

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Данилов Николай Александрович

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$:
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
В ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ**

Специальность: 1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Медведев Дмитрий Андреевич
доктор химических наук

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Аналитический обзор литературы	12
1.1. Производство водорода методом электролиза воды	12
1.2. Твердооксидные электролизеры.....	16
1.3. Особенности протонного переноса в протонпроводящих электролитах	20
1.4. Протонпроводящие электролиты	22
1.5. Обоснование выбора объектов исследования.....	27
Глава 2. Методика экспериментальных исследований	28
2.1. Синтез порошков и получение керамики.....	28
2.1.1. Электролитные материалы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x)	28
2.1.2. Электродные материалы	29
2.2. Изготовление электрохимических ячеек	30
2.2.1. Симметричные ячейки	30
2.2.2. Единичные ячейки пароводяного электролизера NBN BCZD0.3 Ni-BCZD0.3 и CO ₂ -конвертера NBN-BCZD0.5 BCZD0.5 Ni-BCZD0.5	30
2.3. Аттестация синтезированных порошков и спеченных образцов.....	33
2.3.1. Фазовый состав и кристаллическая структура	33
2.3.2. Микроструктура	34
2.3.3. Элементный состав.....	35
2.3.4. Относительная плотность	36
2.4. Исследование функциональных свойств материалов	36
2.4.1. Химическая стабильность.....	36
2.4.2. Термическое расширение.....	37
2.4.3. Проводимость	39
2.5. Электрохимическая аттестация единичных ячеек пароводяного электролизера NBN BCZD0.3 Ni-BCZD0.3 и CO ₂ -конвертера NBN-BCZD0.5 BCZD0.5 Ni-BCZD0.5.....	44

Глава 3. Исследование функциональных свойств протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6; BCZDx)...	51
3.1. Фазовый состав и кристаллическая структура	51
3.2. Спекаемость и микроструктура	53
3.3. Химическая стабильность	57
3.4. Транспортные свойства.....	58
3.4.1. Объемная и зернограничная проводимости в низкотемпературном диапазоне	58
3.4.2. Проводимость в высокотемпературном диапазоне в окислительной и восстановительной атмосферах.....	63
3.4.3. Проводимость в высокотемпературном диапазоне в окислительной и восстановительной атмосферах при различных значениях $p\text{H}_2\text{O}$	70
3.5. Выводы к Главе 3	75
Глава 4. Испытание единичной ячейки пароводяного электролизера NBN BCZD0.3 Ni-BCZD0.3	78
4.1. Аттестация воздушного электрода состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN)	78
4.1.1. Фазовый состав и кристаллическая структура	78
4.1.2. Проводимость в зависимости от температуры	78
4.1.3. Электрохимическое поведение в атмосферах сухого и влажного воздуха ...	79
4.2. Физико-химическая аттестация единичной ячейки	85
4.2.1. Химическая и термическая совместимость функциональных материалов ...	85
4.2.2. Микроструктура	89
4.3. Электрохимические характеристики единичной ячейки	90
4.3.1. Влияние температуры	90
4.3.2. Влияние приложенного напряжения	92
4.3.3. Влияние парциального давления паров воды в анодном пространстве	95
4.3.4. Сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными	97
Выводы к Главе 4	100

Глава 5. Испытание единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5 BCZD0.5 Ni–BCZD0.5	102
5.1. Морфологическая аттестация микроструктуры	102
5.2. Электрохимическая аттестация	103
5.2.1. Вольтамперные характеристики	103
5.2.2. Омическое и поляризационное сопротивления	105
5.3. Стабильность работы	111
5.4. Сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными	113
Выводы к Главе 5	116
Глава 6. Оценка эффективности испытанных единичных ячеек	118
6.1. Пароводяной электролизер NBN BCZD0.3 Ni–BCZD0.3	121
6.2. CO ₂ -конвертер NBN–BCZD0.5 BCZD0.5 Ni–BCZD0.5	126
Выводы к Главе 6	128
Заключение	130
Список литературы	132

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время около 80% мировой топливно-энергетической потребности обеспечивается за счет ископаемых видов органического топлива, а именно нефти, каменного угля и природного газа [1], которые, как известно, относятся к невозобновляемым источникам энергии (НИЭ). Образующиеся при их сжигании продукты сгорания (оксиды углерода, серы, азота и т.д.) вызывают загрязнение окружающей среды, наносят вред здоровью человека [2] и являются причиной глобального изменения климата [3]. Эти проблемы наряду, с истощением запасов ископаемых видов органического топлива и опасностью ядерной энергетики [4], диктуют необходимость перехода на возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и безуглеродные энергоносители, в первую очередь, на водород. Водород – идеальный претендент, поскольку ему присущи экологичность (продуктом сгорания является вода), неисчерпаемость (если в качестве сырья использовать воду), исключительно высокая удельная теплота сгорания (~120–142 МДж/кг, что в несколько раз больше значений для углеводородных топлив) и вариативность форм хранения (в газообразном, жидком и связанном видах) [5].

Самыми распространенными методами получения водорода являются паровая конверсия природного газа и газификация каменного угля; на их долю приходится 76 и 23% соответственно мирового производства водорода [6]. При этом оба метода имеют серьезные недостатки, к числу которых относятся: использование в качестве исходного сырья НИЭ, образование побочных продуктов (СО и СО₂) и их наличие в водороде. Этим недостаткам лишен высокотемпературный электролиз водяного пара, осуществляемый посредством твердооксидных электролизеров (ТОЭ).

Согласно наиболее распространенной и устоявшейся классификации, ТОЭ бывают двух видов: с кислородпроводящими и протонпроводящими электролитами. Обычно в качестве электролитов в ТОЭ первого вида используются ионные проводники на основе диоксида циркония, однако приемлемый уровень проводимости в них достигается только в диапазоне 800–1000 °С. Необходимость

использования столь высоких температур считается главным недостатком данного вида ТОЭ. Следует также добавить, что отмеченный недостаток наряду с условиями эксплуатации (высокие парциальные давления кислорода и водяного пара в анодном и катодном пространствах соответственно) является причиной ускоренной деградации функциональных материалов и плохой долговременной стабильности.

Весьма перспективными и заслужившими в последние годы особого внимания являются твердооксидные электролизеры на основе протонпроводящих электролитов. Главное преимущество протонпроводящих материалов перед кислородпроводящими заключается в том, что они обладают более высокой ионной проводимостью и более низкой энергией активации, что, в свою очередь, делает возможным эффективное функционирование электролизеров при существенно более низких температурах (500–700 °С) [7]. Положительный эффект от снижения рабочих температур налицо: дешевые соединительные и уплотнительные материалы, быстрое термоциклирование, высокая надежность, низкая скорость деградации функциональных материалов и потенциально высокий ресурс работы. Однако в настоящее время ТОЭ на основе протонпроводящих электролитов пока недоступны для коммерческого использования ввиду высокой стоимости и небольшого срока эксплуатации [8]. Кроме этого, их фарадеевская эффективность оставляет желать лучшего (обычно не превышает 70% [9]). В связи с этим весьма актуальными задачами являются поиск новых недорогих электролитных и электродных материалов, исследование и оптимизация их функциональных свойств и разработка мероприятий по повышению производительности и эффективности электролизеров.

Актуальность предложенной темы работы подтверждается тем, что отдельные ее этапы проводились при поддержке РФФИ (№ 18-38-20063 мол_a_вед), РНФ (№ 16-19-00104) и Правительства Российской Федерации (Мегагрант, № 14.Z50.31.0001).

Следует также отметить, что тема диссертационной работы соответствует “Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до

2030 года” (конструкционные и функциональные материалы, новые материалы и катализаторы для энергетики будущего, водородная энергетика) и “Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года” (водородная энергетика).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является выявление закономерностей изменения функциональных свойств сложнооксидных протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при варьировании концентраций Ce и Zr, а также анализ перспектив их применения в твердооксидных электролизерах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Синтез сложнооксидных соединений, формирование керамических материалов и их физико-химическая аттестация.
2. Исследование химической стабильности полученных фаз в атмосферах водяного пара и углекислого газа.
3. Изучение транспортных свойств керамики в окислительной и восстановительной атмосферах в широких диапазонах температур и парциальных давлений кислорода и водяного пара.
4. Изготовление единичной ячейки твердооксидного электролизера для получения водорода и ее электрохимическая аттестация в зависимости от температуры, приложенного напряжения и парциального давления водяного пара в анодном пространстве.
5. Определение возможности использования исследованных протонпроводящих материалов в качестве электролитов твердооксидных электролизеров для конверсии углекислого газа.
6. Выявление закономерностей изменения фарадеевской эффективности твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих электролитов в зависимости от таких внешних параметров, как температура, приложенное напряжение и газовой состав атмосфер.

Объекты исследования

Протонпроводящие электролиты состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x); $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) электролит в контакте с симметричными $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) электродами; единичные ячейки пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера с несущими никель-керамическими катодами: NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 (BCZD0.5 = $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) соответственно.

Методология и методы исследований

Для получения порошковых материалов использовали цитрат-нитратный метод синтеза. Идентификацию фазового состава синтезированных порошков и спеченных керамических образцов осуществляли посредством рентгенофазового анализа (РФА); морфологию поверхности и поперечного слома керамических образцов (индивидуальных и многослойных) изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ); элементный состав керамических образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА); для исследования термического поведения и определения ТКЛР керамических образцов применяли метод дилатометрии, а также высокотемпературный РФА; сопротивление керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе; разделение общего сопротивления электролитов и симметричных ячеек на составляющие проводили посредством электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС); электрохимическую аттестацию единичных ячеек пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера выполняли с помощью методов вольтамперометрии, осциллографии и ЭИС. Спектры импеданса обрабатывали, используя метод эквивалентных схем.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационного исследования, обеспечена применением апробированных методов аттестации и исследования, использованием современного аттестованного оборудования,

воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их соответствием принятым теоретическим закономерностям.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Впервые получены материалы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6), исследованы их функциональные свойства и выявлены закономерности изменения физико-химических и электрохимических характеристик при варьировании концентрации циркония.
2. Впервые показано, что Zr-обогащенные материалы ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5$ и 0.6) обладают более высоким вкладом дырочной проводимости в общую и более низкой способностью к гидратации по сравнению с Ce-обогащенными материалами ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.2$ и 0.3).
3. Определены закономерности влияния температуры, приложенного напряжения и парциальных давлений водяного пара и углекислого газа на омическое сопротивление электролита, поляризационное сопротивление электродов, плотность тока и фарадеевскую эффективность твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$ и 0.5).

Практическая значимость

1. Протонпроводящий материал состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ может быть использован в качестве электролитной мембраны твердооксидного электролизера для получения водорода.
2. Протонпроводящий материал состава $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ может быть использован в качестве электролитной мембраны твердооксидного электролизера для получения водорода и восстановления углекислого газа.
3. Экспериментально выявлены факторы, оказывающие влияние на производительность и фарадеевскую эффективность твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих материалов состава

$BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x = 0.3$ и 0.5). Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных режимов работы лабораторных и макетных образцов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния концентрации циркония на фазовый состав, керамические характеристики, химическую стабильность и транспортные свойства материалов состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6).
2. Результаты испытаний единичных ячеек твердооксидного электролизера и CO_2 -конвертера.
3. Результаты оценки фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек твердооксидного электролизера и CO_2 -конвертера.

Личный вклад автора

Анализ литературы, синтез и физико-химическая аттестация материалов, исследование их функциональных свойств, изготовление электрохимических ячеек и их аттестация, обработка и оформление полученных результатов осуществлены самим автором или при его непосредственном участии. В частности, синтез материалов и изготовление единичных ячеек проводили совместно с Лягаевой Ю.Г. (канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН), а сборку измерительных установок и испытания ячеек – с Вдовиным Г.К. (науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН). Постановка цели и задач диссертационной работы, выбор объектов исследования, анализ и обсуждение полученных экспериментальных данных, написание и опубликование научных статей выполнены совместно с научным руководителем, зав. лаб. электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН, док. хим. наук Медведевым Д.А.

Часть исследований была выполнена сотрудниками центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН: рентгенофазовый анализ Антоновым Б.Д. (канд. хим. наук, ст. науч. сотр.) и Плаксиным С.В. (канд. хим. наук, ст. науч. сотр.); растровая электронная микроскопия Малковым В.Б. (канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.) и Фарленковым А.С. (канд. хим. наук, мл. науч.

сотр.); рентгеноспектральный микроанализ Старостиним Г.Н. (мл. науч. сотр.). Высокотемпературный РФА был сделан сотрудниками ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

Апробация результатов работы

Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, были представлены и обсуждены на 10th International conference on sustainable energy and environmental protection: Materials (Bled, Slovenia, 2017); Всероссийской конференции с международным участием “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Санкт-Петербург, 2018); 13th International Symposium on System with Fast Ionic Transport (Minsk, Belarus, 2018); 14-ом Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2018); 5-ой Международной научно-практической конференции “Теория и практика современных электрохимических производств” (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации

Результаты диссертационной работы отражены в 13 публикациях. В их числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 6 докладов на отечественных и зарубежных научных мероприятиях.

Структура и объем диссертационного исследования

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 149 страницах, включая 12 таблиц, 61 рисунок и список цитируемой литературы из 154 наименований.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1. Производство водорода методом электролиза воды

Среди методов производства водорода из воды огромный интерес представляет электролиз. Электролиз воды – это процесс, при котором вода разлагается на элементарные составляющие, а именно водород и кислород, под действием электрического тока. Этот процесс в общем виде выглядит следующим образом:



Впервые разложение воды с помощью электричества было проведено английскими исследователями Уильямом Николсоном и Энтони Карлайлом в мае 1800 года [10], однако тогда они собрали только водород (свидетельством образования кислорода послужило окисление медного электрода). В сентябре того же года немецкий физик Иоганн Вильгельм Риттер сообщил о своем эксперименте по разложению воды, в котором ему удалось собрать по отдельности и водород, и кислород [11].

К числу особенностей метода электролиза воды и устройств на его основе (электролизеров) относятся экологичность, высокая производительность, высокая чистота производимого водорода и образование ценного побочного продукта – газообразного кислорода. В настоящее время доля этого метода в мировом производстве водорода не превышает 4% [12], однако ожидается, что это значение увеличится в ближайшем будущем [6].

Несколько слов стоит сказать о самом водороде, а точнее, о его значимости. Как известно, он широко используется в химической (производство аммиака, метанола и соляной кислоты) и нефтеперерабатывающей (гидрокрекинг и гидроочистка нефтепродуктов) промышленности [12]. Кроме того, без этого газа не обходятся и такие отрасли промышленности, как металлургическая, пищевая, косметическая, электронная и стекольная [13]. Следует отметить, что водород является не только химическим сырьем, но и считается универсальным,

экологичным и эффективным энергоносителем ввиду следующих его особенностей:

- 1) Может быть получен практически из любого сырья, в составе которого есть атом водорода [1].
- 2) Продуктом его сгорания является вода.
- 3) Имеет исключительно высокую теплоту сгорания (141.9 МДж/кг), которая, например, в 2.6 раза больше теплоты сгорания метана (55.5 МДж/кг) [5].
- 4) Может использоваться для получения электроэнергии без сжигания, например, посредством твердооксидных топливных элементов.
- 5) Обладает высокой плотностью энергии, благодаря чему пригоден для длительного хранения.
- 6) Способен храниться в различных агрегатных состояниях: газообразном (баллоны), жидком (криогенные контейнеры) и твердом (в форме гидридов) [5].
- 7) Может транспортироваться на большие расстояния вследствие высокой теплопроводности и низкой вязкости [14].

Таким образом, водород обладает огромным потенциалом для решения энергетических (истощение запасов ископаемых видов топлива) и экологических (глобальное изменение климата и загрязнение окружающей среды отходами энергетического производства) проблем, с которыми в настоящее время имеет дело мировое сообщество.

Общее количество энергии, необходимой для разложения воды на водород и кислород (изменение энтальпии **реакции 1.1**), находится так [15]:

$$\Delta H = \Delta G + \Delta Q, \quad (1.2)$$

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S, \quad (1.3)$$

где ΔG – количество электроэнергии (изменение свободной энергии Гиббса), ΔQ – количество тепловой энергии, T – абсолютная температура и ΔS – изменение энтропии.

Как видно из **рисунка 1.1**, с ростом температуры потребность в электрической энергии (ΔG) уменьшается, тогда как потребность в тепловой

энергии (ΔQ), наоборот, увеличивается, при этом общее количество энергии, которая требуется для разложения воды/водяного пара (ΔH), практически не зависит от температуры. Следует подчеркнуть, что для высокотемпературного электролиза требуется значительно меньше электроэнергии, чем для низкотемпературного ($<100^\circ\text{C}$), что с экономической точки зрения весьма привлекательно.

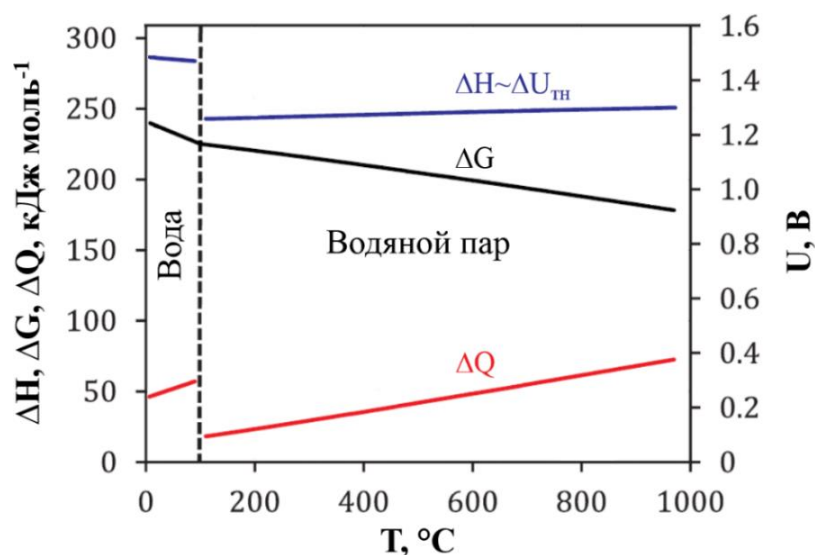


Рисунок 1.1 – общая (ΔH), электрическая (ΔG) и тепловая (ΔQ) потребности в энергии для электролиза воды/водяного пара в зависимости от температуры (T) и приложенного напряжения (U). Рисунок воспроизведен из работы [15].

Весьма важным параметром является термонейтральное напряжение [15]:

$$U_{\text{ТН}} = \frac{\Delta H}{nF}, \quad (1.4)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции разложения воды, и F – постоянная Фарадея.

При термонейтральном напряжении, как известно, электролиз воды происходит без теплообмена с внешней средой. При большем приложенном напряжении тепло выделяется во внешнюю среду, а при меньшем – поглощается.

U_{TH} составляет приблизительно 1.47–1.48 В для воды (0–100 °С), в то время как для водяного пара оно лежит в диапазоне 1.26–1.29 В (100–1000 °С).

В зависимости от природы электролита электролизеры подразделяют на щелочные, твердополимерные и твердооксидные (таблица 1.1). Стоит отметить, что первый промышленный щелочной электролизер был изготовлен компанией Norsk Hydro Electrolyzers в 1927 году [16], а твердополимерный электролизер – компанией General Electric Co. в 1966 году [17]. Разработка твердооксидных электролизеров взяла свое начало в США, СССР и Германии в 1972 году [18–20].

Таблица 1.1 – типы электролизеров и их основные рабочие характеристики [6,12,13,21,22].

Характеристики	Тип электролизера		
	Щелочной	Твердополимерный	Твердооксидный
Электролит	растворы КОН/NaOH	полимерный	керамический
Носитель заряда	ОН ⁻	Н ⁺	О ²⁻ /Н ⁺
Реагент	вода	вода	водяной пар
Рабочая температура, °С	60–80	50–80	>500
Рабочее давление, атм	1–30	30–80	1
Рабочая плотность тока, А/см ²	0.2–0.5	0–3.0	0–2.0
Энергозатраты, Н ₂ м ³ /кВт ч	4.5–5.5	3.5–4.5	2.5–4.0
Диапазон нагрузок, %	10–110	0–160	20–100
Производительность, Н ₂ м ³ /ч	до 500	до 100	–
КПД, %	63–70	56–60	74–81
Преимущества	высокая производительность, низкая стоимость	компактные, высокое рабочее давление, выдерживают перегрузки	низкие энергозатраты, высокий КПД
Недостатки	высокие энергозатраты	низкий КПД, катализаторы из платины и иридия	быстрая деградация материалов, высокая стоимость

Среди представленных типов электролизеров особого внимания заслуживают твердооксидные электролизеры, поскольку они обладают наивысшими значениями КПД и наименьшими значениями энергозатрат. Кроме того, они могут достигать приемлемой плотности тока при более низком приложенном напряжении (**рисунок 1.2**).

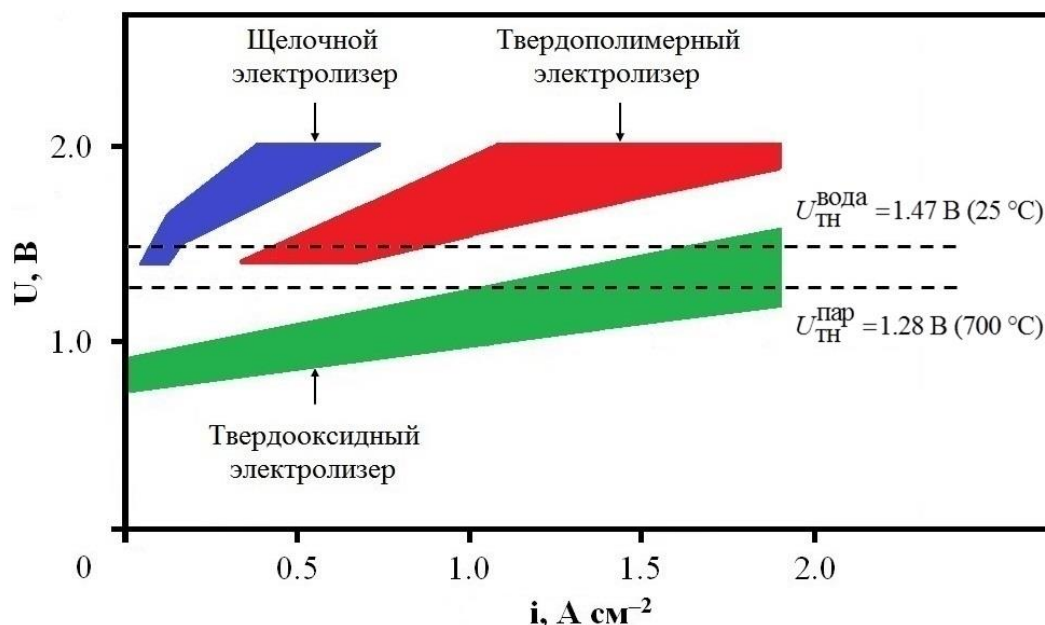


Рисунок 1.2 – типичные диапазоны производительности различных типов электролизеров. Рисунок воспроизведен из работы [23].

1.2. Твердооксидные электролизеры

Твердооксидные электролизеры (ТОЭ) – это электрохимические устройства, в которых электрическая энергия преобразуется в химическую энергию продуктов или, иначе говоря, при подведении электрического тока от внешнего источника к электродам происходит разложение водяного пара на водород и кислород. ТОЭ, согласно наиболее устоявшейся классификации, бывают двух видов: с кислород- и протонпроводящими электролитами. Электролизеры обоих видов имеют идентичную конструкцию (топливный электрод [катод]|твердый электролит|воздушный электрод [анод]), но несколько различный принцип действия. В ТОЭ с кислородпроводящими электролитами (**рисунок 1.3 (а)**) водяной пар, подаваемый в катодное пространство, диссоциирует на газообразный

водород, который покидает катодное пространство вместе с неразложившимся водяным паром, и ионы кислорода; последние, мигрируя через твердый электролит электрохимическим образом (путем электрохимического натекания), образуют на межфазной границе анод/электролит газообразный кислород. В случае ТОЭ с протонпроводящими электролитами (рисунок 1.3 (б)) водяной пар подается в анодное пространство, где он диссоциирует на газообразный кислород с образованием протонов и электронов. Протоны электрохимически натекают через электролит к катоду, после чего они соединяются с электронами, пришедшими по внешней цепи от анода, образуя таким образом газообразный водород.

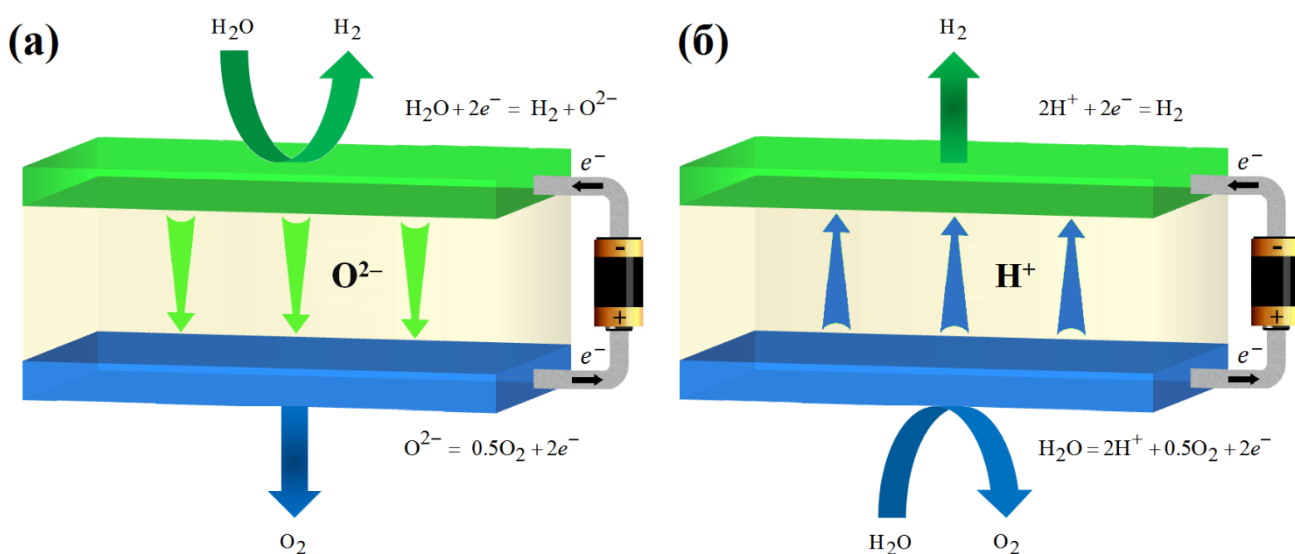


Рисунок 1.3 – схематичное изображение принципа работы твердооксидных электролизеров на основе кислородпроводящих (а) и протонпроводящих (б) электролитов.

Главным недостатком твердооксидных электролизеров на основе кислородпроводящих электролитов является необходимость использования высоких рабочих температур (800–1000 °С). Это связано с тем, что только в этом диапазоне температур достигается необходимый уровень проводимости традиционно используемых кислородпроводящих электролитов на основе диоксида циркония (наиболее исследованным считается допированный оксидом иттрия ZrO_2 или так называемый YSZ). Отмеченный недостаток наряду с высокими

парциальными давлениями кислорода и водяного пара в анодном и катодном пространствах соответственно служит причиной быстрой деградации функциональных материалов, что крайне негативно сказывается на долговременной стабильности электрохимических характеристик ТОО. Деградация в основном вызвана явлениями химического взаимодействия с другими компонентами электролизера или газовой фазой и микроструктурными изменениями функциональных материалов. Следует отметить, что за последние 15 лет было приложено немало усилий, чтобы уменьшить деградацию ТОО на основе кислородпроводящих электролитов. Например, в условиях практической эксплуатации (34 000 ч) была достигнута скорость деградации ~0.4% за 1000 ч при плотности тока 0.6 A cm^{-2} [24]. Такой макет электролизера сопоставим по деградации с щелочными и твердополимерными аналогами, имеющими срок службы до 90 000 ч и скорость деградации <1% за 1000 ч [25]. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в этом направлении, считается, что твердооксидные электролизеры на основе протонпроводящих электролитов будут обладать в будущем большей долговечностью, чем таковые на основе кислородпроводящих электролитов [7], поскольку они способны эффективно функционировать при существенно более низких температурах (500–700 °С), а также имеют более благоприятные условия эксплуатации [26]. Еще одним немаловажным преимуществом ТОО на основе протонпроводящих электролитов является то, что они производят сухой водород, который внутри электролизера поддается прямому электрохимическому сжатию (без осушения), что потенциально снижает сложность и стоимость электролизной установки.

Первое исследование, в котором была продемонстрирована возможность использования протонпроводящих материалов в качестве электролита твердооксидных электролизеров, было проведено Iwahara et al. в 1981 году [27]. Анализируя публикационную активность за последние 40 лет, следует отметить, что число работ, посвященных ТОО на основе протонпроводящих электролитов, значительно увеличилось с 2016 года, что связано с появлением перспективных электролитных и электродных материалов, а также разработкой доступных и

экономически эффективных методов их изготовления. Тем не менее, работ, в которых сообщается о высокопроизводительных и высокоэффективных устройствах, достаточно мало. По имеющимся к настоящему времени литературным данным, подавляющее большинство электролизеров имеют невысокие значения фарадеевской эффективности (**таблица 1.2**). Фарадеевская эффективность (ηF) является весьма важным показателем, который характеризует эффективность преобразования электрической энергии в химическую или, иначе говоря, показывает какой процент тока, прикладываемого к электролизеру, идет на получение целевого продукта, например, водорода. Основной причиной невысоких значений ηF считается электронная утечка [9], обусловленная электронной проводимостью p -типа (дырочной), которая, как известно, является характерной особенностью большинства протонпроводящих материалов. Однако на величину фарадеевской эффективности, помимо свойств самого электролита, значительное влияние оказывают и внешние факторы, такие как приложенное напряжение, температура и состав газовых атмосфер по обе стороны электролитной мембраны.

Таблица 1.2 – фарадеевская эффективность (ηF) единичных ячеек твердооксидного пароводяного электролизера на основе протонпроводящих электролитов: h – толщина электролита, T – температура и i – плотность тока.

Анод ^(а)	Электролит ^(б)	h , мкм	T , °C	Состав атмосфер: Анод/Катод	i , А см ⁻²	ηF , %	Источник
BCFZY	BCZYУб7111	15	700	20% H ₂ O – 80% O ₂ / 3% H ₂ O – 97% H ₂	1.00	55	[9]
			600		0.25	68	
			600	50% H ₂ O – 50% O ₂ / 3% H ₂ O – 97% H ₂	0.25	78	
BGLC	BCZY27	30	700	O ₂ – Ar – H ₂ O ^(в) / H ₂ – Ar ^(в)	0.20	54	[28]
			700		0.25	58	
			600		0.20	86	
			600		0.25	85	
			500		0.20	84	
PBSCF	BCZYУб711	10	600	90% H ₂ O – 10% O ₂ / H ₂ O ^(в) – 2% H ₂	0.25	90	[29]
					1.00	40	
				97% H ₂ O – 3% O ₂ / H ₂ O ^(в) – 2% H ₂	0.25	90	
					1.00	20	

Анод ^(а)	Электролит ^(б)	<i>h</i> , мкм	<i>T</i> , °C	Состав атмосфер: Анод/Катод	<i>i</i> , А см ⁻²	<i>ηF</i> , %	Источник
SFM– BZY	BZY20	18	600	3% H ₂ O – воздух/ H ₂ – N ₂ ^(в)	0.25	57	[30]
BZY– LSV	BZCYCu	85	600	10% H ₂ O – 4% H ₂ – 86% Ar/ 3% H ₂ O – 50% H ₂ – 47% He	1.00	84	[31]
PBSCF	BCZYYb4411	15	600	3% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – 5% H ₂ – 92% Ar	0.25	91	[32]
					1.00	91	
PN	BCZYYb7111	20	500	60% H ₂ O – воздух/ H ₂ ^(в)	0.25	60	[33]
					1.00	35	
BLC	BCZY	10	600	80% H ₂ O – 1% O ₂ – 19% Ar/ 1% H ₂ – 99% Ar	0.25	80	[34]
			500		0.25	76	
BCFZY	BZY20	20	600	20% H ₂ O – воздух/ 1% H ₂ O – 5% H ₂ – 94% Ar	0.25	35	[35]
	BCZYYb7111				1.00	50	
					0.25	35	
SFM– BZY	BZY20	16	600	3% H ₂ O – воздух/ 10% H ₂ – 90% N ₂ ^(в)	0.20	60	[36]

Обозначения:

^(а) BCFZY = BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}, BGLC = Ba_{1-x}Gd_{0.8}La_{0.2+x}Co₂O_{6-δ},
PBSCF = PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}, SFM = Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}, LSV = (La_{0.7}Sr_{0.3})V_{0.9}O_{3-δ},
PN = Pr₂NiO_{4+δ} и BLC = Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-δ}.

^(б) BCZYYb7111 = BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}, BCZY27 = BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ},
BZY20 = BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, BZCYCu = Ba(Zr_{0.30}Ce_{0.54}Y_{0.15}Cu_{0.01})O_{3-δ},
BCZYYb4411 = BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} и BCZY = BaCe_{0.36}Zr_{0.44}Y_{0.2}O_{2.9}.

Примечание:

^(в) *p*H₂O не указано или не контролировалось.

1.3. Особенности протонного переноса в протонпроводящих электролитах

Протонная проводимость впервые была обнаружена в LaAlO₃ французским ученым Francis Forrat в 1964 году [37]. Два года спустя Stotz и Wagner предложили гидратационный механизм образования протонов в оксидах [38]. И только в 80-х годах Iwahara et al. продемонстрировал реализацию значимого протонного переноса в оксидах на основе SrCeO₃, SrZrO₃ и LaYO₃ [27,39,40].

Как известно, протон не является собственным структурным элементом оксидов. Он образуется в виде положительно заряженного гидроксидного (протонного) дефекта при взаимодействии оксида с водородсодержащими компонентами газовой атмосферы, например, водяным паром:



где $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии, полученные акцепторным допированием, O_{O}^x – ион кислорода в своем нормальном узле, K_{Γ} – константа равновесия реакции гидратации и OH_{O}^{\bullet} – протон, локализованный на ионе кислорода, или так называемый протонный дефект (согласно номенклатуре Крегера-Винка [41]).

Следует отметить, что данная реакция является экзотермической, поэтому концентрация протонов уменьшается с повышением температуры [42]. Для образования протонных дефектов требуются кислородные вакансии. Последние могут быть созданы путем допирования исходного оксида акцепторными примесями (катионы с более низкой степенью окисления, чем катион-хозяин). Например, кислородные вакансии для Y-допированного SrZrO_3 формируются следующим образом:



где Y'_{Zr} – катион иттрия, расположенный в подрешетке иона циркония.

Стоит добавить, что концентрация и подвижность протонных дефектов зависят от ряда факторов, включая кристаллическую структуру, свойства основного материала, а также природу и концентрацию акцепторных примесей.

Для описания протонного переноса в протонпроводящих материалах существует два механизма [43,44]: механизм Гроттуса (**рисунок 1.4 (а)**), согласно которому протоны мигрируют через сеть водородных связей молекул воды путем образования и разрыва связей с соседним кислородом решетки и транспортный механизм переноса (**рисунок 1.4 (б)**), при котором протоны сначала связываются с

ионами кислорода, образуя таким образом гидроксид-ионы, которые затем диффундируют через кристалл с участием соседних кислородных вакансий.

Подытоживая, следует подчеркнуть, что протонный перенос, на который влияют температура, атмосфера и состав материала, играет важную роль в достижении большой плотности тока и высокой фарадеевской эффективности твердооксидных электролизеров.

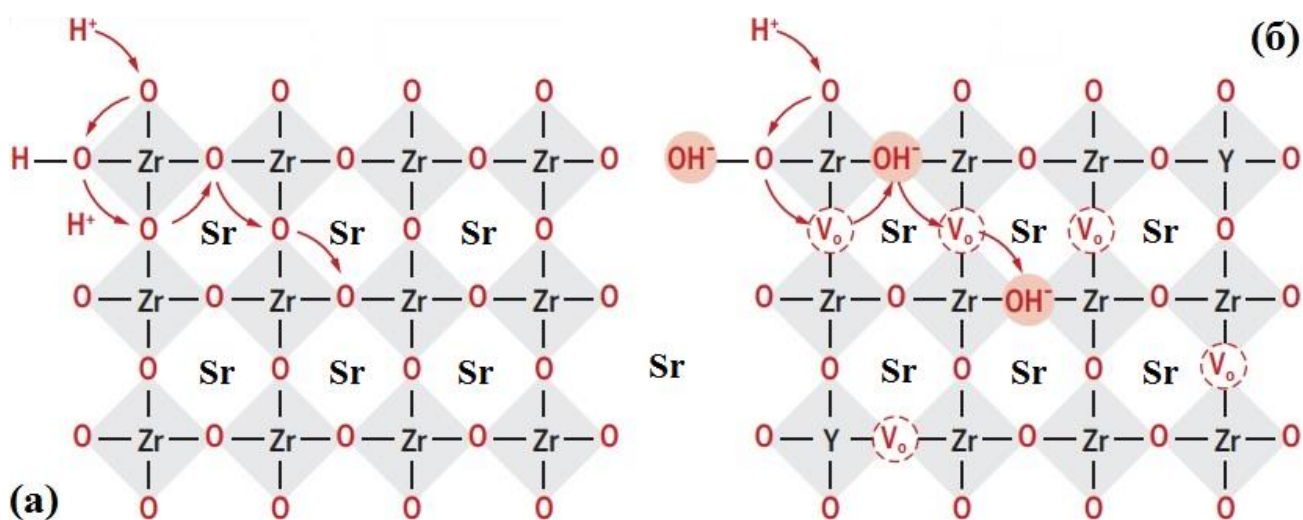


Рисунок 1.4 – схематическое изображение механизмов протонного переноса оксида на основе SrZrO₃: механизм Гроттуса (а) и транспортный механизм переноса (б).

1.4. Протонпроводящие электролиты

Высокотемпературные протонпроводящие электролиты – это большой класс оксидных материалов, в которых протонный транспорт возникает при их взаимодействии с водородсодержащими компонентами газовой атмосферы в условиях повышенных температур, как правило, выше 400 °С [45]. Отличительной особенностью этих электролитов от кислородпроводящих является то, что в них высокая ионная проводимость достигается при существенно более низких температурах, что объясняется низкой энергией активации протонной проводимости и более высокой подвижностью протонных носителей заряда.

Известные в настоящее время протонные проводники в зависимости от типа кристаллической структуры подразделяют на перовскиты, браунмиллериты, флюориты, апатиты, майениты и др. Среди этих структур перовскиты ABO_3 (на основе Ba, Ce и Zr) обладают самой высокой проводимостью, поскольку имеют большой объем элементарной ячейки и большие каналы миграции [46]. Барий вследствие его большого ионного радиуса (в 12-координационном состоянии $rBa^{2+} = 1.610 \text{ \AA}$; приведено по Шеннону [47]) занимает А-позицию, в то время как церий (в 6-координационном состоянии $rCe^{4+} = 0.870 \text{ \AA}$) и/или цирконий (в 6-координационном состоянии $rZr^{4+} = 0.720 \text{ \AA}$) являются основными катионами В-позиции. Наиболее изученными протонпроводящими оксидами являются цирконат бария, допированный иттрием (BZY); церат бария, допированный иттрием (BCY); цирконат бария, допированный иттрием и церием (BCZY); и, наконец, цирконат бария, со-допированный иттрием, иттербием и церием (BCZYYb).

