

Уральское отделение Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии

На правах рукописи

Хрустов Антон Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ КЕРМЕТА $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$ И КОМПОЗИТНОГО
ЭФФЕКТА В ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТОВ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург — 2022

Работа выполнена в лаборатории твердооксидных топливных элементов ФГБУН
Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук

Научный руководитель:

Ананьев Максим Васильевич

Доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Пийр Ирина Вадимовна, доктор
химических наук, Институт химии ФИЦ
Коми научного центра Уральского
отделения Российской академии наук,
главный научный сотрудник лаборатории
керамического материаловедения

Марков Алексей Александрович,
кандидат химических наук, ФГБУН
Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук,
старший научный сотрудник лаборатории
оксидных систем

Ведущая организация

ФГБУН Институт проблем химической
физики РАН, г. Черноголовка

Защита состоится «25» мая 2022 года в 15:30 часов на заседании
диссертационного совета Д 24.1.045.01 в Институте высокотемпературной
электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения РАН и
на сайте http://www.ihte.uran.ru/?page_id=17355. Подписанные и заверенные
гербовой печатью с датой подписания отзывы на автореферат просим высылать
по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН,
ученому секретарю диссертационного совета Н. П. Кулик
(E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru).

Автореферат диссертации разослан « ____ » апреля 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Кандидат химических наук



Кулик Н. П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы. Водородная энергетика является одним из приоритетных направлений научно-технологического развития в России. В октябре 2020 г. распоряжением правительства Российской Федерации утверждена дорожная карта по развитию водородной энергетике до 2024 года. План мероприятий направлен на использование водорода в качестве экологически чистого универсального энергоносителя и на вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту. Электрохимические устройства рассматриваются как перспективная технология для производства водорода, а также как прямая альтернатива двигателям внутреннего сгорания наряду с газовыми турбинами для получения электрической энергии из водорода в широком спектре применений. Сфера применения электрохимических устройств весьма разнообразна: мобильные и стационарные приложения в робототехнике, беспилотные летающие аппараты, электротранспорт, автономные хозяйства и др. Преимуществом твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является возможность работы на углеводородном топливе (природный газ, продукты переработки твердых бытовых отходов, биогаз и др.), в том числе на водороде низкой очистки от CO.

ТОТЭ работают при высоких температурах (до 900 °C), что обуславливает высокую эффективность электродов и возможность прямой конверсии углеводородов. Высокая рабочая температура необходима для достижения приемлемой ионной проводимости твердых электролитов и дает возможность использования никеля в качестве катализатора на аноде вместо благородных металлов. Вместе с тем, высокая рабочая температура является причиной заметной деградации свойств функциональных материалов. Деградация электропроводности Ni-керамических электродов во время длительной эксплуатации является препятствием на пути коммерциализации ТОТЭ в народном хозяйстве. Это обуславливает актуальность исследований, связанных с изучением природы деградационных явлений и моделированием свойств функциональных материалов для твердооксидных электрохимических устройств.

Одним из направлений по созданию новых электрохимических материалов является использование композитов, в том числе и в качестве электролитов. Использование композитов дает возможность влиять на свойства не только путем изменения химического состава, но и путем изменения микроструктуры. Для целенаправленного влияния на свойства композитных материалов необходимо разрабатывать методики моделирования их микроструктуры и свойств.

Цель работы: выявление природы деградационных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с использованием методик моделирования микроструктуры и эффективной электрической проводимости. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Разработана методика определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа изображений микрофотографий растровой электронной микроскопии (РЭМ).
2. Разработана методика трехмерного моделирования микроструктуры электрохимических материалов.
3. Произведено количественное описание параметров микроструктуры (доли фаз, пористости, функций распределения размеров частиц и пор, среднего размера частиц), трехмерное моделирование микроструктуры и расчет проводимости методом конечных элементов моделей образцов-свидетелей керметов Ni-YSZ после 300, 1000, 3000 часов деградации в водородной атмосфере в диапазоне температур (700, 750 и 800 °C) и содержания воды (3, 45 и 80 об. %), а также композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с мольным содержанием $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ $x = 5, 10, 15, 30\%$.
4. Получены взаимосвязи между параметрами микроструктуры и рассчитанными и измеренными значениями электросопротивления керметов Ni-YSZ.
5. Изучены зависимости кислород-ионной проводимости, скорости межфазного обмена кислорода, коэффициентов диффузии кислорода в композитах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ при $T = 800\text{--}950$ °C и $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ ат.

6. Выполнен локальный фазовый анализ композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ методом дифракции обратно рассеянных электронов.

7. Предложены модели для описания деградационных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Научная новизна:

1. Предложен подход, позволяющий создать трехмерную модель микроструктуры, которая дает возможность связать параметры микроструктуры, определяемые из анализа изображений РЭМ, с электропроводностью. Апробация проведена на двух объектах: керметах Ni-YSZ и композитах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

2. На основе экспериментальных данных по электропроводности и количественного описания параметров микроструктуры керметов Ni-YSZ (содержания никеля, пористости, распределения размеров частиц, среднего размера частиц), выдержанных в течение 300, 1000 и 3000 часов в водороде, обнаружена прямая взаимосвязь между экспериментально измеренным относительным электрическим сопротивлением керметов Ni-YSZ и связностью фазы Ni для всех исследованных условий ($T = 700, 750$ и 800 °C, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3, 45$ и 80 об. %).

3. Выявлено два процесса, обуславливающие природу деградационных явлений в керметах Ni-YSZ в данных условиях: улетучивание Ni (испарение, возгонка, переконденсация) через газовую фазу и огрубление микроструктуры Ni (поверхностная диффузия, переконденсация, диффузионное распространение фазы), приводящие к образованию и разрыву перешейков между зернами фазы Ni.

1. Выявлено, что отличие в механизме обмена кислорода в индивидуальных оксидах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ обусловлено различием дефектной структуры внешнего слоя: в оксиде $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ поверхность терминирована La-O, инкорпорирование кислорода является скоростьопределяющей стадией обмена; в

оксиде $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ поверхность терминирована Mo-O, стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода конкурируют.

2. Показано наличие не менее двух маршрутов диффузии кислорода в композитах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: в объеме и в межфазном слое между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ при $T = 800\text{--}950$ °C и $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ ат.

3. Обнаружен композитный эффект в зависимости скорости межфазного обмена кислорода в условиях $T = 800\text{--}950$ °C и $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ ат, который связан с высокой скоростью обмена кислорода газовой фазы на границе между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в композите $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

4. Выявлено, что композитный эффект в зависимости кислородной проводимости от содержания фазы $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ связан с коэффициентом диффузии в межфазном слое между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

5. С помощью методов трехмерного моделирования и конечных элементов проведена оценка электрической проводимости межфазного слоя между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, обуславливающего композитный эффект.

6. Показано отсутствие стабилизации β -формы оксида $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ниже температуры суперионного фазового перехода в композите $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

7. Доказано существование дополнительной высокопроводящей фазы $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в межфазном слое между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ композита, обуславливающей композитный эффект.

Теоретическая значимость: Линейная взаимосвязь, обнаруженная между долей связанного кластера и относительным электрическим сопротивлением, может быть использована для создания прогностических моделей деградации керметов Ni-YSZ, а также для разработки способов влияния на микроструктуру, приводящих к снижению деградации.

