

СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ

А.П. Тарутин^{1,2}, Н.А. Данилов^{1,2}, Ю.Г. Лягаева¹, Е.Ю. Пикалова^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2*},
М.В. Патракеев³, А.К. Демин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: dmitrymedv@mail.com

В настоящее время твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-Н⁺) представляют серьезную конкуренцию традиционным ТОТЭ на основе кислородионных электролитов из-за возможности достижения высоких мощностных характеристик в среднетемпературной области функционирования [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, в интервале низких температур омические и поляризационные сопротивления достигают достаточно высоких значений [3], что представляет серьезные трудности в области подбора подходящих функциональных материалов. Проблема высокого омического сопротивления может быть решена с помощью применения тоноклопочных технологий [4], тогда как снижение поляризационного сопротивления может быть реализовано через подбор электродных (особенно, катодных) материалов с высокими электрохимическими характеристиками при низких температурах [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 $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (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 допированные 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.

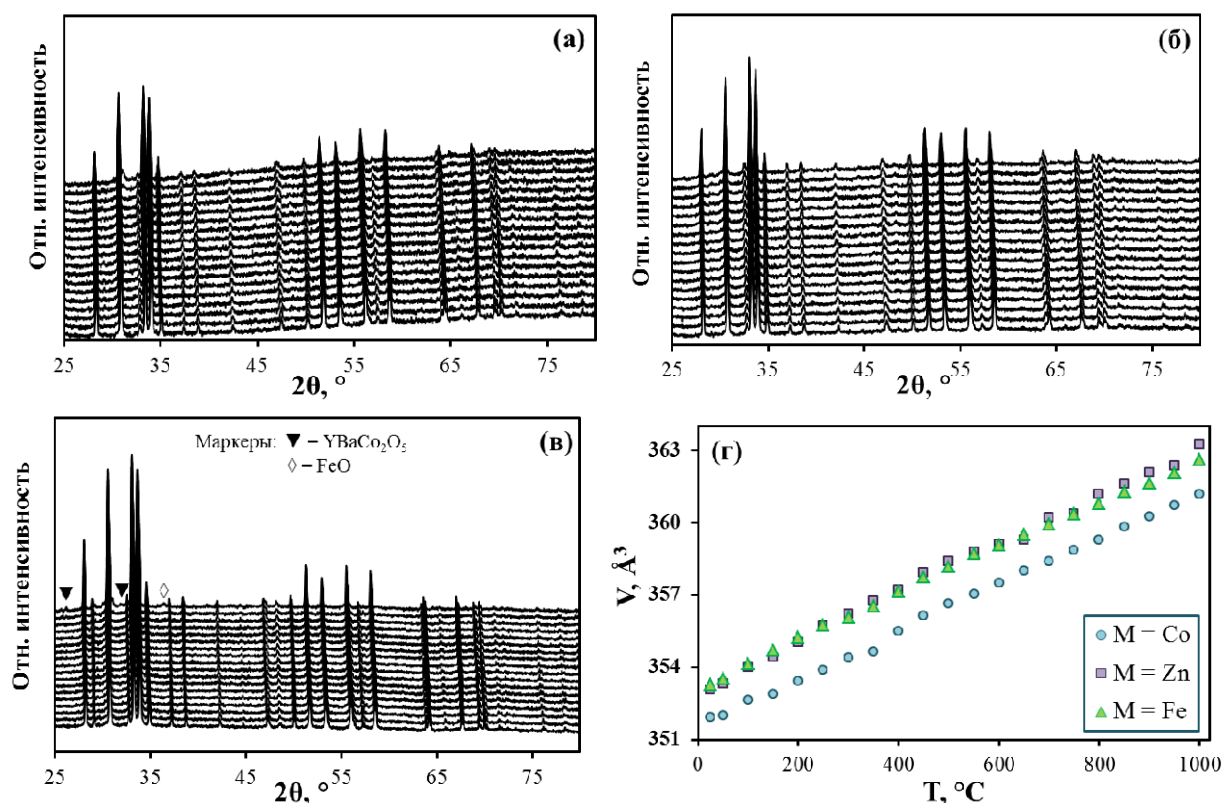


Рисунок 1. Высокотемпературный РФА для образцов состава $\text{YBaCo}_{3.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$, $\text{M} = \text{Co}$ (а), Zn (б) и Fe (в). $T = 25, 50, 100 \dots 850$ °С; увеличение температуры – снизу-вверх. Температурное изменение объема элементарной ячейки материалов в режиме нагрева (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).