Несколько слов стоит сказать об иттрии, поскольку он считается лучшей акцепторной примесью В-позиции для цератов и цирконатов бария. Еще в 1984 году Iwahara et al. [48] провели исследование, посвященное допированию цератов бария трехвалентными редкоземельными элементами (Y, Sc, Yb, Gd, Nd и др.), имеющими различные ионные радиусы. Было обнаружено, что симметрия кристаллической структуры допированных материалов повышается от орторомбической до кубической. Параметры орторомбической структуры увеличиваются с увеличением ионного радиуса допанта, однако иттрий заметно отклоняется от этой тенденции, демонстрируя меньшие значения параметров, чем у любого другого исследуемого допанта, несмотря на его средний ионный радиус (в 6-координационном состоянии $rY^{3+} = 0.900 \text{ \AA}$). Это может указывать на то, что иттрий вызывает меньшее искажение кристаллической решетки, чем другие акцепторные примеси, уменьшая энергию деформации и увеличивая подвижность дефектов. Kreuer et al. [49] также провели сравнение иттрия с несколькими акцепторными примесями, но уже на примере цирконатов бария, и обнаружили, что допирование иттрием дает наименьшее изменение энтальпии гидратации в

сравнении с недопированным BaZrO_3 , предполагая, что взаимодействия иттрия с кислородными вакансиями и гидроксид-ионами были аналогичны взаимодействиям ионов циркония. Авторы также обнаружили, что иттрий единственный допант, который не увеличивает энергию активации миграции протонов по сравнению с недопированным цератом бария; по сути, допирование иттрием вплоть до 10 мол.% даже слегка уменьшает энергию активации. Эти результаты свидетельствуют, что иттрий легко встраивается в основную кристаллическую решетку, создавая при этом наименьшие искажения, ограничивающие миграцию.

В конце 1980-х годов Iwahara et al. [50] выяснили, что BCY является самым эффективным протонным проводником для различных электрохимических устройств из-за его хорошей спекаемости, высокой протонной проводимости и низкой электронной проводимости. Однако вскоре было признано, что BCY и другие цераты бария термодинамически нестабильны в присутствии воды и углекислого газа [51,52], что делает их непрактичным выбором для многих применений. Затем внимание переключилось на цирконаты бария, особенно BZY , из-за его гораздо большей химической стабильности и хорошей протонной проводимости [53]. Эти преимущества сделали BZY одним из наиболее широко используемых электролитов для различных электрохимических устройств [54]. Однако BZY плохо спекается, в результате чего электролитные мембраны имеют низкую относительную плотность и маленькие зерна. В силу последнего BZY обладает высоким межзеренным сопротивлением, поэтому его общее сопротивление значительно больше, чем у BCY [51]. Влияние высокого межзеренного сопротивления усиливается в BZY его плохой спекаемостью, что приводит к высокой плотности границ зерен. Следующим весьма перспективным направлением стало получение твердых растворов на основе цератов и цирконатов бария. Katahira et al. [53] провели систематическое исследование BCZY и показали, что увеличение концентрации церия повышает проводимость и улучшает спекаемость, тогда как увеличение концентрации циркония улучшает химическую стабильность, но ценой снижения проводимости. Таким образом, BCZY при

определенном соотношении Ce/Zr являются химически стабильными и приемлемо проводящими материалами, которые уже нашли широкое применение в твердооксидных топливных элементах и электролизерах.

Дальнейшие усилия по улучшению функциональных свойств BCZY были сосредоточены на частичном или полном замещении базовых катионов В-позиции другими катионами. Yang et al. [55] совершили значительный прорыв в 2009 году, разработав и синтезировав материал состава $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb7111). Замещение части иттрия иттербием не только значительно увеличивает проводимость, но и повышает химическую устойчивость электролита к углеводородам. Однако последующие работы показали, что BCZYYb7111 не обладает необходимой химической стабильностью, как предполагалось изначально. Choi et al. [56] в 2018 году сообщили о новом соединении $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb4411), которое демонстрирует повышенную устойчивость к CO_2 , что объясняется более высокой концентрацией циркония.

Lv et al. [57] в 2009 году сообщили о полном замещении иттрия в $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ другими акцепторными примесями, такими как Gd, Sm и In. С точки зрения электрических свойств такое замещение оказалось неэффективным, поскольку керамические образцы, содержащие в своем составе вышеуказанные акцепторные примеси, имели во влажном воздухе более низкую проводимость, чем базовый материал (**рисунок 1.5**).

В 2014 году Vu et al. [58] осуществили полное замещение иттрия в $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ практически такими же акцепторными примесями, как и предыдущая научная группа, за исключением индия, вместо которого был взят диспрозий. Исследуя электрические свойства материалов, авторы обнаружили, что Dy-допированный образец обладает в сухом и влажном воздухе более высокой проводимостью, чем базовый образец, что по их мнению связано с его микроструктурными особенностями (средний размер зерен керамики составлял 5 мкм, что почти в 2 раза больше, чем у остальных образцов). Danilov et al. [59] спустя три года изучали влияние природы допанта на объемный и зернограничный транспорт материалов $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Y, Dy, Sm и Nd). Было выявлено,

что образец состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ имеет наивысшие значения объемной и зернограничной проводимостей среди исследуемых материалов в атмосферах как сухого, так и влажного воздуха (рисунок 1.6).

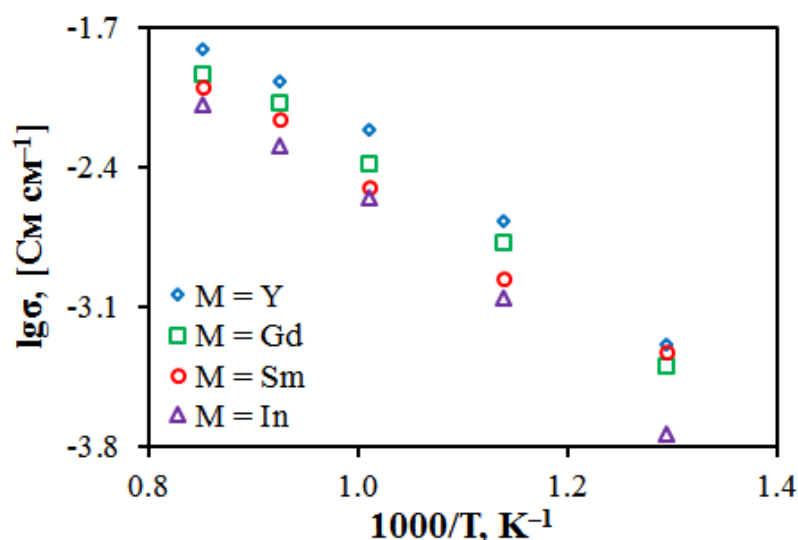


Рисунок 1.5 – общая проводимость во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч в воздушной атмосфере. Данные взяты из работы [57].

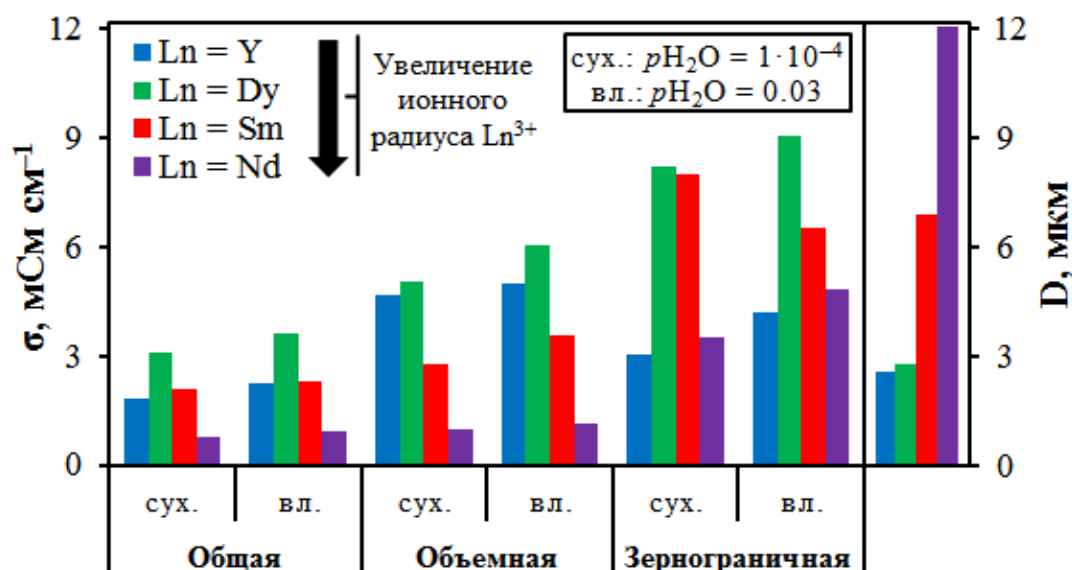


Рисунок 1.6 – проводимость (σ) в сухом (сух.) и влажном (вл.) воздухе при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и средний размер зерен (D) керамических материалов состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в воздушной атмосфере.

Подытоживая вышеизложенное, можно заключить, что Dy-допированный церато-цирконат бария превосходит, по крайней мере, по своим электротранспортным характеристикам Y-допированный аналог. Представляется важным также отметить, что впервые о перспективности диспрозия как допанта для церата и цирконата бария сообщили Iwahara et al. [60] и Han et al. [61] соответственно.

1.5. Обоснование выбора объектов исследования

Высокотемпературные протонпроводящие электролиты являются весьма перспективными и широко изучаемыми объектами исследований. Отличительной особенностью этих электролитов является то, что в них протонная проводимость может превышать ионную кислородпроводящих электролитов, благодаря чему твердооксидные электролизеры способны эффективно функционировать при существенно более низких температурах (500–750 °C). Как известно, Y-допированные церато-цирконаты бария являются наиболее изученными высокотемпературными протонпроводящими электролитами и до недавних времен они считались наиболее пригодными для различных электрохимических устройств, в том числе электролизеров. В то же время в аналитическом обзоре литературы было показано, что Dy-допированный церато-цирконат бария превосходит, по крайней мере, по своим электротранспортным характеристикам Y-допированный аналог, так что он вполне может составить ему конкуренцию или даже занять лидирующую позицию. Однако в литературе на момент проведения исследований отсутствовала в достаточном количестве информация о керамических, термомеханических и электрохимических свойствах Dy-допированных материалов при различной концентрации циркония ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6) и об их использовании в качестве электролитов в твердооксидных электролизерах. Кроме того, из обзора литературы следует, что существующие в настоящее время единичные ячейки твердооксидных электролизеров обладают невысокой фарадеевской эффективностью, в связи с чем актуальным является оценка ее величины для предложенных материалов.

Глава 2. Методика экспериментальных исследований

2.1. Синтез порошков и получение керамики

2.1.1. Электролитные материалы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx)

Для синтеза высокодисперсных порошков состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx) был использован цитрат-нитратный метод синтеза. В качестве исходных реагентов выступали нитрат бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.)) и кристаллогидраты ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (чистота составляет 99.9%), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.)). Стехиометрическое количество реагентов растворяли в небольшом объеме дистиллированной воды в стеклянном стакане при температуре 80°C . Для интенсификации процесса растворения применяли магнитную мешалку DAIHAN MSH-20A (DAIHAN Scientific, Корея) с подогревом и контролем температуры. К раствору добавляли лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), которая способна образовывать прочные комплексные соединения с катионами металлов [62]. Мольное соотношение суммы катионов металлов к лимонной кислоте составляло 2:1. Помимо этого к раствору добавляли 10%-ный водный раствор гидроксида аммония (NH_4OH) с целью поддержания нейтральной среды ($\text{pH} = 7$; контроль осуществляли с помощью pH-индикаторов). Полученный таким образом раствор нагревали до 200°C и выпаривали до появления гелеобразного осадка и его дальнейшего воспламенения. После этого происходило формирование требуемого высокодисперсного порошка.

Синтез порошков осуществлялся в два этапа. На первом этапе их перетирали в механической ступке Retsch RM 200 (Retsch, Германия) в среде ацетона в течение 1 ч. Затем порошки подвергали обжигу в воздушной атмосфере при температуре 1050°C (выдержка 5 ч), что является необходимым для полного разложения образовавшихся при синтезе промежуточных веществ. На втором этапе порошки перетирали в механической ступке в среде ацетона (1 ч) и затем проводили их синтез при температуре 1100°C (5 ч).

Синтезированные порошки измельчали в механической ступке в среде ацетона (1 ч), после чего проводили их компактирование в цилиндрические

образцы (диаметр 20 мм, толщина 3 мм) с помощью лабораторного гидравлического прессы ПЛГ-20 (LAB TOOLS, Россия). Спекание образцов проводили при температуре 1450 °С с выдержкой в течение 5 ч (скорости нагрева и охлаждения составляли 5 °С мин⁻¹). Процесс спекания активировали путем добавления оксида меди CuO (ч.д.а.) (0.5 мас.%) к синтезированным порошкам.

2.1.2. Электродные материалы

Ионно-электронный проводник и композиционный металлокерамический материал типа «металлический проводник – электролит» являлись соответственно основой для воздушного (анод) и топливного (катод) электродов единичных ячеек пароводяного электролизера и CO₂-конвертера. В качестве ионно-электронного проводника был выбран никелит редкоземельного элемента со структурой каменной соли типа K₂NiF₄ (Nd_{1.95}Ba_{0.05}NiO_{4+δ} = NBN). Порошок никелита был получен с помощью цитрат-нитратного метода синтеза, который подробно был описан в предыдущем разделе. Отличительной особенностью в технологии синтеза являлось то, что была выполнена трехстадийная термообработка с целью получения однофазного продукта: прокаливание – 700 °С (выдержка 1 ч), предварительный обжиг – 900 °С (3 ч) и окончательный синтез – 1100 °С (5 ч).

Керамические образцы состава Nd_{1.95}Ba_{0.05}NiO_{4+δ}, предназначенные для исследования транспортных и термомеханических свойств, были получены с помощью стандартной керамической технологии. В первую очередь синтезированный порошок подвергали измельчению в планетарной мельнице (1 ч), а затем прессованию с использованием пресс-формы, имеющей форму параллелепипеда (длина 20 мм, ширина и толщина 5 мм). Спекание прессованных образцов проводили при температуре 1250 °С с выдержкой 5 ч (скорости нагрева и охлаждения составляли 5 °С мин⁻¹).

В роли композита «металлический проводник – электролит» выступала механическая смесь порошков оксида никеля (NiO) и соответствующего электролита.

2.2. Изготовление электрохимических ячеек

2.2.1. Симметричные ячейки

Симметричные ячейки типа $\text{Ag}|\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x)|Ag и NBN ($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$)| $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3)|NBN получали следующим образом. Из спеченной электролитной керамики вырезали образцы в форме параллелепипеда и шлифовали их со всех сторон на шлифовально-полировальном станке с целью достижения плоскопараллельности торцевых поверхностей и определенной толщины (0.1 см). Затем производили очистку образцов от грязи, пыли и жировых наслоений путем протирания их поверхностей этиловым спиртом. После этого на поверхности образцов методом окрашивания наносили серебряную пасту (порошок серебра в смеси с его оксидом [10 мас.%], канифолью и скипидаром) или суспензию NBN (порошок $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ в смеси с этилцеллюлозой и α -терпинеолом). Далее образцы сушили при температуре 100 °С в течение 15 минут. Нанесение электродов и их сушку повторяли дважды. Припекание серебряных электродов осуществляли при 800 °С (выдержка 1 ч), а никелитных – при 1100 °С (выдержка 1 ч). Площадь полученных таким образом электродов составляла 0.5 см².

2.2.2. Единичные ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5

Изготовление единичных ячеек пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 представляет собой трехстадийный процесс.

1. Первая стадия включает в себя получение пленок электролита и топливного электрода.

Получение пленок электролита.

Для получения пленок электролита были использованы синтезированные порошки составов $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) и $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.5). Порошки перетирали в механической ступке Retsch RM 200 (Retsch, Германия) в среде ацетона в течение 30 минут, после чего добавляли бутадииен-

нитрильный каучук (БНК), выступающий в качестве органической связки. БНК был предварительно растворен в смеси бензина и ацетона (объемное соотношение бензина к ацетону составляло 3:2). С целью достижения пластичности пленок проводили также добавление дибутилфталата в количестве 5 мас.% по отношению к весу сухого порошка электролита. Полученные смеси тщательно перемешивали, после чего их разливали на фторопластовые подложки и подвергали естественной сушке в течение 1 ч. Высохшие массы счищали с подложек шпателем и прокатывали на электромеханических вальцах Durston DRM 130 DSP (Durston, Великобритания), задавая необходимую толщину пленок. А уже потом из прокатанных пленок вырезали заготовки требуемых размеров.

Получение пленок топливного электрода.

Порошки электролита и оксида никеля брали в соотношении (1) 60 мас.% NiO – 40 мас.% $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ для несущего и (2) 55 мас.% NiO – 45 мас.% $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ для функционального слоев; $x = 0.3$ (BCZD0.3) и 0.5 (BCZD0.5). К первой смеси добавляли крахмал (в количестве 20 мас.% от суммарной массы смеси), выступающий в качестве порообразователя. Последующие этапы получения пленок топливного электрода аналогичны этапам, описанным для электролитных пленок.

2. Вторая стадия изготовления единичных ячеек пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ и CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ заключалась в формировании полуэлементов «электролит – функциональный слой топливного электрода – несущий слой топливного электрода» методом совместной прокатки пленок [63] с последующим их спеканием.

На рисунке 2.1 в качестве примера представлена технологическая схема формирования полуэлемента пароводяного электролизера $\text{BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$. Как видно, в первую очередь осуществляли совместную прокатку пленок электролита BCZD0.3 (100 мкм) и функционального слоя 55 мас.% NiO – 45 мас.% BCZD0.3 (120 мкм). Общая толщина двухслойной пленки составляла около 140 мкм. Далее эту двухслойную пленку прокатывали совместно с пленкой

несущего слоя 60 мас.% NiO – 40 мас.% BCZD0.3 (220 мкм), а затем полученную трехслойную пленку (210 мкм) прокатывали с пленкой несущего слоя 60 мас.% NiO – 40 мас.% BCZD0.3 (1470 мкм) до общей толщины 1000 мкм. В полученном таким образом полуэлементе BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 толщина электролита составляла ~15–20 мкм (оценивали с помощью растровой электронной микроскопии после спекания полуэлементов).



Рисунок 2.1 – технологическая схема формирования полуэлемента пароводяного электролизера BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 методом совместной прокатки пленок.

Для спекания полуэлементов пароводяного электролизера BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 был использован следующий режим: сначала их медленно нагревали до 900 °С (скорость нагрева составляла 1 °С мин⁻¹) с целью аккуратного удаления органических составляющих связки, затем продолжали нагрев (скорость нагрева составляла 3 °С мин⁻¹) до 1400–1450 °С и выдерживали при этой температуре 3–5 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 3 °С мин⁻¹. Из спеченных полуэлементов

делали заготовки цилиндрической формы, используя для этого отрезной и шлифовально-полировальный станки, а также специальный шаблон.

3. Заключительной стадией изготовления единичных ячеек пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ и CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ являлось формирование воздушного электрода.

Приготовление суспензий воздушного электрода.

В качестве воздушного электрода в единичных ячейках пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ и CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ использовали NBN ($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$) и композит NBN-BCZD0.5 ($\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) соответственно.

Синтезированный порошок состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в течение 1 ч, затем его смешивали с нагретым раствором этилцеллюлозы в этиловом спирте (температура раствора составляла 75°C). Этилцеллюлозу применяли в качестве связки. После добавляли α -терпинеол, выступающий в качестве растворителя. Полученную суспензию непрерывно перемешивали с использованием магнитной мешалки. Аналогичным образом была получена суспензия на основе смеси порошков NBN и BCZD0.5 (массовое соотношение составляло 7:3).

Полученные суспензии наносили на спеченные полуэлементы ($\text{BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ и $\text{BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$) методом окрашивания. Нанесение осуществляли трижды с промежуточными сушками при температуре 100°C в течение 15 минут. Припекание электродов проводили в воздушной атмосфере при 1100°C (выдержка 1 ч) со скоростями нагрева и охлаждения 3°C мин^{-1} .

2.3. Аттестация синтезированных порошков и спеченных образцов

2.3.1. Фазовый состав и кристаллическая структура

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для идентификации фазового состава и определения параметров кристаллической решетки синтезированных порошков и спеченных керамических образцов. РФА был выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC.

Съемку осуществляли в $\text{Cu}/\text{K}_\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ со скоростью сканирования 2 и 5° мин^{-1} .

Высокотемпературный РФА для электролита состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) был проведен на дифрактометре Rigaku «Ultima IV». Съемку осуществляли в $\text{Cu}/\text{K}_\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta = 25\text{--}80^\circ$ со скоростью сканирования 2 мин^{-1} в диапазоне температур $25\text{--}900^\circ\text{C}$ (скорость нагрева составляла 5°C мин^{-1}).

Идентификация фазового состава и определение параметров кристаллической решетки были выполнены с применением соответствующих пакетов программ, синхронизированных с дифрактометрами.

2.3.2. Микроструктура

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) применяли для исследования морфологии поверхности и поперечного слома спеченных керамических (индивидуальных и многослойных) образцов. РЭМ была проведена на микроскопах JSM-5900LV (Jeol, Япония) и MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Для получения изображений микроструктуры исследуемых керамических образцов были задействованы детекторы обратно-рассеянных электронов (режим BES) и вторичных электронов (режим SEI).

Оценка среднего размера зерен для газоплотных керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) была выполнена с помощью компьютерной программы ImageJ. Методика оценки основана на подсчете количества зерен, пересеченных отрезком прямой [64]. В первую очередь строили два взаимно перпендикулярных отрезка прямых произвольной длины и подсчитывали количество зерен, пересекаемых каждым отрезком (**рисунок 2.2**). Измерения проводили не менее чем в пяти характерных местах микрофотографии. После этого определяли суммарную длину отрезков с учетом масштабной линейки и суммарное количество пересеченных зерен.

Средний размер зерен рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{\sum L_i}{\sum N_i}, \quad (2.1)$$

где $\sum L_i$ – суммарная длина отрезков, $\sum N_i$ – суммарное количество зерен.

Относительная погрешность определения среднего размера зерен керамики составляла ~10%.

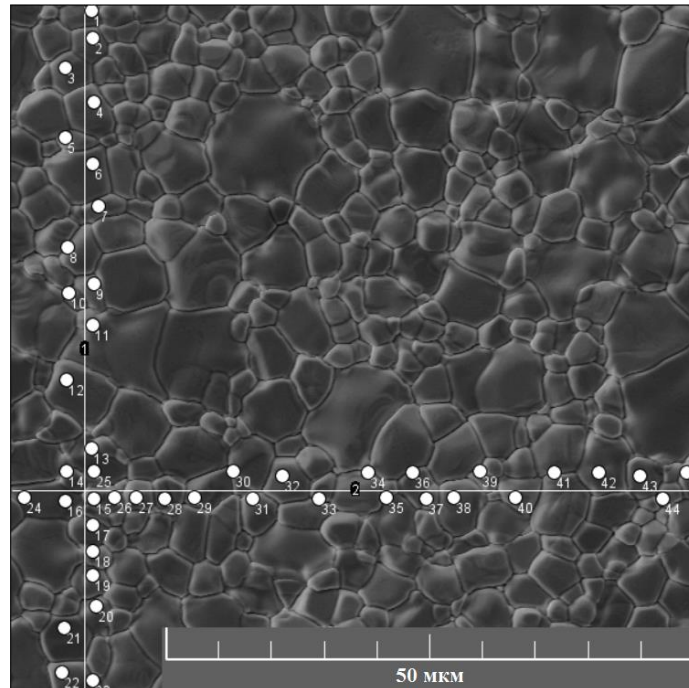


Рисунок 2.2 – методика оценки среднего размера зерен на примере керамики состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3).

2.3.3. Элементный состав

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) применяли для определения элементного состава (качественного и количественного составов) спеченных керамических образцов BCZD x ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6). РСМА проводили на шлифах с использованием энергодисперсионного спектрометра X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания), которым оснащен сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Погрешность определения содержания элементов методом РСМА в среднем составляла ± 0.15 ат. %.

2.3.4. Относительная плотность

Относительную плотность спеченных керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) вычисляли по следующему уравнению:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}}, \quad (2.2)$$

где $\rho_{\text{эксп}}$ – кажущаяся плотность образца, определенная геометрическим методом и $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая (кристаллографическая) плотность.

Теоретическая плотность рассчитывается по уравнению:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_a}, \quad (2.3)$$

где M – молекулярная масса материала, V – объем его элементарной ячейки, Z – число структурных единиц в ячейке и N_a – число Авогадро.

Кажущаяся плотность определяется как:

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{m}{h \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}}, \quad (2.4)$$

здесь m – масса образца, h – толщина и d – диаметр.

Относительная погрешность измерения относительной плотности составляла ~5% и была обусловлена погрешностью вычисления кажущейся плотности, а именно погрешностью определения толщины и диаметра образца.

2.4. Исследование функциональных свойств материалов

2.4.1. Химическая стабильность

Химическая стабильность определяется, в основном, устойчивостью электролита к воздействию атмосфер, содержащих высокие концентрации H_2O и CO_2 . Порошки состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) отжигали при 700°C в течение 5 ч в атмосферах практически чистого водяного пара ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) и влажного углекислого газа ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$). После этого порошки

охлаждали в атмосфере воздуха до комнатной температуры и исследовали методом РФА. $p\text{H}_2\text{O}$ задавали путем пропускания воздуха и CO_2 через водяные барботеры, нагретые до 100 и 25 °С соответственно.

Помимо химической стабильности не менее важным свойством является химическая совместимость электролита с электродными материалами. Для исследования совместимости были приготовлены гомогенизированные смеси порошков $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) – NiO и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) – $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) с одинаковым массовым содержанием компонентов. Полученные смеси отжигали в течение 10 ч в воздушной атмосфере при 1450 и 1100 °С соответственно. Фазовый состав порошков после термической обработки устанавливали методом РФА.

2.4.2. Термическое расширение

Важным показателем, характеризующим термическое расширение материалов, является термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Этот показатель необходим для подбора термически совместимых материалов, поскольку сильная рассогласованность значений ТКЛР приводит к растрескиванию и расслаиванию функциональных слоев электрохимической ячейки, что является основной причиной деградации ее свойств. Для определения ТКЛР был применен метод дилатометрии, заключающийся в регистрации изменений линейного размера образца при нагреве и охлаждении.

Дилатометрические исследования выполняли на дилатометре NETZSCH DIL 402 PC (NETZSCH, Германия). Важным требованием, предъявляемым к образцам, является наличие плоскопараллельных торцевых поверхностей, поэтому образцы подвергались резке и шлифовке. Резку и шлифовку производили с помощью отрезного и шлифовально-полировального станков. Схематичное изображение измерительной части дилатометра показано на **рисунке 2.3**. В первую очередь штангенциркулем измеряли линейный размер образца (1), затем его помещали во внутрь трубчатого держателя (2), таким образом, чтобы один торец образца упирался в неподвижную стенку, а другой в толкающий стержень (3). Толкающий

стержень соединен с преобразователем смещения (не показан на **рисунке 2.3**), который регистрирует изменение линейного размера образца. Спейсеры (4) применяли для центрирования и предотвращения прямого контакта образца с толкающим стержнем.

Исследования осуществляли в диапазоне температур 25–900 °С (скорости нагрева и охлаждения составляли 1–5 °С мин⁻¹). Используя полученные экспериментальные данные, были рассчитаны значения ТКЛР:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_H \cdot \Delta T}, \quad (2.5)$$

где L_H – начальная длина образца, ΔL – текущее изменение длины образца при изменении температуры ($\Delta T = T_T - T_H$), T_T – текущая температура и T_H – начальная температура.

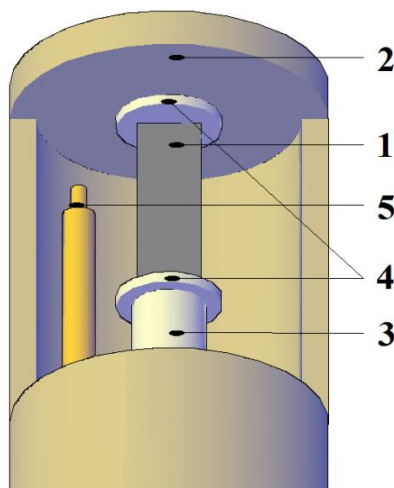


Рисунок 2.3 – схематичное изображение измерительной части дилатометра: 1 – образец, 2 – трубчатый держатель образцов, 3 – толкающий стержень, 4 – спейсеры, 5 – Pt/Pt-Rh термопара.

ТКЛР были также вычислены на основе данных высокотемпературного РФА для материала состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3):

$$\alpha_{\text{о.р.}} = \frac{d(\Delta V/V_0)}{dT}, \quad (2.6)$$

$$\alpha = \frac{1}{3} \cdot \alpha_{\text{о.р.}}, \quad (2.7)$$

где $\alpha_{\text{о.р.}}$ – термический коэффициент объемного расширения, ΔV – текущее изменение объема элементарной ячейки при изменении температуры ($dT = T_{\text{T}} - T_{\text{H}}$) и V_0 – объем элементарной ячейки при 25 °С.

2.4.3. Проводимость

Сопротивление керамических образцов составов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) и $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) измеряли четырехзондовым и двухзондовым методами.

Четырехзондовый метод на постоянном токе.

Данный метод был использован для измерения общего сопротивления исследуемых материалов вследствие его высокой точности и простоты.

Подготовку керамических образцов для измерений осуществляли по следующей методике. Из спеченного цилиндрического образца вырезали образец в форме параллелепипеда с плоскопараллельными гранями, затем на него наматывали четыре зонда. В качестве зондов использовали Pt-проволоку. На места контакта Pt-проволоки с образцом наносили платиновую пасту. Заключительным этапом являлось измерение линейных размеров образца (расстояния между потенциальными зондами, толщины и ширины).

Для проведения измерений использовали установку, представленную на **рисунке 2.4**. Данная установка состоит из печи (1) и лабораторной измерительной ячейки; последняя представляет собой конструкцию, включающую в себя пробирку из стабилизированного диоксида циркония (2) и фторопластовую пробку (3) с размещенными в ней алундовыми соломками (4) и трубками (5,6). Потенциальные (7) и токовые (8) зонды образца (9) соединяли с выводами соломок (Pt-проволока) путем намотки, после чего образец располагали внутри пробирки. Место соединения пробирки и фторопластовой пробки герметизировали путем нанесения термостойкого герметика (10) на сопрягаемые детали. Измерительную

ячейку помещали в печь, затем нагревали до требуемой температуры и проводили измерения. Для измерения температуры использовали платинородий-платиновую термопару (11), которую располагали на одном уровне с образцом. Регулирование температуры печи и фиксацию значений сопротивления образца осуществляли с помощью регулятора Zirconia-318 (Zirconia, Россия). Трубки (5,6) были использованы для подвода газа во внутреннее пространство измерительной ячейки и его отвода.

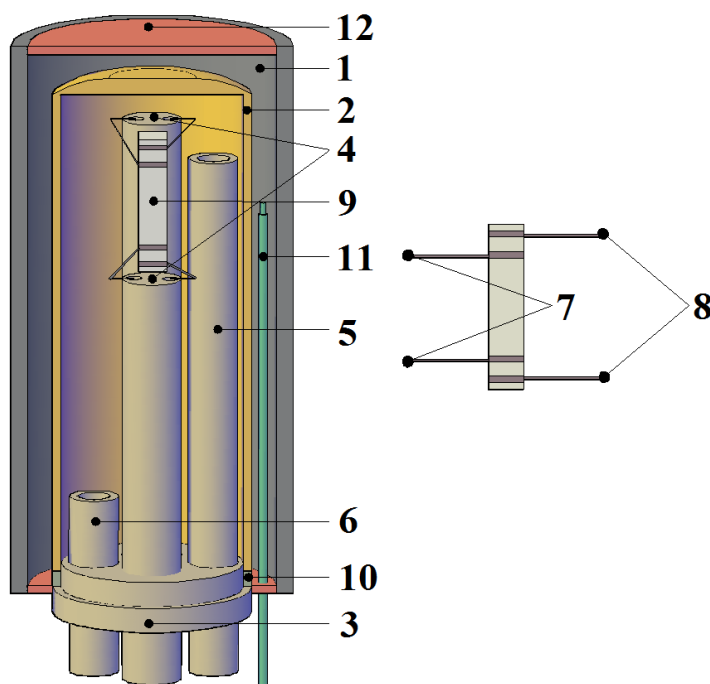


Рисунок 2.4 – схематичное изображение установки для измерения сопротивления керамических образцов: 1 – трубочатая печь, 2 – пробирка из YSZ, 3 – фторопластовая пробка, 4 – двухканальные соломки, 5 – газоподводящая трубка, 6 – газоотводящая трубка, 7 – потенциальные зонды, 8 – токовые зонды, 9 – образец, 10 – термостойкий герметик, 11 – термопара, 12 – высокотемпературная огнеупорная вата.

Сопротивление исследуемых керамических образцов (BCZDx и NBN) измеряли в диапазоне температур 100–900 °С при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$ как в воздушной, так и водородной атмосферах. Значения сопротивления фиксировались после достижения стационарного состояния (выдержка при заданных условиях 45–

60 мин). $p\text{H}_2\text{O}$ задавали путем пропускания воздуха или водорода через водяной барботер, термостатированный при определенной температуре (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – парциальное давление паров воды ($p\text{H}_2\text{O}$) в зависимости от температуры (T) барботера.

	$T, ^\circ\text{C}$			
	25	46	60	69
$p\text{H}_2\text{O}$	0.03	0.1	0.2	0.3

Примечание: здесь и далее парциальное давление любого газового компонента будет представлено в безразмерной форме ($p_i = P_i/P_0, P_0 = 1 \text{ атм}$).

Проводимость рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S}, \quad (2.8)$$

где L – расстояние между потенциальными зондами, R – сопротивление образца и S – площадь поперечного сечения образца.

Энергию активации проводимости (E_a) определяли по тангенсу угла наклона линейного участка зависимости $\lg \sigma T = f(1000/T)$, полученной логарифмированием следующего уравнения:

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right), \quad (2.9)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, T – температура и R – универсальная газовая постоянная. E_a выражали в электрон-Вольтах (эВ).

Двухзондовый метод на переменном токе.

В качестве такого метода была применена электрохимическая импеданская спектроскопия (ЭИС). Она позволяет разделить общее сопротивление электролита или электрохимической ячейки на составляющие компоненты (объемное и зернограничное сопротивления или омическое и поляризационное сопротивления соответственно).

На **рисунке 2.5** схематично изображена установка, с помощью которой проводили импедансные исследования симметричных ячеек $\text{Ag}|\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x)|Ag и NBN $(\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta})|\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3)|NBN. Симметричную ячейку (1) зажимали между двумя электродами (2) измерительной ячейки (3) с помощью пружинного толкателя (4). Измерительную ячейку вставляли во внутрь трубчатой печи (5). Внутреннее пространство печи изолировали от внешнего термостойким герметиком (6) путем смазывания стыка между торцом трубы печи и фторопластовой пробкой (7). Температура в непосредственной близости от симметричной ячейки регулировалась и измерялась терморегулятором-измерителем Варта ТП-703 (Варта, Россия) с хромель-алюмелевой термопарой (8). Трубка (9), установленная внутри измерительной ячейки, предназначена для подачи воздуха в зону размещения образца, а отвод происходил через трубку (10). Регулирование подачи воздуха осуществляли с помощью регулятора, которым оснащен компрессор.

Импедансные исследования симметричных ячеек были выполнены с помощью потенциостата-гальваностата Amel 2550 (Amel, Италия), синхронизированного с анализатором частотного спектра импеданса Amel 2700 Z-Pulse (Amel, Италия) и импедансметра Parstat 2273-SVS (Princeton Applied Research, США). Спектры импеданса записывали в диапазоне частот $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^6$ Гц. Импедансные измерения симметричных ячеек были проведены в широком интервале температур 150 – 750 °С в атмосферах как сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$), так и влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) воздуха. Сухой и влажный воздух получали путем пропускания воздуха через цеолитовую колонку и водяной барботер, термостатированный при температуре 25 °С, соответственно.

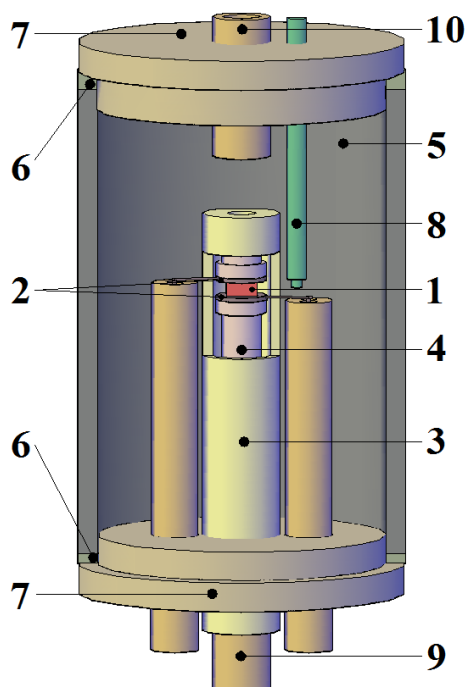


Рисунок 2.5 – схематичное изображение установки для импедансных исследований: 1 – симметричная ячейка, 2 – платиновая сетка (электрод), 3 – измерительная ячейка, 4 – пружинный толкатель, 5 – трубчатая печь, 6 – термостойкий герметик, 7 – фторопластовая пробка, 8 – термопара, 9 – газоподводящая трубка, 10 – газоотводящая трубка.

Для обработки экспериментально полученных спектров импеданса и подбора эквивалентных электрических схем использовали программное обеспечение ZView 2 (Scribner Associates Inc., США). Сопоставление элементов эквивалентных схем с наблюдаемыми процессами проводили путем анализа величин характеристических емкостей (C_i) и частот релаксации (f_{\max_i}). Эти параметры можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$C_i = (R_i \cdot Q_i)^{1/n} \cdot R_i^{-1}, \quad (2.10)$$

$$f_{\max_i} = (R_i \cdot Q_i)^{-1/n} \cdot (2\pi)^{-1}, \quad (2.11)$$

где R_i и Q_i – сопротивление и элемент постоянной фазы соответствующего процесса и n – показатель, обозначающий фазовое отклонение.

После определения численных значений составляющих общего сопротивления электролита были рассчитаны объемная (уравнение (2.12)) и зернограничная (уравнение (2.13)) проводимости.

$$\sigma_{об} = \frac{h}{R_{об} \cdot S}, \quad (2.12)$$

$$\sigma_{з.г.} = \frac{h}{R_{з.г.} \cdot S}, \quad (2.13)$$

где $R_{об}$ – объемное сопротивление, $R_{з.г.}$ – зернограничное сопротивление, h – толщина образца и S – площадь электрода.

2.5. Электрохимическая аттестация единичных ячеек пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5

Электрохимическую аттестацию (рисунок 2.6) единичных ячеек пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 выполняли с помощью следующих методов: вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия и осциллография.

Для создания токосъема на спеченной единичной ячейке размещали Pt-проволоки и подмазывали их платиновой пастой для обеспечения равномерного распределения тока через электроды. Ячейку со сформированными токосъемами (1) прижимали анодной стороной к торцу трубки YSZ (2) с помощью специального прижимного устройства (не показано на рисунке 2.6). На места контакта трубки и единичной ячейки наносили специальное высокотемпературное стекло (3) с целью изолирования анодного (внутреннего) пространства от катодного (внешнего). Трубку с закрепленной на ней единичной ячейкой помещали во внутрь трубчатой печи (4) и нагревали до 930 °С (температура плавления стекла), затем охлаждали до 600 °С в атмосфере окружающего воздуха. Скорости нагрева и охлаждения составляли 3 °С мин⁻¹. Для герметизации катодного и

анодного пространств измерительной ячейки использовали фторопластовые пробки (5) и термостойкий герметик (6).