Практическая значимость:

1. Разработанная методика определения параметров микроструктуры композитных материалов позволяет проводить количественные исследования микроструктуры функциональных электрохимических материалов с целью оптимизации их параметров и увеличения эффективности работы твердооксидных электрохимических устройств.
2. Разработанная методика трехмерного моделирования микроструктуры позволяет проводить количественную оценку трехмерных параметров микроструктуры, таких как доля связанного кластера, протяженность двух- и трехфазных границ, с целью поиска новых корреляций с электрохимическими характеристиками твердооксидных электрохимических ячеек для повышения их производительности.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методики *а)* определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа микрофотографий РЭМ; *б)* трехмерного моделирования микроструктуры многофазных пористых материалов.
2. Параметры микроструктуры (доля фаз, пористость, функции распределения размеров частиц и пор, средний размер частиц) для *а)* образцов-свидетелей Ni-YSZ после 300, 1000, 3000 часов деградации в атмосфере водорода при температурах 700, 750 и 800 °С и содержании воды 3, 45 и 80 об. %; *б)* для композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с мольным содержанием $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ $x = 5, 10, 15, 30$ %.
3. Трехмерные модели микроструктуры кермета Ni-YSZ и композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.
4. Прямая взаимосвязь между относительным электрическим сопротивлением и связностью микроструктуры, значения доли связанного кластера для микроструктуры керметов Ni-YSZ.
5. Значения кислород-ионной проводимости, скорости межфазного обмена кислорода, коэффициентов диффузии кислорода, скорости диссоциативной

адсорбции и инкорпорирования кислорода для композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в условиях $T = 800\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ ат.

6. Рассчитанные значения эффективной электрической проводимости для трехмерных моделей кермета Ni-YSZ и композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

7. Структура и электропроводность обнаруженной дополнительной фазы в межфазном слое между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

8. Представления о механизме обмена оксидов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с кислородом газовой фазы и состав их приповерхностного слоя.

9. Представления о природе деградиционных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Методы исследования. Для достижения цели работы и выполнения поставленных задач был использован комплекс современных вычислительных и физико-химических методик, включая такие аналитические и физико-химические методы, как: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ для определения однофазности полученных материалов и расчета параметров их кристаллической структуры; растровая электронная микроскопия для исследования микроструктуры керамических материалов; энергодисперсионный микроанализ и дифракция обратно рассеянных электронов – для установления элементного и фазового состава керамических образцов; метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения элементного состава и зарядовых чисел ионов на поверхности изучаемых оксидов; метод рентгенофлуоресцентного анализа для контроля содержания никеля в керметах Ni-YSZ; а также методы исследования массо- и электропереноса в оксидах, такие как: метод изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и метод спектроскопии электрохимического импеданса. Определение параметров микроструктуры и построение трехмерных моделей было проведено при помощи оригинальных методик, разработанных в рамках данной диссертационной работы.

Личный вклад соискателя. Разработка методики и определение параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа микрофотографий; разработка методики и проведение трехмерного моделирования микроструктур композитных материалов, проведение вычислительных экспериментов методом конечных элементов, планирование экспериментов, обработка и анализ экспериментальных данных. Постановка цели, задач, выбор объектов исследования, интерпретация, обобщение и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем, д. х. н, М. В. Ананьевым.

Образцы кермета Ni-YSZ для исследования предоставлены R. Steinberger-Wilckens (Forschungszentrum Julich). Экспериментальные данные по электропроводности предоставлены д.х.н. Д. И. Брониным и д.х.н. Д. А. Осинкиным, (ИВТЭ УрО РАН). Образцы индивидуальных оксидов и композита $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ а также экспериментальные данные по проводимости предоставлены д.х.н. И. Е. Анимицей и к.х.н. Н. А. Кочетовой (УрФУ).

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность результатов обеспечивается применением сертифицированного оборудования и программного обеспечения. Для расчета электрической проводимости методом конечных элементов применялся коммерческое программное обеспечение Comsol Multiphysics. Для определения принадлежности выборок одному закону распределения использован критерий Колмогорова-Смирнова. Для определения долей никеля в керметах Ni-YSZ применены два независимых метода: анализ микрофотографий РЭМ и рентгенофлуоресцентный анализ. Для определения порогового уровня для сортировки пикселей на два типа в диссертации использован метод Otsu, что полностью исключает субъективность в выборе значения порога бинаризации исследователем и позволяет автоматизировать алгоритм обработки. При расчетах методом конечных элементов, помимо встроенных в программное обеспечение механизмов достижения критериев сходимости, проведена серия расчетов на сетках с разным разрешением

геометрических особенностей модели, чтобы убедиться в наличии сеточной сходимости решения задачи и получить окончательное решение задачи на оптимальной расчетной сетке.

Результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 2017; первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), Екатеринбург, 2017; The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14) ONLINE, 2021.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и в тезисах 4 докладов на конференциях различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, три главы, заключение и библиографический список. Полный объем диссертации состоит из 123 страниц, включая 10 таблиц и 72 рисунка. Библиографический список содержит 154 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы; сформулированы цель и задачи исследования; приведены основные положения, выносимые на защиту; указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов; дана оценка достоверности полученных результатов; приведена информация об апробации, личном вкладе автора и структуре диссертационной работы.

В **первой главе** сделан обзор литературных данных по оксидным материалам на основе молибдатов лантана; проведено сопоставление их проводимости с известными кислород-ионными проводниками; рассмотрены возможность и перспективность их применения в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах; рассмотрена микроструктура композитных Ni-YSZ материалов; приведены сведения об их микроструктуре и деградации свойств;

рассмотрены данные о связи между микроструктурой и электрохимическими свойствами.

Во второй главе приведены сведения об используемых образцах и методах их исследования; приведены описания разработанных методик исследования микроструктуры электрохимических материалов.

Третья глава состоит из двух разделов. Раздел 3.1 посвящен изучению природы деградационных явлений в керметах Ni-YSZ на основе экспериментальных данных по мониторингу их электросопротивления в смеси H_2-H_2O в течение длительного времени в атмосфере водорода в условиях $T = 700, 750$ и 800 °C, 3, 45 и 80 об. % H_2O , анализа и моделирования микроструктуры образцов-свидетелей. Все измерения выполнены для двух параллелей. Для примера на Рис. 1а. показано изменение относительного сопротивления в условиях 700 °C при 3 об. % H_2O . В четырех экспериментальных условиях наблюдалась значительная деградация электросопротивления. Образцы, которые выдерживались в условиях с объемным содержанием H_2O 80 об. % и температурах 700 и 750 °C, не показали значительной деградации.

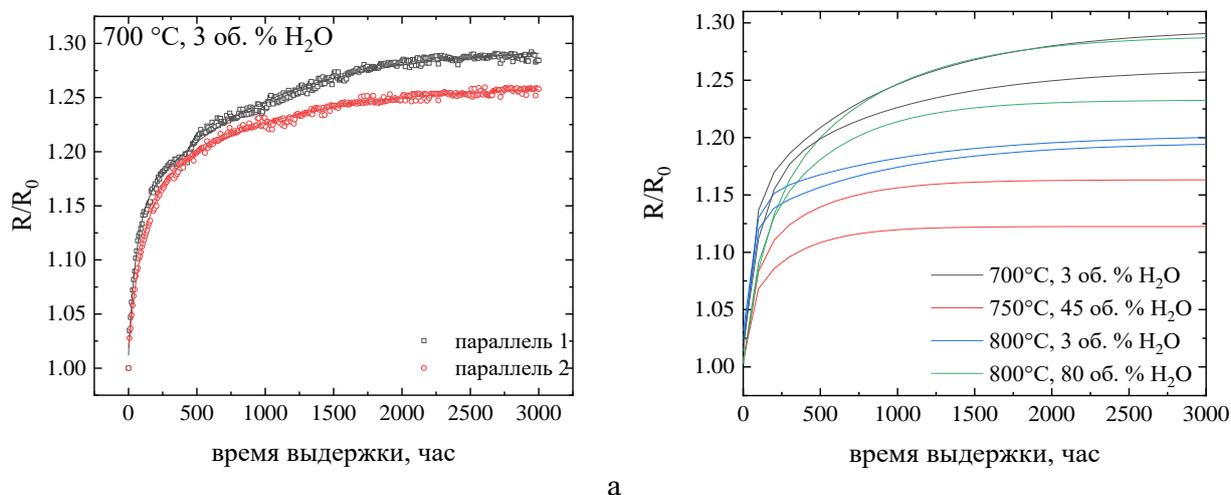


Рис. 1. Относительное сопротивление керметов Ni-YSZ в зависимости от времени выдержки: экспериментальные данные (а); аппроксимированные зависимости. Температура и содержание H_2O в атмосфере H_2 указаны на рисунках. R_0 — сопротивление образца в начальный момент

Временные зависимости деградации электросопротивления керметов Ni-YSZ в увлажненном водороде хорошо описываются экспоненциальной функцией затухания с двумя слагаемыми, Рис. 1б. Это указывает на существование, по крайней мере, двух основных механизмов деградации.