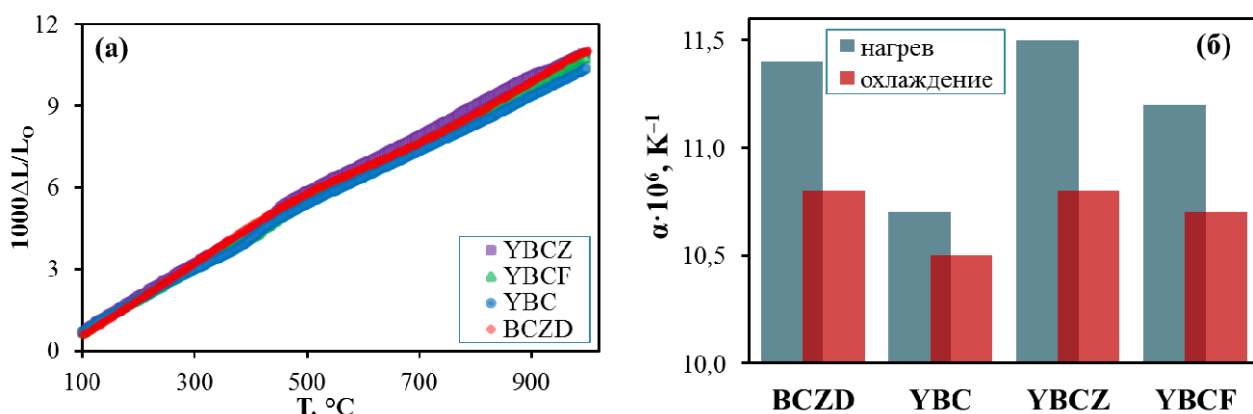


Рисунок 2. Дилатометрические кривые слоистых кобальтитов и протонпроводящего электролита (а) и средние значения ТКЛР

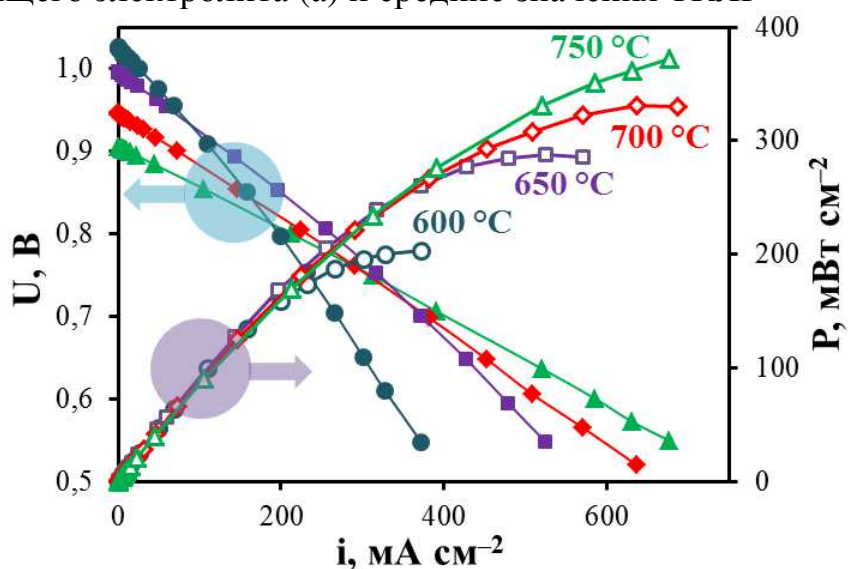


Рисунок 3. Вольт-амперные характеристики ячейки ТОТЭ на основе 25 мкм BCZD электролита и YBCZ воздушного электрода.

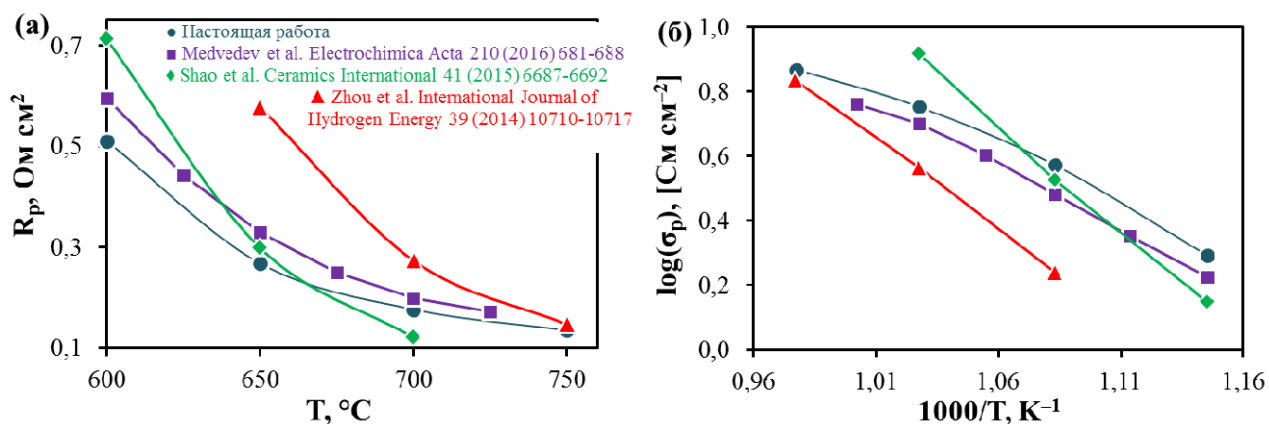


Рисунок 4. Температурные зависимости поляризационного сопротивления и поляризационной проводимости электрода на основе YBCZ в сравнении с подобными электродами, исследованными в литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 16-19-00104). Аналитическая часть исследований была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222–73268.
2. Chen K., Jiang S.P. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163, № 11. P. F3070–F3083.
3. Gómez S.Y., Hotza D. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 61. P. 155–174.
4. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1602–1644.
5. Kan W.H., Samson A.J., Thangadurai V. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 17913–17932.
6. Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S., Argirusis C., Sourkouni G., Priinte S., Norby T. // Solid State Ionics. 2015. V. 278. P. 120–132.
7. Kan W.H., Lai K.-Y., Huq A., Manthiram A. // J. Power Sources. 2016. V. 307. P. 454–461.