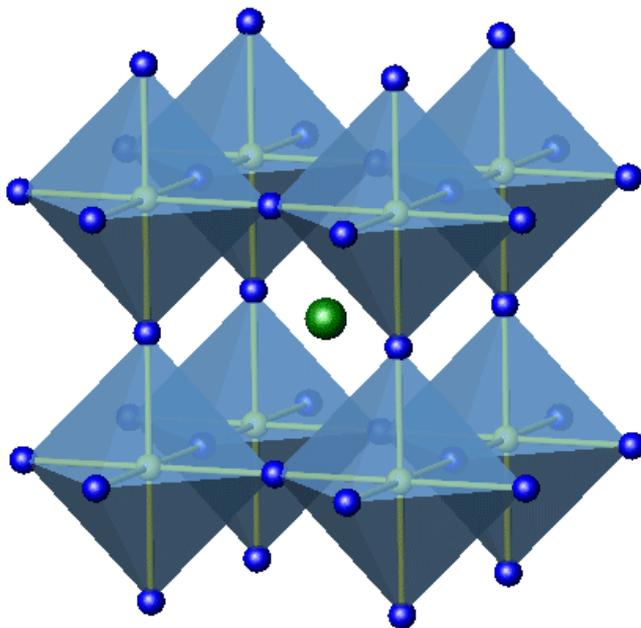


Истомин С.Я.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Катодные материалы для ТОТЭ на основе перовскитоподобных оксидов 3d-металлов



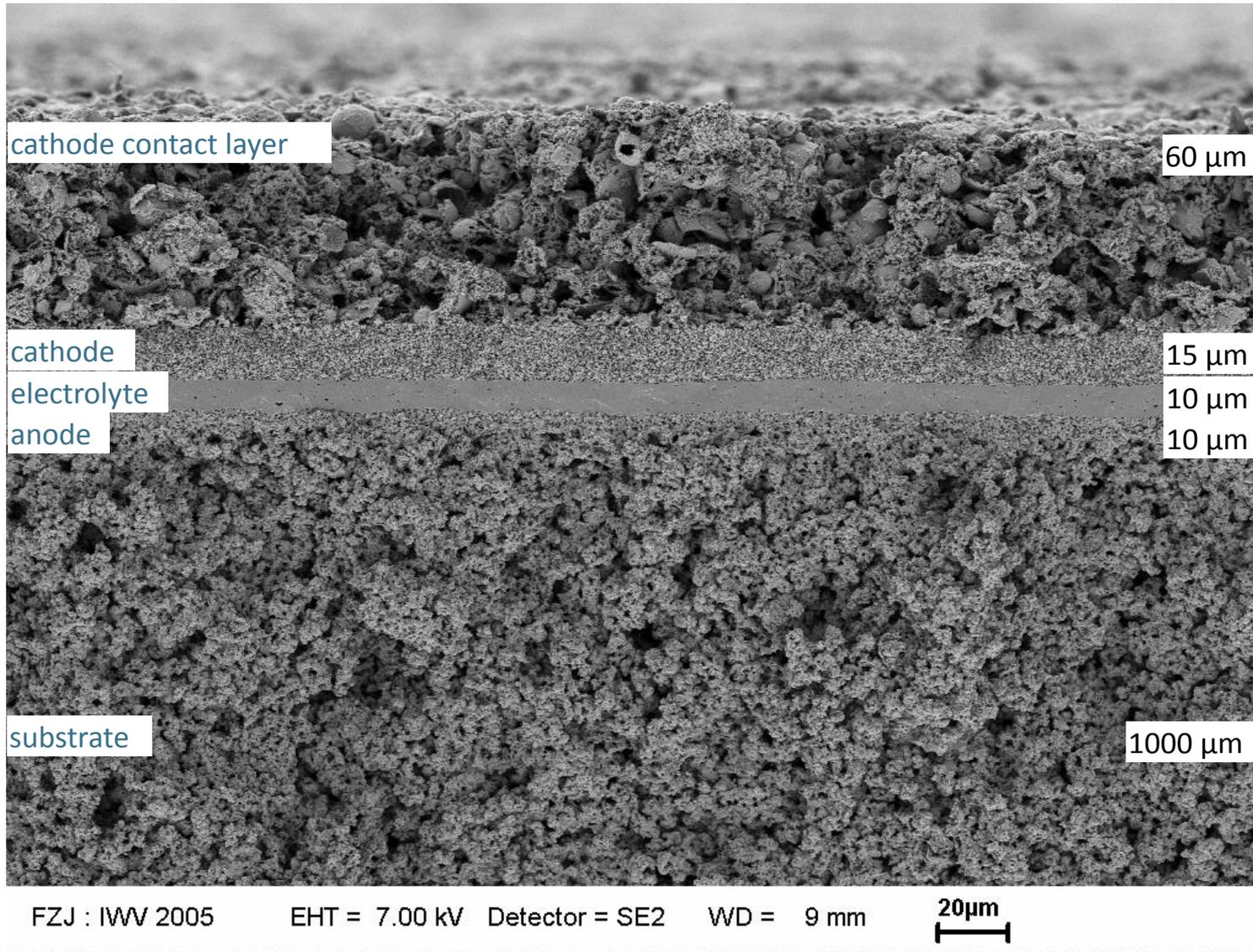
Школа для молодых ученых

"Современные аспекты высокоэффективных твердооксидных топливных элементов и энергоустановок на их основе"

16-17 ноября 2017 года

Cross-section of SOFC with LSM cathode

«Standard»
materials for high-
temperature SOFC:



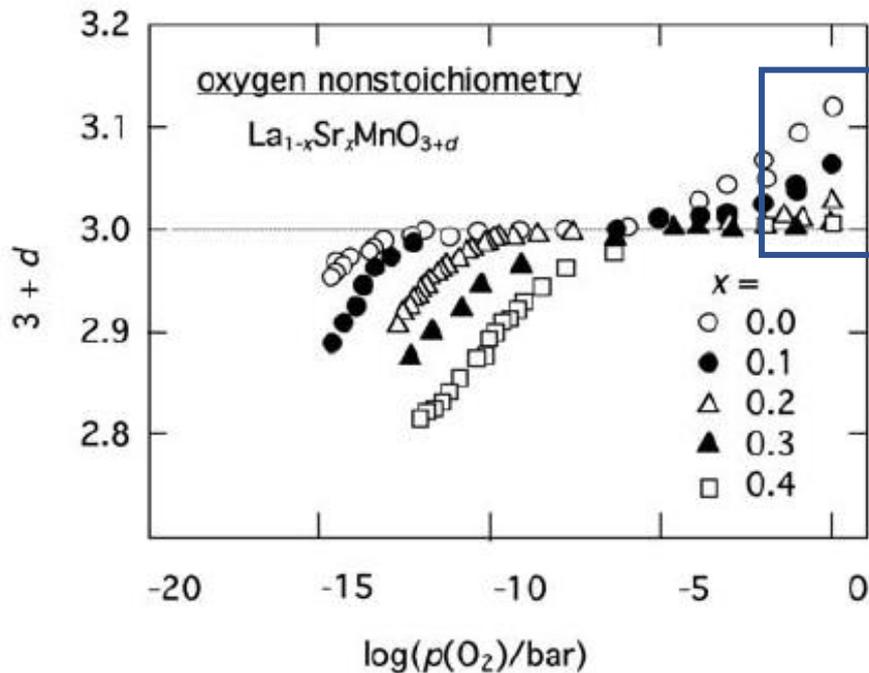
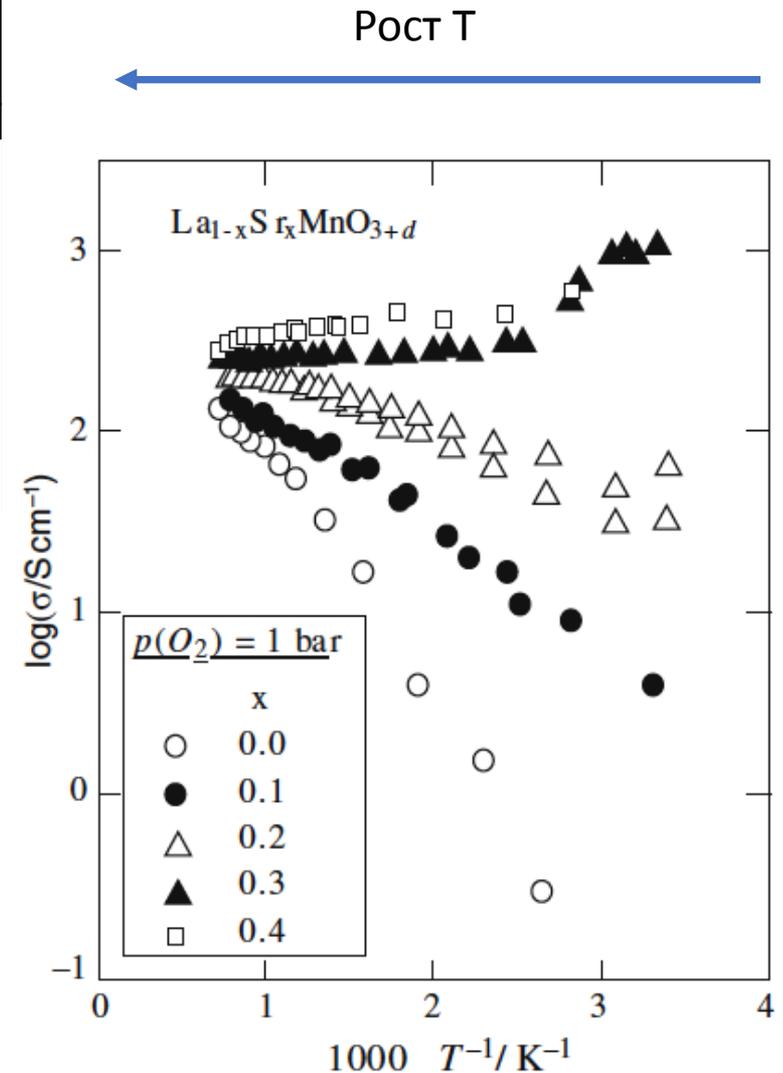
(La,Sr)MnO₃
(LSM)
Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}
(YSZ)
Ni + YSZ

Требования к катодному материалу

- ✓ высокая электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода;
- ✓ высокая электронная и кислород-ионная проводимость;
- ✓ КТР катодного материала должен быть близок к КТР материала электролита (12.5 ppm K⁻¹ GDC и 10.5 ppm K⁻¹ YSZ);
- ✓ должно отсутствовать химическое взаимодействие между материалами электролита и катода, сопровождающееся образованием новых фаз, затрудняющих транспорт носителей заряда;
- ✓ катодный материал должен быть устойчив в атмосфере катодных газов.

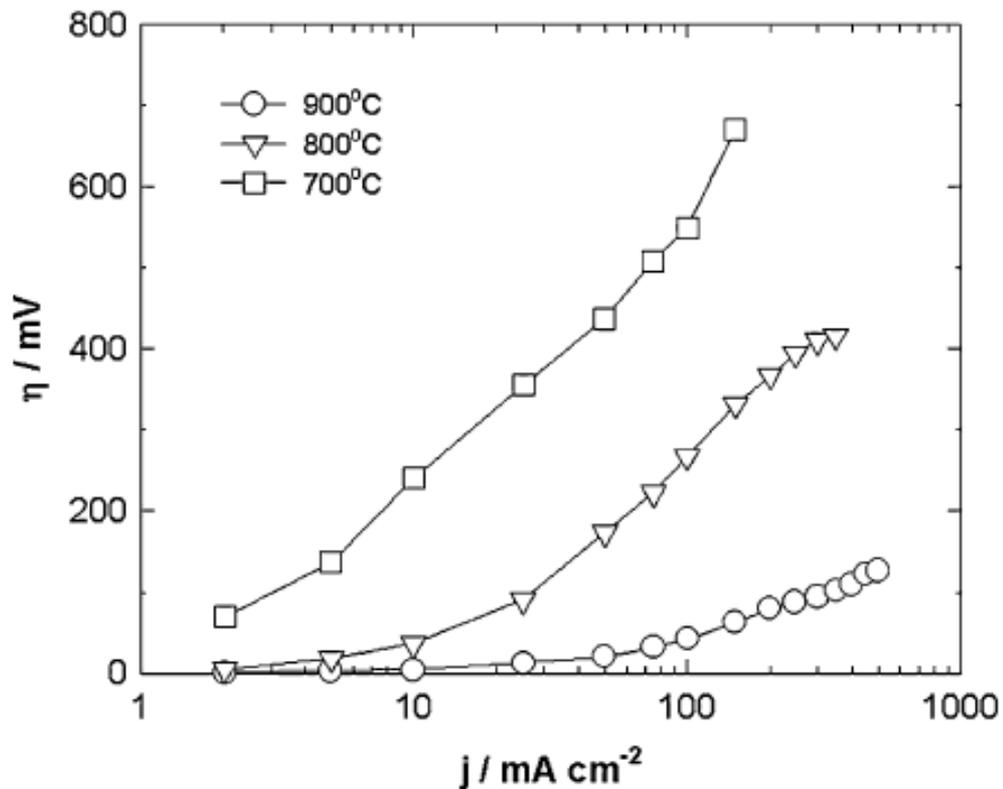
Катодный материал $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+y}$ (LSM)

Состав $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	Структура	$\sigma(800^\circ\text{C})$ См/см	КТР, ppm K^{-1}
$x = 0$	стр. тип GdFeO_3	83	12.5
$x = 0.1$	стр. тип GdFeO_3	120	11.2
$x = 0.2$	Ромбоэдрический перовскит	190	11.3
$x = 0.3$	Ромбоэдрический перовскит	178	11.7
$x = 0.4$	Ромбоэдрический перовскит	320	12.6



$\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$: концентрация катионных вакансий падает с ростом содержания Sr

Катодный материал $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)



Для LSM R_η растет
от $<1 \text{ Ом/см}^2$ при
 1000°C до 2000 Ом/см^2
при 500°C !!!