Сложная зависимость деградации проводимости кермета от условий эксперимента приводит к необходимости изучить более детально изменения в

микроструктуре. Для примера показана эволюция микроструктуры кермета Ni-YSZ, выдержанного в условиях 800 °С и 80 об. % H₂O. Пористость керметов заметно увеличивается уже после 300 часов. Частицы фазы Ni укрупняются наиболее заметно с 1000 часов. По разработанным методикам произведены обработка микрофотографий образцов-свидетелей (Рис. 2а) и количественное описание параметров микроструктуры (доли фаз, пористости, функций распределения размеров частиц и пор, среднего размера частиц). Обоснована применимость предложенного метода контрастирования фаз Ni и YSZ на изображении РЭМ в режиме вторичных электронов, поскольку содержание Ni, рассчитанное из анализа изображений совпадает со значениями, измеренными независимым методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (Рис. 2б).

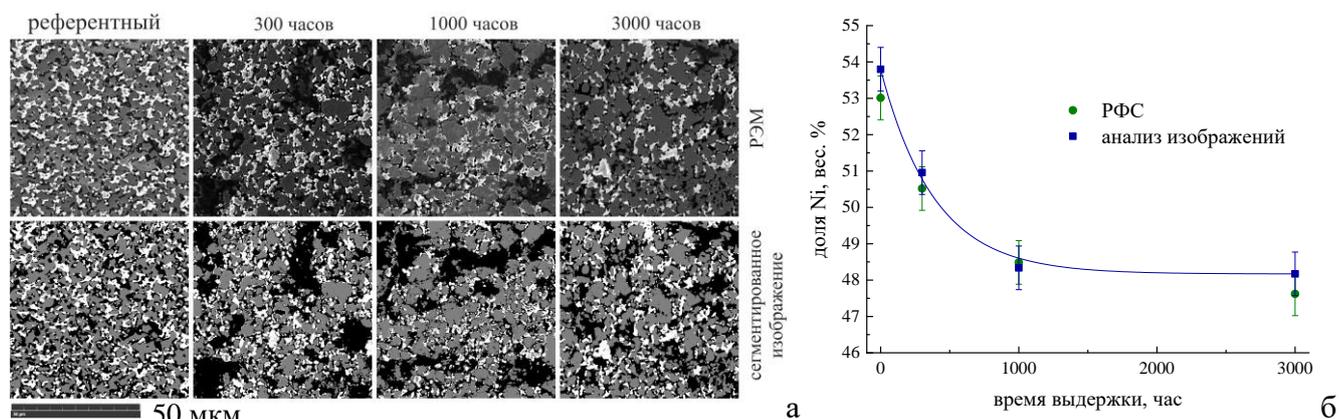
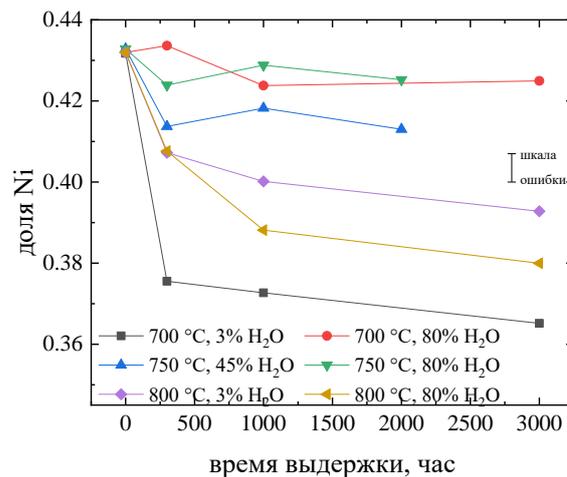
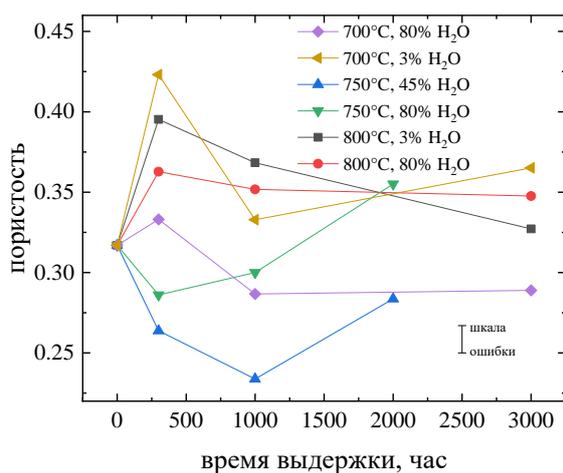


Рис. 2. РЭМ керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 3000 часов выдержки при 800 °С в атмосфере 97% N₂ + 80% H₂O: сверху исходные фотографии; снизу результат сегментации. Светлые пиксели — YSZ; серые — Ni; темные — поры (а); зависимость доли Ni от времени выдержки по данным анализа изображений и рентгено-флуоресцентного спектрального анализа (б)

Зависимость пористости керметов от времени выдержки имеет сложный вид, что указывает на многостадийный характер протекания деградации (Рис. 3а). Уменьшение содержания Ni (Рис. 3б) однозначно указывает на протекание процесса улетучивания Ni за счет испарения, возгонки или переконденсации через летучие соединения NiOOH, Ni(OH)₂. При заметной деградации, наиболее активно испарение Ni происходит в течение первых 1000 часов деградации. Мы полагаем, что этот факт связан с наличием мелких частиц Ni, наиболее легко переходящих в летучие соединения. После 1000 часов процесс испарения Ni замедляется.

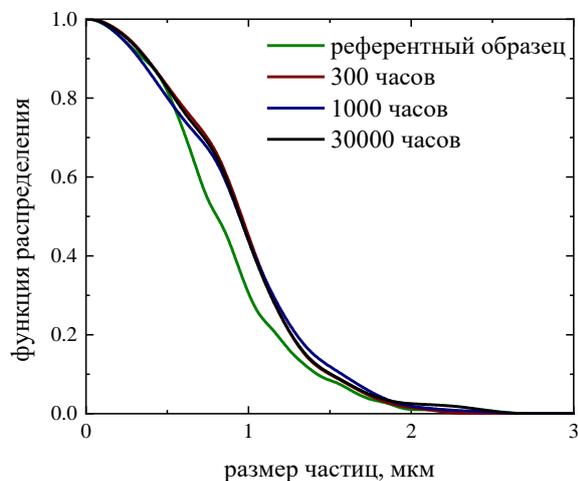


а

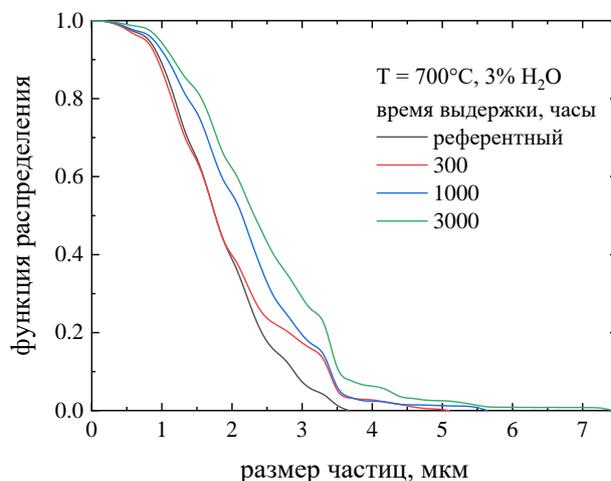
б

Рис. 3. Изменение пористости керамита Ni-YSZ со временем экспозиции (а). Изменение объемной доли Ni в зависимости от времени (б). Температура и объемное содержание H₂O в атмосфере H₂ указаны на рисунках

Анализ изменения размеров частиц выполнен с помощью построения функций распределения. Отсутствие статистически значимых отличий в функциях распределения размеров частиц для фазы YSZ (Рис. 4а) керамитов с разными временами выдержки указывает на то, что деградация микроструктуры и свойств керамитов Ni-YSZ определяется эволюцией фазы Ni (Рис. 4б).



