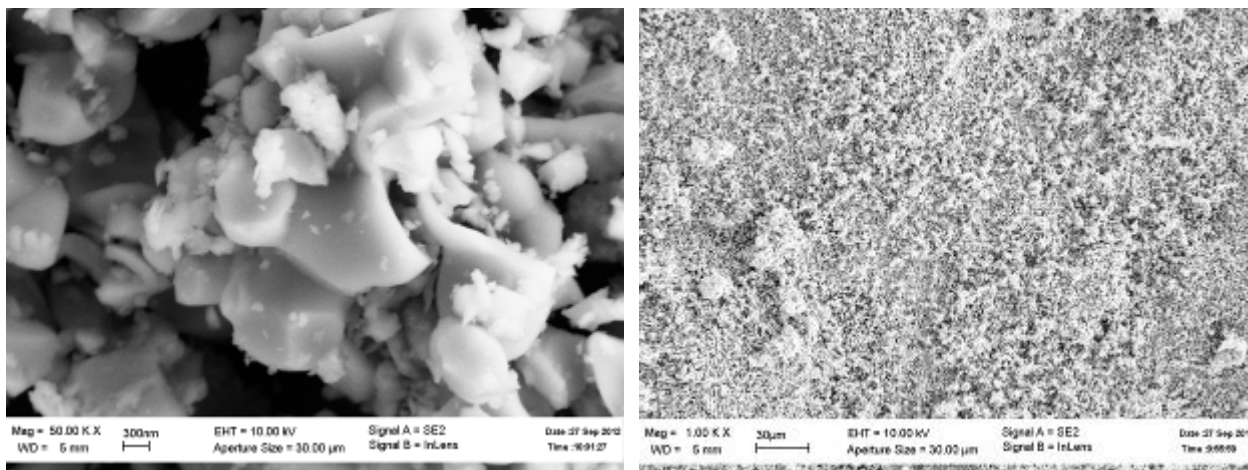


Рисунок 5 - Изображение сканирующей электронной микроскопии порошка SYCM, синтезированного при 1200°C с использованием полиакриламидного метода синтеза.

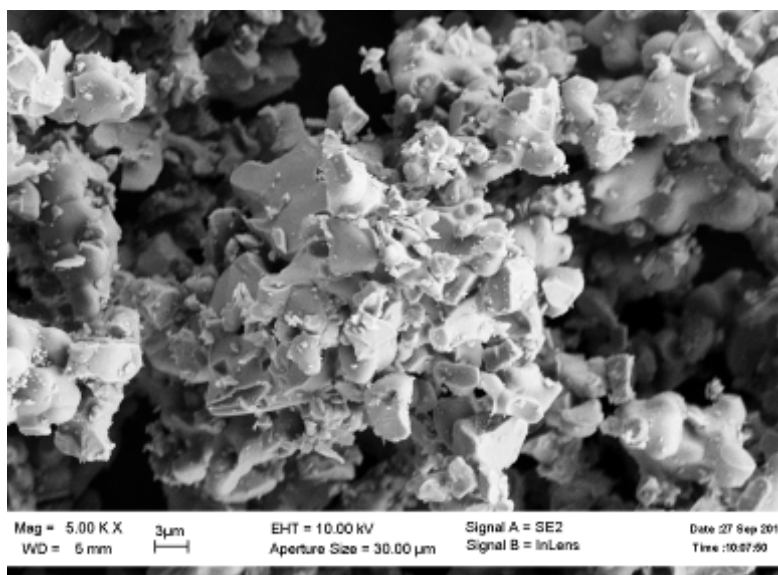


Рисунок 6 - Изображение сканирующей электронной микроскопии порошка сложного оксида SYCM, синтезированного при 1250°C с использованием полиакриламидного метода синтеза.

2.2 Синтез катодного материала Pr_2CuO_4 с использованием методов “мягкой” химии

2.2.1 Синтез катодного материала Pr_2CuO_4 цитратным методом синтеза

Порошок Pr_2CuO_4 был получен цитратным методом синтеза. В качестве исходных материалов использовались нитраты $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Соли и лимонную кислоту растворяли в дистиллированной воде. Раствор выпаривали в фарфоровой чашке и прокаливали при температуре 300°C на воздухе. Полученный прекурсор перетирали в агатовой ступке, а затем отжигали при температуре 800°C в течение 5 часов на воздухе. Финальный отжиг порошка проводили при температуре 900°C в течение 20 часов на воздухе. Катодный материал Pr_2CuO_4 представляет собой порошок черного цвета.

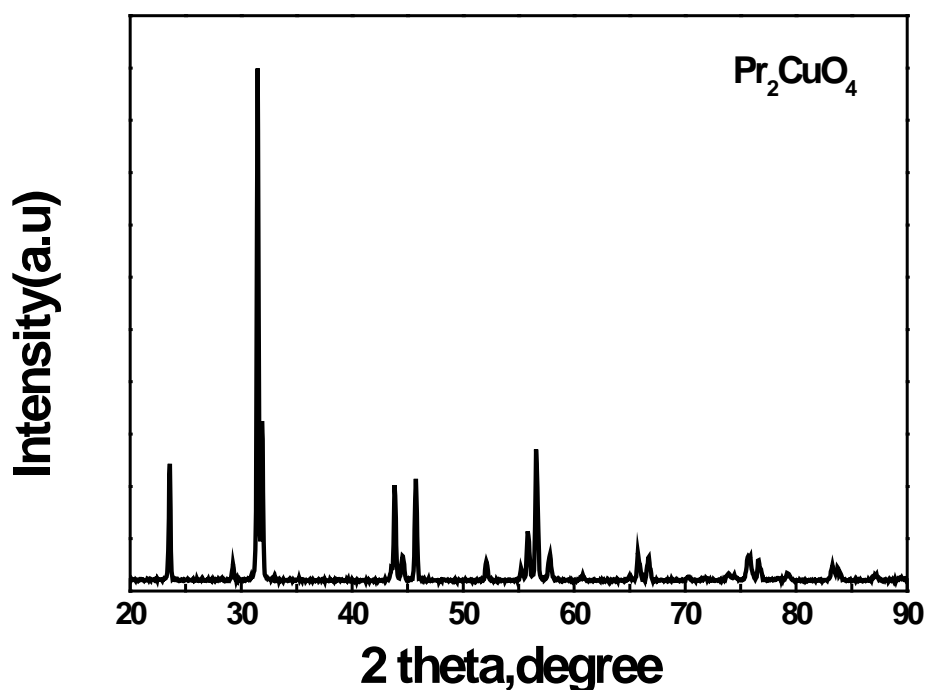


Рисунок 7 - Дифрактограмма порошка катодного материала Pr_2CuO_4

Однофазность синтезированного порошка была подтверждена методом рентгенофазового анализа, проведенного с использованием рентгеновского дифрактометра SIEMENS D-500-BRAUN, X02-1787 (Siemens AG, Германия), оснащенного позиционно-чувствительным детектором (CuK_α -излучение). Рентгенографические исследования показали, что порошок однофазный, все рефлексы на рентгеновском спектре соответствуют элементарной ячейке тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=3.963(2)\text{\AA}$, $c=12.191(2)\text{\AA}$. (Рисунок 7).

2.2.2 Синтез катодного материала Pr_2CuO_4 криохимическим методом синтеза

При использовании криохимической технологии синтеза в большинстве случаев удается значительно снизить негативное влияние процессов, связанных с неполным или неодновременным осаждением отдельных компонентов, которые могут возникать при использовании таких методов ‘мягкой’ химии как соосаждение и золь-гель метод. При криохимическом способе получения нанопорошков последовательно проводят стадии формирования гомогенной (раствор, экстракт) или гетерогенной (суспензия, эмульсия) жидкофазной системы, ее замораживание и сублимации под вакуумом растворителя или сплошной фазы и суспензиях.

На стадии приготовления раствора исходные вещества растворяют в том или ином растворителе. В качестве растворителя выбирают чаще всего воду; однако, возможно применять и другие растворители, которые легко замораживаются и сублимируются. Затем полученный раствор диспергируют на отдельные капли с помощью различных насадок, форсунок, фильер в объём жидкого хладагента (например, жидкий азот), не взаимодействующего с компонентами раствора и самим растворителем, или охлажденные органические жидкости (например, гексан). При таком методе диспергирования получают гранулы сферической формы. Если же проводить криокристаллизацию на охлаждаемую поверхность, то капли раствора теряют сферическую форму, приобретая вид чечевицеобразных гранул.

Стадия замораживания или криокристаллизация является наиболее ответственной во всем технологическом цикле. Режим этой стадии предопределяет структуру и свойства конечного продукта. С повышением скорости замораживания размер образующихся структурных элементов твердой фазы уменьшается, а равномерность распределения компонентов возрастает. В зависимости от катионно-анионного состава растворенного вещества процесс кристаллизации может развиваться различными путями: с одновременной кристаллизацией всего раствора; с образованием кристаллов льда из части растворителя; с частичным или полным стеклованием раствора. С увеличением скорости охлаждения распределение частиц по размерам становится все более узким. Самоорганизация системы в монодисперсную структуру происходит при достижении скорости замораживания не менее 1—3 мм/с и темпе охлаждения не ниже 30 – 50 К/с. Особенность криогранулирования состоит в том, что процесс кристаллизации раствора соли проводят при температурах, значительно более низких, чем эвтектические. Такое

понижение температуры необходимо для увеличения скорости замораживания с целью получения ультрадисперсной структуры кристаллитов целевого продукта.

Для удаления растворителя из замороженного материала можно использовать способы криоэкстракции и криоосаждения. При криоэкстракции извлечение льда из гранул материала производится с помощью жидких экстрагентов, например, ацетона, метанола или пропанола. При этом температура среды и экстрагента должна быть ниже температуры замерзания солевого раствора. При криоосаждении удаление растворителя из замороженных гранул осуществляется путем обработки их осадителями (например, щавелевой кислотой, гидроксидом аммония) при температуре ниже температуры плавления целевого продукта. Более универсальным методом является удаление из замороженного раствора кристаллитов растворителя методом вакуумной сублимации, который проводят при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точке растворителя. Благодаря исключению появления в материале фрагментов капельной влаги это позволяет свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц продукта.

Важную роль в вакуумной сублимационной технологии играет процесс десублимации выделяющегося пара, который протекает параллельно со стадией сублимации. Удаление паров растворителя при десублимации увеличивает движущую силу процесса сублимационной сушки. Получаемый после сушки продукт представляет собой капиллярно-пористые тела или сферические по форме гранулы, образованные кристаллитами растворенных веществ, слабо связанными между собой «мостиками» в зонах контакта. При незначительном механическом воздействии гранулы разрушаются, и образуется порошок, характерный размер частиц которого по порядку величины равен характерному размеру кристаллитов, сформировавшихся на стадии замораживания из растворенных веществ. В этих материалах исключительно высокая равномерность распределения компонентов сочетается с большой удельной поверхностью $\sim 5-15 \text{ м}^2/\text{г}$. С целью получения оксидов из солей полученные гранулы подвергают термообработке.

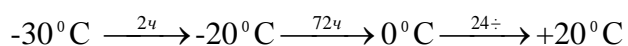
Большое влияние на процесс агрегации частиц оказывают вещества, изменяющие свойства поверхности твердых наночастиц. К ним, например, относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ) как органической, так и неорганической природы. ПАВ при своем взаимодействии с материалами понижают поверхностную энергию частиц, что предохраняет эти частицы от нежелательных взаимодействий с окружающей средой. В результате замедляется их дальнейший рост и образование крупных агрегатов с прочными твердотельными мостиками. Удерживание защитного полимера на поверхности частиц обеспечивается за счет физических процессов, обусловленных капиллярными силами

(силы Ван-дер-Ваальса), дипольными взаимодействиями или слабыми водородными связями, либо за счет химической абсорбции. Высокая неравновесность процесса способствует однородному распределению добавок в объеме частицы и препятствует выделению их в виде отдельных фаз. Примером вещества, адсорбция которого из жидкости на поверхности раздела с другой фазой приводит к значительному понижению поверхностного натяжения, является поливиниловый спирт (ПВС). Поливиниловый спирт нетоксичен, горюч. Температура воспламенения 205°C, температура самовоспламенения 344°C. При нагревании ПВС свыше 180°C в воздух выделяются окись углерода, формальдегид, пары уксусной кислоты. Поливиниловый спирт содержит 0.39-0.41 мольн. % карбонильных групп, беспорядочно расположенных по цепи; растворимость в воде увеличивается с ростом числа карбонильных групп. ПВС имеет аморфную структуру.

Для синтеза высокодисперсного монофазного порошка Pr_2CuO_4 был выбран криохимический метод и проведена оптимизация условий термообработки прекурсора. Исходный раствор ацетата меди и нитрата празеодима готовили из расчета на 5г продукта Pr_2CuO_4 , для этого 4,1541г оксида празеодима Pr_6O_{11} черного цвета растворяли в 9мл (трехкратный избыток) концентрированного раствора HNO_3 и 9 мл воды при нагревании и перемешивании. При этом образовался раствор зеленого цвета.

К полученному раствору нитрата празеодима добавляли 2,6597г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, раствор доводили до объема 315 мл. Затем раствор нагревали до температуры 60°C на плитке с магнитной мешалкой, постепенно добавляя ПВС в количестве 35г при интенсивном перемешивании, чтобы концентрация поливинилового спирта в растворе составила около 10% (рН полученного раствора был близок к нейтральному).

Полученный раствор при перемешивании распыляли в жидкий азот с помощью пневматической форсунки. Затем поддоны с криогранулятами помещали в камеру сублиматора, и проводили сублимацию в течение трех суток при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мбар в температурном интервале от -30°C до +20°C по приведенному ниже режиму:



После извлечения из сублиматора полученные гранулы исследовались методом дифференциального термического анализа (Рисунок 8). Исследование гранул, полученных в результате сублимационной сушки, методом ДТА показало наличие экзотермического эффекта при температуре, соответствующей горению ПВС.

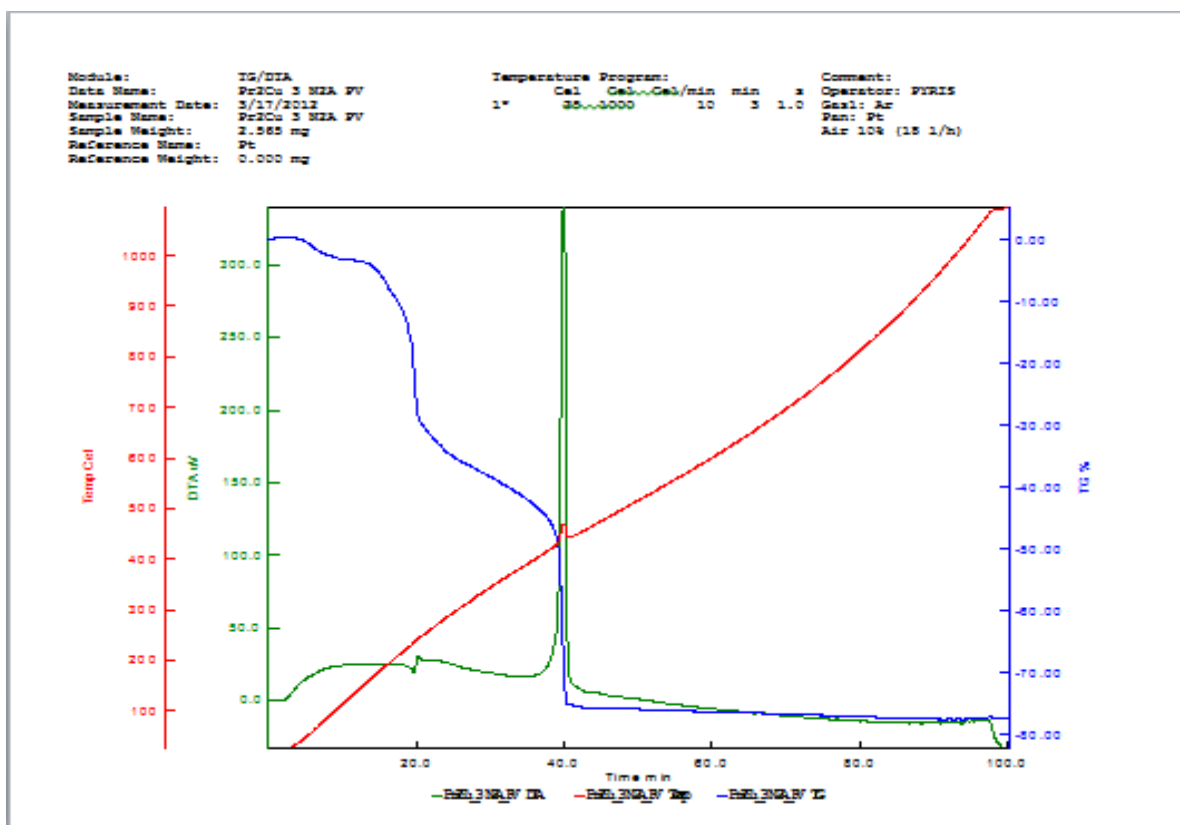


Рисунок 8 - Данные термического анализа гранул смесей солей, отвечающих катионному соотношению Pr:Cu=2:1, полученных после сублимационной сушки.

Термическому разложению подвергали навески гранул по 200мг, помещенные равномерным слоем в фарфоровые лодочки. При термическом разложении варьировали температуру 500°C, 600°C, 700°C, 800°C и скорости нагрева реагентов: 2°C в минуту, 10°C в минуту, внесение в разогретую печь. Отжиг проводили в течение четырех часов. Охлаждение производили в выключенной печи. Стоит отметить, что часть образцов с ПВС, полученных при температурах 500°C и 600°C имели коричневую окраску, в отличие от остальных, которые были черные.

Все полученные порошки исследовались методом рентгенофазового анализа. На Рисунке 9 приведена дифрактограмма монофазного образца Pr₂CuO₄.

Ниже представлены результаты рентгенофазового анализа порошков общего состава Pr₂CuO₄, полученных в результате разложения сублимата при различной скорости подъема температуры.

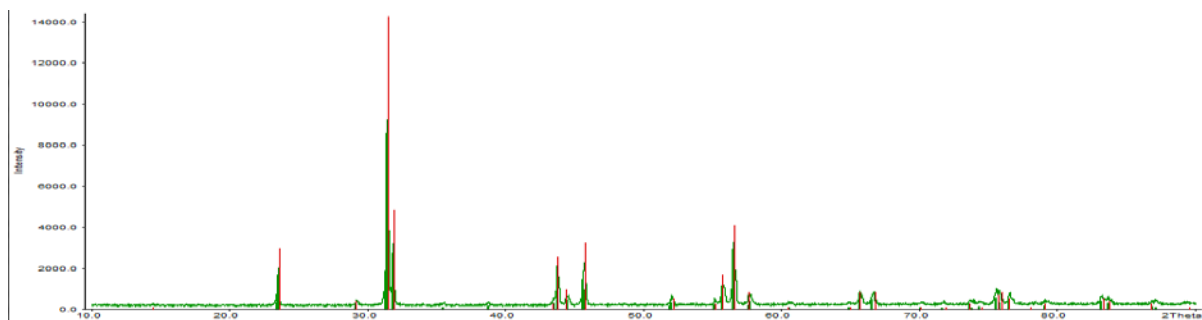


Рисунок 9 - Рентгенограмма образца Pr_2CuO_4 , полученного криохимическим методом.

Таблица 2 - Результаты индицирования дифрактограмм порошков общего состава Pr_2CuO_4 , полученных в результате разложения сублимата при скорости нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ при различной температуре.

Состав образца	Температура отжига	Скорость подъема температуры	Однофазный образец	Содержание примесных фаз
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	800°C	2°C в минуту	Да	нет
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	700°C	2°C в минуту	Нет	значительное
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	600°C	2°C в минуту	Нет	преимущественное

Таблица 3 - Результаты индицирования дифрактограмм порошков общего состава Pr_2CuO_4 , полученных в результате разложения сублимата при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ при различной температуре.

Состав образца	Температура отжига	Скорость подъема температуры	Однофазный образец	Содержание примесных фаз
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	800°C	10°C в минуту	Да	нет
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	700°C	10°C в минуту	Нет	значительное
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	600°C	10°C в минуту	Нет	значительное

Таблица 4 - Результаты индицирования дифрактограмм порошков общего состава Pr_2CuO_4 , полученных в результате разложения сублимата, при внесении при различной температуре отжига.