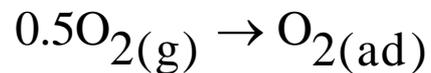
Fig. 19 Typical polarization curves for the O_2 reduction on a LSM cathode in air at different temperatures after Jiang [90]. LSM cathode was polarized at 200 mA cm^{-2} and 900°C for 2 h before the measurements

Механизм восстановления кислорода на катоде ТОТЭ

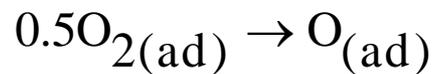


Основные стадии

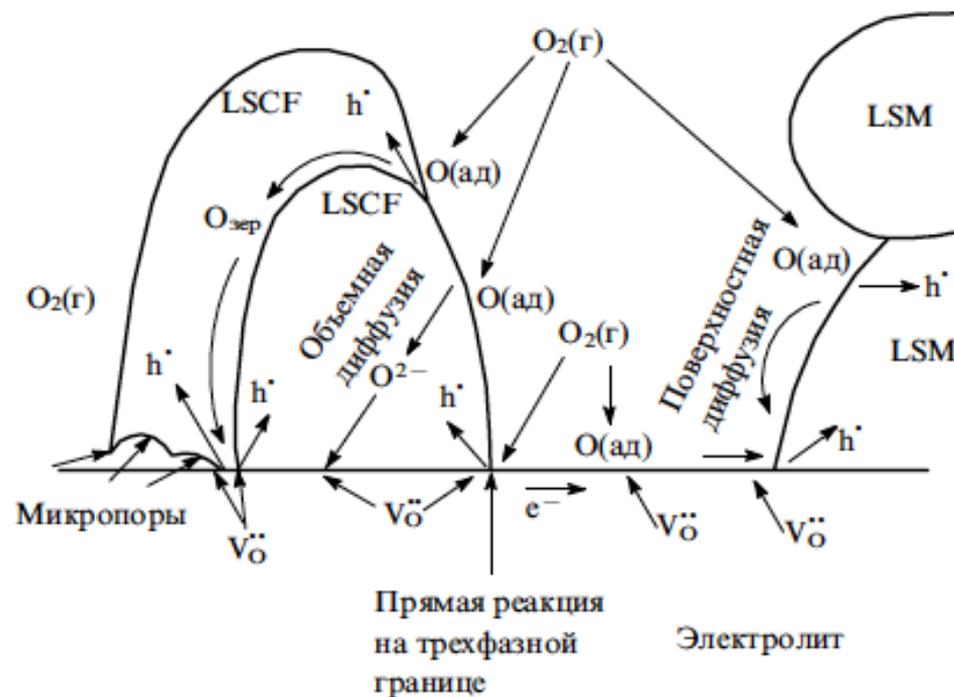
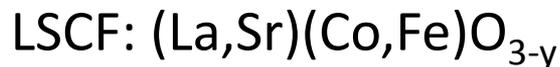
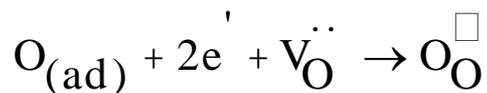
I. Абсорбция O_2



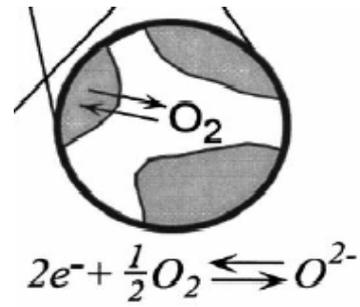
II. Диссоциация O_2 :



III. Восстановление кислорода:



Модель Adler-Lane-Steele (ALS) для катода на основе проводника со смешанной проводимостью



(ASR, R_η)

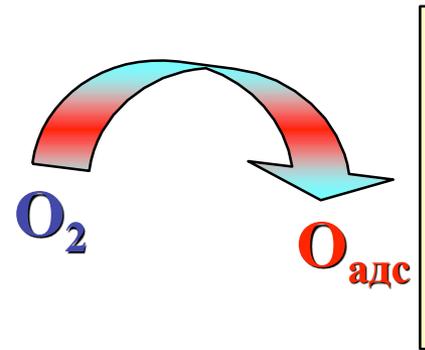
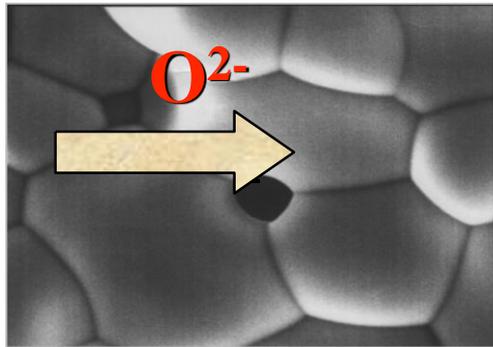
$$R_{\text{chem}} = \frac{RT}{2F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)aC_0^2 D^* k}}$$

параметры микроструктуры катода
(пористость и т.д.)

параметры соединения!!!

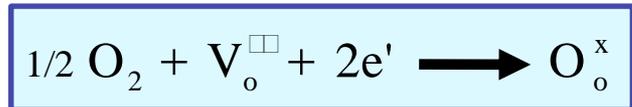
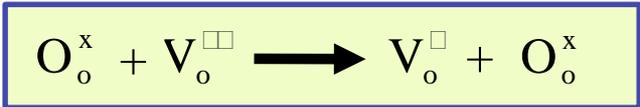
D^* коэффициент
диффузии O^{2-}

k - коэффициент
поверхностного обмена

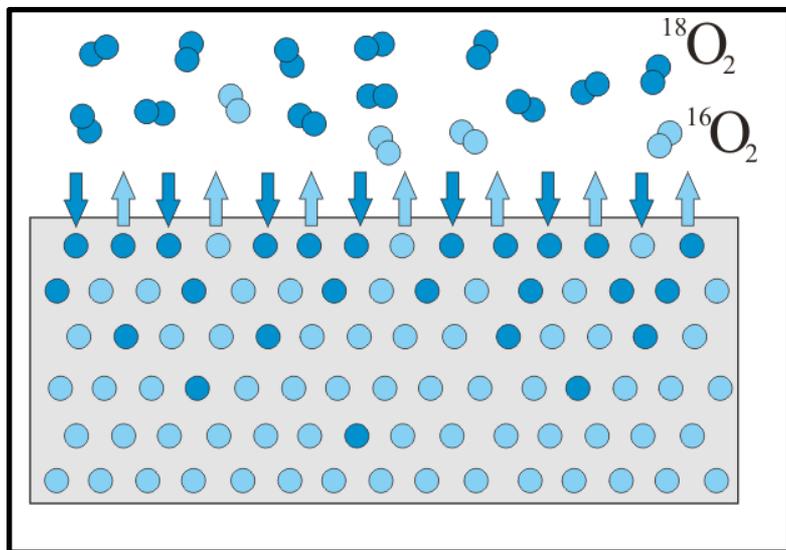


D^* (см².сек⁻¹)

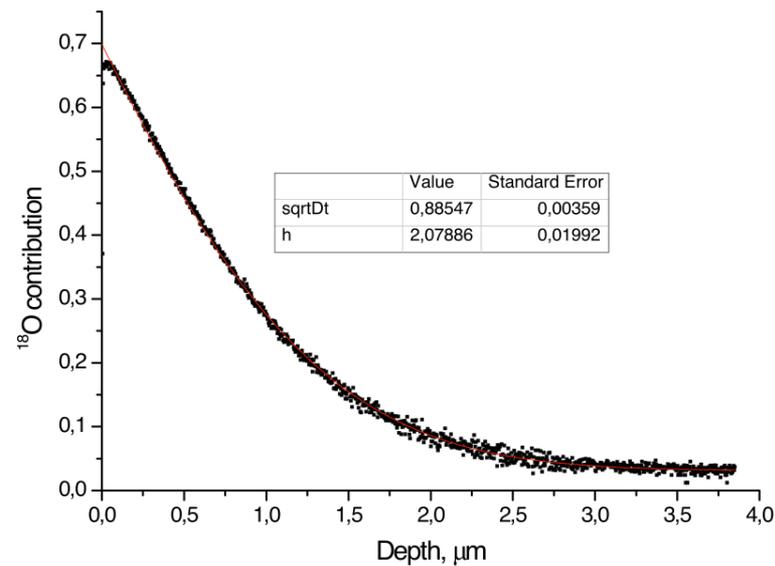
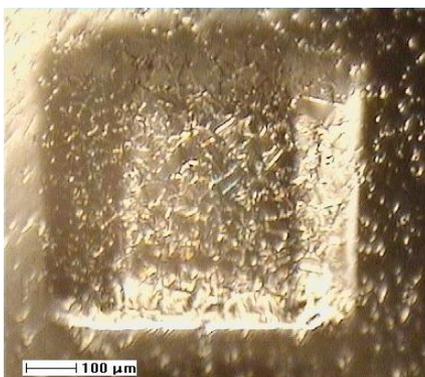
k (см.сек⁻¹)



Определение D^* и k : вторично-ионная масс-спектрометрия (IEDP-SIMS)



Определение доли ^{18}O в зависимости от глубины



$$ASR < 0.2 \text{ Ом} \times \text{см}^2 \text{ отвечает } D^* \times k > 10^{-14}$$

или

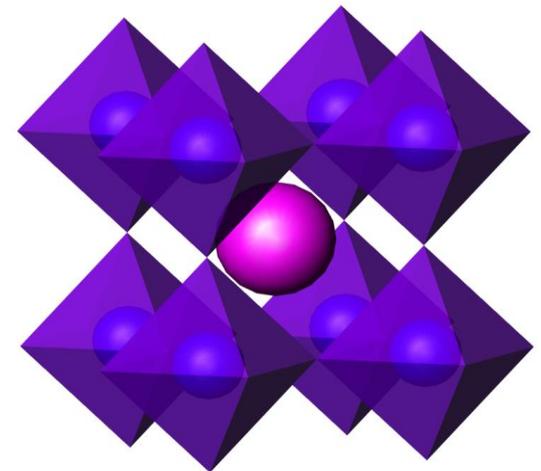
$$D^* > 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} \rightarrow k \approx 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$$

Оксид	D^* , $\text{см}^2/\text{сек}$	k , $\text{см}/\text{сек}$	D^*k , $\text{см}^3/\text{сек}^2$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (800°C)	8×10^{-14}	1.33×10^{-7}	10.6×10^{-21}
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-y}$ (850°C)	8.5×10^{-10}	2.9×10^{-8}	2.5×10^{-17}
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-y}$ (800°C)	2×10^{-8}	5×10^{-6}	1.0×10^{-13}
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ (700°C)	5×10^{-7}	1×10^{-4}	5×10^{-11}
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+y}$ (400°C)	9.96×10^{-8}	1.44×10^{-6}	3.9×10^{-13}
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+y}$ (800°C)	1.71×10^{-7}	2.55×10^{-6}	7.4×10^{-13}
$\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ (700°C)	1×10^{-8}	1×10^{-6}	1×10^{-14}

Кандидаты на роль катодного материала в среднетемпературном ТОТЭ

Кислород-дефицитные перовскиты $(La,M)VO_{3-y}$, где M – РЗЭ и/или ЩЗМ катионы, В - d-металл:

26 Fe Iron 55.845	28 14 2	27 Co Cobalt 58.933195	28 15 2	28 Ni Nickel 58.6934	28 16 2	29 Cu Copper 63.546	28 18 1
-----------------------------------	---------------	--	---------------	--------------------------------------	---------------	-------------------------------------	---------------

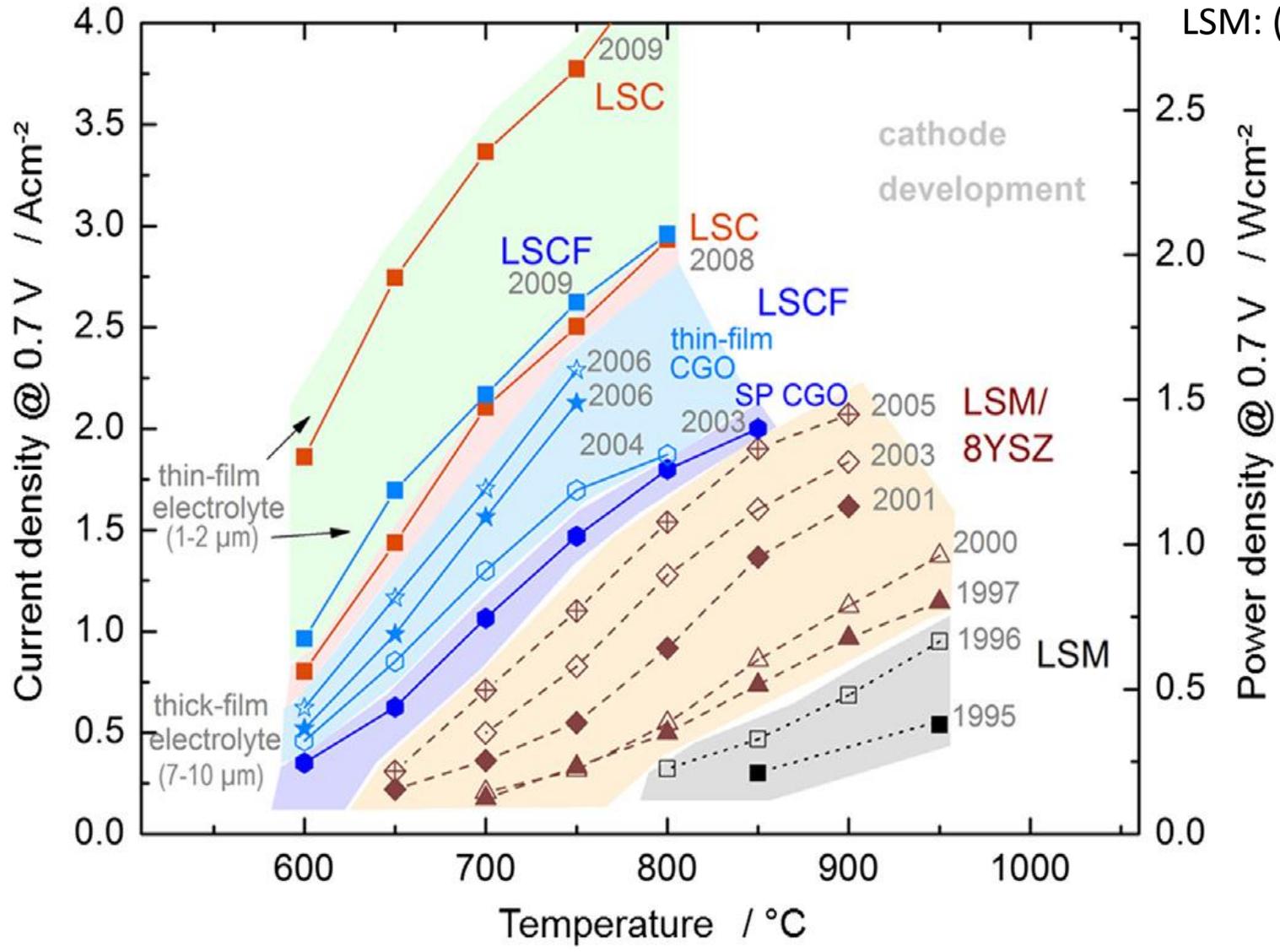


Структура перовскита
 ABO_3

Перовскиты $(La,M)VO_{3-y}$:

