

УДК: 542.87; 544.6.018.464; 544.723.55; 544.344.015.22; 544.653.3; 544.622

Транспортные свойства композиционных катодных материалов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$

Ю. С. ОХЛУПИН, Н. Ф. УВАРОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: ohlupin@mail.ru*

(Поступила 29.07.10)

Аннотация

Методом релаксации электрической проводимости исследованы общая проводимость, процессы диффузии и обмена кислорода в композитах состава $(100 - x)\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/x\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSFN–CGO, x – объемная доля, $0 \leq x \leq 71.1\%$) при 700°C в интервале парциальных давлений кислорода $0.2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ атм. Показано, что при увеличении концентрации CGO электрическая проводимость композитов монотонно уменьшается, а коэффициент химической диффузии кислорода D_{chem} возрастает. Константа обмена кислорода k_{chem} для композитов выше по сравнению с таковой для индивидуальных фаз LSFN и CGO. Зависимость величины k_{chem} от состава композита, возможно, обусловлена влиянием межфазных границ на процессы обмена кислорода. Общая эффективность переноса кислорода в композитах LSFN–CGO при температуре 700°C максимальна для композитов с объемной долей CGO, близкой к 70 %.

Ключевые слова: релаксация электрической проводимости, композиты $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, диффузия кислорода, кислородный обмен, катодные материалы

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) с высокой смешанной электронно-кислородной проводимостью перспективны для использования в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1–3], мембран для селективного выделения кислорода из газовых смесей и парциального окисления метана в синтез-газ [4, 5]. Обычно для формирования протяженной трехфазной границы, обеспечения механической совместности фаз на контакте и газотранспортных свойств катодного материала указанные оксиды типа перовскита смешивают с материалом твердого электролита, с которым контактирует катод. При этом возможно химическое взаимодействие, приводящее к деградации катодного материала. Однако композитные катодные материалы могут быть получены с использованием и других оксидов вместо

материала электролита, что позволяет варьировать в более широком интервале химические, механические и транспортные характеристики катодов [2].

Настоящая работа посвящена исследованию транспортных свойств (электрической проводимости, процессов диффузии и обмена кислорода) композитов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSFN/CGO) методом релаксации электрической проводимости.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Оксиды LSFN и CGO синтезировали по методу Пекини из металлоорганических прекурсоров с использованием нитратов металлов, лимонной кислоты, этиленгликоля и этилендиамина [6, 7]. Для приготовления композитов соответствующие смеси порошков диспергировали в изопропиловом спирте с добавлением поливинилбутираля при ультразвуковом воздействии. Далее смеси высушивали,

прокаливали, прессовали в таблетки и спекали на воздухе при 1330 °С в течение 5 ч. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие примесных фаз. Относительная плотность образцов, определенная методом Архимеда, превышала 90 %.

Процессы химической диффузии и обмена кислорода в композитах изучали методом релаксации электрической проводимости при скачкообразном изменении давления кислорода на величину $2 \leq (P_1/P_2) \leq 3$ (P_1 и P_2 – начальное и конечное парциальное давление кислорода соответственно). Значения удельной электрической проводимости определяли на образцах в форме дисков толщиной 0.2–0.4 мм по четырехэлектродной схеме методом Ван дер По [8, 9] в гальваностатическом режиме при силе тока 75–80 мА [10, 11].

Расчет коэффициента химической диффузии D_{chem} и константы обмена k_{chem} проводили по модели бесконечной тонкой пластины (толщиной $2l$) [12], в которой нормированная проводимость σ_{norm} изменяется со временем по уравнению

$$\sigma_{\text{norm}} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \times \exp(-\beta_n^2 D_{\text{chem}} t / l^2) \quad (1)$$

где t – время релаксации; σ_0 , σ и σ_{∞} – электрическая проводимость в моменты времени 0, t и ∞ соответственно; $L = lk_{\text{chem}}/D_{\text{chem}}$; β_n – коэффициент, равный n -му корню уравнения $\beta_n \text{tg}(\beta_n) = L$; n – число корней.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что общая проводимость исследованных композитов определяется дырочной проводимостью фазы LSFN, которая на несколько порядков превышает ее ионную проводимость. Этот факт согласуется с литературными данными, полученными ранее для систем на основе феррита лантана–стронция [13]. Значение эффективной энергии активации дырочной проводимости, определенное по температурной зависимости электрической проводимости образцов с объемной долей CGO $0 \leq x \leq 71.1$ % (рис. 1), уменьшается с ростом температуры от 5.2 ± 0.6 (в области температуры 100–300 °С) до (1.5 ± 0.3) кДж/моль (в об-

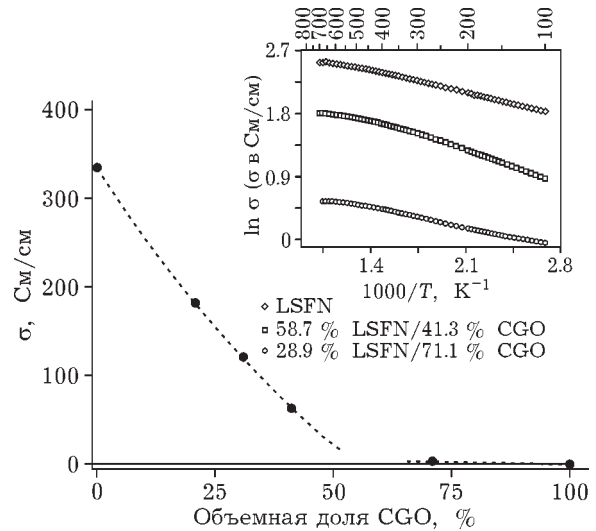


Рис. 1. Зависимость общей проводимости композитов $(100-x)\text{LSFN}/x\text{CGO}$ от объемной доли фазы CGO (x) при 700 °С и $P_{\text{O}_2} = 0.2$ атм. На врезке показана температурная зависимость электрической проводимости композитов при $x = 0, 41.3$ и 71.1 %.

ласти температур 300–700 °С) и практически не зависит от концентрации CGO. Активационный характер зависимости можно объяснить наличием квазисвободных дырок, а уменьшение энергии активации при высоких температурах – делокализацией дырок и уменьшением их концентрации вследствие изменения кислородной нестехиометрии [14, 15]. Электрическая проводимость CGO при $P_{\text{O}_2} > 10^{-3}$ атм является ионной [16] и на несколько порядков меньше общей проводимости композитов. Величина электрической проводимости композитов снижается при увеличении содержания CGO (см. рис. 1) и качественно описывается в рамках перколяционной модели с перколяционным переходом при $x \approx (60 \pm 5)$ %.

При математической обработке релаксационных кривых получены зависимости параметров D_{chem} и k_{chem} от объемной доли CGO (рис. 2). Оценка с помощью литературных данных [17] показывает, что для соединения $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при температуре 700 °С и $P_{\text{O}_2} = 0.05$ атм значение D_{chem} составляет $1.7 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Значения D_{chem} для композитов LSFN–CGO монотонно увеличиваются с ростом содержания фазы CGO, по-видимому, благодаря высоким значениям D_{chem} для фазы CGO ($5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ см²/с) [18].

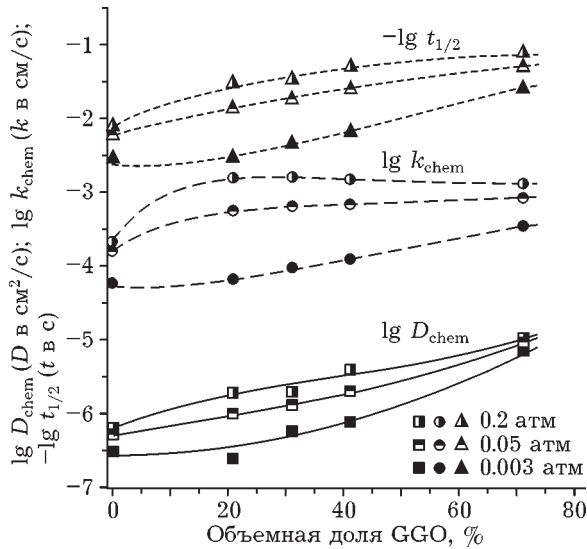


Рис. 2. Зависимости параметров D_{chem} , k_{chem} и времени полупревращения $t_{1/2}$ процесса релаксации электрической проводимости от объемной доли фазы CGO в композитах $(100-x)\text{LSFN}/x\text{CGO}$ при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ и различных значениях P_{O_2} . Параметр $t_{1/2}$ рассчитан для образцов в форме пластины толщиной 0.32 мм .

Экспериментальные значения k_{chem} для LSFN при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и $0.003 \leq P_{\text{O}_2} \leq 0.2\text{ атм}$ находятся в пределах $6 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}\text{ см/с}$, что согласуется с литературными данными для родственных систем $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [19, 20]. Известно [21], что для CGO константа обмена k_{ex} , определяемая из данных по изотопному обмену, в области давлений $P_{\text{O}_2} > 10^{-3}\text{ атм}$ и при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ варьирует в пределах $10^{-8} - 10^{-7}\text{ см/с}$. Для систем, содержащих в качестве носителей заряда только кислородные вакансии и дырки, параметры k_{ex} и k_{chem} связаны выражением [22]

$$k_{\text{chem}} = k_{\text{ex}}(\Gamma_V + 1) \quad (2)$$

где Γ_V – термодинамический фактор. Тогда с учетом того, что $\Gamma_V \approx 27$ [18], k_{chem} для CGO оценивается как $10^{-7} - 10^{-6}\text{ см/с}$. Следовательно, можно ожидать, что значения k_{chem} будут уменьшаться при введении в композит оксидной фазы CGO. Однако результаты наших исследований (см. рис. 2) указывают на то, что значения k_{chem} не уменьшаются, а возрастают с ростом x и достигают максимальных значений в области промежуточных концентраций CGO. Наблюдаемое повышение значений k_{chem} в композитах по сравнению с индивидуальными фазами может быть связано с влиянием межфазных границ LSFN/

CGO, на которых, как мы предполагаем, кислородный обмен протекает более интенсивно.

В качестве критерия для сопоставления транспортных свойств композитов можно использовать значения времени полупревращения $t_{1/2}$, при котором нормированная проводимость (1) достигает значения 0.5. На рис. 2 сопоставлены расчетные параметры $t_{1/2}$ для образцов в форме пластины с толщиной $2l = 0.32\text{ мм}$, полученные для композитов при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$. Минимальные значения $t_{1/2}$ соответствуют наибольшей эффективности переноса кислорода в исследуемых материалах. Максимальное значение $-\lg t_{1/2}$ ориентировочно соответствует значению объемной доли CGO $x \approx 71\%$, но точное положение максимума может существенно зависеть от микроструктуры композитов, температуры и других факторов, влияние которых будет изучено в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрическая проводимость плотных композитов LSFN–CGO с равномерным распределением двух фаз снижается при увеличении доли CGO, а ее качественное описание в рамках перколяционной модели указывает на перколяционный переход при $x \approx (60 \pm 5)\%$. Методом релаксации проводимости показано, что в композитах при увеличении содержания CGO значения коэффициента химической диффузии кислорода D_{chem} возрастают с увеличением содержания CGO, а значения константы обмена k_{chem} проходят через максимум. Высокие по сравнению с индивидуальными фазами LSFN и CGO значения k_{chem} для композитов могут быть обусловлены влиянием трехфазных границ. Наибольшая эффективность переноса кислорода в исследуемых материалах при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует композитам, близким к составу с объемной долей CGO 70% .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rieu M., Sayers R., Laguna-Bercero M. A., Skinner S. J., Lenormand P., Ansart F. // ECS Transactions. 2009. Vol. 25. P. 2565.
- Sadykov V., Pavlova S., Zarubina V., Bobin A., Alikina G., Lukashevich A., Muzykantov V., Usoltsev V., Kharlamova T., Boronin A., Koscheev S., Krieger T.,