Состав образца	Температура отжига	Скорость подъема температуры	Однофазный образец	Содержание примесных фаз
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	800 °С	Внесение	Да	нет
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	700 °С	Внесение	Да	нет
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ с ПВС	600 °С	Внесение	Нет	незначительное

При внесении образцов, содержащих ПВС, в нагретую печь происходит моментальное воспламенение каркасообразующего компонента, что в совокупности с быстрым разогревом образца под действием высокого градиента температуры приводит к синхронному разложению солей, положительно сказывающемуся на образовании продукта.

Все однофазные образцы были исследованы с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Микрофотография образца, полученного внесением прекурсора в печь, нагретую до 800°С с последующим 4-х часовым отжигом на воздухе, представлена на Рисунке 10. Видно, что размер частиц порошка Pr_2CuO_4 составляет ≤ 1 мкм, а частицы достаточно равномерно распределены по размерам.

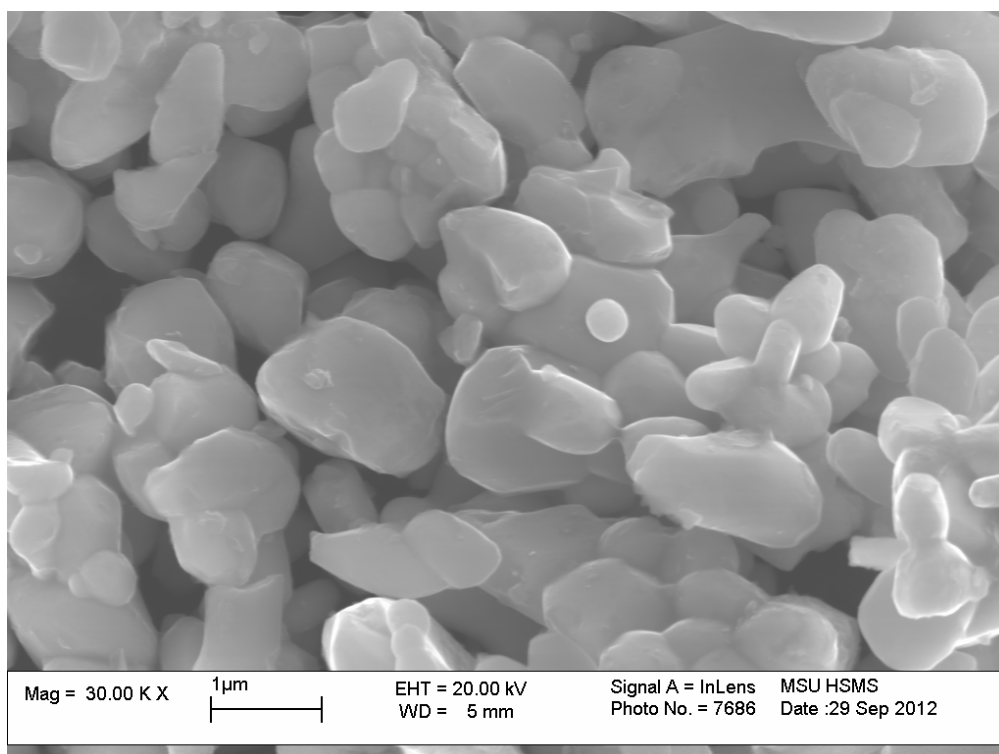


Рисунок 10 - Изображение сканирующей электронной микроскопии образца Pr_2CuO_4 , полученного внесением в горячую печь при 800°С.

На основании результатов проведенного исследования нами предложена следующая методика получения высокодисперсного порошка Pr_2CuO_4 :

Для получения 5г порошка Pr_2CuO_4 берется 0,9716г CuO и 4,1587г Pr_6O_{11} . Оксид меди CuO предварительно выдерживают в печи 4 часа при 400°C , Pr_6O_{11} – 4 часа при 800°C . Затем оксид празеодима растворяют в растворе азотной кислоты (9мл HNO_3 конц. и 9мл воды), а оксид меди – в растворе уксусной кислоты (3 мл уксусной кислоты и 50 мл воды). Полученные растворы смешивают и разбавляют водой так, чтобы общий объем раствора составил 300мл. После этого в полученный раствор при нагревании и постоянном перемешивании порциями добавляют 35 г поливинилового спирта [из расчета 7 г ПВС на 1 г конечного продукта]. В качестве исходного вещества можно использовать коммерчески доступный ацетат меди. В этом случае к полученному как описано выше раствору нитрата празеодима добавляли 2,6597г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после чего раствор довели до объема 315 мл. Затем раствор нагрели до температуры 60°C на плитке с магнитной мешалкой, постепенно добавляя ПВС в количестве 35г при интенсивном перемешивании, чтобы концентрация поливинилового спирта в растворе составила около 10% (рН полученного раствора был близок к нейтральному). Полученную смесь солей с ПВС обрабатывали жидким азотом и подвергали сублимационной сушке до полного удаления растворителя. Термическое разложение полученного криогранулята проводили при 800°C при внесении в разогретую печь. Время отжига составляло 8 часов при 800°C . Образец охлаждался с печью. Полученные образцы являются однофазными и содержат частицы катодного материала Pr_2CuO_4 размером ≤ 1 мкм.

3 Изучение химического взаимодействия между порошкообразными образцами катодных материалов и различными электролитами (YSZ, GDC, LSGM)

3.1 Химическое взаимодействие катодного материала $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM) с материалами электролитов

В рамках выполнения проекта проводилось исследование продуктов взаимодействия между SYCM и различными катодными материалами – YSZ (порошок, газополотная мембрана); GDC (порошок); $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ (порошок); LSGM (порошок); LCO (порошок).

3.1.1 Исследование взаимодействия SYCM - YSZ

Изучение взаимодействия между материалами SYCM и YSZ проводили, анализируя количественное содержание фаз в смесях порошков SYCM и YSZ (массовое соотношение 1:1), отожженных на воздухе при 900°C , 1000°C и 1100°C в течение 48 часов, при помощи количественного рентгенофазового анализа методом полнопрофильного уточнения

(методом Ритвельда). На первоначальном этапе исследования выявлялся фазовый состав смесей после отжигов методом РФА. Параметры ячеек и координаты атомов для уточнения кристаллических структур соответствующих фаз были взяты из базы данных FindIt. Результаты уточнения приведены в Таблице 5, наблюдаемые, разностные и теоретические дифрактограммы смесей приведены на Рисунках 11-13.

Таблица 5 – Данные количественного рентгенофазового анализа смесей порошков SYCM-YSZ (1:1 масс.), отожженных при 900, 1000 и 1100°C на воздухе в течение 48 часов.

T, °C	Фаза, параметры ячейки (Å), уточненное содержание фазы (масс. %)
900	SYCM, a=3.8214(1), 36.9(1) YSZ, a=5.1420(1), 56.9(1) SrZrO ₃ , a=5.766(2); b=5.810(2); c=8.174(4), 6.2(1)
1000	SYCM, a=3.8233(5), 15.5(1) YSZ, a=5.1443(2), 37.9(1) SrZrO ₃ , a=5.790(2); b=5.804(2); c=8.191(4), 37.3(1) (Co,Mn) ₃ O ₄ , a=8.277(2), 9.3(1)
1100	SYCM, a=3.7879(4), 2.6(2) YSZ, a=5.1662(3), 37.7(1) SrZrO ₃ , a=5.7886(5); b=5.8067(5); c=8.1895(7), 59.7(1)

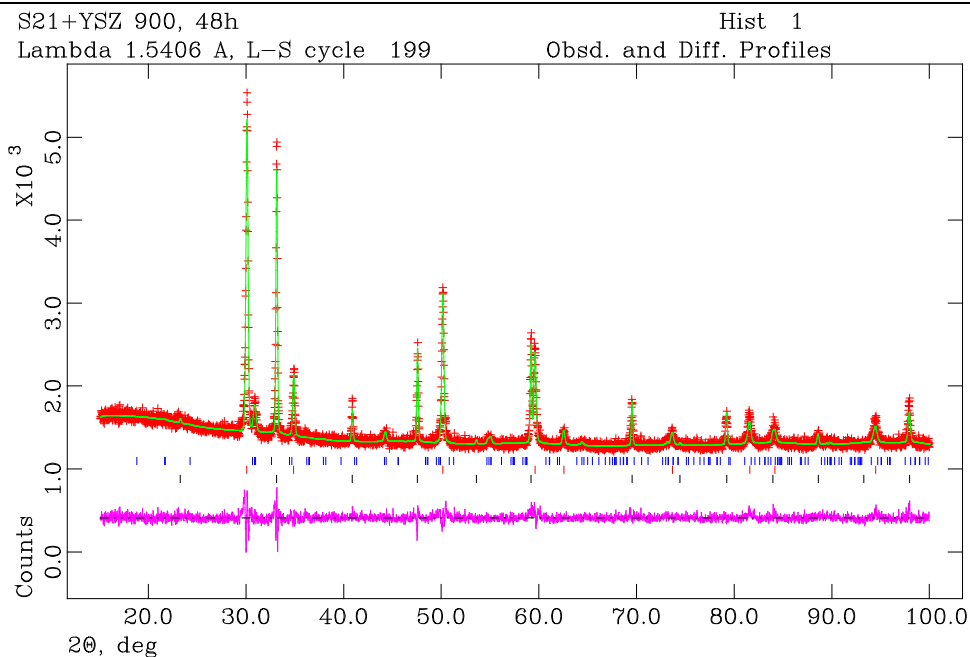


Рисунок 11 – Наблюдаемая (красная), вычисленная (зеленая) и разностная между ними (фиолетовая) дифрактограммы смеси SYCM:YSZ (1:1 масс.), отожжённой при 900°C в течение 48 часов.

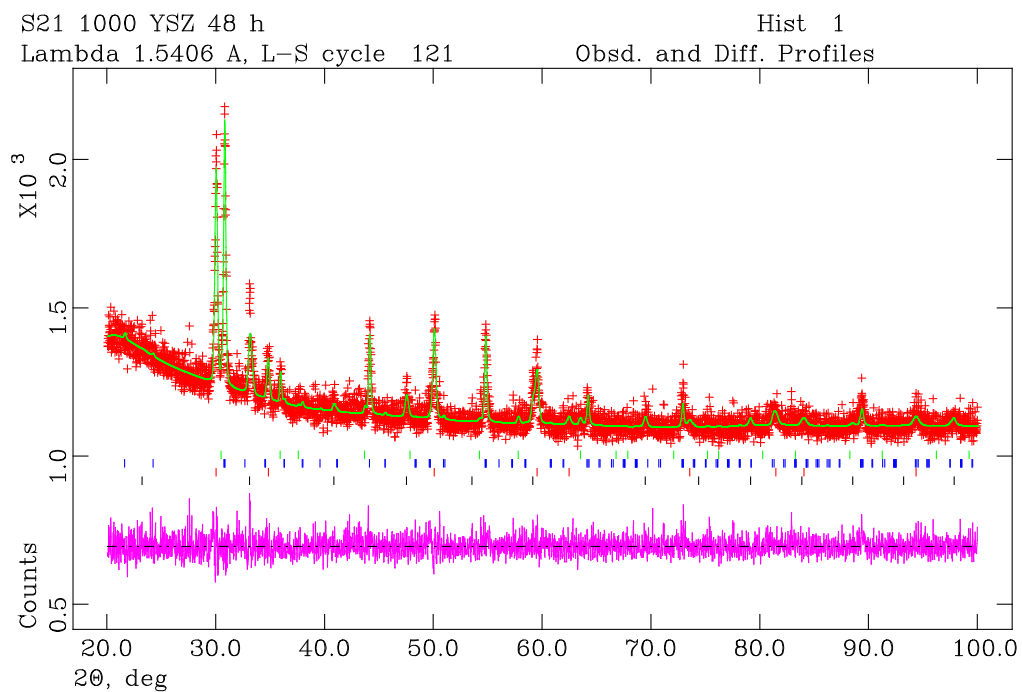


Рисунок 12 – Наблюдаемая (красная), вычисленная (зеленая) и разностная между ними (фиолетовая) дифрактограммы смеси SYCM:YSZ (1:1 масс.), отожжённой при 1000°C в течение 48 часов.

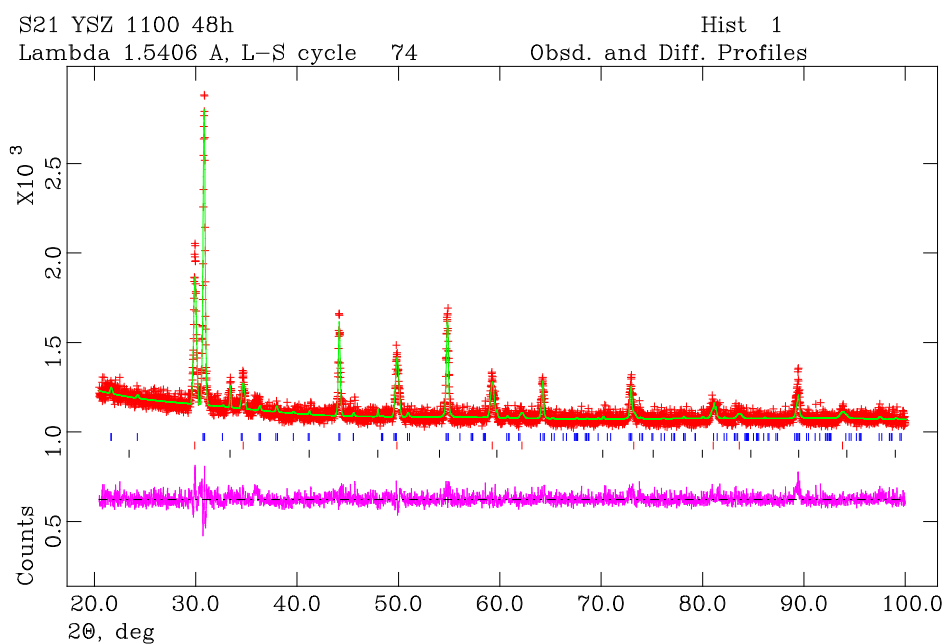


Рисунок 13 – Наблюдаемая (красная), вычисленная (зеленая) и разностная между ними (фиолетовая) дифрактограммы смеси SYCM:YSZ (1:1 масс.), отожжённой при 1100°C в течение 48 часов.

Из Таблицы 5 видно, что даже при отжиге при 900°C наблюдается образование продукта взаимодействия между SYCM и YSZ – SrZrO₃ с перовскитоподобной структурой. Следует отметить, что параметры ячейки этой фазы отличаются от приведенных в базе порошковых дифрактограмм ICDD (PDF 44-0161) – a=5.797 Å, b=5.817 Å, c=8.204 Å. Это означает, что в действительности она представляет собой твердый раствор замещения (Sr,Y)(Zr,Co,Mn)O₃ на основе SrZrO₃. Тем не менее, электропроводность этой фазы должна быть низкой и ее образование нежелательным. Как видно из Таблицы 5, с ростом температуры происходит увеличение процентного содержания этой фазы и при 1100°C она является основной, тогда как содержание SYCM снижается до <3 масс. %.

Нами также проводилось изучение продуктов взаимодействия между SYCM и газопротной керамической мембраной на основе YSZ. В качестве метода нанесения катодного слоя использовали трафаретную печать (сетка 100/40). Пасту для трафаретной печати готовили путем смешения порошка катодного материала SYCM с органическим растворителем компании Heraeus, Германия (марка Heraeus V006) в массовом соотношении 1:1. Использовали следующие условия термообработки полученной композиции SYCM-

YSZ: нагрев до 150°C, 3 град/мин, 150°C – 30 минут, 150-500°C – 1 град/мин, 500 - T°C – 4 часа; T – температура отжига: 1. 1100°C, 3 часа; 2. 1150°C, 3 часа; 3. 1150°C, 48 часов.

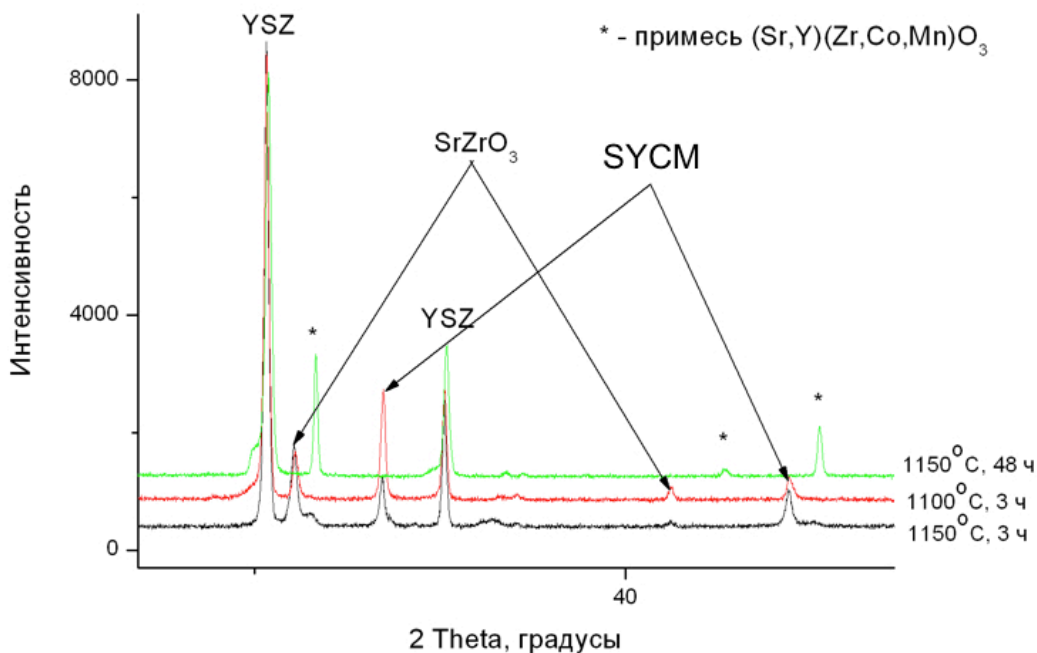


Рисунок 14 - Дифрактограммы мембраны YSZ с нанесенным катодным материалом SYCM после отжига при 1100°C и 1150°C.

Присутствие фазы на основе SrZrO₃ наблюдается при 1100°C. При увеличении температуры до 1150°C, 3 часа происходит рост ее содержания и уменьшения содержания SYCM. При увеличении времени отжига (1150°C, 48 часов) происходит образование перовскитной фазы (Sr,Y)(Zr,Co,Mn)O_{3-y}, а SrZrO₃ – исчезает.

3.1.2 Исследование взаимодействия SYCM - GDC.

Изучение взаимодействия между материалами SYCM и GDC проводили, анализируя количественное содержание фаз в смесях порошков SYCM и GDC (массовое соотношение 1:1), отожжённых на воздухе при 900°C, 1000°C и 1100°C в течение 48 часов, при помощи количественного рентгенофазового анализа методом полнопрофильного уточнения (методом Ритвельда). На первоначальном этапе исследования выявлялся фазовый состав смесей после отжига методом РФА. Параметры ячеек и координаты атомов для уточнения кристаллических структур соответствующих фаз были взяты из базы данных FindIt. Результаты уточнения приведены в Таблице 6, наблюдаемые, разностные и теоретические дифрактограммы смесей приведены на Рисунках 15-17.

Таблица 6 – Данные количественного рентгенофазового анализа смесей порошков SYCM-GDC (1:1 масс.), отожжённых при 900, 1000 и 1100°C на воздухе в течение 48 часов.