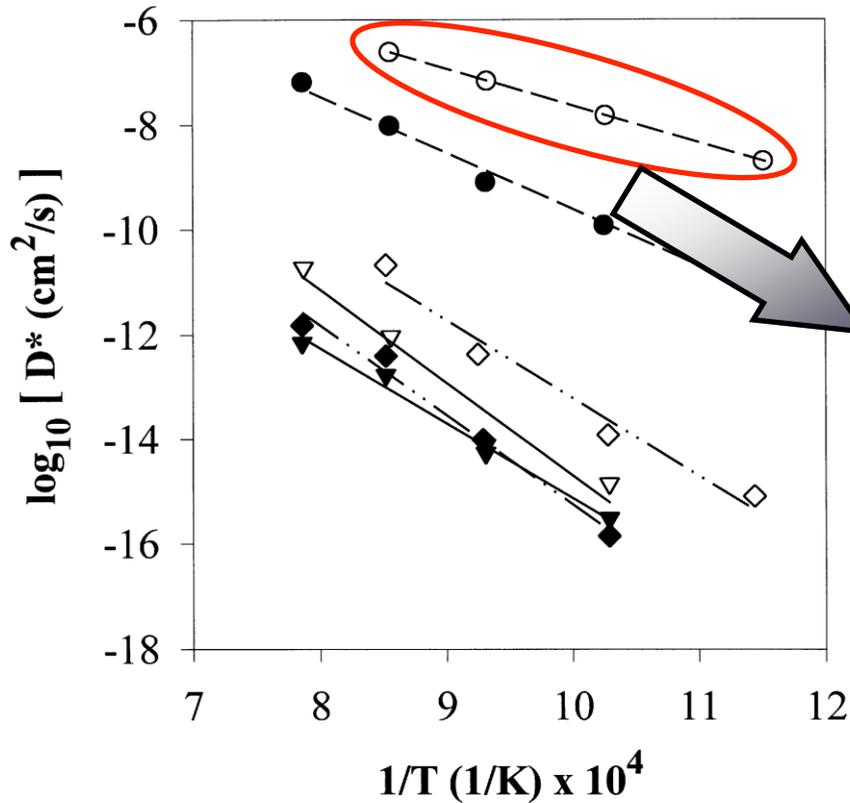
- ✓ Высокая электронная проводимость
- ✓ Наличие кислород-ионной проводимости
- ✓ Каталитическая активность в реакции восстановления кислорода

LSC: (La,Sr)CoO₃
 LSCF: (La,Sr)(Co,Fe)O₃
 LSM: (La,Sr)MnO₃



Source: Forschungszentrum Juelich

АСоО_{3-γ} как катодные материалы ТОТЭ



- 1) Высокая электронная проводимость
(La,Sr)CoO_{3-γ} ~ 1000 См/см при 900°C
- 2) Высокая О-ионная проводимость
- 3) Высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода

НО

Высокий КТР



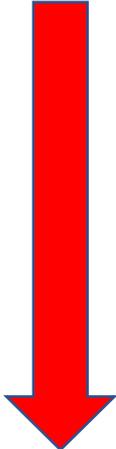
LaCoO₃, КТР = 21 ppm K⁻¹

YSZ (Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}), 10.5 ppm K⁻¹

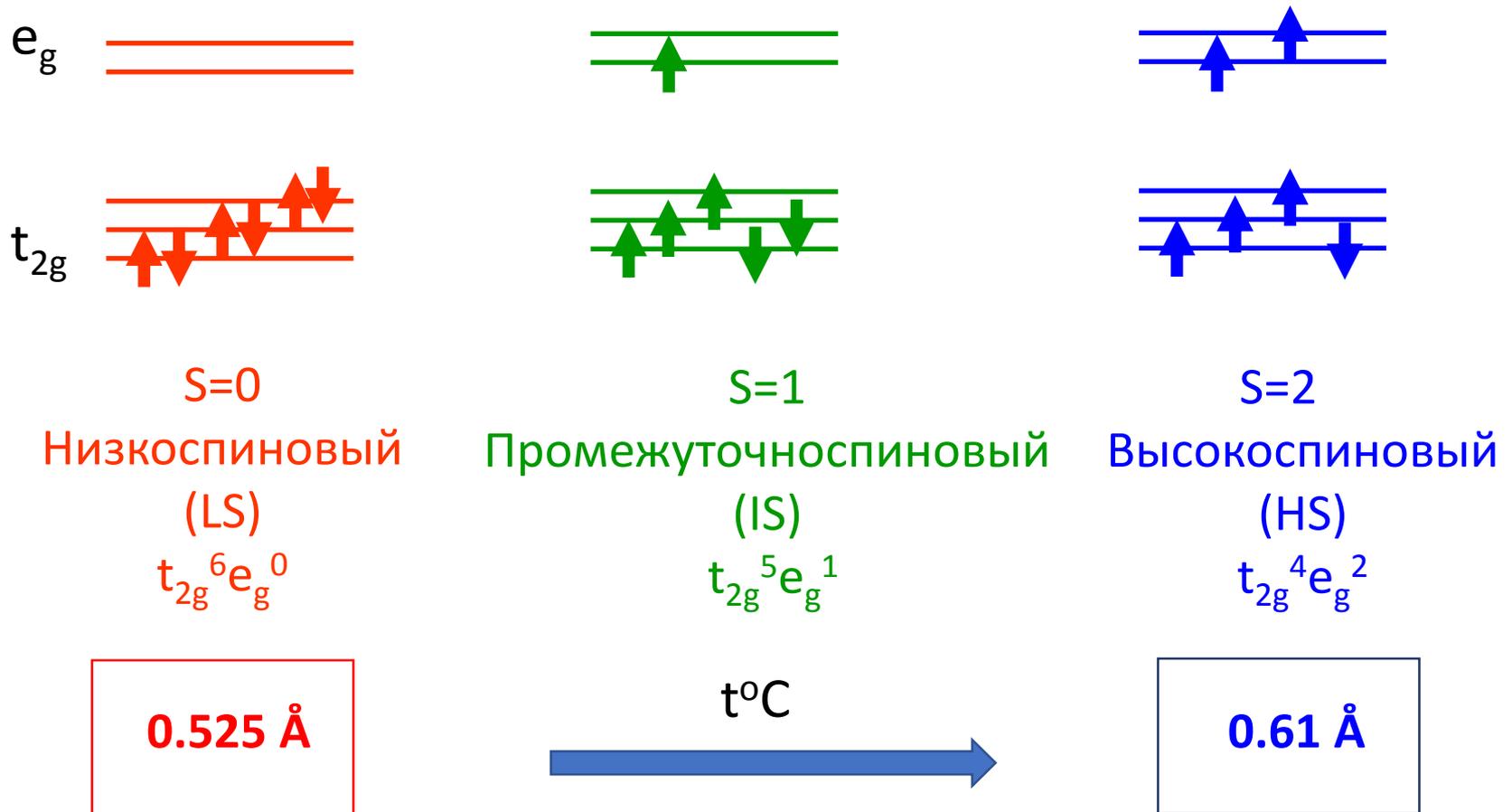
GDC (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}), 12.5 K⁻¹

- | | |
|--|--|
| ▼ La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ | ▽ La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ |
| ◆ La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.8} Co _{0.2} O ₃ | ◇ La _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.8} Co _{0.2} O ₃ |
| ● La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃ | ○ La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ |

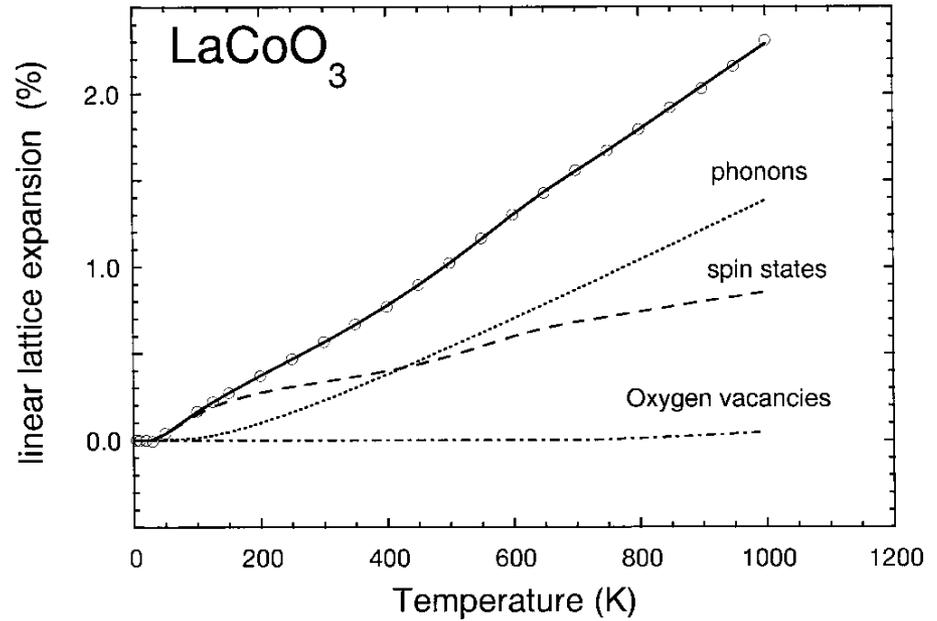
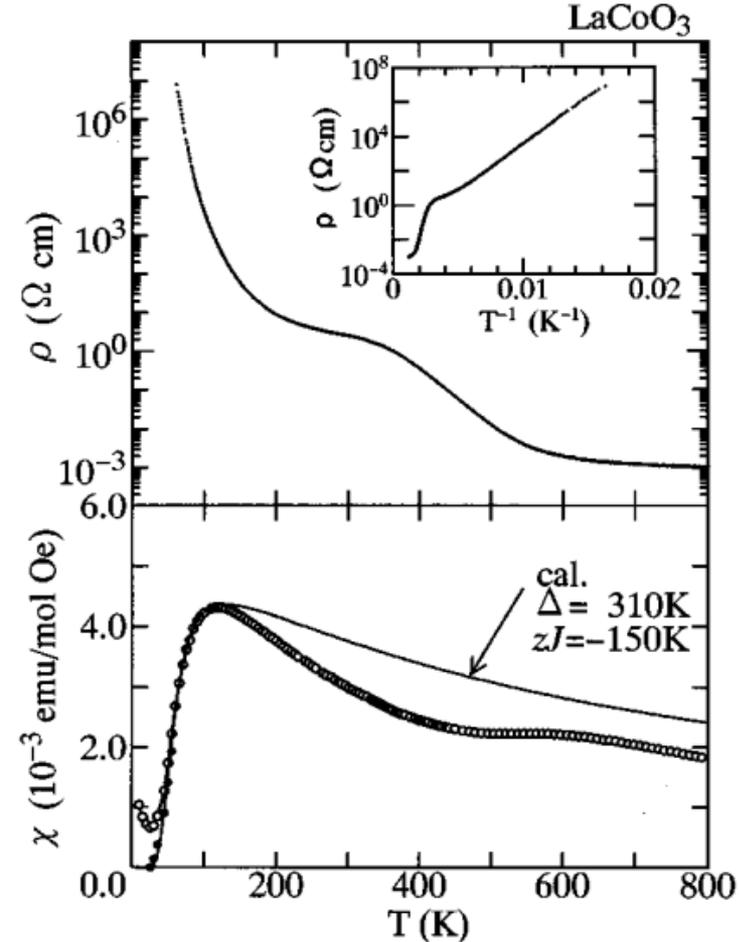
КТР перовскитов 3d-металлов

<i>Перовскит</i>	<i>КТР, ppmK⁻¹</i>	
LaMnO₃	10.7	
La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃	11.8	
LaFeO₃	9.5	
La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃	14.6	
LaCoO₃	21	
La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃	18	
LaNiO₃	13.2	

Спиновое состояние катионов Co^{3+}



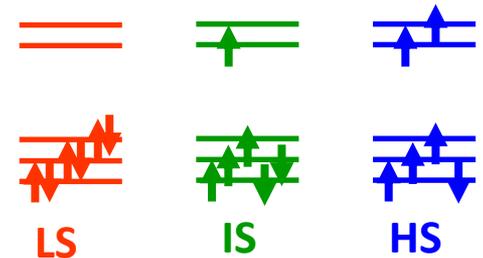
LaCoO₃



Radaelli et al. PRB 66 094408 (2002)

Магнитные свойства объясняются переходами LS-HS для Co³⁺.