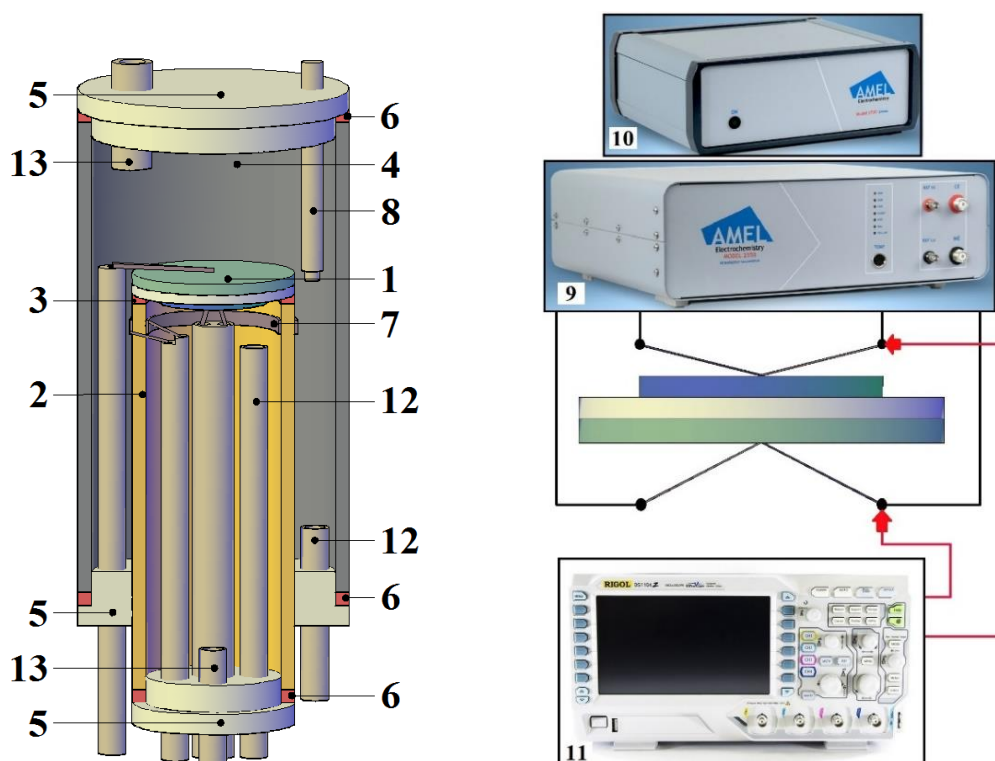


Рисунок 2.6 – схематичное изображение установки для электрохимической аттестации единичных ячеек пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ и CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$: 1 – единичная ячейка, 2 – трубка из YSZ, 3 – высокотемпературное стекло, 4 – трубчатая печь, 5 – фторопластовая пробка, 6 – термостойкий герметик, 7 – электрохимический датчик, 8 – термопара, 9 – потенциостат-гальваностат, 10 – анализатор частотного спектра импеданса, 11 – осциллограф, 12 – газоподводящая трубка, 13 – газоотводящая трубка.

Восстановление катода проводили до момента установления постоянного напряжения разомкнутой цепи (*НРЦ*) при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$. Время восстановления никель-кэрмета составляло 3–5 ч. *НРЦ* контролировали с помощью вольтметра, подключенного к единичной ячейке. В катодное пространство ячейки подавали сначала N_2 , затем формовочный газ ($5\% \text{H}_2/\text{N}_2$),

который постепенно заменяли на влажный H_2 ($p_{H_2O} = 0.03$), в то время как в анодное пространство непрерывно подавали влажный воздух ($p_{H_2O} = 0.03$). Расходы N_2 , H_2 и воздуха составляли 20, 20 и 50 мл мин⁻¹ соответственно. Для регулирования и контроля расхода газов использовали лабораторные расходомеры/регуляторы серии EL-FLOW SELECT (BRONKHORST HIGH-TECH V.V., Германия). p_{H_2O} задавали путем пропускания соответствующих газов через водяные барботеры, термостатированные при определенной температуре.

Контроль газового состава атмосферы в анодном пространстве осуществляли с использованием кислородного датчика (7), расположенного в непосредственной близости от исследуемой ячейки. Датчик представляет собой два платиновых электрода, которые симметрично сформированы на внутренней и внешней поверхностях трубки YSZ. Этот же датчик использовался и для проверки герметичности измерительной установки. Выводы о герметичности делали на основании разницы между показаниями вольтметра, подсоединенного к кислородному датчику, и теоретически рассчитанными (термодинамическими) значениями ЭДС для ячейки на основе идеального протонного электролита (уравнение (2.14)). Температура в непосредственной близости от единичной ячейки регулировалась и измерялась терморегулятором-измерителем Варта ТП-703 с Pt-Pt/Rh термопарой (8).

$$E_H = \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \frac{p_{H_2}(\text{катод})}{p_{H_2}(\text{анод})}, \quad (2.14)$$

где E_H – термодинамическое значение ЭДС единичной ячейки на основе идеального протонного электролита, F – постоянная Фарадея и p_{H_2} – парциальное давление водорода в соответствующем газовом пространстве.

В качестве приборной базы были использованы представленный ранее потенциостат-гальваностат Amel 2550 (9), совмещенный с анализатором частотного спектра импеданса Amel 2700 Z-Pulse (10), и цифровой осциллограф Rigol DS1104Z (11) (Rigol Technologies, Китай).

Еди́чная ячейка пароводяного электролизера NBN/BCZD0.3/Ni-BCZD0.3

(рисунок 2.7).

Запись вольтамперных кривых производили от значений приложенного напряжения равного *НРЦ* до напряжения равного 2 В с шагом 5 мВ в диапазоне температур 500–750 °С (шаг температуры составлял 25 °С). В катодное пространство (на топливный электрод) подавали влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$), а в анодное пространство (воздушный электрод) – влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03, 0.3$ и 0.5). Расходы водорода и воздуха составляли 50 и 100 мл мин⁻¹ соответственно.

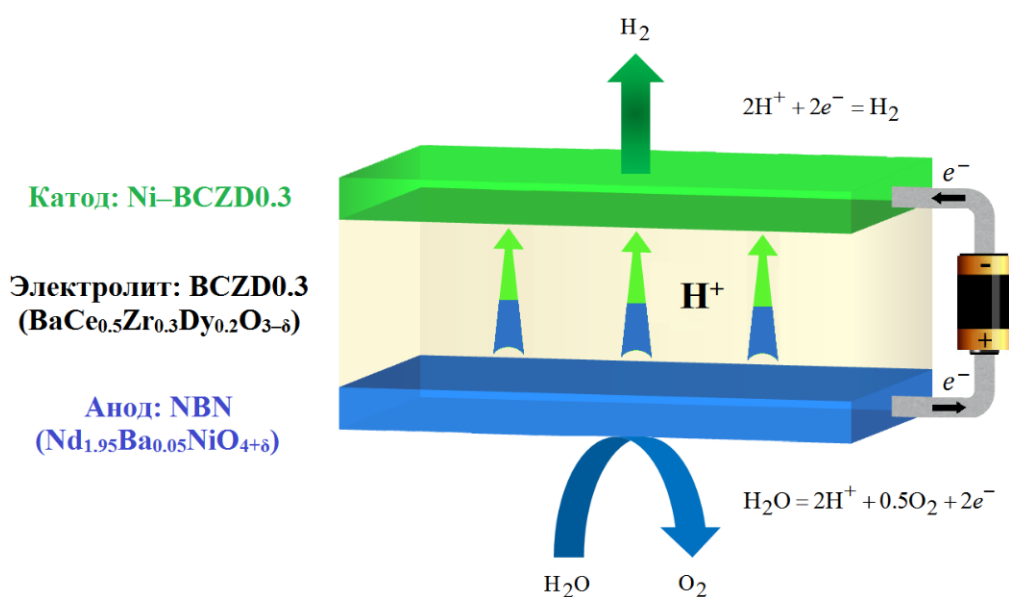


Рисунок 2.7 – схематичное изображение устройства и принципа работы пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3.

Разделение общего сопротивления еди́чной ячейки пароводяного электролизера на омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов осуществляли с помощью метода прерывания тока [65–67] при приложенных напряжениях 1.3, 1.5 и 1.7 В. Для этого использовали цифровой осциллограф Rigol DS1104Z. Суть метода прерывания тока заключается в следующем. Прерывание тока в электрической цепи приводит к резкому падению напряжения еди́чной ячейки пароводяного электролизера до *НРЦ* (рисунок 2.8).

Мгновенное изменение напряжения, происходящее при таком прерывании, обычно относят к падению напряжения на электролите ($U_{\text{ОМ}}$), в то время как постепенная релаксация напряжения до *НПЦ* связана с электродным перенапряжением (η). Полученные значения $U_{\text{ОМ}}$ и η , использовали для расчета омического ($R_{\text{ОМ}}$) и поляризационного ($R_{\text{П}}$) сопротивлений:

$$R_{\text{ОМ}} = \frac{U_{\text{ОМ}}}{i}, \quad (2.15)$$

$$R_{\text{П}} = \frac{\eta}{i}, \quad (2.16)$$

где i – плотность тока.

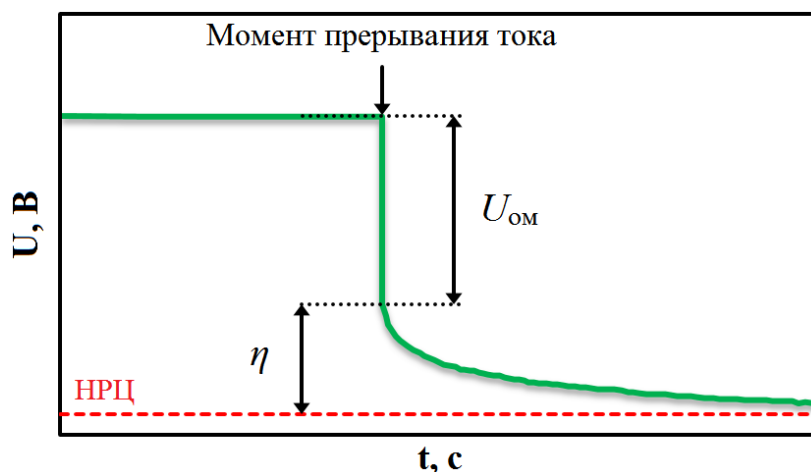


Рисунок 2.8 – типичная кривая, показывающая реакцию напряжения единичной ячейки пароводяного электролизера при прерывании тока.

Теоретически достижимый поток выделения водорода рассчитывали по следующему уравнению:

$$j_{\text{H}_2} = \frac{i}{2F}. \quad (2.17)$$

Единичная ячейка CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5/BCZD0.5/Ni-BCZD0.5}$ (рисунок 2.9).

Вольтамперные кривые были сняты при температуре 700°C от значений приложенного напряжения равного *НРЦ* до напряжения равного 1.6 В (шаг

составлял 25 мВ). В анодное пространство (на воздушный электрод) подавали влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01, 0.1, 0.2$ и 0.3), а в катодное пространство (на топливный электрод) – влажную ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) смесь водорода и углекислого газа. Объемные расходы воздуха и водорода с углекислым газом во всех измерениях составляли 30 и 100 мл мин⁻¹ соответственно. Парциальное давление углекислого газа ($p_{\text{CO}_2} = 0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 0.9) регулировали путем смешивания водорода и углекислого газа, принимая во внимание их объемные расходы. Равновесные парциальные давления газовых компонентов рассчитывали через константу равновесия реакции водяного газа ($K_{\text{ВГ}}$):



$$K_{\text{ВГ}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}. \quad (2.19)$$

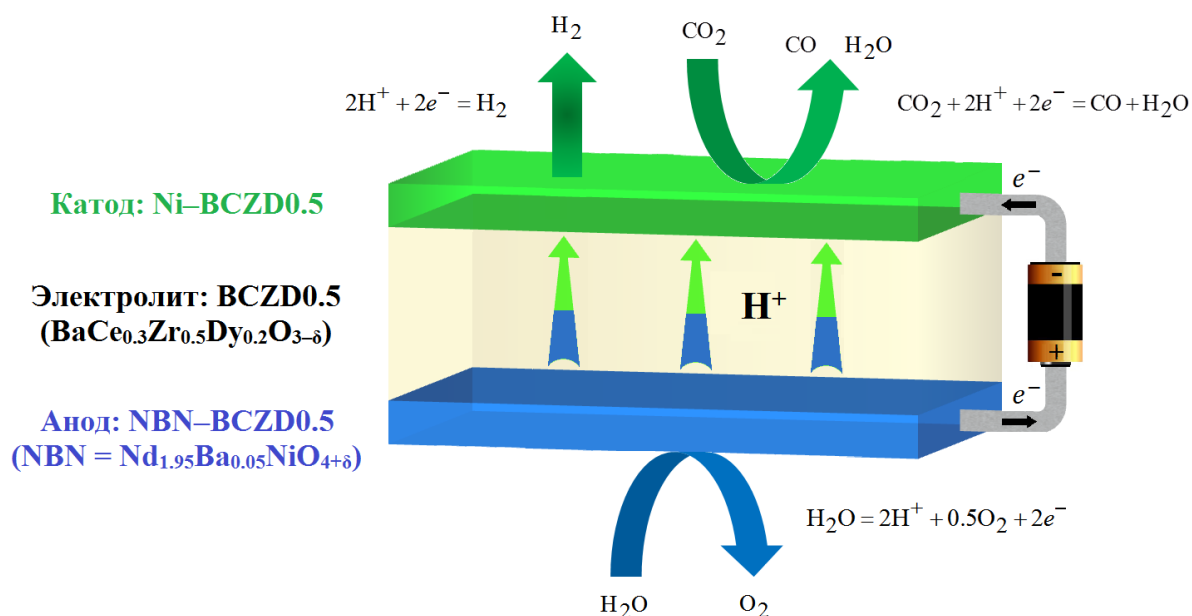


Рисунок 2.9 – схематичное изображение устройства и принципа работы CO₂-конвертера NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5.

Разделение общего сопротивления единичной ячейки CO₂-конвертера на составляющие (омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов) было выполнено методом электрохимической

импедансной спектроскопии. Спектры импеданса записывали в диапазоне частот $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^5$ Гц при амплитуде возбуждающего сигнала 15–20 мВ и приложенных напряжениях 1.0, 1.3 и 1.6 В. Анализ полученных спектров выполняли с помощью программного обеспечения ZView 2 путем подбора эквивалентных электрических схем. Для расчета характеристических емкостей (C_i) и частот релаксации (f_{\max_i}) использовали уравнения (2.10) и (2.11) соответственно.

Глава 3. Исследование функциональных свойств протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx)

Данная глава посвящена исследованию функциональных свойств материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx). Особое внимание уделено их транспортным свойствам, а именно объемному и зернограничному транспорту в низкотемпературном диапазоне ($150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) и электронной проводимости p -типа (дырочной) и протонной проводимости в высокотемпературном диапазоне ($500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$). На основании полученных результатов выявлены наиболее перспективные составы электролитов с точки зрения возможности их применения в твердооксидных электролизерах.

3.1. Фазовый состав и кристаллическая структура

Согласно данным РФА, спеченные ($1450\text{ }^\circ\text{C}$; 5 ч) керамические образцы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx) являются однофазными и не содержат каких-либо примесных фаз (рисунок 3.1), на что указывает отсутствие дополнительных рефлексов. Исследуемые материалы кристаллизуются в структуре типа перовскита с кубической симметрией (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Увеличение концентрации циркония в BCZDx приводит к смещению рефлексов в сторону бóльших углов и уменьшению параметра элементарной ячейки (a) (таблица 3.1), что свидетельствует о реализации размерного эффекта. Он обусловлен различием в ионных радиусах замещаемого и замещающего катионов: в 6-координационном состоянии $r\text{Ce}^{4+} = 0.870\text{ \AA}$, а $r\text{Zr}^{4+} = 0.720\text{ \AA}$ (ионные радиусы приведены по Шеннону [47]). Следует отметить, что формирование твердых растворов замещения в исследуемых материалах происходит в соответствии с правилом Вегарда, поскольку параметр (a) уменьшается линейно с ростом концентрации циркония (рисунок 3.2).

Разумеется, что синтезированные ($1100\text{ }^\circ\text{C}$; 5 ч) порошки BCZDx также являются однофазными и имеют кубическую структуру перовскита ($Pm\bar{3}m$).

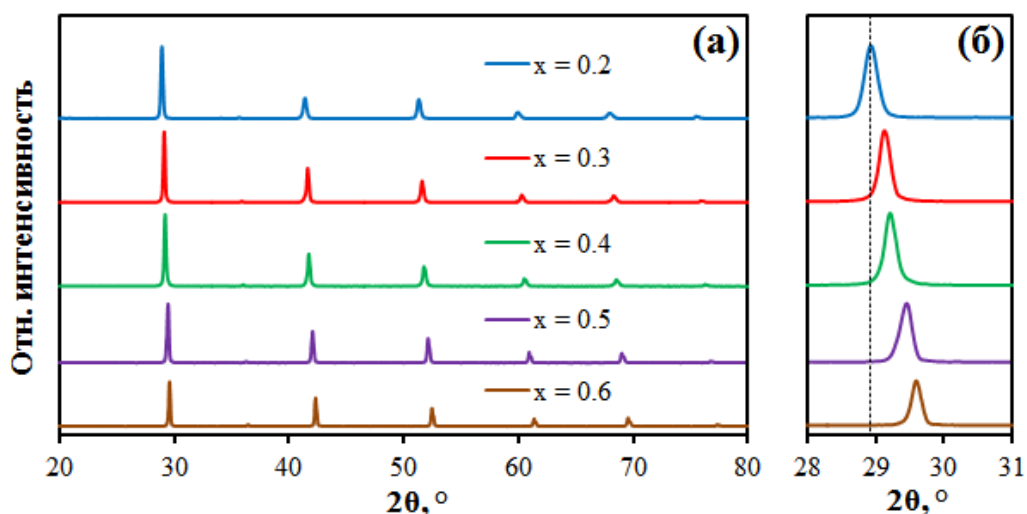


Рисунок 3.1 – рентгенограммы керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD x), спеченных при 1450 °С в течение 5 ч в воздушной атмосфере: в диапазонах углов 2θ 20–80 ° (а) и 28–31 ° (б).

Таблица 3.1 – параметры элементарной ячейки керамических образцов BCZD x , спеченных при 1450 °С в течение 5 ч в воздушной атмосфере: a – параметр элементарной ячейки и V – объем элементарной ячейки.

	x в $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$				
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$a \pm 0.002, \text{ \AA}$	4.358	4.343	4.324	4.306	4.273
$V \pm 0.11, \text{ \AA}^3$	82.78	81.92	80.86	79.87	78.04

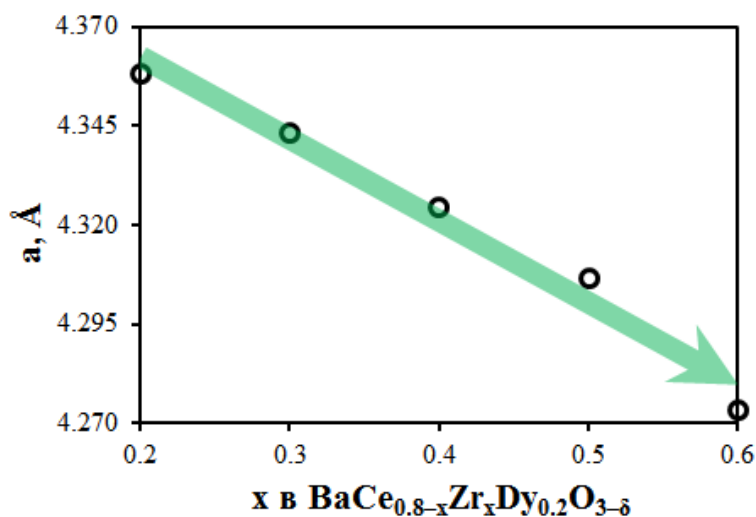


Рисунок 3.2 – концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки (a) материалов BCZD x .

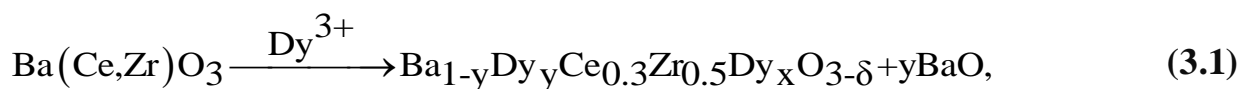
3.2. Спекаемость и микроструктура

Спекаемость керамических материалов характеризуется такими показателями, как общая усадка после спекания и относительная плотность. По данным **таблицы 3.2** видно, что образцы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x), спеченные при 1450°C в течение 5 ч в воздушной атмосфере, обладают высокими значениями общей усадки ($L \geq 16.6\%$) и относительной плотности ($\rho \geq 93.8\%$). В исследованиях [68–71] было установлено, что относительная плотность керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ значительно уменьшается с ростом концентрации циркония. Например, относительная плотность снижается с 98% для $x = 0.1$ до 92% для $x = 0.6$ [68] и с 95.5% для $x = 0.2$ до 89.6% для $x = 0.6$ [69]. Авторы отмечают, что выявленная закономерность обусловлена тугоплавкостью циркония. Однако в настоящей работе эта закономерность не соблюдается, поскольку для активации процесса спекания был использован оксид меди (0.5 мас.%). Как известно, CuO является эффективной спекающей добавкой для Ba-содержащей керамики [72,73] и может значительно улучшить ее уплотнение, что, в свою очередь, позволяет получать керамику с высокой относительной плотностью, в том числе Zr-обогащенные составы.

Таблица 3.2 – Усадка (L), относительная плотность (ρ) и средний размер зерен (D) керамических образцов BCZD x , спеченных при 1450°C в течение 5 ч в воздушной атмосфере.

x в $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$L, \%$	$\rho, \%$	$D \pm 10\%, \text{ мкм}$
0.2	17.0	95.0	8.3
0.3	16.6	93.8	3.7
0.4	17.2	95.9	5.1
0.5	19.5	94.4	1.9
0.6	17.1	96.3	2.3

Помимо спекающей добавки, интенсификации процесса спекания BCZDx может способствовать природа редкоземельного элемента. Так, в работе [74] было проведено исследование влияния природы допанта на спекаемость материалов состава $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ и Dy). Соответствующие порошки, содержащие 1 мас.% NiO в качестве спекающей добавки, были спрессованы и затем спечены при различных температурах (1300–1600 °C) в течение 5 ч в воздушной атмосфере. Авторы показали, что замещение иттрия диспрозием, имеющим больший ионный радиус (в 6-координационном состоянии $r\text{Y}^{3+} = 0.900 \text{ \AA}$, а $r\text{Dy}^{3+} = 0.912 \text{ \AA}$, где ионные радиусы приведены по Шеннону [47]), приводит к существенному улучшению спекающей способности цератоцирконатов. Наиболее вероятным объяснением этого является то, что диспрозий может частично замещать барий, вытесняя его из перовскитной структуры:



где $x + y = 0.2$.

Образующаяся при этом фаза BaO, сегрегированная на границах зерен, улучшает спекаемость материалов вследствие увеличения зернограницной диффузии. Однако необходимо отметить, что это лишь предположение, поскольку ранее было показано, что значимое перераспределение введенных допантов по разным подрешеткам подобных систем происходит только для крупных лантаноидов, например, неодима или лантана [75].

На **рисунке 3.3** представлены микрофотографии поверхности керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx), спеченных при 1450 °C в течение 5 ч в воздушной атмосфере. Все образцы демонстрируют достаточно плотную структуру без видимых пор и трещин, что также подтверждается данными об относительной плотности, представленными в **таблице 3.2**. Отчетливой тенденции между концентрацией циркония, относительной плотностью и размером зерен керамики не выявлено, поскольку их значения варьируются от состава к составу.

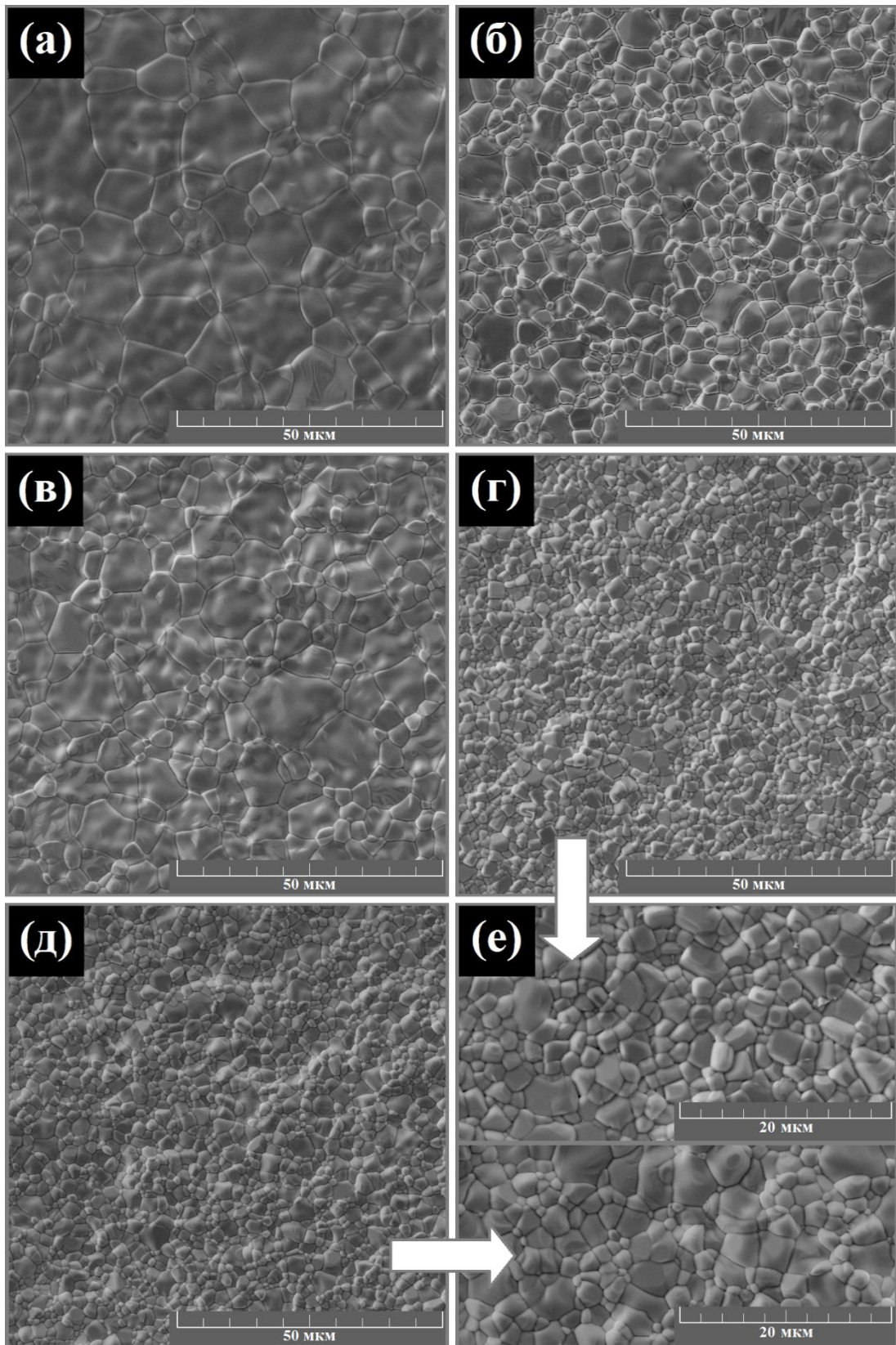


Рисунок 3.3 – изображения поверхности керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в воздушной атмосфере: $x = 0.2$ (а), $x = 0.3$ (б), $x = 0.4$ (в), $x = 0.5$ (г), $x = 0.6$ (д) и увеличенные изображения для $x = 0.5$ и 0.6 (е).

Следует отметить, что ни на поверхности спеченных керамических образцов BCZDx (**рисунок 3.3**), ни в их объеме (см. изображения поперечного слома единичных ячеек пароводяного электролизера и CO₂-конвертера на **рисунках 4.11** и **5.1** соответственно) не обнаружено каких-либо примесных фаз, что подтверждает вывод об однофазности исследуемых материалов. Кроме того, это доказывают и данные рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Ни для одного из спеченных керамических образцов не обнаружено каких-либо неоднородностей фазового и элементного составов. На **рисунке 3.4** в качестве примера представлены результаты РСМА шлифа керамического образца состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-δ} (BCZD0.3). Образец не содержит посторонних элементов или их содержание ниже предела обнаружения. Что касается основных элементов (Ba, Ce, Zr, Dy и O), то они равномерно распределены по объему. Элементный состав в пределах погрешности метода РСМА (± 0.15 ат.%) соответствует стехиометрическому.

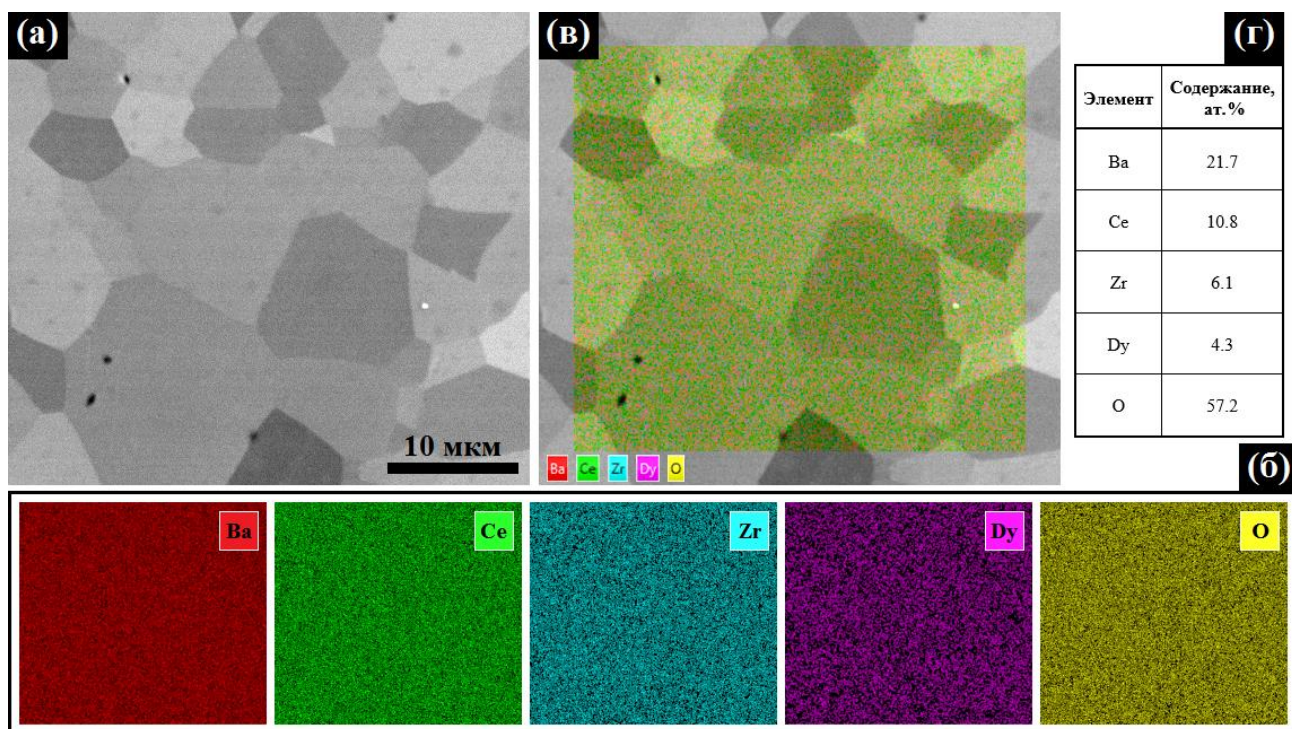
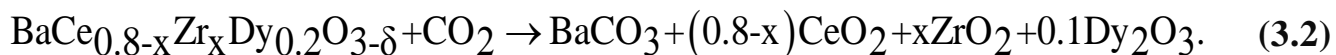


Рисунок 3.4 – результаты РСМА шлифа керамического образца состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-δ} (BCZD0.3), спеченного при 1450 °С в течение 5 ч в воздушной атмосфере: изображение поверхности (а), карты распределения элементов (б), многослойная карта распределения элементов (в) и элементный состав (г).

3.3. Химическая стабильность

Согласно литературным данным [76,77], материалы на основе $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ обладают неудовлетворительной химической стабильностью в атмосферах водяного пара при низкой концентрации циркония и температурах ниже $400\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, имеются работы [78–80], свидетельствующие о том, что даже цирконатная керамика (не содержащая церий) является относительно неустойчивой в кипящей воде ($p\text{H}_2\text{O} = 1$). Для того, чтобы оценить химическую стабильность исследуемых материалов, порошки состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) выдерживали в парах воды ($p\text{H}_2\text{O} = 1$) при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. РФА, выполненный после этого, не зафиксировал формирования каких-либо примесных фаз в пределах чувствительности используемого метода (**рисунок 3.5 (а)**). Это указывает на приемлемую устойчивость исследуемых материалов в атмосферах водяного пара, по крайней мере при использовании высоких температур.

Не менее важное значение имеет химическая стабильность исследуемых материалов в CO_2 -содержащих атмосферах. На **рисунке 3.5 (б)** представлены рентгенограммы порошков после их обработки ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч) влажным углекислым газом ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$). Для материалов с $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 характерно образование различных примесных фаз, вызванное разложением базовой структуры перовскита. В общем виде процесс разложения можно представить, как показано ниже:



Что касается рентгенограмм порошков с $x = 0.5$ и 0.6 , то они практически аналогичны таковым синтезированных порошков (примесных фаз не обнаружено), что может свидетельствовать об их устойчивости. Таким образом, химическая стабильность материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) в атмосфере влажного CO_2 ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$) изменяется следующим образом: BCZD0.6 > BCZD0.5 > BCZD0.4 > BCZD0.3 > BCZD0.2.

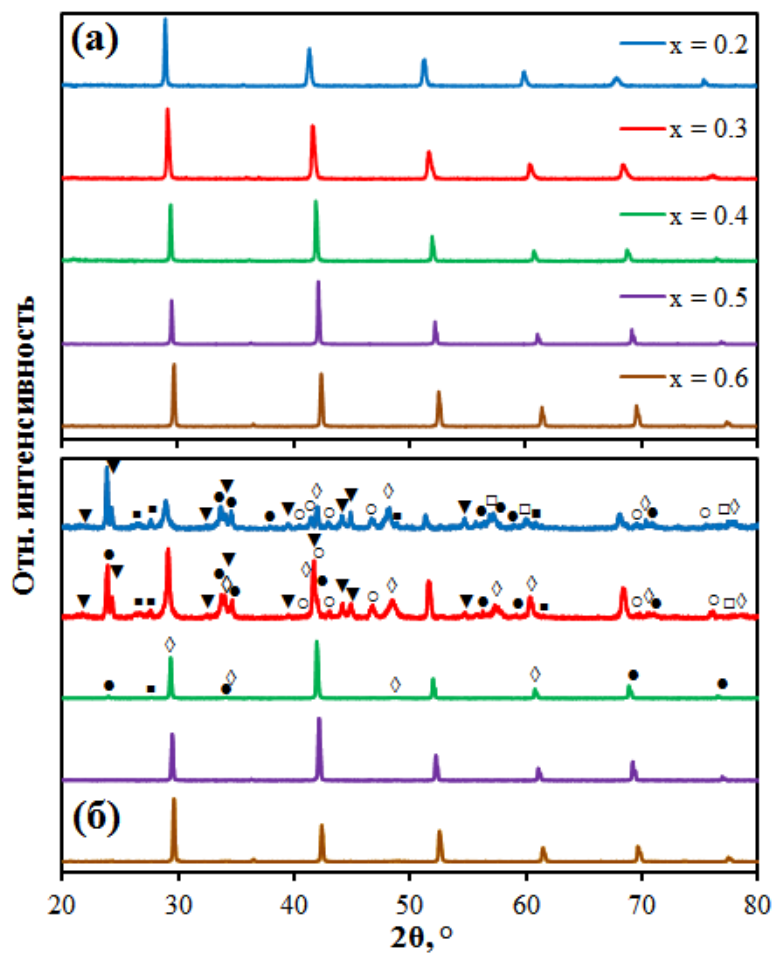


Рисунок 3.5 – рентгенограммы порошков состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD x), выдержанных при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в парах воды [$p\text{H}_2\text{O} = 1$] (а) и влажном CO_2 [$p\text{H}_2\text{O} = 0.03$] (б). Маркеры: \blacktriangledown – BaCO_3 , \circ – Dy_2O_3 , \square – BaO , \bullet – ZrO_2 , \blacksquare – CeO_2 и \diamond – $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$.

3.4. Транспортные свойства

3.4.1. Объемная и зернограничная проводимости в низкотемпературном диапазоне

Разделение общей проводимости материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) на составляющие (объемную и зернограничную проводимости) осуществляли с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (двухзондовый метод на переменном токе). Измерения проводили на симметричных ячейках $\text{Ag}|\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) $|\text{Ag}$ в атмосфере влажного воздуха ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$) в диапазоне температур $150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$.

Для анализа спектров импеданса (**рисунок 3.6**) применяли эквивалентную схему $(R_1Q_1) - (R_2Q_2) - (R_3Q_3)$. Параметры R_1 , R_2 и R_3 описывали объемное, зернограничное и поляризационное (или его часть) сопротивление соответственно; Q_1 , Q_2 и Q_3 – элементы постоянной фазы для соответствующих процессов. Если спектр состоял только из двух хорошо различимых полуокружностей, то параметр R_3 имел пренебрежимо малое значение. Характеристические емкости первого и второго процесса составляли около $(1-10) \cdot 10^{-11}$ Ф и $(1-30) \cdot 10^{-9}$ Ф, что обычно относят к объемным и зернограничным характеристикам [81].

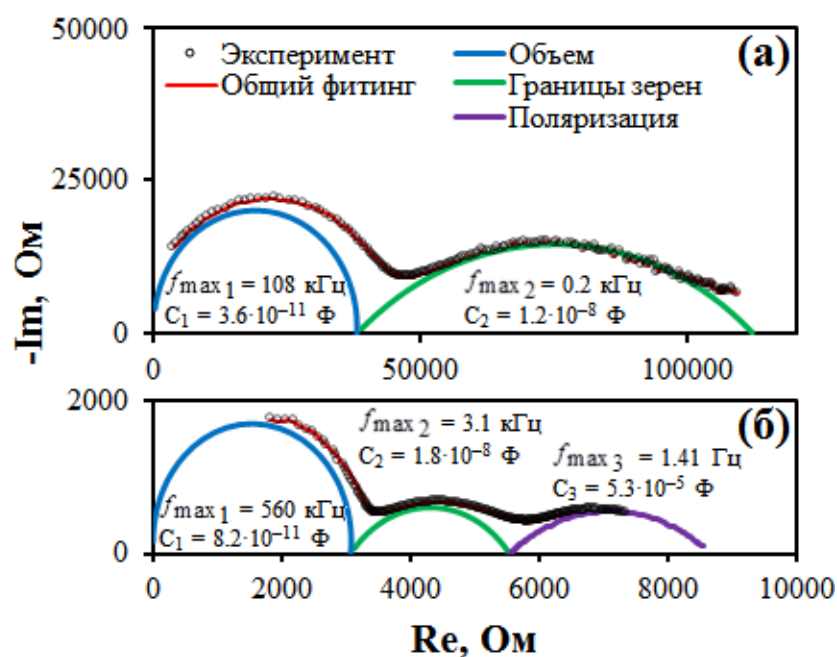


Рисунок 3.6 – примеры фитинга спектров импеданса, полученных во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 0.03$) при 225 °С (а) и 350 °С (б), для керамического образца состава $BaCe_{0.3}Zr_{0.5}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZD0.5).

На **рисунке 3.7** представлены результаты импедансных исследований керамических образцов состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD $_x$). Из представленных данных видно, что образец состава $BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ демонстрирует самую высокую объемную проводимость ($\sigma_{об}$) среди исследуемых материалов (**рисунок 3.7 (а)**), при этом объемная проводимость имеет тенденцию к уменьшению с ростом концентрации циркония.