T, °C	Фаза, параметры ячейки (Å), уточненное содержание фазы (масс. %)
900	SYCM, a=3.81888(7); 50.3(3) GDC, a=5.41469(7); 49.7(3)
1000	SYCM, a=3.8240(2) Å; 49.2(3) GDC, a=5.4210(2) Å; 50.8(3)
1100	SYCM, a=3.81907(9); 49.6(3) GDC, a=5.41198(9); 50.4(2)

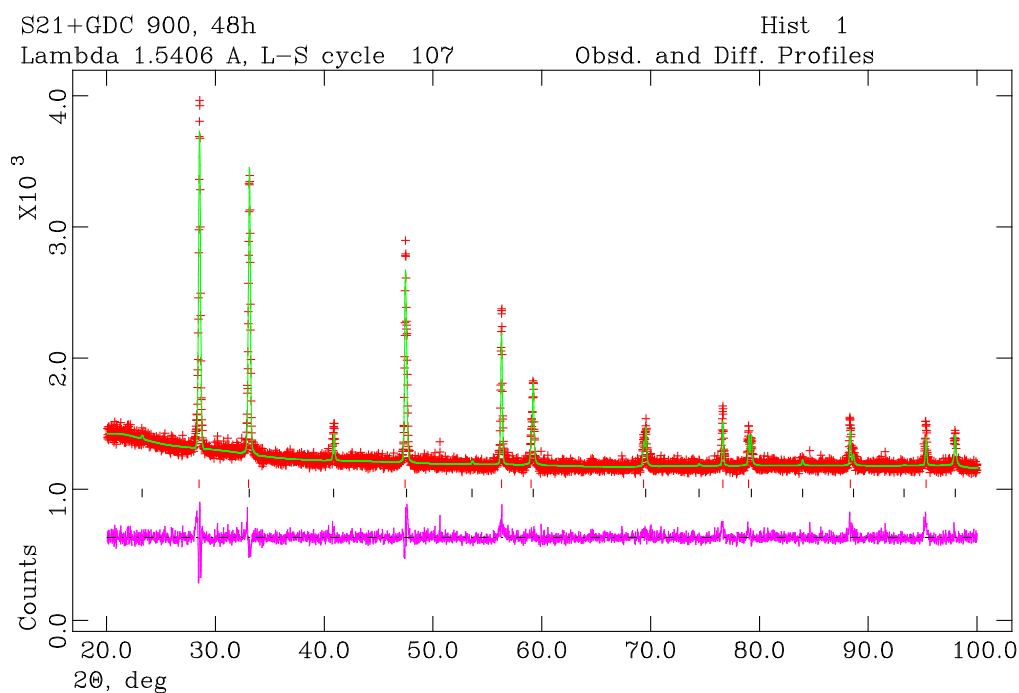


Рисунок 15 – Наблюдаемая (красная), вычисленная (зеленая) и разностная между ними (фиолетовая) дифрактограммы смеси SYCM:GDC (1:1 масс.), отожжённой при 900°C в течение 48 часов.

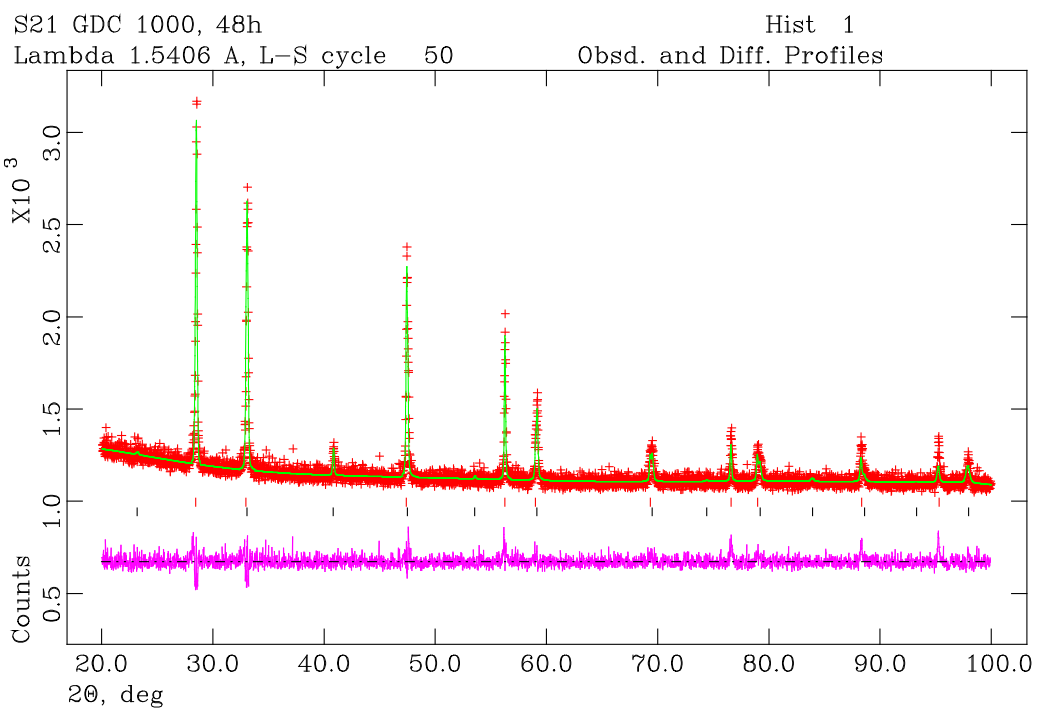


Рисунок 16 – Наблюдаемая (красная), вычисленная (зеленая) и разностная между ними (фиолетовая) дифрактограммы смеси SYCM:GDC (1:1 масс.), отожженной при 1000°C в течение 48 часов.

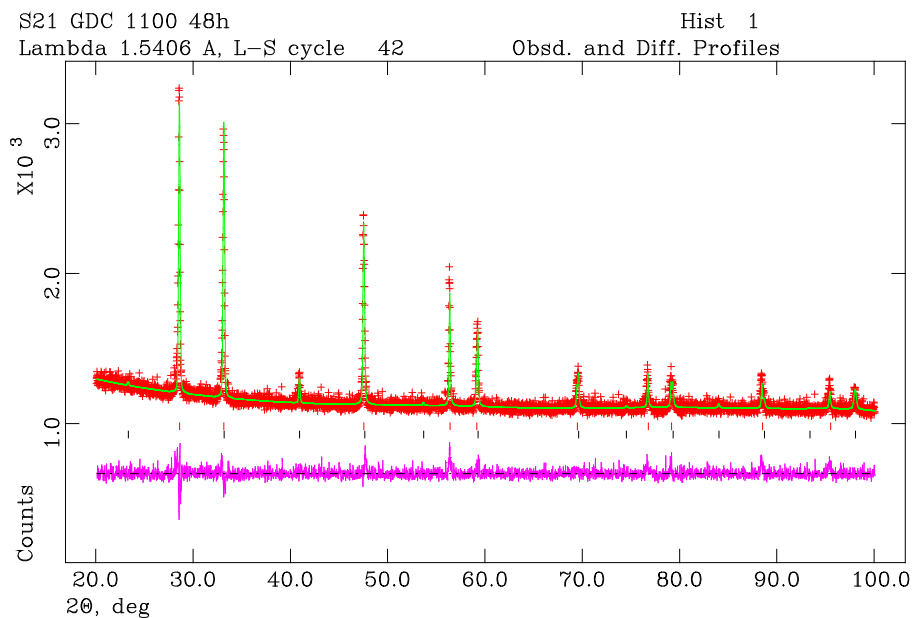


Рисунок 17 – Наблюдаемая (красная), вычисленная (зеленая) и разностная между ними (фиолетовая) дифрактограммы смеси SYCM:GDC (1:1 масс.), отожженной при 1100°C в течение 48 часов.

Из Таблицы 6, а также Рисунков 15-17 видно, что взаимодействие между SYCM и GDC не протекает при отжигах 900-1100°C. Из этого следует, что формирование катодного слоя SYCM необходимо проводить на электролите GDC или YSZ, имеющего барьерный слой GDC, непосредственно соприкасающийся с катодным материалом.

3.1.3 Исследование взаимодействия SYCM – 10Sc1YSZ, SYCM-LSGM и SYCM-LCO.

В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальным режимом спекания катодов является температура 1100°C в течение 4 часов. Полученные катодные слои имели хороший механический контакт с подслоем и развитую пористую структуру. С целью исследования химического взаимодействия между слоями ТОТЭ, соответствующие порошки для каждого слоя и электролита смешивались в массовом соотношении 1:1 и отжигались при температурах нанесения слоя на электролит. После каждого отжига проводился рентгенофазовый анализ смесей. Для расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовали программный пакет “PowderCell 2.4”.

Установлено, что, как и в случае YSZ, после отжига смеси порошков SYCM-10Sc1YSZ при температуре 1100°C в течение 4ч образуется фаза SrZrO_3 . На Рисунке 18 приведена дифрактограмма смеси порошков SYCM-10Sc1YSZ, после их совместного отжига при температуре 1100°C.

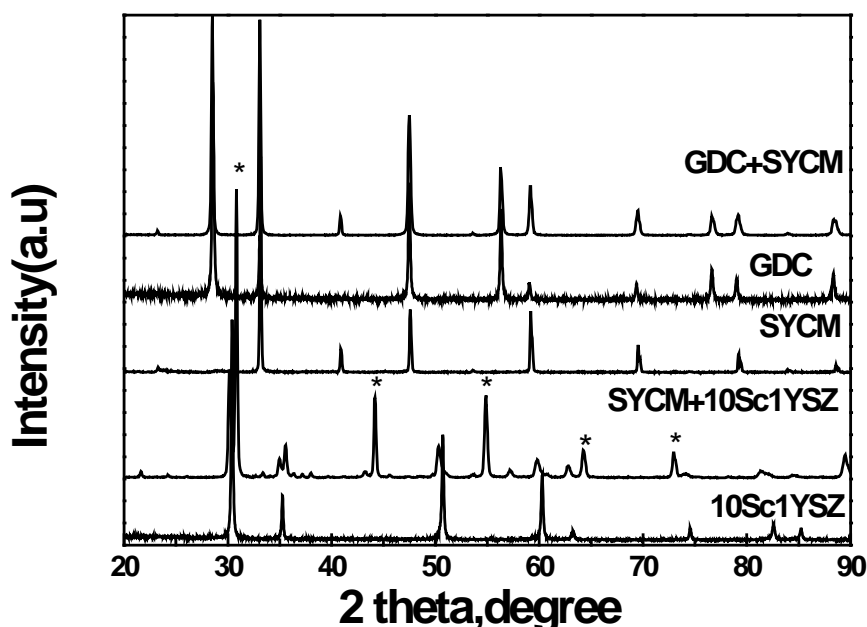
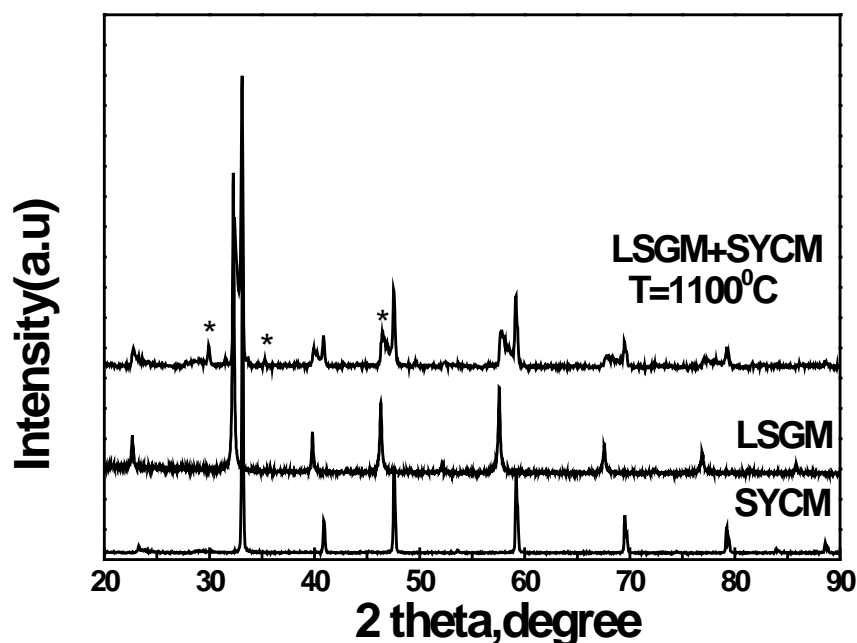


Рисунок 18 - Дифрактограммы 10Sc1YSZ, катодного материала SYCM, материала GDC для защитного слоя, смеси порошков SYCM-10Sc1YSZ и GDC-SYCM после отжига при температуре 1100⁰С. Символом "*" отмечены рефлексы, относящиеся к фазе на основе SrZrO₃.

Видно, что на дифрактограмме практически отсутствуют рефлексы исходных веществ SYCM и 10Sc1YSZ, однако присутствуют дополнительные рефлексы, свидетельствующие об образовании новой фазы в результате химического взаимодействия



материалов катода и электролита. Дополнительные рефлексы соответствуют появлению плохо проводящей фазы SrZrO₃.

Рисунок 19 - Дифрактограммы порошков LSGM, катодного материала SYCM, смеси порошков SYCM-LSGM после отжига при 1100⁰С. Символом "*" отмечены рефлексы, относящиеся к примесной фазе SrLaGa₃O₇.

В ходе выполнения работ по проекту планируется исследовать возможность использования катодного материала SYCM для среднетемпературных ТОТЭ при использовании LSGM в качестве электролита. С целью изучения химического

взаимодействия между материалом электролита LSGM и катодным материалом SYCM был проведен отжиг смеси порошков SYCM-LSGM (1:1 по массе) при температуре 1100⁰С в течение 4 часов. Установлено, что после отжига смеси SYCM-LSGM образуется SrLaGa₃O₇ (с параметрами элементарной ячейки: a=8.067 Å, c=5.274 Å, PDF 45-0637). На Рисунке 19 представлена дифрактограмма смеси SYCM-LSGM после отжига при 1100⁰С в течение 4 часов. Дополнительные рефлексы SrLaGa₃O₇ отмечены на дифрактограмме звездочками. Наличие химического взаимодействия указывает на необходимость использования защитного подслоя между материалом электролита (LSGM) и катода (SYCM). При этом материал защитного подслоя должен быть химически совместим как с материалом катода SYCM, так и с материалом электролита LSGM. Основным недостатком материала защитного подслоя из GDC, используемого при изготовлении ТОТЭ с несущим LSGM электролитом, является взаимодействие GDC с LSGM. На Рисунке 10 представлена дифрактограмма смеси LSGM-GDC после отжига при температуре 1300⁰С в течение 3 часов. Выявлено, что кроме основных фаз смешиваемых порошков, на дифрактограмме присутствуют дополнительные рефлексы, соответствующие фазе SrLaGa₃O₇ (с параметрами элементарной ячейки a=8.049Å, c=5.329Å), а также увеличивается параметр ячейки GDC, который составляет a=5.475Å, в то время, как у исходного GDC - a=5.418 Å. Таким образом, защитный подслои GDC нельзя использовать для предотвращения взаимодействия катодный материал - LSGM.

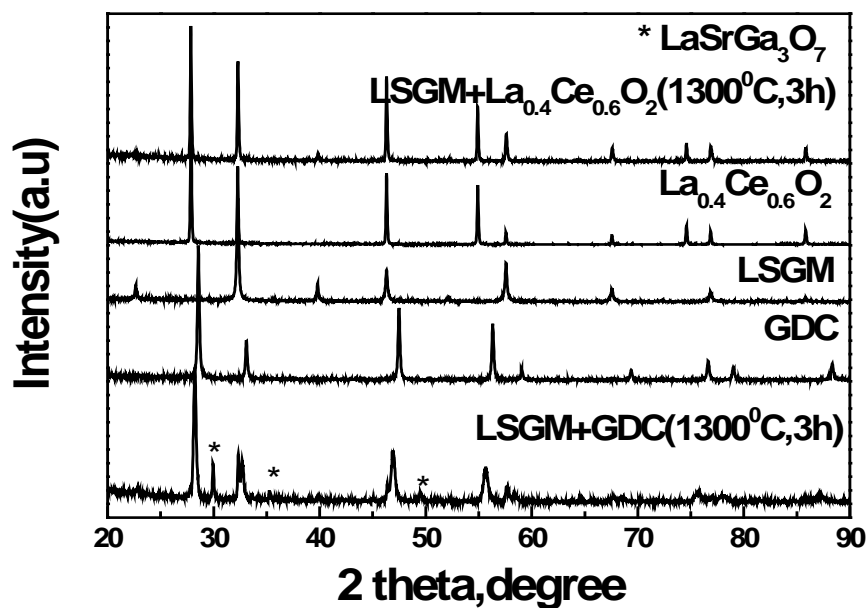


Рисунок 20 - Дифрактограммы порошков материалов LCO и GDC, LSGM, смеси порошков LSGM-LCO и LSGM-GDC после отжига при температуре 1300⁰C

Поскольку в дальнейшем нами планируется провести исследование модельных ТОТЭ с катодом на основе SYCM и электролитом LSGM, которые взаимодействуют между собой при температуре формирования катодного покрытия, необходимо провести поиск барьерного материала, предотвращающего такое взаимодействие. Анализ литературных данных показал, что в качестве такого материала чаще всего используется $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ (LCO).

Порошок $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ был получен цитратным методом. В качестве исходных материалов использовались нитрат $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитрат $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соли и лимонную кислоту растворяли в дистиллированной воде. Раствор выпаривали при температуре 300⁰C. Полученный прекурсор размалывали в агатовой ступке, затем отжигали при температуре 800⁰C в течение 5 часов на воздухе. Финальный отжиг проводили при температуре 1450⁰C в течение 20 часов. Материал для защитного подслоя $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ представляет собой порошок желтого цвета. Рентгенографические исследования показали, что порошок однофазный, все рефлексы на рентгеновском спектре соответствуют элементарной ячейке кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a=5.542\text{\AA}$, объемом ячейки $V=170.03\text{\AA}^3$ и рентгеновской плотностью $\rho=6.705\text{g/cm}^3$.

Основным недостатком защитного материала LCO является химическое взаимодействие с катодным материалом SYCM. Установлено, что после отжига смеси LCO-SYCM при температуре 1100⁰C в течение 4ч, обнаружено образование новой фазы. На Рисунке 21 представлена дифрактограмма смеси SYCM-LCO после отжига при температуре 1100⁰C в течение 4 часов, где звездочками отмечены рефлексы новой фазы.

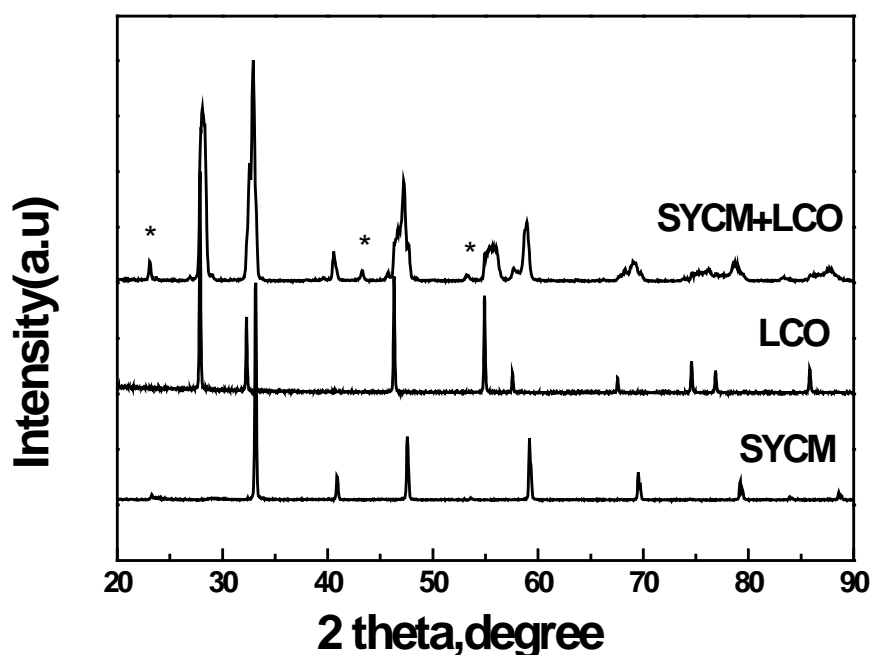


Рисунок 21 - Дифрактограммы порошков LCO, катодного материала SYCM, смеси порошка SYCM-LCO после отжига при 1100⁰C в течение 4 часов.

Поэтому в ячейках ТОТЭ с несущим LSGM электролитом необходимо использовать два защитных слоя – LCO и GDC. При этом вначале на мембрану LSGM следует наносить защитный слой LCO, а затем - защитный слой GDC. РФА смеси LCO-GDC, отожжённой при 1300⁰C в течение 3 часов не выявил образование новых фаз. На Рисунке 22 представлена дифрактограмма смеси LCO-GDC после отжига при температуре 1300⁰C в течение 3 часов.