Возможно спиновое упорядочение.



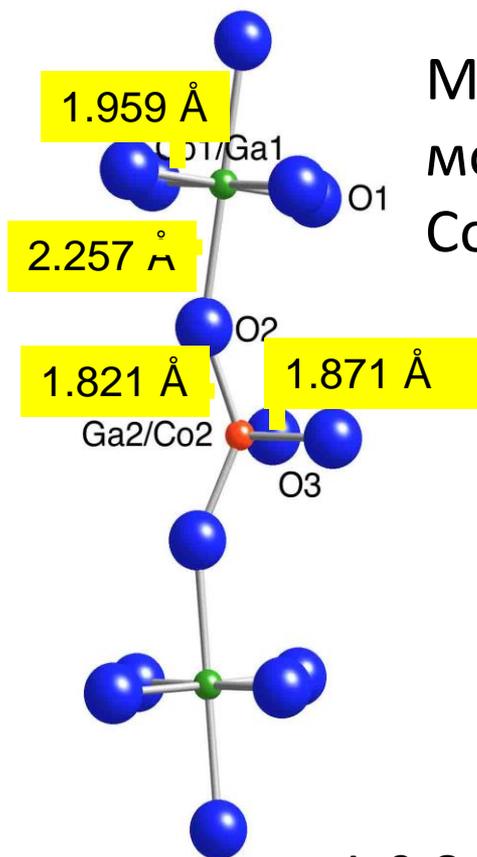
Racah and Goodenough, Phys. Rev. 155, 932 (1967)

Yamaguchi et al., Phys. Rev B 53, R2926 (1996)

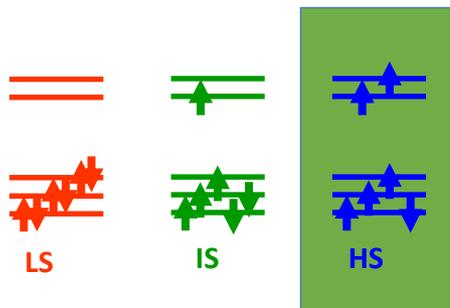
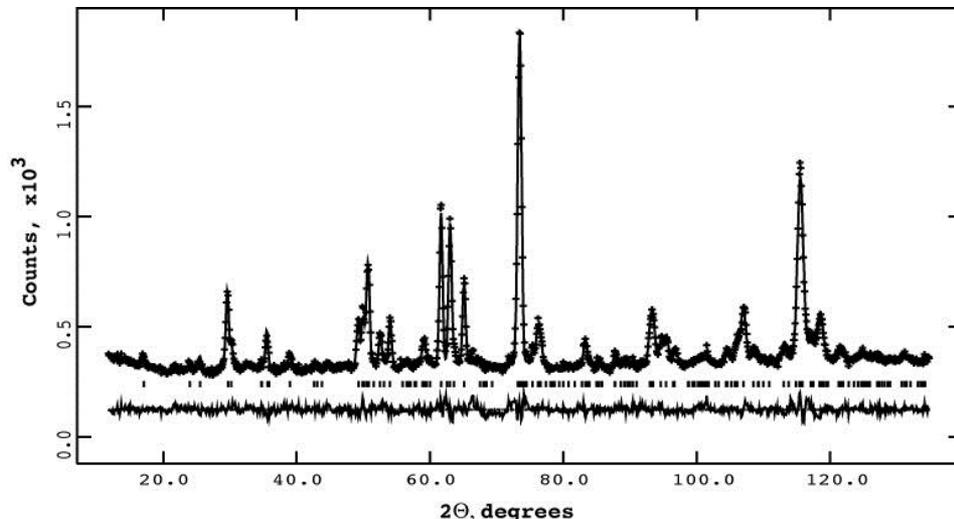
Решение #1: Нужен оксид с Co^{3+} в HS состоянии

Кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{Co}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_5$ at 2K

AFM с $T_N=423\text{K}$



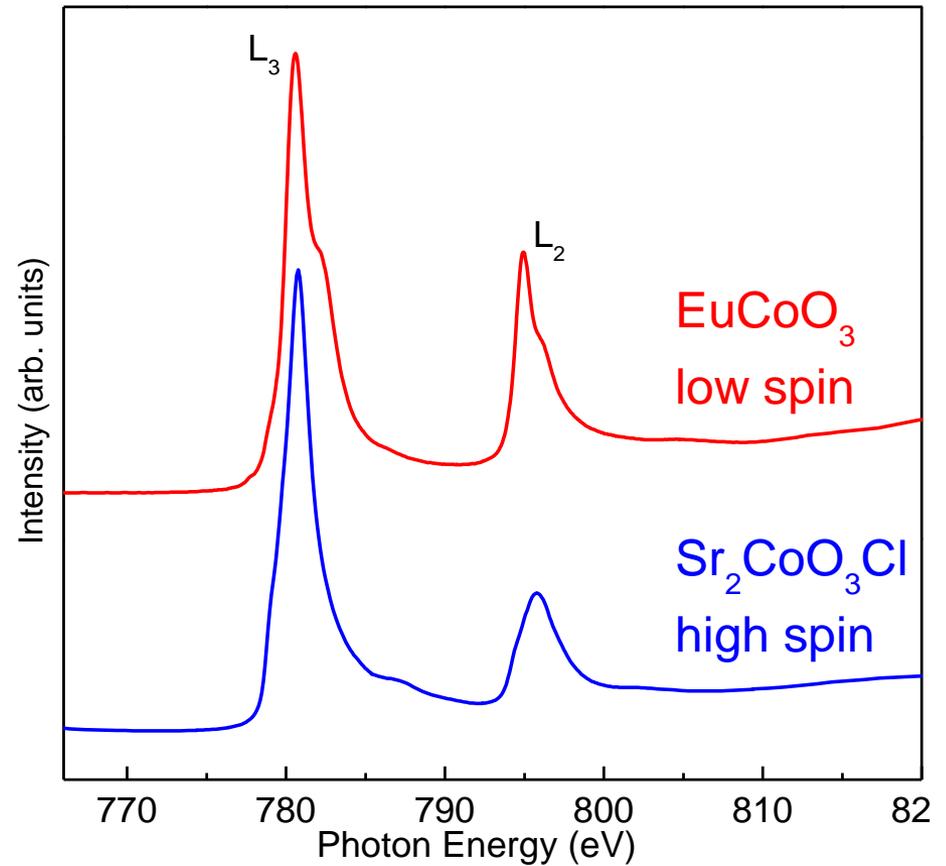
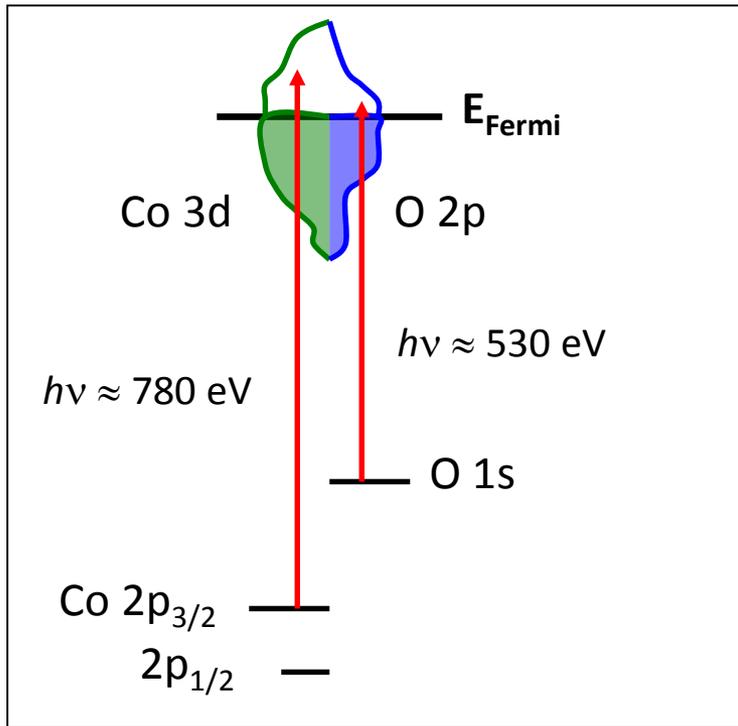
Магнитный момент
 $\text{Co}^{3+}(\text{окт}) 3.82 \mu_B$



HS Co^{3+} и в октаэдре и в тетраэдре?

LaCoO_3 , LS Co^{3+} $d(\text{Co-O})=1.925\text{Å}$ (5K)
 (P. G. Radaelli et al. PRB **66**, 094408 (2002))

XAS: Co $L_{2,3}$ and O K edge

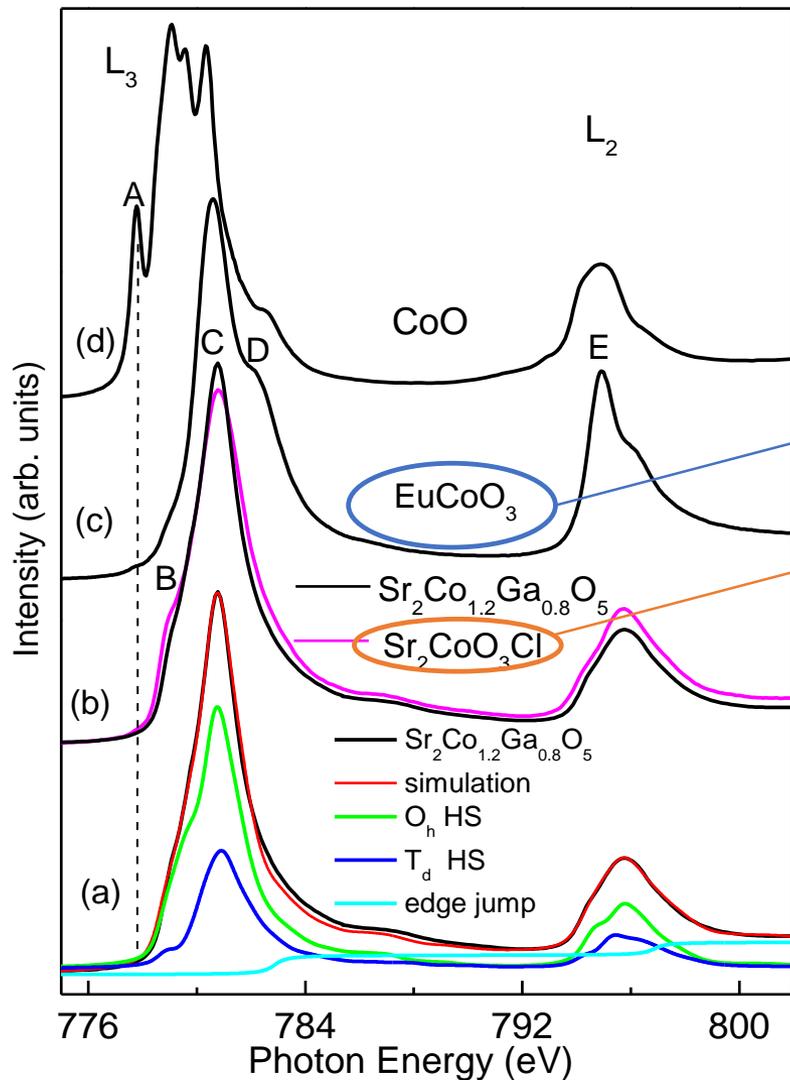


Sensitive to:

- Oxidation state
- Spin state
- Local coordination

XAS study

Co $L_{2,3}$ edge of $\text{Sr}_2\text{Co}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_5$



HS ground state is highly unusual for octahedrally coordinated Co^{3+} .

LS

HS

TEC (298-623K):

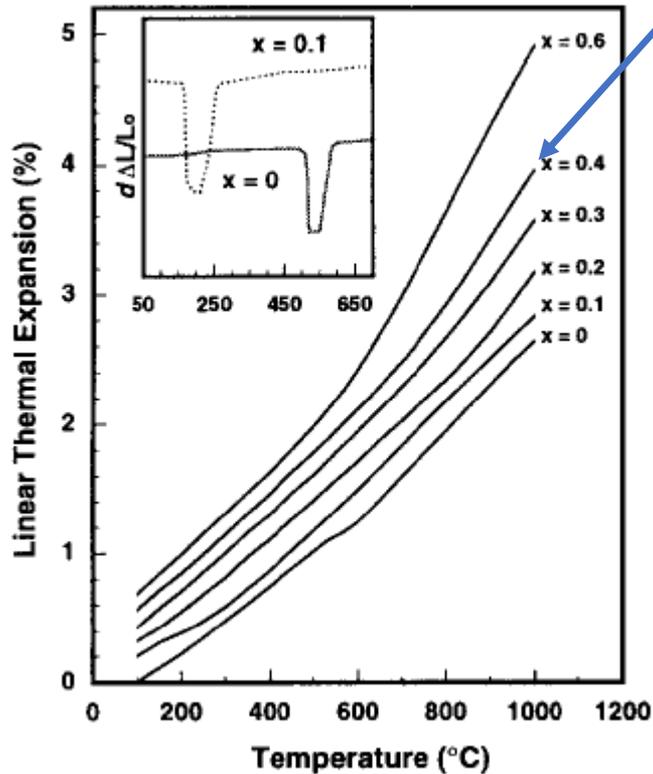
$\text{Sr}_2\text{Co}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_5$ 13.1 ppm K^{-1}

LaCoO_3 24.6 ppm K^{-1}

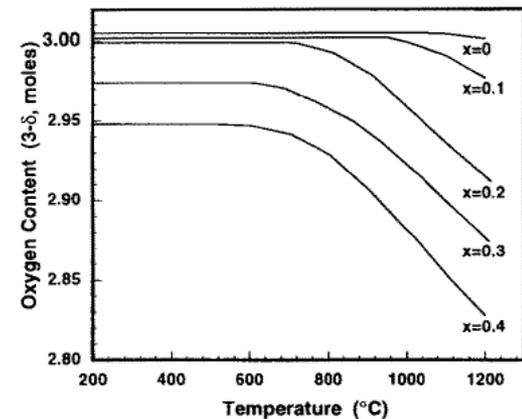
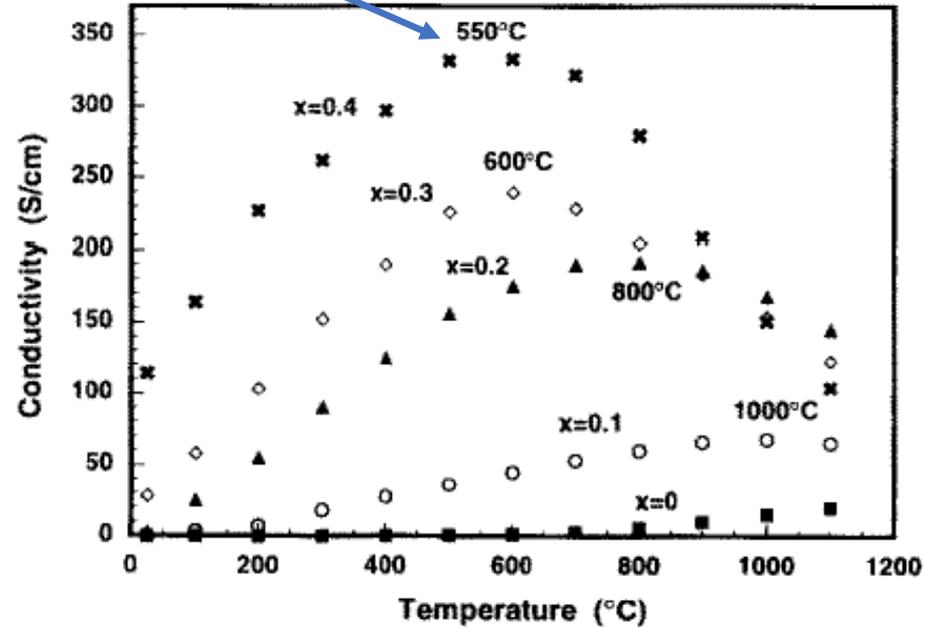
Решение #2: Частичное замещение Co^{3+} на другие катионы



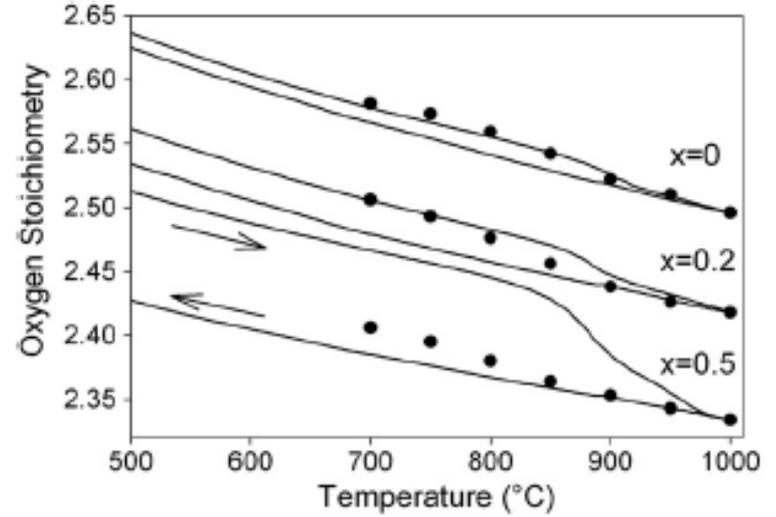
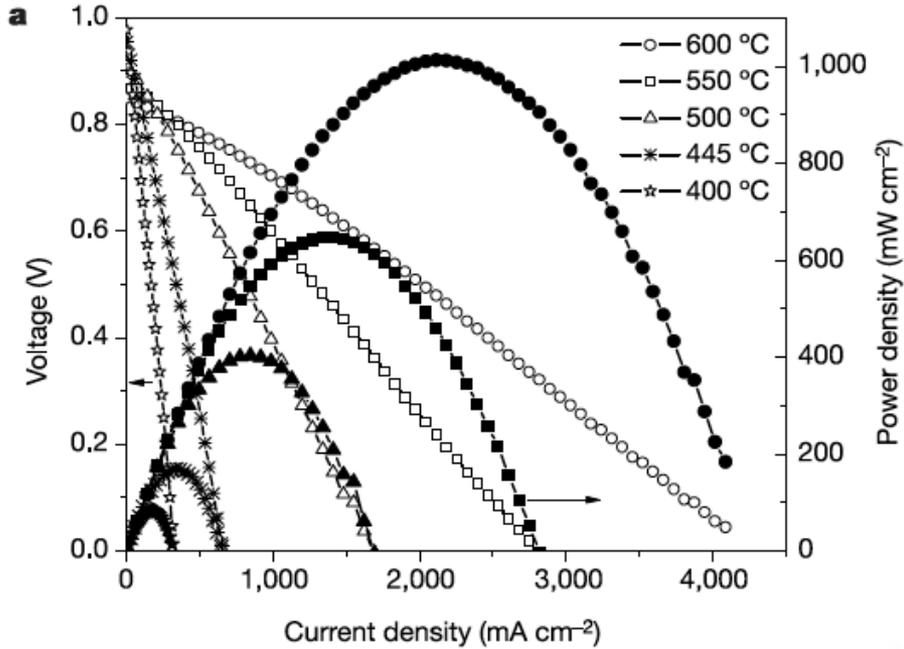
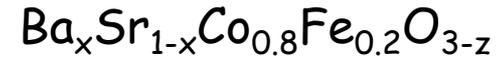
“Оптимальный” состав: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ (LSCF6428)



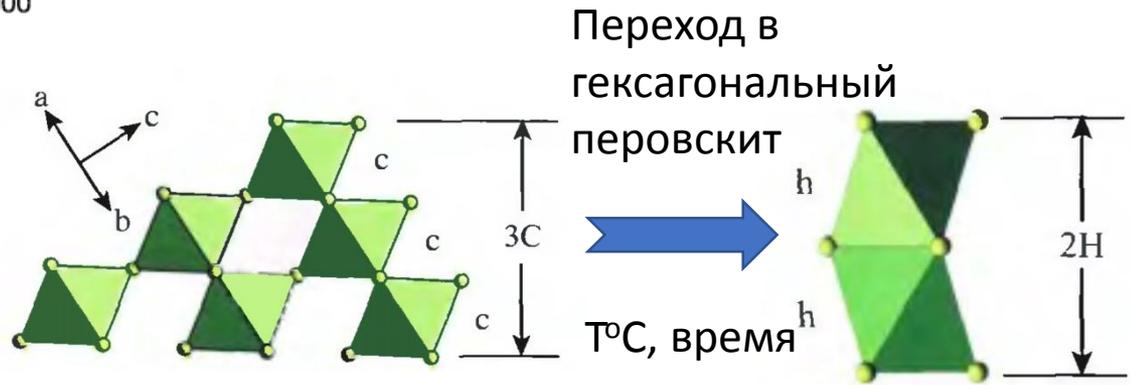
KTP 15.3 ppm K^{-1}



Решение #2: Частичное замещение Co^{3+} на другие катионы



10-20 мкм $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ /
20 мкм GDC/700 мкм Ni-GDC



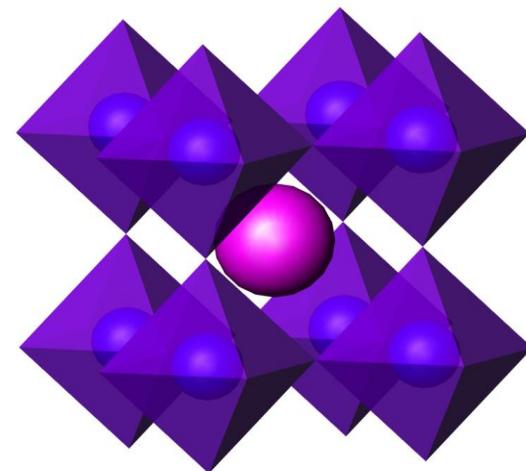
Z. Shao, S. Haile, Nature 431 (2004) 170-173

Деградация в присутствии CO_2

Кандидаты на роль катодного материала в среднетемпературном ТОТЭ

Кислород-дефицитные перовскиты $(La, M)BO_{3-y}$, где M – РЗЭ и/или ЦЗМ катионы, В - d-металл:

26 Fe Iron 55.845	2 8 14 2	27 Co Cobalt 58.933195	2 8 15 2	28 Ni Nickel 58.6934	2 8 16 2	29 Cu Copper 63.546	2 8 18 1
-----------------------------------	-------------------	--	-------------------	--------------------------------------	-------------------	-------------------------------------	-------------------



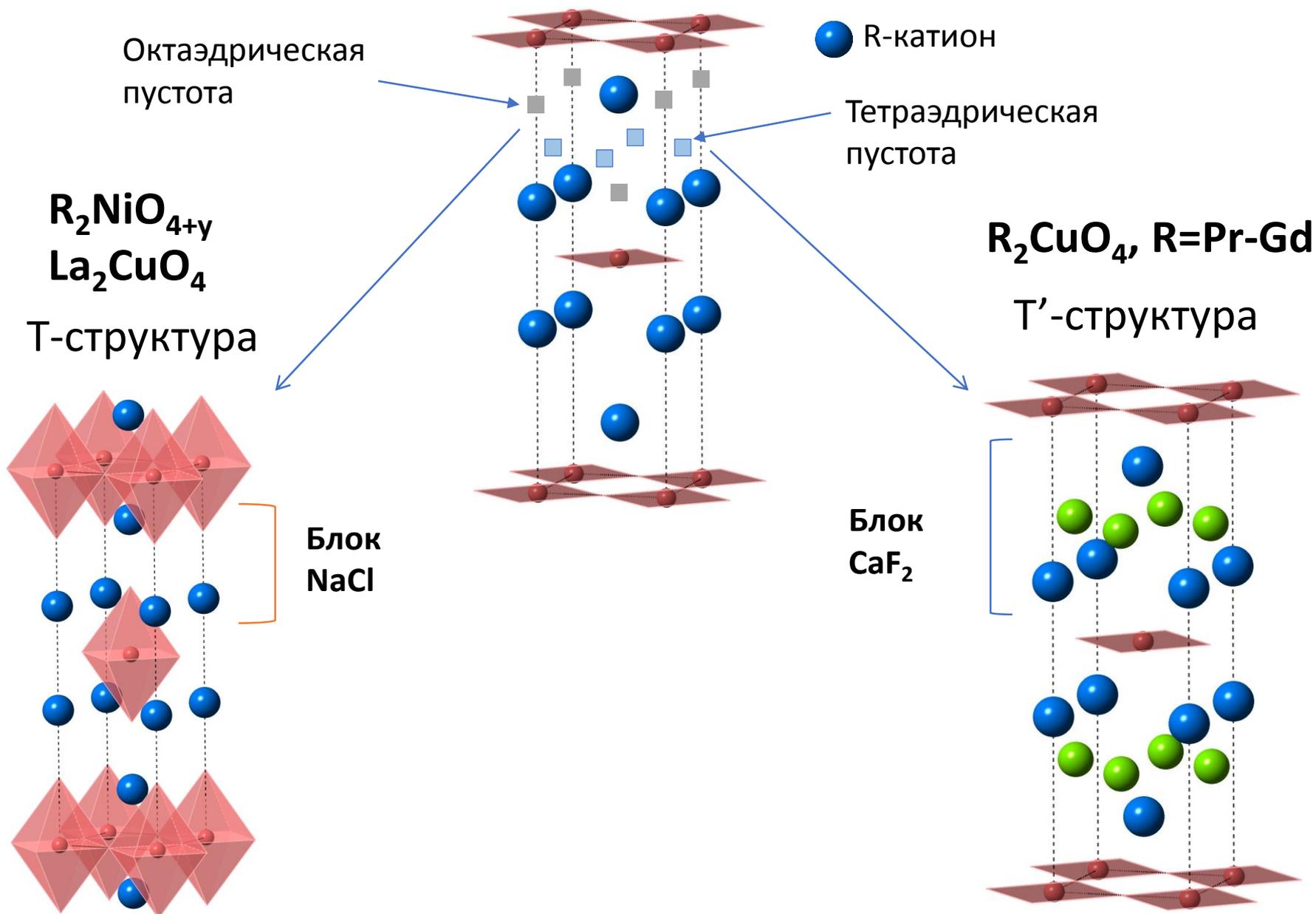
Структура перовскита
 ABO_3

Устойчивость перовскитов $LaBO_{3-y}$
падает

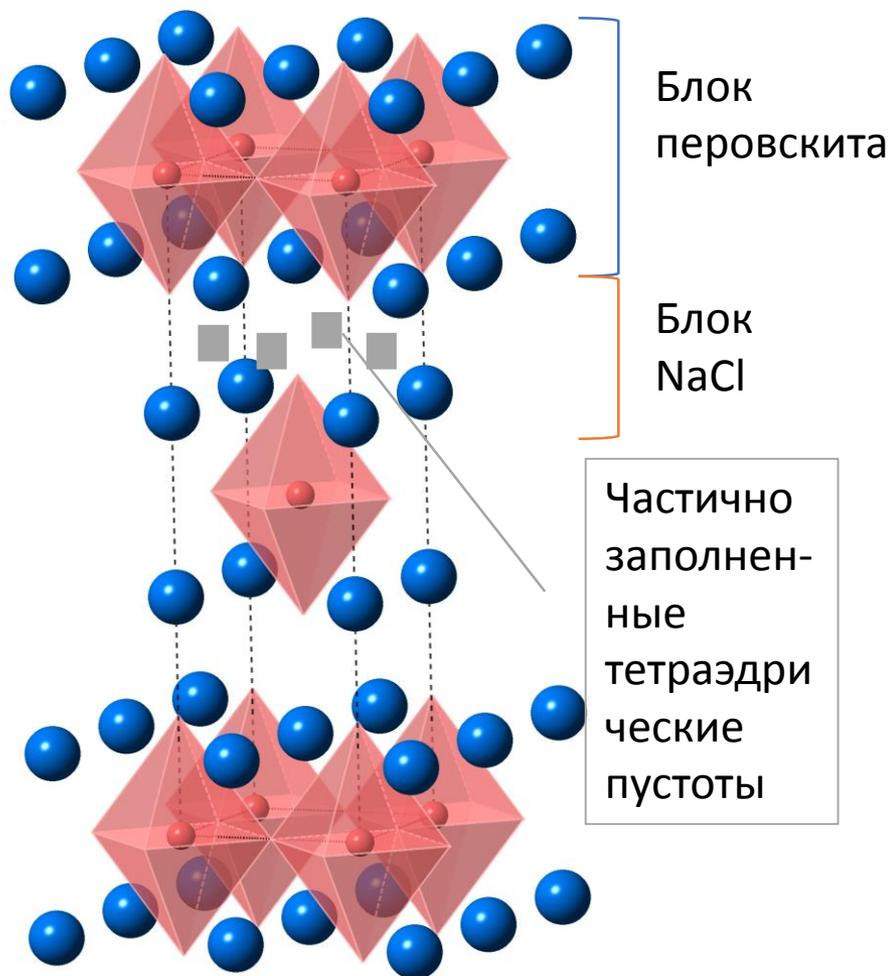
Для оксидов с $B=Ni$ и Cu :

Снизить степень окисления В-катиона до +2 можно внедрением блока LaO^+ : $La_2B^{2+}O_4$ ($LaO^+ + LaBO_3$)

Структура оксидов R_2VO_4 , $R=RE$, $V=Ni$ и Cu

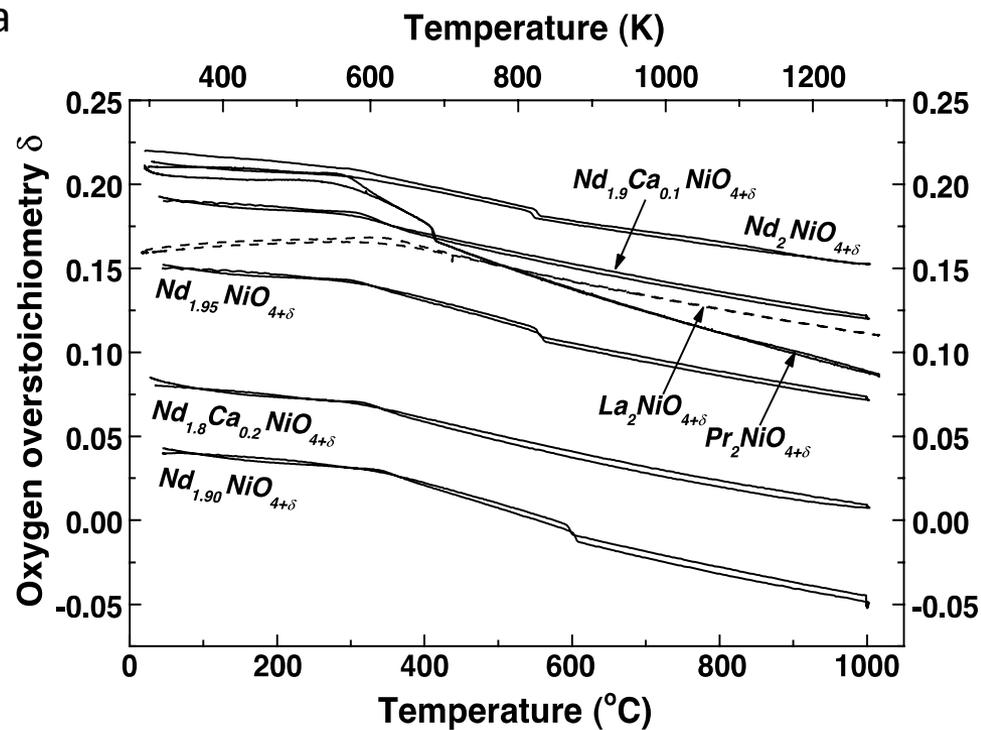


Никелаты $R_2NiO_{4+\gamma}$, La, Pr, Nd



T-структура

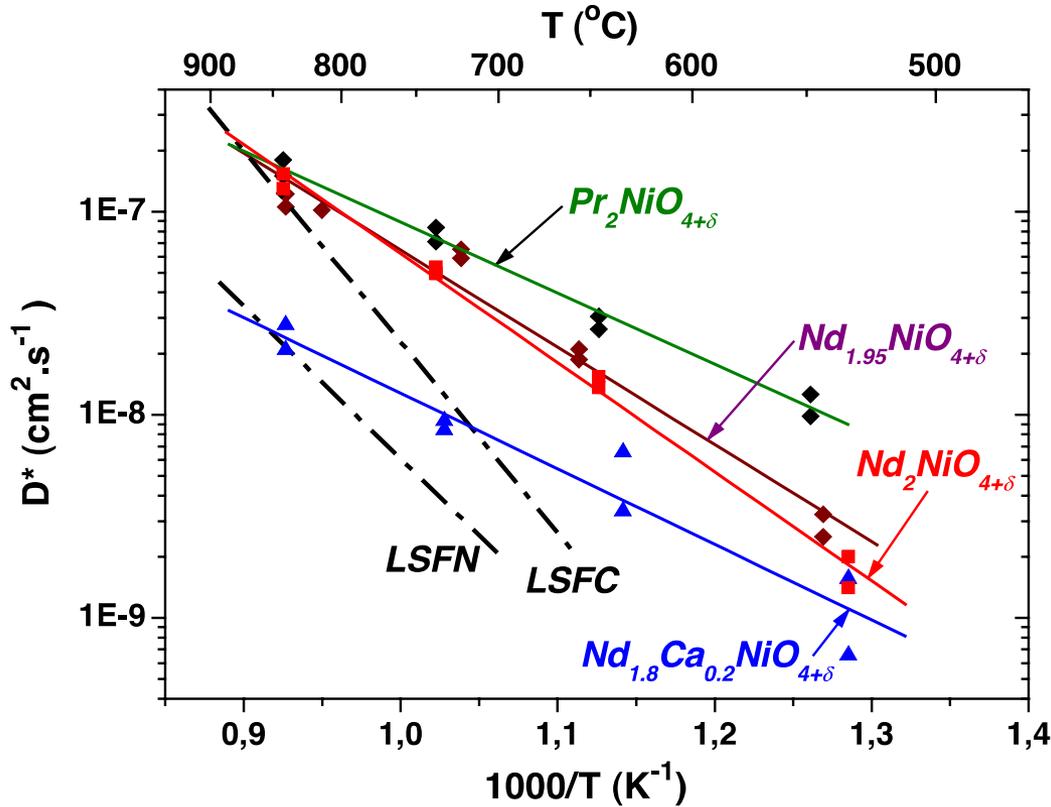
Кислородная сверхстехиометрия:



F. Mauvy et al. SSI 178 (2008) 1787

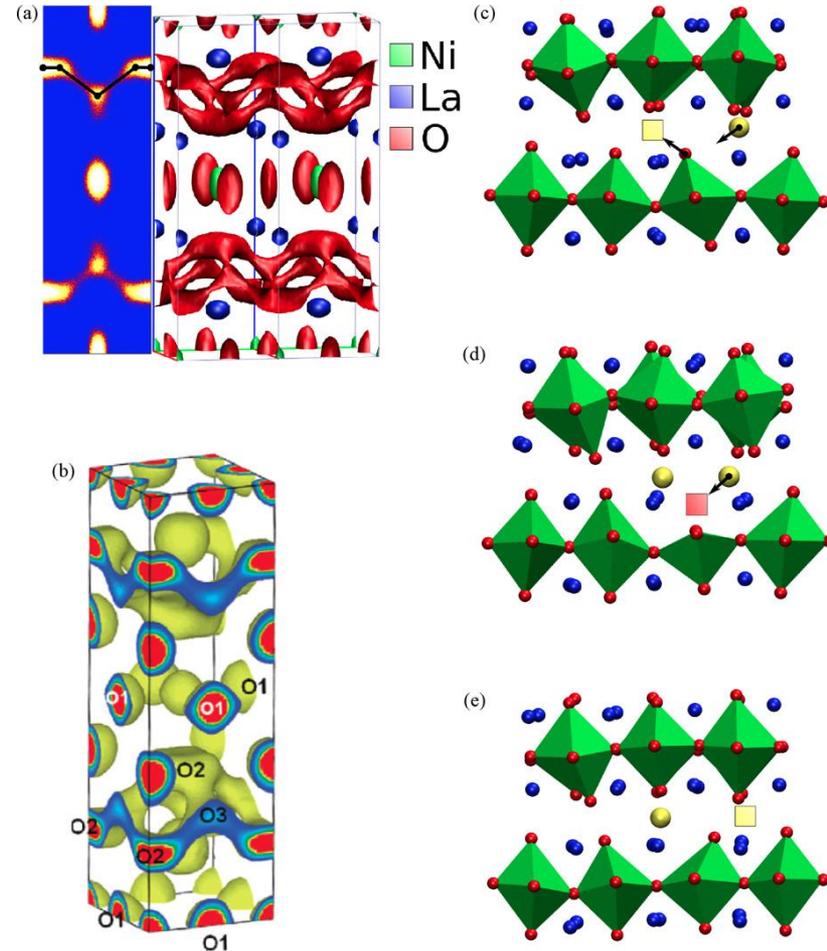
Никелаты R_2NiO_{4+y} , La, Pr, Nd

Коэффициент диффузии кислорода в R_2NiO_{4+y} :



E. Boehm et al. / Solid State Ionics 176 (2005) 2717

Механизм диффузии O в La_2NiO_{4+y} :



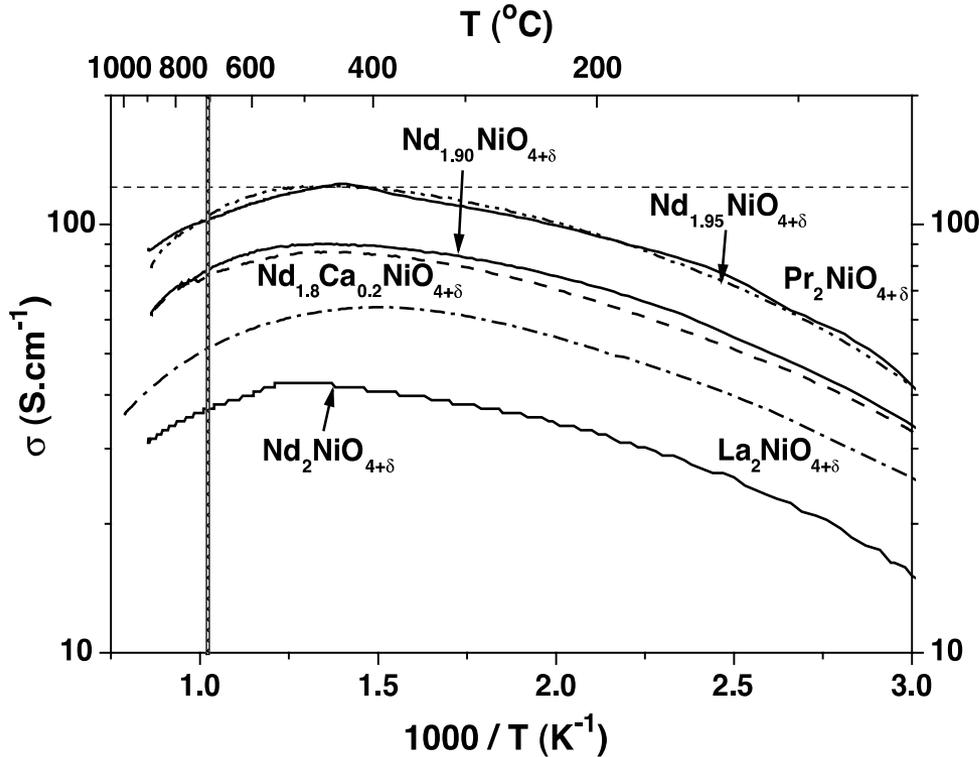
A. Chroneos et al. J. Mater. Chem., 20 (2010) 266;

N. Yashima et al. J. American Ceram. Soc., 132 (2010) 2385

Никелаты R_2NiO_{4+y} , La, Pr, Nd

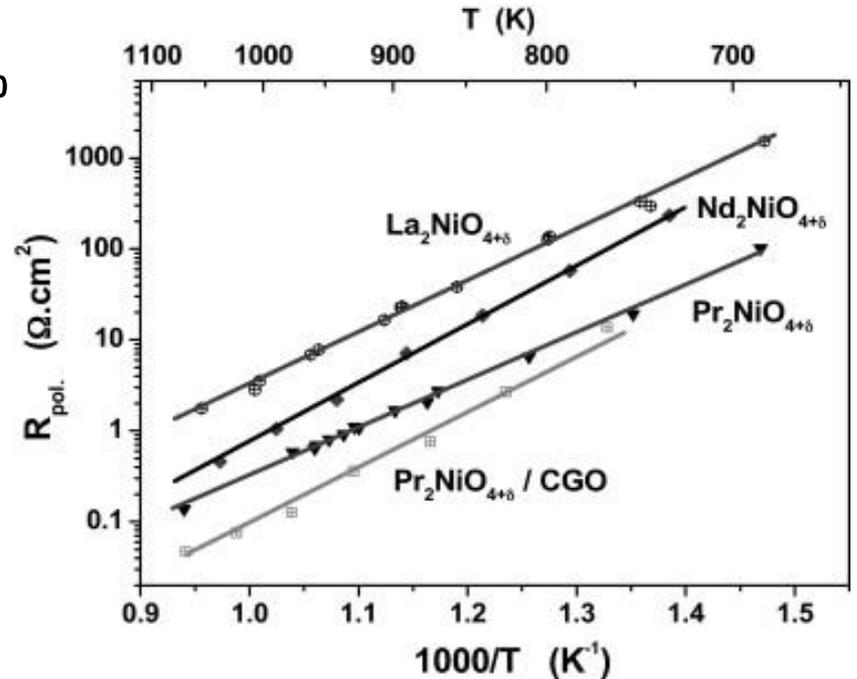
Общая электропроводность:

КТР: 12-14 ppm K⁻¹



Поляризационное сопротивление:

$R_2NiO_4/YSZ(YDC)/R_2NiO_4$



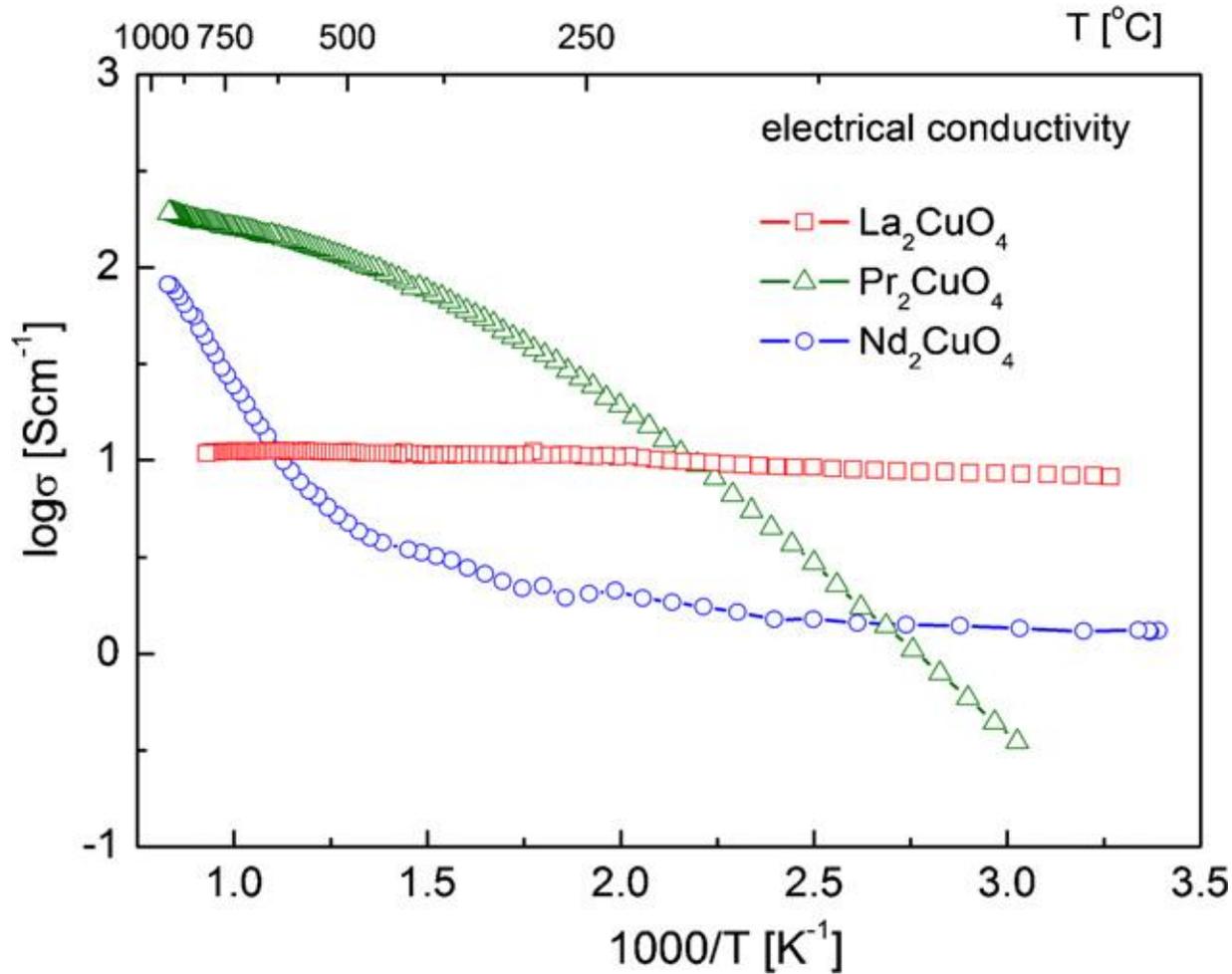
Лучшие характеристики: Pr_2NiO_4

C. Ferchaud et al. J. Power Sources, 196 (2011) 1872–1879

НО в кислороде при $>850^\circ C$: $Pr_4Ni_3O_{10} + Pr_6O_{11}$

Плюс взаимодействие с электролитами!

Купраты РЗЭ R_2CuO_4 , $R=La, Pr, Nd$

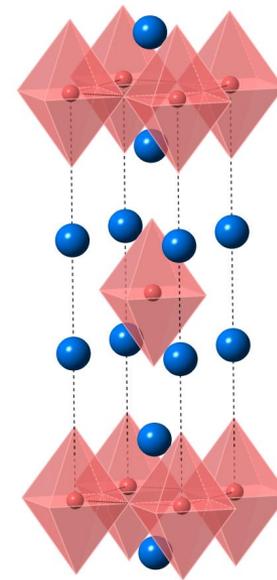


298-1173K:

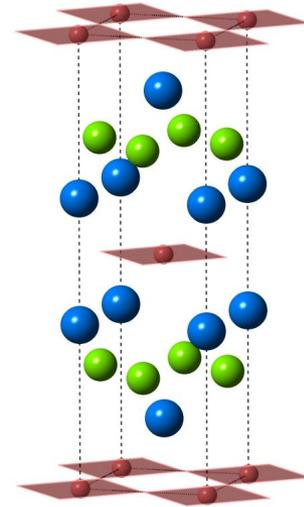
La_2CuO_4 10 S/cm

Pr_2CuO_4 0.1-110 S/cm

Nd_2CuO_4 0.1-25 S/cm



La_2CuO_4

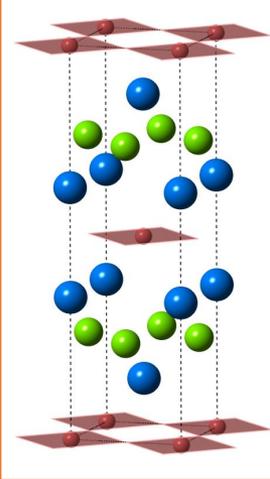


R_2CuO_4 , $R=Pr-Gd$

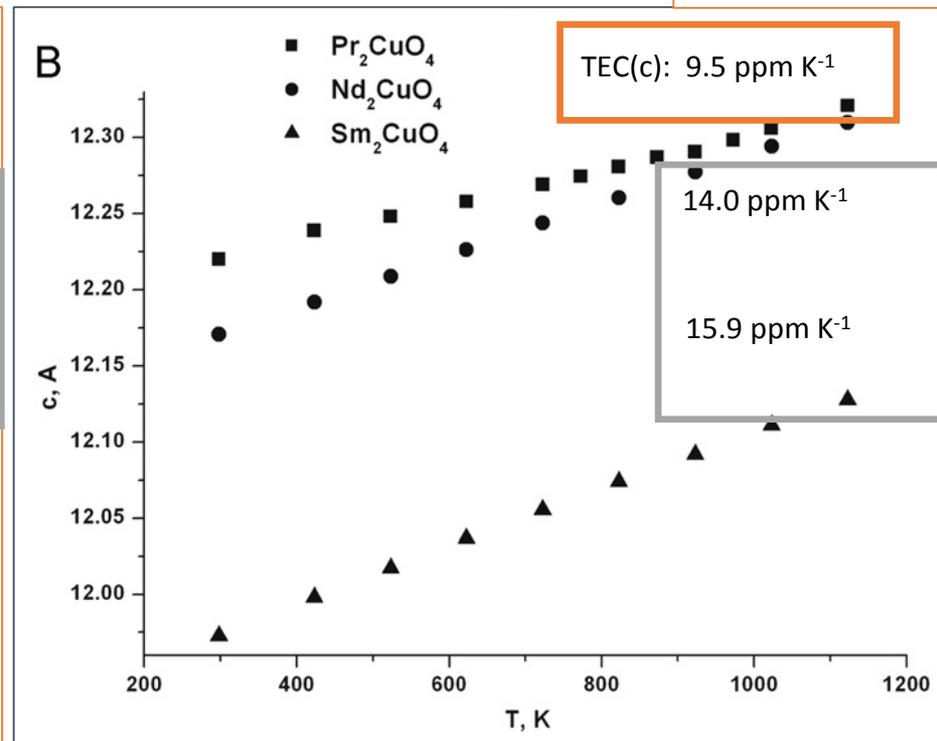
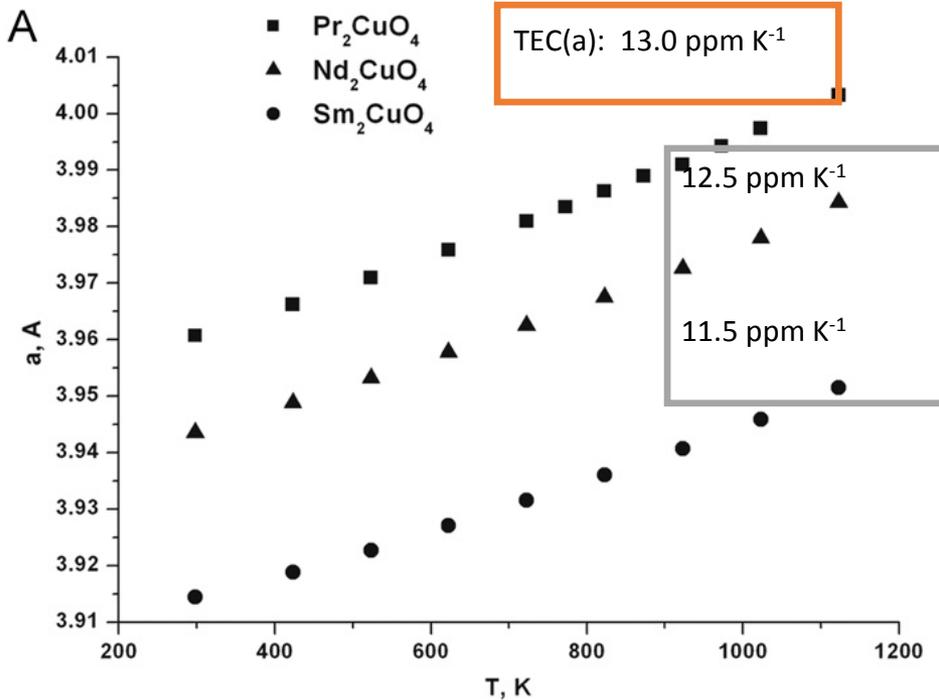
Термическое расширение R_2CuO_4

КТР (дилатометрия):

Pr_2CuO_4	11.8 ppm K^{-1}
Nd_2CuO_4	12.6 ppm K^{-1}
Sm_2CuO_4	12.6 ppm K^{-1}



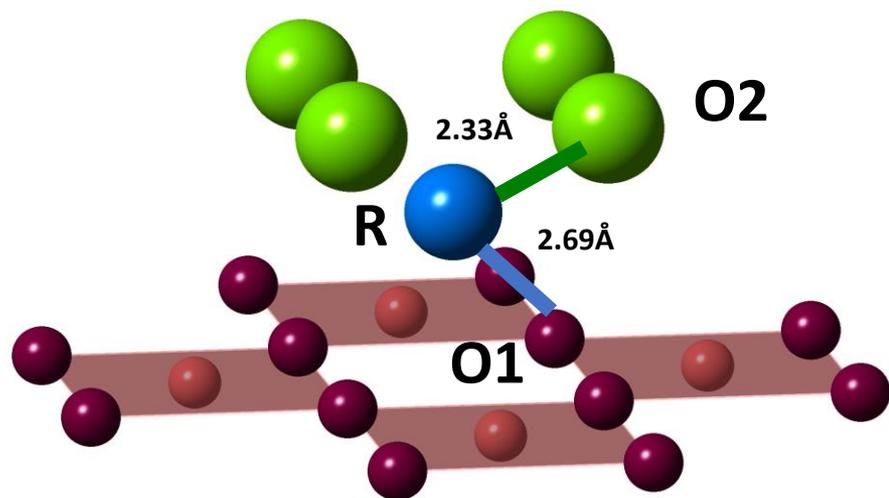
HT XRD study:



Сильно отличающаяся анизотропия КТР вдоль осей а- и с- для Pr_2CuO_4 и других купратов R_2CuO_4 !!!!

