

На правах рукописи



ПОРОТНИКОВА НАТАЛЬЯ МИХАЙЛОВНА

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА И МИКРОСТРУКТУРА
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ И
ЦИРКОНИЙ-ИТТРИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Специальность 02.00.04 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург — 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Научный руководитель: **Курумчин Эдхем Хурьятбекович**,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты: **Анимица Ирина Евгеньевна**,
доктор химических наук,
профессор кафедры Института естественных наук
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина»

Кузин Борис Леонидович,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН

Защита состоится «3» июля 2013 года в 13⁰⁰ ч. на заседании
диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной
электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные
гербовой печатью, направить по адресу: 620990, 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.

Автореферат диссертации разослан «__» мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из направлений развития энергетики и энергосбережения является разработка и изучение твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Создание стабильных катодов топливных элементов является приоритетным направлением исследований в области ТОТЭ. Перспективным классом катодных материалов являются композиты на основе смешанного электронно-ионного проводника и кислород-ионного электролита, например $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta} - \text{Zr}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-y/2-\delta}$ (LSM–YSZ).

Процессы обмена кислорода между оксидом и газовой фазой оказывают определяющее влияние на работу электродов в электрохимических устройствах, поэтому исследование кинетики обмена кислорода является важным направлением изучения электродных материалов. Метод изотопного обмена с анализом газовой фазы позволяет получить информацию о скорости обмена кислорода между оксидом и газовой фазой, коэффициенте диффузии кислорода в материале. Важным достоинством метода является получение данных в условиях химического и адсорбционно-десорбционного равновесия в системе оксид-газ.

На основе имеющихся в литературе разрозненных сведений невозможно сделать однозначные выводы о влиянии различных факторов на кинетику обмена кислорода и деградацию композиционных катодных материалов LSM–YSZ. Актуальным является вопрос о влиянии параметров микроструктуры композитов на кинетику обмена кислорода и электрохимическую активность электрода. Исследование перечисленных выше проблем, понимание механизмов работы электродов ТОТЭ позволит снизить непроизводительные затраты энергии, заменить дорогие и дефицитные материалы более доступными, определить наиболее эффективные способы формирования конструкционных частей ЭХУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №12-03-31847/12 и ФЦП №2012-1.3.1-12-000-2006-004, соглашение №8713 .

Целью данной работы является определение закономерностей влияния температуры, давления кислорода, химического состава и параметров микроструктуры на кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с материалами на основе манганита лантана-стронция и цирконий-иттриевого электролита.

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

- Синтез и аттестация материалов $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.4, 0.6$) и $(100-y)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}-yZr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ ($y = 20, 30, 40, 60, 80$ и 95 об.%);
- Исследование кинетики обмена газообразного кислорода с кислородом оксидных материалов $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.4, 0.6$) и $(100-y)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}-yZr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ ($y = 20, 30, 40, 60, 80$ и 95 об.%) при температурах $600-900^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $1.5-85$ Торр;
- Исследование влияния пористости манганита лантана-стронция $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ на скорость обмена и коэффициент диффузии кислорода при $T=800^\circ\text{C}$ и $P_{O_2}=5$ Торр;
- Исследование влияния длительной выдержки (более 1000 часов при $T=800^\circ\text{C}$ и $P_{O_2}=7.6$ Торр) на скорость межфазного обмена, коэффициент диффузии кислорода, электропроводность композитов и микроструктуру композита $40\text{об.}\%La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}-60\text{об.}\%Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$.

Научная новизна:

1. Впервые методом изотопного обмена с анализом газовой фазы получены экспериментальные зависимости скорости межфазного обмена (***H***), коэффициента диффузии кислорода (***D***), скоростей трех типов обмена от температуры, давления кислорода, химического и фазового состава, параметров микроструктуры материалов LSM-YSZ.
2. Впервые определено влияние пористости на кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$.

3. Предложены механизмы обмена кислорода, и высказаны предположения о скорость-определяющих стадиях процессов взаимодействия кислорода газовой фазы с материалами LSM, YSZ и LSM–YSZ.
4. Впервые предложена модель, учитывающая особенности обмена на трехфазной границе LSM/YSZ/O₂, для описания зависимости скорости межфазного обмена композиционного материала от содержания электролита.
5. Установлено, что диффузионный рост фазы LSM в композиционном материале LSM–YSZ является определяющим фактором, влияющим на физико-химические свойства материала при длительных испытаниях.

Практическая значимость:

1. Разработаны технологические приёмы, которые позволили получить керамические материалы LSM и LSM–YSZ при высоких температурах спекания (>1250°C) без использования порообразователя.
2. Установленные корреляции между параметрами микроструктуры и физико-химическими свойствами композиционного материала могут быть использованы для моделирования изменения свойств катодных материалов в ячейках при длительных испытаниях ЭХУ в случае, когда прямое измерение этих свойств невозможно.

На защиту выносятся:

1. Результаты изучения микроструктуры синтезированных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ и $(100-y)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}-y\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$.
2. Зависимости скорости обмена, коэффициента диффузии, вкладов трех типов обмена кислорода:
 - от температуры, давления кислорода и пористости для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.4, 0.6$);
 - от температуры, давления кислорода, фазового состава и параметров микроструктуры в $(100-y)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}-y\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ ($y = 20, 30, 40, 60, 80$ и 95 об.%).

3. Механизм обмена кислорода газовой фазы с оксидами $(100-y)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta-y}\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ ($y = 0, 20, 30, 40, 60, 80, 95$ и 100 об.%).
4. Взаимосвязь эволюции параметров микроструктуры во времени со скоростью обмена кислорода, коэффициентом диффузии кислорода, электропроводностью материалов LSM–YSZ.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в **5** статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и **7** тезисах докладов, семинаров и симпозиумов российских и международных конференций.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на 1-ой всероссийской научной конференции «Методы исследования свойств и структуры функциональных материалов», г. Новосибирск, 2009 г; Всероссийской конференции «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов», г. Екатеринбург, 2009 г; XX российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург, 2010 г; XV Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», г. Нальчик, 2010 г; Семинаре «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз», г. Новосибирск, 2010 г; 9-ом Международном Фрумкинском симпозиуме, г. Москва 2010 г; 18-ой международной конференции «Ионика твердых тел», Варшава, 2011 г; VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу, г. Новосибирск, 2011 г; 10-ом международном симпозиуме «Системы с быстрым ионным транспортом», г. Черногоровка, 2012 г; IX международной конференции «Механизмы каталитических реакций», Санкт-Петербург, 2012 г.

Личный вклад автора: проведение синтеза и аттестации исследуемых материалов, подготовка образцов для экспериментов. Разработка технологических приемов получения пористой керамики без использования

порообразователя. Анализ литературных данных, проведение экспериментов, обработка данных. Постановка задач, обобщение и обсуждение данных осуществлялись совместно с научным руководителем старшим научным сотрудником, доктором химических наук Курумчиным Э.Х. и научным сотрудником, кандидатом химических наук Ананьевым М.В.

Исследования частично выполнены на оборудовании ЦКП «Состав вещества»: рентгенограммы образцов получены старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Плаксиным С.В.; микрофотографии получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) научным сотрудником Панкратовым А.А.; рентгенофлуоресцентный спектральный анализ и пробоподготовка шлифов для РЭМ проведены аспирантом Ереминым В.А.; обработка и анализ микрофотографий проведены научным сотрудником, кандидатом химических наук Ананьевым М.В. Измерения электропроводности композита LSM–YSZ проведены младшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Медведевым Д.А., поляризационное сопротивление электродов LSM–YSZ симметричной ячейки измерено старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Ярославцевым И.Ю.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Материал работы изложен на 153 страницах, включая 74 рисунка, 13 таблиц и список литературы из 174 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведены сведения о современных тенденциях в области ТОТЭ и обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** обобщены и систематизированы литературные данные по физико-химическим свойствам материалов на основе манганитов лантана-

стронция и цирконий-иттриевого электролита, изложены разновидности метода изотопного обмена и его теоретические основы.

Во **второй главе** кратко описаны методики синтеза и аттестации образцов; приведено описание методов их исследования.

Определение фазового состава и рентгеноструктурного анализа проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku DMAX-2200/PC в CuK_α -излучении при комнатной температуре на воздухе. Удельная поверхность порошков измерялась на приборе СОРБИ N4.1 методом низкотемпературной адсорбции газа. Гранулометрический анализ порошков проводили на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000. Аттестацию микроструктуры исследуемых материалов проводили методом РЭМ на комплексе, состоящем из растрового электронного микроскопа JSM 5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и MIRA 3LMU, пробоподготовку шлифов выполняли на шлифовально-полировальном станке Struers Laborol. Анализ микрофотографий образцов осуществлен с помощью оригинального программного обеспечения [1]. Определение элементного состава керамики проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе XRF-1800. Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом [2]. Кинетику обмена кислорода оксидов с молекулярным кислородом исследовали методом изотопного обмена с анализом газовой фазы в статической циркуляционной установке на базе квадрупольного масс-спектрометра Agilent 5973N. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программного обеспечения [3]. При анализе экспериментальной зависимости доли ^{18}O от времени по модели Клира и Кучеры рассчитаны скорость обмена кислорода (H), показывающая количество атомов, обменивающихся на единице поверхности в единицу времени, и коэффициент диффузии кислорода (D). Из анализа зависимостей концентрации молекул кислорода $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}_2$ (X_1 , X_2 , X_3) в газовой фазе во времени рассчитаны вклады трёх типов обмена. Первый тип обмена протекает без участия поверхности оксида, в обмене по второму и третьему

типу участвуют один и два атома кислорода поверхности оксида, соответственно. Для определения поляризационного сопротивления электродов LSM–YSZ симметричной ячейки использован метод импедансной спектроскопии на измерительном комплексе, состоящем из потенциостата марки 1287 и анализатора частотного отклика FRA 1260 [4].

Третья глава состоит из четырех разделов.

В **разделе 3.1** приведены результаты исследования кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом оксида $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ в интервале температур 700–900°C при давлении кислорода 2–20 Торр. Получены зависимости константы обмена (k) и коэффициента диффузии кислорода (D) от температуры и давления кислорода. Характеристики этих процессов для электролита приведены на рис. 1 и в таблице 1.

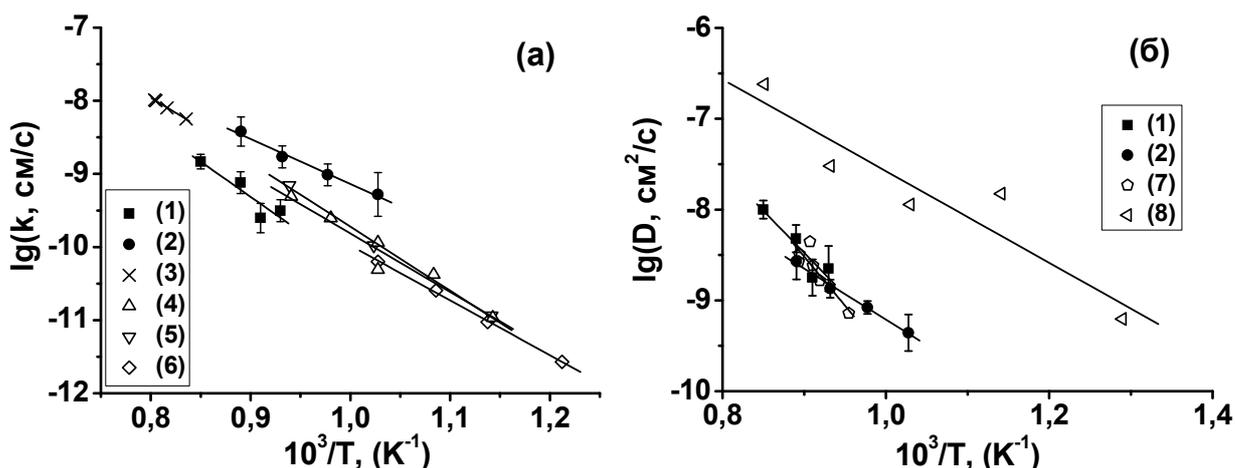


Рис. 1. Зависимости константы обмена (а) и коэффициента диффузии кислорода (б) $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ от температуры: (1) и (2) настоящая работа, компактный образец $P_{O_2}=10$ Торр; (3) монокристалл $P_{O_2}=4.6$ Торр [5]; (4) компактный образец $P_{O_2}=10$ Торр [5]; (5) и (6) порошок $P_{O_2}=10$ Торр [5]; (7) монокристалл $P_{O_2}=9.7$ Торр [6]; (8) компактный образец $P_{O_2}=150$ Торр [7].

Характер зависимости скорости обмена кислорода $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ от P_{O_2} имеет вид степенной функции $H \sim P_{O_2}^n$. По наклону прямой в координатах $\lg H \sim \lg P_{O_2}$ рассчитан показатель степени (n_H). Значения вкладов трех типов обмена кислорода приведены в таблице 1. Погрешность определения вкладов составляет 5%. Видно, что присутствуют все три типа обмена, что говорит о достаточно сложном механизме обмена кислорода.

Таблица 1. Характеристики процессов обмена и диффузии кислорода электролита $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$

№ на графике	условия эксперимента		энергии активации (E_a), эВ		вклады трех типов обмена			$n_H = \frac{\partial \ln H}{\partial \ln P_{O_2}}$
	T, °C	P_{O_2} , Торр	обмен	диффузия	X_1	X_2	X_3	
1	800–900	10	1.81±0.42	1.84±0.52	0.62	0.32	0.06	–
2	700–850	2–20	1.22±0.10	1.11±0.07	0.76	0.17	0.07	0.79±0.05
3	969	3.2–7.0	–	–	–	–	–	0.6±0.2
4	602–790	19–74	1.65±0.12	–	0.55	0.06	0.39	0.25±0.02
	700	19–74	–	–	0.59	0.20	0.21	
5	603–792	10	1.73±0.12	–	0.6	0.2	0.2	–
6	552–700	10	1.51±0.07	–	0.73	0.17	0.10	–
	700	19.6–52	–	–	0.47	0.43	0.10	0.78±0.04

Предполагается, что процесс обмена кислорода $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ протекает по механизму диссоциативной адсорбции кислорода. Состояние поверхности YSZ, по-видимому, влияет на соотношение скоростей элементарных стадий и вкладов трех типов обмена кислорода, что приводит к различиям в порядке скорости межфазного обмена, наблюдаемом на разных образцах. На основе проведенного анализа вкладов трех типов обмена и показателей степени скорости обмена кислорода предложен механизм обмена кислорода $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$, включающий в себя совокупность обратимых параллельных и последовательных стадий:



где $()_a$ – адсорбционный центр; $(O)_a$, $(O')'_a$ – адсорбционные формы кислорода на поверхности; $()_s$ – вакансия кислорода на поверхности; $(O)_s$, $(O')'_s$ – формы кислорода поверхности оксида.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с манганитами лантана-стронция.

Разработаны технологические приёмы, которые позволили получить керамику $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ с пористостью 20—25% при высоких температурах спекания (1450°C) без использования порообразователя.

Методом изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы исследована кинетика обмена кислорода пористой керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (20—25%) при 600–850°C и $P_{\text{O}_2} = 1\text{--}50$ Торр (Рис. 2, 3 и таблица 2).