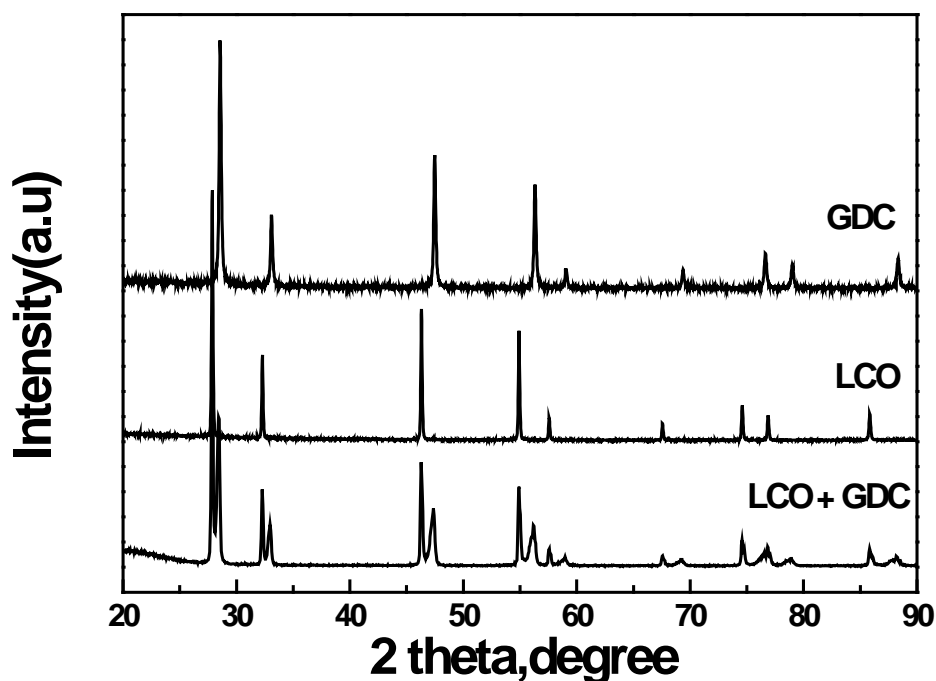


Рисунок 22 - Дифрактограммы порошков защитного материала LCO и GDC, смеси порошка LCO-GDC после отжига.

3.2 Изучение химического взаимодействия между Pr_2CuO_4 и материалами электролитов 10Sc1YSZ, LSGM, LCO и GDC

С целью исследования химического взаимодействия катодного материала Pr_2CuO_4 с материалами электролитических мембран 10Sc1YSZ и LSGM порошки катодного материала и электролитов смешивались в массовом соотношении 1:1 и отжигались при температурах нанесения слоя на электролит. В ходе выполнения работы были проведены отжижки смесей порошков Pr_2CuO_4 -10Sc1YSZ и Pr_2CuO_4 -LSGM при температуре 900°C в течение 3 часов.

На Рисунке 23 представлена дифрактограмма смеси порошков Pr_2CuO_4 -10Sc1YSZ после их совместного отжига при температуре 900°C . Видно, что помимо рефлексов основных фаз смешиваемых порошков, на дифрактограмме присутствуют интенсивные дополнительные рефлексы, свидетельствующие об образовании новых фаз $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ и CuO .

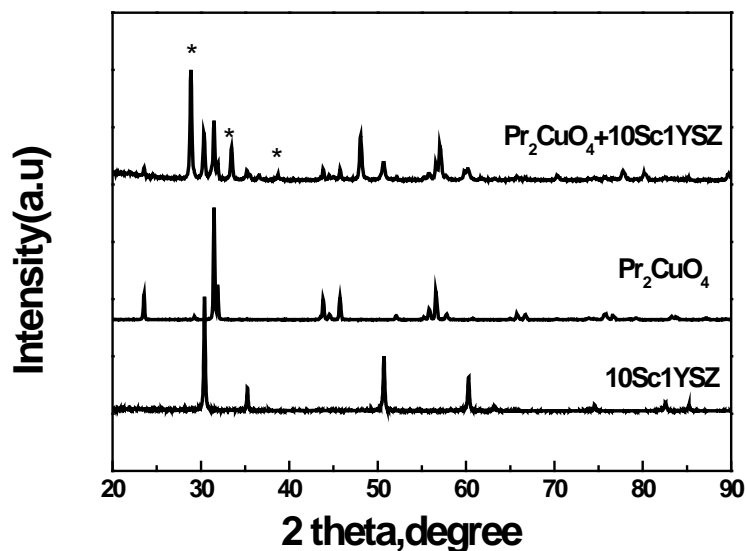


Рисунок 23 - Дифрактограммы катодного материала Pr_2CuO_4 , материала электролита 10Sc1YSZ, смеси порошков Pr_2CuO_4 -10Sc1YSZ после отжига при температуре 9000C, 3 часа. Символом “*” обозначены отражения от примесных фаз.

Для предотвращения химического взаимодействия между катодным материалом Pr_2CuO_4 и материалом электролита 10Sc1YSZ был использован защитный слой. В качестве материала защитного слоя выбран GDC и проведено исследование возможного химического взаимодействия выбранного защитного материала GDC и катодного материала. На Рисунке 24 представлена дифрактограмма смеси Pr_2CuO_4 -GDC после их совместного отжига при температуре 900⁰C в течение 3 часов.

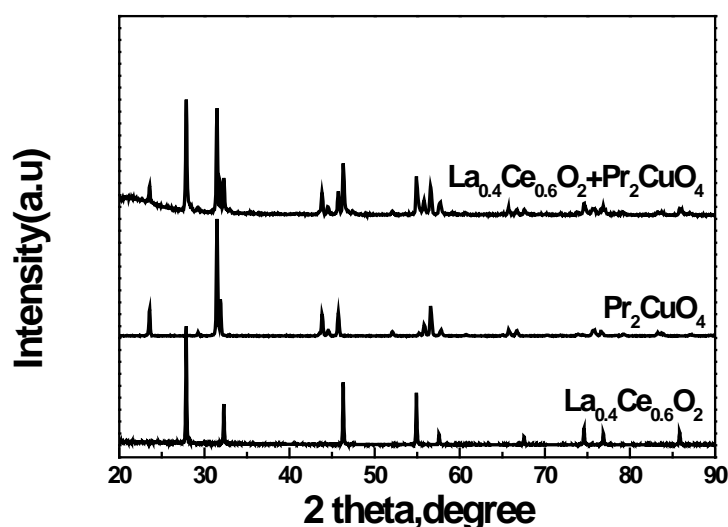


Рисунок 24- Дифрактограммы катодного материала Pr_2CuO_4 , GDC, смеси порошков Pr_2CuO_4 -GDC после отжига при температуре 900⁰C, 3 часа.

Видно, что новых рефлексов связанных с образованием новых фаз не обнаружено. Все рефлексы на дифрактограмме соответствуют основным фазам смешиваемых порошков Pr_2CuO_4 и GDC. Исследование взаимодействия между Pr_2CuO_4 и GDC при длительном отжиге смесей при 900°C показало, что оно отсутствует и при отжиге более 100 часов.

В ходе выполнения проекта предполагается исследовать возможность использования катодного материала Pr_2CuO_4 для среднетемпературных ТОТЭ при использовании LSGM в качестве электролита. С целью изучения химического взаимодействия между материалом электролита LSGM и Pr_2CuO_4 был проведен отжиг смеси порошков Pr_2CuO_4 -LSGM при температуре 900°C в течение 3 часов. Установлено, что на дифрактограмме появляются дополнительные рефлексы, соответствующие образованию в результате отжига новой фазы $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$.

Для предотвращения химического взаимодействия между материалом электролита LSGM и катодным материалом Pr_2CuO_4 при изготовлении образцов ТОТЭ был использован защитный подслоя LCO и проведено исследование возможного химического взаимодействия выбранного материала защитного подслоя LCO и катодного материала Pr_2CuO_4 . На Рисунке 25 представлена дифрактограмма смеси Pr_2CuO_4 -LCO после отжига при температуре 900°C в течение 3 часов.

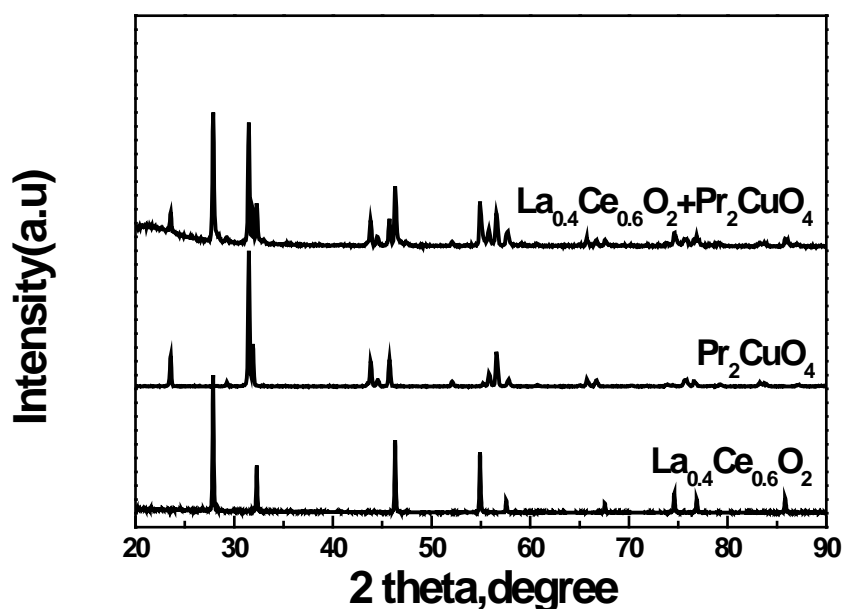


Рисунок 25 - Дифрактограммы катодного материала Pr_2CuO_4 , материала LCO для защитного слоя, смеси порошков Pr_2CuO_4 -LCO после отжига при температуре 900°C , 3 часа.

Видно, что все рефлексы соответствуют основным фазам смешиваемых порошков Pr_2CuO_4 и LCO, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между катодным материалом Pr_2CuO_4 и материалом защитного подслоя LCO.

3.3 Изучение химического взаимодействия между $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$ и материалами электролитов GDC и YSZ

В ходе выполнения второго этапа проекта нами были синтезированы новые сложные оксиды $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+y}$, $x=0.25$ и 0.5 со структурой первого гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. Эти оксиды являются производными от $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+y}$, который обладает высокой общей, а также кислород-ионной проводимостью и, как указывалось в отчете за второй этап выполнения проекта, является перспективным катодным материалом для среднетемпературных ТОТЭ. В качестве наиболее перспективного катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ из двух составов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+y}$, $x=0.25$ и 0.5 был выбран состав с максимальным содержанием никеля – $x=0.25$. Это связано, в первую очередь, с высоким КТР, возникающим при увеличении содержания Co^{3+} в составе сложного оксида (см. отчет за первый этап выполнения проекта).

В результате выполнения проекта на третьем этапе был проведен синтез составов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$, $x \geq 0.25$ с варьируемой за счет изменения содержания стронция степенью окисления никеля. В результате был отобран ряд наиболее перспективных составов ($x=0.25$, $x=0.4$ и 0.65) и начаты работы по изучению их химического взаимодействия с материалами электролитов GDC и YSZ.

Изучение взаимодействия между материалами $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$, $x=0.25$, $x=0.4$, 0.65 и GDC, YSZ проводили, анализируя количественное содержание фаз в смесях порошков катодный материал-электролит (массовое соотношение 1:1), отожжённых на воздухе при 900°C в течение 70 часов, при помощи количественного рентгенофазового анализа методом полнопрофильного уточнения (методом Ритвельда). На первоначальном этапе исследования выявлялся фазовый состав смесей после отжига методом РФА. Параметры ячеек и координаты атомов для уточнения кристаллических структур соответствующих фаз были взяты из базы данных FindIt. С целью корректного определения возможного химического взаимодействия между компонентами в случае электролита GDC проводили также количественный рентгенофазовый анализ смесей до отжига. Результаты приведены в Таблицах 7-14, наблюдаемые, разностные и теоретические дифрактограммы смесей - на Рисунках 26-33.

Из полученных данных следует, что в случае смесей катодных материалов с GDC, несмотря на то, что на рентгенограммах отсутствуют дополнительные отражения, которые могут свидетельствовать о взаимодействии между компонентами смесей, происходит значительное изменение массовых долей катодных материалов $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$ и $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$ и GDC после отжига. Так, до отжига массовое соотношение оксид/GDC составляет 0.507(2)/0.493(2) для $x=0.4$ и 0.507(3)/0.493(3) для $x=0.25$ и меняется после отжига до 0.409(2)/0.591(2) и 0.36(1)/0.64(1), соответственно. При этом также происходят изменения параметров элементарных ячеек фаз. В случае образца с $x=0.65$ с большим содержанием стронция изменения массового соотношения компонентов после отжига происходят в меньшей степени - 0.482(2)/0.518(2) и 0.463(3)/0.537(3) до и после отжига, соответственно.

Изменения параметров элементарной ячейки фазы $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$ так же минимальны. Это свидетельствует о том, что в ходе отжига происходит частичное замещение празеодима в составе $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$ на катионы церия и/или гадолиния. Поэтому состав с меньшим содержанием празеодима ($x=0.65$) оказывается наименее реакционноспособным. Следует отметить, что реакция с YSZ протекает активно и для фаз с высоким содержанием празеодима ($x=0.25$) и с низким ($x=0.65$). В этих случаях на дифрактограммах также появляются дополнительные слабые отражения от продуктов взаимодействия компонентов.

Таблица 7– Координаты атомов, а также параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$ (GDC), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси до отжига. В конце таблицы приведено уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.80375(5)\text{\AA}$, $c=12.3983(3)\text{\AA}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.8/0.2	0	0	0.36146(8)	0.020(1)
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.013(1)
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.1674(7)	0.03
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.41392(3)\text{\AA}$, $Z=4$						
Ce/Gd	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.016(1)
O	$8c$	0.925	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз			0.507(2)/0.493(2)			

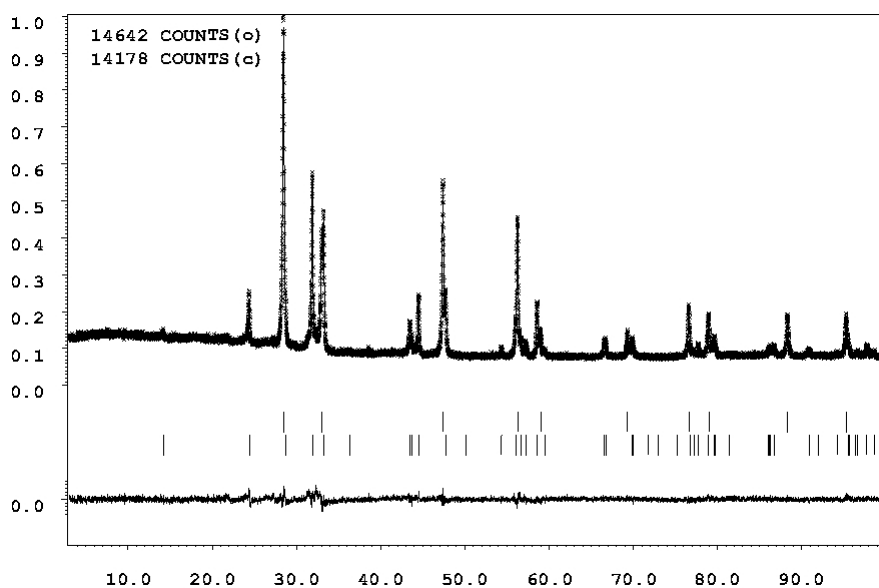


Рисунок 26 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ – GDC (1:1) до отжига.

Таблица 8 – Координаты атомов, параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$ (GDC), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси после отжига при 900°C в течение 70 часов. В конце таблицы дано уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.80105(7)\text{\AA}$, $c=12.4127(5)\text{\AA}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.8/0.2	0	0	0.3622(1)	0.020(2)
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.014(1)
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.1582(9)	0.03
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.41472(4)\text{\AA}$, $Z=4$						
Ce/Gd	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.015(1)
O	$8c$	0.925	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз			0.409(2)/0.591(2)			

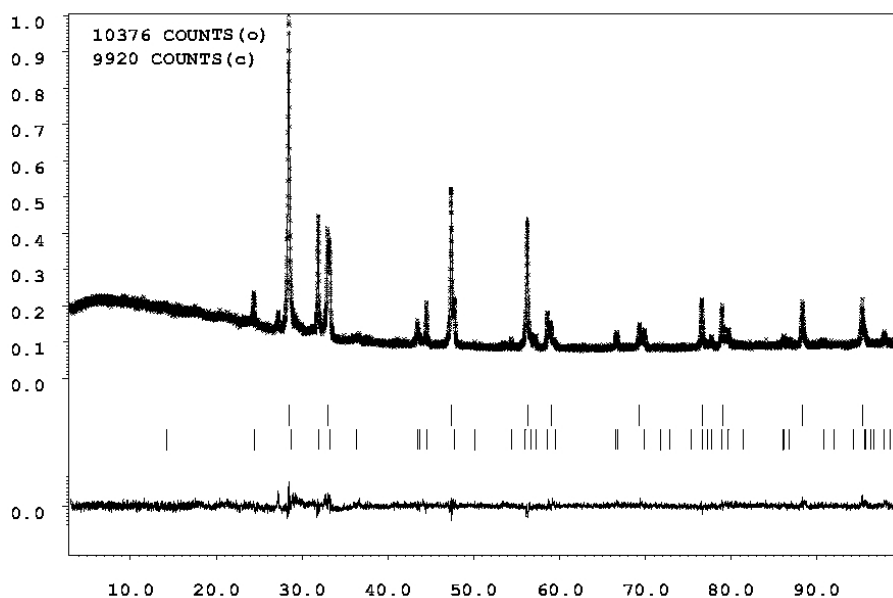


Рисунок 27 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ – GDC (1:1), отожженной при 900°C в течение 70 часов.

Таблица 9 – Координаты атомов, параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$ (GDC), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси до отжига. В конце таблицы дано уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.78721(3)\text{\AA}$, $c=12.4366(2)\text{\AA}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.675/0.325	0	0	0.36156 (7)	0.011(1)
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.012(1)
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.1680 (5)	0.03
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.41397(4)\text{\AA}$, $Z=4$						
Ce/Gd	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.013(1)
O	$8c$	0.925	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз 0.482(2)/0.518(2)						

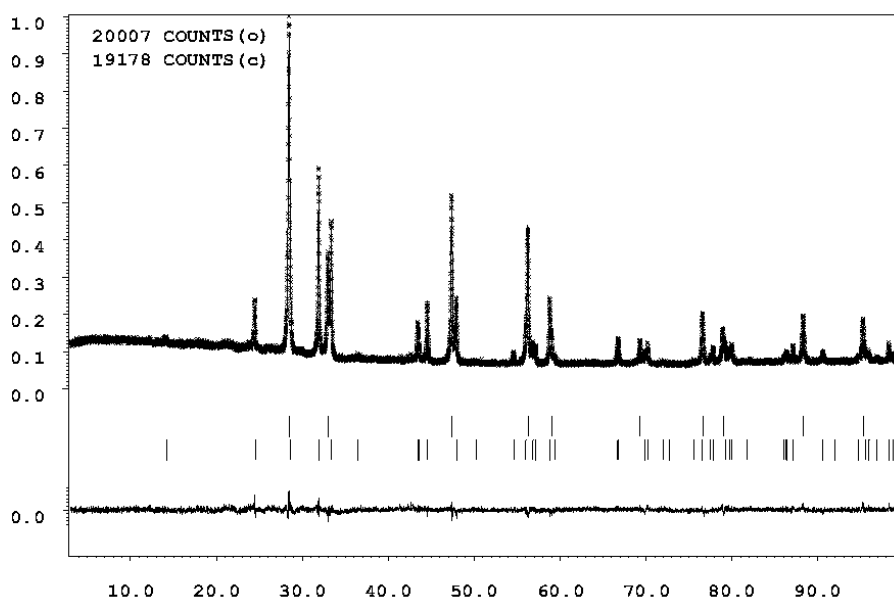


Рисунок 28 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ – GDC (1:1) до отжига.