Аномальное термическое расширение Pr_2CuO_4

Фрагмент T'-структуры



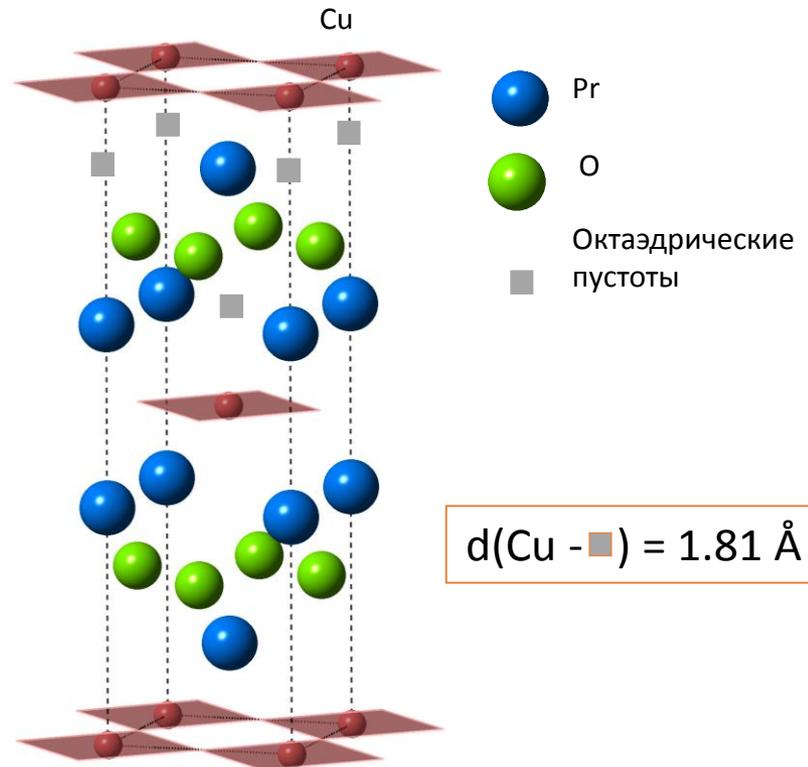
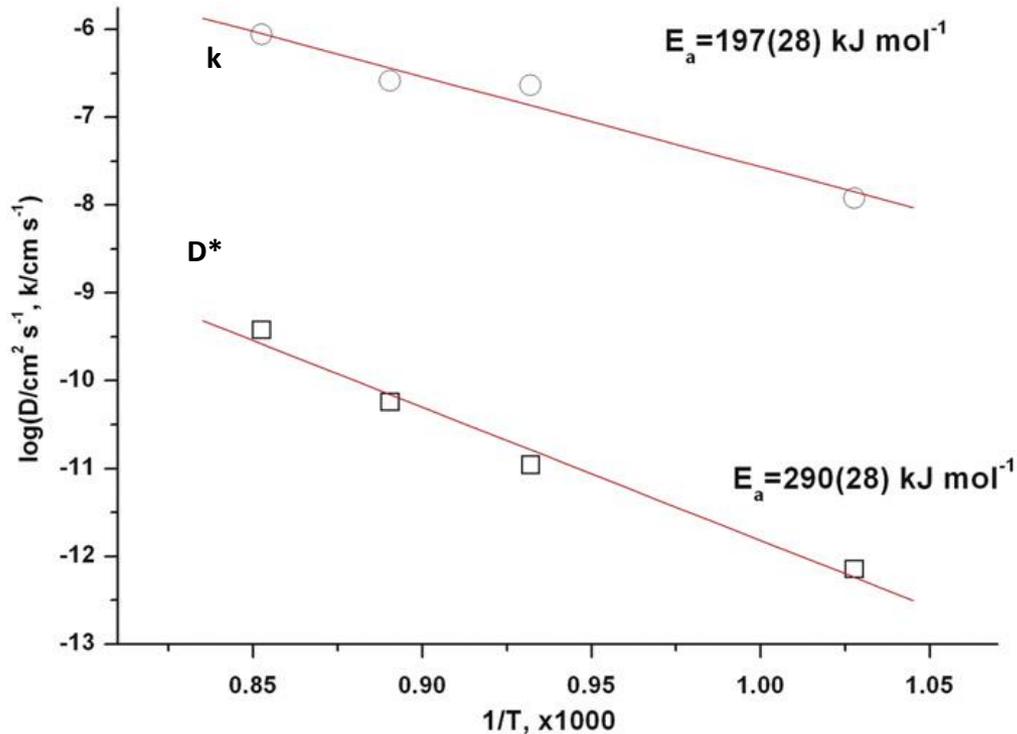
КТР (ppm K^{-1}) связей R-O :

	Pr_2CuO_4	Nd_2CuO_4	Sm_2CuO_4
(R-O1)	11.7	15.2	15.1
(R-O2)	11.9	10.7	11.1

В структуре присутствуют сильные связи между Pr и O1 из плоскости CuO_2 благодаря гибридизации орбиталей 4f Pr и 2p O

Диффузия кислорода в Pr_2CuO_4

D^* и k для Pr_2CuO_4



$D^*, \text{cm}^2/\text{s}$

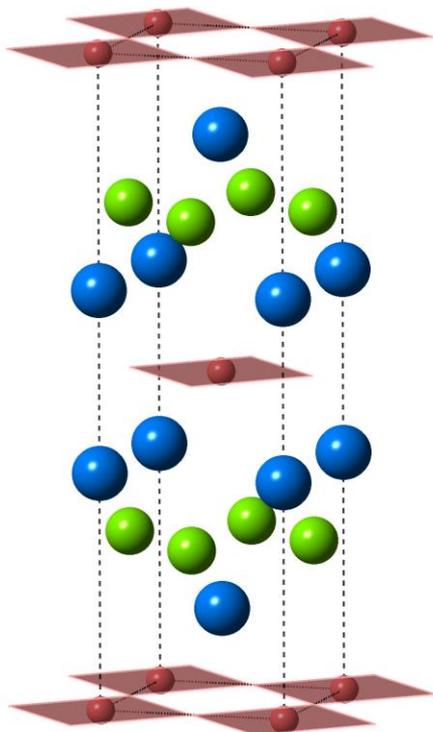
LSM	$10^{-14} - 10^{-15}$	(800°C)
Pr_2CuO_4	10^{-11}	(800°C)
La_2CuO_4	10^{-8}	(700°C)

Сжатый флюоритный блок Pr_2O_2 в T' -структуре – причина медленной диффузии O

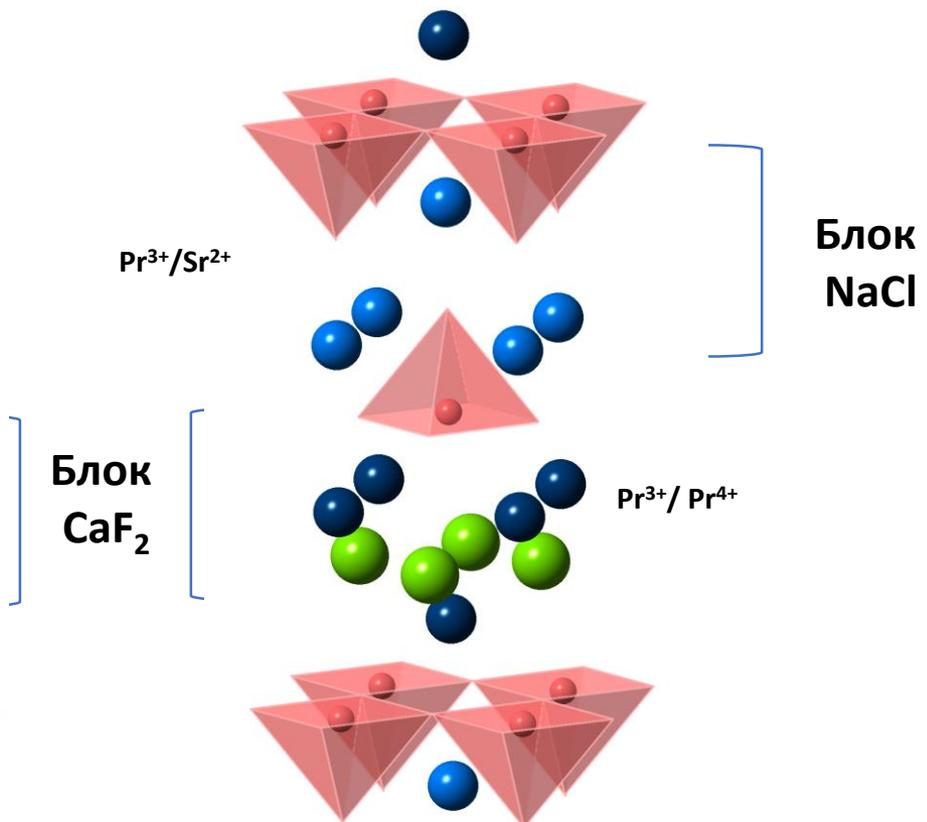
M.S. Kaluzhskikh et al. / JSSC 184 (2011) 698
 N.V. Lyskov et al. // IJHE 37 (2012) 18357

Кристаллические структуры $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$, $x=0.0, 0.4$ и 1.0

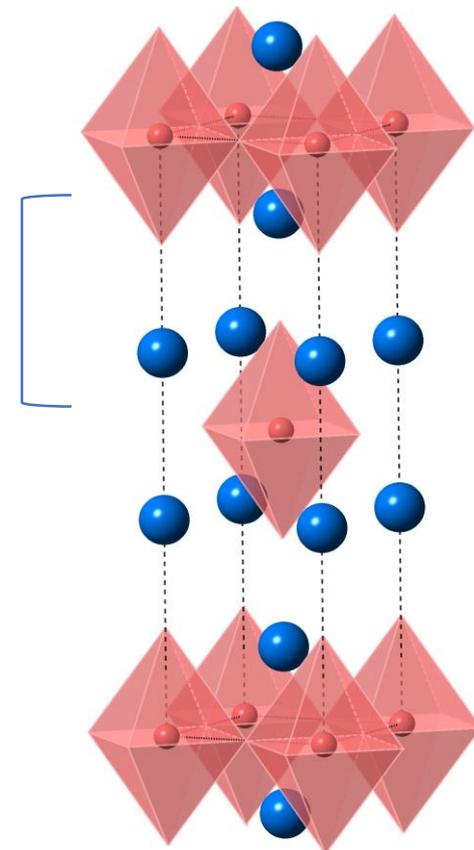
T'-структура



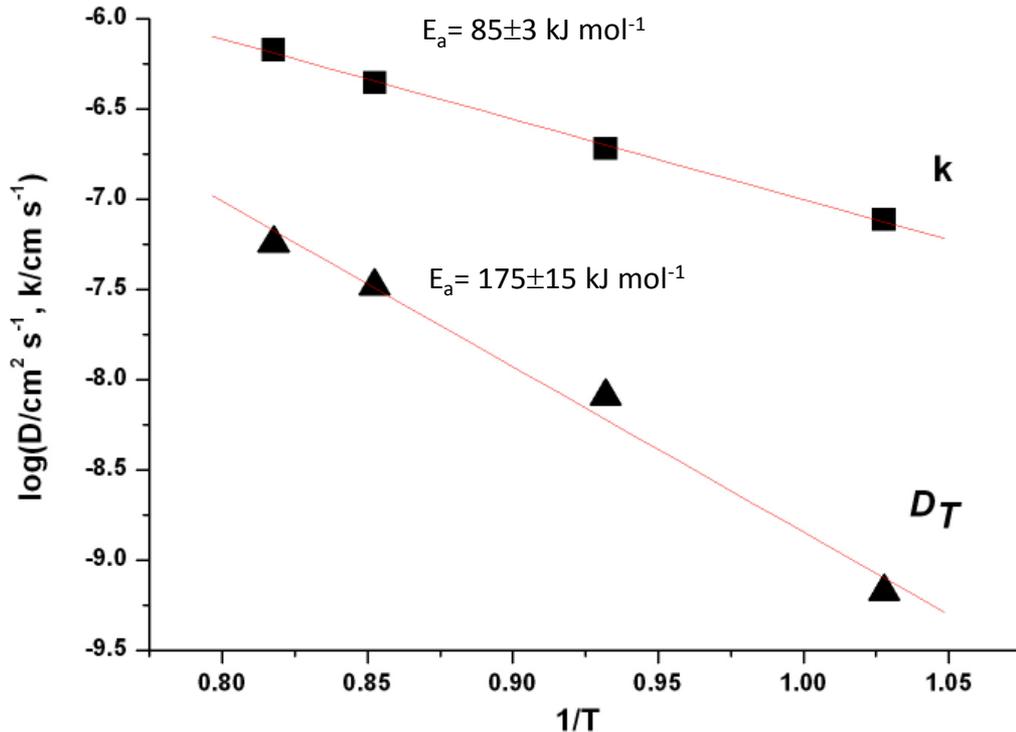
T*-структура



T-структура

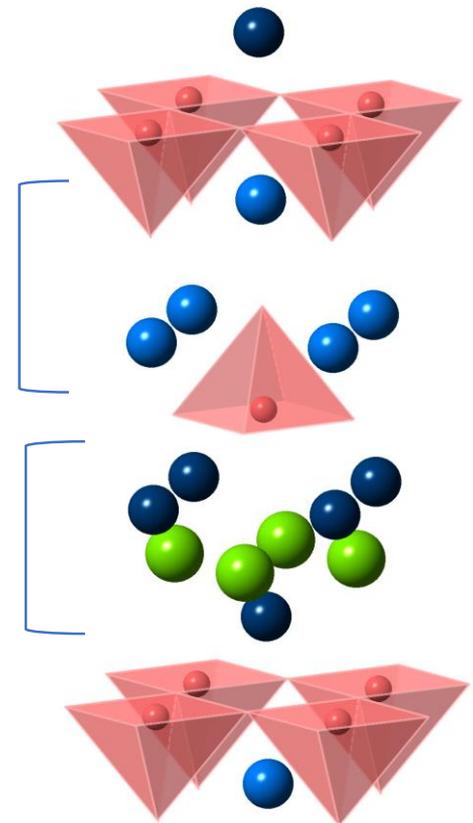


Диффузия кислорода в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3.98}$



Блок NaCl

Блок CaF₂



Блок NaCl



Блок NaCl + Блок CaF₂



Блок CaF₂

700°C:

D^* , cm²/sec

10^{-8}

$6,7 \cdot 10^{-10}$

$7,2 \cdot 10^{-13}$