Показано, что процесс обмена кислорода манганитов лантана–стронция протекает по механизму диссоциативной адсорбции кислорода, на который оказывают существенное влияние дефекты в кислородной подрешетке. Скорость межфазного обмена и коэффициент диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ увеличиваются с ростом концентрации стронция, а соответствующие им эффективные энергии активации уменьшаются, что можно рассматривать как следствие увеличения концентрации вакансий

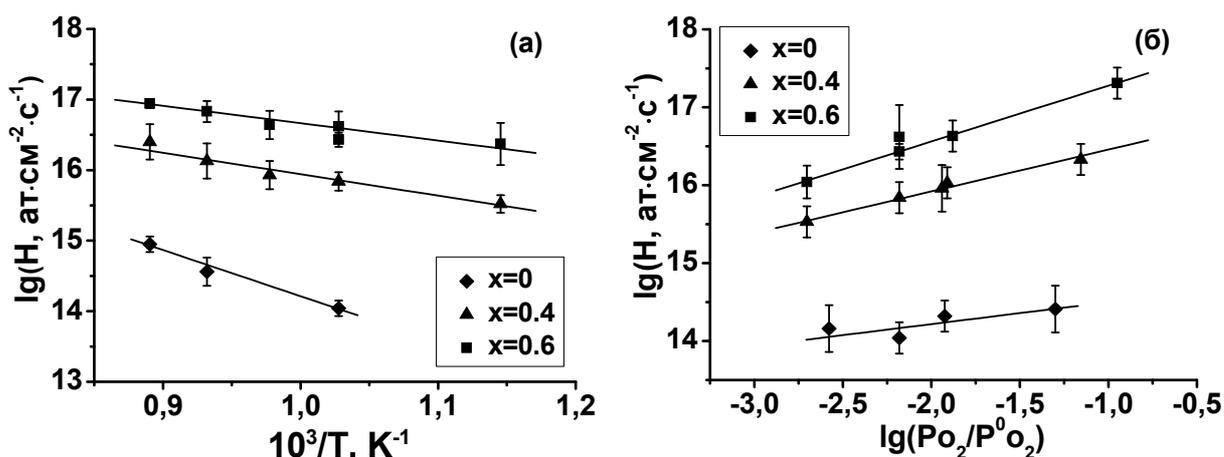


Рис. 2. Зависимости скорости обмена кислорода от температуры при $P_{\text{O}_2}=5$ Торр (а) и давления кислорода при $T=700^\circ\text{C}$ (б) для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. $P_{\text{O}_2}^0=760$ Торр.

Таблица 2. Значения эффективных энергий активации скорости обмена и коэффициента диффузии кислорода в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$

оксид	эффективная энергия активации, эВ		вклады трех типов обмена			$n_H = \frac{\partial \ln H}{\partial \ln P_{\text{O}_2}}$
	обмен	диффузия	X_1	X_2	X_3	
$\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$	1.29 ± 0.22	2.41 ± 0.37	0.88	0.06	0.06	0.24 ± 0.14
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$	0.71 ± 0.16	1.42 ± 0.32	0.59	0.26	0.15	0.52 ± 0.07
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_{3-\delta}$	0.47 ± 0.19	1.78 ± 0.43	0.23	0.62	0.15	0.71 ± 0.08

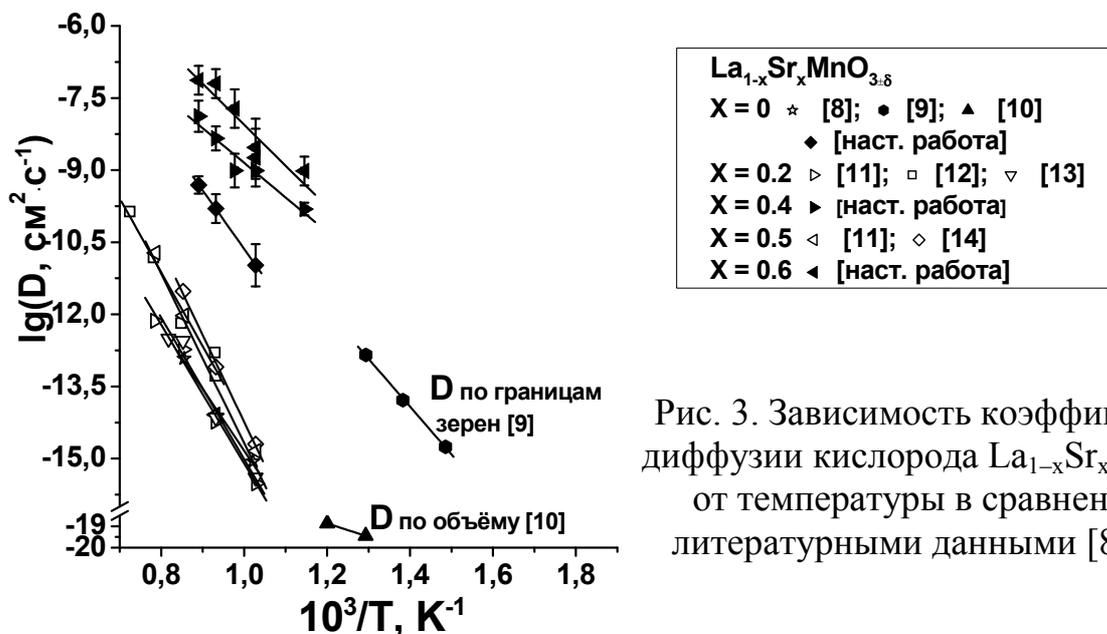


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии кислорода La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} от температуры в сравнении с литературными данными [8–14].

кислорода в оксиде. На основе анализа полученных значений скорости обмена и кислородной нестехиометрии, а также анализа изменения соотношения вкладов типов обмена кислорода с количеством допирующей добавки, высказано предположение, что концентрация вакансий кислорода существенно влияет на кинетику обмена кислорода оксидов LSM.

Полученные значения коэффициента диффузии кислорода для LaMnO_{3±δ} близки к значениям коэффициента диффузии по границам зерен, определенным в работе [9] (рис. 3). По-видимому, диффузия кислорода по границам зерен происходит быстрее, нежели в объёме зерна. Этим можно объяснить отличия коэффициентов диффузии кислорода, полученных в нашей работе методом изотопного обмена с анализом газовой фазы (ИОАГ) от литературных, определённых для объёма зерна методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), рис. 3.

Исследовано влияние пористости на кинетику обмена кислорода La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-δ}. Показано, что коэффициент диффузии кислорода практически не зависит от пористости материала, тогда как зависимость скорости обмена кислорода от пористости имеет S-образный вид, рис. 4. Для каждого из образцов получено по три зависимости изменения содержания изотопа кислорода ¹⁸O в газовой фазе от времени (T=800°C, P_{O₂}=5 Торр) для оценки погрешности определения скорости обмена и коэффициента

диффузии кислорода. Закрашенные символы на рис. 4 соответствуют материалу со 100%-ной плотностью, значение скорости обмена и коэффициента диффузии кислорода для которого получено в результате экстраполяции. Порог перколяции (значение пористости материала, выше которого практически все поры являются доступными для газа) для данного материала составил $10 \pm 2\%$, вставка на рис. 4.

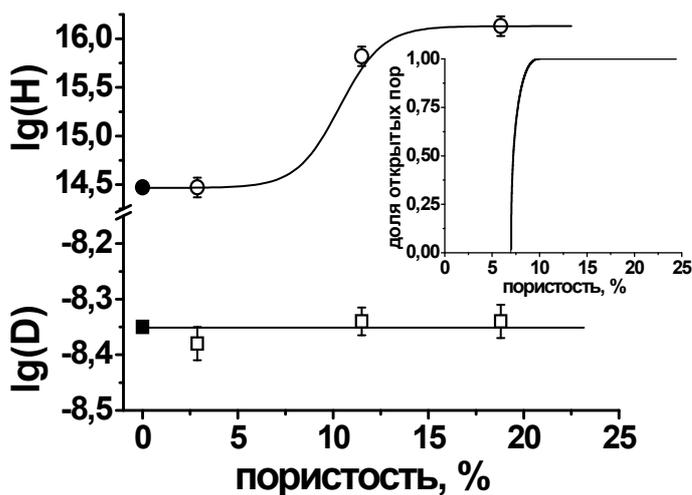


Рис. 4. Зависимость скорости обмена и коэффициента диффузии кислорода $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ от пористости материала при $T=800^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=5$ Торр.