Таблица 10 – Координаты атомов, параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$ (GDC), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси после отжига при 900°C в течение 70 часов. В конце таблицы дано уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.78730(3)\text{\AA}$, $c=12.4381(3)\text{\AA}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.675/0.325	0	0	0.36198 (9)	0.011(1)
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.010(1)
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.1687 (7)	0.03
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.41439(3)\text{\AA}$, $Z=4$						
Ce/Gd	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.011(1)
O	$8c$	0.925	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз 0.463(3)/0.537(3)						

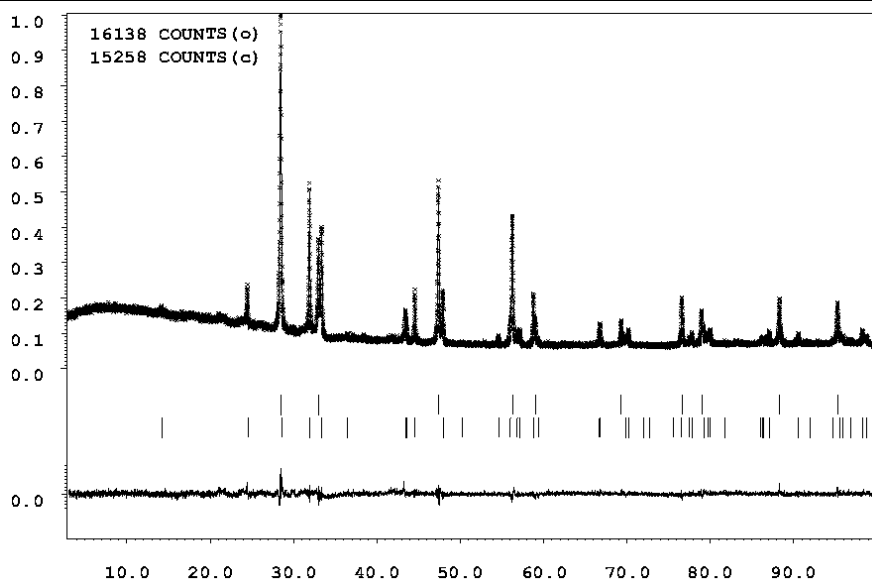


Рисунок 29 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ – GDC (1:1), отожженной при 900°C в течение 70 часов.

Таблица 11 – Координаты атомов, параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$ (GDC), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси до отжига. В конце таблицы дано уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.8163(3)\text{\AA}$, $c=12.367(1)\text{\AA}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.875/0.125	0	0	0.3588(2)	0.03
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.03
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.184(2)	0.03
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.4120(3)\text{\AA}$, $Z=4$						
Ce/Gd	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.013(1)
O	$8c$	0.925	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз			0.507(3)/0.493(3)			

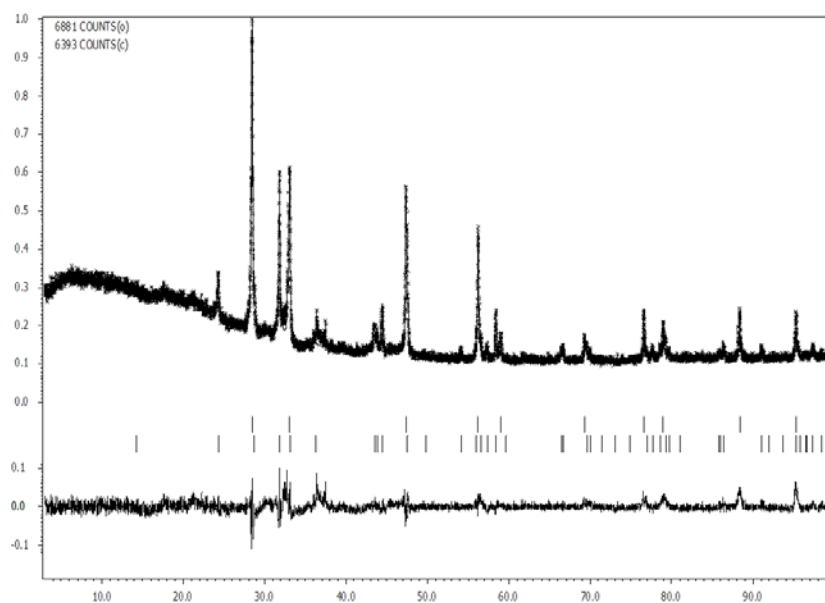


Рисунок 30 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ – GDC (1:1) до отжига.

Таблица 12 – Координаты атомов, параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$ (GDC), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси после отжига при 900°C в течение 70 часов. В конце таблицы дано уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
$\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.8039(1)\text{Å}$, $c=12.4136(7)\text{Å}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.875/0.125	0	0	0.3619(2)	0.03
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.03
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.170(2)	0.03
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.85}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.41433(3)\text{Å}$, $Z=4$						
Ce/Gd	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.013(1)
O	$8c$	0.925	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз			0.36(1)/0.64(1)			

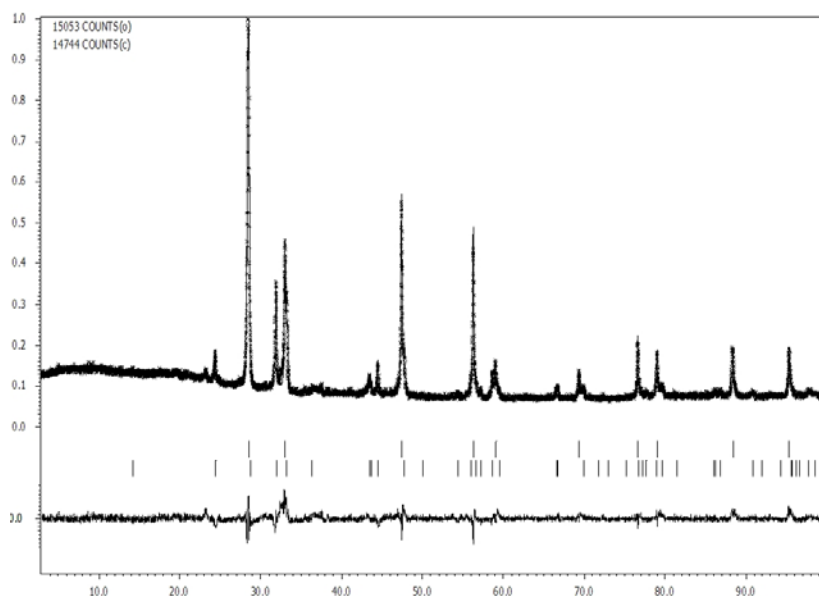


Рисунок 31 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ – GDC (1:1), отожженной при 900°C в течение 70 часов.

Таблица 13 – Координаты атомов, параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ (YSZ), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси после отжига при 900°C в течение 70 часов. В конце таблицы дано уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.7877 (1)\text{\AA}$, $c= 12.4391 (5)\text{\AA}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.675/0.325	0	0	0.3622 (2)	0.03(1)
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.03
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.180 (1)	0.03
$\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.1374 (3)\text{\AA}$, $Z=4$						
Zr/Y	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.011(1)
O	$8c$	0.98	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз			0.36(1)/0.63(1)			

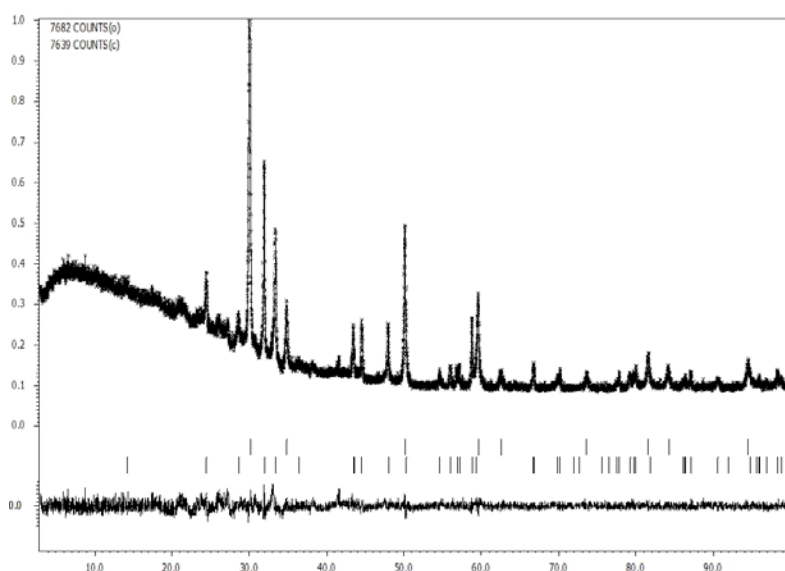


Рисунок 32 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.35}\text{Sr}_{0.65}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ –YSZ (1:1), отожженной при 900°C в течение 70 часов.

Таблица 14 – Координаты атомов, а также параметры атомных смещений в структурах $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ и $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ (YSZ), уточненные методом Ритвельда в ходе проведения количественного рентгенофазового анализа смеси после отжига при 900°C в течение 70 часов. В конце таблицы приведено уточненное содержание фаз в массовых долях.

Атом	Позиция	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$, пр. гр. $I4/mmm$, $a=3.8076(1)\text{\AA}$, $c=12.413(3)\text{\AA}$, $Z=2$						
Pr/Sr	$4e$	0.675/0.325	0	0	0.3612(2)	0.03(1)
Ni/Co	$2a$	0.75/0.25	0	0	0	0.03
O1	$4c$	1	0	0.5	0	0.03
O2	$4e$	1	0	0	0.157(1)	0.03
$\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$, пр. гр. $Fm-3m$, $a=5.1374(3)\text{\AA}$, $Z=4$						
Zr/Y	$4a$	0.9/0.1	0	0	0	0.011(1)
O	$8c$	0.98	0.25	0.25	0.25	0.03
Относительное количество фаз		0.374(5)/0.636(6)				

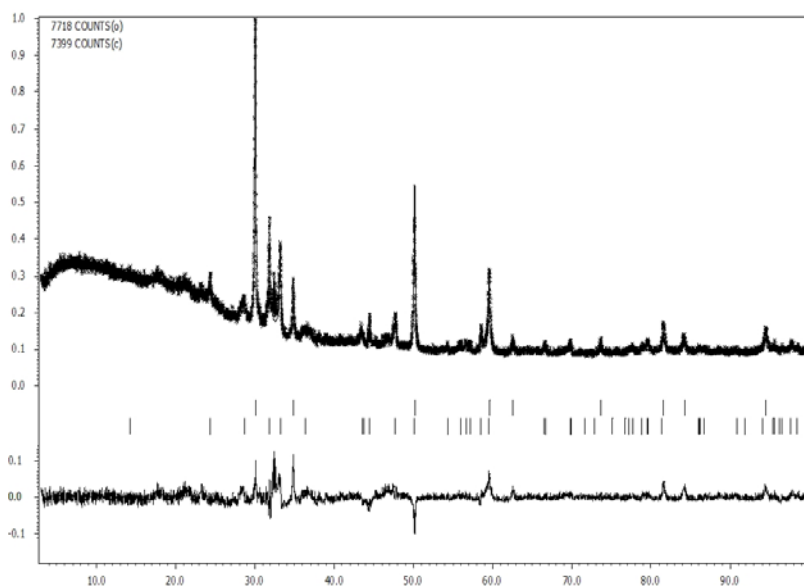


Рисунок 33 – Наблюдаемая, вычисленная и разностная между ними дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$ –YSZ (1:1), отожженной при 900°C в течение 70 часов.

4 Подбор условий формирования слоя катодного материала на газоплотном электролите YSZ, YSZ с подслоем GDC и GDC

4.1 Подбор условий формирования слоя катодного материала SYCM на газоплотных электролитах 10Sc1YSZ и LSGM.

С целью получения лабораторных образцов ТОТЭ на основе ионных проводников LSGM и 10Sc1YSZ отработывались методики нанесения и спекания функциональных электродов на газоплотных LSGM, 10Sc1YSZ мембранах. Газоплотные мембраны электролитов LSGM, 10Sc1YSZ были получены при использовании коммерческих порошков LSGM (FuelCellMaterials, США) путем одноосного прессованием мембраны, которые затем отжигали в воздушной атмосфере при температурах 1480⁰С в течение 10ч. Для изготовления мембран из порошка 10Sc1YSZ (DaichiKigensoKagakuKogyo Co., LTD) использовалась аналогичная процедура, однако финальный отжиг проводился при более высокой температуре 1520⁰С в течение 7ч. Полученные газоплотные мембраны диаметром 20 мм шлифовали с двух сторон до толщины 0.5 мм. Исследования в сканирующем электронном микроскопе поперечных сечений показали, что полученные мембраны газоплотны и содержат лишь небольшое количество закрытых пор с характерными размерами 0.5-1.5 мкм (Рисунок 34).

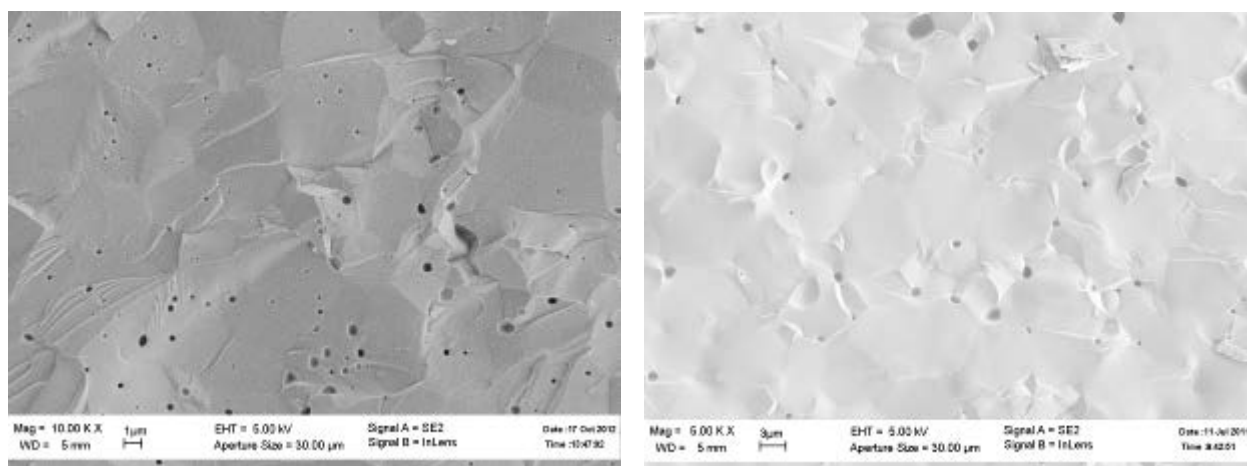


Рисунок 34 - Электронномикроскопические изображения поперечных сечений керамических мембран: 10Sc1YSZ (справа) и LSGM(слева).

В качестве катодного материала ТОТЭ использовали SYCM. На полученные газоплотные мембраны методом трафаретной печати наносились защитные и электродные слои. Пасты для трафаретной печати изготавливались на основе растворителя "Heraeus V-

006", который смешивался с соответствующим порошком для каждого слоя. Для гомогенизации паст использовали миксер ARE-250.

Для подбора температурных режимов спекания защитных слоев была приготовлена партия электролитов $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ с нанесенными защитными слоями GDC. Спекание защитных слоев проводили при температурах 1200°C и 1300°C в течение 3 часов. Аттестация образцов показала, что оптимальной температурой отжига защитных слоев является температура 1300°C в течение 3ч. Критериями отбора были механическая прочность и хорошая спекаемость слоев. Для проверки спекаемости слоев и отсутствия отслоения защитного слоя проводились исследования поперечного сечения структур в сканирующем электронном микроскопе.

Отработка режимов нанесения катода SYCM проводилась на электролитах со спеченным защитным слоем. На приготовленные полуэлементы наносили два слоя катодного материала с промежуточной сушкой между слоями в течение 30 мин при температуре 130°C . Полученные полуэлементы с нанесенными катодными слоями отжигали при температурах 1100°C и 1200°C в течение 4 ч на воздухе. Аттестация образцов показала, что оптимальной температурой отжига катодных слоев является температура 1100°C в течение 4ч.

В модельных ячейках с несущим LSGM электролитом требуется наносить защитные слои как со стороны анода, так и со стороны катода. Для защитных слоев использовали материалы $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{O}_2$ (LCO) и GDC. Вначале наносили с двух сторон защитный слой $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{O}_2$ следующим образом: два слоя защитного материала с промежуточной сушкой между слоями в течение 30 мин при температуре 130°C со стороны катода, три слоя со стороны анода с промежуточной сушкой между слоями. Далее на два слоя LCO со стороны катода наносили два слоя материала GDC с промежуточной сушкой при температуре 130°C . Опытным путем получено, что оптимальная температура отжига нанесенных защитных слоев является 1300°C в течение 3 часов. Температурный режим спекания катодного слоя аналогичен ячейкам с несущим $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ электролитом.

4.2 Изучение электрохимического поведения границы SYCM/GDC

С целью изучения качества нанесенного слоя катодного материала SYCM на газоплотный электролит GDC была получена симметричная ячейка SYCM/GDC/SYCM методом трафаретной печати, и при помощи метода импеданс-спектроскопии получены величины поляризационного сопротивления границы SYCM-GDC. Эти данные помогут в дальнейшем оптимизировать условия нанесения катодного слоя SYCM на GDC электролит.

Катод SYCM наносили при помощи метода трафаретной печати на газоплотный электролит GDC. Для этого была приготовлена паста SYCM-растворитель Heraeus V-006 (производства Heraeus, Германия) в соотношении компонентов 1:1 по массе. Нанесение пасты на электролит проводили при помощи сеток для трафаретной печати VS-Monoprint PES HT 100/40 PW (производство Verseidag-TechfabGmbH, Германия). Температурная обработка проводилась при медленном (скорость нагрева 3 град/мин) нагреве мембраны электролита с нанесенным катодом до 150°C, выдержке при этой температуре 0.5 час, далее при медленном нагреве (скорость нагрева 1 град/мин) до 500°C, выдержке при этой температуре 0.5 час и конечном отжиге при 1150°C в течение 4 часов с нагревом до указанной температуры со скоростью 3 град/мин. Исследование полученной симметричной ячейки SYCM/GDC/SYCM проводили с помощью симметричной ячейки SYCM/CGO/SYCM, используя метод импедансной спектроскопии. Измерения осуществлялись по трехэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра Z-500P (ООО «Элинс», Россия) в диапазоне частот от 0.01 до 5×10^5 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур 700-900°C и парциальных давлений кислорода 10^{-4} -0.21 атм. Схема организации электрохимической ячейки при трехэлектродной схеме подключения импедансметра приведена на Рисунке 35. В качестве электрода сравнения была использована платиновая проволока. Противозлектрод был идентичен рабочему электроду. Площадь электродной поверхности электрохимической ячейки составляла 0.40 см². Температуру образца контролировали с помощью Pt-Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца. Парциальное давление кислорода определяли с помощью потенциометрического датчика на основе стабилизированного диоксида циркония.

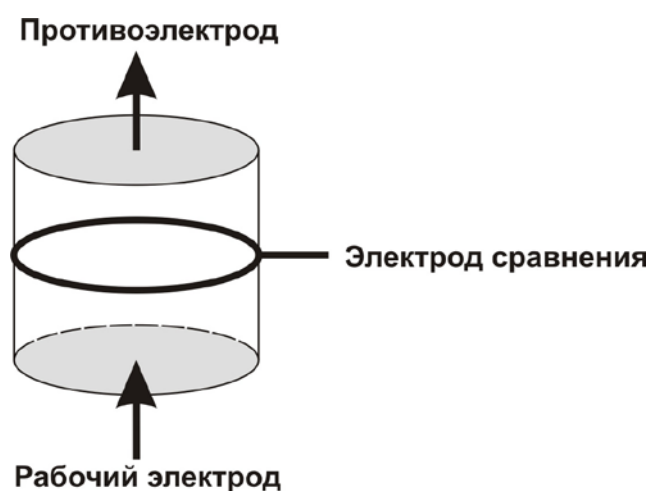


Рисунок 35 - Схематическое изображение организации электрохимической ячейки при трехэлектродной схеме подключения импедансметра.

На Рисунке 36 представлены типичные спектры электродного импеданса границы SYCM/CGO в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (p_{O_2}). Каждый спектр можно представить в виде совокупности, по крайней мере, 2-х дуг окружностей (высоко- (1-500 кГц) и низкочастотной (0.01 Гц - 1 кГц)), что свидетельствует о присутствии, как минимум, двух различных лимитирующих стадий кислородного обмена.