а



б

Рис. 4. Эволюция непрерывного распределения размеров частиц во время длительных испытаний: YSZ (а) и Ni (б) Температура и объемное содержание H₂O в H₂ указаны на рисунках

Увеличение доли крупных частиц Ni указывает на протекание процесса огрубления микроструктуры фазы Ni за счет поверхностной диффузии, переконденсации или диффузионного распределения фазы, которые определяют скорость деградации преимущественно на временах после 1000 часов выдержки

(Рис. 5). Два процесса (улетучивание и огрубление Ni) в зависимости от условий эксперимента, времени выдержки и, как мы полагаем, начальной микроструктуры могут иметь разную интенсивность и по-разному влиять на электропроводность керметов: приводить как к формированию более широких путей протекания электрического тока, так и к их утонению и разрыву.

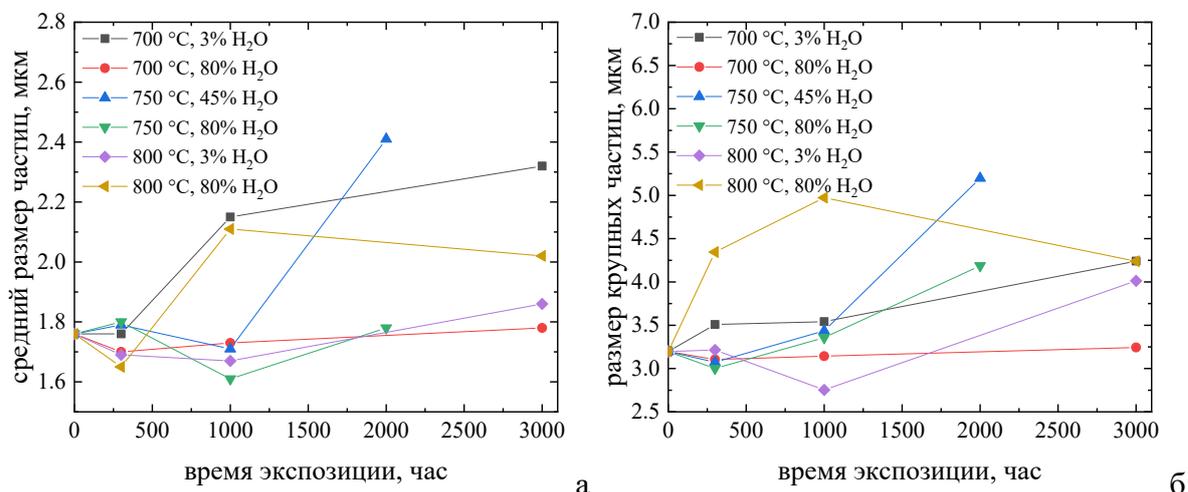


Рис. 5. Характерные размеры частиц в микроструктуре Ni-YSZ подложек в зависимости от времени экспозиции: а) средний размер частиц, б) размер наиболее крупных частиц

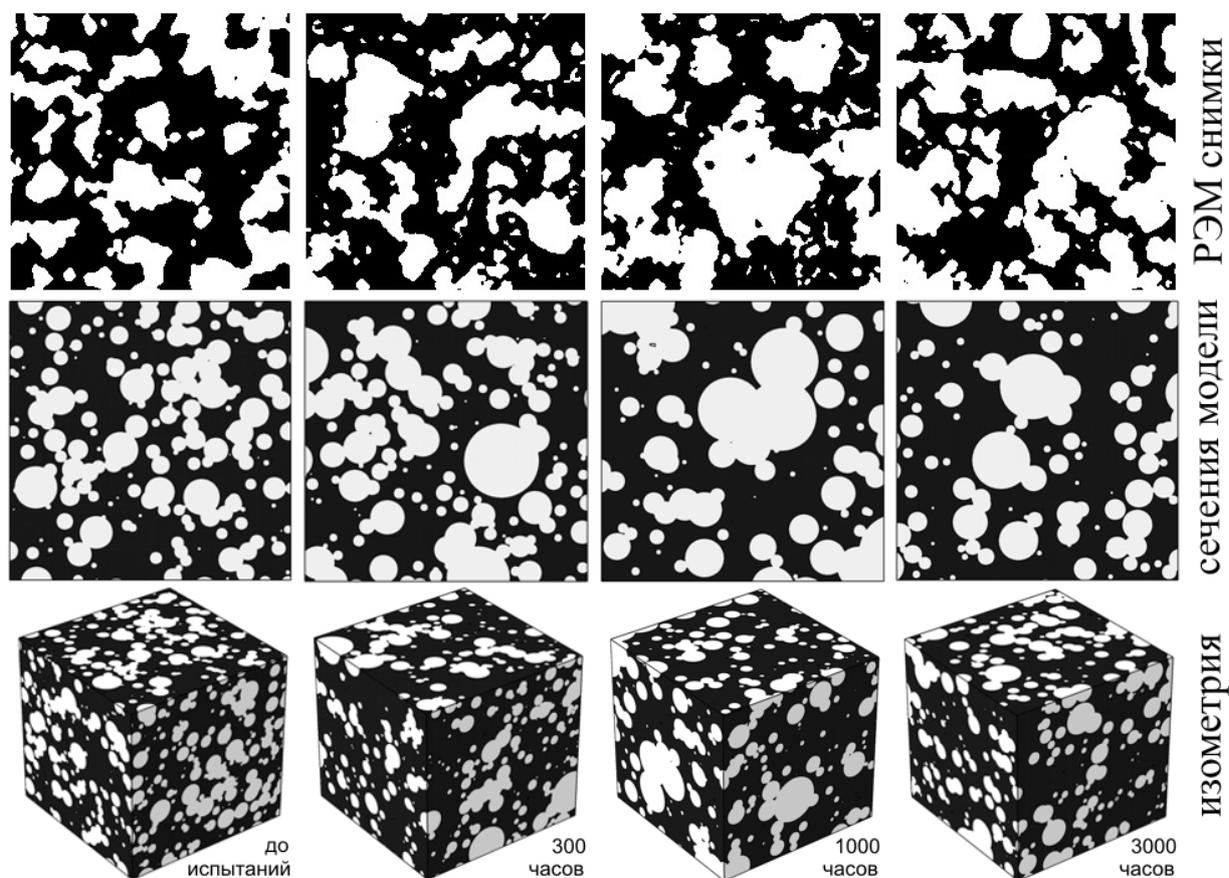


Рис. 6. Обработанные микрофотографии (первая строка), сечения трехмерных моделей (вторая строка) и изометрия моделей микроструктуры никелевой фазы кермета Ni-YSZ до и после 300, 1000, 3000 часов выдержки в условиях $T=800\text{ °C}$ и 80 об. % H₂O. Размер стороны — 20 мкм.

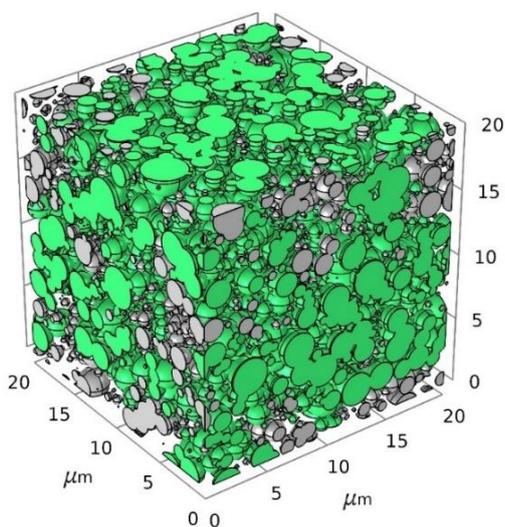


Рис. 7. Трехмерная модель фазы никеля. Области пор и YSZ скрыты, зеленый – связанный кластер, серый изолированные частицы

Для дальнейшего изучения деградации микроструктуры были построены трехмерные модели микроструктуры (Рис. 6) с помощью разработанной методики. Для описания связности микроструктуры фазы никеля использован объемный параметр связности — доля связанного кластера частиц никеля в общем объеме модели. Под понятием «связанный кластер» принимается частица сложной формы, соединяющая противоположные стороны модели (Рис. 7).