В разделе 3.3 приведены результаты исследования кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с композиционными материалами $(100-y)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}-y\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$.

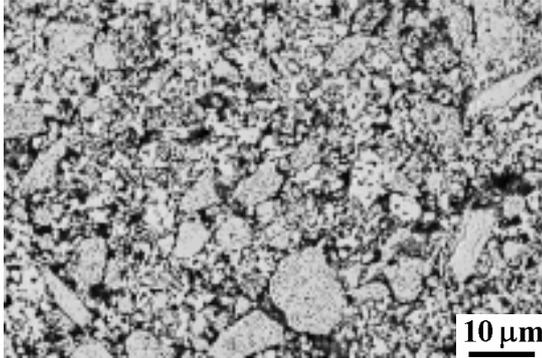
Разработана методика получения пористых композиционных материалов $(100-y)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}-y\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ без порообразователя и проведена их аттестация. Показано, что продуктов взаимодействия оксидов LSM и YSZ в образцах не наблюдается.

Микрофотографии поперечных сечений образцов исследуемых материалов получали в режимах регистрации излучения обратно-рассеянных (BSE) и вторичных электронов (SEI); построены карты распределения элементов циркония и марганца (рис. 5) с помощью метода энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. Обработка микрофотографий позволила рассчитать пористость, объемную долю фаз, протяженность трехфазной границы LSM/YSZ/ O_2 ($L_{\text{ТФГ}}$, м/м^3).

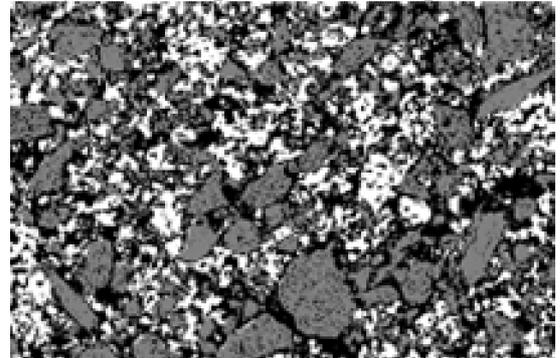
Соотношение фаз в композиционном материале, полученное по результатам анализа изображений РЭМ, соответствует, в пределах ошибки,

номинальному. Показано, что зависимость протяженности трехфазной границы от содержания YSZ в композите проходит через максимум, рис. 6.

Исходное изображение в режиме BSE



Результат обработки изображений



Карта излучения циркония $L_{\alpha 1}$

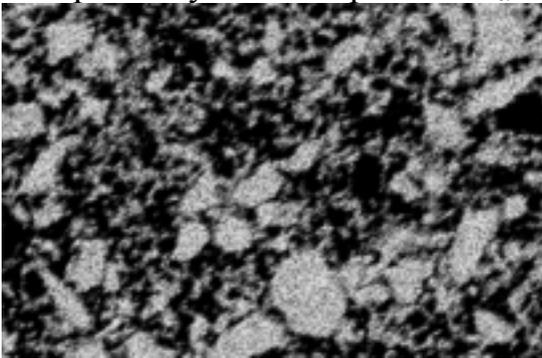


Рис. 5. Результат обработки изображения образца 40об.%LSM64–60об.%10YSZ, где белые пиксели – фаза LSM, серые пиксели – фаза YSZ, черные пиксели – поры, контакт между тремя разными пикселями – ТФГ.

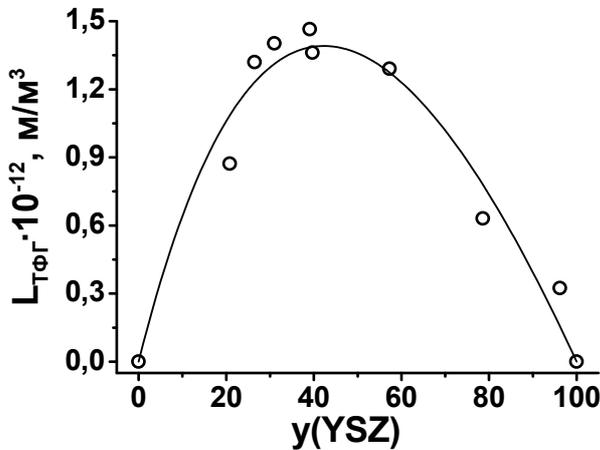


Рис. 6. Зависимость протяженности трехфазной границы от объемной доли YSZ в композите $(100-y)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}-y\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$.

Оказалось, что зависимость скорости обмена кислорода от состава композита не описывается выражением (5), согласно которому скорость обмена композита представлена в виде суммы скоростей обмена кислорода индивидуальных компонентов с учетом их объемной доли в композите (рис. 5). Мы считаем, что это связано с вкладом процесса обмена кислорода на трехфазной границе LSM/YSZ/O₂. Учет вклада процесса обмена кислорода на ТФГ, согласно выражению (6) дает хорошую сходимость расчетных и

экспериментальных значений скорости обмена кислорода в зависимости от состава композита, рис. 7, во всем исследуемом интервале T и P_{O_2} .

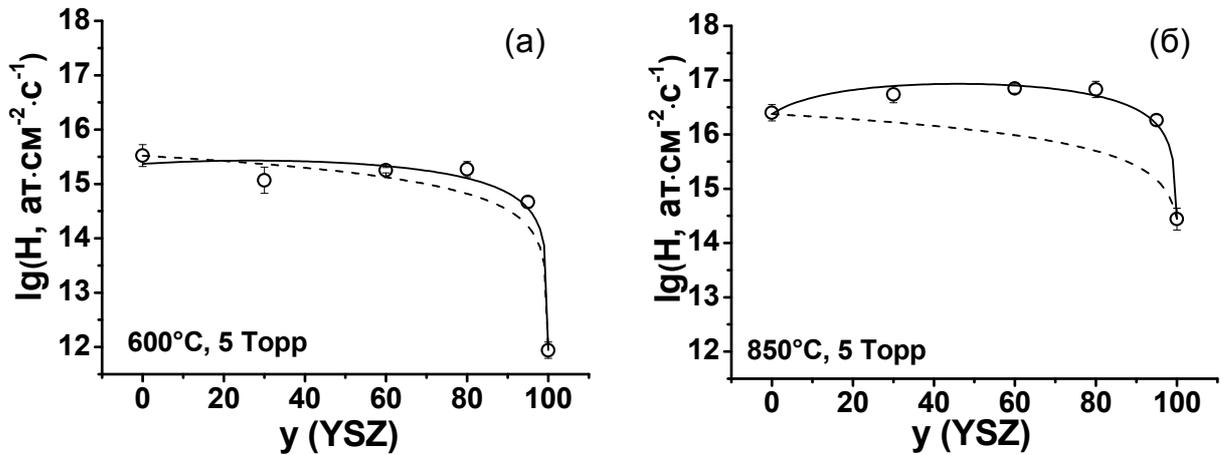


Рис. 7. Зависимости скорости обмена кислорода от содержания объемной доли YSZ в композите. Пунктирная линия – обработка по уравнению (5), сплошная линия – по уравнению (6).

$$H_{\text{комп.}} = (1 - y)H_{\text{LSM}} + yH_{\text{YSZ}} \quad (5)$$

$$H_{\text{комп.}} = (1 - y)H_{\text{LSM}} + yH_{\text{YSZ}} + L_{\text{ТФГ}}(\sigma_{\text{ТФГ}}H_{\text{ТФГ}}) \quad (6)$$

где $L_{\text{ТФГ}}$ – протяженность трехфазной границы, м/м³; $\sigma_{\text{ТФГ}}$ – площадь эффективного сечения ТФГ, м².