Например, уровень $\sigma_{об}$ при 300 °С составляет 2.1 мСм см⁻¹ для $x = 0.2$ и 0.21–0.57 мСм см⁻¹ для $x = 0.3$ –0.6. Наблюдаемая тенденция может быть объяснена стерическими эффектами [82,83]. Замещение ионов Ce^{4+} ($r_{Ce^{4+}} = 0.870 \text{ \AA}$) на ионы Zr^{4+} , имеющего более низкий ионный радиус ($r_{Zr^{4+}} = 0.720 \text{ \AA}$), приводит к уменьшению объема элементарной ячейки (таблица 3.1), а также свободного объема, выполняющего функцию канала миграции ионов кислорода и протонов. Кроме того, катион-анионные связи становятся короче, а их прочность увеличивается, что способствует затруднению кислородного переноса и формированию более высоких соответствующих значений энергии активации (E_a) для Zr-обогащенных образцов (рисунок 3.7 (г)).

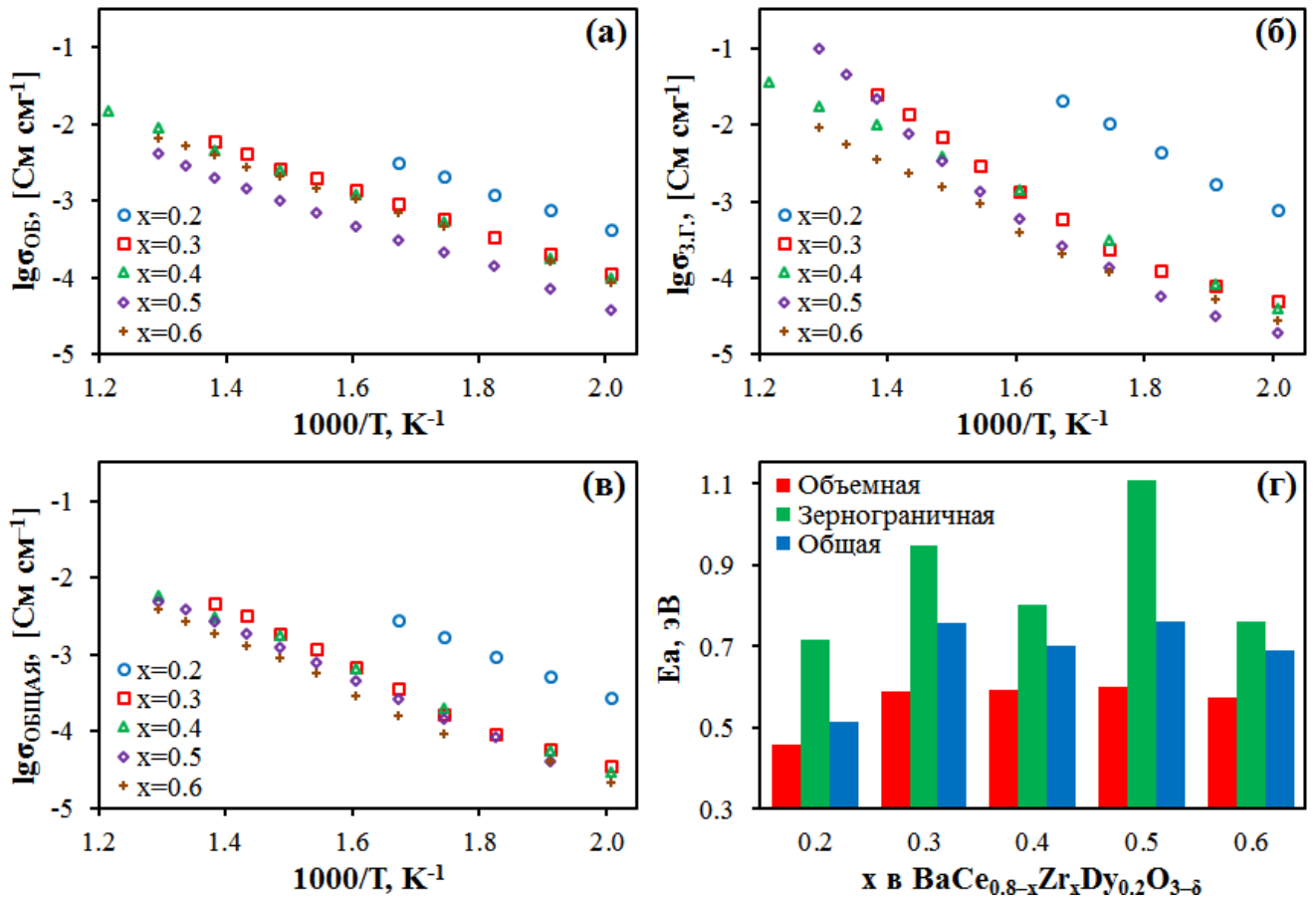


Рисунок 3.7 – температурные зависимости объемной (а), зернограничной (б) и общей (в) проводимостей и соответствующие энергии активации (г) для керамики состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZD_x) во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 0.03$).

Как показано на **рисунке 3.7 (б)**, зернограничная проводимость ($\sigma_{з.г.}$) также уменьшается с ростом концентрации циркония, однако это изменение имеет более резкий характер, чем в случае объемной проводимости. Например, $\sigma_{з.г.}$ образца состава $BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ составляет 10.5 мСм см^{-1} , что на порядок выше, чем у других образцов. На **рисунке 3.8** отчетливо прослеживается соответствие между средним размером зерен керамики и ее зернограничной проводимостью; последняя возрастает при снижении удельной площади границ зерен или, другими словами, при увеличении размера зерен керамики. Это позволяет сделать вывод, что зернограничный транспорт определяется главным образом параметрами микроструктуры материалов, а не их химической природой. Следует отметить, что значения энергии активации зернограничной проводимости существенно выше (на 30–80%), чем таковые для объемной проводимости из-за явных транспортных затруднений на границах зерен.

Общая проводимость материалов также имеет тенденцию снижения с ростом концентрации циркония вследствие уменьшения объемной и зернограничной составляющих. Самым высоким и самым низким значениями общей проводимости обладают первый ($x = 0.2$) и последний ($x = 0.6$) представители исследуемой системы. Интересно отметить, что общая проводимость Се-обогащенных образцов определяется объемной проводимостью, когда зернограничная проводимость достигает достаточно высоких значений (**рисунок 3.9**). Однако с переходом к Zr-обогащенным образцам тенденция меняется, и зернограничная проводимость начинает преобладать над объемной проводимостью и ее доминирование распространяется на более высокие температуры. Эти результаты достаточно хорошо согласуются с ранее установленной взаимосвязью между средним размером зерен керамики и зернограничной проводимостью. Следует отметить, что зернограничная проводимость перестает быть лимитирующим фактором общей проводимости для всех исследуемых материалов при температуре выше $470 \text{ }^\circ\text{C}$.

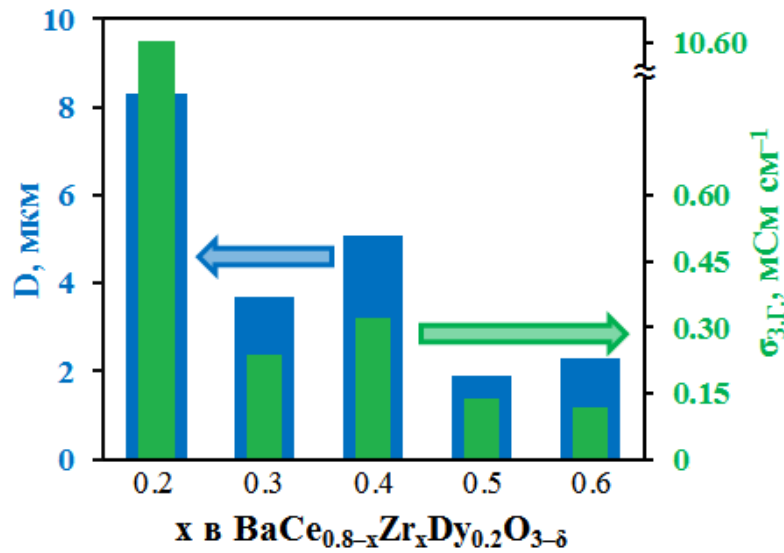


Рисунок 3.8 – средний размер зерен керамики BCZD_x и ее зернограничная проводимость во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) при 300 °С.

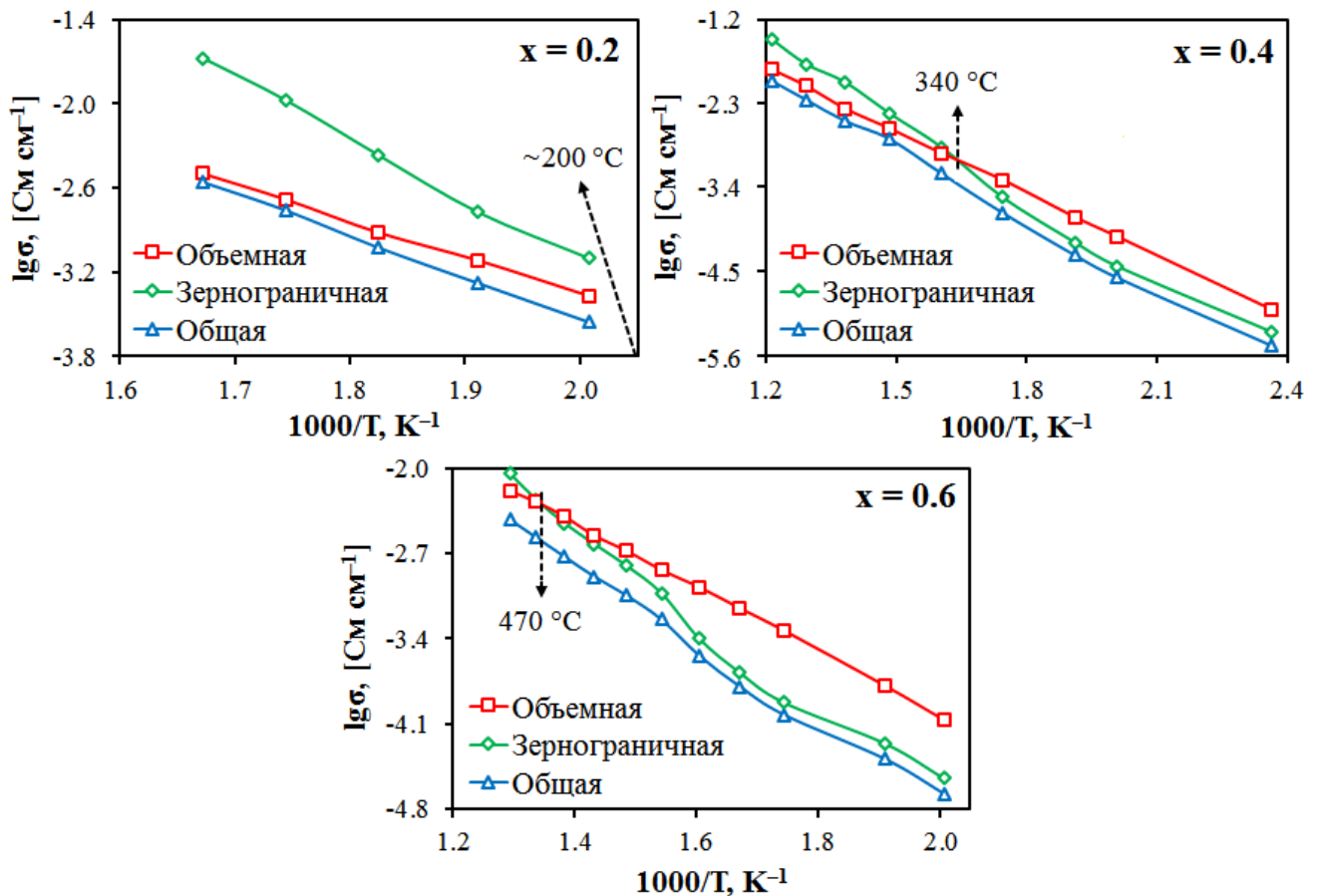


Рисунок 3.9 – объемная, зернограничная и общая проводимости керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD_x) во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$). На графиках указаны температуры (в том числе, оценочная), при которых объемная и зернограничная проводимости равны.

3.4.2. Проводимость в высокотемпературном диапазоне в окислительной и восстановительной атмосферах

Проводимость керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) также была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе в высокотемпературном диапазоне ($500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) как в окислительной (влажный воздух [$p\text{H}_2\text{O} = 0.03$]), так и восстановительной (влажный водород [$p\text{H}_2\text{O} = 0.03$]) атмосферах для того, чтобы установить влияние концентрации циркония и газового состава атмосферы на общие закономерности изменения транспортных свойств исследуемых материалов.

Температурные зависимости общей проводимости BCZD x , полученные в вышеуказанных условиях, и зависимости, которые были получены двухзондовым методом на переменном токе (электрохимическая импедансная спектроскопия) в низкотемпературном диапазоне ($150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$), сведены вместе на **рисунке 3.10 (а)**. Проводимость исследуемых материалов в высокотемпературном диапазоне ($500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) также уменьшается с увеличением концентрации циркония, качественно подтверждая закономерности в изменении проводимости в низкотемпературном диапазоне. При этом наклон температурных зависимостей несколько отличается. Объединенные температурные зависимости общей проводимости BCZD x ($150\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) не аппроксимируются прямыми линиями. Это объясняется прежде всего различиями методов измерения сопротивления, а также погрешностью измерительных приборов. Значения E_a , рассчитанные для низкотемпературного диапазона, выше на $0.10\text{--}0.23$ эВ (**рисунок 3.10 (б)**), чем таковые для высокотемпературного диапазона. Возможно, что это связано с образованием

комплексов дефектов типа $\left\{ \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} \right\}^\bullet$, $\left\{ \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} \right\}^x$ и

$\left\{ \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} - \text{OH}_\text{O}^\bullet \right\}^x$, приводящих к снижению как концентрации, так и

подвижности носителей заряда [84,85], или значимым влиянием границ зерен на общий электроперенос этих материалов. Кроме того, с ростом температуры

парциальные проводимости, оказывающие влияние на общую проводимость исследуемых материалов, изменяются по-разному: протонная проводимость сначала увеличивается, а затем снижается при высоких температурах из-за дегидратации образцов, тогда как кислородионная и дырочная проводимости непрерывно увеличиваются, причем, как правило, с разной энергией активации.

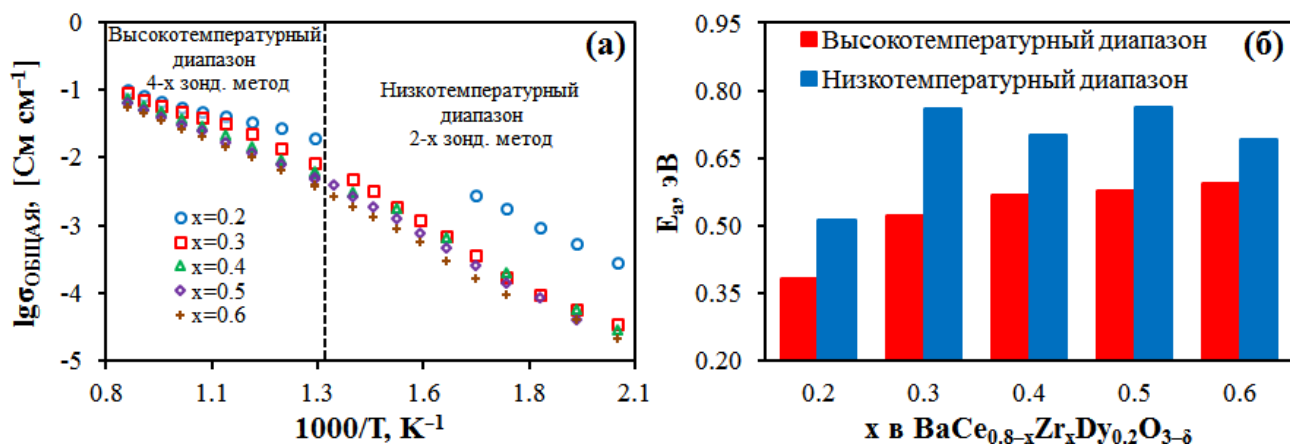


Рисунок 3.10 – температурные зависимости общей проводимости, полученные в низкотемпературном диапазоне (150–500 °С) двухзондовым методом на переменном токе и в высокотемпературном диапазоне (500–900 °С) четырехзондовым методом на постоянном токе (а), и соответствующие энергии активации (б) для керамики состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZDx) во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$).

На рисунке 3.11 показаны температурные зависимости общей проводимости материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx), полученные четырехзондовым методом в атмосферах влажного воздуха и влажного водорода. Значения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ во влажном воздухе и влажном водороде одинаковы и составляют 0.03. В это же время значение p_{O_2} для влажного воздуха практически неизменно (~ 0.204), а для влажного водорода оно изменяется от $1.9 \cdot 10^{-31}$ при 500 °С до $4.9 \cdot 10^{-20}$ при 900 °С. Анализируя полученные данные, можно отметить, что для обеих атмосфер сохраняется отмеченная ранее тенденция снижения общей проводимости при увеличении концентрации циркония.

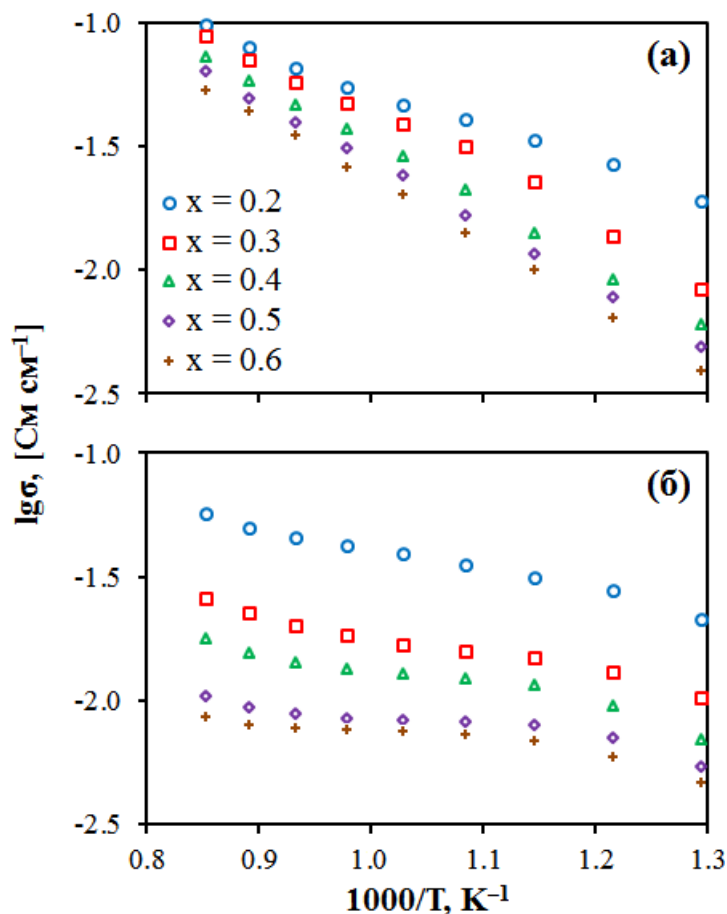


Рисунок 3.11 – температурные зависимости общей проводимости керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD x) во влажном ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$) воздухе (а) и влажном ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$) водороде (б).

Для лучшего восприятия данных, проводимости были сопоставлены в разных атмосферах для одного и того же образца (**рисунок 3.12**). Видно, что температурные зависимости проводимости пересекаются в области низких температур (500–550 °С), а при повышении температуры расходятся, при этом разница в проводимостях значительно увеличивается с ростом концентрации циркония.

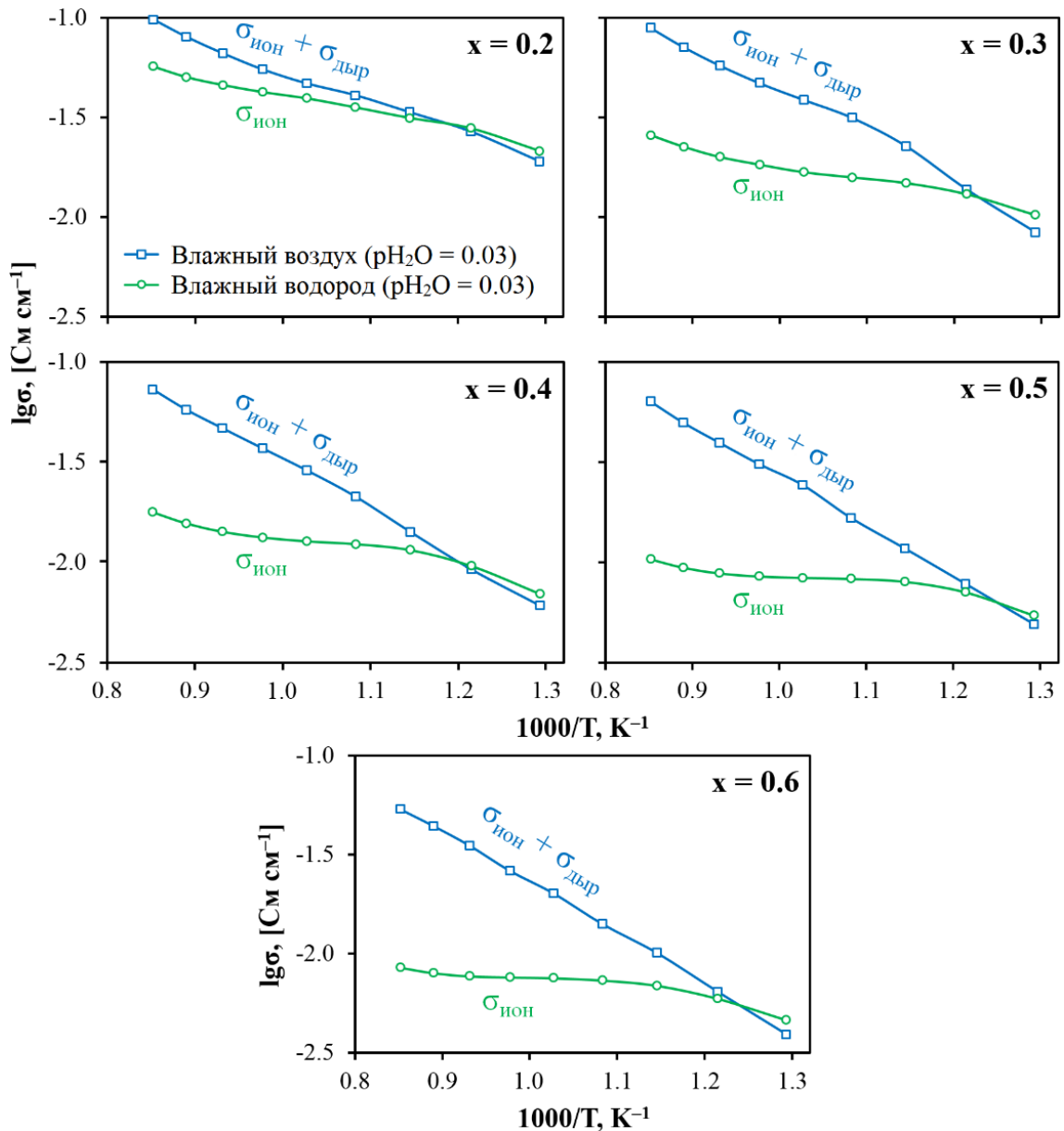


Рисунок 3.12 – температурные зависимости общей проводимости керамических образцов состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZD x) в различных атмосферах.

Согласно концепции образования дефектов в протонпроводящих материалах [86,87], pO_2 и pH_2O являются параметрами, которые определяют концентрацию дефектов, отвечающих за электронный и протонный транспорт. В качестве основных носителей заряда в BCZD x могут выступать протонные (OH_O^\bullet), кислородные ($V_O^{\bullet\bullet}$) и электронные (n^\bullet) дефекты. Существование дефектов в таких материалах обуславливает возникновение протонной, кислородионной и

электронной проводимостей. Формирование кислородных вакансий для Dy-допированного Ba(Ce,Zr)O₃ описывается следующим образом (согласно номенклатуре Крегера-Винка [41]):



где $\text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}}$ – катион диспрозия, расположенный в подрешетке ионов церия и циркония.

Кислородные вакансии становятся источником протонных и электронных дефектов в том случае, когда оксид взаимодействует с паром и кислородом при повышенных температурах:



где O_{O}^x – ион кислорода в своем нормальном узле, K_{Γ} и K_{O} – константы равновесия соответствующих реакций:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot [O_{\text{O}}^x] \cdot p\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.5)$$

$$K_{\text{O}} = \frac{[h^{\bullet}]^2 \cdot [O_{\text{O}}^x]}{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot (p\text{O}_2)^{1/2}}. \quad (3.6)$$

Отсюда можно получить зависимости, связывающие концентрации протонных и электронных дефектов с внешними параметрами ($p\text{H}_2\text{O}$ и $p\text{O}_2$):

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = K_{\Gamma}^{1/2} \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{1/2} \cdot [O_{\text{O}}^x]^{1/2} \cdot (p\text{H}_2\text{O})^{1/2}, \quad (3.7)$$

$$p = [h^{\bullet}] = K_{\text{O}}^{1/2} \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{1/2} \cdot [O_{\text{O}}^x]^{-1/2} \cdot (p\text{O}_2)^{1/4}. \quad (3.8)$$

Видно, что концентрации протонных и электронных дефектов имеют степенную зависимость от $p\text{H}_2\text{O}$ (1/2) и $p\text{O}_2$ (1/4) соответственно.

Возвращаясь к температурным зависимостям общей проводимости BCZDх (см. **рисунок 3.12**), необходимо отметить, что проводимости в окислительной и восстановительной атмосферах будут определяться прежде всего концентрациями кислородных и электронных дефектов соответственно, поскольку концентрации протонов равны, по крайней мере в первом приближении, ввиду равенства $p\text{H}_2\text{O}$ в обеих атмосферах. Проводимость материалов во влажном воздухе больше, чем таковая во влажном водороде во всем исследуемом диапазоне температур, за исключением узкого интервала вблизи 500–550 °С. Причиной этого является электронная проводимость p -типа (дырочная), доминирующая во влажном воздухе. Проводимости вблизи интервала 500–550 °С практически совпадают, что свидетельствует о низком уровне дырочной проводимости на воздухе и реализации преимущественно ионного транспорта. Что касается влажного водорода, то в этих условиях материалы демонстрируют ионную (преимущественно протонную) проводимость, так как вклад дырочной составляющей незначителен из-за низких значений $p\text{O}_2$. Таким образом, всем исследуемым материалам присуща ионная проводимость в восстановительной атмосфере и смешанная ионно-электронная проводимость в окислительной атмосфере.

Примечательно, что разница между проводимостями во влажном воздухе и влажном водороде увеличивается с ростом концентрации циркония. Это является прямым доказательством того, что Zr-обогащенные образцы обладают бóльшим вкладом дырочной проводимости, чем Се-обогащенные. Данное предположение также подтверждается значениями энергии активации общей проводимости (**рисунок 3.13**), которые увеличиваются с ростом концентрации циркония. Это находится в противоречии с широко устоявшимся мнением, согласно которому материалы на основе BaZrO_3 являются более привлекательными протонными проводниками, чем материалы на основе BaCeO_3 с точки зрения их объемных транспортных свойств [88]. Однако полученные экспериментальные данные показывают обратное: Zr-обогащенным церато-цирконатам свойственна высокая

электронная проводимость p -типа (дырочная), которая может ограничить их применение при высоких температурах.

Следует отметить, что совсем недавно Han et al. [89] на примере материалов состава $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.8$) и Zhu et al. [90,91] на примере материалов составов $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ подтвердили полученные нами результаты. Авторы этих работ определяли парциальные проводимости керамических образцов как с помощью метода ЭДС, так и путем анализа зависимостей общей проводимости от $p\text{O}_2$. Ввиду наличия взаимно согласованных результатов, можно утверждать, что сопоставление проводимостей, полученных во влажном воздухе и влажном водороде, является простым, но в то же время достаточно результативным способом для оценки вклада дырочной проводимости.

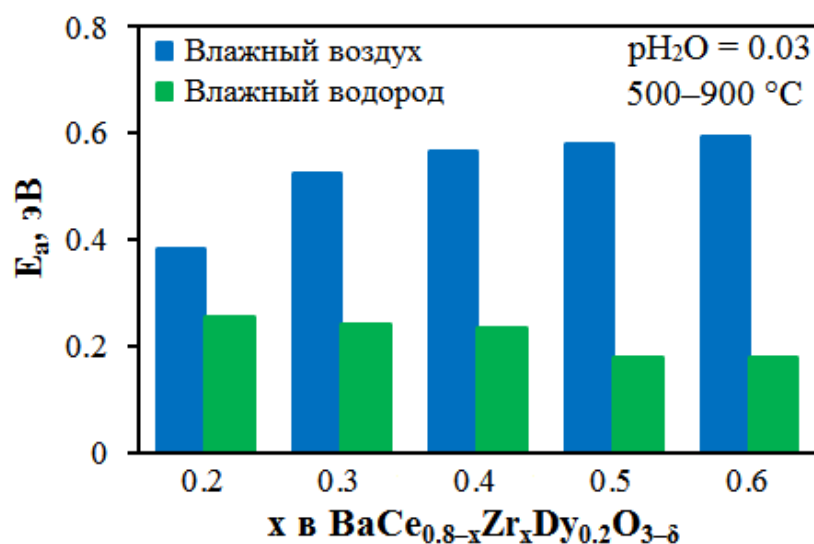


Рисунок 3.13 – энергия активации общей проводимости BCZDx в различных атмосферах.

Как было показано выше (**рисунок 3.12**), при очень низких температурах (500–550 °C) общая проводимость исследуемых материалов во влажном водороде ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$) превышает таковую во влажном воздухе ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$). Причиной этого является конкуренция между протонными и дырочными носителями заряда. Как известно, концентрация протонных дефектов и, соответственно, протонная проводимость определяется концентрацией кислородных вакансий и $p\text{H}_2\text{O}$

(уравнение (3.7)). Во влажном водороде кислородные вакансии заполняются парами воды, что приводит к образованию протонных дефектов (реакция (1.5)), тогда как во влажном воздухе часть кислородных вакансий заполняется кислородом из газовой фазы, вследствие чего образуются дырки (реакция (3.4)), а часть идет на образование протонных дефектов. Таким образом, концентрация протонных дефектов (а значит, и протонная проводимость) в водородной атмосфере выше таковой в воздушной атмосфере. Наряду с этим при снижении температуры подвижность дырок сильно уменьшается, в результате чего уменьшается и дырочная проводимость. Всем этим в совокупности и объясняется выявленная закономерность.

3.4.3. Проводимость в высокотемпературном диапазоне в окислительной и восстановительной атмосферах при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$

Как правило, изучение электрических свойств оксидов проводят в окислительных и восстановительных атмосферах с низкими значениями парциального давления водяного пара ($p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.05$) [92]. Однако для выявления закономерностей изменения транспортных свойств измерения следует осуществлять при более высоких $p_{\text{H}_2\text{O}}$, поскольку твердооксидные электролизеры обычно функционируют при высоких значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [9,33].

Проводимость материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx) была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе в окислительной (воздух) и восстановительной (водород) атмосферах, характеризующихся различной концентрацией водяного пара ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03, 0.1, 0.2$ и 0.3). Согласно реакции (1.5), увеличение парциального давления водяного пара способствует росту концентрации протонов и, следовательно, протонной проводимости. Однако, как видно из рисунка 3.14, проводимость практически не зависит от изменения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в воздушной атмосфере. Это может быть связано с перераспределением концентраций основных носителей заряда и соответствующих парциальных проводимостей. Как и в случае низкого $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (рисунок 3.12), дырочная проводимость доминирует при высоких температурах, а

ионный перенос преобладает при низких температурах. Следует отметить, что увеличение $p\text{H}_2\text{O}$ в воздушной атмосфере оказывает различное влияние на проводимость исследуемых материалов: в низкотемпературном диапазоне (500–650 °С) она увеличивается, а в высокотемпературном диапазоне (650–900 °С) – уменьшается. Эта особенность наиболее отчетливо проявляется для Zr-обогащенных образцов. Сильное изменение проводимости в низкотемпературном диапазоне свидетельствует о том, что предел гидратации (насыщения) для образцов не достигнут (это будет показано ниже). Увеличение $p\text{H}_2\text{O}$ с 0.03 до 0.3 приводит к уменьшению $p\text{O}_2$ с 0.204 до 0.147 и, следовательно, концентрации дырок (уравнение (3.8)), что и вызывает незначительное уменьшение проводимости при высоких температурах.

Для атмосферы влажного водорода были получены более значимые различия. Повышение $p\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению проводимости во всем исследованном диапазоне температур. Кроме того, степень изменения проводимости возрастает с ростом концентрации циркония. Это вновь указывает на то, что предел насыщения для Zr-обогащенных образцов не достигнут. Концентрация протонов должна расти в соответствии с законом – $p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ (уравнения (3.7)). Как видно из рисунка 3.15, наклон зависимостей $\lg \sigma = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$ для Ce-обогащенного образца стремится к нулю, свидетельствуя о практически полной гидратации, тогда как наклон зависимостей для Zr-обогащенного образца растет в сторону теоретического значения (1/2), что подтверждает недостаточную гидратацию. Таким образом, впервые показано, что во влажном водороде Zr-обогащенные материалы характеризуются протонным и кислородионным транспортом, а Ce-обогащенные – преимущественно протонным.

Возвращаясь к рисунку 3.14, следует отметить наличие для образцов с $x = 0.5$ и 0.6 области так называемого «плато» в диапазоне 700–850 °С. Анализ литературных данных [93] позволяет выделить два конкурирующих эффекта, объясняющих наблюдаемую область: уменьшение протонной проводимости при повышении температуры и увеличение кислородионной проводимости.

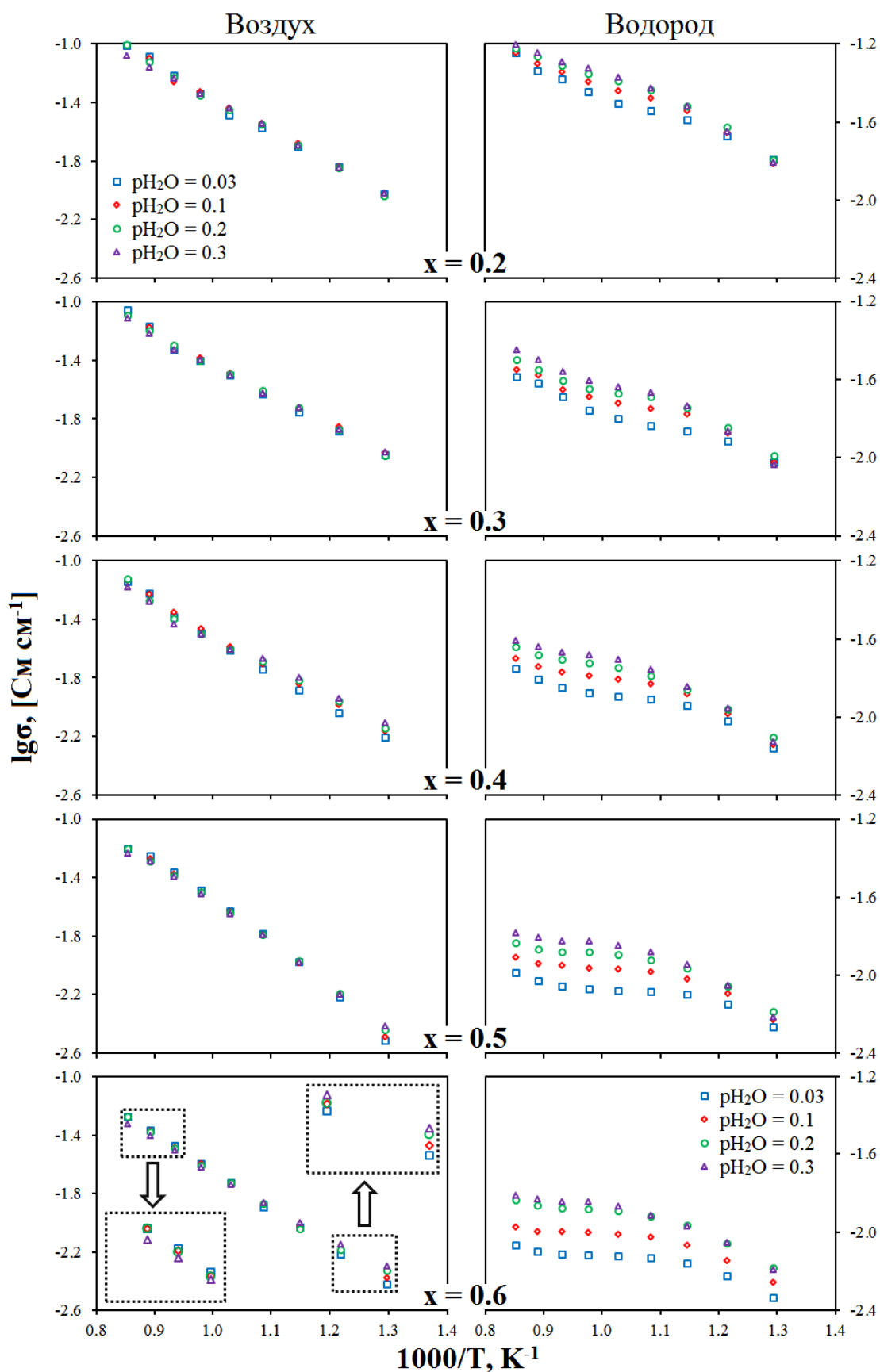


Рисунок 3.14 – температурные зависимости общей проводимости образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD x) в окислительной (левый ряд) и восстановительной (правый ряд) атмосферах при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

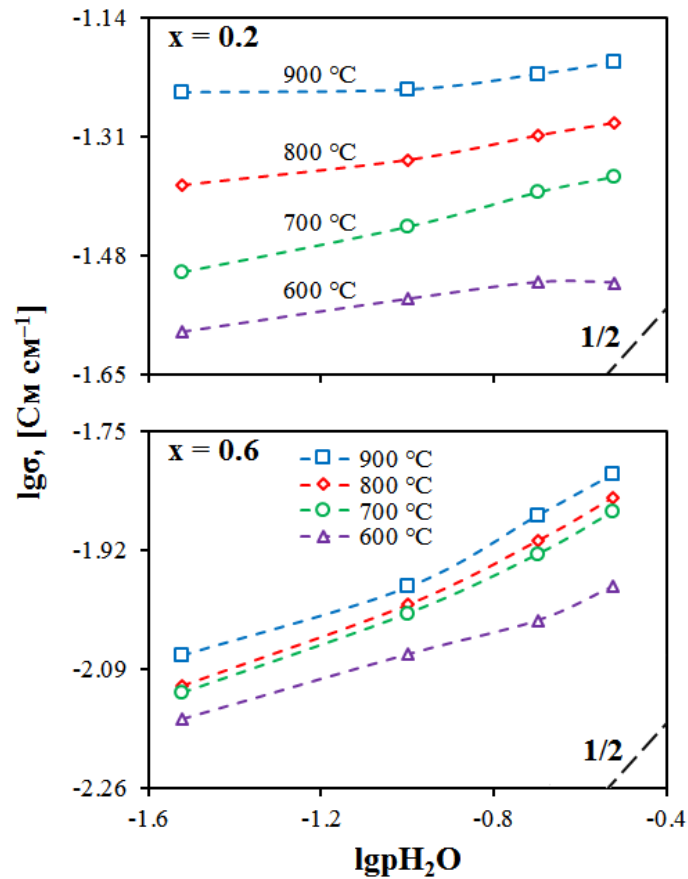


Рисунок 3.15 – изотермические зависимости общей проводимости керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD x) в водороде с различным значением $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

Полученные нами результаты находят свое подтверждение при анализе термодинамики гидратации протонпроводящих оксидов на основе цирконатов (BaZrO_3) и цератов (BaCeO_3). Так, например, $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ имеет следующие значения стандартной мольной энтальпии и стандартной мольной энтропии: -80 кДж моль $^{-1}$ и -85 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ соответственно (см. таблицу 1 в [94]). Для $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ эти значения значительно ниже: -135 кДж моль $^{-1}$ и -135 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ [94]. Используя эти данные и нижеприведенные уравнения, были рассчитаны концентрации протонных дефектов и построены их зависимости от температуры (**рисунок 3.16**) и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (**рисунок 3.17**).

$$K_{\Gamma} = \frac{[OH_{\circ}^{\bullet}]^2}{[V_{\circ}^{\bullet\bullet}] \cdot [O_{\circ}^x] \cdot p_{H_2O}} = \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right), \quad (3.9)$$

$$[Y'_{Ce,Zr}] = 2[V_{\circ}^{\bullet\bullet}] + [OH_{\circ}^{\bullet}], \quad (3.10)$$

где ΔH° – стандартная мольная энтальпия, ΔS° – стандартная мольная энтропия и $[Y'_{Ce,Zr}]$ – концентрация иттрия (акцепторной примеси) в подрешетке церия или циркония.

Как видно из **рисунка 3.16**, расчетная концентрация протонных дефектов и, соответственно, протонная проводимость у $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ в температурном диапазоне 400–800 °С больше, чем у $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$. Кроме того, разница в изменении концентрации протонных дефектов при увеличении p_{H_2O} от 0.03 до 0.3 для церата (по крайней мере, при невысоких температурах) меньше, чем таковая для цирконата (**рисунок 3.17**).

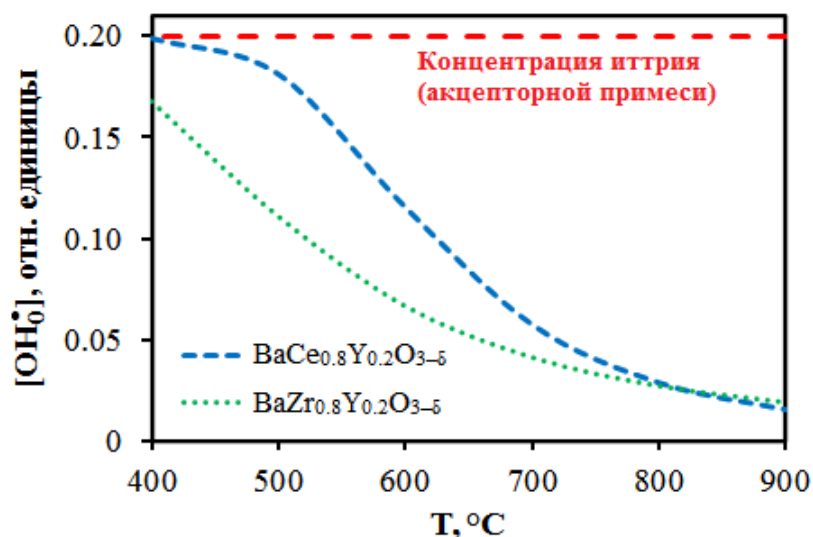


Рисунок 3.16 – температурные зависимости концентрации протонных дефектов для материалов составов $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ и $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$. Концентрации рассчитаны на основе термодинамических параметров гидратации материалов (стандартной мольной энтальпии и стандартной мольной энтропии) при $p_{H_2O} = 0.03$.

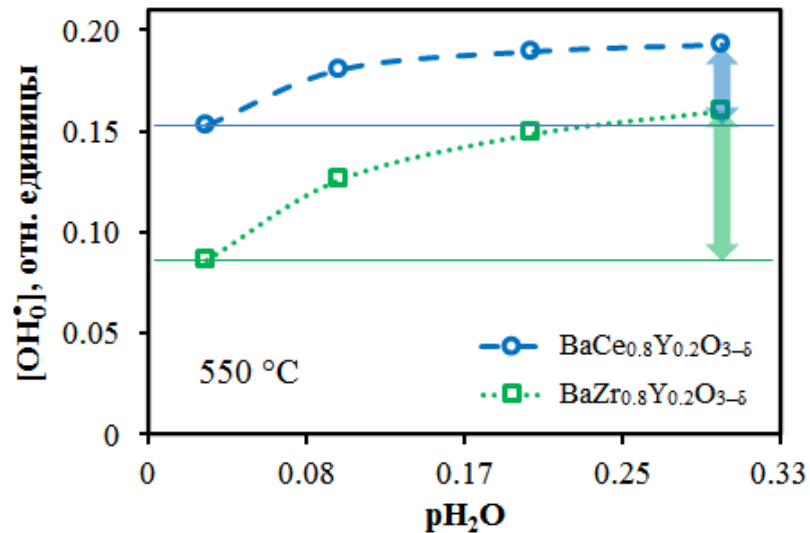


Рисунок 3.17 – изотермические зависимости концентрации протонных дефектов для материалов составов $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Концентрации рассчитаны на основе термодинамических параметров гидратации материалов (стандартной мольной энтальпии и стандартной мольной энтропии).

3.5. Выводы к Главе 3

В настоящей главе представлены результаты исследования функциональных свойств протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x). Особое внимание было уделено исследованию их транспортных свойств.

Порошки Dy-допированных церато-цирконатов бария были впервые успешно получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза при $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Добавление к синтезированным порошкам $0.5\text{ мас.}\%$ оксида меди в качестве спекающей добавки способствовало получению газоплотной керамики во всем диапазоне изменения концентрации циркония при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (5 ч). Исследуемые оксиды обладают структурой типа перовскита с кубической симметрией ($Pm\bar{3}m$). Выявлено, что с ростом концентрации циркония в BCZD x происходит уменьшение параметра элементарной ячейки, связанное с реализацией размерных эффектов. Все материалы можно, по крайней мере в первом приближении, считать химически

стабильными в парах воды ($p\text{H}_2\text{O} = 1$), тогда как в CO_2 -содержащей атмосфере к таковым относятся только материалы с $x = 0.5$ и 0.6 .

Исследование транспортных свойств Dy-допированных церато-цирконатов показало, что их проводимость уменьшается с ростом концентрации циркония. В низкотемпературном диапазоне ($150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) уменьшение общей проводимости происходит вследствие снижения объемной и зернограничной составляющих. Установлено, что зернограничная проводимость определяется главным образом параметрами микроструктуры керамики (средним размером зерен). В высокотемпературном диапазоне ($500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) исследуемые материалы проявляют ионную и смешанную ионно-электронную проводимость во влажном водороде и во влажном воздухе соответственно. Увеличение $p\text{H}_2\text{O}$ в воздушной, а особенно в водородной атмосфере является эффективной стратегией для увеличения ионной проводимости BCZD x . Путем сравнения проводимостей, полученных во влажном воздухе и влажном водороде, впервые установлено, что Zr-обогащенные материалы ($\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) обладают более высоким вкладом дырочной проводимости в общую и более низкой способностью к гидратации по сравнению с Ce-обогащенными материалами ($\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$).

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что функциональные свойства материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) значительно изменяются с ростом концентрации циркония (рисунок 3.18). С одной стороны, происходит повышение их химической стабильности в CO_2 -содержащих атмосферах, а с другой стороны, наблюдается ухудшение транспортных свойств. В связи с этим выбор состава материала будет зависеть от области и условий его применения.

В качестве электролита для пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера были выбраны материалы состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) и $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.5) соответственно. Первый из них совмещает в себе высокую химическую стабильность в отношении паров воды и хорошие электротранспортные характеристики, а второй обладает, наряду с

удовлетворительными электролитическими свойствами, приемлемой химической стабильностью по отношению к CO_2 .

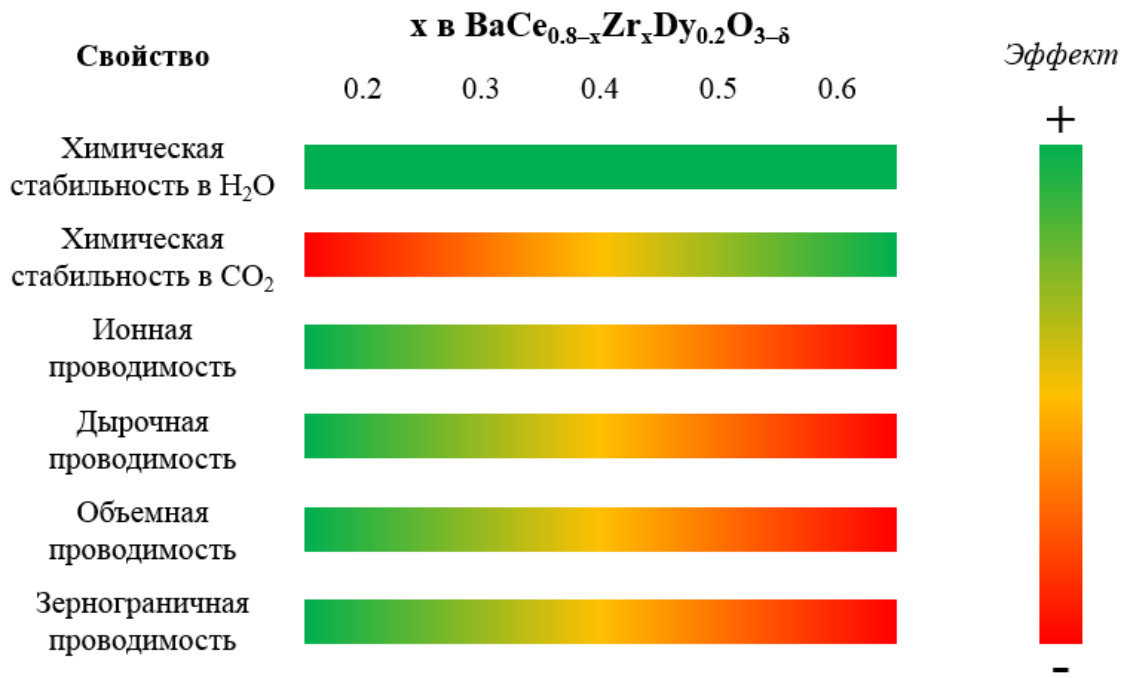


Рисунок 3.18 – схематичная взаимосвязь между составом материалов BCZD_x и их функциональными свойствами.

Глава 4. Испытание единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3

4.1. Аттестация воздушного электрода состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN)

4.1.1. Фазовый состав и кристаллическая структура

Порошок состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN), полученный цитрат-нитратным методом синтеза и синтезированный при температуре 1100 °С (5 ч), является однофазным и обладает структурой каменной соли типа K_2NiF_4 (рисунок 4.1). Структура материала относится к ряду Раддлесдена-Поппера. Установлено, что порошок имеет орторомбическую симметрию (пространственная группа $Fmmm$).

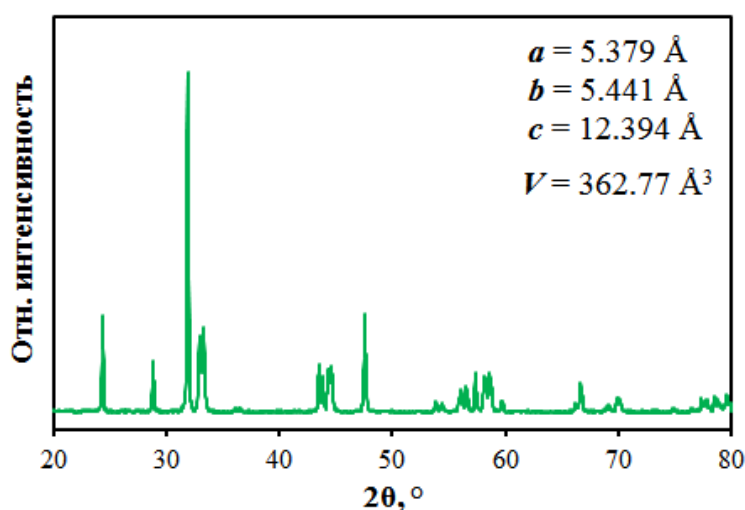


Рисунок 4.1 – рентгенограмма порошка состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN), синтезированного при 1100 °С в течение 5 ч в воздушной атмосфере.

4.1.2. Проводимость в зависимости от температуры

Температурная зависимость общей проводимости NBN ($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$) имеет дугообразную форму (рисунок 4.2). В низкотемпературном диапазоне материал ведет себя как полупроводник, а в высокотемпературном – как проводник. Это является характерной особенностью никелитных систем, при этом интервал смены типа проводимости может варьироваться от 300 до 700 °С в зависимости от химического состава и условий эксперимента [95,96]. Общая проводимость достигает максимального значения – 118 См см⁻¹ при 500 °С, что

является достаточным для успешного применения NBN в качестве воздушного электрода для различных твердооксидных электрохимических устройств, в частности, электролизеров.

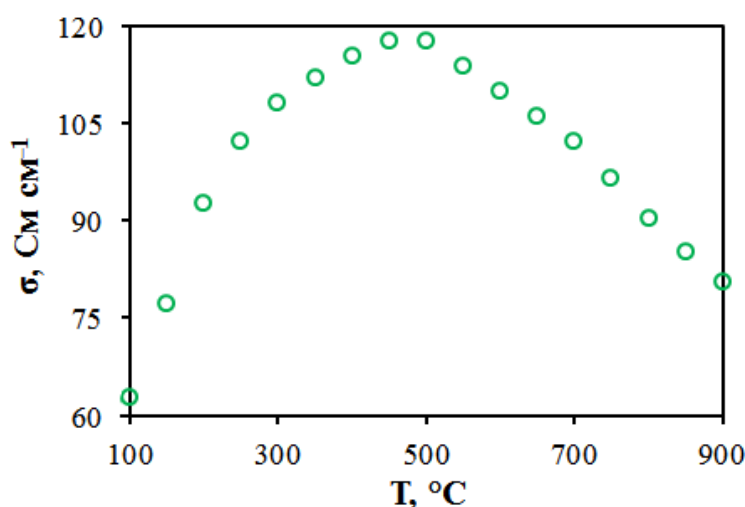


Рисунок 4.2 – общая проводимость керамического образца состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN).

4.1.3. Электрохимическое поведение в атмосферах сухого и влажного воздуха

Электрохимическое поведение $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) изучали с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводили на симметричной ячейке типа $\text{NBN}|\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3)|NBN в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$) в диапазоне температур 500–750 °C.

Форма полученных спектров импеданса изменяется с изменением температуры (**рисунок 4.3 (а)**), поэтому для их анализа использовали разные эквивалентные схемы. При низких температурах (≤ 550 °C) отчетливо прослеживаются три процесса (**рисунок 4.3 (б)**). В этом случае фитинг спектров импеданса осуществляли в соответствии с эквивалентной схемой, представленной на **рисунке 4.4 (а)**. Параметр L выступает в качестве индуктивного элемента, служащего для компенсации индуктивности измерительной установки, а R_{OM} обозначает омическое сопротивление электролита. Параметры $R_{\text{ВЧ}}$, $R_{\text{СЧ}}$ и $R_{\text{НЧ}}$ представляют собой поляризационные сопротивления высокочастотного (ВЧ),

среднечастотного (СЧ) и низкочастотного (НЧ) процессов соответственно; $Q_{ВЧ}$, $Q_{СЧ}$ и $Q_{НЧ}$ – соответствующие постоянные фазовые элементы. При более высоких температурах (≥ 600 °С) высокочастотный процесс исчезает (рисунок 4.3 (в)), поэтому для процедуры фитинга применяли упрощенную эквивалентную схему (рисунок 4.4 (б)).

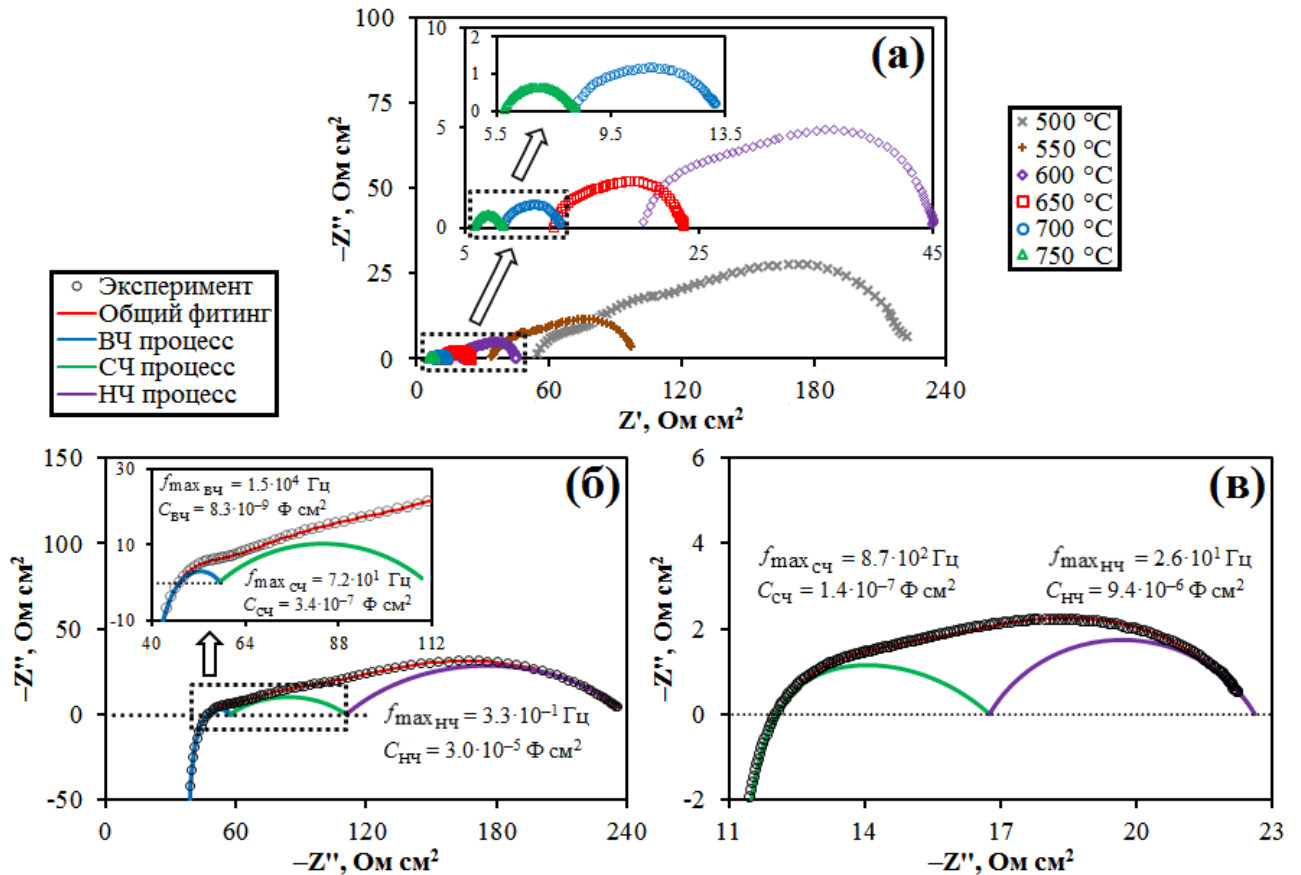


Рисунок 4.3 – спектры импеданса симметричной ячейки NBN|BCZD0.3|NBN в сухом ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$) воздухе (а) и пример фитинга при 500 °С (б) и 650 °С (в).

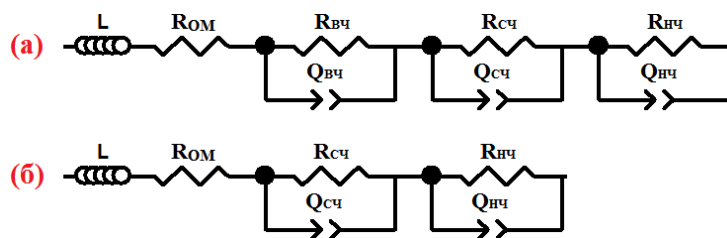


Рисунок 4.4 – эквивалентные схемы, использованные при фитинге электродных процессов симметричной ячейки NBN|BCZD0.3|NBN , при $T \leq 550$ °С (а) и $T \geq 600$ °С (б).

Наибольшую трудность при интерпретации спектров импеданса вызывает идентификация высокочастотного процесса. Согласно результатам фитинга, он характеризуется частотой релаксации в пределах от 10^5 до 10^6 Гц и характеристической емкостью 10^{-10} – 10^{-8} Ф см⁻². На основании исследований, проведенных для электродов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в контакте с различными кислородпроводящими электролитами, процесс с такими низкими значениями характеристической емкости следует относить к сопротивлению на границах зерен электролита [97,98]. Однако Sun и Cheng [99,100], проводя импедансные исследования симметричных ячеек на основе протонных проводников с различными электродными материалами, предположили, что высокочастотный процесс является частью электродной реакции, связанной с переносом заряда на границе раздела фаз электрод/электролит. Значения энергии активации объемной и зернограничной проводимостей, рассчитанные в окислительных условиях для схожего по составу электролита ($\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$), ниже 1 эВ [101], в то время как поляризационное сопротивление ВЧ процесса демонстрирует более высокую энергию активации – 1.74 эВ (рисунок 4.5). Поэтому этот процесс следует считать стадией электродного процесса. Стоит также отметить, что $R_{\text{ВЧ}}$ резко снижается с ростом температуры, при этом его вклад в общее поляризационное сопротивление не значителен.

Среднечастотный процесс, имеющий значения частоты релаксации в диапазоне 10^2 – 10^4 Гц и характеристической ёмкости 10^{-7} – 10^{-6} Ф см⁻², может быть связан с диссоциацией адсорбированного кислорода и его объемной и поверхностной диффузией в электроде [100,102]. Энергия активации данного процесса составляет 0.83 эВ. И наконец, низкочастотный процесс обладает частотой релаксации 10^0 – 10^2 Гц и характеристической емкостью 10^{-5} – 10^{-4} Ф см⁻². Обычно к этому процессу относят стадии электродного процесса, которые не связаны с переносом заряда, например, адсорбцию и газофазную диффузию [103]. Поляризационное сопротивление НЧ процесса демонстрирует среднее значение E_a (1.15 эВ).

Общее поляризационное сопротивление электродов (R_{Π}) представляет собой сумму его вкладов:

$$R_{\Pi} = R_{\text{ВЧ}} + R_{\text{СЧ}} + R_{\text{НЧ}}. \quad (4.1)$$

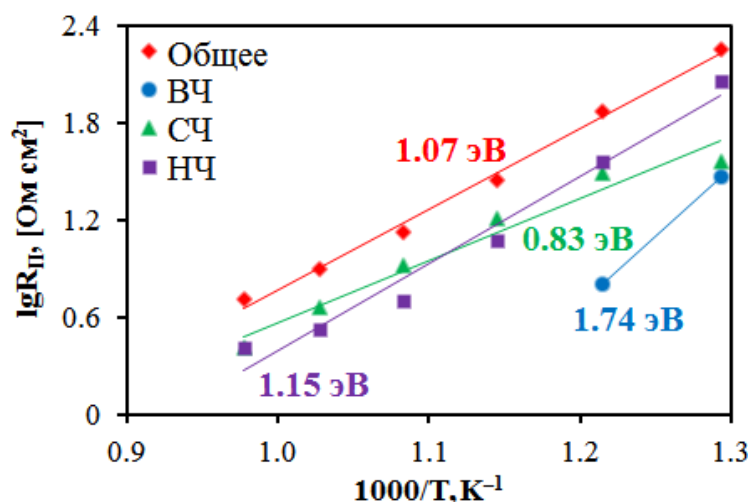


Рисунок 4.5 – температурные зависимости общего поляризационного сопротивления и его составляющих, полученные для симметричной ячейки NBN|BCZD0.3|NBN в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$).

Как видно из **рисунка 4.6**, общее поляризационное сопротивление уменьшается с ростом температуры, что свидетельствует об активационном характере процессов электропереноса. Так, R_{Π} составляет 181 Ом см² при 500 °С и 5.2 Ом см² при 750 °С, при этом E_a равна 1.07 эВ. Такие высокие значения R_{Π} обусловлены процессами газофазной диффузии и адсорбции газа при низких температурах и диссоциацией, и объемно-поверхностной диффузией при более высоких температурах. Однако следует отметить, что электродное перенапряжение можно снизить за счет использования каталитически активных добавок.

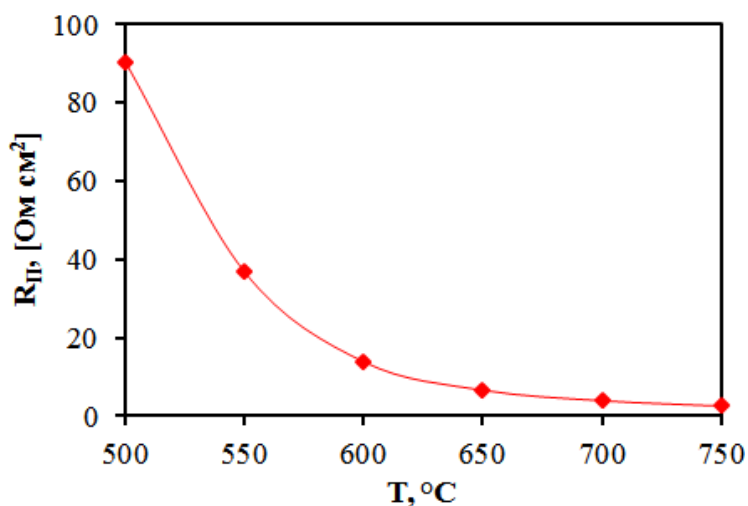


Рисунок 4.6 – температурная зависимость общего поляризационного сопротивления симметричной ячейки NBN|BCZD0.3|NBN в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$).

Электрохимическое поведения никелитного электрода было также изучено во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) в диапазоне температур 500–750 °C. Сравнение спектров импеданса, полученных в атмосферах сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$) и влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) воздуха, представлено на **рисунке 4.7 (а)**. Видно, что спектры очень похожи по форме, однако для влажного воздуха характерно смещение в область меньших сопротивлений, что особенно заметно при низких температурах. Данный факт свидетельствует об уменьшении омического сопротивления электролита или, другими словами, увеличении его ионной, а именно протонной проводимости, что является следствием образования протонных дефектов:



Увеличение протонной проводимости приводит к уменьшению энергии активации общей проводимости электролита на ~20% по сравнению с таковой для атмосферы сухого воздуха (**рисунке 4.7 (б)**), что достаточно хорошо согласуется с природой протонпроводящих электролитов. Общее поляризационное сопротивление (**рисунке 4.7 (в)**) и его составляющие (**рисунке 4.8**) практически одинаковы. Это свидетельствует об отсутствии ухудшения электрохимической активности никелитного электрода при увеличении концентрации паров воды в воздухе, тогда

как для других электродов наблюдалась обратная закономерность [102,104]. Таким образом, никелиты с пониженной концентрацией щелочноземельных элементов или не содержащие их можно рассматривать в качестве перспективных систем для твердооксидных электрохимических устройств, работающих во влажных атмосферах.

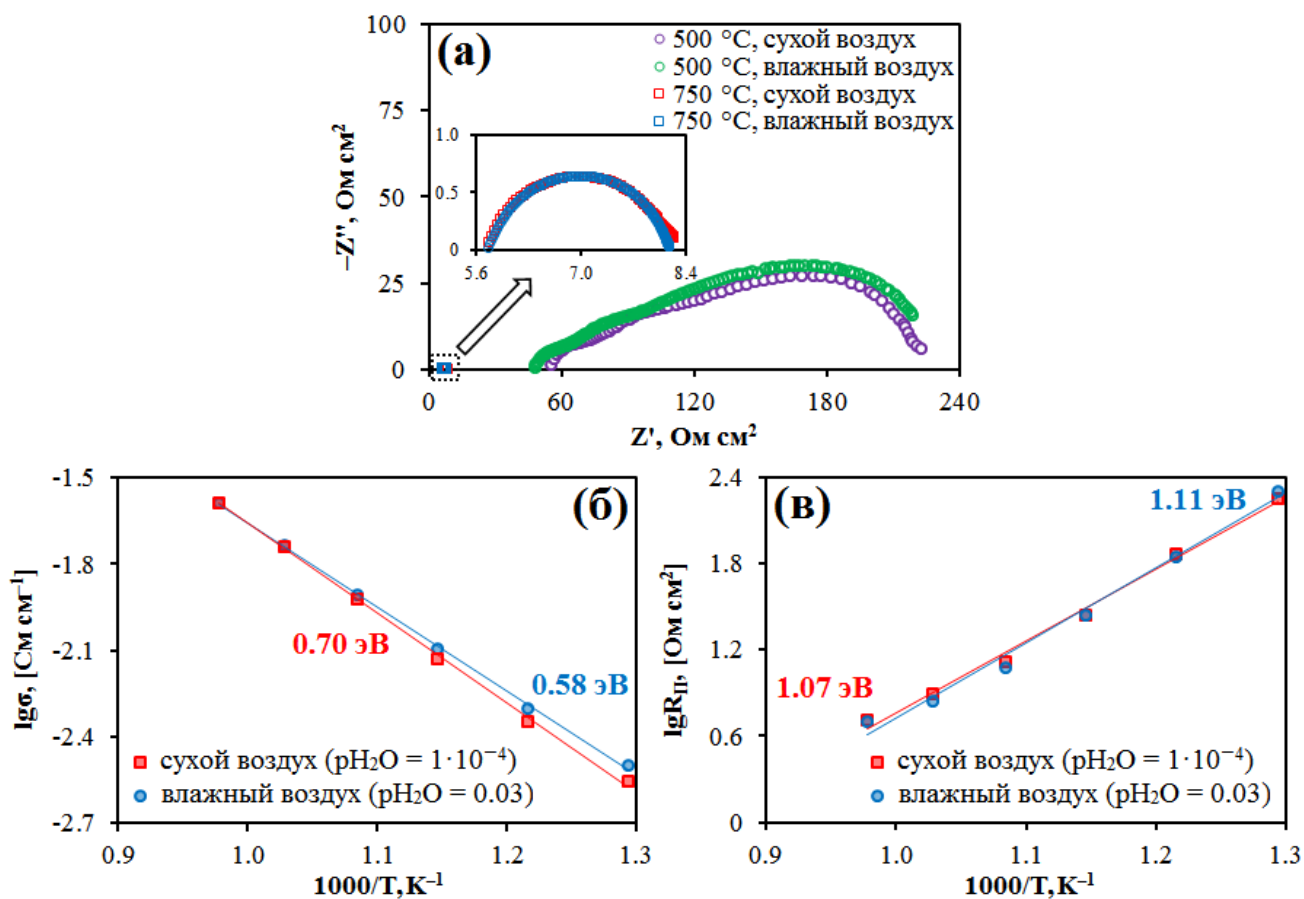


Рисунок 4.7 – сравнение спектров импеданса, полученных для симметричной ячейки NBN|BCZD0.3|NBN, при 500 и 750 °C в атмосферах сухого и влажного воздуха (а), общая проводимость электролита (б) и общее поляризационное сопротивление (в).

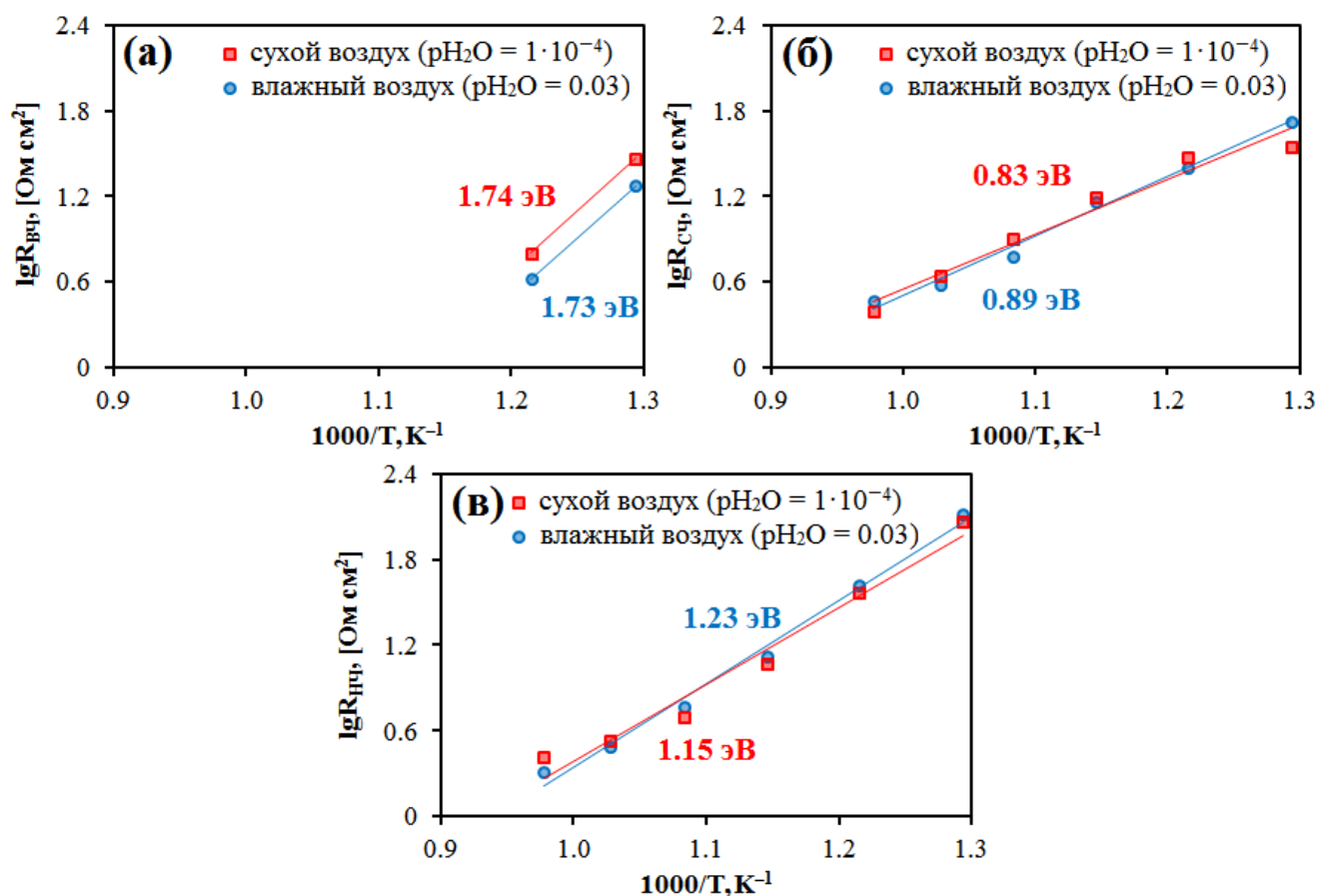


Рисунок 4.8 – температурные зависимости поляризационного сопротивления высокочастотного (а), среднечастотного (б) и низкочастотного (в) процессов в атмосферах сухого и влажного воздуха.

4.2. Физико-химическая аттестация единичной ячейки

4.2.1. Химическая и термическая совместимость функциональных материалов

На **рисунке 4.9 (а)** представлены рентгенограммы смесей порошков NBN–BCZD0.3 ($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta} - \text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) и 60NiO–40BCZD0.3 после их термической обработки в течение 10 ч при температурах 1100 и 1450 °C соответственно. РФА не зафиксировал формирования дополнительных рефлексов, соответствующих примесным фазам, а также заметного смещения основных рефлексов, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами прокаленных смесей. Таким образом, функциональные материалы, используемые для изготовления единичной ячейки пароводяного электролизера

NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3, являются химически устойчивыми и их можно использовать совместно.

Зависимости относительного изменения линейных размеров спеченных керамических образцов 60NiO–40BCZD0.3, 55NiO–45BCZD0.3, BCZD0.3 и NBN в воздушной атмосфере в режиме нагрева представлены на **рисунке 4.9 (б)**. Видно, что все дилатометрические кривые имеют практически линейный вид, за исключением кривой электролита, на которой имеется выраженный перегиб. Это может быть связано как с реализацией фазовых переходов [105], так и с эффектом химической деформации [106–108].

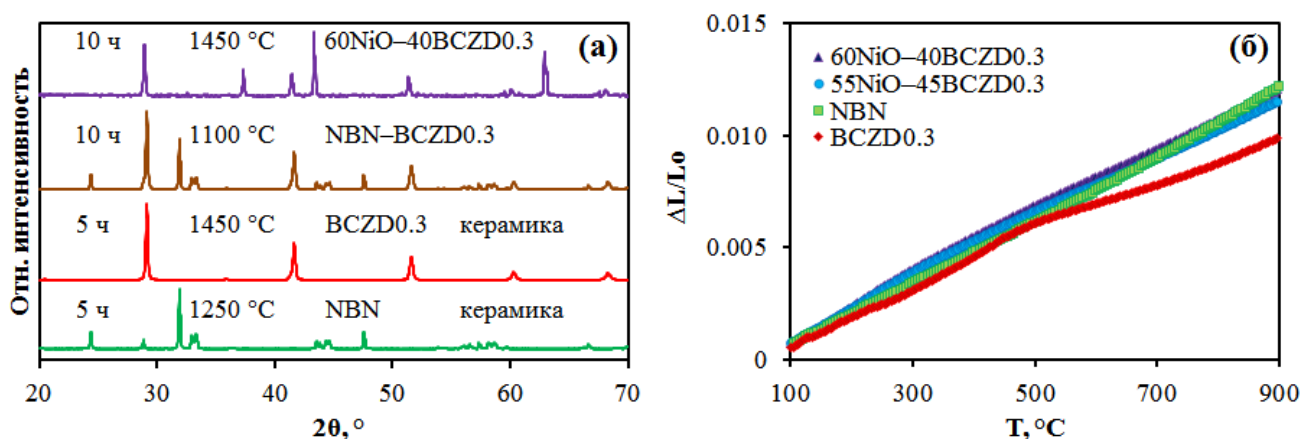


Рисунок 4.9 – рентгенограммы прокаленных смесей порошков NBN–BCZD0.3 и 60NiO–40BCZD0.3 (а) и относительное изменение линейных размеров функциональных материалов единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 в воздушной атмосфере в режиме нагрева (б).

Согласно результатам высокотемпературного РФА (**рисунк 4.10 (а)**), кристаллическая структура электролита BCZD0.3 (перовскит с кубической симметрией, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сохраняется во всем исследованном диапазоне температур (25–900 °C), что свидетельствует об отсутствии каких-либо фазовых переходов. Как видно из **рисунка 4.10 (б)**, параметр (a) элементарной ячейки немонотонно увеличивается с ростом температуры, что обусловлено процессами гидратации/дегидратации [108,109]. Как известно, гидратация кислородных

вакансий является ключевым процессом, обеспечивающим протонный транспорт в оксидах (уравнение (1.5)). Она приводит к химической деформации вследствие увеличения эффективного ионного радиуса анионных структурных элементов ($r_{V_O^{\bullet\bullet}} = 1.18 \text{ \AA} \rightarrow r_{OH_O^{\bullet}} = 1.35 \text{ \AA}$ [110,111]). По-видимому, именно это и послужило причиной отклонения дилатометрической кривой BCZD0.3 от линейного вида.

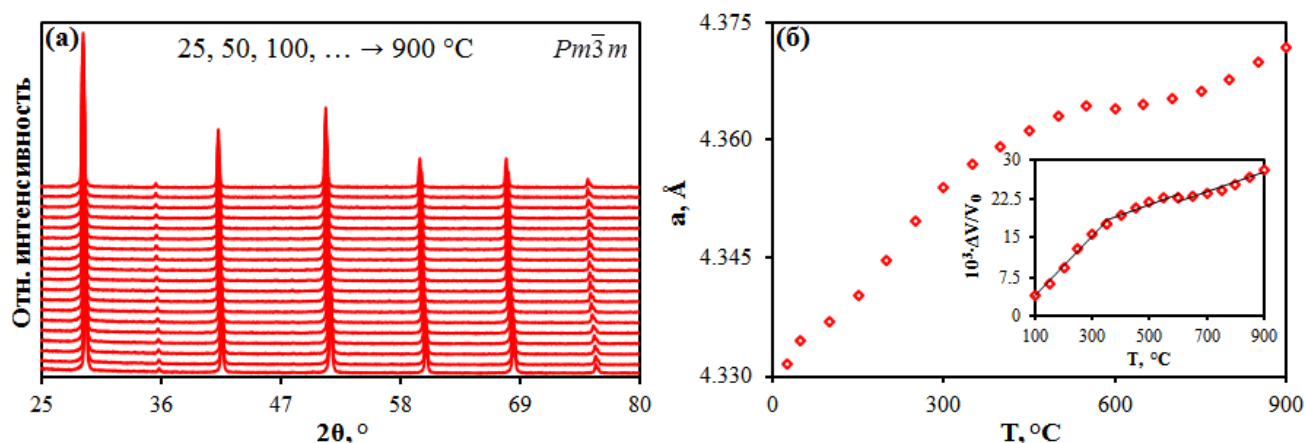


Рисунок 4.10 – рентгенограммы, полученные с помощью высокотемпературного РФА (а) и изменение параметра элементарной ячейки в зависимости от температуры (б) для электролита состава $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZD0.3). Вставка на рисунке (б): температурная зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки.

Значения термического коэффициента линейного расширения (α) были рассчитаны на линейных участках температурной зависимости относительного изменения объема элементарной ячейки (вставка на **рисунке 4.10 (б)**). Кроме этого, ТКЛР были также вычислены по данным высокотемпературной дилатометрии как для электролита, так и для электродов (**таблица 4.1**). Следует отметить, что при переходе от низкотемпературной области к высокотемпературной происходит сильное снижение ТКЛР электролита из-за отмеченного ранее эффекта химической деформации. Подобная тенденция также была отмечена и для других

протонпроводящих материалов: $\text{SrCe}_{0.922}\text{Y}_{0.078}\text{O}_{3-\delta}$ [106], $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [110] и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$ и La) [75]. Несмотря на это, значения ТКЛР функциональных материалов единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni}-\text{BCZD0.3}$ близки, что свидетельствует об их термической совместимости.

Анализируя данные, представленные в **таблице 4.1**, можно увидеть, что значения ТКЛР для электролита BCZD0.3 ($\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$), рассчитанные из данных высокотемпературной дилатометрии и высокотемпературного РФА, довольно сильно разнятся. Следует также отметить, что и температурные диапазоны, в пределах которых были рассчитаны значения ТКЛР, несопоставимы. Поэтому сравнивать полученные с помощью двух разных методов результаты некорректно. Собственно говоря, причиной расхождения значений ТКЛР является то, что высокотемпературный РФА проводили на порошке в условиях, близких к равновесным, а высокотемпературную дилатометрию выполняли на спеченном керамическом образце в неравновесных условиях.

Таблица 4.1 – значения ТКЛР (α) функциональных материалов единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni}-\text{BCZD0.3}$.

Материал	Температурный диапазон, °С	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Метод
60NiO–40BCZD0.3	100–900	13.9 ^(a)	Высокотемпературная дилатометрия (динамический режим)
55NiO–45BCZD0.3		13.2 ^(a)	
NBN ($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$)		14.2 ^(a)	
		11.6 ^(a)	
BCZD0.3 ($\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)	100–500	13.3	Высокотемпературный РФА (статический режим)
	500–900	9.3	
	100–350	19.4	
	350–600	7.0	
	600–900	6.1	

Примечание:

^(a) среднее значение ТКЛР.

4.2.2. Микроструктура

Микрофотографии поперечного слома единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ представлены на рисунке 4.11. На микрофотографиях отчетливо видны анодный слой ($\text{NBN; Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$) толщиной ~ 30 мкм, электролитный слой ($\text{BCZD0.3; BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) ~ 15 мкм, функциональный катодный слой ($55\text{NiO}-45\text{BCZD0.3}$) ~ 30 мкм и несущий катодный слой ($60\text{NiO}-40\text{BCZD0.3}$). Общая толщина ячейки составляла ~ 400 мкм. Следует отметить, что все слои обладают хорошей адгезией, на что указывает отсутствие растрескиваний и отслаиваний.

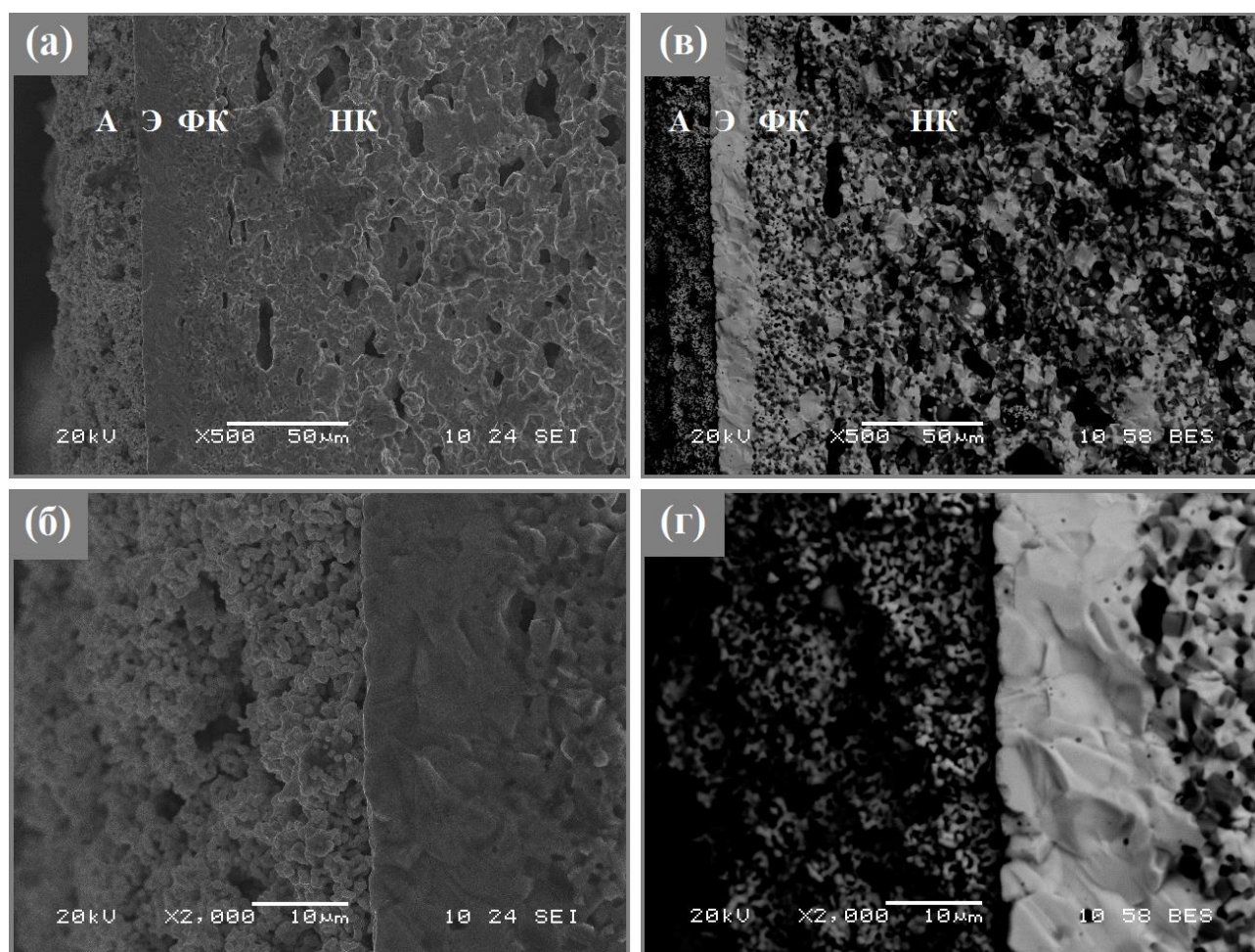


Рисунок 4.11 – изображения поперечного слома единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ при различных увеличениях в режиме вторичных (а, б) и обратно-рассеянных электронов (в, г): А – анод, Э – электролит, ФК – функциональный катод и НК – несущий катод.

4.3. Электрохимические характеристики единичной ячейки

4.3.1. Влияние температуры

На рисунке 4.12 представлены результаты вольтамперных измерений и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) для единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3. Измерения проводили в температурном диапазоне 500–750 °C в условиях: влажный воздух ($p_{H_2O} = 0.3$)/влажный водород ($p_{H_2O} = 0.03$). Из представленных зависимостей видно, что плотность тока (i) и, следовательно, j_{H_2} повышаются с ростом температуры. Например, i увеличивается от 0.5 до 2.1 А см⁻² при повышении температуры от 500 до 750 °C ($U = 2$ В); при этом j_{H_2} увеличивается с 3.6 до 14.5 мл см⁻² мин⁻¹. Здесь, кстати, следует отметить, что i все-таки является более удобным показателем скорости электрохимического процесса, чем j_{H_2} , поэтому для сравнения полученных данных с литературными (раздел 4.3.4.) будет применяться именно этот показатель.

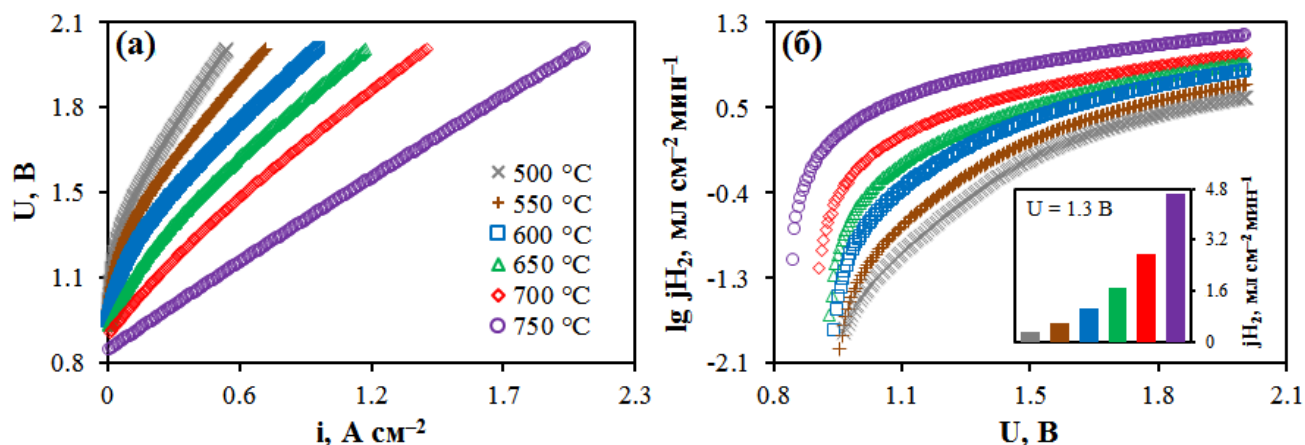


Рисунок 4.12 – вольтамперные кривые (а) и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода в полулогарифмических координатах (б) для единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 в условиях: анод – влажный воздух ($p_{H_2O} = 0.3$)/катод – влажный H_2 ($p_{H_2O} = 0.03$). Вставка на рисунке (б): рассчитанный теоретически достижимый поток выделения водорода при различных температурах.

Отдельного внимания заслуживает плотность тока при U равном 1.3 В. Дело в том, что данное значение приложенного напряжения практически совпадает с таковым для термонеutralного напряжения ($U_{\text{ТН}}$ для электролиза водяного пара в диапазоне исследуемых температур изменяется от 1.282 до 1.289 В [112]). Собственно говоря, плотность тока при $U = 1.3$ В составляет 0.05 и 0.78 А см⁻² при 500 и 750 °С соответственно.

Разделение общего сопротивления единичной ячейки пароводяного электролизера на омическое сопротивление электролита ($R_{\text{ОМ}}$) и поляризационное сопротивление электродов ($R_{\text{П}}$) было выполнено с помощью метода прерывания тока, который был подробно описан в разделе 2.5. Полученные таким методом результаты представлены на рисунке 4.13.

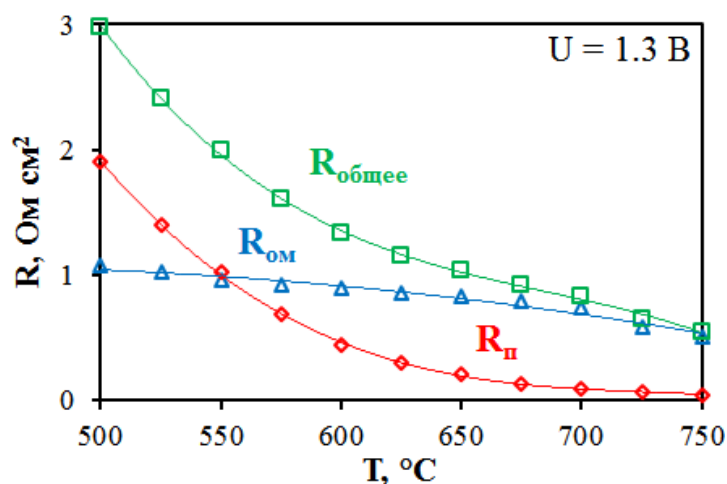


Рисунок 4.13 – температурные зависимости общего, омического и поляризационного сопротивлений единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 в условиях: анод – влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)/катод – влажный H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$).

Омическое и поляризационное сопротивления уменьшаются с ростом температуры во всем исследованном диапазоне, что объясняется температурно-активационными процессами электропереноса. Однако $R_{\text{П}}$ уменьшается в большей степени, нежели $R_{\text{ОМ}}$. Очевидно, это обусловлено более высокой энергией

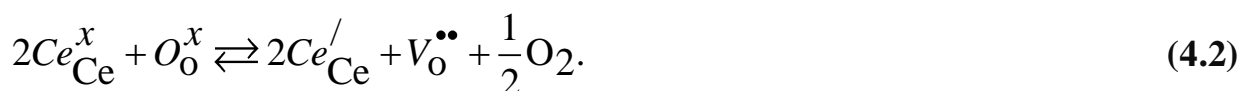
активации электродных процессов по сравнению с проводимостью электролита. Следует отметить, что общее сопротивление ячейки определяется R_{Π} при температурах ≤ 550 °С, в то время как $R_{\text{ОМ}}$ становится доминирующим при более высоких температурах.

4.3.2. Влияние приложенного напряжения

В предыдущем разделе было показано, что с ростом приложенного напряжения увеличивается плотность тока. Поэтому представляется целесообразным выявить основные факторы, способствующие повышению скорости протекания электролиза при варьировании приложенного напряжения. Для этого общее сопротивление единичной ячейки пароводяного электролизера и его составляющие (омическая и поляризационная) были определены при трех значениях приложенного напряжения ($U = 1.3, 1.5$ и 1.7 В).

Как видно из **рисунка 4.14 (а)**, увеличение приложенного напряжения благоприятно сказывается на общем сопротивлении ячейки. В диапазоне 500–700 °С оно значительно снижается, в то время как в диапазоне 700–750 °С – практически не изменяется. Что касается омического и поляризационного сопротивлений (**рисунок 4.14 (б, в)**), то оба параметра демонстрируют аналогичную общему сопротивлению тенденцию: отсутствие явных изменений в высокотемпературном диапазоне и значительное уменьшение в низкотемпературном.

Снижение омического сопротивления единичных ячеек твердооксидного электролизера на основе протонпроводящих электролитов также наблюдалось и в ряде других работ. Gan et al. [113] предположили, что это связано с увеличением электронной проводимости p -типа (дырочной), тогда как Vabiniес et al. [114] заявили о реализации электронной проводимости n -типа в Се-содержащих электролитах вследствие восстановления ионов Ce^{4+} :



Однако в обеих работах авторы анализировали данные только при одной температуре (700 °С), что исключает возможность определения действительной причины. Стоит отметить, что снижение R_{OM} при увеличении приложенного напряжения было также обнаружено для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе кислородионного электролита YSZ [115] и на основе протонпроводящего электролита состава $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ [116].

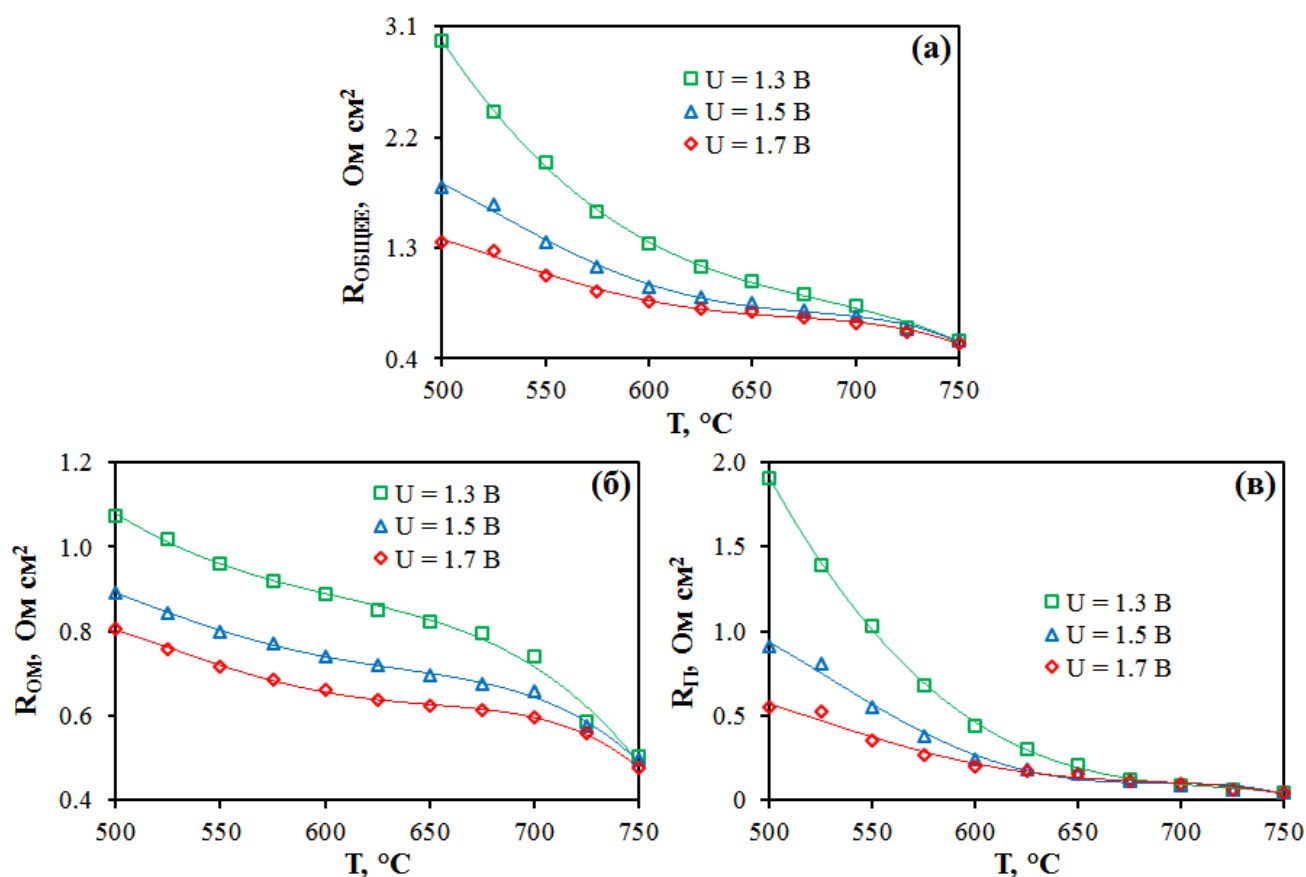


Рисунок 4.14 – температурные зависимости общего (а), омического (б) и поляризационного (в) сопротивлений единичной ячейки пароводяного электролизера $NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3$ в условиях: анод – влажный воздух ($p_{H_2O} = 0.3$)/катод – влажный H_2 ($p_{H_2O} = 0.03$).

Анализируя зависимости, представленные на **рисунке 4.15 (а)**, можно выделить два температурных диапазона, характеризующихся различным поведением проводимости: 1) 500–700 °С – линейный рост и 2) 700–750 °С – резкое увеличение. Очевидно, что первый диапазон соответствует ионной проводимости,

которая повышается с ростом приложенного напряжения. Что касается второго диапазона, то он обусловлен увеличением электронной проводимости p -типа (дырочной), реализуемой в окислительных условиях. Как видно из **рисунка 4.15 (б)**, рост приложенного напряжения приводит к значительному уменьшению поляризационного сопротивления единичной ячейки пароводяного электролизера, начиная с $675\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это свидетельствует об активационном характере электропереноса в электродах в условиях, близких к *НРЦ*. He et al. [116], проанализировав спектры импеданса обратимой твердооксидной топливной ячейки при трех значениях приложенного напряжения (0.7, 1.0 и 1.3 В), обнаружили, что значение поляризационного сопротивления в режиме электролиза было ниже, чем в режиме ТОТЭ и при *НРЦ*. Авторы объяснили полученный результат тем, что процессы диссоциации и диффузии кислорода не являются лимитирующими стадиями при высоких приложенных напряжениях. Аналогичный вывод был сделан в работе Gan et al. [113].

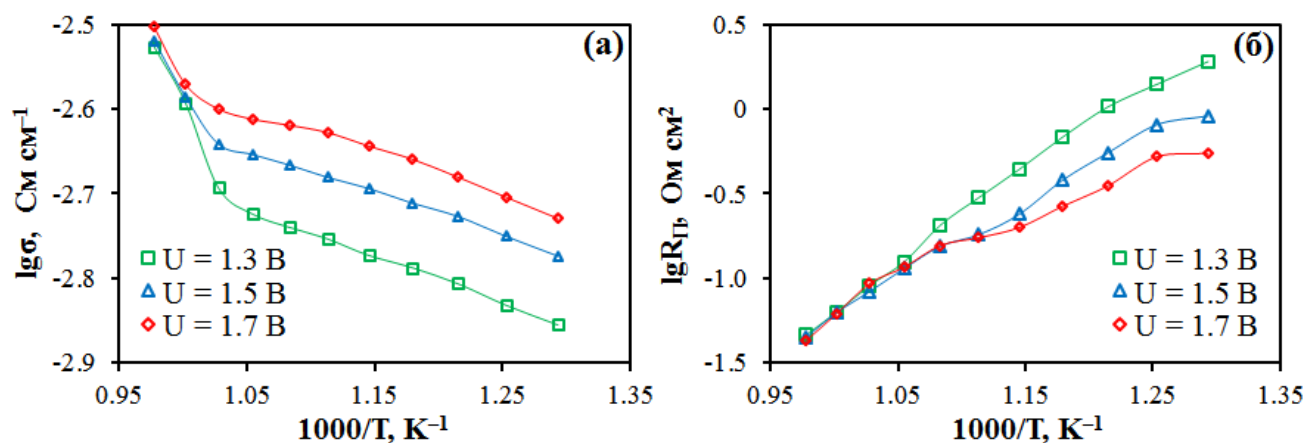


Рисунок 4.15 – температурные зависимости проводимости электролита (а) и поляризационного сопротивления электродов (б) единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ при различных приложенных напряжениях в условиях: анод – влажный воздух ($p\text{H}_2\text{O} = 0.3$)/катод – влажный H_2 ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$).

4.3.3. Влияние парциального давления паров воды в анодном пространстве

Не менее целесообразным и значимым является оценка влияния $p_{\text{H}_2\text{O}}$ на электрохимические характеристики исследуемой единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3. В связи с этим единичную ячейку испытывали при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве (0.03, 0.3 и 0.5), при этом $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в катодном пространстве не изменяли (0.03). В качестве температуры сравнения была выбрана температура 750 °С. Выбор сделали в пользу самой высокой исследуемой температуры по следующим причинам:

1) Общее сопротивление единичной ячейки определяется омическим сопротивлением электролита.

2) Предел гидратации для допированных церато-цирконатов бария не достигается при высоких температурах, что позволяет увеличить протонную проводимость за счет роста $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

Основные электрохимические характеристики единичной ячейки пароводяного электролизера, представленные на **рисунке 4.16**, демонстрируют положительную динамику. В частности, наблюдается рост плотности тока (i) на ~10%: 2.0, 2.1 и 2.2 А см⁻² ($U = 2.0$ В) при $p_{\text{H}_2\text{O}}$ равном 0.03, 0.3 и 0.5 соответственно; при этом рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) составляют 13.7, 14.5 и 15.2 мл см⁻² мин⁻¹. Динамика электрохимических характеристик при приложенном напряжении 1.3 В представлена в **таблице 4.2**. Наблюдаемый с увеличением $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве рост плотности тока вызван снижением главным образом омического сопротивления электролита. Вполне очевидно, что повышение проводимости электролита происходит за счет повышения его протонной проводимости и снижения дырочной. Объяснение данного утверждения кроется в следующем: взаимодействие паров воды с кислородными вакансиями приводит к образованию протонных дефектов (**реакция (1.5)**), а также затрудняет формирование электронных дырок вследствие смещения равновесия **реакции (3.4)** влево:



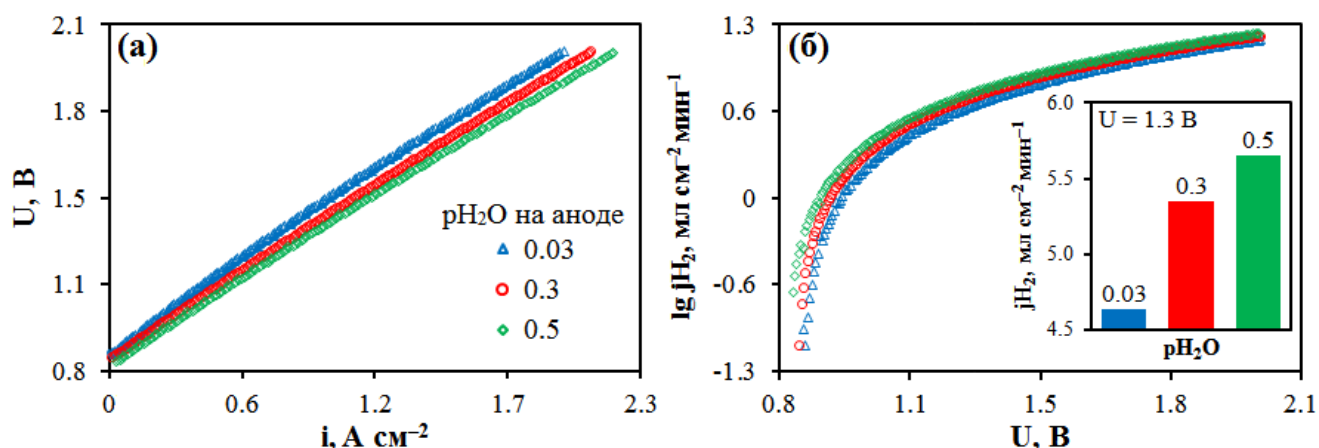


Рисунок 4.16 – вольтамперные кривые (а) и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода в полулогарифмических координатах (б) для единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 при 750 °С в условиях: анод – влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03, 0.3$ и 0.5)/катод – влажный H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$). Вставка на рисунке (б): теоретически достижимый поток выделения водорода при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

Таблица 4.2 – электрохимические характеристики единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 при 750 °С и $U = 1.3$ В в условиях: анод – влажный воздух/катод – влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$). $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление паров воды, i – плотность тока, R_{OM} – омическое сопротивление электролита, $R_{\text{П}}$ – поляризационное сопротивление электродов и $R_{\text{Общее}}$ – общее сопротивление единичной ячейки.

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ на аноде	i , A cm^{-2}	R_{OM} , Om cm^2	$R_{\text{П}}$, Om cm^2	$R_{\text{Общее}}$, Om cm^2
0.03	0.665	0.546	0.049	0.595
0.3	0.768	0.509	0.046	0.555
0.5	0.812	0.501	0.042	0.543
	22.7% ↑	8.2% ↓	14.3% ↓	8.7% ↓

Примечание: в нижней строке приведены значения относительного изменения электрохимических характеристик при увеличении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0.03 до 0.5. Символ ↑ означает увеличение, а ↓ – уменьшение соответствующей характеристики. Зеленый цвет символов свидетельствует о положительном эффекте.

Резюмируя, можно с уверенностью сказать, что увеличение $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном пространстве является эффективной стратегией для улучшения электролитических свойств электролита BCZD0.3, особенно его протонного транспорта.

4.3.4. Сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными

Сравнение полученных результатов с известными к настоящему времени литературными данными приведено в **таблице 4.3**. В качестве основных характеристик для сравнения были выбраны плотность тока, а также омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов. Следует отметить, что на их величину значительно влияет природа функциональных материалов, толщина электролита, методы изготовления единичных ячеек, а также газовый состав атмосфер.

Значения омического сопротивления электролита BCZD0.3 сопоставимы с таковыми для других протонпроводящих электролитов и даже несколько меньше. Самые низкие значения этого параметра были достигнуты для электролитов BCZY811, BCZY712 и BCZY622. Они имеют более высокую концентрацию церия (80, 70 и 60 мол.% соответственно) и, следовательно, более высокую проводимость. Однако Се-обогащенные материалы обладают неудовлетворительной химической стабильностью при продолжительной эксплуатации в атмосферах водяного пара [56,117,118]. Сравнивая значения поляризационного сопротивления, видно, что $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) обладает более высокой электрохимической активностью по сравнению с композитными материалами, а также другими никелитами на основе La_2NiO_4 и Pr_2NiO_4 . Таким образом, BCZD0.3 и NBN могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для среднетемпературных твердооксидных пароводяных электролизеров.

Таблица 4.3 – электрохимические характеристики единичных ячеек пароводяного электролизера на основе протонпроводящих электролитов: h – толщина электролита, T – температура, $HPЦ$ – напряжение разомкнутой цепи, $i_{U=1.3В}$ – плотность тока при приложенном напряжении 1.3 В, $R_{ОМ}$ – омическое сопротивление электролита и $R_{П}$ – поляризационное сопротивление электродов.

Анод ^(а)	Электролит ^(б)	h , мкм	Катод	T , °С	Состав атмосфер: Анод/Катод	$HPЦ$, В	$i_{U=1.3В}$, мА см ⁻²	$R_{ОМ}$, Ом см ²	$R_{П}$, Ом см ²	Источник	
NBN	BCZD0.3	15	Ni-BCZD0.3	600	30% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – H ₂	0.97	155	0.89 ^(г)	0.44 ^(г)	Настоящая работа	
				700		0.93	396	0.74 ^(г)	0.09 ^(г)		
				750		0.87	768	0.51 ^(г)	0.05 ^(г)		
				750	50% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – H ₂	0.85	812	0.50 ^(г)	0.04 ^(г)		
PN	BCZYYb-LC	15	Ni-BCZYYb	600	60% H ₂ O – воздух/ H ₂ ^(в)	0.95	330	–	–	[33]	
				700		0.91	975	–	–		
SFM-BZY82	BZY82	16	SFM-BZY82	600	3% H ₂ O – воздух/ 90% N ₂ + 10% H ₂ ^(в)	1.05	210	–	–	[36]	
LN-BCZY712	BCZY712	25	Ni-BCZY712	700	7% H ₂ O – (21% O ₂ + Ar)/ 3% H ₂ O – (5% H ₂ + Ar)	0.97	90	5.92	0.26	[113]	
SSC-BCZY532	BCZY532	20	Ni-BCZY532	700	30% H ₂ O – воздух/ H ₂ ^(в)	1.00	380	0.52 ^(г)	0.41 ^(г)	[116]	
						50% H ₂ O – воздух/ H ₂ ^(в)	0.95	520	0.52 ^(г)		0.22 ^(г)
						70% H ₂ O – воздух/ H ₂ ^(в)	0.88	680	0.52 ^(г)		0.20 ^(г)
LSN	BCZY712	15	Ni-BCZY712	600	20% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – H ₂	1.03	420	0.34	1.48	[119]	
700				0.99		1370	0.22	0.27			
PSN				600		1.01	350	0.41	2.17		
LSM-BCZI	BCZI	15	Ni-BCZI	600	3% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – H ₂	0.99	120	1.29	3.93	[120]	
				700		0.96	350	0.81	0.90		

Анод ^(а)	Электролит ^(б)	<i>h</i> , мкм	Катод	<i>T</i> , °C	Состав атмосфер: Анод/Катод	<i>HPЦ</i> , В	<i>i_{U=1.3 В}</i> , мА см ⁻²	<i>R_{ОМ}</i> , Ом см ²	<i>R_П</i> , Ом см ²	Источник
LSC0.2– BCZYC	BCZYC	45	Ni–BCZYC	600	30% H ₂ O – (20% O ₂ + He)/ 10% H ₂ + He ^(в)	0.96	30	–	–	[121]
					50% H ₂ O – (20% O ₂ + He)/ 10% H ₂ + He ^(в)	0.82	50	–	–	
LSCF–BZY91	BZY91	15	Ni–BZY91	600	3% H ₂ O – воздух/ 4% H ₂ + Ar ^(в)	0.86	50	–	–	[122]
				700		0.73	220	–	–	
SEFC– BCZY712	BCZY712	15	Ni–BCZY712	600	10% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – H ₂	0.99	400	0.51	0.90	[123]
				700		0.96	1025	0.33	0.12	
BCZFY– BCZYYb	BCZYYb	17	Ni–BCZYYb	600	20% H ₂ O + 80% воздух/ 3% H ₂ O – H ₂	0.97	210	–	0.19	[124]
				700		1.01	650	–	1.20	
BGLC BLC	SZCY	20	Ni–SZCY	600	80% H ₂ O + 1% O ₂ / 2% H ₂ O – (1% H ₂ + Ar)	0.77	130	–	–	[125]
							195	–	–	
PN–BCZY622	BCZY622	20	Ni–BCZY622	600	40% H ₂ O – воздух/ H ₂ ^(в)	0.98	600	0.25	0.19	[126]
LSM	BZY82–BCY	20	Ni–BCY	600	10% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O + 97% H ₂	1.05	122	0.93	3.76	[127]
				700		1.01	435	0.59	1.00	
BSCF– BCZY811	BCZY811	17	Ni–BCZY811	600	47% H ₂ O – воздух/ H ₂ ^(в)	1.04	170	0.37	0.85	[128]

Обозначения:

^(а) NBN = Nd_{1.95}Ba_{0.05}NiO_{4+δ}, PN = Pr₂NiO_{4+δ}, SFM = Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6–δ}, LN = La₂NiO_{4+δ}, SSC = Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3–δ}, LSN = La_{1.2}Sr_{0.8}NiO_{4+δ}, PSN = Pr_{1.2}Sr_{0.8}NiO_{4+δ}, LSM = (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_{3–δ}, LSC0.2 = La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3–δ}, LSCF = La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3–δ}, SEFC = SrEu₂Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7–δ}, BCZFY = BaCo_{0.4}Zr_{0.1}Fe_{0.4}Y_{0.1}O_{3–δ}, BGLC = BaGd_{0.8}La_{0.2}CoO_{5+δ}, BLC = Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3–δ} и BSCF = Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3–δ}.

^(б) BCZD0.3 = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3–δ}, BCZYYb = BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3–δ}, LC = La₂Ce₂O₇, BZY82 = BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3–δ}, BCZY712 = BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3–δ}, BCZY532 = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3–δ}, BCZI = BaCe_{0.5}Zr_{0.2}In_{0.3}O_{3–δ}, BCZYC = BaCe_{0.48}Zr_{0.4}Yb_{0.1}Co_{0.02}O_{3–δ}, BZY91 = BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3–δ}, SZCY = SrZr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.1}O_{3–δ}, BCZY622 = BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.2}O_{3–δ}, BCY = BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3–δ} и BCZY811 = BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3–δ}.

Примечания:

^(в) *p*H₂O не указано или не контролировалось.

^(г) Параметры *R_{ОМ}* и *R_П* были определены при приложенном напряжении 1.3 В, а для других случаев – при *HPЦ*.

Выводы к Главе 4

В настоящей главе представлены результаты испытаний единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni}-\text{BCZD0.3}$. В ее основе лежит новая комбинация химически и термически совместимых функциональных материалов, включающая протонпроводящий материал состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) и воздушный электрод – $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN). Следует отметить, что с помощью хорошо зарекомендовавшего себя метода совместной прокатки пленок была впервые получена ячейка с газоплотным электролитом толщиной ~ 15 мкм.

Для определения наиболее благоприятных условий эксплуатации твердооксидных электролизеров и выявления факторов, влияющих на их производительность, единичную ячейку испытывали при различных температурах ($500\text{--}750$ °C), приложенных напряжениях ($\sim 0.8\text{--}2$ В) и парциальных давлениях водяного пара в анодном пространстве ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03, 0.3$ и 0.5). Комбинирование методов вольтамперометрии и осциллографии позволило определить такие параметры, как плотность тока, общее сопротивление единичной ячейки и его составляющие (омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов). Принимая во внимание полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

1) Плотность тока увеличивается с ростом температуры вследствие уменьшения как омического, так и поляризационного сопротивлений. Общее сопротивление единичной ячейки определяется поляризационным сопротивлением в диапазоне температур $500\text{--}550$ °C, в то время как омическая составляющая становится доминирующей при более высоких температурах ($550\text{--}750$ °C).

2) Общее сопротивление единичной ячейки и его составляющие уменьшаются при повышении приложенного напряжения. В низкотемпературном диапазоне ($500\text{--}700$ °C) они значительно снижаются, в то время как в высокотемпературном ($700\text{--}750$ °C) – практически не изменяются.

3) Уменьшение омического сопротивления электролита в низкотемпературном диапазоне обусловлено ростом ионной проводимости, а в высокотемпературном диапазоне – электронной проводимости p -типа (дырочной).

4) Увеличение $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном пространстве является эффективной стратегией для улучшения электролитических свойств электролита BCZD0.3, особенно его протонного транспорта.

5) Для ячейки на основе ~ 15 мкм электролита достигнуты высокие значения плотности тока и рассчитанного теоретически достижимого потока выделения водорода, 812 mA cm^{-2} и $5.7 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ соответственно, при $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $U = 1.3 \text{ В}$ и $p\text{H}_2\text{O} = 0.5$.

Таким образом, воздушный электрод состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) имеет высокую электрохимическую активность и устойчивость во влажном воздухе, что наряду с хорошей химической стабильностью и ионной проводимостью электролита BCZD0.3 обеспечивает достижение высокой производительности единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3.

Глава 5. Испытание единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5

5.1. Морфологическая аттестация микроструктуры

Микрофотографии поперечного слома единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5, изготовленной методом совместной прокатки пленок, представлены на **рисунке 5.1**. Общая толщина ячейки ~500 мкм, при этом толщины анода (NBN–BCZD0.5; Nd_{1.95}Ba_{0.05}NiO_{4+δ}–BaCe_{0.3}Zr_{0.5}Dy_{0.2}O_{3–δ}), электролита (BCZD0.5) и функционального катода (Ni–BCZD0.5) составляют ~10, 50 и 50 мкм соответственно. Ячейка после двух термических циклов (спекание полуэлемента и припекание анода) является газонепроницаемой, на что указывает отсутствие трещин и открытых пор в электролитной мембране. Кроме этого, следует отметить наличие хорошей адгезии, как между катодными слоями, так и на границе с электролитом.

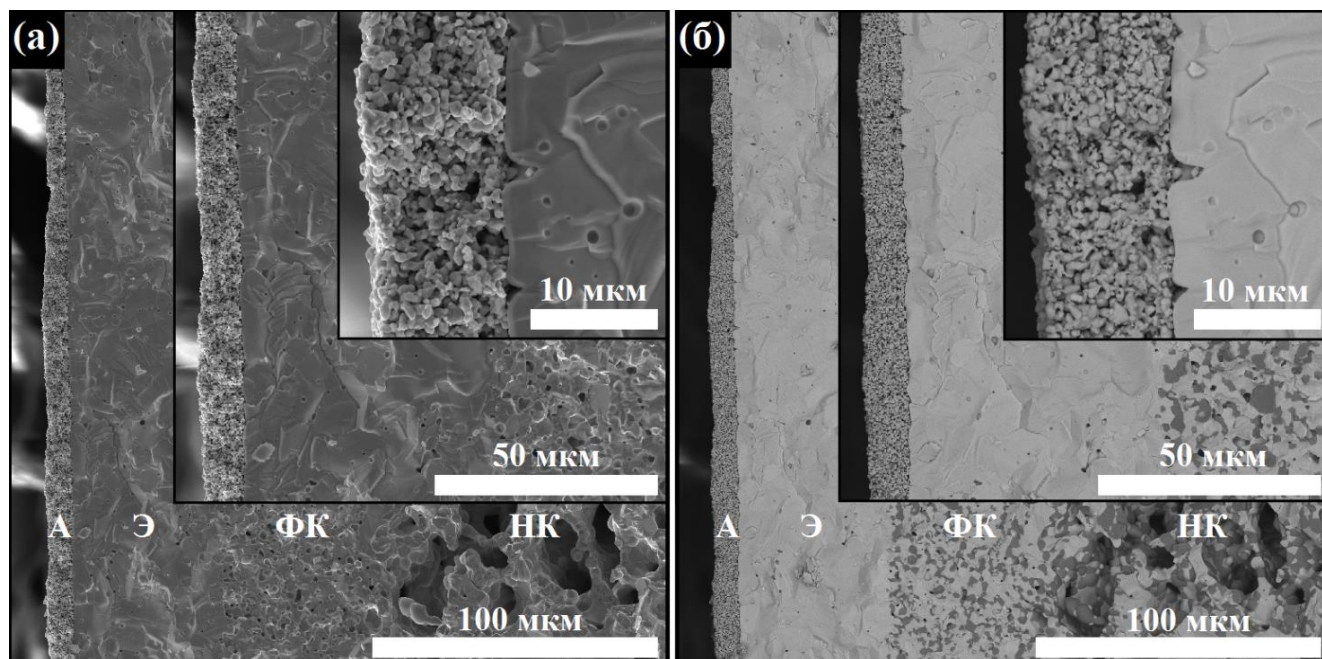


Рисунок 5.1 – изображения поперечного слома единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 при различных увеличениях в режиме вторичных (а) и обратно-рассеянных (б) электронов: А – анод, Э – электролит, ФК – функциональный катод и НК – несущий катод.

5.2. Электрохимическая аттестация

Производительность единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 оценивали при различных приложенных напряжениях (~0.8–1.6 В), парциальных давлениях водяного пара в анодном пространстве ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01, 0.1, 0.2$ и 0.3 ; катод: влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$)) и парциальных давлениях углекислого газа в катодном пространстве ($p_{\text{CO}_2} = 0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 0.9 ; анод: влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)). В качестве рабочей температуры была выбрана температура 700 °С.

5.2.1. Вольтамперные характеристики

На рисунке 5.2 представлены результаты вольтамперных измерений и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) для исследуемой единичной ячейки. Из представленных зависимостей видно, что плотность тока (i) уменьшается на ~7.7% с ростом $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве. Например, i уменьшается с 1.17 до 1.08 А см⁻² при повышении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0.01 до 0.3 ($U = 1.6$ В); при этом рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) составляют 8.16 и 7.52 мл см⁻² мин⁻¹. Однако рост p_{CO_2} в катодном пространстве приводит к совершенно противоположному результату. Наблюдается значительное увеличение плотности тока (на ~12.9%): с 1.08 до 1.24 А см⁻² при p_{CO_2} равном 0 и 0.9 соответственно ($U = 1.6$ В); тем временем j_{H_2} возрастает с 7.52 до 8.65 мл см⁻² мин⁻¹ соответственно.

Вполне очевидно, что выявленные тенденции тесно взаимосвязаны с общим сопротивлением ($R_{\text{общее}}$) единичной ячейки CO₂-конвертера. Из данных, представленных на рисунке 5.3, видно, что газовый состав атмосферы в анодном и катодном пространствах оказывает существенное влияние на величину общего сопротивления единичной ячейки, что, естественно, сказывается на производительности электролиза. Учитывая вышеизложенное, представляется целесообразным не останавливаться на отдельном рассмотрении общего сопротивления единичной ячейки, а обратиться непосредственно к исследованию

его составляющих (омического сопротивления электролита и поляризационного сопротивления электродов).

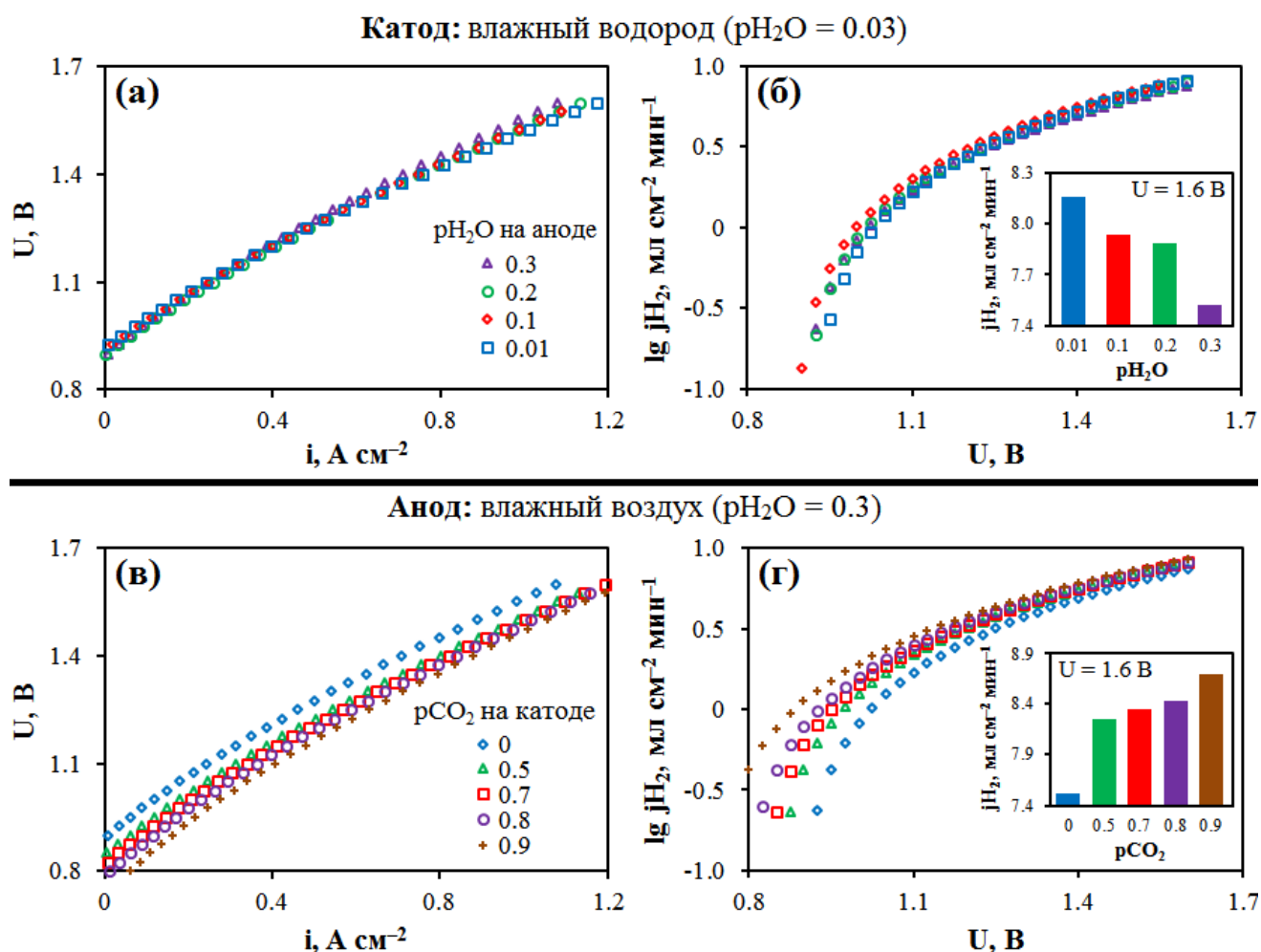


Рисунок 5.2 – вольтамперные кривые (а, в) и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода в полулогарифмических координатах (б, г) для единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при 700°C в зависимости от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном (а, б) и p_{CO_2} в катодном (в, г) пространствах. Вставки на рисунках (б, г): рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2} .

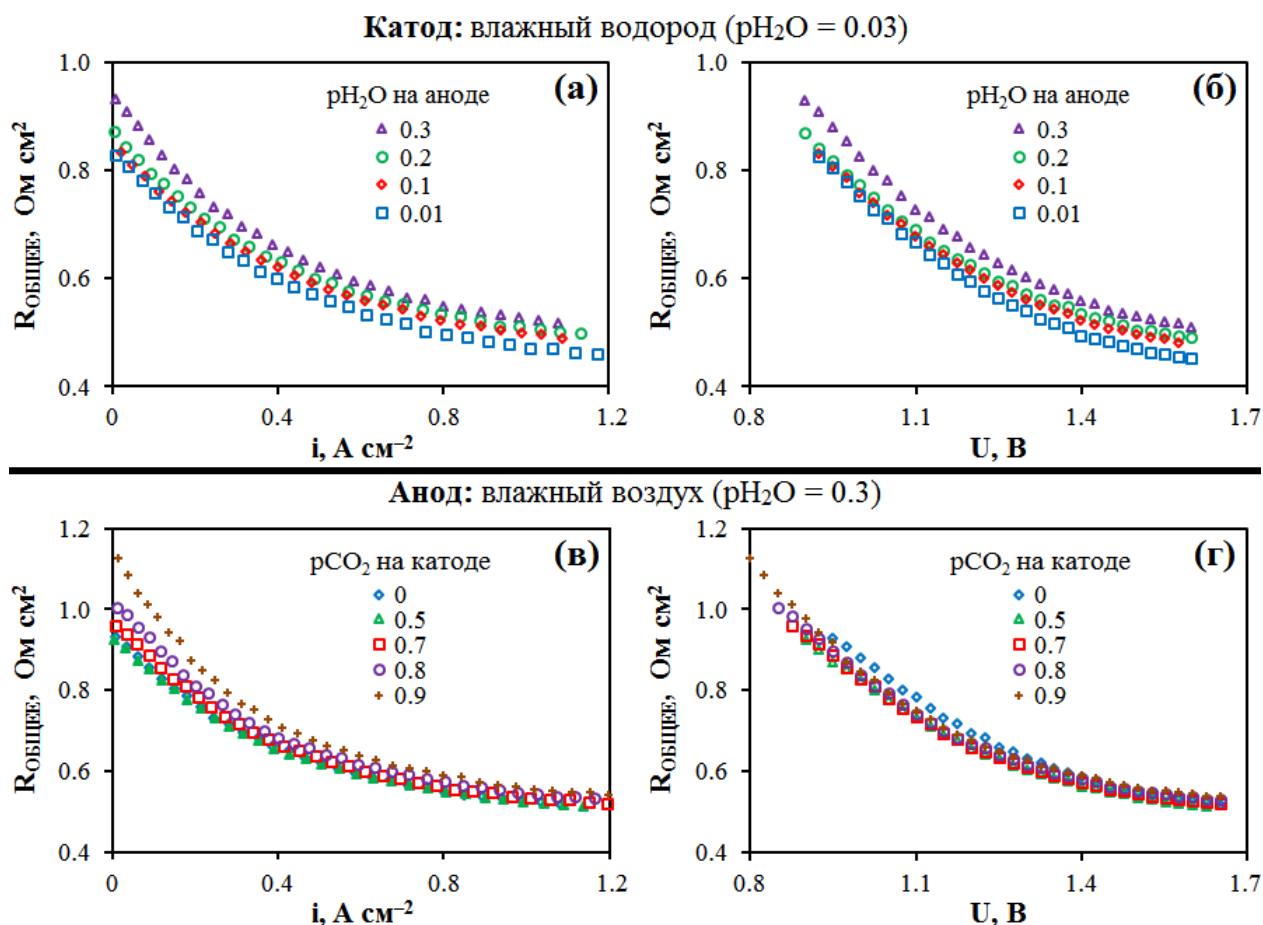


Рисунок 5.3 – общее сопротивление единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от плотности тока (а, в) и приложенного напряжения (б, г) при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном (а, б) и p_{CO_2} в катодном (в, г) пространствах.

5.2.2. Омическое и поляризационное сопротивления

Абсолютные значения омического сопротивления электролита ($R_{\text{ОМ}}$) и поляризационного сопротивления электродов ($R_{\text{П}}$) были определены методом электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводили при различных приложенных напряжениях (1.0, 1.3 и 1.6 В), $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном (0.01, 0.1, 0.2 и 0.3) и p_{CO_2} в катодном (0, 0.5, 0.7, 0.8 и 0.9) пространствах. Для анализа полученных спектров импеданса применяли использованную ранее эквивалентную схему типа $L - R_{\text{ОМ}} - (R_{\text{ВЧ}}Q_{\text{ВЧ}}) - (R_{\text{СЧ}}Q_{\text{СЧ}}) - (R_{\text{НЧ}}Q_{\text{НЧ}})$.

Как видно из **рисунка 5.4 (а, б)**, рост приложенного напряжения приводит к существенному изменению формы спектров. Иначе говоря, они состояли из одной,

двух или трех хорошо различимых полуокружностей. Полуокружность в высокочастотном (ВЧ) диапазоне описывает процесс переноса заряда на границе раздела фаз электрод/электролит. Полуокружность при средних частотах (СЧ) можно отнести к процессу диссоциации адсорбированных молекул и их объемной, и поверхностной диффузии. И наконец, низкочастотная (НЧ) полуокружность отражает процесс адсорбции и газофазной диффузии. Характеристические емкости, соответствующие высоко-, средне- и низкочастотному процессам, составляют около $(5-30) \cdot 10^{-6}$, $(2-60) \cdot 10^{-4}$ и $(2-6) \cdot 10^{-2} \text{ Ф см}^{-2}$ соответственно. На рисунке 5.4 (в) в качестве примера представлены спектры импеданса, полученные при различных значения $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве ($U = 1.3 \text{ В}$).

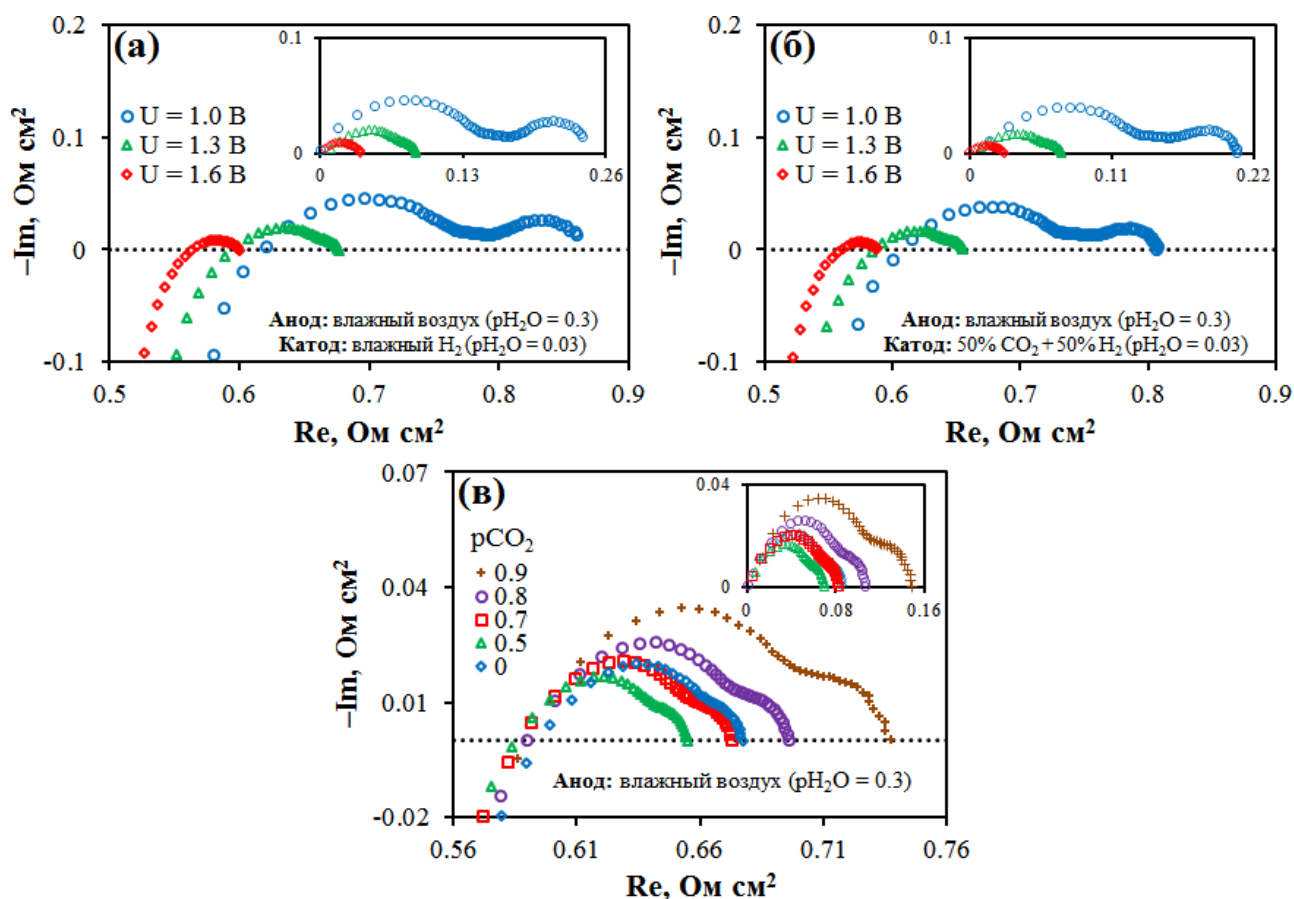


Рисунок 5.4 – спектры импеданса единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от приложенного напряжения (а, б) и $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве при $U = 1.3 \text{ В}$ (в). Вставки на рисунках: спектры после вычитания омического сопротивления электролита.

Из данных, представленных на **рисунке 5.5**, видно, что омическое сопротивление электролита достигает более высоких значений, нежели поляризационное сопротивление электродов. Непосредственной причиной этого является использование электролита с большой толщиной (~50 мкм), однако хотелось бы отметить, что такая толщина была выбрана специально для того, чтобы предотвратить смешивание анодной и катодной газовых сред и свести к минимуму влияние паразитного электронного тока на производительность единичной ячейки [129–131]. Что касается общего сопротивления единичной ячейки (**рисунк 5.6**), то оно изменяется главным образом за счет изменения поляризационной составляющей, а не омической, поскольку последняя, независимо от газового состава атмосферы в анодном и катодном пространствах, имеет практически одинаковые значения.

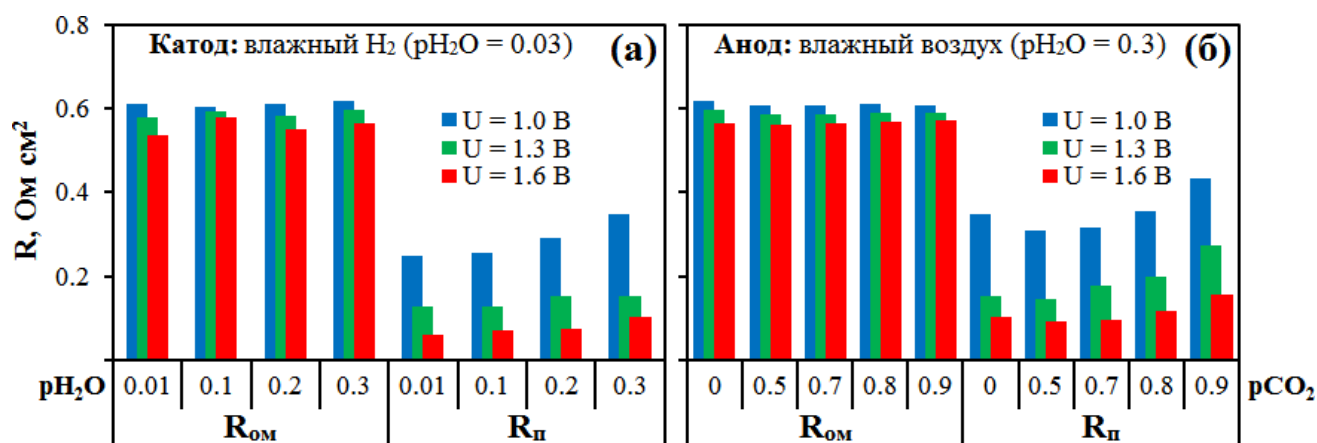


Рисунок 5.5 – омические и поляризационные сопротивления единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 при 700 °C и различных значениях приложенного напряжения (U) в зависимости от p_{H_2O} в анодном (а) и p_{CO_2} в катодном (б) пространствах.

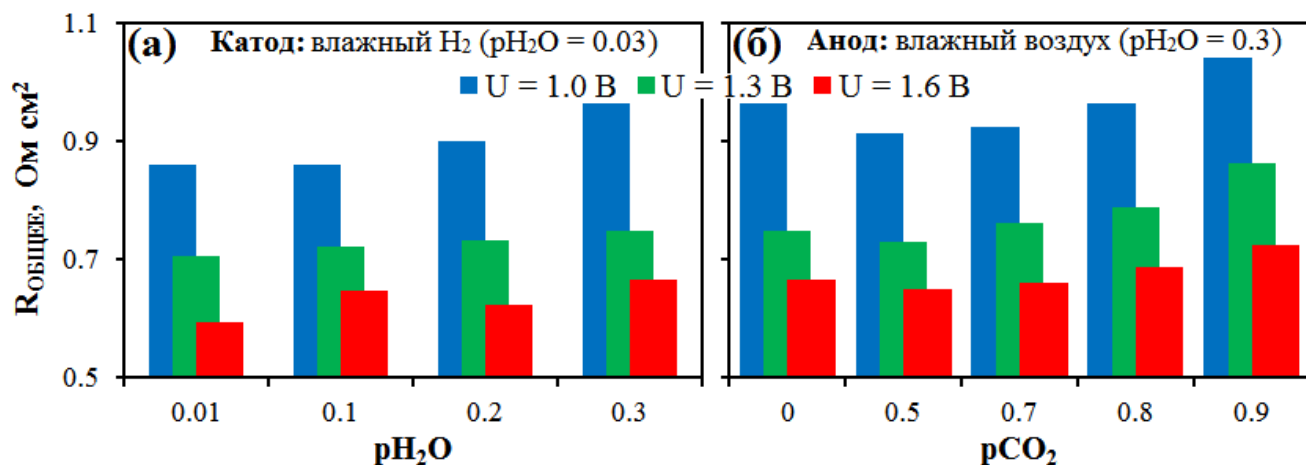


Рисунок 5.6 – общее сопротивление единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 при 700 °С и различных значениях приложенного напряжения (U) в зависимости от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном (а) и p_{CO_2} в катодном (б) пространствах.

Следует отметить, что для исследуемой единичной ячейки также наблюдается выявленная ранее для единичной ячейки пароводяного электролизера (раздел 4.3.2.) тенденция снижения как омического, так и поляризационного сопротивлений с ростом приложенного напряжения. Причины этого в настоящий момент неясны, так как большинство современных исследований проводится при напряжении разомкнутой цепи. Согласно одной из гипотез, подобная тенденция обусловлена улучшением электронного транспорта материалов на основе Ва(Сe,Zr)O₃ [114,123,132]. Однако электронная проводимость n -типа возникает только в сильно восстановительных атмосферах [133], которые, как правило, не используются в реальных условиях эксплуатации. А электронная проводимость p -типа, доминирующая в окислительных условиях, уменьшается с ростом $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [134], что, по сути, должно приводить к уменьшению омического сопротивления электролита вследствие увеличения его протонной проводимости, но в нашем случае этого не наблюдается. С одной стороны, это свидетельствует о том, что электролит достиг предела гидратации (насыщения), а с другой стороны – о незначительности влияния дырочной проводимости. Другая гипотеза утверждает, что снижение R_{OM} и $R_{\text{П}}$, происходящее с ростом приложенного напряжения,

связано с джоулевым нагревом [115]; джоулев нагрев или так называемый омический нагрев представляет собой процесс, при котором пропускание электрического тока через проводник вызывает образование теплоты. Однако его влияние оценивается как несущественное, поскольку термопара, расположенная в непосредственной близости от исследуемой единичной ячейки, не показала отклонений от заданной температуры. Еще одним доводом против этого является то, что электролиз при напряжениях меньше термонейтрального протекает без выделения теплоты. Отдельного внимания заслуживает гипотеза, согласно которой рост приложенного напряжения приводит к увеличению подвижности основных носителей заряда, вследствие чего и происходит уменьшение омического и поляризационного сопротивлений.

Омическое сопротивление электролита в малой степени зависит от газового состава атмосферы в анодном и катодном пространствах в отличие от поляризационного сопротивления электродов. Последнее значительно увеличивается во всем диапазоне изменения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве (**рисунок 5.5 (а)**). Вероятно, это связано с конкурентным влиянием процессов обмена кислорода и паров воды [99,116,135,136], которое было выявлено для многих кислородных электродов электрохимических устройств на основе протонпроводящих электролитов. Еще одной причиной увеличения электродного перенапряжения может быть ухудшение распределения тока на границе раздела фаз электрод/электролит, вызванное ранее упомянутым снижением дырочной проводимости электролита. Но, как бы то ни было, единичная ячейка демонстрирует довольно низкие значения $R_{\text{П}}$ (не более 0.15 и 0.10 Ом см² при 1.3 и 1.6 В соответственно). Что касается поляризационного сопротивления в условиях, когда изменяется газовый состав катодного пространства, то оно сначала уменьшается в диапазоне p_{CO_2} от 0 до 0.5, а затем начинает непрерывно увеличиваться (**рисунок 5.5 (б)**). Вполне очевидно, что процессы, протекающие на катоде, должны ингибироваться при введении углекислого газа вследствие его возможной адсорбции на поверхности электрода. Однако характер изменения

поляризации свидетельствует о том, что на ее величину и, следовательно, скорость электродных процессов влияет не адсорбция CO_2 , а другой фактор. Таковым является равновесное парциальное давление водяного пара.

Анализируя данные, представленные в **таблице 5.1**, можно увидеть, что равновесное $p\text{H}_2\text{O}$ сильно возрастает (с 0.03 до 0.235), когда влажная смесь CO_2 и H_2 подается в катодное пространство ($p\text{CO}_2 = \sim 0.5$). Дальнейшее же увеличение $p\text{CO}_2$ приводит к снижению равновесного $p\text{H}_2\text{O}$ до 0.109, что, по-прежнему больше, нежели $p\text{H}_2\text{O}$ в исходной газовой смеси. Увеличение равновесного $p\text{H}_2\text{O}$ или, другими словами, концентрации паров воды в катодном пространстве приводит к росту концентрации протонных носителей заряда в электролите вследствие смещения равновесия **реакции (1.5)** вправо:



При этом происходит увеличение кажущейся протонной проводимости электролита, что и приводит к повышению плотности тока. Очевидно, что равновесного $p\text{H}_2\text{O} = 0.109$ вполне достаточно для достижения предела гидратации электролита и, следовательно, его максимальной протонной проводимости.

Электрохимическое восстановление CO_2 до CO является кинетически менее благоприятным процессом по сравнению с процессом электрохимического восстановления воды (получение чистого водорода), ввиду значительного ухудшения электродных характеристик. Например, при $U = 1.3$ В параметр $R_{\text{вч}}$, отвечающий за процесс переноса заряда на границе раздела фаз электрод/электролит, увеличивается во всем диапазоне изменения $p\text{CO}_2$, тогда как параметр $R_{\text{сч}}$, соответствующий процессу диссоциации адсорбированных молекул и их объемной, и поверхностной диффузии, качественно повторяет поведение общего поляризационного сопротивления: сначала уменьшается в диапазоне $p\text{CO}_2$ от 0 до 0.5, а затем начинает непрерывно увеличиваться (**рисунок 5.7**). Все вышеизложенное позволяет говорить о наличии прямой взаимосвязи не только между $p\text{CO}_2$ и равновесным $p\text{H}_2\text{O}$, но и между $p\text{CO}_2$ и $R_{\text{сч}}$.

Таблица 5.1 – равновесные парциальные давления газовых компонентов в зависимости от исходного состава газовой смеси в катодном пространстве.

700 °С						
Парциальные давления компонентов исходной газовой смеси			Равновесные парциальные давления газовых компонентов			
H ₂ O	H ₂	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO
0.03	0.970	–	0.03	0.970	–	–
	0.485	0.485	0.235	0.280	0.280	0.205
	0.291	0.679	0.205	0.116	0.504	0.175
	0.194	0.776	0.166	0.058	0.640	0.136
	0.097	0.873	0.109	0.018	0.794	0.079

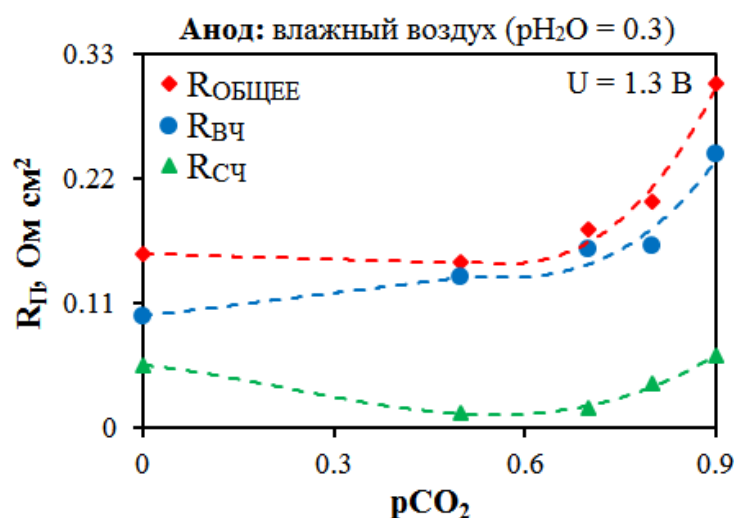


Рисунок 5.7 – общее поляризационное сопротивление электродов ($R_{\text{общее}}$) и его высокочастотная ($R_{\text{вч}}$), и среднечастотная ($R_{\text{сч}}$) составляющие при 700 °С в зависимости от $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве.

5.3. Стабильность работы

Для оценки временной стабильности электрохимических характеристик единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 были проведены ее кратковременные испытания (**рисунок 5.8**). Их осуществляли в двух режимах: циклическом и непрерывном.

Циклический режим характеризуется воздействием постоянной температуры (700 °С) при периодическом изменении $p\text{CO}_2$ (0 ↔ 0.5) в катодном пространстве. В течение 2 циклов таких измерений значительного снижения плотности тока не обнаружено (скорость деградации не превышает 0.3%). Для непрерывного режима не предусмотрено изменение условий эксплуатации, поэтому испытание ячейки проводили при постоянных значениях температуры (700 °С), приложенного напряжения (1.6 В) и $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве (0.5). Плотность тока за время проведения испытания (10 ч) уменьшилась на 1.3%. Несмотря на низкую скорость деградации плотности тока, однозначно судить о стабильности и работоспособности исследуемой ячейки не представляется возможным, поскольку только долгосрочные испытания позволят сделать такое заключение.

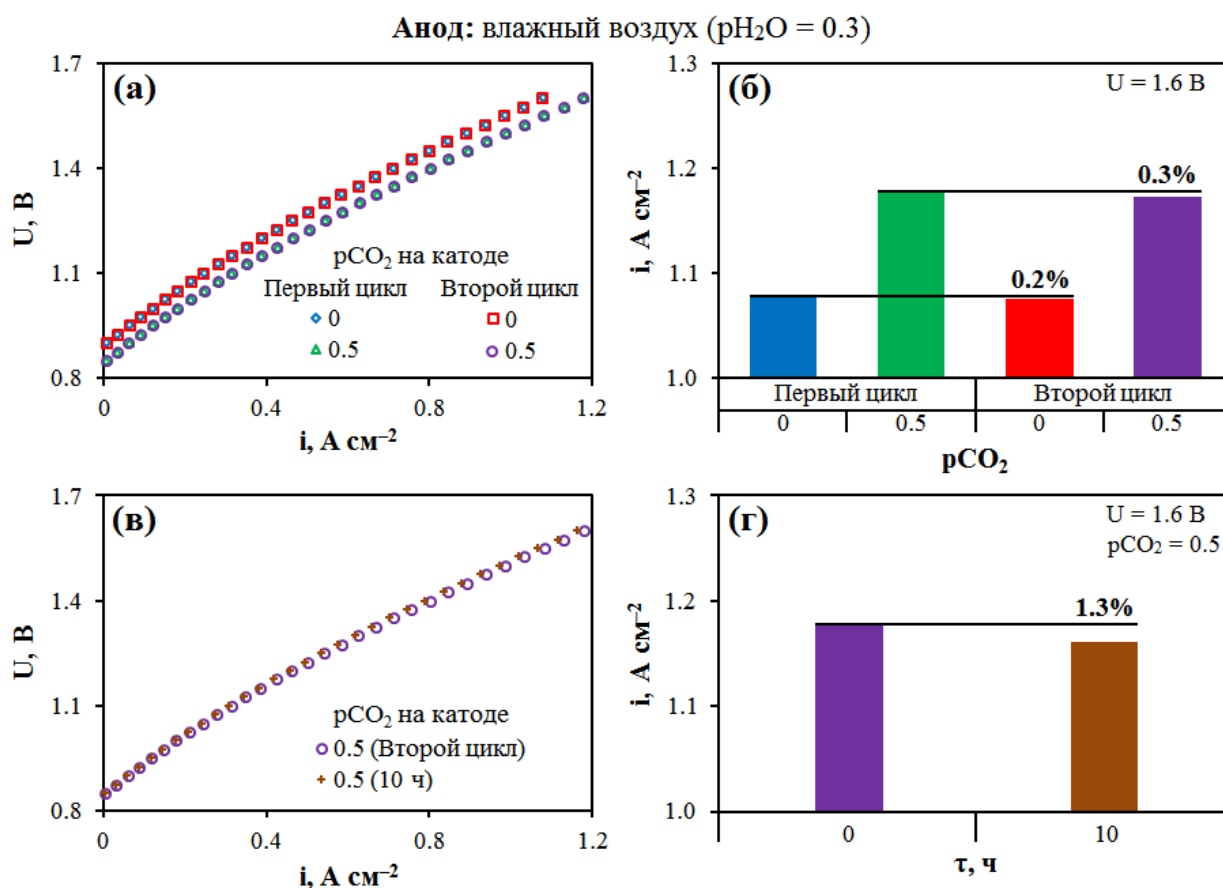


Рисунок 5.8 – вольтамперные кривые (а, в) и плотность тока (б, г) в зависимости от $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве для единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при 700 °С в циклическом (а, б) и непрерывном (в, г) режимах.

5.4. Сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными

В качестве критерия для сравнения полученных результатов с известными к настоящему времени литературными данными (таблица 5.2) выступает плотность тока при приложенном напряжении 1.3 В. Однако имеются нюансы, на которые необходимо сразу обратить внимание. Во-первых, электролиты обладают весьма большим разбросом по толщине – от 4 до 1000 мкм. Во-вторых, температура сравнения составляет 700 °С, но соответствующие данные имеются не во всех работах, поэтому для сопоставительного анализа были также использованы те работы, где температура испытаний наиболее близка к температуре сравнения. И наконец, газовый состав атмосфер как в анодном, так и катодном пространствах достаточно сильно разнится. Учитывая все вышеизложенные нюансы, сравнение плотностей тока можно считать поверхностным (оценочным). Разработанная единичная ячейка CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 сопоставима и в большинстве случаев даже превосходит по плотности тока единичные ячейки на основе других протонпроводящих, а также кислородионных электролитов. Подобное заключение справедливо, если предположить, что плотность тока прямо пропорциональна температуре и обратно пропорциональна толщине электролита, по крайней мере в первом приближении.

Таблица 5.2 – плотность тока единичных ячеек CO₂-конвертера на основе протонпроводящих и кислородпроводящих электролитов при приложенном напряжении 1.3 В: h – толщина электролита и T – температура.

Анод ^(а)	Электролит ^(б)	h , мкм	Катод ^(в)	T , °C	Состав атмосфер: Анод/Катод	$i_{U=1.3 В}$, мА см ⁻²	Источник
NBN-BCZD0.5	BCZD0.5	50	Ni-BCZD0.5	700	30% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – (50% H ₂ + 50% CO ₂)	628	Настоящая работа
					30% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – (10% H ₂ + 90% CO ₂)	714	
BSCF	LSGM	300	LBMC	700	воздух ^(г) / 4% CO + 96% CO ₂ ^(г)	293	[137]
LSFC-GDC	YSZ	20	Ni-YSZ		воздух ^(г) / 25% H ₂ + 75% CO ₂ ^(г)	500	[138]
LSC	YSZ	4	Ni-YSZ		воздух ^(г) / 5.3% H ₂ O + 12.8% H ₂ + 5.1% CO ₂ + 76.8% He	350	[139]
LSCF6482	YSZ	10	Ni-YSZ		воздух ^(г) / 25% H ₂ + 25% CO ₂ + 50% H ₂ O	655	[140]
LSCF6482-YSZ	YSZ	20	Ni-YSZ		воздух ^(г) / 10% H ₂ + 45% CO ₂ + 45% H ₂ O	550	[141]
LSM-BCZY271	BCZY271	500	Pt-POCO		7.5% H ₂ O – воздух/ 9% CO ₂ + 10% H ₂ + 81% Ar ^(г)	16	[142]
Ru-LSCM95- BCZYZ	BCZYZ	1000	Ru-LSCM95- BCZYZ		5% H ₂ – Ar ^(г) / CO ₂ ^(г)	16	[143]
LSFC-GDC CMF-LSFM	BCZYYZ	400	Ni-Fe		3% H ₂ O – H ₂ / 100% CO ₂ ^(г)	500	[144]
PBSCF	BHCYYb	10	Ni-BHCYYb		3% H ₂ O – воздух/ 3% H ₂ O – (16% CO ₂ + 84% H ₂)	2745	[145]
PBCC-GDC	LSGM	260	LSFN-GDC		750	воздух ^(г) / 20% H ₂ O + 80% CO ₂	659

Анод ^(а)	Электролит ^(б)	h, мкм	Катод ^(в)	T, °C	Состав атмосфер: Анод/Катод	$i_{U=1.3 В},$ мА см ⁻²	Источник
LSCF6482	LSGM	250	LSCM-Cu	750	воздух ^(г) / 50% H ₂ O + 12.5% H ₂ + 37.5% CO ₂	896	[147]
LSM	YSZ	10	Ni-YSZ		воздух ^(г) / 50% H ₂ + 50% CO ₂ ^(г)	575	[148]
Fe-BCZYZ	BCZYZ	60	Ni-BCZYZ	614	3% H ₂ O в H ₂ / 100% CO ₂ ^(г)	315	[149]
Fe-BCZYZ	BCZYZ	200	Ni-BCZYZ	600	3% H ₂ O + 4.85% H ₂ + 92.15% Ar/ 83 % CO ₂ + 17% CO ^(г)	20	[150]
LSCM95-BCZYZ	BCZYZ	1000	Ni-BCZYZ		5% H ₂ O - Ar/ 100% CO ₂ ^(г)	10	[151]
SEFC-BZY	BZY	20	Ni-BZY		10% H ₂ O + 90% воздух/ 20% CO ₂ + 80% H ₂ ^(г)	760	[152]
LSCM97	BCZY532- LNC	1000	LSCM97		Ar ^(г) / CO ₂ ^(г)	188	[153]

Обозначения:

^(а) NBN = Nd_{1.95}Ba_{0.05}NiO_{4+δ}, BSCF = Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, LSFC = La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}, GDC = Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}, LSC = La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}, LSCF6482 = La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, LSM = (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_{3-δ}, LSCM95 = (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O_{3-δ}, CMF = Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O_{2-δ}, LSFM = La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-δ}, PBSCF = PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}, PBCC = PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co₂O_{5+δ}, SEFC = SrEu₂Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7-δ} и LSCM97 = (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.97}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}.

^(б) BCZD0.5 = BaCe_{0.3}Zr_{0.5}Dy_{0.2}O_{3-δ}, LSGM = La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-δ}, YSZ = (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}, BCZY271 = BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ}, BCZYZ = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ}, BCZYYZ = BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.06}Zn_{0.04}O_{3-δ}, BHCFYb = BaHf_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}, BZY = BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}, BCZY532 = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} и LNC = (Li,Na)₂CO₃.

^(в) LBMC = La_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{1-x}Co_xO_{3-δ}, POCO = Pr₆O₁₁-CeO₂, LSFN = La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} и LSCM = La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}.

Примечание:

^(г) pH₂O не указано или не контролировалось.