Трехмерные модели микроструктуры образцов-свидетелей позволили вычислить значения трехмерных параметров микроструктуры: доли связанного кластера и доли несвязанных частиц Ni (Рис. 8). Оба процесса, ответственных за деградацию, улетучивание и огрубление Ni, оказывают противоположное влияние на долю связанного кластера и долю несвязанных частиц в зависимости от условий и времени выдержки.

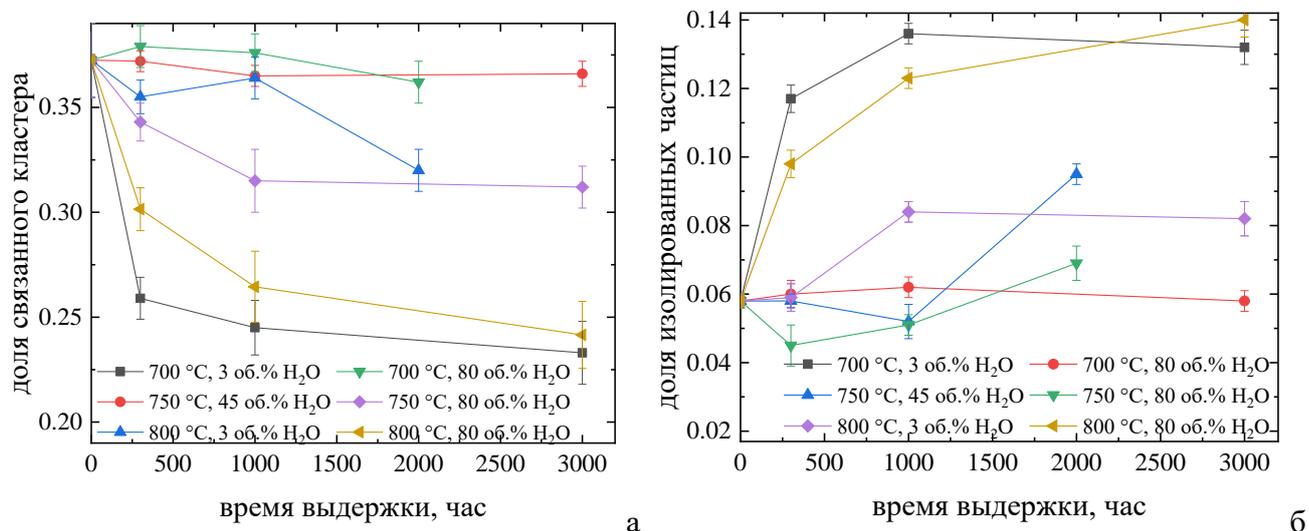


Рис. 8. Объемные доли связанного кластера (а) и изолированных частиц (б) фазы Ni в трехмерных моделях микроструктуры, соответствующих образцам подвергнутым испытаниям с разным временем экспозиции

Решение задачи электропроводности для трехмерных моделей образцов-свидетелей при помощи метода конечных элементов показало, что расчетное

относительное сопротивление повторяет зависимости экспериментально измеренного относительного сопротивления керметов Ni-YSZ (Рис. 9а). Впервые на основе зависимостей от времени относительного сопротивления Ni-YSZ керметов в водородсодержащих атмосферах во всех исследованных условиях ($T = 700, 750$ и 800 °С, $P_{H_2O} = 3, 45$ и 80 об. %) получена прямая взаимосвязь между относительным сопротивлением керметов Ni-YSZ и связностью фазы Ni (Рис. 9б).

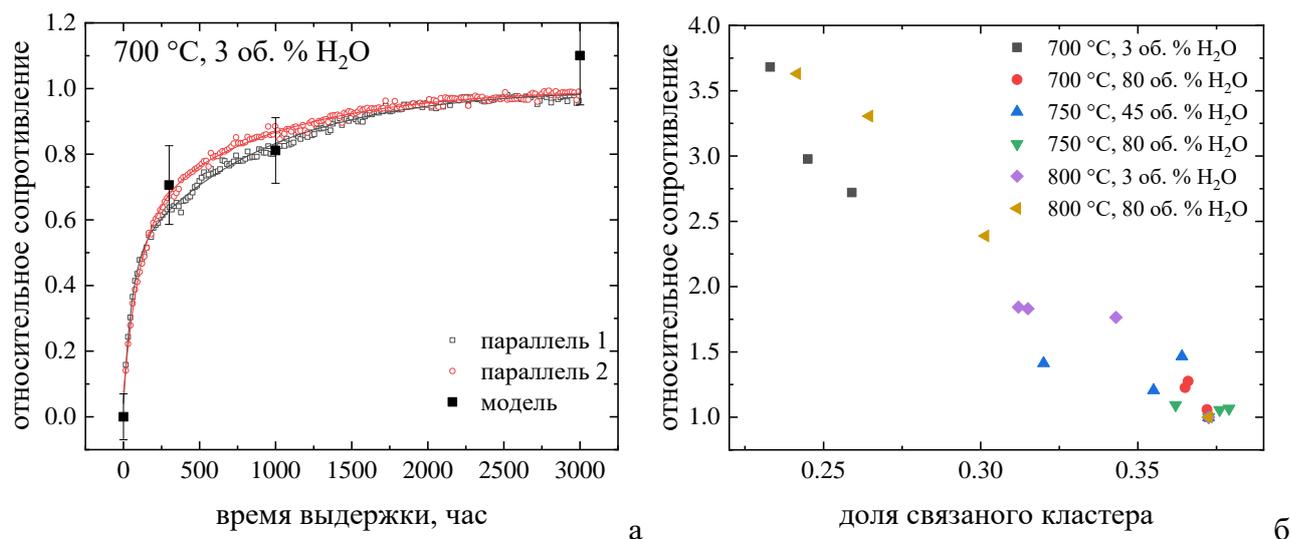


Рис. 9. Эффективное относительное сопротивление керметов Ni-YSZ: сравнение экспериментального и расчетного (а); в зависимости от доли связанного кластера (б)

Сравнение экспериментальных и расчетных значений относительных сопротивлений показало хорошее согласие и указывает на перспективность применения этих методов расчета для разработки прогностических методов для моделирования деградации керметов Ni-YSZ.

Раздел 3.2 посвящен выявлению природы композитного эффекта в керамических материалах $La_2Mo_2O_9-La_2Mo_3O_{12}$ с кислород-ионной проводимостью.

Для оксидов $La_2Mo_2O_9$ и $La_2Mo_3O_{12}$ методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы получены зависимости от времени доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе. На Рис. 10 представлены значения скорости межфазного обмена кислорода, коэффициентов диффузии кислорода, скорости диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода для индивидуальных оксидов в условиях $T = 800-950$ °С и $P_{O_2} = 10^{-2}$ ат. Скорость

межфазного обмена кислорода для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ больше, чем для $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, что связано с отличием в кинетике обмена кислорода газовой фазы с поверхностью: в $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ скоростьопределяющей стадией является инкорпорирование кислорода, а в $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ процессы диссоциативной абсорбции и инкорпорирования кислорода являются конкурирующими.

Скорость инкорпорирования кислорода для оксида $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ выше таковой для оксида $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. В случае коэффициентов диффузии кислорода (Рис. 10в), напротив, значения для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ выше, чем для оксида $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Этот результат можно объяснить наличием приповерхностного слоя, в котором скорость диффузии кислорода отличается от объема оксидов.