Таблица 3. Характеристики процессов обмена и диффузии кислорода композитов (100– y)LSM– y YSZ.

y , %	эффективная энергия активации, E_A (эВ)		$n_H = \frac{\lg H}{\lg P_{O_2}}$	X_1	X_2	X_3
	обмен	диффузия				
0	0.71±0.16 (600–850°C)	1.42±0.32 (600–850°C)	0.79±0.05	0.72	0.07	0.21
30	1.31±0.24 (600–700°C) 1.11±0.29 (750–850°C)	1.31±0.06 (600–850°C)	0.80±0.10	0.02	0.78	0.20
60	1.59±0.06 (600–700°C) 0.73±0.05 (750–850°C)	1.26±0.15 (600–850°C)	0.76±0.11	0.09	0.53	0.38
80	1.34±0.07 (600–700°C) 0.81±0.17 (750–850°C)	1.29±0.07 (600–850°C)	0.77±0.17	0.12	0.71	0.17
95	1.69±0.06 (600–700°C) 0.66±0.16 (750–850°C)	1.26±0.14 (600–850°C)	0.92±0.12	0.24	0.54	0.22
100	1.90±0.57 (800–900°C)	1.84±0.52 (800–900°C)	0.52±0.07	0.59	0.26	0.15

Показано, что соотношение вкладов трех типов обмена на композите другое, чем на индивидуальных оксидах YSZ и LSM: преобладает второй тип обмена с участием одного атома кислорода поверхности оксида, таблица 3.

Зависимость скорости обмена от давления кислорода (рис. 8) имеет вид степенной функции, рассчитаны показатели степени $n_H = \partial \lg H / \partial \lg P_{O_2}$ (таблица 3). На основании полученных данных предложен механизм обмена кислорода композитов с участием форм кислорода на трехфазной границе:

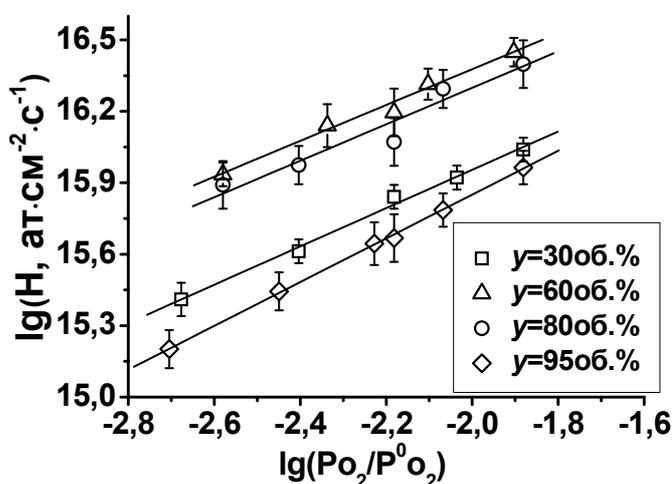
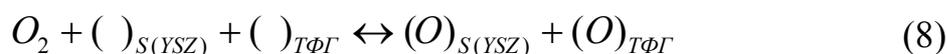


Рис. 8. Зависимость скорости обмена кислорода композитов (100–y)LSM–yYSZ от давления кислорода, T=700°C.

Рассчитан эффективный коэффициент диффузии кислорода композитов. Показано, что его значения выше более чем на порядок величины по сравнению с индивидуальными оксидами LSM и YSZ, рис. 9. Коэффициент диффузии кислорода композита является эффективным, поскольку он рассчитан из экспериментальных данных по модели Клира и Кучеры в предположении, что материал является однородным. В нашем случае эффективный коэффициент диффузии композиционного материала является характеристикой гетерогенного материала и может включать ряд вкладов: диффузия кислорода в объеме компонентов, на поверхности, по границам фаз и др. Разделить все эти вклады, используя только экспериментальные данные по изотопному обмену кислорода, невозможно.

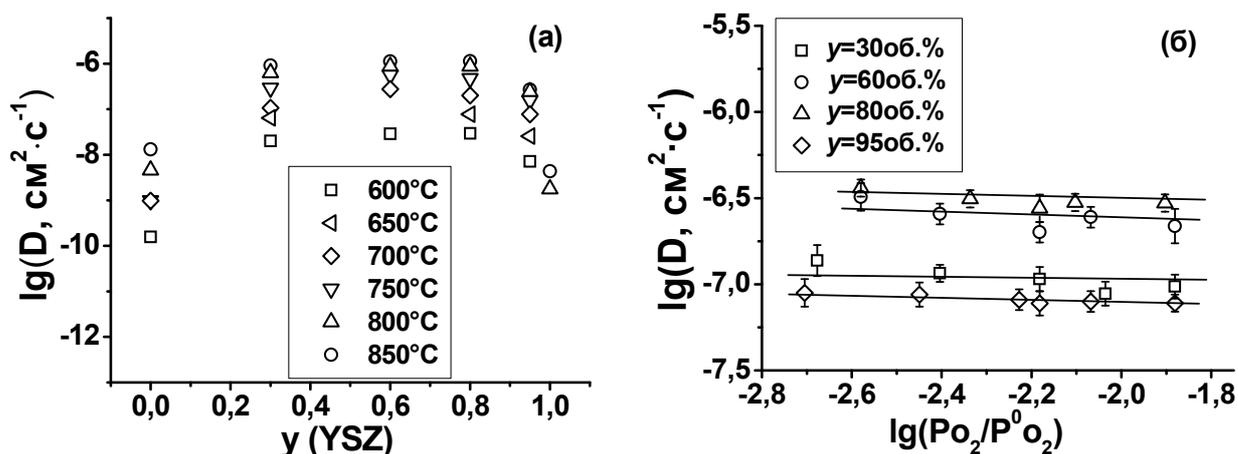


Рис. 9. Зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода (а) от содержания объемной доли YSZ в композите $(100-y)\text{LSM}-y\text{YSZ}$, $T=600-850^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=5$ Торр, (б) от давления кислорода, $T=700^\circ\text{C}$.

В разделе 3.4 приведены результаты исследования стабильности свойств композита $40\text{об.}\%\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}-60\text{об.}\%\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ во времени (более 1000 часов) тремя методами: 4-контактный метод (электропроводность), изотопный обмен с анализом газовой фазы (скорость межфазного обмена и коэффициент диффузии кислорода) и импедансная спектроскопия (поляризационное сопротивление).

Показано, что общая проводимость композита за 1000 часов увеличивается примерно на порядок величины, рис. 10. Исследования микроструктуры материала показали (рис. 11), что пористость композита уменьшилась примерно на $\sim 12\%$ за 1000 часов, а размер частиц LSM и YSZ увеличился, при этом линейные размеры образца не изменились.

Очевидно, что с увеличением времени эксперимента происходит огрубление микроструктуры материала, вследствие чего улучшается контакт между частицами LSM, что приводит к увеличению электропроводности композита в основном за счет электронной составляющей.

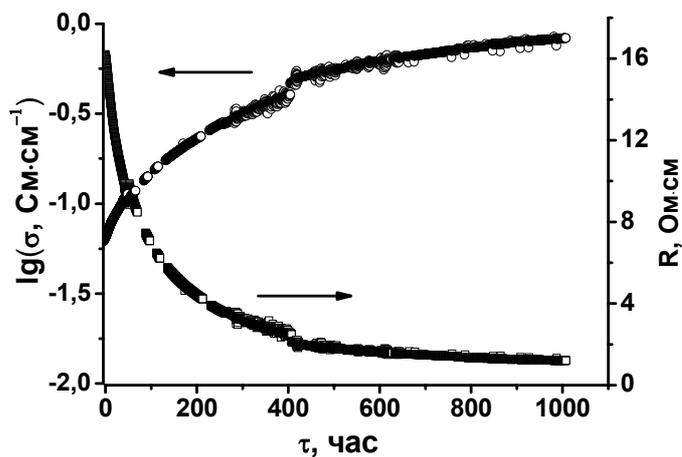


Рис. 10. Зависимость общей проводимости композита 40об.%LSM64–60об.%10YSZ во времени, $T=800^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{O}_2}=7.6$ Торр.

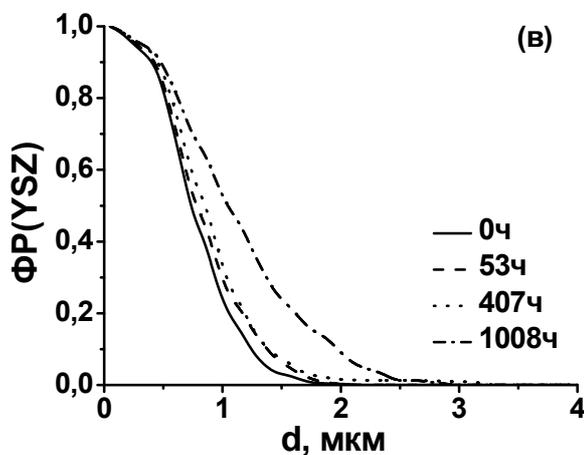
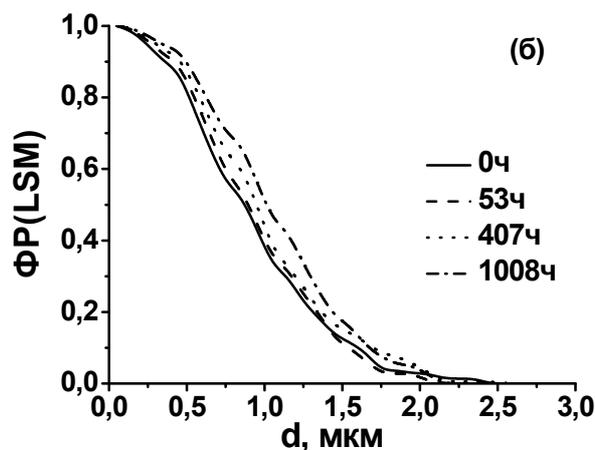
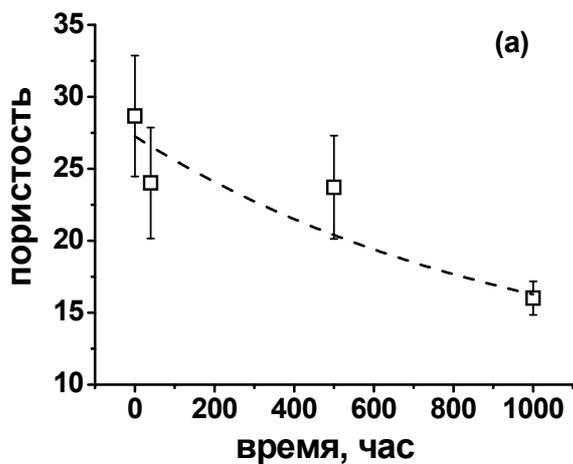


Рис. 11. Зависимость пористости (а) и функции распределения (ФР) частиц фазы LSM (б), фазы YSZ (в) композита 40об.% LSM64–60об.% 10YSZ от времени, $T=800^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{O}_2}=7.6$ Торр.

Из результатов исследования кинетики обмена кислорода, рис. 12, видно, что в течение 1000 часов испытаний скорость обмена кислорода уменьшается примерно на 10%. Существенного изменения коэффициента диффузии кислорода в течение 1000 часов не наблюдается. Ранее было показано, что обмен кислорода композитов преимущественно протекает на трехфазной границе. Это подтверждается тем фактом, что протяженность ТФГ, также уменьшается за это время примерно на 12%, рис. 13. Расчет

вкладов трех типов обмена на композитах (рис. 14) показал, что преобладает второй тип обмена, а соотношение вкладов не изменяется, что говорит в пользу того, что скорость–определяющая стадия процесса обмена кислорода композиционного материала остается постоянной. Процесс обмена по-прежнему осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции кислорода с участием адсорбционных форм кислорода на трехфазной границе.

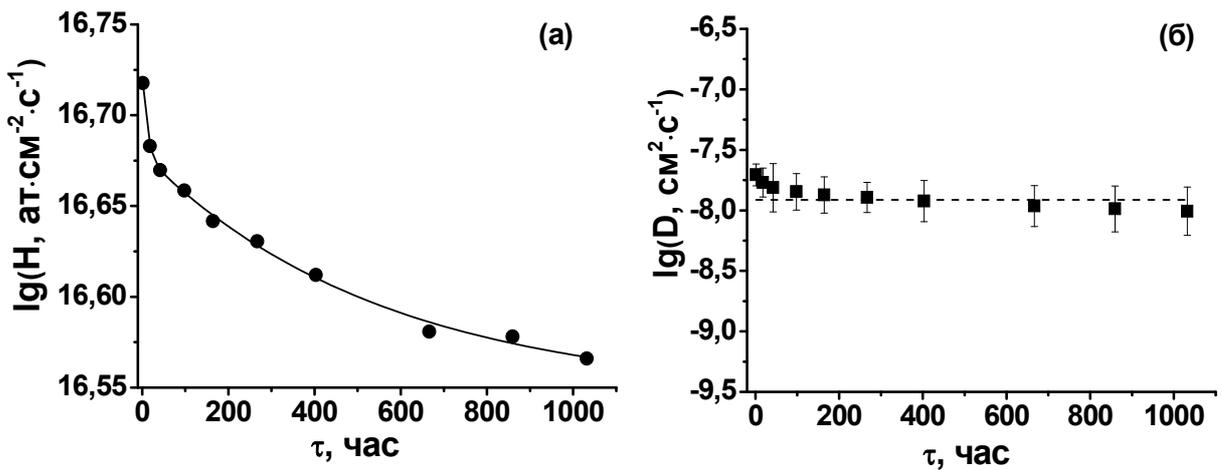


Рис. 12. Зависимость скорости обмена (а) и коэффициента диффузии кислорода (б) композита 40об.%LSM64–60об.%10YSZ от времени. $T=800^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=7.6$ Торр.

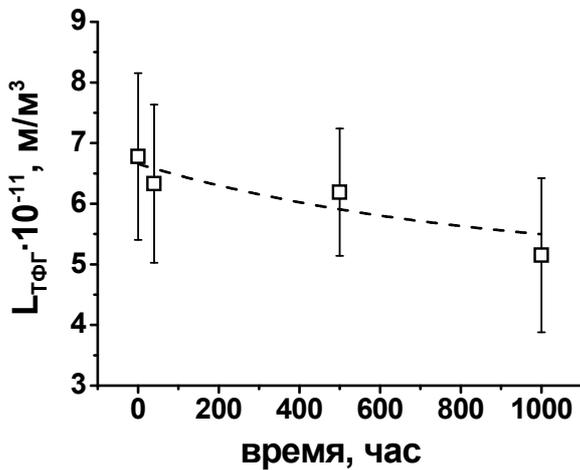


Рис. 13. Зависимость протяженности ТФГ композита 40об.%LSM64–60об.%10YSZ от времени, $T=800^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2}=7.6$ Торр.

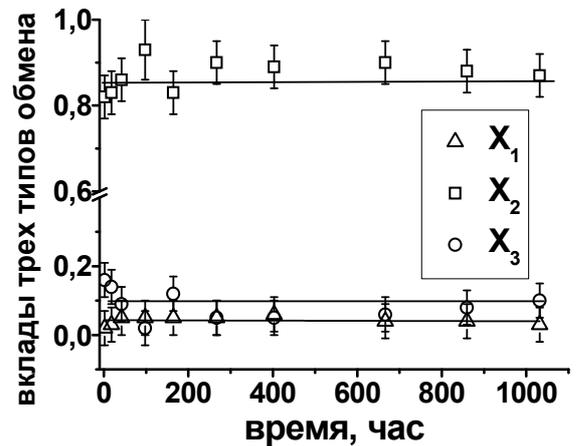


Рис. 14. Зависимость вкладов трех типов обмена кислорода композита 40об.%LSM64–60об.%10YSZ при длительных испытаниях.

Тенденции изменения микроструктуры электродов и пористых компактных образцов из композита одного состава схожи. Перечисленные выше разнонаправленные процессы (увеличение проводимости материала и уменьшение скорости обмена кислорода) оказывают влияние на поляризационное сопротивление электродов симметричной ячейки, и изменение его во времени. Зависимость поляризационного сопротивления LSM–YSZ электродов от времени имеет сложный вид, рис. 15.

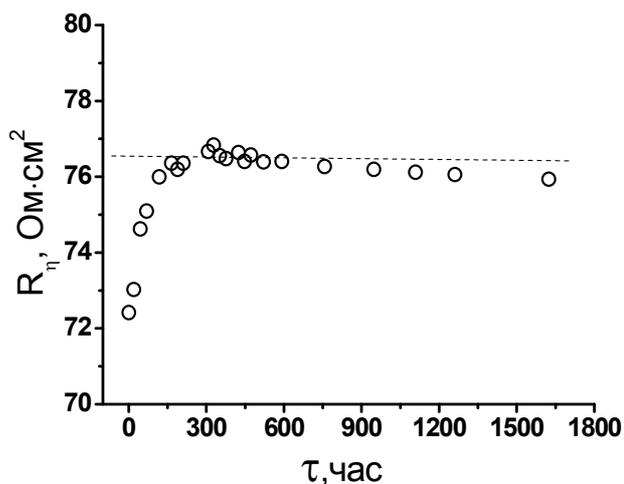


Рис. 15. Временная зависимость поляризационного сопротивления LSM–YSZ электродов в контакте с YSZ–электролитом. T=800°C, P_{O₂}=7.6 Торр.

Из результатов анализа микроструктуры электродов во времени (рис. 16) следует, что заметных изменений микроструктуры за первые 500 часов не обнаружено. Начальное ухудшение электрохимической активности электрода, вероятно, обусловлено протеканием релаксационного процесса, природу которого выяснить не удалось. После 300 часов поляризационное сопротивление изменяется не линейно, что может быть связано с результирующим влиянием перечисленных выше разнонаправленных процессов.

В результате проведенного анализа можно выделить стадию, которая объясняет поведение всех проанализированных свойств. Этой стадией является диффузионный рост зерен фазы LSM, приводящий к:

- увеличению размеров зерен фазы LSM в композите;
- увеличению проводимости композита LSM–YSZ за счет повышения связности материала;

- увеличению размеров пор при сохранении пористости и линейных размеров;
- уменьшению протяженности трехфазных границ, и как следствие, уменьшению скорости обмена кислорода.

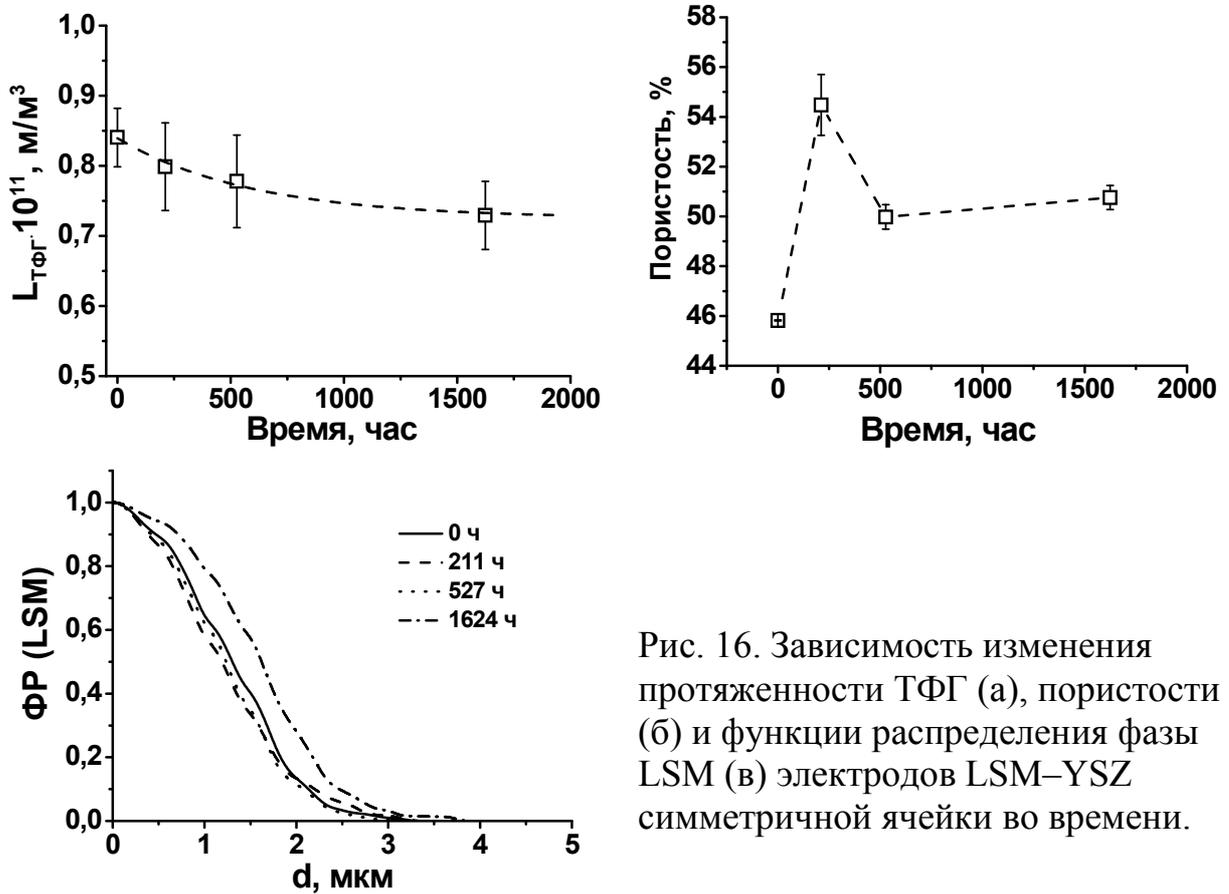


Рис. 16. Зависимость изменения протяженности ТФГ (а), пористости (б) и функции распределения фазы LSM (в) электродов LSM–YSZ симметричной ячейки во времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны технологические приёмы, которые позволили получить керамику $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ с пористостью 20–25% при высоких температурах спекания (1450°C) без использования порообразователя и композиционные материалы $(100-y) \cdot \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta} - y\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ с пористостью 30–40%.
2. Показано, что процесс обмена кислорода материалов на основе манганитов лантана-стронция и цирконий-иттриевого электролита с газовой фазой протекает по механизму диссоциативной адсорбции кислорода, включающему в себя совокупность обратимых параллельных и последовательных стадий.

3. Установлено, что факторами, определяющими соотношение скоростей элементарных стадий процесса обмена кислорода являются состояние поверхности в случае электролита YSZ, дефекты в кислородной подрешетке для манганитов лантана стронция и обмен кислорода на трехфазной границе для композитов LSM–YSZ.

4. Установлено, что с ростом концентрации стронция скорость межфазного обмена и коэффициент диффузии кислорода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ увеличиваются, а соответствующие им эффективные энергии активации уменьшаются, что рассматривается как следствие увеличения концентрации вакансий кислорода в оксиде.

5. Впервые предложена модель, позволяющая описать зависимость скорости обмена кислорода от состава композита во всем исследованном интервале температур и давлений кислорода с учетом вклада процесса обмена кислорода на трехфазной границе.

6. Показано, что существенный вклад в изменение физико-химических свойств композита LSM–YSZ в ходе длительных испытаний (>1000 часов) вносит диффузионный рост зерен фазы LSM. Этот процесс приводит к огрублению микроструктуры композиционного материала, в результате чего уменьшается скорость обмена кислорода вследствие снижения протяженности трехфазной границы и растет проводимость композита за счет увеличения связности LSM.

7. Установленные корреляции между параметрами микроструктуры и физико-химическими свойствами композиционного материала могут быть использованы в дальнейшем для моделирования изменения свойств материалов LSM–YSZ в случае, когда прямое измерение этих свойств невозможно.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ananyev M.V. SOFC degradation quantification using image analysis / M.V. Ananyev, A.L. Gavrilyuk, D.I. Bronin, R. Steinberger-Wilckens, J. Mertens // Proc. of 15th European Fuel Cell Forum. — Chapter 13 – Section B04. — Lucerne, Switzerland. — 28 June – 1 July 2011. — P. 21–34.
2. Gorbova E. Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate/ E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demina, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. — 2008. — V. 181. — P. 292–296.
3. Ананьев М.В. Межфазный обмен и диффузия кислорода в допированных железом кобальтатах лантана-стронция / М.В. Ананьев, Э.Х. Курумчин // Журнал физической химии. — 2010. — Т.84 — №6 — С. 1152–1157.
4. Ярославцев И.Ю. Электрохимическое поведение кислородных электродов из платины и смешанных проводников (La,Sr)MnO₃ и (La,Sr)(Fe,Co)O₃ в контакте с твердыми электролитами на основе LaGaO₃ и CeO₂: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Ярославцев Игорь Юрьевич.— Екатеринбург.—2006.— 123 с.
5. Курумчин Э.Х. Кинетика обмена кислорода в электрохимических системах на основе твердых оксидных электролитов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Курумчин Эдхем Хурьятбекович. — Екатеринбург. — 1997. — 459 с.
6. Езин А.Н. Моделирование кинетики изотопного обмена кислорода в оксидах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Езин Александр Николаевич — Екатеринбург, 1999. — 159 с.
7. Kilo M. Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia—experimental results and molecular dynamics calculations / M. Kilo, Ch. Argirusis, G. Borchardt, R.A. Jackson // Physical chemistry chemical physics. — 2003. — V. 5. — P. 2219–2224
8. Berenov A.V. Oxygen tracer diffusion in undoped lanthanum manganites / A. V. Berenov, J.L. MacManus-Driscoll, J.A. Kilner // Solid State Ionics. — 1999. — V. 122. — N. 1–4. — P. 41–49.
9. Выходец В.Б. Зернограничная самодиффузия меченых атомов ¹⁸O в нанокристаллическом оксиде LaMnO_{3+δ} / В. Б. Выходец, Е. В. Выходец, Б. А. Гижевский, Р. Г. Захаров, Е. А. Козлов, Т. Е. Куренных, С. А. Петрова, И. Ш. Трахтенберг, А. Я. Фишман // Письма в ЖЭТФ. — 2008. — Т. 87. — Вып. 2.— С. 124–128.
10. Fishman A.Ya. Oxygen isotope exchange in nanocrystal oxide powders / A. Ya. Fishman, T. E. Kurennykh, S. A. Petrova, E. V. Vykhodets, V. B. Vykhodets, R. G. Zakharov // Journal of Nano Research. — 2009. — V. 7. — P. 33–41.
11. Yasuda I. Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3±δ} / I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya // Solid State Ionics. — 1996. — V. 86–88. — P. 1197–1201.
12. De Souza R.A. Oxygen transport in La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_{3±δ} perovskites. Part I. Oxygen tracer diffusion / R.A. De Souza, J.A. Kilner // Solid State Ionics. — 1998.— V. 106. — P. 175–187.

13. Федотов Ю. С. Исследование диффузии анионов кислорода в материалах со смешанной электронно-ионной проводимостью / Ю. С. Федотов, И. С. Бредихин, С. И. Бредихин // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». — Черноголовка, 2010. — С. 32–33.

14. Carter S. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides / S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, B. C. H. Steele // Solid State Ionics. — 1992. — V. 53–56. — P. 597–605.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Поротникова Н.М.** Влияние дефектной структуры манганита лантана на кинетику обмена и диффузию кислорода / **Н.М. Поротникова**, М.В. Ананьев, Э.Х. Курумчин // Электрохимия. — 2011. — Т. 47. — № 11. — С. 1334–1341.

2. Ананьев М.В. Фазовые равновесия, кинетика обмена и диффузия кислорода в оксидах $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2-\delta}$ / М.В. Ананьев, Н.М. Бершицкая (**Поротникова**), С.В. Плаксин, Э.Х. Курумчин // Электрохимия. — 2012. — Т. 48. — № 9. — С. 964–972.

3. Ананьев М.В. Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом церия-гадолиния / М.В. Ананьев, Э.Х. Курумчин, Г.К. Вдовин, Н.М. Бершицкая (**Поротникова**) // Электрохимия. — 2012. — Т. 48. — № 9. — С. 956–964.

4. Бершицкая (**Поротникова**) Н.М. Кинетика обмена кислорода газовой фазы с $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me = Mn, Co) / Н.М. Бершицкая (**Поротникова**), М.В. Ананьев, Э.Х. Курумчин, В.А. Еремин // Электрохимия. — 2012. — Т. 48. — № 10. — С. 1057–1066.

5. Бершицкая (**Поротникова**) Н.М. Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в манганитах лантана-стронция / Бершицкая (**Поротникова**) Н.М., Ананьев М.В., Курумчин Э.Х., Гаврилюк А.Л., Панкратов А.А. // Электрохимия, DOI 10.1134/S1023193512100047.

6. **Поротникова Н.М.**, Ананьев М.В., Курумчин Э.Х. Влияние дефектной структуры на кинетику обмена и диффузию кислорода в оксидах $\text{LaVO}_{3\pm\delta}$ (V = Mn, Co) / **Н.М. Поротникова**, М.В. Ананьев, Э.Х. Курумчин // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. г. Нальчик. — 2010 г. — С. 101–103.

7. Ананьев М.В. Анализ РЭМ-изображений для описания микроструктуры электрохимических материалов ТОТЭ / М.В. Ананьев, А.Л. Гаврилюк, **Н.М. Поротникова**, А.А. Панкратов, А.А. Куртеева // Семинар с международным участием «Горячие точки химии твёрдого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз». — г. Новосибирск. — 2010 г. — С. 47–48.

8. Ананьев М.В. Межфазный обмен и диффузия кислорода оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3\pm\delta}$ (Me = Co, Mn) / М.В. Ананьев, **Н.М. Поротникова**, Э.Х.

Курумчин // Семинар с международным участием «Горячие точки химии твёрдого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз». — г. Новосибирск. — 2010 г — С. 51–52.

9. **Поротникова Н.М.** Кинетика обмена и диффузия кислорода в оксидах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ / **Н.М. Поротникова**, М.В. Ананьев, Э.Х. Курумчин // 9-ый Международный Фрумкинский симпозиум. — г. Москва — 2010 г — С. 44.

10. Bershitskaya (**Поротникова**) N. Oxygen isotope exchange in LSM-YSZ composite materials / N. Bershitskaya (**Поротникова**), M. Ananyev, V. Eremin, A. Pankratov, E. Kurumchin // 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. — г. Черногоровка. — 2012 г — С. 55.

11. **Porotnikova N.M.** Oxygen Isotope Exchange of $(1-y)\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}\cdot y\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.91}$ / **N.M. Porotnikova**, M.V. Ananyev, V.A. Eremin, A.A. Pankratov, E.Kh. Kurumchin // IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions». — Санкт-Петербург. — 2012 г — С. 246.

12. Ananyev M.V. Oxygen Exchange and Degradation of LSM–YSZ Cathode Materials / M.V. Ananyev, **N.M. Porotnikova**, D.A. Medvedev, V.A. Eremin, I.Yu. Yaroslavtsev, A.A. Pankratov, E.Kh. Kurumchin // IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions». — Санкт-Петербург. — 2012 г — С. 311.

Подписано в печать 27.05. 2013 г. Формат 60×84 1/16
Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,0
Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ

Ризография НИЧ УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19