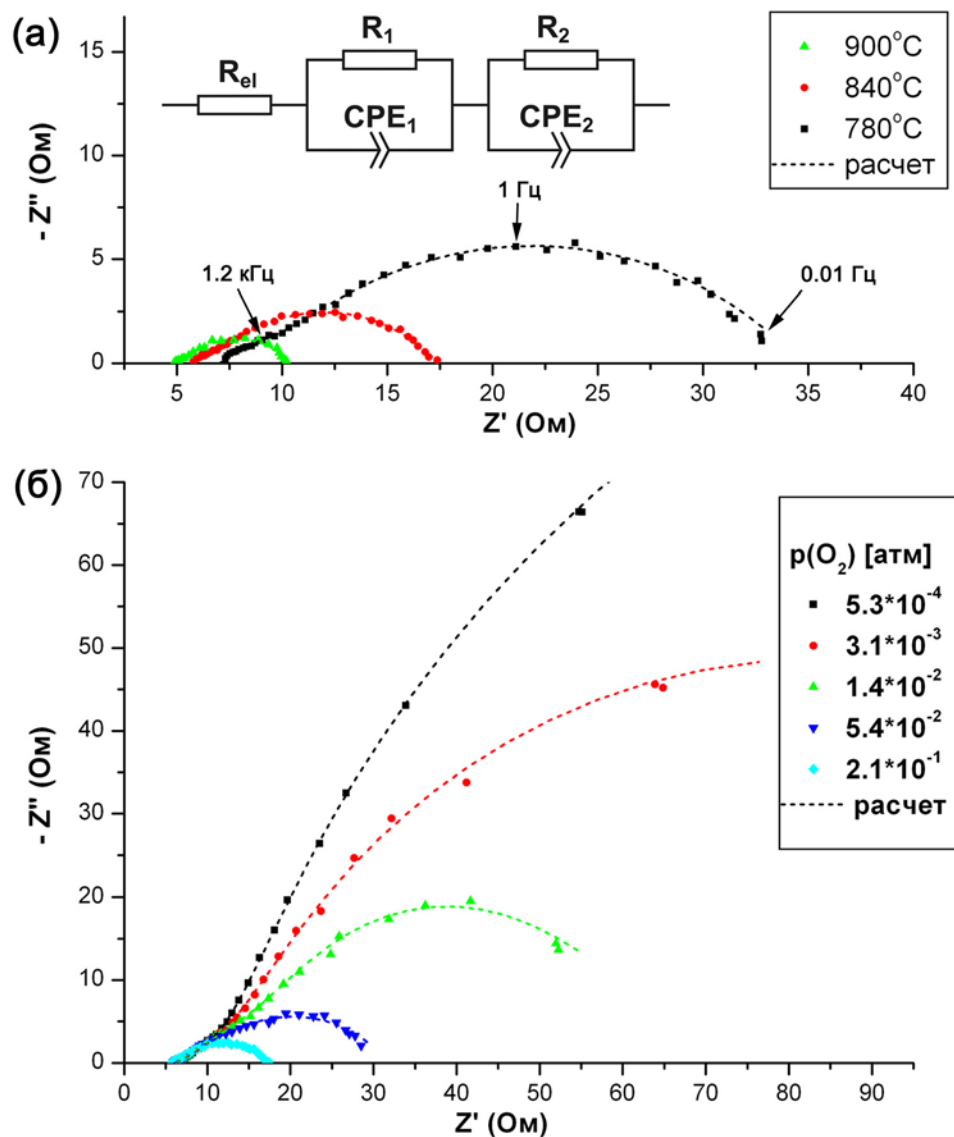


Рисунок 36 - Спектры электродного импеданса границы SYCM/CGO: (а) - в зависимости от температуры на воздухе (вставка: эквивалентная электрическая схема, использованная для описания импедансных спектров); (б) – в зависимости от парциального давления кислорода при 840°C.

Для описания частотных зависимостей импеданса была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) (Рисунок 36 (а), вставка), состоящая из резистора (R_{el}), соединенного последовательно с двумя цепочками из параллельно соединенных резисторов и элементов постоянного сдвига фаз (R_1-CPE_1 , R_2-CPE_2). Величина R_{el} соответствует сопротивлению электролита, определяемому по величине высокочастотной отсечки, и не изменяется в пределах ошибки измерения при варьировании парциального давления кислорода (Рисунок 36 (б)). Импеданс элемента постоянного сдвига фаз можно выразить как

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A \cdot (j\omega)^P} \quad (1),$$

где A – фактор пропорциональности, P – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение [5]. Цепочки R_1-CPE_1 и R_2-CPE_2 были использованы для описания высоко- и низкочастотных дуг окружностей импедансного спектра соответственно. В Таблице 15 представлены расчетные величины элементов импеданса границы SYCM/CGO, полученные с использованием эквивалентной электрической схемы, представленной на вставке Рисунке 36 (а).

Таблица 15 - Расчетные величины элементов электродного импеданса границы SYCM/CGO, полученные из анализа эквивалентной электрической схемы, представленной на вставке Рисунке 36 (а) (ошибка расчета $\pm 5\%$).

Т, °С	p_{O_2} , атм	R_{el} , Ом	R_1 , Ом	A_1	P_1	R_2 , Ом	A_2	P_2	R_η , Ом·см ²
780	2.1×10^{-1}	7.0	2.4	0.0031	0.54	25.3	0.0140	0.53	11.00
840	2.1×10^{-1}	5.8	1.2	0.0075	0.52	10.4	0.0203	0.55	4.6
	5.4×10^{-2}	5.9	5.8	0.0357	0.41	20.0	0.0447	0.59	10.3
	1.4×10^{-2}	6.1	9.0	0.0234	0.47	48.3	0.0643	0.80	22.8
	3.1×10^{-3}	6.1	10.1	0.0417	0.40	124.2	0.0722	0.79	53.3
	5.3×10^{-4}	6.2	11.0	0.0607	0.37	273.4	0.0822	0.83	113.0
900	2.1×10^{-1}	4.9	0.8	0.0138	0.54	4.6	0.0307	0.58	2.1

Из Рисунка 36 (а) и Таблицы 15 видно, что с увеличением температуры наблюдается уменьшение сопротивлений R_1 и R_2 . Можно видеть, что общее поляризационное сопротивление (R_η), величину которого можно рассчитать по следующей формуле:

$$R_{\eta} = (R_1 + R_2) \cdot S_A \quad (1)$$

где S_A – величина площади поверхности электрода, преимущественно определяется величиной сопротивления R_2 . Как следует из Таблицы 15, вклад сопротивления R_1 на фоне второй составляющей (R_2) незначителен, особенно в области низких парциальных давлений. По мере снижения содержания кислорода в газовой фазе (Рисунок 36 (б)) наблюдается существенное повышение сопротивления низкочастотной дуги, в то время как высокочастотное сопротивление изменяется не так значительно. Высокочастотная дуга окружности просажена относительно действительной оси сопротивлений, при этом величина экспоненциального показателя P_1 соответствует ~ 0.5 , что свидетельствует о наличии диффузионных затруднений при протекании электродных процессов. Изменение величины фактора пропорциональности A_1 не имеет явной зависимости от p_{O_2} , а сама величина составляет $\sim 10^{-2}$ Ф. В случае низкочастотной дуги спектра наблюдается постепенное увеличение экспоненциального показателя P_2 от 0.5 до 1 с понижением p_{O_2} , в результате чего, по-видимому, лимитирующей становится стадия адсорбции разряжающихся частиц кислорода на активных центрах электродного материала. Об этом также свидетельствует рост величины фактора пропорциональности A_2 .

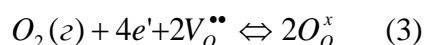
Для понимания процессов, имеющих место на границе электрод/электролит, и определения лимитирующих стадий кислородного обмена были проанализированы зависимости величин сопротивлений R_1 и R_2 , а также величины удельного поляризационного сопротивления (R_{η}) от парциального давления кислорода и температуры.

На Рисунке 37 приведены зависимости логарифма обратных величин R_1 , R_2 и R_{η} от логарифма парциального давления кислорода при различных температурах. Зависимости имеют линейный вид, при этом величина логарифма обратного сопротивления растет с повышением парциального давления кислорода согласно соотношению:

$$1/R \propto p_{O_2}^n \quad (2)$$

где n – величина, определяющая порядок реакции, соответствующей лимитирующей стадии в суммарном электродном процессе [2].

Суммарный процесс восстановления кислорода на катоде можно записать в виде следующей квазихимической реакции:



где $V_o^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия, O_o^x – ион кислорода в регулярной позиции кристаллической решетки.

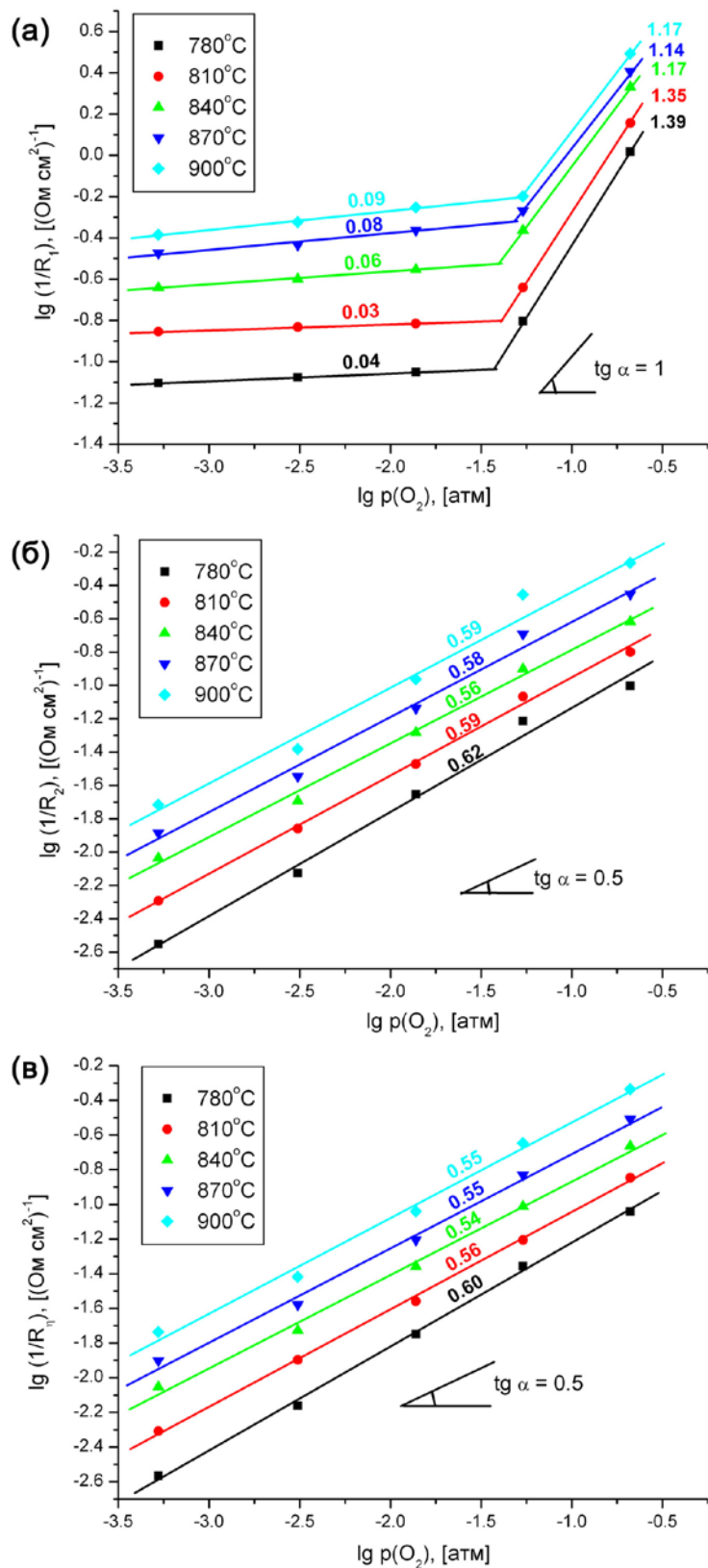
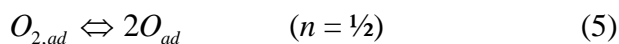
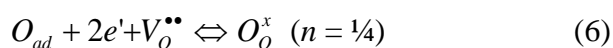


Рисунок 37 - Зависимость логарифма величин, обратных R_1 (а), R_2 (б) и R_η (в), от логарифма парциального давления кислорода при различных температурах (цифрами указан тангенс угла наклона соответствующих прямых).

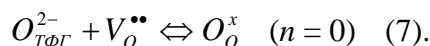
Реакцию (3) можно условно разделить на несколько основных элементарных стадий, каждой из которых соответствует определенная величина порядка реакции (n):



и



где $O_{2,ad}$ и O_{ad} – адсорбированные молекула и атом кислорода, соответственно. Эти стадии также включают в себя следующие процессы: диффузия молекул O_2 из газовой фазы на активные реакционные центры, адсорбция молекул O_2 на поверхность электрода (уравнение (4)), диссоциация молекулярного кислорода на атомарные частицы (уравнение (5)), поверхностная диффузия молекулярного или атомарного кислорода, перенос заряда к частицам кислорода до или после диссоциации и встраивание ионов кислорода в позиции вакансий кристаллической решетки материала электрода (уравнение (6)), объемный перенос ионов O^{2-} через электрод и последующих их транспорт через границу электрод/электролит, а также встраивание ионов кислорода, адсорбированных на трехфазной границе ($O_{ТФГ}^{2-}$), в вакантные позиции кристаллической решетки твердого электролита:



Анализ зависимости логарифма обратных величин R_1 , R_2 и R_η от логарифма парциального давления кислорода при различных температурах начнем с сопротивления R_1 .

Как видно из Рисунка 37 (а), величина R_1 уменьшается с повышением температуры и имеет слабо выраженную зависимость от p_{O_2} , за исключением высоких концентраций кислорода. По-видимому, это связано с тем, что при этих условиях трудно однозначно выделить вклады сопротивлений R_1 и R_2 , поскольку экспоненциальные показатели P_1 и P_2 в данных экспериментальных условиях близки между собой (см. Таблицу 15). Наблюдаемая величина порядка реакции n близка к 0. В этом случае, вероятнее всего, скорость электродной реакции лимитируется процессом переноса ионов кислорода, адсорбированных на трехфазной границе, в вакантные позиции кислорода кристаллической структуры электролита (уравнение (7)). Таким образом, высокочастотная дуга импедансного спектра отвечает за процессы кислород-ионного транспорта, проходящие на

трехфазной границе. Такое же поведение наблюдалось для оксидных материалов со структурой K_2NiF_4 , таких как Ln_2NiO_4 [6] и $La_2Cu_{1-x}Co_xO_4$ [7].

Величина сопротивления R_2 (Рисунок 37 (б)) также уменьшается с ростом температуры. При этом наклон концентрационных кривых во всем исследованном температурном интервале соответствует величине n близкой к $1/2$. В этом случае в качестве скоростьопределяющего процесса можно рассматривать диссоциацию молекулярного кислорода на атомарные частицы (уравнение (5)). Таким образом, низкочастотную дугу импедансного спектра, по-видимому, можно отнести к поверхностным электродным процессам, связанным с диссоциацией адсорбированных молекул кислорода на активных реакционных центрах.

Анализ зависимости общего поляризационного сопротивления R_η от p_{O_2} (Рисунок 37 (в)) показал, что наклон концентрационных кривых также соответствует величине n близкой к $1/2$. И это не удивительно, поскольку R_η преимущественно определяется вкладом сопротивления R_2 . Основной скоростьопределяющей стадией суммарного электродного процесса можно считать процесс диссоциации с адсорбированных частиц молекулярного кислорода. Аналогичное поведение было отмечено в случае электродов на основе перовскита $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_{3-\delta}$ [8].

На Рисунке 38 приведены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления и его составляющих при различных парциальных давлениях кислорода. На зависимостях сопротивления R_1 наблюдается изменение наклона кривых в интервале температур 850-860°C. При этом наблюдается практически двукратное понижение величины кажущейся энергии активации (Таблица 16). Такое поведение, по-видимому, обусловлено преодолением активационного барьера при встраивании ионов кислорода, адсорбированных на трехфазной границе, в вакантные позиции кислорода кристаллической структуры электролита. Об этом также может свидетельствовать несколько завышенная средняя величина энергии активации (E_a (средн.) = 1.9 ± 0.1 эВ) в интервале температур 780-860°C. После преодоления активационного барьера E_a становится сопоставима с величиной, характерной для кислород-ионного транспорта (0.8-1 эВ). Величина энергии активации при высоких содержаниях кислорода существенно занижена, поскольку, как уже упоминалось выше, трудно однозначно выделить вклады сопротивлений R_1 и R_2 .

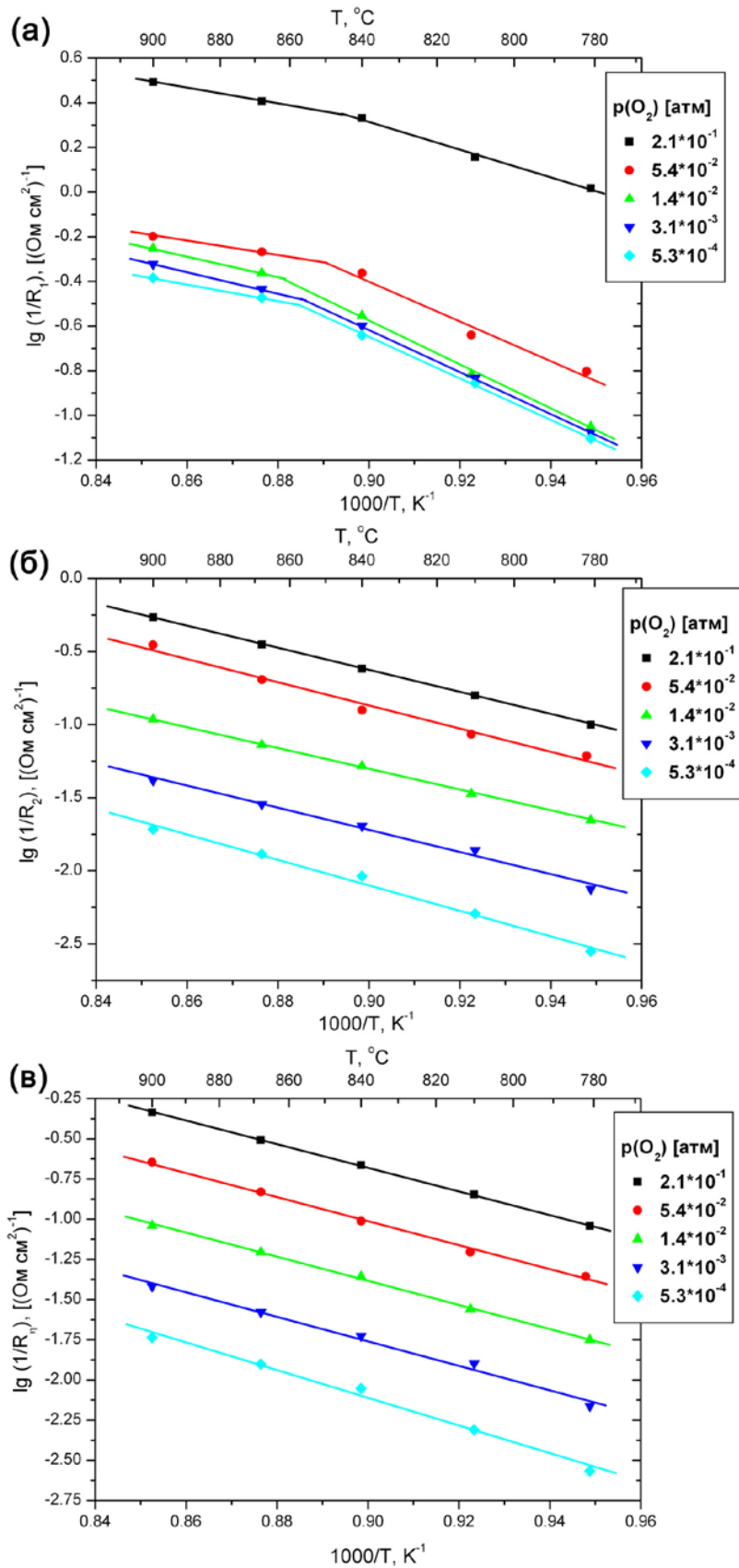


Рисунок 38 - Температурная зависимость логарифма величин, обратных R_1 (а), R_2 (б) и R_η (в), при различных парциальных давлениях кислорода.

Температурные зависимости сопротивления R_2 и R_η имеют линейный вид во всем исследованном интервале температур (Рисунок 37 (б, в)). Поскольку вклад сопротивления R_2 в общее поляризационное сопротивление является определяющим, то и энергии активации приведенных зависимостей довольно близки по величине (E_a (средн.) = 1.6 ± 0.1 эВ). Незначительное повышение энергии активации в области самой низкой концентрации кислорода обусловлено влиянием лимитирующей стадии электродного процесса (диссоциация адсорбированных молекул кислорода), поскольку скорость ее протекания непосредственно зависит от концентрации кислорода, участвующего в обменном взаимодействии. Следует отметить, что полученные величины E_a согласуются с литературными данными для известных катодных материалов на основе перовскитов [Ошибка! Источник ссылки не найден., 9, 10].

Таблица 16 - Кажущиеся энергии активации (E_a) обратных величин общего поляризационного сопротивления ($1/R_\eta$) и его высоко- ($1/R_1$) и низкочастотных ($1/R_2$) составляющих в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2}) (ошибка расчета ± 0.1 эВ).

	Температурный интервал, °С	p_{O_2} , атм				
		2.1×10^{-1}	5.4×10^{-2}	1.4×10^{-2}	3.1×10^{-3}	5.3×10^{-4}
$E_a(1/R_1)$, эВ	780-860	1.3	1.8	2.0	1.9	1.8
	860-900	0.7	0.6	0.9	0.9	0.7
$E_a(1/R_2)$, эВ	780-900	1.5	1.6	1.4	1.5	1.7
$E_a(1/R_\eta)$, эВ	780-900	1.5	1.5	1.5	1.5	1.7

Для проверки влияния высоких температур на стабильность границы электрод/электролит были проведены 6 циклов работы электрохимической ячейки в режиме «нагрев-охлаждение» в интервале температур 700-900°С. Средняя величина R_η , полученная при температуре $(900 \pm 2)^\circ\text{C}$, с течением времени практически не изменялась и составила 2.3 ± 0.2 Ом·см², что говорит об электрохимической стабильности границы SYCM/CGO.

Сравнение величин R_η для SYCM с литературными данными для катодов ТОТЭ показывает, что полученные величины больше, чем для манганитов (~ на 1 порядок величины) [11, 12] и кобальтитов (2 порядка величины) [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.] лантана, допированных стронцием. Важно отметить, что при сопоставлении величин R_η с

литературными данными следует учитывать, что электродные свойства могут зависеть от многих технологических параметров, например, метода нанесения, формы электрода и геометрии ячейки. Это указывает на необходимость оптимизации условий нанесения катодного материала SYCM на газоплотный электролит на основе GDC, поскольку высокие величины R_p свидетельствуют о несовершенной микроструктуре катодного материала.

5 Исследование вольтамперных характеристик модельных ТОТЭ с электролитом на основе YSZ с подслоем GDC.

В ходе выполнения работ третьего этапа проведена модификация испытательного газового стенда для изучения вольтамперных характеристик ТОТЭ в диапазоне температур от 500°C до 1000°C (внешний вид газового стенда представлен на Рисунке 39, а схема – на Рисунке 40). Газовый стенд позволяет измерять характеристики ТОТЭ в зависимости от состава и потока газов в воздушной и топливной камерах. Вольтамперные и импедансные характеристики ТОТЭ измеряли четырехконттактным методом в двухкамерной ячейке с разделенными объемами газа (окислитель-топливо) при температурах 800°C и 900°C. Импедансные спектры измеряли в частотном диапазоне 100 мHz-1MHz при амплитуде прикладываемого сигнала 24 mV и варьировании величины смещения по постоянному току в интервале ~10-150mA.



Рисунок 39 - Внешний вид газораспределительного стенда.

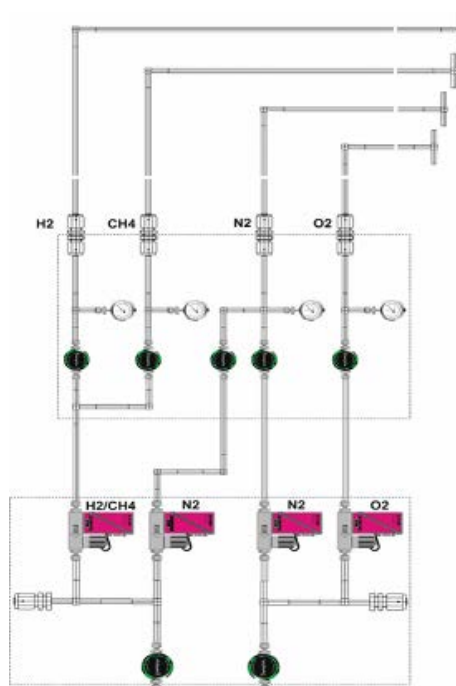


Рисунок 40 - Схема газового стенда, предназначенного для тестирования электрохимических свойств среднетемпературных ТОЭ.

Для измерения вольтамперных характеристик с использованием четырехконтактного метода было собрано устройство, позволяющее поддерживать постоянным заданный ток и, таким образом, как показано на приведенной на Рисунке 5.3 блок-схеме, измерять вольтамперные характеристики с точностью до сотен нановольт. Для задания тока на УСТ используется ГСПФ-052 (ЦАП), а для снятия значений потенциала – ЛА-1.5РС1 (АЦП).

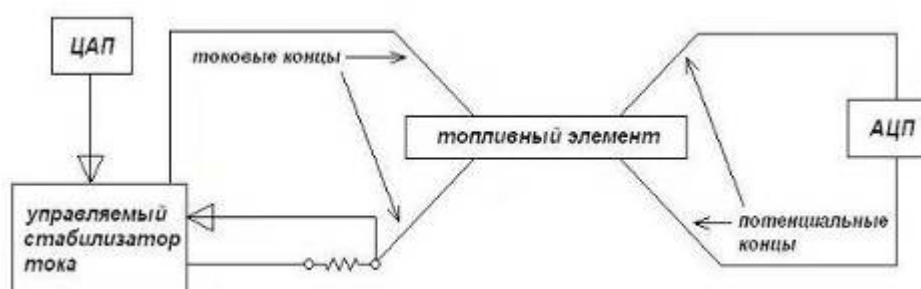


Рисунок 41 - Блок-схема установки для измерения вольт-амперных характеристик модельных ТОЭ.

Для управления УСТ через ЦАП, снятия данных через АЦП и предварительной обработки результатов написано приложение под LabView. Оно позволяет не только вести постоянный мониторинг системы с помощью динамических графиков и таблиц, промерять вольтамперные характеристики, управляя всеми параметрами, но и получать данные в виде удобных для дальнейшей обработки таблиц.

Измерения осуществляли на ячейках электролит-поддерживающей конструкции, которые состояли из газоплотных электролитических дисков, диаметром 20мм с нанесенными слоями анода и катода. Электрохимические исследования проводили на модельной ТОТЭ следующего состава: NiO-10Sc1CeSZ (анод) – 10Sc1YSZ (электролит) – GDC (защитный слой) – SYCM (катод). В качестве электролита вместо YSZ был выбран 10Sc1YSZ благодаря тому, что он обладает более высокой электропроводностью при рабочей температуре 800-900°C. Учитывая химическое взаимодействие между материалами электролита и катодным материалом SYCM, на электролит наносился защитный слой GDC, с которым SYCM не взаимодействует. Метод нанесения функциональных слоев на газоплотный электролит – трафаретная печать. Условия нанесения катодного материала SYCM указаны ранее в Разделе 4 настоящего отчета.

На Рисунке 42 приведены изображения поперечного сечения лабораторной ячейки с 10Sc1YSZ электролитом после исследований ВАХ и импедансных характеристик при $T=800^{\circ}\text{C}$ и $T=900^{\circ}\text{C}$. Все слои электродов хорошо спечены и имеют развитую пористую структуру.

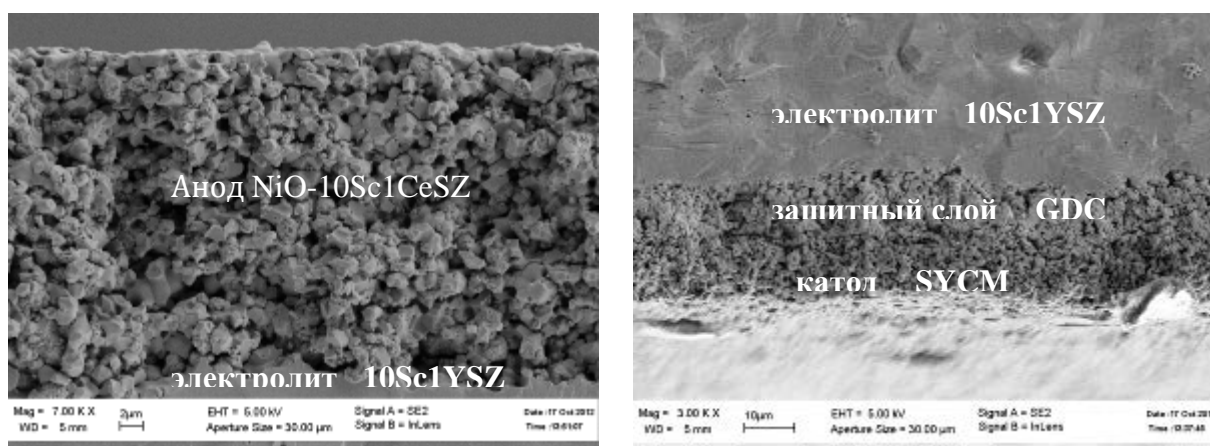


Рисунок 42 - Электронномикроскопическое изображение поперечных сечений анодной (слева) и катодной (справа) сторон ТОТЭ с 10Sc1YSZ электролитом. Катодная часть состоит из подслоя GDC и пористого катодного материала SYCM.

Результаты исследований вольтамперных и мощностных характеристик лабораторного образца ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные при температурах 750°C, 800°C, 850°C и 900°C и давлениях в катодной $p\text{O}_2=0.2$ атм и анодной $p\text{H}_2=0.5$ атм камерах представлены на Рисунках 43 и 44, соответственно.

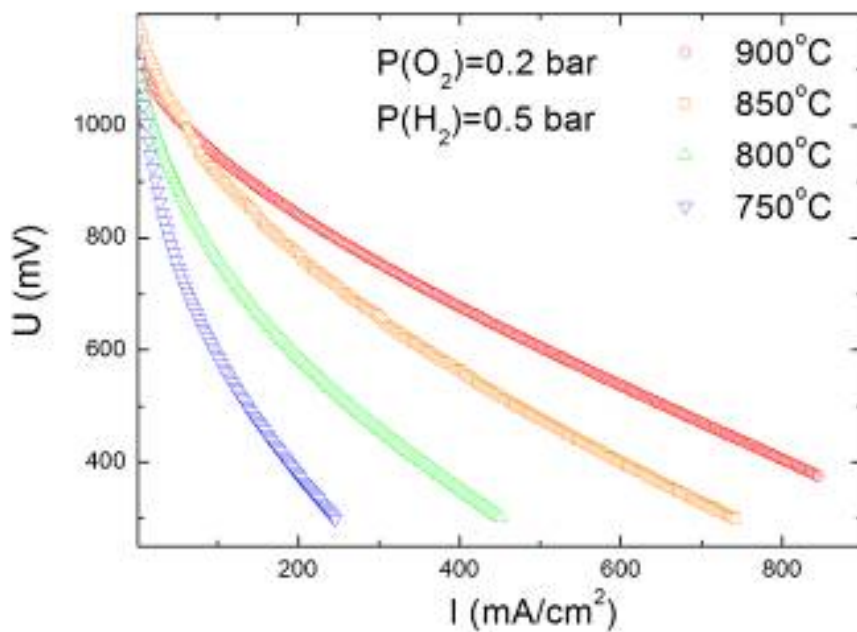


Рисунок 43 - Вольтамперные характеристики среднетемпературных ТОТЭ с 10Sc1YSZ электролитом и SYCM катодом

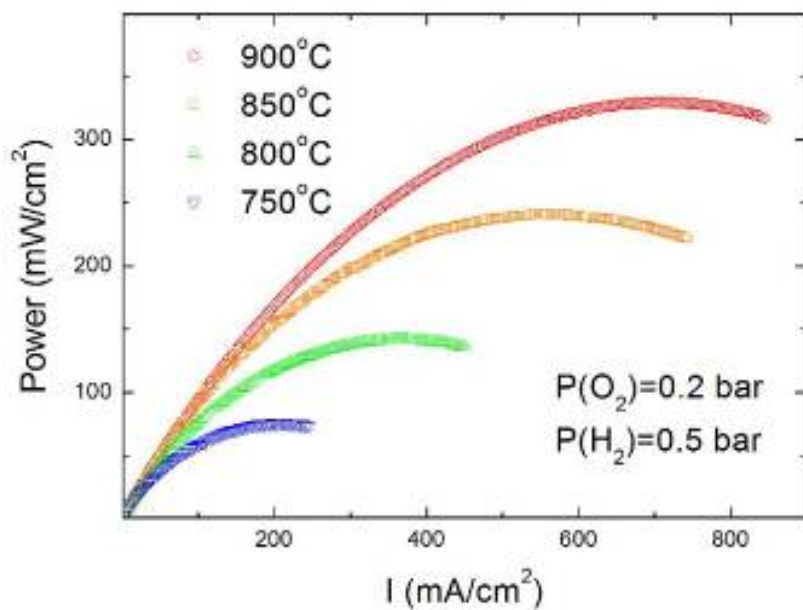


Рисунок 44 - Мощностные характеристики среднетемпературных ТОТЭ с 10Sc1YSZ электролитом и SYCM катодом

Из Рисунка 43 видно, что напряжение открытой цепи ТОТЭ при всех температурах превосходит 1 В (примерно 1.1 В), что свидетельствует о высокой газоплотности мембраны анионного проводника 10Sc1YSZ и хорошем качестве сборки образца ТОТЭ.

Максимальная снимаемая мощность при парциальном давлении кислорода в катодной камере 0.2 атм. и при использовании в качестве топлива смеси водорода и азота (0.5 атм. H_2 и 0.5 атм. N_2) составляет 330 мВт/см² при температуре 900°C (Рисунок 44). Понижение температуры сопровождается ухудшением характеристик ТОТЭ.

Повышение парциального давления кислорода в катодной камере до 0.5 атм. приводит к улучшению вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ (Рисунки 45 и 46, соответственно).

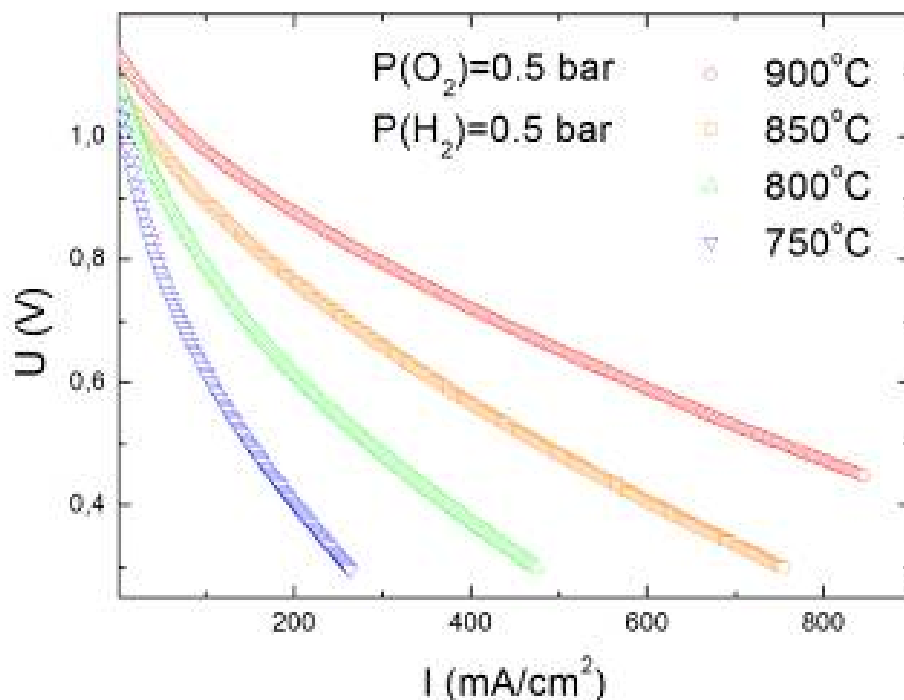


Рисунок 45 - Вольтамперные характеристики среднетемпературных ТОТЭ с 10Sc1YSZ электролитом и SYCM катодом при составе катодного газа (0.5 атм. O_2 и 0.5 атм. N_2)

Видно, что повышение парциального давления кислорода приводит к улучшению мощностных характеристик ТОТЭ и при использовании в качестве топлива смеси водорода и азота (0.5 атм. H_2 и 0.5 атм. N_2) составляет 380 мВт/см² при температуре 900°C (Рисунок 46).

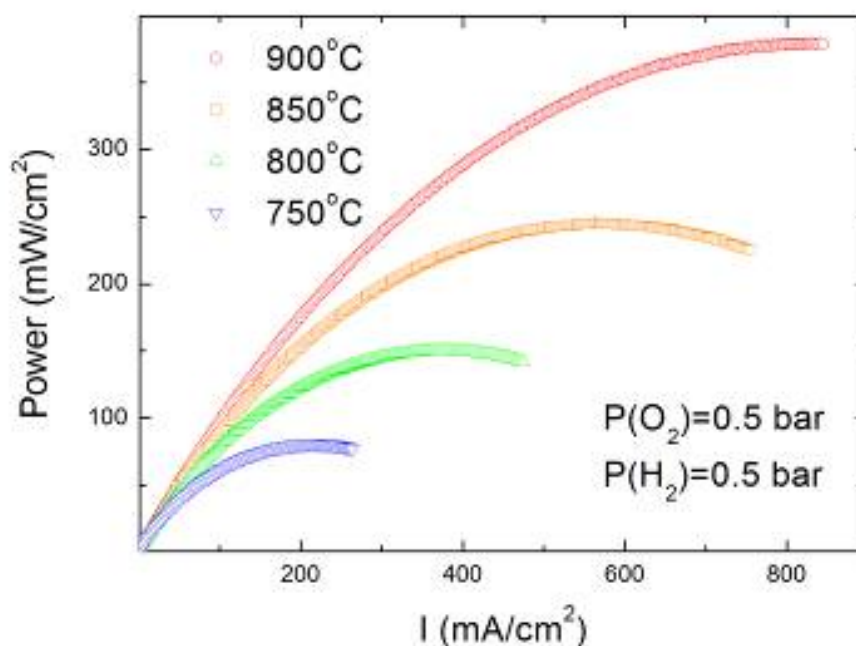


Рисунок 46 - Мощностные характеристики среднетемпературных ТОТЭ с 10Sc1YSZ электролитом и SYCM катодом при составе катодного газа (0.5 атм. O₂ и 0.5 атм. N₂)

С целью разделения вкладов электродов и электролита ТОТЭ в полное внутреннее сопротивление элемента были проведены исследования образцов модельных ТОТЭ при помощи импеданс-спектроскопии. На Рисунке 47 представлены импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные при температуре 900°C и при разных значениях тока смещения. Импедансные спектры имеют характерный для ТОТЭ вид и могут быть разделены на высокочастотную часть, характеризующую омические потери в исследуемом образце (преимущественно, электролит), и низкочастотную, отвечающую за электрохимические процессы, протекающие на внутренних интерфейсах и электродах ТОТЭ.

Из представленных импедансных спектров видно, что сопротивление мембраны анионного проводника 10Sc1YSZ составляет $\sim 0.21 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Видно, что высокочастотная часть спектра, характеризующая омические потери в мембране анионного проводника 10Sc1YSZ, не чувствительна к величине тока смещения, текущего через ТОТЭ. В тоже время, видно, что увеличение тока смещения сопровождается ростом сопротивления электродов (низкочастотная часть спектра).