В таблице 1 приведены результаты исследования поверхности индивидуальных оксидов методом РФЭС. Выявлено, что элементный состав приповерхностного слоя оксидов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ отличается в условиях, приближенных к условиям эксперимента по изотопному обмену кислорода. В оксиде $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ поверхность терминирована La-O, в оксиде $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ — терминирована Mo-O. Терминированность указывает на химический состав внешнего слоя, непосредственно контактирующего с газовой фазой, который ответственен за отличия в скоростьопределяющей стадии обмена с кислородом газовой фазой.

Таблица 1

Химический состав приповерхностного слоя оксидов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в различных условиях, полученные методом РФЭС

	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$			$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		
	30 °С, UHV	600 °С, UHV	600 °С, O ₂	30 °С, UHV	600 °С, UHV	600 °С, O ₂
La	18.7	17.1	13.1	16.5	17.1	13.1
Mo	14.1	15.7	22.0	19.1	18.4	22.1
O	67.2	67.2	64.8	64.4	64.4	64.7
La/Mo	2/1.5	2/1.83	2/3.36	2/2.3	2/2.15	2/3.37
Степень окисления	Mo ⁴⁺			Mo ⁴⁺ и Mo ⁵⁺		
Состав приповерхн. слоя	La-сегрегированный			Mo-сегрегированный		

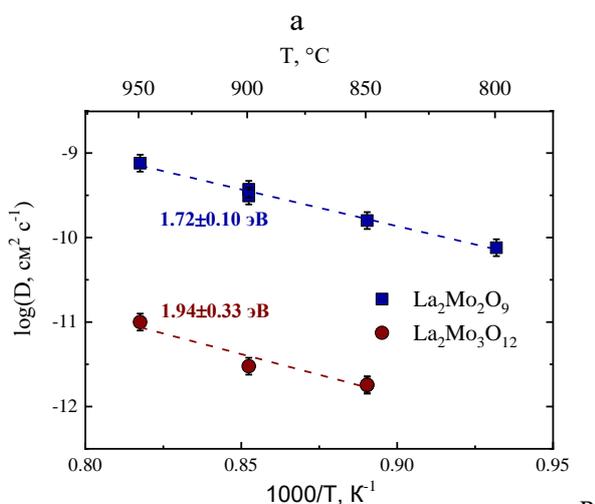
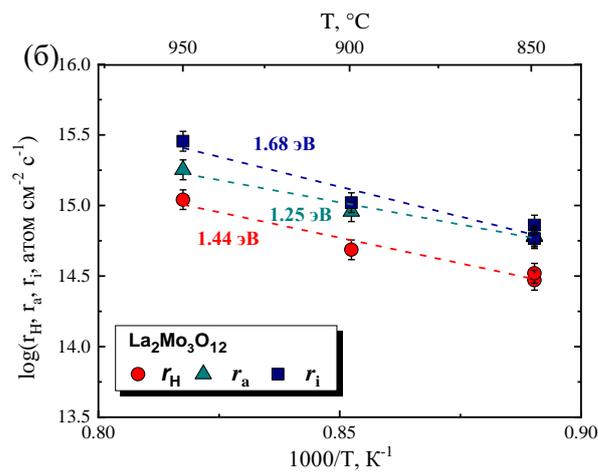
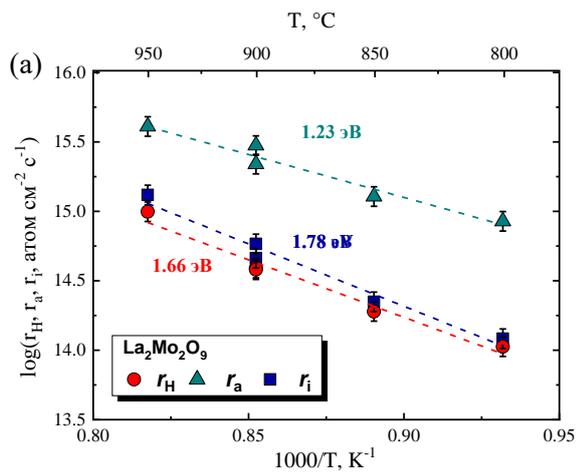


Рис. 10. Температурные зависимости межфазного кислородного обмена, скорости диссоциативной абсорбции и инкорпорирования кислорода для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (а) и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (б); температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода для оксидов при $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ ат (в). Рядом с зависимостями приведены значения эффективной энергии активации обмена, диссоциативной абсорбции инкорпорирования и диффузии кислорода, соответственно.

Установлено, что скорость инкорпорирования кислорода в оксидах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ пропорциональна величине коэффициента диффузии в приповерхностном слое и не связана с коэффициентом диффузии в объеме оксидов. По оценкам толщина приповерхностного слоя составляет 13–20 нм. Из Рис. 11а следует, что добавление слабо проводящей фазы $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в композит $(100 - x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ приводит к увеличению скорости межфазного обмена. Можно предположить, что существенный вклад в процесс кислородного обмена вносит обмен на границах между зёрнами в композите. Для подтверждения этой гипотезы была рассчитана удельная поверхность двухфазной границы между зёрнами. На Рис. 11б показано, что количество равноценного обменоспособного кислорода связано с площадью контакта между зёрнами всех типов для композитов разного состава.

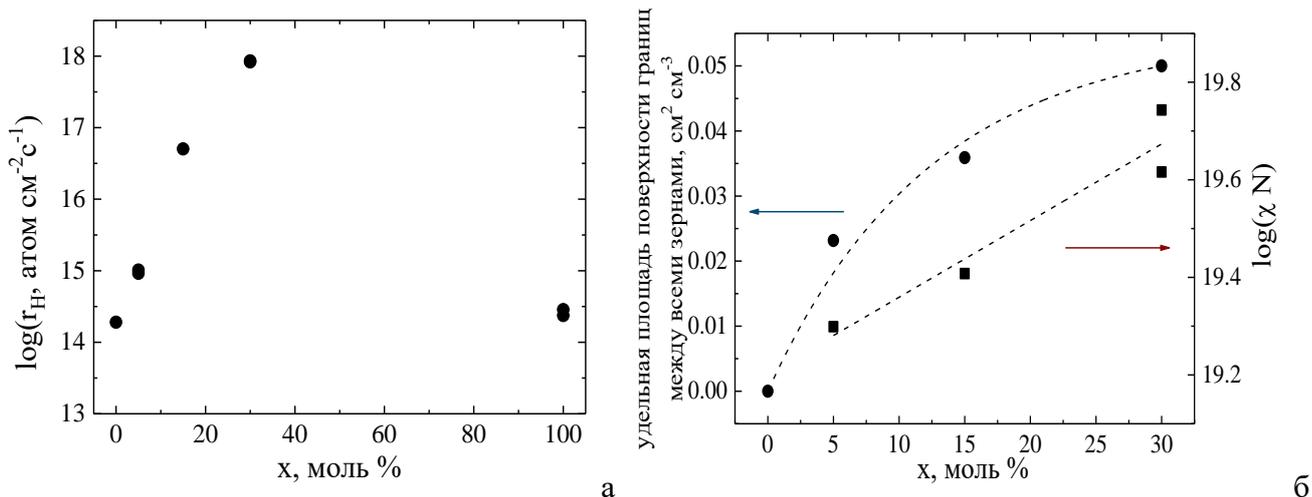


Рис. 11. Концентрационные зависимости скорости межфазного обмена кислорода при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}\text{ ат}$ (а) удельная площадь поверхности границ между всеми зёрнами в композите $(100 - x)\text{ La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{ La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (синий) и количество равноценного обменоспособного кислорода в композите (красный) (б)

Для композитов $(100 - x)\text{ La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{ La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ обнаружено наличие двух релаксационных процессов с отличающимися на два порядка коэффициентами диффузии (D_1 и D_2), которые мы связываем с диффузией по границам между зёрнами и в объеме фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Рис. 12а). В результате исследования кинетики обмена кислорода газовой фазы с композитами нами обнаружено два композитных эффекта: 1) на зависимости скорости межфазного обмена кислорода, связанный с высокой скоростью обмена на границах между зёрнами (Рис. 11а); 2) коэффициента диффузии кислорода (D_1) и кислород-ионной проводимости, который связан с подвижностью кислорода в межфазном слое между зёрнами фаз $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в композите $(100 - x)\text{ La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{ La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Рис. 12б). Значения кислород-ионной проводимости из пересчета коэффициента диффузии, и значения общей проводимости, определенные методом импедансной спектроскопии, проходят через максимум при 15% мол. Таким образом, показано, что проводимость материалов в основном обусловлена переносом ионов кислорода по границам между зёрнами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

