

## РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И МИКРОСТРУКТУРА

КОМПОЗИТОВ  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ 

© Ю. С. Охлупин, Н. Ф. Уваров\*, М. В. Ананьев\*\*,

Ю. Н. Беспалко, Садыков В. А.\*\*\*, 2013

\* ФГБУ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Новосибирск, Россия, ohlupin@mail.ru

\*\* ФГБУ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, Россия

\*\*\* ФГБУ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Оксидные композиционные материалы со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью являются перспективными материалами для различных электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы, электрохимические риформеры, электролизеры и др. В работе выявлена количественная взаимосвязь между коэффициентом химического обмена кислорода, составом и параметрами микроструктуры композитов  $(1-g)\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta} - g\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (LSFN – CGO).

Синтез оксидов LSFN и CGO провели по цитрат-нитратной методике с использованием этиленгликоля и этилендиамина. Компактные композиты LSFN – CGO (с объемной долей CGO, равной 0; 10.5; 20.9; 31.1; 41.3; 51.3; 61.3; 71.1; 80.8; 100 %) были получены смешением и ультразвуковым диспергированием оксидов в изопропиловом спирте (с добавлением поливинилбутирала) с последующим высушиванием, прокаливанием, прессованием и спеканием по ступенчатой программе нагрева с максимальной температурой 1330 °С. Фазовый состав определяли по рентгенодифракционным данным, полученным на приборе Bruker D8 Advance (излучение  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ) при комнатной температуре на воздухе. Уточнение структуры оксидов и количественный анализ фаз проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе Topas 4.2. Рассчитанное соотношение оксидов LSFN и CGO в полученных композитах с точностью  $\pm 3\%$  соответствует заданному при их подготовке, а объемная доля примеси NiO не превышает 2 %.

Исследование процессов обмена и диффузии кислорода в композитах LSFN – CGO проводили методом релаксации электропроводности в диапазоне парциального давления кислорода  $-3 \leq \lg(P_{\text{O}_2}) \leq 0$  при температуре 700 °С. Для этого записывали кривые релаксации электропроводности при скачкообразном при изменении давления кислорода в газовой фазе в 2–3 раза [1]. Расчет

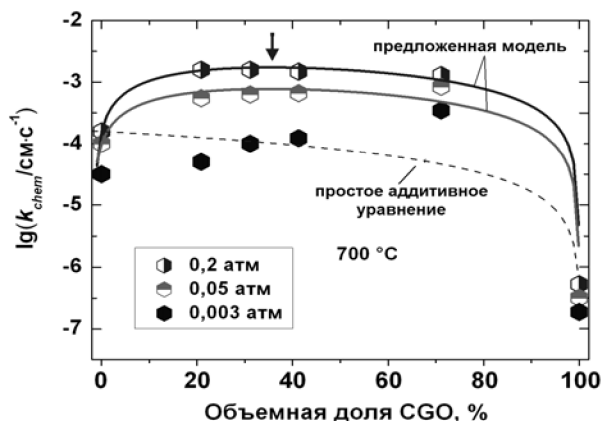


Рис. 1. Зависимости константы обмена  $k_{chem}$  от объемной доли оксида CGO в композитах LSFN – CGO при 700 °С

коэффициентов химического обмена  $k_{chem}$  и диффузии кислорода  $D_{chem}$  проводился с использованием модели бесконечной пластины [2]. Найденные зависимости параметров  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  от парциального давления кислорода носят степенной характер  $k_{chem} \sim (P_{O_2})^n$  и  $D_{chem} \sim (P_{O_2})^m$ .

Зависимость  $k_{chem}$  от состава композитов представлена на рис. 1. При этом значения параметров  $k_{chem}$  для поликристаллического оксида CGO оценивали на основе результатов работы [3]. Видно, что зависимости  $k_{chem}$  композитов от объемной доли CGO имеют вид кривых с пологими максимумами при 35–40 % CGO и, таким образом, выявляют композиционный эффект при химическом обмене кислорода.

Интерпретацию обнаруженной зависимости  $k_{chem}$  от состава композита проводили с учетом результатов анализа микроструктуры по микрофотографиям, полученным с поверхности шлифов исследуемых образцов на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F в режиме регистрации излучения вторичных (SE) и обратно-рассеянных электронов (BSE). По результатам обработки микрофотографий провели дополнительный контроль соотношения компонентов LSFN и CGO в композитах и определили пористость композитов, которая составила  $5 \pm 2.5$  %. Для объяснения обнаруженного композиционного эффекта при химическом обмене кислорода была проанализирована зависимость протяженности межфазных границ LSFN|CGO (МФГ) от состава композитов. Протяженность МФГ,  $L_{МФГ}$  [ $\mu\text{м}^{-1}$ ], рассчитывали как суммарную длину границ между светло- и темно-серыми областями (рис. 2), отнесенную к единичной площади поверхности. Результаты оценки МФГ для исследуемых композитов представлены на рис. 3. Видно, что зависимость  $L_{МФГ}$  от состава представляет собой кривую с максимумом при  $35 \pm 5$  % CGO.

