

УДК 544.63

ОКСИДЫ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ $YBaCo_4O_{7+\delta}$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ

А.П. Таругин, ст. лаборант; Л.Р. Хакимова, ст. лаборант;
Н.А. Данилов, инженер; Ю.Г. Лягаева, к.х.н., н.с.;
Д.А. Медведев, к.х.н., с.н.с., А.К. Демин, к.х.н., в.н.с
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Екатеринбург

В настоящее время твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-Н⁺) рассматриваются в качестве высокоэффективной альтернативы традиционным ТОТЭ на основе кислородионных электролитов из-за возможности достижения высоких мощностных характеристик в диапазоне температур 400–700 °С [1]. С одной стороны, низкие температуры благоприятны как условия снижения взаимодействия между функциональными материалами, сохранения микроструктурных характеристик и, соответственно, увеличения срока службы устройств [2]; с другой стороны, снижение температуры приводит к стремительному росту омических и поляризационных сопротивлений ячеек ТОТЭ [3], что приводит к сложностям с подбором совместимых функциональных материалов. Если проблема высокого омического сопротивления может быть решена с помощью применения токсикопленочных технологий [4] или химического модифицирования электролитов, то снижение поляризационного сопротивления реализуется за счет применения электродных материалов с высокой ионно-электронной проводимостью и, соответственно, электрохимической активностью [5].

Выбор подходящих катодных систем для ТОТЭ-Н⁺ затруднен из-за одновременного протекания двух процессов: электрохимического восстановления кислорода и образования паров воды. С этой точки зрения, поведение границы электролит/катод и электрохимической системы в целом могут также зависеть от факторов, зависящих от концентрации водяных паров в воздухе. Последние исследования показывают наличие протонного транспорта в некоторых электродных системах (например, двойных кобальтатах, $ABCo_2O_5$ [6]), который способствует повышению их электрохимической активности в контакте с протонными электролитами. Однако термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) двойных кобальтитов превышают ТКЛР электролитов в 1.5–3 раза, создавая определенные сложности в их совместном применении.

Семейство $YBaCo_4O_{7+\delta}$ (фаза “114”) обладает уникальной особенностью, связанной с чрезвычайно низкими для кобальтитов значениями ТКЛР, которые сопоставимы с ТКЛР кислородионных и протонпроводящих электролитов [7]. Наряду с этим, достаточная ионно-электронная проводимость и структурная родственность с материалами $ABCo_2O_5$, способными поглощать воду, делает

оксидные фазы “114” перспективными объектами для электрохимических устройств на основе протонных проводников. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны базовый оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, а также его допиованные аналоги ($\text{YBaCo}_{3.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Fe}$), для которых изучены структурные, термические и транспортные свойства с целью подбора оптимального катодного материала для практических приложений.

Материалы состава $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (YBC), $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$ (YBCZ), $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$ (YBCF) были получены с помощью стандартного твердофазного метода синтеза. Для полученных материалов были исследованы различные физико-химические свойства, включая структурные особенности, в том числе при высоких температурах (РФА, рисунок 1), термическое расширение (дилатометрия, рисунок 2), электротранспортные свойства (импедансная спектроскопия, четырехзондовый метод измерения проводимости). Слоистый кобальтит, выбранный на основе проведенных исследований, был использован в качестве воздушного электрода в единичной ячейке ТОТЭ на основе протонного электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD) с толщиной ~25 мкм. Эта ячейка была аттестована при 600–750 °С (рисунок 3). В качестве окислителя использовали увлажненный (3 об.% H_2O) воздух, а топлива – увлажненный (3 об.% H_2O) водород.

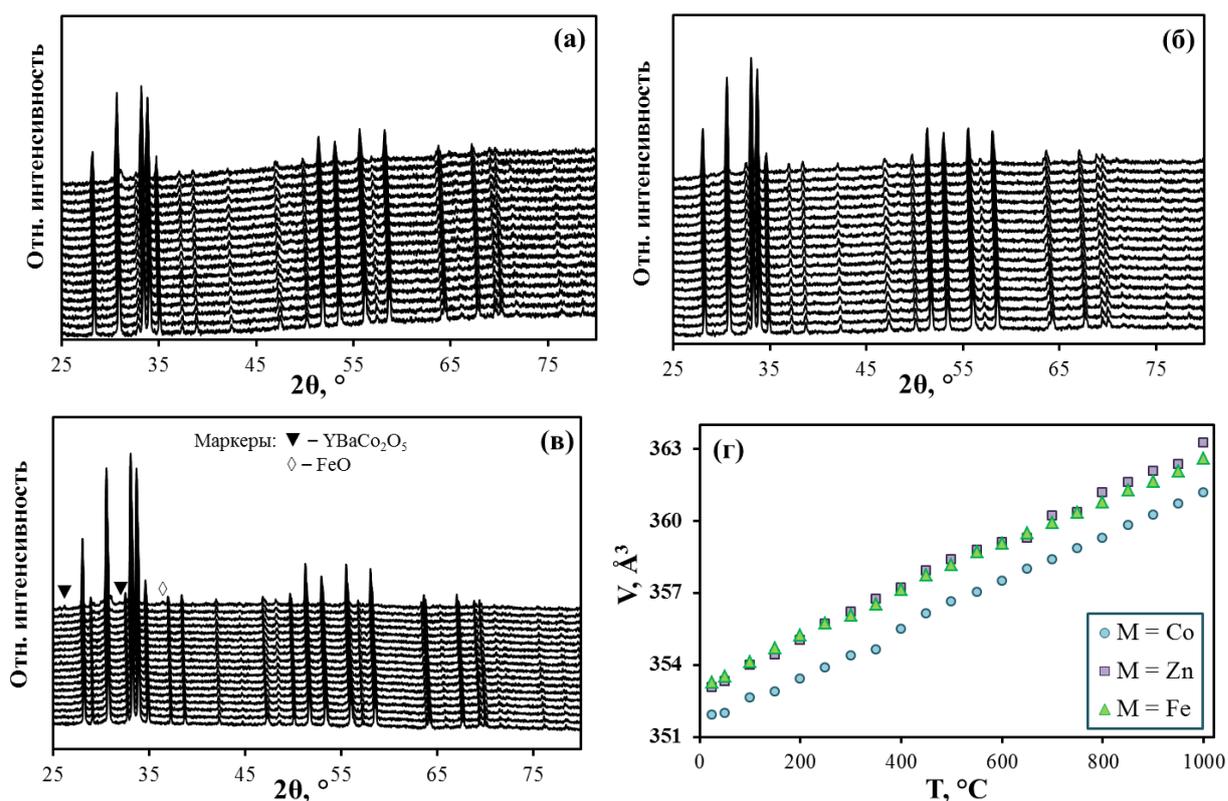


Рисунок 1. Высокотемпературный РФА для образцов состава $\text{YBaCo}_{3.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$, $\text{M} = \text{Co}$ (а), Zn (б) и Fe (в) при температурах от 25 °С (внизу) до 850 °С (вверху) с шагом в 25 °С. Температурное изменение объема элементарной ячейки материалов в режиме нагрева (г).

Сделаны заключения о перспективности применения материалов на основе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, основываясь на анализе их индивидуальных свойств, а также их поведения в условиях реальной работы ТОТЭ-Н⁺ (рисунок 4).

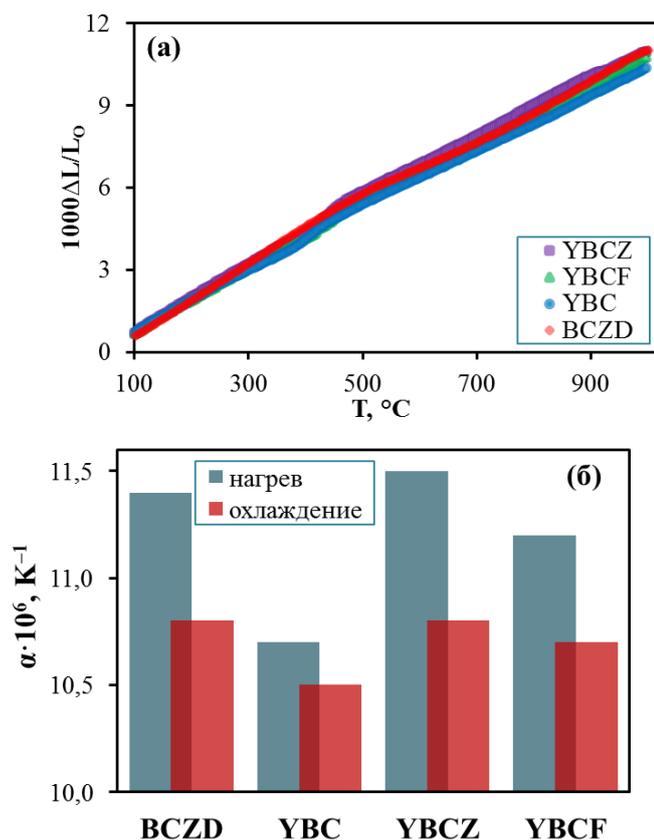


Рисунок 2. Температурные зависимости расширения слоистых кобальтитов и протонпроводящего электролита (а) и средние значения ТКЛР (б).

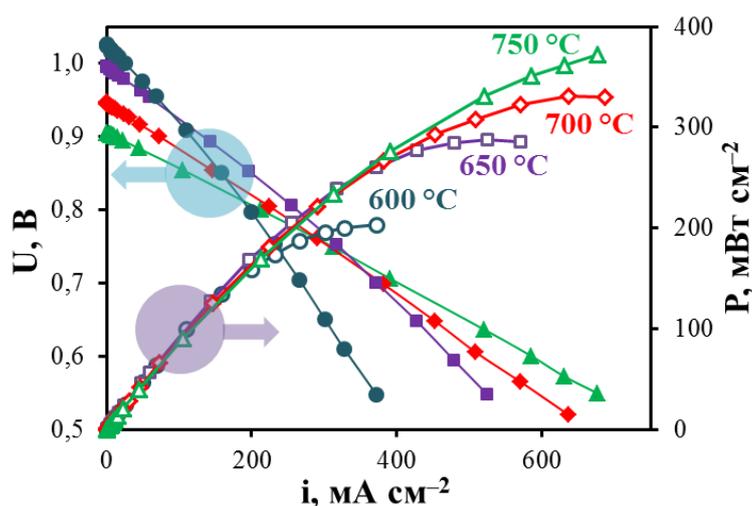


Рисунок 3. Вольт-амперные характеристики ячейки ТОТЭ на основе 25 мкм BCZD электролита и YBCZ воздушного электрода.

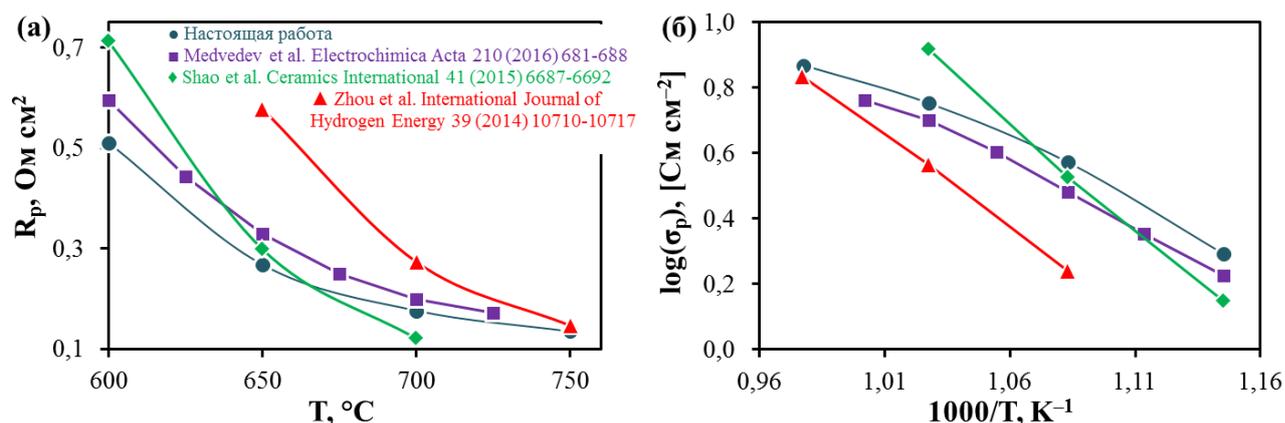


Рисунок 4. Температурные зависимости поляризационного сопротивления и поляризационной проводимости электрода на основе YBCZ в сравнении с подобными электродами, исследованными в литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 16-19-00104).

Список литературы

1. Kochetova N., Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, – RSC Adv., 2016. – V. 6. P. 73222–73268.
2. Chen K., Review–Materials Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells / K. Chen, S.P. Jiang, – J. Electrochem. Soc., 2016. – V. 163, № 11. P. F3070–F3083.
3. Gómez S.Y., Current developments in reversible solid oxide fuel cells / S.Y. Gómez, D. Hotza, – Renuw. Sust. Energ. Rev., 2016. – V. 61. P. 155–174.4.
4. Gao Z., A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett, – Energy Environ. Sci., 2016. – V. 9. P. 1602–1644.
5. Kan W.H., Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells / W.H. Kan, A.J. Samson, V. Thangadurai, – J. Mater. Chem. A., 2016. – V. 4. P. 17913–17932.
6. Strandbakke R., Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke, T. Norby, – Solid State Ionics, 2015. – V. 278. P. 120–132.
7. Kan W.H., Unravelling the low thermal expansion coefficient of cation-substituted $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ / W.H. Kan, K.-Y. Lai, A. Huq, A. Manthiram, J. Power Sources., 2016. – V. 307. P. 454–461.