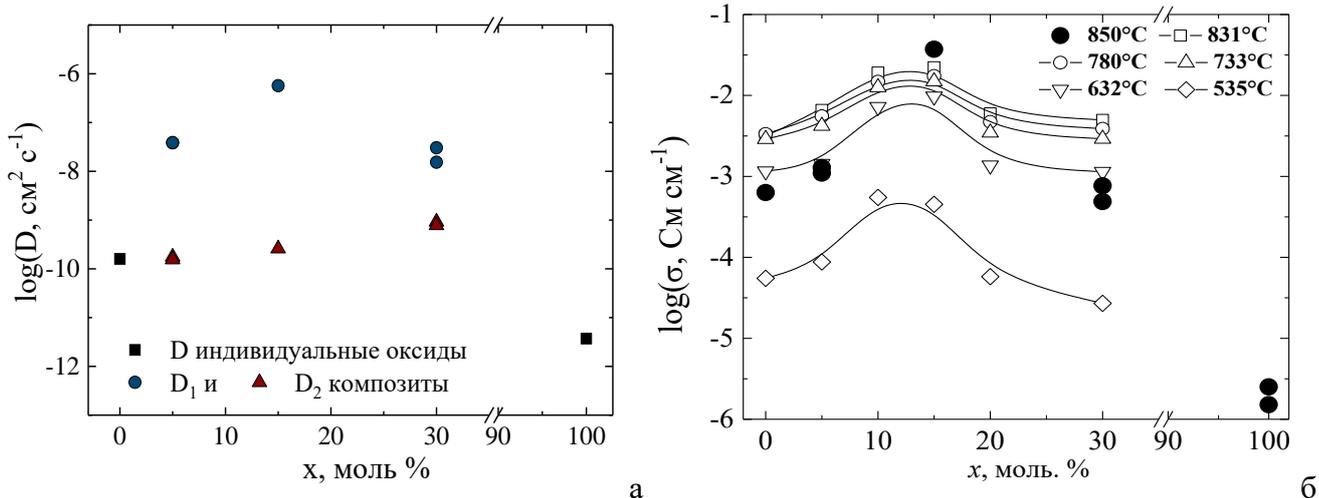


Рис. 12. Концентрационные зависимости для композита $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: (а) коэффициента диффузии кислорода при $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ ат; (б) объемной проводимости на воздухе, где закрытые круги соответствуют значениям кислород-ионной проводимости, рассчитанным при помощи уравнения Нернста-Эйнштейна, используя коэффициент диффузии кислорода

Методами рентгеновской дифракции и дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) мы подтвердили отсутствие стабилизации β -формы ниже температуры суперионного фазового перехода оксида $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в композите $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

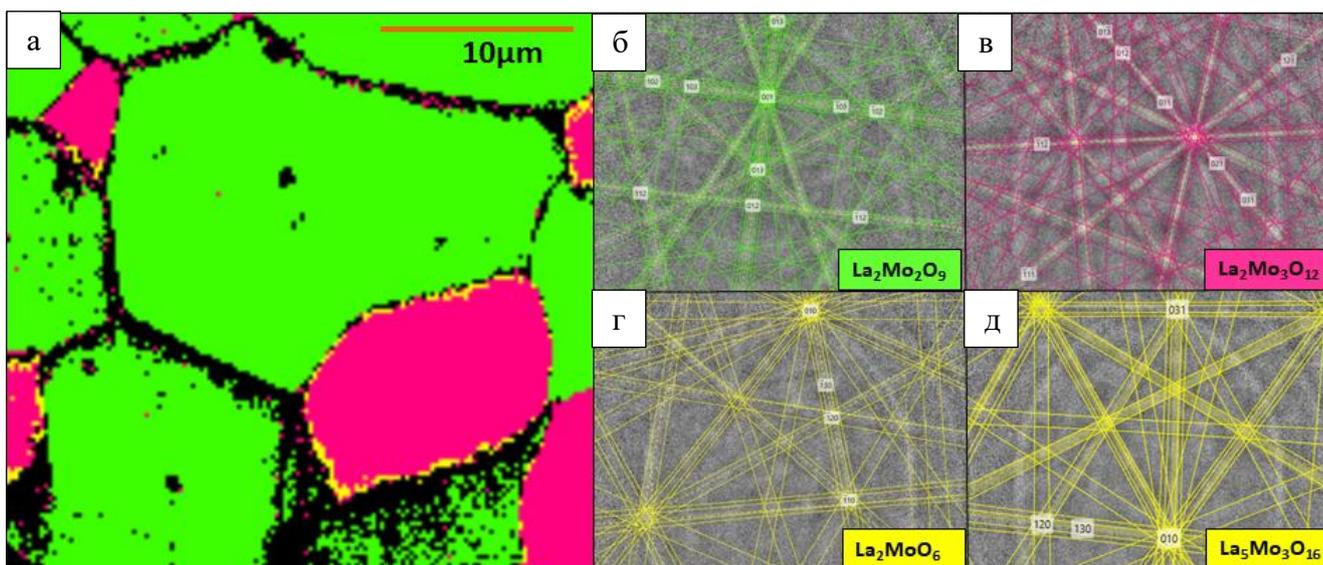


Рис. 13. Изображения ДОРЭ фазового картирования для композита $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ при $x = 15\%$ (а) и линии Кикучи для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (б), $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (в), La_2MoO_6 (г), $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (д). Зеленый цвет — $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, фиолетовый — $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, желтый цвет La_2MoO_6 либо $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Методом ДОРЭ впервые выявлены области между зернами фаз $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с отличной от них дифракционной картиной (Рис. 13), что однозначно указывает на наличие дополнительной фазы в межфазном слое. Желтые пиксели на картировании ДОРЭ могут быть описаны двумя кристаллографическими решетками: La_2MoO_6 и $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Локальный фазовый анализ не может дать однозначного заключения о структуре межфазного слоя. Также нельзя сделать этот выбор на основании элементного анализа, так как соотношения La/Mo в этих соединениях близки: 2:1 и 5:3 соответственно.