- Ishchenko A., Mezentseva N., Salanov A., Smirnova A., Bobrenok O. and Uvarov N. // *Electrochem. Soc. Transact.* 2009. Vol. 25. P. 2403.
- 3 Steele B. C. H. // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 134 P. 3.
- 4 Cutler R. A., Meixner D. L. // *Solid State Ionics.* 2003. Vol. 159. P. 9.
- 5 Sunarso J., Baumann S., Serra J. M., Meulenberg W. A., Liu S., Lin Y. S., Diniz da Costa J. C. // *J. Membrane Sci.* 2008. Vol. 320. P. 13.
- 6 Sadykov V., Kharlamova T., Batuev L., Mezentseva N., Alikina G., Muzykantov V., Krieger T., Pavlova S., Zaikovskii V., Ishchenko A., Zarubina V., Rogov V., Bobrenok O., Uvarov N., Kilner J., Druce J. and Smirnova A. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2008. Vol. 1098 (1098-HH07-06). P. 1.
- 7 Kharlamova T., Smirnova A. Sadykov V., Zarubina V., Krieger T., Batuev L., Ishchenko A., Salanov A., Uvarov N. // *ECS Transactions.* 2008. Vol. 13. P. 275.
- 8 Ramadan A. A., Gould R. D., Ashour A. // *Thin Solid Films.* 1994. Vol. 239 P. 272.
- 9 Versnel W. // *Solid State Electronics.* 1978. Vol. 21. P. 126.
- 10 Skovorodin I. N., Safonov P. G., Uvarov N. F., Ulihin A. S., Skovorodin D. I., Arakcheev A. S. // *Proc. IASTED Int. Conf. on Automation, Control, and Information Technology.* Novosibirsk, Russia. June 15–18, 2010. P. 183.
- 11 Okhlupin Yu. S., Uvarov N. F., Skovorodin I. N., Safonov P. G., Skovorodin D., Arakcheev A. // *Proc. IASTED Int. Conf. on Automation, Control, and Information Technology.* Novosibirsk, Russia. June 15–18, 2010. P. 195.
- 12 Crank J. *The Mathematics of Diffusion.* Bristol: Oxford University Press, 1975. P. 44.
- 13 Deng G., Chen Yu., Tao M., Wu Ch., Shen X., Yang H. // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 3910.
- 14 Bosman A. J., Daal H. J. van // *Adv. Phys.* 1970. Vol. 19. P. 118.
- 15 Goodenough J. B. // *Rep. Prog. Phys.* 2004. Vol. 67. P. 1915
- 16 Navarro L., Marques F., Frade J. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 267.
- 17 Wang S., Heide P. A. W. van der, Chavez C., Jacobson A. J., Adler S. B. // *Solid State Ionics.* 2003. Vol. 156. P. 201.
- 18 Yashiro K., Onuma S., Kaimai A., Nigara Y., Kawada T., Mizusaki J., Kawamura K., Horita T., and Yokogawa H. // *Solid State Ionics.* 2002. Vol. 152–153. P. 469; *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 136–137. P. 927.
- 19 Wang S., Verma A., Yang Y. L., Jacobson A. J., Ben Abeles // *Solid State Ionics.* Vol. 140. P. 125.
- 20 Lane J. A., Kilner J. A. // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 136–137. P. 997.
- 21 Lane J. A., Kilner J. A. // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 136–137. P. 927.
- 22 Kim S., Wang S., Chen X., Yang Y. L., Wu N., Ignatiev A., Jacobson A. J., Abeles B. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147 P. 2398.