

На правах рукописи



Куимов Владимир Михайлович

**ГЕТЕРОСИСТЕМА «ПЛЁНОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ /
КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОД»: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Екатеринбург

2018

Работа выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Дунюшкина Лилия Адиевна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Бамбуров Виталий Григорьевич**
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
ФГБУН Институт химии твёрдого тела
Уральского отделения РАН

Кочетова Надежда Александровна
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической
и неорганической химии Института
естественных наук и математики
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
Университет им. первого президента
России Б.Н. Ельцина»

Ведущая организация: ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН

Защита состоится «27» февраля 2019 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.
E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН:
http://www.ihte.uran.ru/?page_id=10776

Автореферат диссертации разослан «__» января 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В связи с непрерывным ростом потребления электроэнергии в мире актуальной задачей является разработка эффективных и экологически чистых способов ее производства. Одним из таких способов является получение энергии с помощью твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – устройств прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию. ТОТЭ обладают множеством достоинств: высокий КПД (до 50-70 %), отсутствие вредных выбросов, бесшумность, толерантность к топливу [1]. Однако массовое производство и применение ТОТЭ сдерживает недостаточный ресурс их работы и высокая стоимость получаемой электроэнергии, связанные с высокой рабочей температурой (800–1000°C).

Снижение рабочей температуры ТОТЭ до 500–600°C возможно при уменьшении толщины электролита до нескольких микрометров. При этом снижается внутреннее сопротивление элемента и увеличивается его мощность. В связи с этим, разработка ТОТЭ на основе пленочного электролита является в настоящее время актуальной задачей.

В процессе изготовления ТОТЭ особое внимание уделяется материалу электролита. Твёрдый электролит должен обладать высокой ионной проводимостью, механической и химической стабильностью в интервале рабочих температур ТОТЭ. В настоящее время в качестве электролита в ТОТЭ наиболее часто используется обладающий кислородно-ионной проводимостью, допированный иттрием диоксид циркония (YSZ) [2]. Протонпроводящие электролиты обладают меньшей энергией активации проводимости по сравнению с кислородно-ионными электролитами, что обеспечивает приемлемый уровень проводимости при меньших температурах. В ТОТЭ на протонном электролите возможна более полная утилизация топлива, если в качестве такового используется водород [3].

Перспективными протонпроводящими оксидами являются цирконаты кальция. Эти материалы применяются в качестве электрохимических мембран в водородных датчиках и в электролизёрах [4]. По величине проводимости, цирконаты кальция несколько уступают материалам на основе BaCeO_3 и SrCeO_3 , но в отличие от цератов обладают высокой химической и термической стабильностью [5]. В окислительных условиях до 500°C , в присутствии паров воды [6], и в восстановительных условиях до 600°C в цирконатах кальция доминирует протонная проводимость [7].

В ТОТЭ пленочный электролит должен быть получен на несущем пористом электроде, который в большинстве случаев содержит сравнительно легкоплавкие оксиды металлов. Температуры синтеза и спекания цирконатов кальция очень высоки ($1700\text{-}1800^\circ\text{C}$ [8]), поэтому получение его в виде газоплотной плёнки на пористом несущем электроде является непростой задачей.

Проблема взаимодействия материалов в процессе получения пленочных электролитов и эксплуатации устройств на их основе является более острой, чем в случае массивных электролитов. Свойства материалов в пленочном состоянии в значительной степени зависят от материала и морфологии подложки. Диффузия ионов подложки в пленку электролита влечёт изменение состава и свойств пленки, что может сказаться на работе ТОТЭ. Из вышесказанного следует, что поиск подходящих материалов несущих электродов, изучение взаимодействия материала несущего электрода с плёнкой и его влияния на свойства пленочного электролита и характеристик топливных ячеек с пленочным электролитом являются актуальными.

Целью диссертационной работы является изучение взаимодействия пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY), полученного химическим растворным методом, с материалами несущих электродов, и влияния этого взаимодействия на электропроводность пленочного электролита и свойства электрохимической системы.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. проведён поиск материалов несущих электродов ($\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF), $\text{CuO-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (CuO-CZS), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CZS}$, NiO-CZS и Pd-CZY) для пленочного электролита на основе цирконата кальция, обладающих химической устойчивостью в контакте с электролитом, согласованным термическим поведением, достаточной электропроводностью;
2. изучен фазовый, элементный состав и микроструктура плёнок CZY, полученных химическим растворным методом на подложках разного состава;
3. исследовано влияние взаимодействия в системах пленка CZY/несущий электрод на электропроводность и природу переноса заряда в пленочном электролите;
4. исследованы электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочным электролитом CZY на несущем электроде.

Научная новизна:

Впервые исследована возможность использования композитов электролита с металлами (Cu, Fe, Ni и Pd) в качестве несущих электродов для пленочного электролита на основе цирконата кальция, осажденного химическим растворным методом; показано, что использование композитов, содержащих Cu, Fe и Pd, нецелесообразно из-за высокой диффузионной подвижности металлических компонентов, приводящей к деградации пленочного электролита.

Показано влияние взаимодействия между плёночным электролитом CZY и несущим анодом Ni-CZS на электропроводность и природу переноса заряда в электролите и на электрохимические характеристики топливной ячейки с платиновым катодом.

Практическая значимость работы:

На основе полученных данных о химических, термических и электрических свойствах показано, что STF и композит из цирконата кальция с никелем могут применяться в качестве материалов несущих электродов для плёночных электролитов на основе CaZrO_3 .

Разработана и протестирована топливная ячейка $\text{pO}_2(2), \text{Pt}|\text{Ni-CZS}|\text{CZY}|\text{Pt}, \text{pO}_2(1)$ с плёночным электролитом CZY. Впервые определены числа переноса ионов в пленочном электролите на несущем аноде Ni-CZS. Сформулированы рекомендации относительно оптимальной толщины электролита для разработки электрохимических устройств с пленочным электролитом. На основе анализа мощностных потерь в топливных ячейках выявлено, что доминирующими являются поляризационные потери на несущем аноде.

Методология и методы исследования:

Для достижения поставленных задач был использован комплекс современных и высокоточных методов исследования. Гранулометрический анализ порошков проводили методом лазерного светорассеяния. Метод твёрдофазного синтеза, метод совместного спекания и метод сжигания использовали для получения пористых подложек – несущих электродов. Открытую пористость подложек определили методом гидростатического взвешивания в керосине (ГОСТ 2409 – 95 ИСО 5017–88). Плёночные электролиты получали методом химического растворного осаждения. Режим термообработки и синтеза плёнки определяли на основе данных термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для определения элементного состава порошка цирконата кальция, полученного химическим растворным методом, проводили рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФСА). Газопроницаемость плёночных электролитов определяли методом пропускания воздуха через образец под давлением (ГОСТ 11573-98). Рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия были использованы для аттестации фазового, элементного состава, микроструктуры подложек и плёночных электролитов, а так же для изучения химической стабильности материалов несущих электродов в контакте с электролитом. Для изучения термической совместимости материалов несущих электродов с электролитом использовали метод дилатометрии. Для измерения электропроводности композиционных несущих электродов

использовали классический четырёхзондовый метод. Электропроводность плёнок измеряли методом электрохимического импеданса. Электрохимические характеристики топливных ячеек изучали с применением метода импеданса и измерения вольтамперных зависимостей.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования электропроводности, химического и термического расширения, химической устойчивости в контакте с цирконатом кальция потенциальных материалов несущих электродов – STF и композитов цирконата кальция с металлами (Cu, Fe, Ni и Pd).
2. Результаты исследования фазового и элементного состава и микроструктуры плёнок CZY, полученных методом химического растворного осаждения на несущих электродах.
3. Данные по электропроводности пленок CZY на подложках STF и Ni-CZS.
4. Результаты исследования электрохимических характеристик топливных ячеек с пленочным и массивным электролитом на основе цирконата кальция.

Степень достоверности:

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса хорошо апробированных, высокоточных современных методик исследования и обработки результатов, а также хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных.

Личный вклад:

Личный вклад автора заключается в написании литературного обзора, подготовке образцов для проведения экспериментов, проведении экспериментов и обработке экспериментальных данных. Постановку цели и задач, а также обсуждение экспериментальных данных, проводили совместно с научным руководителем в.н.с., д.х.н. Дунюшкиной Л.А. и в.н.с., к.х.н. Гореловым В.П. Аттестация образцов проводилась на оборудовании центра коллективного пользования "Состав вещества": рентгенограммы образцов получены с.н.с., к.х.н. Плаксиным С.В. и с.н.с., к.х.н. Антоновым Б.Д., микрофотографии образцов получены н.с. Панкратовым А.А. и аспирантом Фарленковым А.С.,

гранулометрический анализ порошков проводился н.с., к.х.н. Поротниковой Н.М., шлифы поперечного сечения образцов для элементного анализа и рентгенофлуоресцентный спектральный анализ образцов были сделаны м.н.с. Ерёминим В.А., данные ТГ и ДСК получены н.с., к.х.н. Резницких О.Г. Данные по термическому расширению и электропроводности подложек композитов четырёхзондовым методом получены с.н.с., к.х.н. Кузьминым А.В. и аспирантом Беляковым С.А. Данные по измерению газопроницаемости образцов получены старшим лаборантом Терёхиным А.А. Анализ данных импеданса методом DRT проводил с.н.с., к.х.н. Осинкин Д.А.

Апробация работы:

Результаты работы доложены и обсуждены на 18-ти Российских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: 20-я Российская молодёжная научная конференция, посвященная 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 20-24 апреля 2010 г; 10-й Международный симпозиум по системам с быстрым ионным переносом, Черногоровка (Москва), 1-4 июля 2012 г; 22-я Российская молодёжная научная конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 24-28 апреля 2012 г; 19-я Международная конференция по ионике твёрдого тела, Киото (Япония), 2-7 июня 2013; 26-я Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных твёрдых электролитов (с международным участием), Екатеринбург, 16-20 сентября 2013 г; 11-й симпозиум по системам с быстрым ионным переносом, Гданьск (Польша), 25-29 июня 2014 г; 12-е Сопещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черногоровка (Москва), 3-5 июля 2014 г; 15-я Всероссийская молодёжная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 10-12 декабря 2014 г; 15-я Международная научно-техническая школа-семинар металловедов-молодых учёных, Екатеринбург, 8-12 декабря 2014 г; 17-я Международная

конференция по твёрдофазным протонным проводникам, Сеул (Корея), 14-19 сентября 2014 г; 3-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка (Москва), 29 июня-3 июля 2015г; 3-й Международный конгресс по энергоэффективности и материалам для энергетики Олюдениз (Турция), 19-23 октября 2015 г; 6-я Европейская конференция по топливным элементами, Неаполь (Италия), 16-18 декабря 2015 г; 18-я Международная конференция по твердофазным протонным проводникам, Осло (Норвегия), 18-23 сентября 2016 г; 26-я Российская молодёжная научная конференция, посвящённая 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 19-27 апреля 2016 г; 22-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г; 1-я Международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов), Екатеринбург, 18-22 сентября 2017 г; 14-я Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черноголовка, 13-16 сентября 2018 г.

Публикации:

Основное содержание диссертационной работы отражено в 31 научной публикации, в том числе в 9 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 22 тезисах докладов российских и международных конференций, симпозиумов и семинаров.

Структура и объем работы:

Работа изложена на 146 страницах, содержит 98 рисунков и 10 таблиц. Диссертация состоит из оглавления, введения, основной части, состоящей из шести глав, выводов, списка условных обозначений и списка литературы, содержащего 172 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, научная новизна, практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности, личный вклад, апробация работы и публикации.

Глава 1 посвящена описанию современного состояния в области получения и исследования электролитов на основе цирконатов ЩЗЭ и разработки ТОТЭ с плёночным электролитом. Приведён литературный обзор о структуре и свойствах цирконата кальция. Рассмотрены способы получения и свойства цирконатов ЩЗЭ в виде плёнок. Представлены современные данные об исследовании электродных материалов для протонных электролитов, о взаимодействии в системе электрод/плёночный электролит и об исследовании электрохимических характеристик топливных ячеек с плёночным электролитом на основе цирконатов ЩЗЭ. Приведён анализ литературных данных; обоснована постановка цели и задач диссертационной работы.

В главе 2 приведена краткая характеристика методов синтеза и методов изучения свойств исследуемых материалов.

В главе 3 приведены результаты исследования физико-химических свойств материалов несущих электродов.

Раздел 3.1 посвящён получению подложек-несущих электродов для синтеза плёнок CZY. В качестве подложек использовали керамику $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF), композиты оксидов CuO, Fe_2O_3 и NiO с электролитом $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (CZS) и композит Pd-CZY. Керамику STF получали твёрдофазным синтезом на воздухе при 1350°C (2 часа). Композиты получали путём смешения порошков оксидов металлов с электролитом CZS. В случае Pd-CZY – смешением Pd и CZY. CuO-CZS и Fe_2O_3 -CZS синтезировали на воздухе при 1200°C (4 часа), а NiO-CZS и Pd-CZY при 1400°C (2 часа). Величина открытой пористости STF, CuO-CZS, Fe_2O_3 -CZS, NiO-CZS и Pd-CZY составила 25, 5, 25, 23 и 28% соответственно.

В разделе 3.2 приведены данные о фазовом составе, микроструктуре и химической стабильности материалов несущих электродов с электролитом на

основе CaZrO_3 на воздухе и в H_2 . Было установлено, что STF, Cu-CZS и Ni-CZS обладают химической устойчивостью в контакте с CaZrO_3 на воздухе и в водороде, тогда как Fe_2O_3 и Pd взаимодействуют с цирконатом кальция на воздухе с образованием ScFeCaO_4 и CaPd_3O_4 соответственно (рисунок 1).

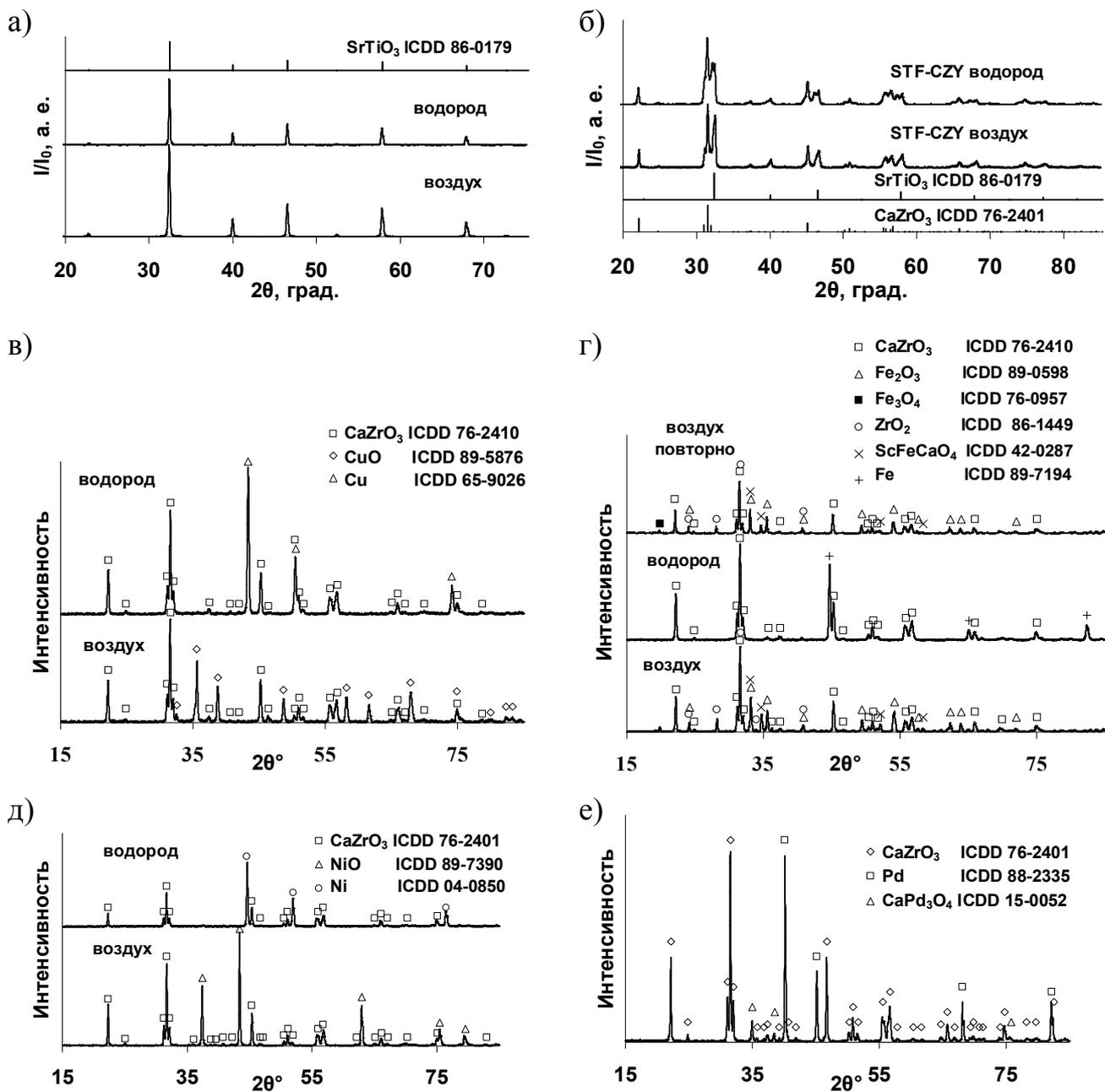


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов на воздухе и в H_2 : а) STF, б) STF-CZY, в) CuO-CZS, г) Fe_2O_3 -CZS, д) NiO-CZS, е) Pd-CZY.

В разделе 3.3 приведены данные о термической совместимости материалов несущих электродов с CaZrO_3 . Установлено, что композит Ni-CZS обладает хорошей термической совместимостью с цирконатом кальция в широком

интервале pO_2 и температур; STF больше подходит для применения в водороде, а Pd-CZY на воздухе (рисунок 2 а, б). Композиты Cu-CZS и Fe-CZS при переходе в восстановительную атмосферу претерпевают значительные изменения линейных размеров, что может привести к растрескиванию и/или отслаиванию пленочного электролита (рисунок 2 б).

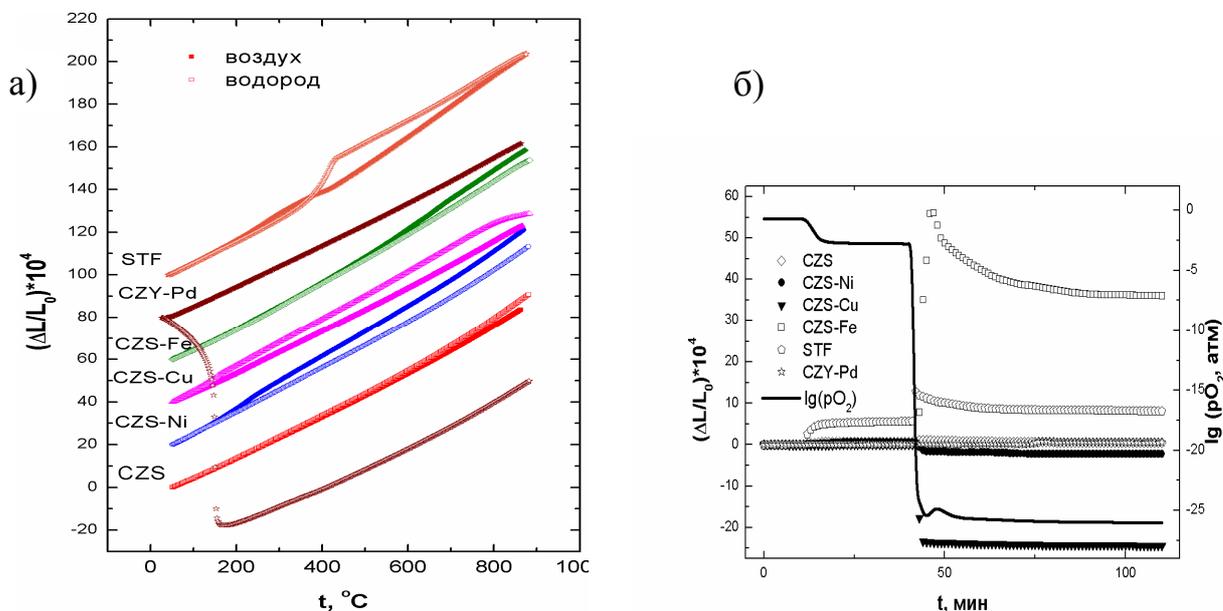


Рисунок 2. Зависимость относительного удлинения STF, Cu-CZS, Fe-CZS, Ni-CZS, Pd-CZY и электролита CZS на воздухе и в H_2 от: а) температуры, б) pO_2 при $650^\circ C$.

Раздел 3.4 посвящён исследованию электропроводности материалов несущих электродов. Было установлено, что перспективными анодными материалами являются Cu-CZS и Ni-CZS (350 и 121 См/см при $500^\circ C$ в водороде соответственно), а катодным – Pd-CZY (700 См/см² при $500^\circ C$) Проводимость STF невысока (0.1 См/см при $500^\circ C$), однако этот материал химически устойчив и термически совместим с $CaZrO_3$.

В главе 4 приведены данные о получении плёнок CZY. *Раздел 4.1* посвящен приготовлению плёнкообразующих растворов и суспензий. Для получения плёнкообразующих растворов готовили индивидуальные растворы солей из кристаллогидратов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (х.ч.), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (х.ч.) и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.) путём растворения их в этиловом спирте. Индивидуальные растворы соединяли в таких пропорциях, чтобы соотношение катионов соответствовало оксиду CZY. Для приготовления суспензии в качестве твёрдой фазы использовали прекурсор

порошка CZY, синтезированного методом сжигания при 550°C, а в качестве жидкой фазы – плёнкообразующий раствор.

Раздел 4.2 посвящён нанесению и синтезу плёнок CZY. Плёнки CZY получали на монокристалле YSZ, керамике STF и композитах NiO-CZS, CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS, Pd-CZY химическим методом осаждения из спиртовых растворов солей и суспензий. Монокристалл YSZ использовали с целью отработки технологии получения плёнки. Нанесение плёнок CZY проводили по технологии dip-coating. Для получения плёнок на монокристалле YSZ цикл нанесения, сушки и синтеза плёнки повторяли 10 раз. Финальный отжиг проводили на воздухе при 1000°C (10 часов) для формирования крупнозернистой плёнки. Толщина плёнки составила 0.7 мкм. В случае с пористой подложкой при первых нанесениях низковязкого плёнкообразующего раствора с высокой смачивающей способностью происходит его впитывание. В связи с этим синтез на подложках STF повторяли 20 раз, в результате была получена плёнка толщиной 3 мкм.

Поскольку осаждение пленок химическим методом требует проведения высокотемпературного синтеза пленки непосредственно на подложке, то повышается вероятность взаимодействия материалов подложки с плёнкой, особенно если подложка содержит сравнительно легкоплавкие оксиды металлов CuO ($T_{пл} = 1326^\circ\text{C}$ [9]) и Fe₂O₃ ($T_{пл} = 1565^\circ\text{C}$ [9]). Поэтому отжиг пленок CZY на композитах CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS после нанесения раствора (послойный отжиг) проводили при пониженных температурах – 600 и 800°C, а заключительный отжиг проводили при 1000°C (1 час). Оксид NiO не является легкоплавким оксидом ($T_{пл} = 1984^\circ\text{C}$ [9]), поэтому для выявления возможной диффузии никеля послойные отжиги плёнок на композите NiO-CZS проводили при 800 и при 1000°C, а заключительный отжиг при 1000°C. Для плёнок на Pd-CZY проводили отжиги при 1000°C. Процедуру нанесения раствора и синтеза плёнок на композитах CuO-CZS, Fe₂O₃-CZS и Pd-CZY повторяли 20 раз, а на композите NiO-CZS – 20 и 30 раз. Толщина плёнки на NiO-CZS составила 2 и 4 мкм соответственно.

В отличие от растворов, суспензии обладают большей вязкостью и быстрее формируют плёночное покрытие, что позволяет уменьшить количество отжигов плёнки. Проводили 4-х кратное нанесение суспензий, затем для «залечивания» мелких дефектов и трещин в плёнке проводили 4-х кратное нанесение плёнообразующего раствора. В качестве подложек использовали NiO-CZS. Синтез плёнок проводили при 1000°C в течение 1 часа. Толщина плёнок составила 2 мкм.

По данным РФА и СЭМ, плёнки, полученные на YSZ, STF и NiO-CZS, являются однофазными (рисунок 3 а, б, д; рисунок 4 а, б, е, ж, з).

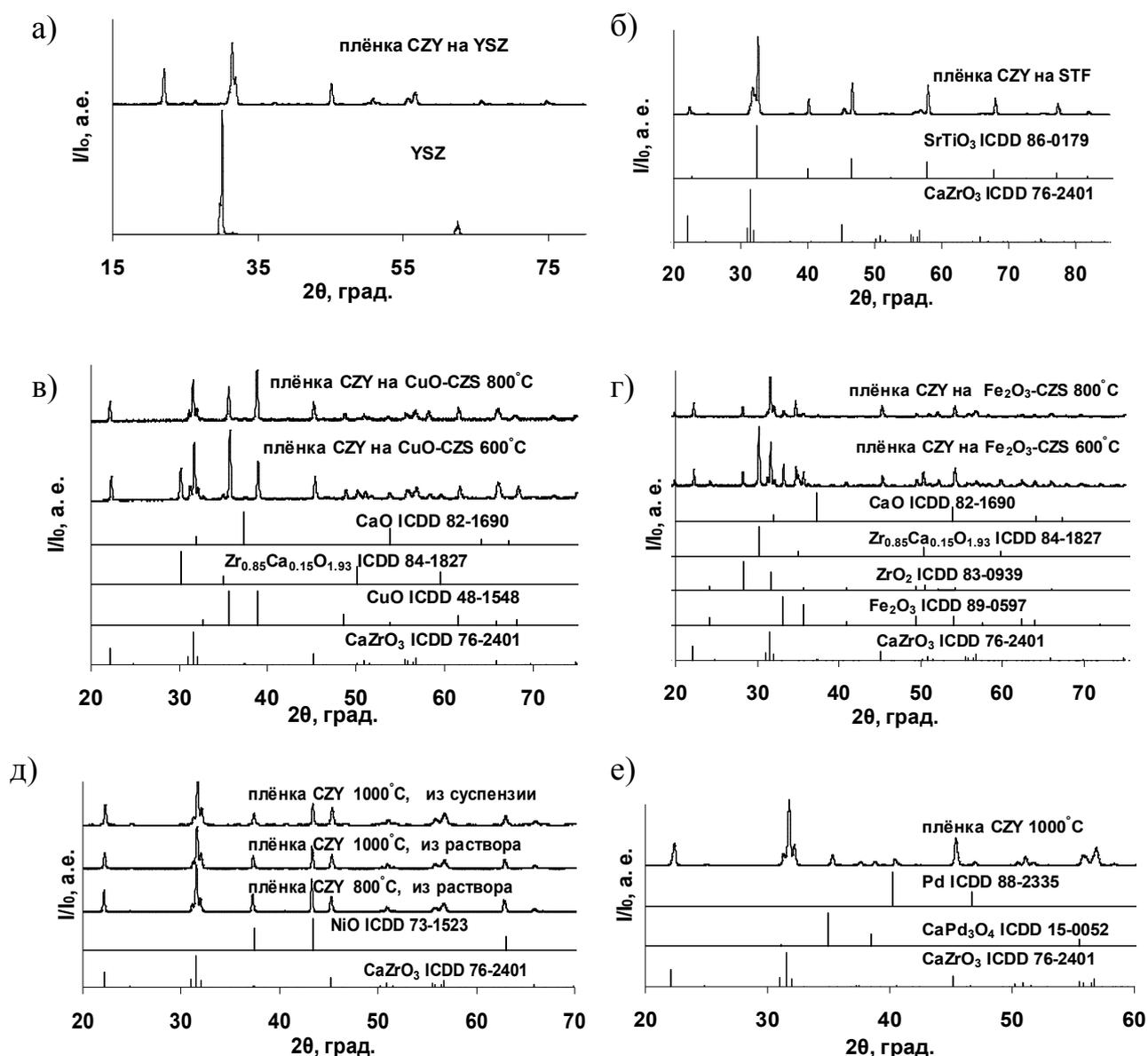


Рисунок 3. Фазовый состав плёнки CZY на подложке: а) YSZ, б) STF, в) CuO-CZS, г) Fe₂O₃-CZS, д) NiO-CZS, е) Pd-CZY.

При синтезе плёнок на композитах CuO-CZS и Fe₂O₃-CZS происходит взаимодействие пленки CZY с материалом подложки, что приводит к изменению элементного и фазового состава пленки (рисунок 3 в, г; рисунок 4 в, г).

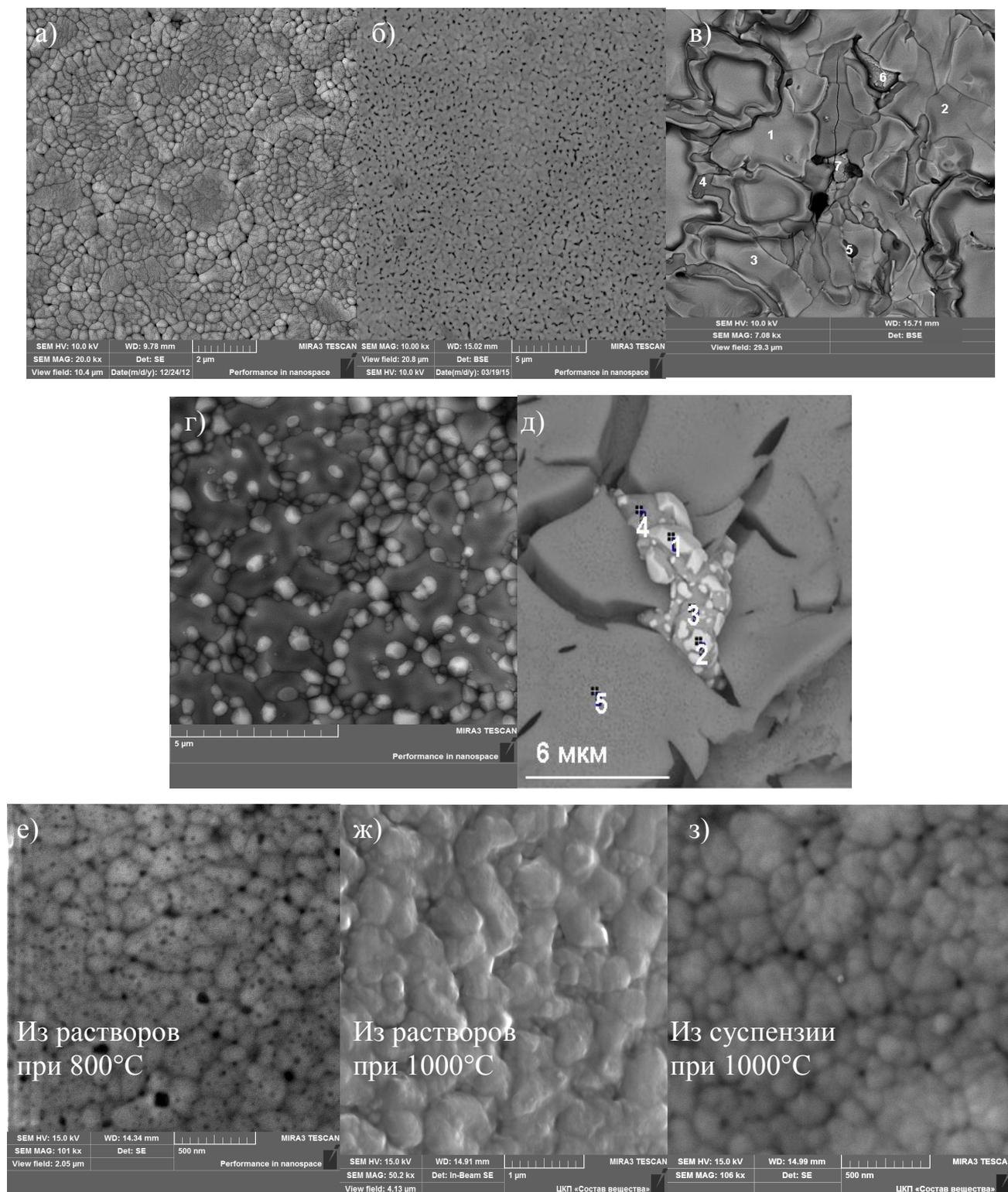


Рисунок 4. Микроструктура плёнки CZY на подложке: а) YSZ, б) STF, в) CuO-CZS, г) Fe₂O₃-CZS; д, е, ж) NiO-CZS, з) Pd-CZY.

В пленке на композите Pd-CZY согласно РФА образуется сложный оксид CaPd_3O_4 (рисунок 3 е); кроме того, палладий проникает в пленку по микродефектам, образуя проводящие «мостики» (рисунок 4 д).

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, плёнка CZY на подложке STF содержит катионы подложки – Sr, Ti и Fe, концентрация которых снижается по мере удаления от границы с подложкой. Плёнки CZY, полученные на подложке NiO-CZS при 1000°C содержат в небольшом количестве никель. С увеличением толщины пленки концентрация никеля в приповерхностном слое пленки уменьшается. При снижении температуры послойных синтезов плёнки CZY до 800°C никель в плёнке не обнаружен. Измерения газопроницаемости плёнок, синтезированных на подложках NiO-CZS с пористостью 23 %, показали, что полученные плёнки являются газоплотными.

В главе 5 и её разделах 5.1-5.3 представлены данные об электропроводности плёнки CZY на монокристалле YSZ и несущих электродах STF и Ni-CZS. Выявлено, что электропроводность пленки на STF значительно отличается от электропроводности плёнок на YSZ и Ni-CZS и от данных [10] для керамического образца $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY5) (рисунок 5).

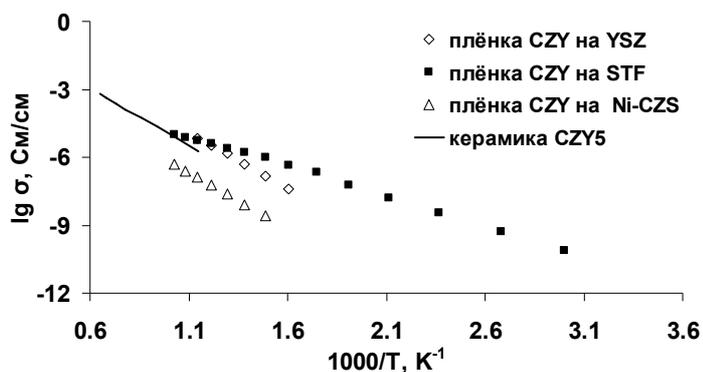


Рисунок 5. Температурные зависимости проводимостей плёнок CZY на разных подложках.

Согласно данным [11] числа переноса ионов в плёнке CZY на STF близки к единице. Низкая энергия активации электропроводности плёнки CZY на подложке STF (55 кДж/моль) является следствием сегрегации катионов подложки на границах зёрен. Плёнки на Ni-CZS и YSZ близки по величине энергии активации. Однако, проводимость плёнки на Ni-CZS ниже, чем плёнки

на YSZ и керамики CZY5, что связано с большим вкладом зернограничного сопротивления из-за нанопористости плёнки (рисунок 4 е).

В главе 6 исследованы электрохимические характеристики топливных ячеек с плёночным электролитом на несущем аноде.

Раздел 6.1 посвящён изготовлению топливных ячеек. Плёнки CZY на Ni-CZS были получены из суспензий и растворов солей. Исследовались ячейки с несущим анодом – Pt|Ni-CZS|CZY|Pt – с плёнкой CZY толщиной 2 мкм (ячейка C1) и толщиной 4 мкм (ячейка C2) соответственно. Для сравнения исследована ячейка с несущим электролитом – Pt|CZS|Pt (ячейка C3).

Раздел 6.2. посвящён изучению чисел переноса ионов в плёночном электролите CZY на несущем аноде Ni-CZS. Установлено, что в плёнке 2 мкм присутствует заметная доля электронной проводимости (рисунок 6 а), что приводит к снижению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) топливной ячейки C1 (рисунок 6 б).

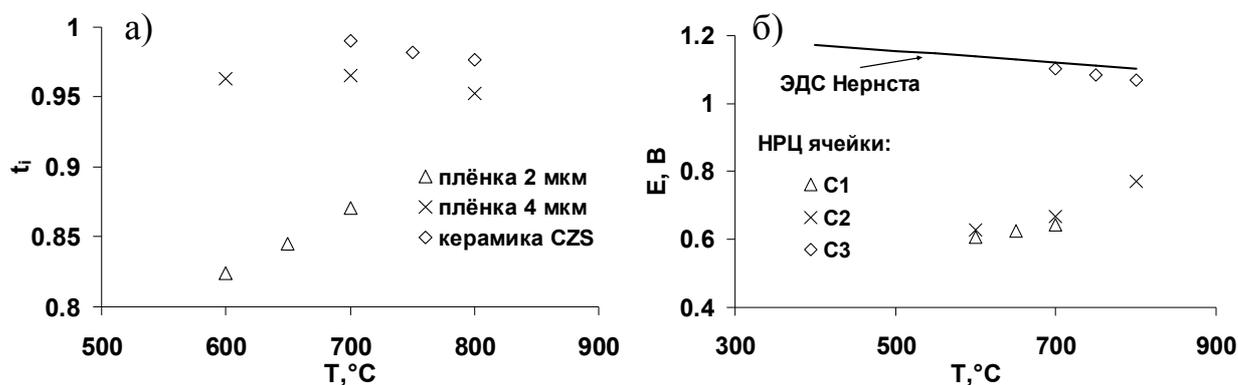


Рисунок 6. Характеристики топливных ячеек: а) числа переноса ионов в электролите, б) НРЦ.

В плёнке 4 мкм электронная проводимость незначительна; числа переноса ионов близки к данным для керамики CZS и литературным данным [6] и составляют 0.96-0.95 при 600-800°C (рисунок 6 а). Однако из-за высокого вклада поляризационного сопротивления электродов (рисунок 7), НРЦ топливной ячейки C2 заметно ниже ЭДС Нернста (рисунок 6 б).

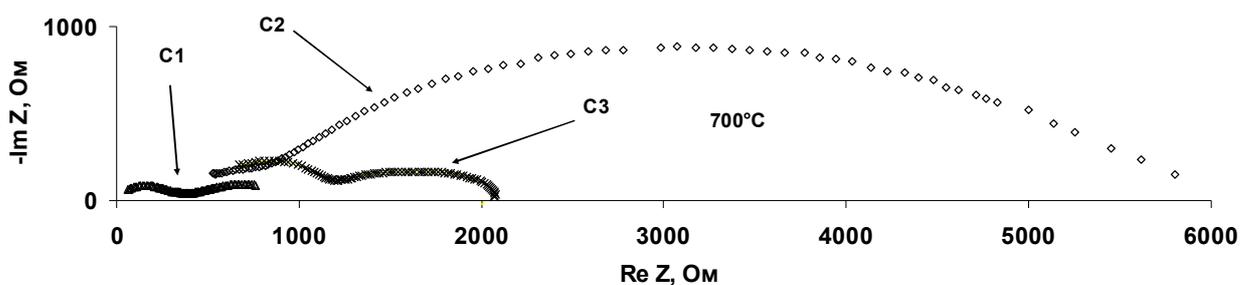


Рисунок 7. Спектры импеданса топливных ячеек C1, C2 и C3 при 700°C.

Поляризационное сопротивление электродов и электронная проводимость электролита не позволили достичь топливным ячейкам с плёнкой CZY приемлемой мощности (рисунок 8). Была проведена оценка факторов приводящих к низкой мощности; на примере ячейки C2 проводили разделение потерь. Омические потери в первом приближении не зависят от тока, поэтому их определяли в бестоковом режиме по формуле:

$$IR_{эл} = I \cdot R_b, \quad (1)$$

где R_b – омическое сопротивление электролита, определённое из спектра импеданса, а I – ток, пропускаемый через ячейку.

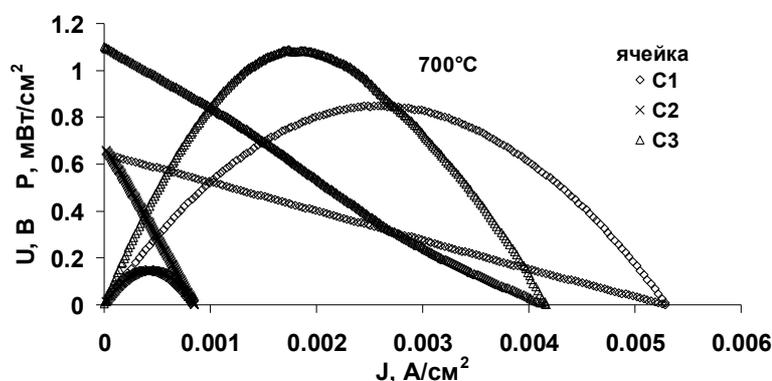


Рисунок 8. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек C1, C2 и C3 при 700°C.

Для оценки вклада Pt-катада в потери мощности ячейки C2, измеряли спектры импеданса ячейки C3 при постоянном внешнем токе 0-1.45 мА. Поляризационное сопротивление ячейки C3 (R_η) слабо зависело от тока, поэтому в первом приближении поляризационное сопротивление катада составило $0.5 \cdot R_\eta$. Потери на катоде рассчитывали в соответствии с формулой 1, а анодные потери получали путём вычитания из напряжения ячейки катодных и омических потерь.

Как видно (рисунок 9), основные потери мощности в ячейке с плёнкой приходится на несущий анод.

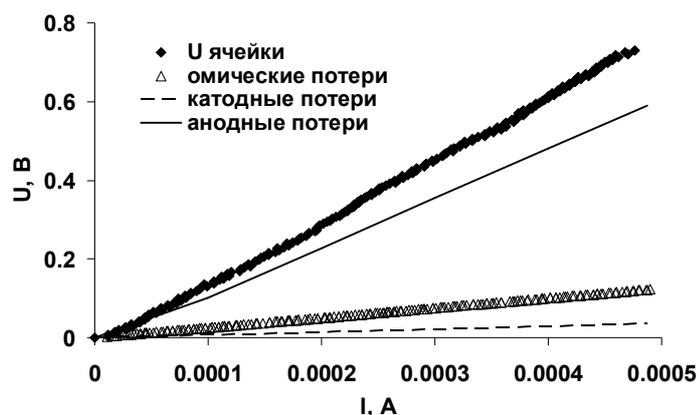


Рисунок 9. Омические, катодные и анодные потери в топливной ячейке C2 при 800°C .

Установлено, что для улучшения электрохимических характеристик топливных ячеек с плёнкой необходимо снижение толщины и улучшение микроструктуры несущего электрода.

ВЫВОДЫ

1. На основе полученных данных по электропроводности, химическому и термическому расширению, химической устойчивости в контакте с цирконатом кальция потенциальных материалов несущих электродов – оксида $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и композитов цирконата кальция с металлами (Cu, Fe, Ni и Pd) – установлено, что в качестве несущих электродов для электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ могут рассматриваться $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и композит Ni-цирконат кальция.

2. Показано влияние процессов взаимодействия в системе «плёночный электролит/несущий электрод» на фазовый и элементный состав плёнки электролита. Выявлено, что при химическом осаждении плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложках, содержащих CuO, Fe_2O_3 , формируются неоднородные плёнки с высоким содержанием указанных оксидов. Плёнки, полученные на композите Pd- $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, вступают в химическое взаимодействие с подложкой с образованием фазы CaPd_3O_4 , а также содержат Pd, проникающий в плёнку, вследствие диффузии оксида палладия. Показано, что плёнки, полученные на

ферротитанате стронция и композите $\text{NiO-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, содержат катионы подложки – Sr, Ti, Fe и Ni, соответственно, концентрация которых снижается по мере удаления от границы с подложкой.

3. Установлено, что материал подложки оказывает влияние на проводимость пленок CZY. Плёнка на подложке STF имеет энергию активации (55 кДж/моль), значительно меньшую энергии активации для пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, осажденных на монокристаллах YSZ (107 кДж/моль), на никель-кермете (101 кДж/моль) и массивного керамического образца $\text{CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (102 кДж/моль).

4. Впервые показано, что число переноса ионов в плёнке CZY на несущем аноде Ni-CZS зависит от толщины пленки. Установлено, что при температуре 700°C в пленочном электролите толщиной 2 мкм число переноса ионов составляет 0.86, толщиной 4 мкм – 0.96, а в массивном электролите – 0.99. С учетом данных по элементному составу пленок CZY на несущем аноде Ni-CZS, указывающих на увеличение содержания никеля в пленочном электролите с уменьшением его толщины, сделано заключение, что диффузия никеля из несущего электрода в электролит приводит к увеличению электронной проводимости. Таким образом, толщина пленочного электролита CZY на несущем Ni-керметном аноде должна быть не менее 4 мкм для обеспечения достаточно высоких чисел переноса ионов.

5. На основе сравнения результатов исследования электрохимических характеристик топливных ячеек с плёночным и несущим электролитом из цирконата кальция на несущем аноде Ni-CZS установлено, что основной причиной снижения мощности топливной ячейки с плёночным электролитом являются поляризационные потери на аноде. Установлено, что мощность топливных ячеек с плёночным электролитом возрастает с уменьшением толщины электролита (0.15 и 0.85 мВт/см² при толщине электролита 4 и 2 мкм при температуре 700°C). Показано, что причиной увеличения мощности является уменьшение поляризационного сопротивления из-за роста электронной составляющей проводимости электролита, благодаря чему происходит расширение зоны электродной реакции и снижение поляризационных потерь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
2. Xin X. Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders / X. Xin, Z. Lu, Q. Zhu, X. Huang, W. Su // *Journal of Material Chemistry*. – 2007. – V. 17. – P. 1627-1630.
3. Jiang S. *Materials for High-Temperature Fuel Cells* / S. Jiang, Y. Yan. – Germany: Wiley-VCH, 2013. – 158 с.
4. Iwahara H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // *Solid State Ionics*. – 1981. – V. 3–4. – P. 359-363.
5. Bao J. Proton conduction in Al-doped CaZrO_3 / J. Bao, H. Ohno, N. Kurita, Y. Okuyama, N. Fukatsu // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 1062-1068.
6. Горелов В.П. Проводимость $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0.01-0.20$) в сухом и влажном воздухе / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, С.В. Плаксин // *Неорганические Материалы*. – 2014. – Т. 50. – №. 5. – С. 535-542.
7. Loken. A. Electrical conductivity and TG-DSC study of hydrotation of Sc-doped CaSnO_3 and CaZrO_3 / A. Loken, C. Kjoselseth, R. Haugsrud // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 267. – P. 61-67.
8. Wang C. A study of the solid electrolyte Y_2O_3 doped CaZrO_3 / C. Wang, X. Xu, Y. Wen // *Solid States Ionics*. – 1988. – V. 28-30 – P. 542-545.
9. Самсонов Г.В. Справочник. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов. – Москва: Металлургия, 1978. – 472 с.
10. Bao J. Properties of Electrical Conductivity in Y-doped CaZrO_3 / J. Bao, Y. Okuyama, Z. Shi, N. Fukatsu, N. Kurita // *Material Transactions*. – 2012. – V 53. – P. 973-979.
11. Duniyushkina L.A. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO_3 Electrolyte film on a Porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Substrate / L.A. Duniyushkina, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 202. – P. 39-46.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Duniyushkina L.A. Influence of modification of chemical solution deposition on morphology and conductivity of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ films / L.A. Duniyushkina, A.Sh. Khaliullina, **V.M. Kuimov**, D.A. Osinkin, B.D. Antonov, A.A. Pankratov // *Solid State Ionics*. – 2019. V. 329. – P. 1-7.
2. **Куимов В.М.** Синтез и электропроводность плёнок электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущих композиционных электродах / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, А.А. Панкратов, Б.Д. Антонов, Л.А. Дунюшкина // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 154. – С. 195-203.
3. Дунюшкина Л.А. Электродные материалы для твёрдооксидных топливных элементов с протонпроводящим электролитом на основе CaZrO_3 / Л.А. Дунюшкина, А.В. Кузьмин, **В.М. Куимов**, А.Ш. Халиуллина, М.С. Плеханов, Н.М. Богданович // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – С. 217-226.

4. Халиуллина А.Ш. Химический синтез и гранулометрический состав порошков / А.Ш. Халиуллина, **В.М. Куимов**, С.А. Беляков, Л.А. Дунюшкина // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – С. 279-285.

5. Дунюшкина Л.А. Синтез, микроструктура и электрические свойства плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных на пористых подложках $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Л.А. Дунюшкина, **В.М. Куимов**, А.А. Панкратов, О.Г. Резницких, А.Ш. Халиуллина // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – С. 1186-1192.

6. Dunyushkina L.A. Electrical conductivity of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ films deposited from liquid solutions / L.A. Dunyushkina, S.V. Smirnov, **V.M. Kuimov**, V.P. Gorelov // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 18385-18391.

7. Dunyushkina L.A. The Across-Plane Conductivity and Microstructure of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Films / L.A. Dunyushkina, S.V. Smirnov, S.V. Plaksin, **V.M. Kuimov**, V.P. Gorelov // Ionics. – 2013. – V. 19 – № 13. – P. 1715-1722.

8. Dunyushkina L.A. Microstructure, Hardness and Electrical Behavior of Y-doped CaZrO_3 Films Prepared by Chemical Solution Deposition / L.A. Dunyushkina, E.O. Smirnova, S.V. Smirnov, **V.M. Kuimov**, S.V. Plaksin // Ionics. – 2013. – V. 19. – №3. – P.511-515.

9. Дунюшкина Л.А. Синтез и электрические свойства плёнок CaZrO_3 на поверхности YSZ-электролита / Л.А. Дунюшкина, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Л.А. Кузьмина, **В.М. Куимов**, В.П. Горелов // Электрохимия. – 2011. – Т.47. – №11. – С. 1361-1368.

Патенты

Дунюшкина Л.А. Патент РФ «Способ получения плёночного твёрдого электролита» / Л.А. Дунюшкина, А.Ш. Халиуллина, **В.М. Куимов**. № 2643152. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 4.05.17.

Тезисы докладов

1. Куимов В.М. Получение тонких плёнок состава $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и изучение их свойств / В.М. Куимов, Л.А. Дунюшкина, С.Н. Шкерин. // Тезисы докладов 20-ой Российской молодёжная научная конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького. – Екатеринбург. – 2010. – С. 262-263.

2. Dunyushkina L.A. Electrical conductivity of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ thin films / L.A. Dunyushkina, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov, S.N. Shkerin // Abstracts of 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Chernogolovka. – 2012. – P. 102.

3. Dunyushkina L.A. Morphology and hardness of proton conducting $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ films / L.A. Dunyushkina, V.M. Kuimov, E.O. Smirnova, S.V. Smirnov, S.N. Shkerin // Abstracts of 10-th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Chernogolovka. – 2012. – P. 103.

4. Куимов В.М. Исследование свойств плёнок цирконатов щелочноземельных элементов / В.М. Куимов, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 22-ой Российской молодёжной научной конференции, посвящённой 100-летию со дня рождения А.А. Тагер. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2012. – С. 238-239.

5. Kuimov V.M. Conductivity of thin films and massive ceramic samples of $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ / V.M. Kuimov, L.A. Dunyushkina, V.B. Balakireva // Abstracts of 19-th International Conference on Solid State Ionics. – Kyoto. – 2013. – P. 1017.
6. Куимов В.М. Синтез и электропроводность плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложках $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / В.М. Куимов, Л.А. Дунюшкина, В.П. Горелов, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин // Тезисы. XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных твёрдых электролитов (с международным участием). – Екатеринбург. – 2013. –Т 2. – С. 127-128.
7. Kuimov V.M. Deposition of thin films $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ on porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ substrates / V.M. Kuimov A.Sh. Khaliullina, L.A. Dunyushkina // Abstracts of 11-th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Gdansk – 2014. P. 120.
8. Куимов В.М. Морфология плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, осаждённых из жидких растворов / В.М. Куимов А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 12-ого совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела». – Черногловка. – 2014. – С. 167.
9. Куимов В.М. Синтез и электрические свойства плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на пористых электродах $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / В.М. Куимов, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 15-ой всероссийской молодёжной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение». – Санкт-Петербург. – 2014. С. 144-146.
10. Dunyushkina L.A. Electrical conductivity and microstructure of proton-conducting Y-doped CaZrO_3 films / L.A. Dunyushkina, V.M. Kuimov, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov // Abstracts of 17-th International Conference on Solid State Protonic Conductor. – Seoul. – 2014. – P. 37.
11. Халиуллина А.Ш. Исследование тонких плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на керамических подложках $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов // Тезисы 15-ой Международной научно-технической школы-семинара металлословедов-молодых учёных. – Екатеринбург. – 2014. – С. 99-101.
12. Халиуллина А.Ш. Осаждение и электропроводность плёнок электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на пористых композитных электродах $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}/\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов, А.С. Фарленков, С.В. Плаксин, Л.А. Дунюшкина. // Тезисы 3-ей всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» – Черногловка. – 2015. – С. 42-43.
13. Dunyushkina L.A. Preparation and characterization of Y-doped CaZrO_3 electrolyte films on a porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ substrate / L.A. Dunyushkina, V.M. Kuimov, A.A. Pankratov, A. Brouzgov, V.P. Gorelov, P. Tsiakros // Abstracts of proceedings of the 6-th Europe fuel cell Piero Lunghi conference. – Naples Italia. – 2015 – P. 193-194.
14. Dunyushkina L.A. Preparation and Characterization of Y-doped CaZrO_3 electrolyte films on porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ substrates / L.A. Dunyushkina, V.M. Kuimov, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, P. Tsiakaras // Abstract of 3-rd international congress on energy efficiency and energy related materials (ENEFM). 2015. 19-23 октября. Oludeniz (Turkey). С. 172.

15. Куимов В.М. Электропроводность плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, полученных раствором методом / В.М. Куимов, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 22-ого Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. 2016. – С. 420.
16. Халиуллина А.Ш. Получение плёночного электролита на композите $\text{Pd-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы 22-ого Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. – 2016 – С. 448.
17. Dunyushkina L.A. Characterization of $\text{CaZrO}_3\text{-Me}$ (Me = Fe, Ni, Cu and Pd) composites as electrode materials for SOFC / L.A. Dunyushkina, V.M. Kuimov, A.Sh. Khaliullina. // Abstracts of 18-th International conference on solid state protonic conductor. – Oslo – 2016. – P. 179.
18. Халиуллина А.Ш. Исследование катионного состава плёнокообразующего раствора на основе CaZrO_3 / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы 26-ой Российской молодёжной научной конференции, посвящённой 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова. – Екатеринбург. – 2016. – С. 344.
19. Куимов В.М. Синтез, морфология и электропроводность плёночного протонного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на пористых электродах / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // Тезисы первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 407-408.
20. Халиуллина А.Ш. Проводимость плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на композитном электроде $\text{Ni-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 766-769.
21. Халиуллина А.Ш. Химический синтез и гранулометрический состав порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 770-773.
22. Куимов В.М. Влияние диффузионного взаимодействия между плёночным электролитом $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и несущим Ni-керметным анодом на характеристики топливного элемента / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 14-й Конференции с международным участием (физико-химические проблемы возобновляемой энергетики). – Черногоровка. – 2018. С. 106.