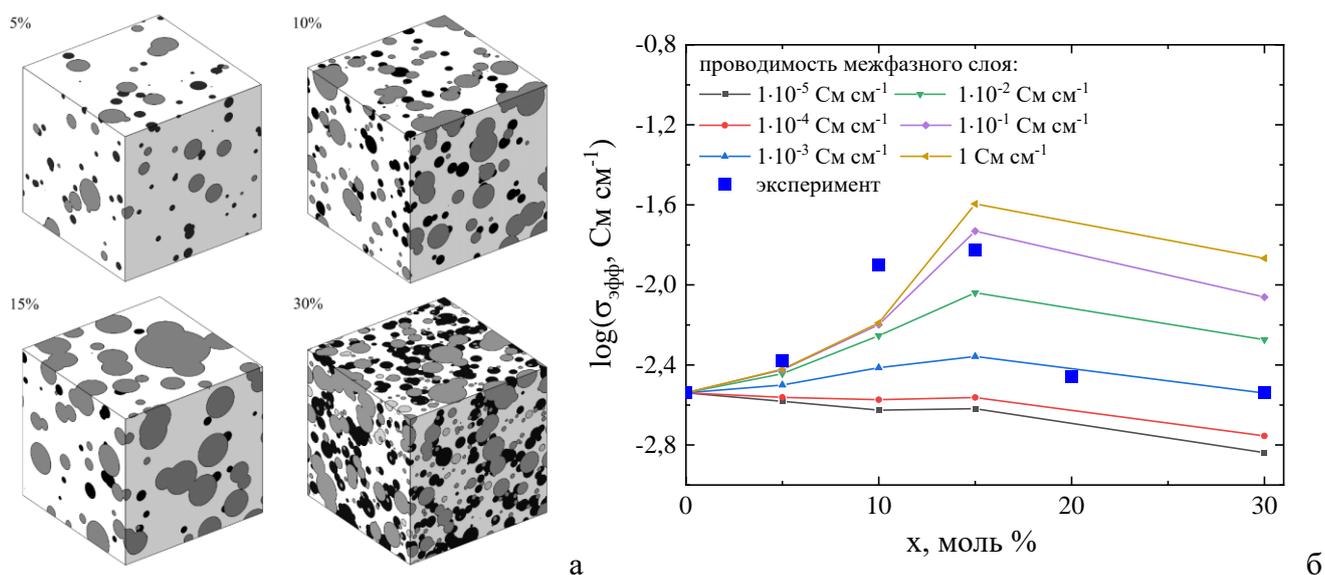


Рис.14. а) трехмерные модели композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($x = 5, 10, 15, 30$ моль. %) размера $50 \times 50 \times 50 \text{ мкм}^3$. Белый цвет — $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, серый — $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, черный — поры; б) зависимость эффективной проводимости модели композита от доли $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и сравнение с экспериментальными данными при 730 °С

С помощью методов трехмерного моделирования (Рис. 14а) и конечных элементов проведена оценка электрической проводимости межфазного слоя между зернами фаз $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, значение которой составило $7.5 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 730 °С, обуславливающего композитный эффект в проводимости (Рис. 14б). Квадратами на Рис. 14б указаны значения общей проводимости композита, измеренные методом импедансной спектроскопии. Структура, элементный состав и электропроводность межфазного слоя позволили установить, что в межфазном слое между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ композита формируется фаза $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

Заключение

По результатам диссертационной работы сделаны следующие выводы:

1. Разработаны и опробованы методики определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа изображений микрофотографий РЭМ и трехмерного моделирования микроструктуры электрохимических материалов.
2. На основе экспериментальных данных по электропроводности и количественного описания параметров микроструктуры керметов Ni-YSZ (содержание никеля, пористости, распределения размеров частиц, среднего размера частиц), выдержанных в течение 300, 1000 и 3000 часов в атмосфере $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$, обнаружена прямая взаимосвязь между экспериментально измеренным относительным электрическим сопротивлением керметов Ni-YSZ и связностью фазы Ni для исследованных условий ($T = 700, 750, 800$ °C, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3, 45, 80$ об. %).
3. Результаты исследования деградации Ni-YSZ керметов показали:
1) временные зависимости относительного сопротивления обрабатываются функцией убывающей экспоненты с двумя слагаемыми; 2) микроструктура фазы YSZ не меняется; 3) с ростом времени выдержки содержания никеля уменьшается и происходит укрупнение частиц Ni. Обнаруженные закономерности позволили выявить два процесса в данных условиях обуславливающие природу деградационных явлений в керметах Ni-YSZ: испарение и огрубление фазы Ni. До 1000 часов скоростьопределяющим процессом является улетучивание Ni, после 1000 — огрубление микроструктуры.
4. Решение задачи электропроводности в трехмерных моделях образцов-свидетелей показало, что расчетное относительное электрическое сопротивление повторяет зависимости экспериментально измеренного относительного сопротивления керметов Ni-YSZ.
5. Выявлено, что в индивидуальных оксидах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ отличие в механизме обмена кислорода обусловлено различием в дефектной структуре внешнего слоя: в оксиде $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ поверхность терминирована La-O, в оксиде $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ — терминирована Mo-O.

6. Обнаружен композитный эффект в зависимости скорости межфазного обмена кислорода, который связан с высокой скоростью обмена кислорода газовой фазы на границе между зернами в композите $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

7. Показано наличие не менее двух маршрутов диффузии кислорода в композитах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: в объеме и по межфазным границам при $T = 800\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ ат.

8. Выявлено, что композитный эффект в зависимости кислородной проводимости от содержания фазы $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ связан с диффузией кислорода по границам между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

9. С помощью методов трехмерного моделирования и конечных элементов проведена оценка электрической проводимости межфазного слоя между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, обуславливающего композитный эффект.

10. Подтверждено отсутствие стабилизации β -формы оксида $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при температуре ниже суперионного фазового перехода в композите и определена дополнительная высокопроводящая фаза $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в межфазном слое между $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, обуславливающая композитный эффект.

Статьи по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК:

1. **Khrustov, A.V.** 3D-modeling of microstructure and electrical conductivity degradation of Ni-YSZ cermets / **A.V. Khrustov**, D.S. Pavlov, M.V. Ananyev // *Solid State Ionics*. – 2020. – № 346. – 115202.

2. Pikalova, E. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate-ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, L. Ermakova, **A. Khrustov**, A. Farlenkov, D. Bronin // *Int. Journal of Hydrogen Energy*. – 2021.

3. Pikalova, E. Development of composite $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ - based air electrodes for solid oxide fuel cells with a thin-film bilayer electrolyte / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, K. Shubin, L. Ermakova, N. Ereemeev, A. Farlenkov, **A. Khrustov**, E. Filonova, V. Sadykov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – № 46. – С.16947–16964.

4. **Khrustov, A.V.** Characterisation of Ni-cermet degradation phenomena II. Relationship between connectivity and resistivity / **A.V. Khrustov**, M.V. Ananyev, D.I. Bronin, D.A. Osinkin, D.S. Pavlov // *Journal of Power Sources*. – 2021. – № 497. – 229847.

5. Porotnikova, N. M Correlation between structure, surface defect chemistry and O^{18}/O^{16} exchange for $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ / N. M. Porotnikova, M. I. Vlasov, Y. Zhukov, C. Kirschfeld, A. V. Khodimchuk, E. Kh. Kurumchin, A. S. Farlenkov, **A. V. Khrustov**, M. V. Ananyev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – № 23. – С. 1739–1748.

6. Porotnikova, N. M. Promising $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ composite oxygen-ionic electrolytes: interphase phenomena / N. M. Porotnikova, **A. V. Khrustov**, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, G. Partin, I. Animitsa, N. Kochetova, D. Pavlov, M. Ananyev // Applied Materials and Interfaces. – 2022. - № 14. – С. 6180–6193.

Тезисы докладов по теме диссертации:

1. **Хрустов, А. В.** Тепло- и массоперенос в модуле трубчатых твердооксидных топливных элементов / **А. В. Хрустов**, А. К. Дёмин, В. П. Горелов // Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Суздаль, Россия, 2017. – С. 30.

2. **Хрустов, А.В.** Электрохимический генератор на трубчатых твердооксидных топливных элементах без принудительной подачи окислителя / **А.В. Хрустов**, А. К. Дёмин, А. В. Кузьмин, В. П. Горелов // «Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов)». – Екатеринбург, Россия, 2017. – С. 802-805.

3. **Khrustov, A.V.** Connectivity and Resistivity Degradation of Ni-YSZ Cermets / **A. V. Khrustov**, M. V. Ananyev, D. I. Bronin, D. A. Osinkin, D. S. Pavlov, N. M. Porotnikova // «The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14)». – ONLINE, 2021

4. **Khrustov, A. V.** Interphase phenomena in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ composite oxygen-ionic electrolytes / **A. V. Khrustov**, N. M. Porotnikova, M.V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, D. S. Pavlov // «The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14)». – ONLINE, 2021

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н В. А. Ерёмину и А. А. Кисимову за измерение содержания Ni в керметах Ni-YSZ методом рентгенофлуоресцентного анализа и пробоподготовку шлифов для метода РЭМ; н.с. А. А. Панкратову за исследования керметов Ni-YSZ методом РЭМ; к.х.н. А. С. Фарленкову за исследования композитов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ методом РЭМ, энергодисперсионным микроанализом и дифракцией обратно рассеянных электронов; к.х.н. Н. М. Поротниковой и асп. А. В. Ходимчук за проведение экспериментов по изотопному обмену кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы.