

А. Ю. Сунцов¹, М. В. Юрченко^{1,2}, Е. С. Тропин³, Е. П. Антонова^{2,4}

¹Институт химии твердого тела УрО РАН

²Уральский федеральный университет

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

⁴Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДОВ ТОТЭ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

Сложные оксиды на основе кобальтитов щелочноземельных металлов и редкоземельных элементов являются объектами интенсивного изучения в области дизайна новых материалов для твердотельных устройств, работающих при высоких температурах. В таких условиях кобальтиты демонстрируют повышенную активность при взаимодействии с газовой фазой, обеспечивая обратимые процессы интеркаляции и выделения кислорода. При этом происходит образование дефектов кристаллической и электронной структуры, в совокупности обеспечивающих высокие значения электронной и кислород-ионной проводимости. Таким образом, нестехиометричные по кислороду кобальтиты относятся к классу смешанных полупроводников, обладающих привлекательным сочетанием функциональных характеристик для катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Обзор литературы показывает, что наиболее перспективными соединениями для таких приложений являются кобальтиты со структурой мисфита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (CCO) и перовскитоподобные оксиды с общей формулой $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (LBCO), где Ln – элемент лантаноидного ряда. Данные оксиды, несмотря на различную кристаллическую структуру, обладают общей особенностью, а именно слоистым расположением структурных элементов, что

обеспечивает устойчивую анизотропию переноса заряда и диффузии ионов кислорода.

Кобальтит кальция обладает умеренным коэффициентом температурного расширения (КТР), сопоставимым с большинством твердооксидных электролитов. Это обеспечивает конкурентные преимущества данного оксида в сравнении с другими кобальтитами, поскольку близкие значения КТР способствуют высокому качеству твердотельного интерфейса электролит/катод, минимизируя механические напряжения и продлевая ресурс ячеек в условиях термоциклирования. Однако довольно низкий уровень электронной проводимости ССО приводит к появлению поляризационных потерь на электроде и предполагает использование дополнительного коллекторного слоя. Перовскитоподобные кобальтиты отличаются высокими значениями электропроводности, достигающими 10^3 См/см, однако обладают чрезвычайно высоким КТР, что делает практически невозможным получение качественной границы с твердым электролитом и требует использования дополнительных приемов для улучшения адгезионных характеристик. Обзор литературы показывает, что наиболее эффективным и популярным подходом является создание композиционных структур, где вторым компонентом, помимо LBCO, является материал электролита. Реализация такого подхода приводит к некоторому снижению электротранспортных характеристик, однако позволяет решить основную проблему, связанную с припеканием функционального слоя к электролиту.

В рамках настоящей работы были исследованы композитные материалы, где основной компонент, оксид $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBCO), был частично разбавлен кобальтитом ССО. Исследование химической стабильности показало образование устойчивой на воздухе композитной структуры, состоящей из двух исходных компонентов, не взаимодействующих между собой. Таким образом, был получен широкий ряд смесей, содержащих от 10 до 90 массовых % ССО в PBCO с шагом в 20 %. Показано, что наиболее благоприятным соотношением фаз обладает композит в соотношении 70/30 в пользу PBCO. Такая смесь демонстрирует прием-

лемый баланс между умеренными значениями КТР и высокой электропроводностью. Измерение поляризационного сопротивления катодов РВСО/ССО в составе симметричных электрохимических ячеек на несущем слое $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,8}$ (SDC) показало, что данный состав также обладает наименьшими поляризационными потерями при температуре 700 °С, что выгодно отличает исследуемый композит от аналогичных систем РВСО/SDC. Установлено, что одним из определяющих факторов высокой электрохимической активности композита является развитая пористость, обусловленная специфической формой частиц ССО. Таким образом, совокупность проведенных исследований позволяет рекомендовать композит РВСО/ССО в соотношении 70/30 для использования в качестве катодного функционального слоя в среднетемпературных ТОТЭ.