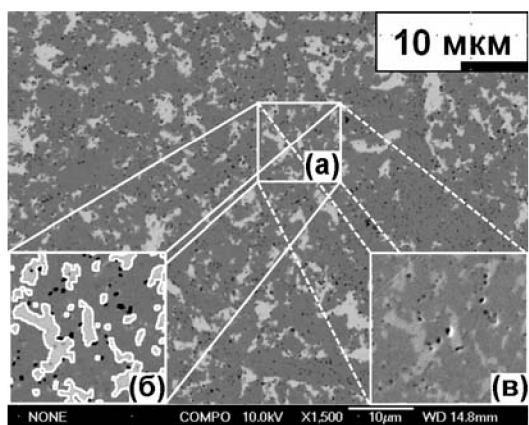


Рис. 2. Микрофотографии LSFN – CGO: в режиме BSE (а); BSE с выделенными границами фаз LSFN|CGO (б); и в режиме SE (в)

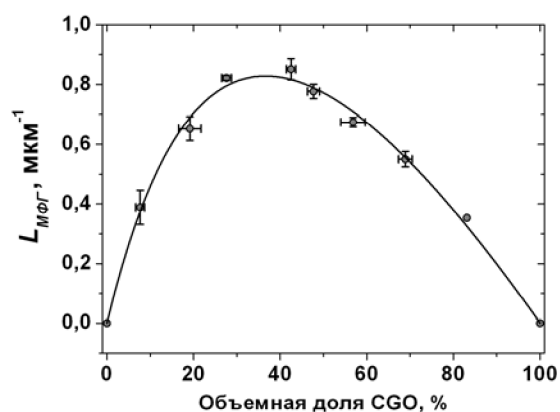


Рис. 3. Зависимость константы обмена  $k_{chem}$  от объемной доли оксида CGO в композитах LSFN – CGO при 700 °С

Поведение  $k_{chem}$  при изменении объемной доли оксида CGO предложено описывать с учетом вкладов процессов обмена кислорода не только на индивидуальных компонентах LSFN и CGO, но и на МФГ в рамках следующего уравнения:

$$k_{chem} = \frac{g}{100} k_{CGO} + \frac{(100-g)}{100} k_{LSFN} + L_{IPB} \Delta_{IPB} k_{IPB}, \quad (1)$$

где  $g$  – объемная доля CGO;  $k_{CGO}$  и  $k_{LSFN}$  – коэффициент обмена кислорода индивидуальных компонентов;  $L_{IPB}$  – удельная протяженность МФГ;  $\Delta_{IPB}$  – эффективная толщина МФГ;  $k_{IPB}$  – коэффициент обмена кислорода на МФГ. При этом принимается, что эффективная площадь, занимая межфазными границами значительно меньше участков, занимаемых компонентами композита. С учетом интерполированной экспериментальной зависимости протяженности МФГ  $L_{IPB}$  как функции от доли CGO (рис. 3) моделирование зависимости  $k_{chem}$  от состава сводилось к численному расчету только одного варьируемого параметра  $\Delta_{IPB} k_{IPB}$ . Полученные при этом расчетные кривые изображены на рис. 1, а найденные значения  $\Delta_{IPB} k_{IPB}$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетная величина константы обмена кислорода на межфазных границах LSFN – CGO при 700 °С

|   |                |                 |                  |
|---|----------------|-----------------|------------------|
| <i>Параметр</i>                                       | <i>0,2 атм</i> | <i>0,05 атм</i> | <i>0,003 атм</i> |
| <i><math>\lg(\Delta_{IPB} k_{IPB}), c^{-1}</math></i> | <i>-2,7</i>    | <i>-3,1</i>     | <i>-3,8</i>      |

Проведенная оценка эффективной толщины МФГ согласно простейшим геометрическим соображениям показала, что при максимальном значении  $L_{IPB} \approx 1 \text{ мкм}^{-1}$  (рис. 2)  $\Delta_{IPB}$  не может превышать 1 мкм. Тогда из рассчитанных величин  $\Delta_{IPB} k_{IPB}$  (табл. 1) следует, что коэффициент обмена кислорода на МФГ не менее чем на 3 порядка превышает величину  $k_{chem}$  для отдельных фаз. Обнаруженные закономерности для коэффициентов химического обмена кислорода на композитах LSFN – CGO наряду с другими характеристиками композитов (такими как, электропроводность, коэффициенты химической диффузии кислорода, скорости сорбции/десорбции кислорода и др.) могут быть использованы для выработки рекомендаций по оптимизации состава этих и аналогичных функциональных композиционных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» в рамках контракта № 14.740.12.1357 и проекта 24.52 Программы Президиума СО РАН.*

### Список литературы

1. Okhlupin Yu.S., Uvarov N.F., Skovorodin I.N., Safonov P.G., Skovorodin D., Arakcheev A.S. // Proceedings of the IASTED International Conference on Automation, Control, and Information Technology Control, Diagnostics, and Automation, ACIT-CDA 2010 / Ed. Shokin Yu.I., Bychkov I.V., Potaturkin O.I. ACTA Press. 2010. P. 195–202.
2. Ананьев М. В. Свидетельство авторской регистрации в РОСПАТЕНТ программного средства «ECRPro» №2011614003 от 24.05.2011.
3. Yashiro K., Onuma S., Kaimai A., Nigara Y., Kawada T., Mizusaki J., Kawamura K., Horita T., Yokokawa H. // Solid State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 469–476.