На Рисунке 48 представлены импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные при температурах 750°C, 800°C, 850°C и 900°C. Видно, что при нулевом токе

смещения характеристики ТОТЭ зависят только от температуры и не чувствительны к составу газа в катодной камере

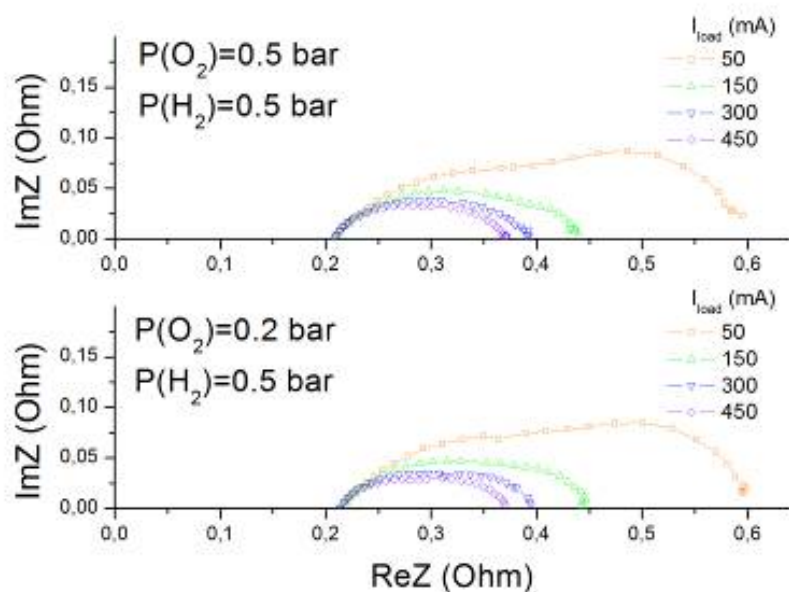


Рисунок 47 - Импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные при температуре 900 °С и при разных значениях тока смещения, и различных составах газа в катодной камере

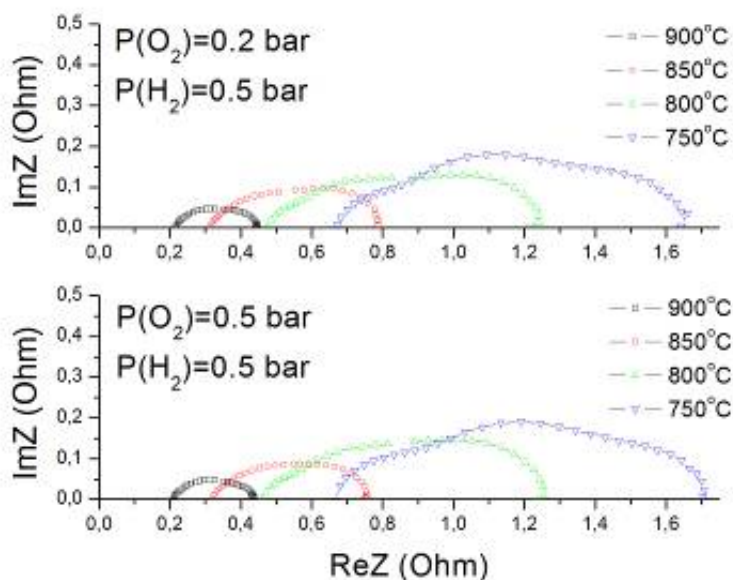


Рисунок 48 - Импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные при температурах 750°С, 800°С, 850°С и 900° и различных составах газа в катодной камере.

Были проведены сравнительные исследования модельных ТОТЭ с катодом на основе SYCM и стандартным катодным материалом LSM. Для сравнения характеристик LSM и SYCM катодов были изготовлены модельные образцы ТОТЭ с $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ катодами и электролитом 10Sc1YSZ.

На Рисунке 49 приводятся вольтамперные характеристики модельных образцов ТОТЭ с $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ катодами, измеренные при температуре 900°C .

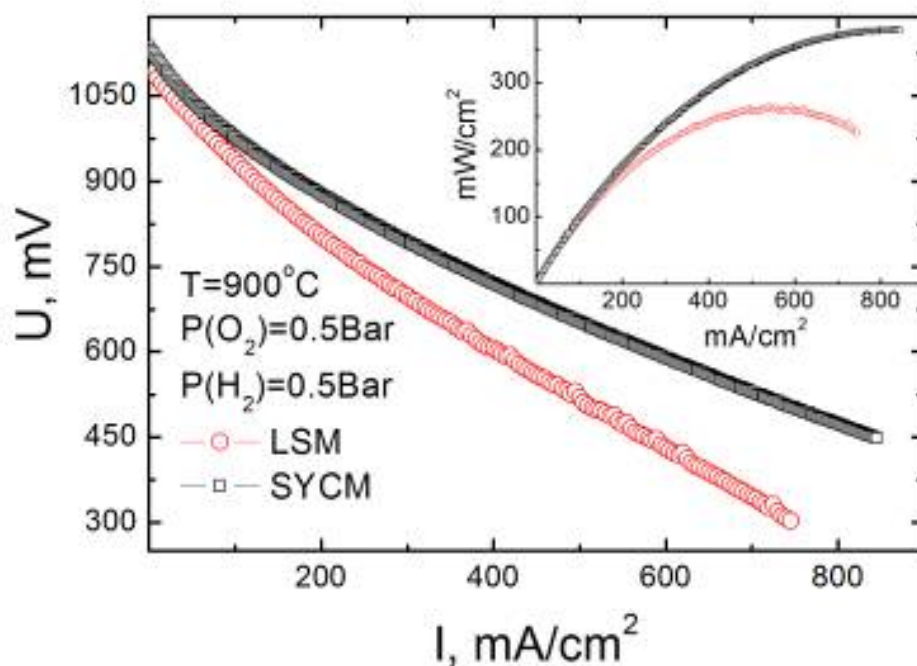


Рисунок 49 - Сравнение вольтамперных и мощностные характеристики модельных ТОТЭ с SYCM и LSM катодами.

Сравнительный анализ ВАХ модельных образцов свидетельствует о том, что характеристики ТОТЭ с $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ катодом лучше, чем у ТОТЭ со стандартным $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ катодом.

6 Взаимодействие с партнерами проекта в рамках реализации программы CLIENT, Германия

30 июня 2012 года на базе химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова состоялся семинар с участием представителей научно-исследовательских и научно-образовательных организаций Германии, проведенный в рамках реализации Международной программы CLIENT. Участники программы, осуществляющие работу по проекту «Новые катодные материалы для твердооксидного топливного элемента» со

стороны Германии, были представлены Исследовательским центром г. Юлиха (Dr. J. Mertens, Dr. I. Vinke) и компанией H.C. Starck (Dr. R. Wagner, Dr. T. Steichele). С российской стороны в семинаре приняли участие исполнители проекта с химического факультета МГУ, Института Физики Твердого Тела (ИФТТ) РАН, а также Института проблем химической физики (ИПХФ) РАН. В ходе однодневного семинара были заслушаны и обсуждены устные доклады участников проекта по результатам научно-исследовательской работы. Программа семинара приведена в Приложении 1.

Во время встречи представителям Исследовательского центра г. Юлиха был передан для проведения дальнейших исследований синтезированный сотрудниками химического факультета МГУ катодный материал SYCM в количестве 64.92 г. Подробная информация о переданном материале представлена в Приложении 2.

7 Использование полученных результатов в образовательном процессе

Сформулированные в ходе выполнения проекта закономерности в изменении высокотемпературной и кислород-ионной электропроводности, а также КТР перовскитоподобных оксидов переходных металлов включены в материалы лекций спецкурса «Современная неорганическая химия», читаемого для студентов химического факультета МГУ. Кроме того, рентгенографические данные по изменению симметрии кристаллической структуры ряда перовскитов с изменением химического состава А- и/или В-подрешетки вошли в состав задач спецпрактикума «Порошковая рентгеновская дифракция» как пример индицирования рентгенограмм перовскитоподобных фаз с различным типом искажения структуры.

На основе экспериментальных результатов данного проекта разработаны научно-методические материалы для выполнения курсовых работ по синтезу материалов с использованием криохимического и полиакриламидного методов. Кроме того, разработанная при выполнении проекта методика получения высокодисперсного порошка купрата празеодима включена в перечень задач для специализированного практикума для бакалавров факультета наук о материалах и студентов 4 курса химического факультета МГУ.

Часть полученных в ходе выполнения проекта результатов вошла в состав лекции «Дизайн материалов для твердооксидного топливного элемента на основе перовскитов переходных металлов», прочитанной для студентов, аспирантов и молодых ученых на XII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», Звенигород, ноябрь 2012 г.

Внедрение тематики в учебный процесс происходит также и за счет вовлечения студентов в научную работу по проекту. Так дипломные работ студенток химического факультета МГУ Каракулиной О.М. и Колчиной Л.М. непосредственно выполняются в рамках тематики проекта (Разделы 2.2 и 3.3 настоящего отчета, соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения 3 этапа проекта в 2012 году были проведены следующие работы: исследована диффузия ионов кислорода методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) железа, марганец и кобальт-содержащих перовскитоподобных оксидов; разработаны методы синтеза по получению высокодисперсных порошков катодных материалов; изучено химическое взаимодействие между порошкообразными образцами катодных материалов и различными электролитами (YSZ, GDC, LSGM); подобраны условия формирования слоя катодного материала на газоплотном электролите YSZ, YSZ с подслоем GDC и GDC; получены вольтамперные характеристики модельных ТОТЭ с электролитом на основе YSZ с подслоем GDC.

Завершенные исследования кислород-ионной диффузии в перовскитоподобном оксиде $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ методом SIMS показали перспективность данного соединения в качестве катодного материала среднетемпературного ТОТЭ. Этот вывод следует из высоких величин коэффициентов диффузии кислорода, а также низких величин энергий активации, особенно для поверхностного обмена кислорода, приближающихся к значениям характерным для материалов с высокой кислород-ионной проводимостью – кислород-дефицитных кобальтитов с перовскитоподобной структурой.

С использованием подходов “мягкой” химии разработаны методы синтеза катодных материалов SYCM с применением полиакриламидного геля и Pr_2CuO_4 с использованием криохимического метода синтеза.

Анализ результатов экспериментов по химическому взаимодействию между различными предложенными нами катодными материалами на сложной основе оксидов переходных металлов и материалами электролитов показал:

а) материал SYCM взаимодействует как с YSZ, 10Sc1YSZ, LCO так и с LSGM электролитами, однако, инертен по отношению к GDC. Поэтому при его нанесении на электролиты на основе YSZ и 10Sc1YSZ необходимо использовать защитный (барьерный) слой на основе GDC. При использовании электролита на основе LSGM защитный слой GDC использовать нельзя в силу взаимодействия между GDC и LSGM. Поэтому при нанесении катодного материала SYCM на LSGM необходимо использовать два защитных слоя – LCO, непосредственно нанесенный на LSGM, а затем GDC, соприкасающийся с SYCM.

б) Сложные оксиды $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+y}$, $x=0.25, 0.4$ и 0.65 взаимодействуют с YSZ и GDC уже при 900°C . При этом состав с большим содержанием стронция ($x=0.65$) реагирует в меньшей степени с GDC, чем остальные составы.

в) Pr_2CuO_4 реагирует с материалами электролитов YSZ, 10Sc1YSZ, а также LSGM, однако инертен по отношению к LCO и GDC. Причем взаимодействие с последним отсутствует даже при отжиге более 100 часов при 900°C . Поэтому формирование катодного слоя Pr_2CuO_4 на электролитах YSZ и 10Sc1YSZ нужно проводить при наличии защитного слоя GDC или непосредственно использовать газоплотный электролит на основе GDC. В случае использования LSGM электролита, Pr_2CuO_4 следует наносить с применением защитного слоя LCO.

Изготовленные модельные ТОТЭ электролит-несущей конструкции следующего состава NiO-10Sc1CeSZ (анод) – 10Sc1YSZ (электролит) – GDC (защитный слой) – SYCM (катод) с катодом на основе нового материала SYCM показали их преимущество перед ТОТЭ со стандартным $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ катодом.

В рамках реализации Международной программы CLIENT был синтезирован и передан партнеру проекта - Исследовательскому центру г. Юлих (Германия) катодный материал SYCM в количестве 64.92 г. для последующего нанесения на электролит модельной ячейки анод-поддерживающей конструкции.

Результаты, полученные при выполнении работ 3 этапа проекта, были опубликованы в высокорейтинговых международных журналах: Journal of Materials Chemistry, Materials Research Bulletin и International Journal of Hydrogen Energy.

Список литературы

1. Kaluzhskikh, M.S. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd and Sm [text]/M.S. Kaluzhskikh, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.A. Gippius, Yu. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi. Liu, G. Svensson, Z. Shen// J. Solid State Chem.– 2011. V.184. –P. 698–704.
2. Ishigaki, T. S. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides [text]/T. Ishigaki, S.Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki// J. Solid State Chem. – 1988. – V.73- P. 179-187.
3. Генералов М. Б. Криохимическая нанотехнология. — М.: Академкнига, 2006. С. 143–169.
4. Douy, A. Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses [text]/A. Douy// International J. Inorg. Mater. – 2001.- V.3. - P. 699–707.
5. Стойнов, З.Б., Графов, Б.М., Савова-Стойнова, Б.С., Елкин, В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
6. Mauvy, F. Electrode properties of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd , Pr) : AC Impedance and DC Polarization Studies [text]/ F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V.153.– P. A1547-A1553.
7. Li, Q. Electrochemical performance of $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ cathode materials for intermediate-temperature SOFCs [text]/ Q. Li, X. Zeng, L. Sun, H. Zhao, L. Huo, J.C. Grenier // Int. J. Hydrogen Energy. - 2012. - V.37. - P. 2552-2558.
8. Takeda, Y. Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia [text]/ Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto // J. Electrochem. Soc. - 1987. - V.134. - P. 2656-2661.
9. Esquirol, A. Electrochemical Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs [text]/ A. Esquirol, N.P. Brandon, J.A. Kilner, M. Mogensen// J. Electrochem. Soc.- 2004. - V. 151. - P. A1847-A1855.
10. Amin, R. Characterization of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ as a SOFC Cathode Material [text]/ R. Amin, K. Karan // J. Electrochem. Soc. - 2010. - V.157. - P. B285-B291.

11. Jiang, S. Fabrication and Performance of GDC-Impregnated (La,Sr)MnO₃ Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells [text]/ S. Jiang, W. Wang // J. Electrochem. Soc.- 2005.- V.152. - P. A1398- A1408.

12. Li, J. (La_{0.74}Bi_{0.10}Sr_{0.16})MnO_{3-δ}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} cathodes fabricated by ion-impregnating method for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [text]/ J. Li, S. Wang, Z. Wang, R. Liu, X. Ye, X. Sun, T. Wen, Z. Wen // J. Power Sources. - 2009. - V.188. - P. 453-457.

Приложение 1

Программа совместного российско-немецкого семинара, посвященного промежуточным результатам деятельности в ходе реализации проекта в рамках программы CLIENT, Германия

N-KATH meeting

30 June 2012, Moscow

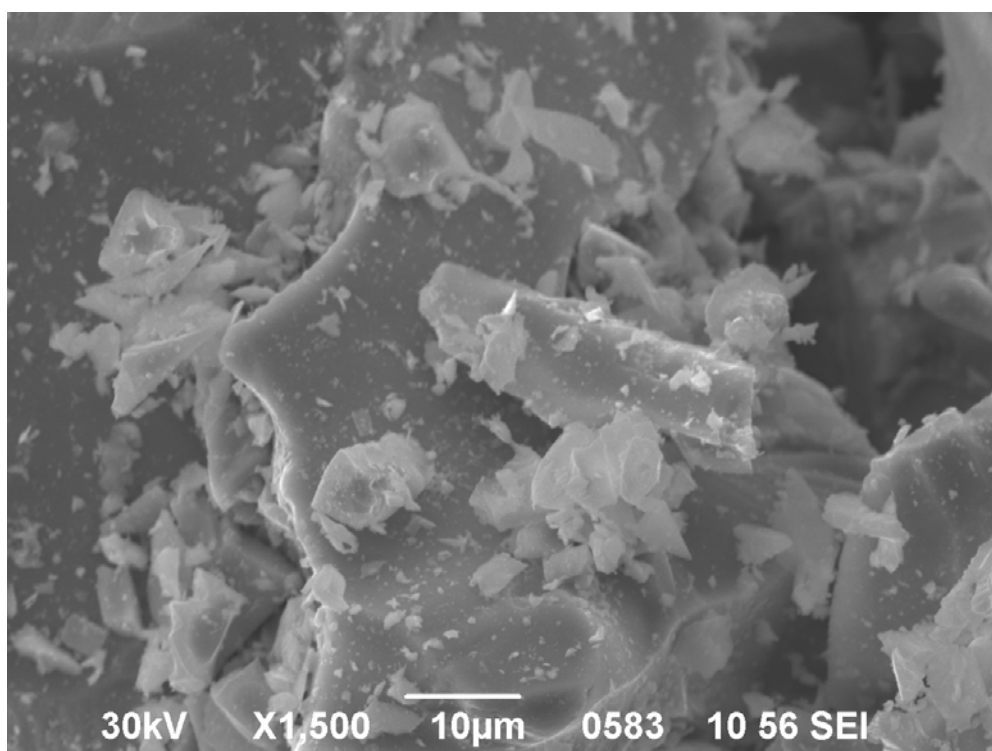
Saturday, 30 June 2012	
Department of Chemistry, Moscow State University, room 446.	
Time	Subject
10.00-10.10	Introduction (Prof. E.V. Antipov)
10.10-10.50	Overview of SOFC research in the Institute of Solid State Physics, RAS (Prof. S.I. Bredikhin, ISSP, RAS, Chernogolovka, Russia)
10.50-11.30	TOF-SIMS application for SOFC material studies (Yu. Fedotov, ISSP, RAS, Chernogolovka, Russia)
11.30-12.10	Electrochemical characterization of Pr ₂ CuO ₄ -based electrodes (Dr. N.V. Lyskov, IPSP, Chernogolovka, Russia)
12.10-13.00	Project status MSU (Dr. S.Ya. Istomin, Department of Chemistry, MSU, Russia)
13.00-14.30	Lunch (Main Building, MSU)
14.30-15.10	Project status BIC (Dr. V. Usoltsev, BIC, RAS, Russia)
15.10-15.50	Project status FZ Juelich (Dr. J. Mertens, FZ Juelich, Germany)
15.50-16.30	Project status H.C. Starck (Dr. R. Wagner, H.C. Starck, Germany)
16.30-17.15	Project discussion, workplan

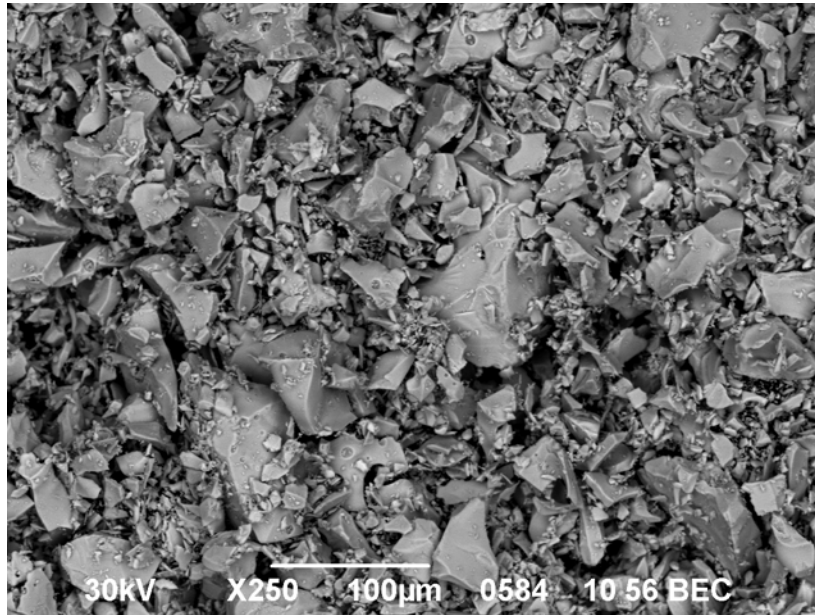
Приложение 2

Информация о переданном представителям Исследовательского центра г. Юлиха образце катодного материала $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ (SYCM).

The powder sample $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ was prepared by a solid state reaction of Y_2O_3 , SrCO_3 , Co_3O_4 , and MnO_2 in air. The initial components were mixed in stoichiometric amounts, ground thoroughly and pressed into 20 mm pellet and calcined at 950°C for 24h. Then the reacted mixture were reground and pressed in pellets. Thermal treatment included heating at 1250°C for 50 hours and 1350°C for 50 h. Sample mass 64.92 g.

The powder XRD pattern were indexed in an orthorhombic crystal system with the perovskite cubic lattice parameter $a = 3.8175\text{\AA}$ space group $Pm3m$. According to the energy-dispersive X-ray (EDX) analysis the composition of the studied compound corresponds to the formula $\text{Sr}_{3.1(1)}\text{Y}_{1.0(2)}\text{Co}_{1.9(1)}\text{Mn}_{2.0(1)}\text{O}_6$.





The differential particle size distribution is bimodal function. But the main modal size is 100 μm.