Выводы к Главе 5

В настоящей главе представлены результаты испытаний единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$. В ее основу легли химически устойчивый к H_2O и CO_2 протонпроводящий материал состава $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.5) и хорошо зарекомендовавший себя ранее воздушный электрод – $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN), но уже в виде композита. Ячейку испытывали при температуре 700°C и различных приложенных напряжениях ($\sim 0.8\text{--}1.6\text{ В}$), парциальных давлениях водяного пара в анодном пространстве ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01, 0.1, 0.2$ и 0.3) и парциальных давлениях углекислого газа в катодном пространстве ($p_{\text{CO}_2} = 0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 0.9). Комбинирование методов вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии позволило определить плотность тока, общее сопротивление ячейки и его составляющие (омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов). К наиболее важным результатам можно отнести следующие:

- 1) Плотность тока уменьшается с ростом $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве вследствие повышения поляризационного сопротивления электродов.
- 2) Плотность тока увеличивается с ростом p_{CO_2} в катодном пространстве, невзирая на повышение поляризационного сопротивления электродов, за счет равновесного $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Предложен и объяснен механизм подобного поведения.
- 3) Омическое сопротивление электролита BCZD0.5 практически не зависит от газового состава анодного и катодного пространств.
- 4) Общее сопротивление единичной ячейки и его составляющие уменьшаются с ростом приложенного напряжения.
- 5) Исследование временной стабильности подтверждает пригодность используемых материалов для применения в CO_2 -конвертерах.
- 6) Для ячейки на основе 50 мкм электролита состава $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.5), несмотря на невысокую концентрацию церия (30 мол.%), достигнуты приемлемые значения плотности тока и рассчитанного теоретически достижимого потока выделения водорода, 714 мА см^{-2} и $5.0\text{ мл см}^{-2}\text{ мин}^{-1}$ соответственно, при

$T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $U = 1.3\text{ В}$ в условиях: анод – влажный воздух [$p\text{H}_2\text{O} = 0.3$]/катод – ($\sim 10\% \text{ H}_2 + \sim 90\% \text{ CO}_2$) [$p\text{H}_2\text{O} = 0.03$].

Подытоживая вышеизложенное, можно считать, что BCZD0.5, благодаря приемлемой химической стабильности в отношении CO_2 и удовлетворительным электролитическим свойствам, является перспективным электролитным материалом для CO_2 -конвертеров.

Глава 6. Оценка эффективности испытанных единичных ячеек

Твердооксидные электролизеры, наряду с высокой производительностью (плотность тока и j_{H_2}), должны обладать еще и высокой фарадеевской эффективностью (ηF). Это хоть и менее распространенный, но не менее важный показатель, который, как было упомянуто ранее (**раздел 1.2**), характеризует эффективность преобразования электрической энергии в химическую или, иначе говоря, показывает какой процент тока, прикладываемого к электролизеру, идет на получение целевого продукта, например, водорода. 100% фарадеевская эффективность означает, что на каждый электрон, подаваемый по внешней цепи, приходится один протон, проходящий через электролитную мембрану. Если ηF меньше 100%, значит, в электропереносе участвуют не только протоны, но и другие носители заряда (такowymi в смешанном ионно-электронном проводнике могут быть кислородные вакансии, дырки и электроны). Подобное явление принято называть электронной утечкой, и считается, что именно она является основной причиной низких значений ηF твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих электролитов [9,90]. Таким образом, представляется целесообразным провести оценку фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера и установить взаимосвязь между ее величиной и электронным током.

Как известно, в условиях разомкнутой цепи электрический ток отсутствует ($I = 0$) ввиду того, что электронная утечка или так называемый электронный поток полностью уравнивается ионным. Учитывая, что кислородионная проводимость в протонпроводящих оксидах в диапазоне исследуемых температур (500–750 °C) довольно низкая, то ионный поток можно считать протонным. В таком случае уравнение равенства токов можно записать следующим образом:

$$i_{H}^{нрц} = -i_{эл}^{нрц}, \quad (6.1)$$

где $i_{H}^{нрц}$ и $i_{эл}^{нрц}$ – протонный и электронный токи соответственно. Верхний индекс “нрц” обозначает напряжение разомкнутой цепи.

Напряжение на единичной ячейке ($U_{\text{я}}$) на основе смешанного ионно-электронного проводника определяется как [32]:

$$U_{\text{я}} = E_{\text{H}} - \eta_{\text{к}} - \eta_{\text{а}} - \eta_{\text{э}}, \quad (6.2)$$

где E_{H} – термодинамическое значение ЭДС ячейки на основе идеального протонного электролита (уравнение (2.15)) и $\eta_{\text{к}}$, $\eta_{\text{а}}$, $\eta_{\text{э}}$ – перенапряжения, связанные с катодом, анодом и электролитом соответственно.

Для низкотокового режима уравнение (6.2) примет вид [32]:

$$U_{\text{я}} = E_{\text{H}} + i_{\text{H}} \cdot R_{\text{H}}^{\Delta}, \quad (6.3)$$

где R_{H}^{Δ} – сумма потерь ионного сопротивления, обусловленных катодом ($R^{\text{к}}$), анодом ($R^{\text{а}}$), электролитом ($R_{\text{H}}^{\text{э}}$) и ионными контактами ($R_{\text{H}}^{\text{КТ}}$):

$$R_{\text{H}}^{\Delta} = R^{\text{к}} + R^{\text{а}} + R_{\text{H}}^{\text{э}} + R_{\text{H}}^{\text{КТ}}. \quad (6.4)$$

Первые два члена этого уравнения представляют собой поляризационное сопротивление ($R_{\text{П}}$), а последние два – ионное сопротивление (R_{H}).

Напряжение разомкнутой цепи находится как [32]:

$$E_{\text{экс}} = i_{\text{эл}}^{\text{нрц}} \cdot R_{\text{эл}}, \quad (6.5)$$

где $R_{\text{эл}}$ – электронное сопротивление, которое, как и R_{H} , включает в себя объемное сопротивление и любые контактные сопротивления.

Учитывая равенство ионного и электронного потоков в условиях разомкнутой цепи, уравнение (6.5) преобразуется к следующему виду:

$$E_{\text{экс}} = -i_{\text{H}}^{\text{нрц}} \cdot R_{\text{эл}}. \quad (6.6)$$

Приравняем правые части уравнений (6.3) и (6.6), и выразим из полученного равенства E_{H} :

$$E_{\text{H}} = -i_{\text{H}}^{\text{нрц}} \cdot (R_{\text{эл}} + R_{\text{H}} + R_{\text{П}}), \quad (6.7)$$

а затем разделим уравнение (6.6) на уравнение (6.7):

$$\frac{E_{\text{Экс}}}{E_{\text{Н}}} = \frac{R_{\text{ЭЛ}}}{R_{\text{П}} + R_{\text{Н}} + R_{\text{ЭЛ}}}. \quad (6.8)$$

Омическое сопротивление электролита ($R_{\text{ОМ}}$) и общее сопротивление единичной ячейки ($R_{\text{Общее}}$) выражаются так [32]:

$$R_{\text{ОМ}} = \frac{R_{\text{ЭЛ}} \cdot R_{\text{Н}}}{R_{\text{Н}} + R_{\text{ЭЛ}}}, \quad (6.9)$$

$$R_{\text{Общее}} = \frac{R_{\text{ЭЛ}} \cdot (R_{\text{Н}} + R_{\text{П}})}{R_{\text{ЭЛ}} + R_{\text{Н}} + R_{\text{П}}}. \quad (6.10)$$

Решая совместно **уравнения (6.8) и (6.10)** относительно $R_{\text{ЭЛ}}$, получим:

$$R_{\text{ЭЛ}} = \frac{R_{\text{Общее}}}{1 - \frac{E_{\text{Экс}}}{E_{\text{Н}}}}. \quad (6.11)$$

Далее выражаем из **уравнения (6.9)** ионное сопротивление:

$$R_{\text{Н}} = \frac{R_{\text{ЭЛ}} \cdot R_{\text{ОМ}}}{R_{\text{ЭЛ}} - R_{\text{ОМ}}}, \quad (6.12)$$

затем полученное уравнение подставляем в **уравнение (6.10)** и находим общее поляризационное сопротивление:

$$R_{\text{П}} = \frac{R_{\text{Общее}} \cdot R_{\text{ЭЛ}} + R_{\text{Общее}} \cdot R_{\text{Н}} - R_{\text{ЭЛ}} \cdot R_{\text{Н}}}{R_{\text{ЭЛ}} - R_{\text{Общее}}}. \quad (6.13)$$

Подставляя **уравнение (6.11)** в **уравнение (6.6)** и решая относительно $i_{\text{Н}}^{\text{нрц}}$, получим:

$$i_{\text{Н}}^{\text{нрц}} = \frac{-E_{\text{Экс}}}{R_{\text{Общее}}} \cdot \left(1 - \frac{E_{\text{Экс}}}{E_{\text{Н}}} \right). \quad (6.14)$$

Ионный ток при напряжениях, отличных от разомкнутой цепи, может быть выведен из **уравнения (6.3)**, откуда:

$$i_{\text{Н}} = \frac{U_{\text{я}} - E_{\text{Н}}}{R_{\text{П}} + R_{\text{Н}}}, \quad (6.15)$$

а общий ток (т.е. ионный и электронный) находится так [32]:

$$i_{\text{общая}} = \frac{\Delta U}{R_{\text{общее}}} = (U_{\text{я}} - E_{\text{ЭКС}}) \cdot \left(\frac{1}{R_{\text{ЭЛ}}} + \frac{1}{R_{\text{П}} + R_{\text{Н}}} \right). \quad (6.16)$$

Фарадеевская эффективность определяется следующим образом:

$$\eta F = \frac{i_{\text{Н}}}{i_{\text{общая}}} \cdot 100\%. \quad (6.17)$$

Числа переноса протонов можно вычислить с помощью уравнения, предложенного Liu и Hu [154]:

$$t_{\text{Н}} = 1 - \frac{R_{\text{ОМ}}}{R_{\text{общее}}} \cdot \left(1 - \frac{E_{\text{ЭКС}}}{E_{\text{Н}}} \right). \quad (6.18)$$

6.1. Пароводяной электролизер NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3

Одним из важнейших показателей, который в значительной степени влияет на фарадеевскую эффективность, является *НПЦ* ($E_{\text{ЭКС}}$). Как видно из **таблицы 6.1**, значения $E_{\text{ЭКС}}$ исследуемой единичной ячейки ниже теоретически рассчитанных (термодинамических) значений ЭДС для ячейки с идеальным протонным электролитом ($E_{\text{Н}}$). В частности, при 500 и 750 °С разница между ними составляет 79 и 136 мВ соответственно. Наблюдаемая разница обусловлена наличием электронной утечки.

Таблица 6.1 – значения *НПЦ* ($E_{\text{ЭКС}}$) единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 и теоретически рассчитанные (термодинамические) значения ЭДС для ячейки с идеальным протонным электролитом ($E_{\text{Н}}$) в условиях: анод – влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)/катод – влажный H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$).

	$T, ^\circ\text{C}$										
	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750
$E_{\text{ЭКС}}, \text{В}$	0.990	0.987	0.984	0.980	0.973	0.966	0.957	0.945	0.930	0.903	0.865
$E_{\text{Н}}, \text{В}$	1.069	1.062	1.056	1.049	1.042	1.035	1.028	1.021	1.014	1.007	1.001

Фарадеевская эффективность (ηF) единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 сначала увеличивается, достигая максимума при температуре 625 °C, а затем начинает непрерывно уменьшаться (**рисунок 6.1 (а, б, в)**). Однако, если принять во внимание относительную погрешность ηF , которая обусловлена главным образом неточностью определения общего сопротивления единичной ячейки и ее составляющих и составляет $\pm 3\%$, то ячейке все же присуща тенденция снижения ηF с ростом температуры во всем исследуемом диапазоне температур (500–750 °C). Аналогичную тенденцию также выявили Duan et al. [9], Cho et al. [32] и Zhu et al. [90] для единичных ячеек твердооксидного электролизера на основе протонпроводящих материалов составов $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ соответственно. Причина данной тенденции кроется в перераспределении вкладов парциальных проводимостей. Как известно, с ростом температуры вклад протонной составляющей общей проводимости уменьшается вследствие экзотермического эффекта реакции гидратации оксидов, в то время как вклад дырочной составляющей, наоборот, увеличивается, что и приводит к снижению фарадеевской эффективности. Таким образом, уменьшение температуры является хорошей стратегией для снижения концентрации электронных дырок и соответствующей проводимости и, как следствие, повышения фарадеевской эффективности. Однако следует учитывать, что с уменьшением температуры также происходит и значительное увеличение поляризационного сопротивления электродов, что влечет за собой снижение эффективности преобразования энергии.

Как видно из **рисунка 6.1 (г, д, е)**, числа переноса протонов (t_{H}) также снижаются по мере увеличения температуры, хотя и остаются на достаточно высоком уровне. Например, при $U = 1.3 \text{ В}$ и в диапазоне температур 500–750 °C t_{H} лежит в интервале $0.973\text{--}0.875 \pm 3\%$. Причиной этого является наличие в электролитной мембране электронного транспорта, влияние которого усугубляется по мере увеличения температуры (t_{H} в наибольшей степени снижается в диапазоне 700–750 °C).

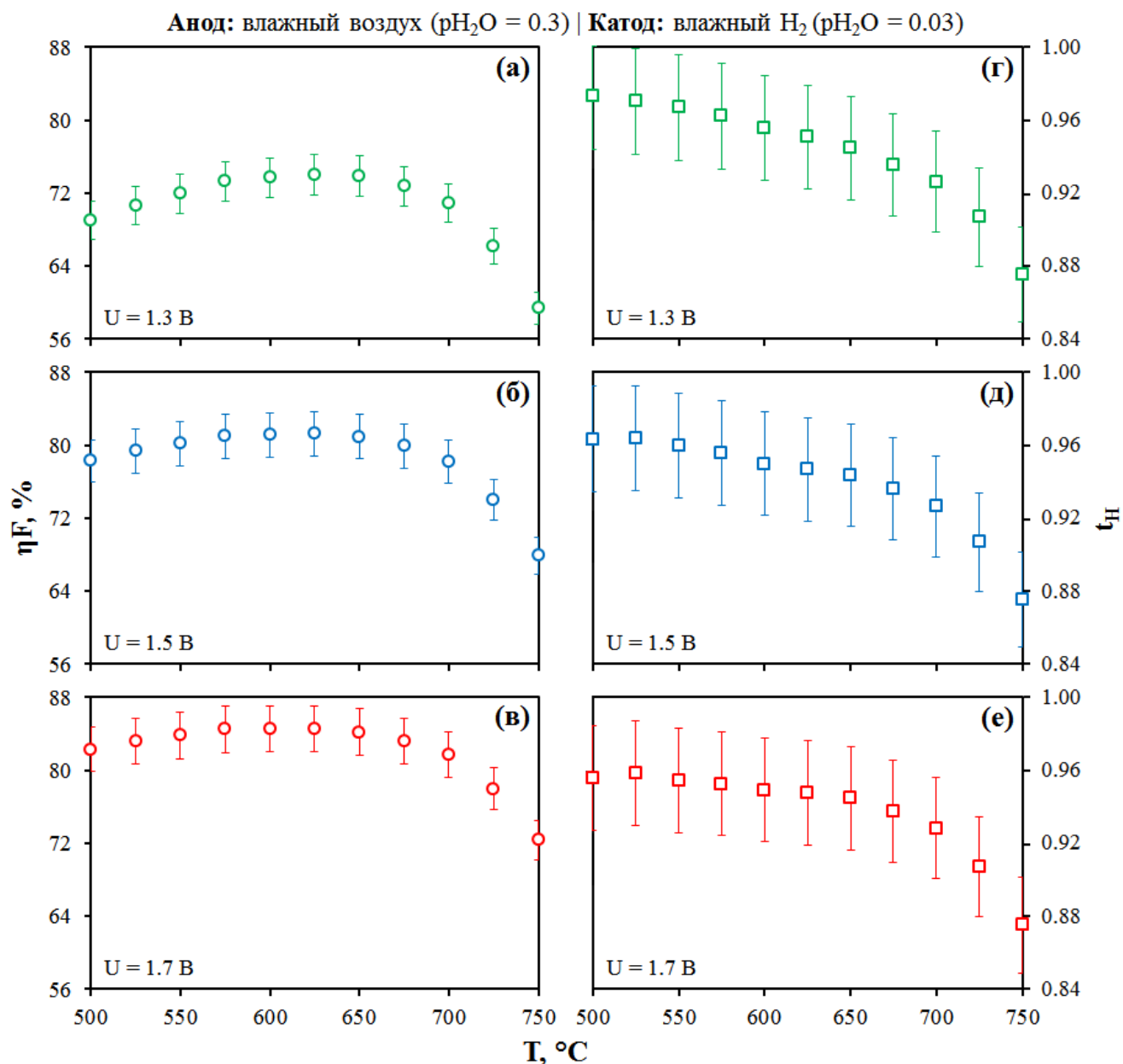


Рисунок 6.1 – фарадеевская эффективность (а, б, в) и числа переноса протонов (г, д, е) для единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni-BCZD0.3}$ в зависимости от температуры при различных приложенных напряжениях. Вертикальные линии с рисками представляют собой предел погрешности, величина которой составляет $\pm 3\%$.

В соответствии с **уравнениями (6.15) и (6.16)** фарадеевская эффективность должна повышаться с ростом приложенного напряжения (U), что и наблюдается экспериментально. Например, ηF при 500 °C составляет $69.0\% \pm 3\%$ для $U = 1.3$ В и $82.3\% \pm 3\%$ для $U = 1.7$ В. Повышение ηF происходит главным образом за счет

уменьшения омического сопротивления электролита (R_{OM}) в условиях, когда p_{H_2O} в анодном пространстве (0.3) превышает таковое в катодном пространстве (0.03). В этом случае химический потенциал протонов на анодной стороне превышает потенциал на катодной стороне электролитной мембраны, ввиду чего протонная проводимость увеличивается. Следует также отметить и наличие тенденции уменьшения чисел переноса протонов с ростом приложенного напряжения. Возможной причиной этого является то, что рост U приводит к увеличению разности электрических потенциалов внутри электролитной мембраны, что, в свою очередь, усиливает перенос дырок и препятствует переносу протонов.

Увеличение p_{H_2O} в анодном пространстве благоприятно сказывается не только на производительности единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3, как было показано ранее (рисунок 4.16), но и на ее фарадеевской эффективности (рисунок 6.2). Например, ηF при $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ и $U = 1.3\text{ В}$ повышается с $37.0\% \pm 3\%$ для $p_{H_2O} = 0.03$ до $63.6\% \pm 3\%$ для $p_{H_2O} = 0.5$; при этом t_H составляют $0.816 \pm 3\%$ и $0.883 \pm 3\%$ соответственно.

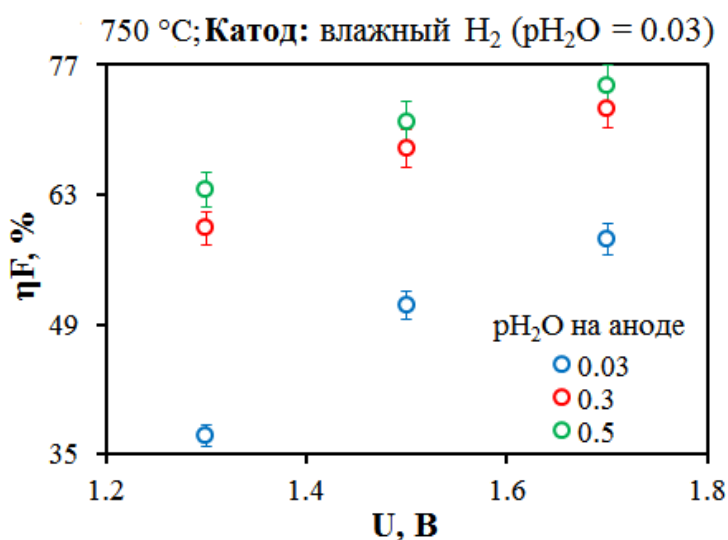


Рисунок 6.2 – фарадеевская эффективность единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 в зависимости от приложенного напряжения при различных p_{H_2O} в анодном пространстве. Относительная погрешность ηF составляет $\pm 3\%$.

Как реакция гидратации (**уравнение 1.5**), которая приводит к образованию протонных дефектов, так и реакция окисления (**уравнение 3.4**), в результате которой формируются нежелательные электронные дырки, происходят на межфазной границе анод/электролит.



Концентрации протонных и электронных дефектов, обуславливающих протонный и электронный транспорт, связаны с pH_2O и pO_2 соответственно следующими соотношениями:

$$[OH_O^\bullet] = K_\Gamma^{1/2} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} \cdot [O_O^x]^{1/2} \cdot (pH_2O)^{1/2}, \quad (3.7)$$

$$[h^\bullet] = K_O^{1/2} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} \cdot [O_O^x]^{-1/2} \cdot (pO_2)^{1/4}. \quad (3.8)$$

Решая совместно **уравнения (3.7) и (3.8)** относительно h^\bullet , получим:

$$[h^\bullet] = K_O^{1/2} \cdot K_\Gamma^{-1/2} \cdot [OH_O^\bullet] \cdot [O_O^x]^{-1} \cdot (pO_2)^{1/4} \cdot (pH_2O)^{-1/2}. \quad (6.19)$$

Видно, что концентрация электронных дырок имеет обратную зависимость от pH_2O , то есть чем оно больше, тем меньше концентрация дырок. Данное утверждение подтверждается результатами термодинамического моделирования дефектов для схожего по составу с BCZD0.3 ($BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$) электролита BCZYb7111 ($BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$) [9]. Авторы этой работы показали, что числа переноса дырок (t_{h^\bullet}) уменьшаются с увеличением pH_2O (**рисунок 6.3**). Таким образом, высокие концентрации водяного пара в анодном пространстве увеличивают концентрацию протонов и подавляют электронные носители заряда и тем самым повышают фарадеевскую эффективность. Между тем низкие концентрации кислорода способствуют уменьшению концентрации электронных дырок, что опять-таки влечет за собой увеличение фарадеевской эффективности,

но в меньшей степени, поскольку зависимость концентрации дырок от pO_2 слабее, чем от pH_2O . Подытоживая, следует отметить, что увеличение pH_2O в анодном пространстве может существенно повысить фарадеевскую эффективность.

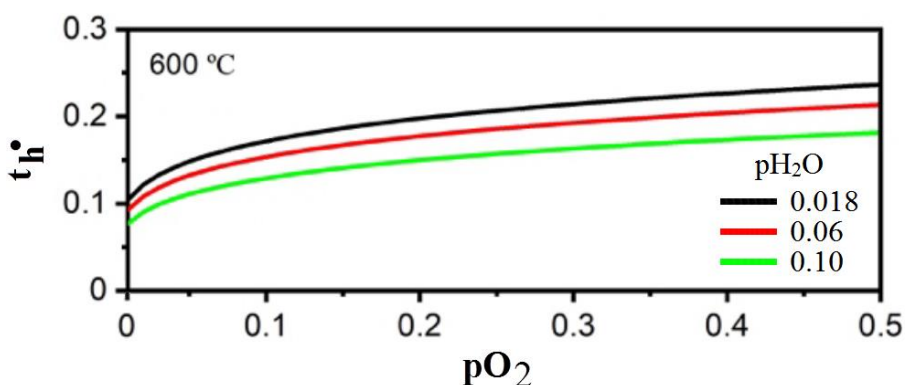


Рисунок 6.3 – числа переноса электронных дырок (t_h^*) для электролита состава $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода (pO_2) при различных pH_2O . Рисунок взят из работы [9].

6.2. CO_2 -конвертер NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5

Анализируя данные, представленные в **таблице 6.2**, можно увидеть, что для единичной ячейки CO_2 -конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 в целом характерны тенденции, описанные выше для единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3. В частности, увеличение pH_2O в анодном пространстве и pCO_2 в катодном пространстве приводит к повышению как фарадеевской эффективности, так и чисел переноса протонов. Что касается приложенного напряжения, то его рост вызывает повышение фарадеевской эффективности и снижение чисел переноса протонов.

Таблица 6.2 – фарадеевская эффективность (ηF) и числа переноса протонов (t_H) для единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при различных приложенных напряжениях (U), парциальных давлениях водяного пара ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) в анодном пространстве и парциальных давлениях углекислого газа (p_{CO_2}) в катодном пространстве. Относительная погрешность ηF и t_H составляет $\pm 3\%$.

700 °C			Катод: влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$)				Анод: влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)				
			$p_{\text{H}_2\text{O}}$ на аноде				p_{CO_2} на катоде				
			0.01	0.1	0.2	0.3	0	0.5	0.7	0.8	0.9
$U, \text{В}$	1.0	$\eta F, \%$	–	–	–	–	–	21.4	36.2	43.1	49.1
	1.3		28.0	50.8	57.5	61.9	61.9	65.0	68.6	69.4	68.7
	1.6		50.3	65.7	70.0	73.0	73.0	74.0	76.1	76.2	74.8
	1.0	t_H	0.849	0.896	0.911	0.924	0.924	0.919	0.923	0.924	0.920
	1.3		0.826	0.878	0.896	0.905	0.905	0.902	0.910	0.910	0.906
	1.6		0.809	0.868	0.884	0.899	0.899	0.894	0.900	0.900	0.892

Разумеется, есть и несколько нехарактерных для единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ моментов, на которых стоит остановиться отдельно, выделить их. Во-первых, увеличение $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве в большей мере влияет на величину фарадеевской эффективности, чем увеличение p_{CO_2} в катодном пространстве. Во-вторых, увеличение p_{CO_2} в катодном пространстве, наряду с высоким значением $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве, позволяет в некоторой степени повысить эффективность электролиза. И наконец, ηF принимает отрицательные значения при $U = 1 \text{ В}$, что объясняется следующим образом. Как известно, водород при электролизе образуется в результате соединения протонов, электрохимически натекающих через электролитную мембрану к топливному электроду (катоде), с электронами, пришедшими по внешней цепи от воздушного электрода (анода). В то же время из-за дырочной проводимости электролита при низкой плотности тока образуется противоположно направленный, то есть движущийся через мембрану от катода к

аноду, концентрационный поток протонов (рисунок 6.4) [9]. Эти два потока протонов конкурируют друг с другом, и при низкой плотности тока поток протонов, обусловленный концентрацией, больше, чем таковой, создаваемый приложенным напряжением, что и является причиной отрицательных значений фарадеевской эффективности. При достаточно высокой плотности тока поток протонов, создаваемый приложенным напряжением, становится доминирующим, в результате чего фарадеевская эффективность оказывается положительной.

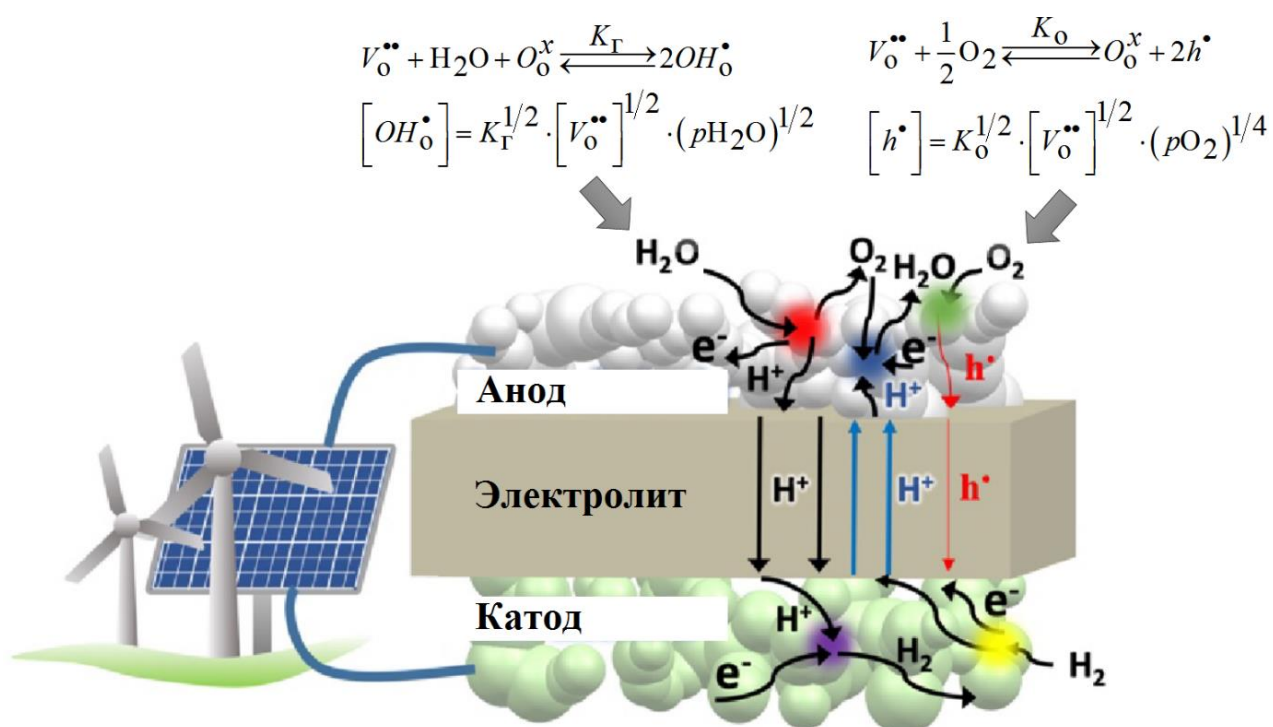


Рисунок 6.4 – схематичное изображение того, почему фарадеевская эффективность отрицательная при низкой плотности тока. Рисунок взят из работы [9].

Выводы к Главе 6

В настоящей главе представлены результаты оценки фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5, полученные с использованием электрохимического подхода. Материалы BCZD0.3 и BCZD0.5, обладающие смешанной ионно-электронной проводимостью,

могут использоваться в качестве электролитов для твердооксидных пароводяных электролизеров и CO_2 -конвертеров, однако их фарадеевская эффективность, как было показано, невысока, ввиду наличия существенной электронной проводимости p -типа (дырочной), характерной для большинства представителей протонпроводящих материалов. На фарадеевскую эффективность исследуемых единичных ячеек, помимо транспортных свойств самих электролитов, значительное влияние оказывают и внешние параметры, такие как температура, приложенное напряжение и газовый состав атмосфер с обеих сторон электролитной мембраны. Высокая фарадеевская эффективность может быть достигнута за счет уменьшения температуры, роста приложенного напряжения, а также увеличения $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном пространстве и $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве. Так, максимальная фарадеевская эффективность для единичной ячейки пароводяного электролизера составила $82.3 \pm 3\%$ ($T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ и $U = 1.7\text{ В}$; анод: влажный воздух [$p\text{H}_2\text{O} = 0.3$]/катод: влажный H_2 [$p\text{H}_2\text{O} = 0.03$]), тогда как для CO_2 -конвертера – $76.2 \pm 3\%$ ($T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ и $U = 1.6\text{ В}$; анод: влажный воздух [$p\text{H}_2\text{O} = 0.3$]/катод: ($\sim 20\% \text{ H}_2 + \sim 80\% \text{ CO}_2$) [$p\text{H}_2\text{O} = 0.03$]), что в большинстве случаев сопоставимо с известными к настоящему времени литературными данными (см. раздел 1.2., таблицу 1.2).

Заключение

В рамках диссертационной работы проведены исследования, направленные на получение в однофазном и газоплотном виде протонпроводящих электролитов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x), изучение их функциональных свойств, разработку и аттестацию твердооксидных единичных ячеек пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера и определение условий их эффективной работы. К наиболее важным результатам можно отнести следующие:

1. Увеличение концентрации циркония в $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6) приводит к изменению кристаллической структуры (уменьшение параметра элементарной ячейки (a) при сохранении симметрии перовскита), микроструктуры (уменьшение среднего размера зерен керамики на фоне сохранения высокой относительной плотности), химической стабильности (повышение устойчивости к CO_2) и параметров электропереноса (снижение объемной и зернограничной проводимостей, снижение ионной, в том числе протонной, проводимости и повышение электронной). На основе комплексного анализа функциональных свойств были выбраны составы с $x = 0.3$ и 0.5 с целью их использования в качестве электролитов в твердооксидных электролизерах, предназначенных для получения H_2 и восстановления CO_2 соответственно.

2. Изготовлена и испытана единичная ячейка пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3, в основе которой лежит комбинация химически и термически совместимых функциональных материалов, включая воздушный электрод NBN ($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$) и протонпроводящий электролит BCZD0.3 ($\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) толщиной ~ 15 мкм. Используя методы вольтамперометрии и осциллографии, определены такие характеристики, как плотность тока, общее сопротивление ячейки и его составляющие (омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов). На основе этих данных выявлена взаимосвязь между их изменением и варьированием внешних параметров (температура, приложенное напряжение и парциальное давление водяного пара в анодном пространстве). Экспериментально

выявлено, что увеличение парциального давления паров воды в анодном пространстве является эффективной стратегией для улучшения электролитических свойств электролита BCZD0.3 (уменьшение дырочной проводимости).

3. Изготовлена и испытана единичная ячейка CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5 (BaCe_{0.3}Zr_{0.5}Dy_{0.2}O_{3-δ} толщиной ~50 мкм)|Ni–BCZD0.5. С применением комплекса методов, включающих вольтамперометрию и электрохимическую импедансную спектроскопию, выявлены закономерности влияния приложенного напряжения, парциального давления водяного пара в анодном пространстве и парциального давления углекислого газа в катодном пространстве на плотность тока, общее сопротивление ячейки, омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов. Установлено, что увеличение парциального давления паров воды в анодном пространстве может способствовать ухудшению электрохимической активности композитного электрода NBN–BCZD0.5. Рассмотрены процессы, протекающие в прикатодной области электролита BCZD0.5, и обнаружено, что увеличение парциального давления углекислого газа приводит к повышению равновесного парциального давления водяного пара, вследствие чего улучшается электроперенос в электролитной мембране.

4. Проведена оценка фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5. Выявлена взаимосвязь между изменением фарадеевской эффективности и вариацией внешних параметров (температура, приложенное напряжение и газовый состав атмосфер с обеих сторон электролитной мембраны). Уменьшение температуры, рост приложенного напряжения и увеличение парциального давления водяного пара в анодном пространстве и парциального давления углекислого газа в катодном пространстве приводит к повышению фарадеевской эффективности вплоть до 82.3±3%.

Список литературы

1. da Silva Veras, T. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide / T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, A. da Silva César // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 4. – P. 2018–2033.
2. Granovskii, M. Air pollution reduction via use of green energy sources for electricity and hydrogen production / M. Granovskii, I. Dincer, M. A. Rosen // *Atmospheric Environment*. – 2007. – V. 41. – № 8. – P. 1777–1783.
3. Al-Ghussain, L. Global warming: review on driving forces and mitigation / L. Al-Ghussain // *Environmental Progress and Sustainable Energy*. – 2019. – V. 38. – № 1. – P. 13–21.
4. Onishi, Y. Fukushima and Chernobyl Nuclear Accidents' Environmental Assessments and U.S. Hanford Site's Waste Management / Y. Onishi // *Procedia IUTAM*. – 2014. – V. 10. – P. 372–381.
5. Dincer, I. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability / I. Dincer, C. Acar // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 34. – P. 11094–11111.
6. Филиппов, С. П. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С. П. Филиппов, А. Б. Ярославцев // *Успехи Химии*. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 627–643.
7. Su, H. Degradation issues and stabilization strategies of protonic ceramic electrolysis cells for steam electrolysis / H. Su, Y. H. Hu // *Energy Science & Engineering* – 2022. – V. 10. – № 5. – P. 1706–1725.
8. The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities: report for the G20 / International Energy Agency. – Japan, 2019. – 203 p.
9. Duan, C. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production / C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O'Hayre // *Nature Energy*. – 2019. – V. 4. – P. 230–240.
10. Trasatti, S. Water electrolysis: who first? / S. Trasatti // *Journal of electroanalytical chemistry*. – 1992. – V. 476. – № 1. – P. 90–91.

11. Wetzels, W. D. Johann Wilhelm Ritter: Romantic physics in Germany / W. D. Wetzels // In *Romanticism and the Sciences* edited by A. Cunningham, N. Jardine. – New York: Cambridge University Press, 1990. – P. 199–212.
12. Радченко, Р. В. Водород в энергетике: учебное пособие / Р. В. Радченко, А. С. Мокрушин, В. В. Тюльпа. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2014. — 229 с.
13. Sunita, S. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications / S. Sharma, S. K. Ghoshal // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 43. – P. 1151–1158.
14. Пивнюк, В. А. Стратегия научно-технического и инновационно-технологического освоения и продвижения на рынок водородных технологий и топливных элементов / В. А. Пивнюк // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – Т. 2. – № 46. – С. 29–50.
15. Buttler, A. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review / A. Buttler, H. Spliethoff // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – V 82. – P. 2440–2454.
16. Grigoriev, S. A. Hydrogen Production by Water Electrolysis / S. A. Grigoriev, V. N. Fateev // In *Hydrogen Production Technologies* edited by M. Sankir, N. D. Sankir. – Beverly, Massachusetts: Scrivener Publishing, 2017. – P. 231–276.
17. Davenport, R. J. Space water electrolysis: space station through advanced missions / R. J. Davenport, F. H. Schubert, D. J. Grigger // *Journal of Power Sources*. – 1991. – V 36. – № 3. – P. 235–250.
18. Перфильев, М. В. Высокотемпературный электролиз газов: монография / М. В. Перфильев, А. К. Демин, Б. Л. Кузин, А. С. Липилин; под общ. ред. С. В. Карпачева. – М.: Наука, 1988. – 232 р.
19. Quandt, K. H. Concept and design of a 3.5MW pilot plant for high temperature electrolysis of water vapor / K. H. Quandt, R. Streicher // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1986. – V 11. – № 5. – P. 309–315.

20. Herring, J. S. Hydrogen production through high-temperature electrolysis in a solid oxide cell / J. S. Herring, P. Lessing, J. E. O'Brien, C. Stoots, J. Hartvigsen, S. Elangovan // Second Information Exchange Meeting on Nuclear Production of Hydrogen: Book of Abstracts. – Argonne, Illinois, USA. – 2-3 Oct., 2003. – P. 183–200.
21. Mittelsteadt, C. PEM electrolyzers and PEM regenerative fuel cells; Industrial view / C. Mittelsteadt, T. Norman, M. Rich, J. Willey // Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing. – 2015. – P. 159–181.
22. Millet, P. Water electrolysis technologies / P. Millet, S. Grigoriev // In Renewable Hydrogen Technologies: production, purification, storage, applications and safety; edited by L. M. Gandía, G. Arzamendi, P. M. Diéguez. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – P. 19–41.
23. Hauch, A. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis / A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A. B. Hansen, J. B. Hansen, B. V. Mathiesen, M. B. Mogensen // Science. – 2020. – V 370. – № 6513. – P. eaba6118.
24. Schefold, J. Solid oxide electrolyser cell testing up to the above 30,000 h time range / J. Schefold, H. Poepke, A. Brisse // ECS Transactions. – 2020. – V 97. – № 7. – P. 553–563.
25. Li, Z. Advancing the multiscale understanding on solid oxide electrolysis cells via modelling approaches: A review / Z. Li, H. Zhang, H. Xu, J. Xuan // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – V 141. – P. 110863.
26. Lei, L. Progress report on proton conducting solid oxide electrolysis cells / L. Lei, J. Zhang, Z. Yuan, J. Liu, M. Ni, F. Chen // Advanced Functional Materials. – 2019. – V. 29. – № 37. – P. 1903805.
27. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // Solid State Ionics. – 1981. – V. 3–4. – P. 359–363.
28. Vøllestad, E. Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers / E. Vøllestad, R. Strandbakke, M. Tarach, D. Catalán-Martínez, M. L. Fontaine, D. Beeaff, D. R. Clark, J. M. Serra, T. Norby // Nature Materials. – 2019. – V. 18. – № 7. – P. 752–759.

29. Wrubel, J. A. Modeling the performance and faradaic efficiency of solid oxide electrolysis cells using doped barium zirconate perovskite electrolytes / J. A. Wrubel, J. Gifford, Z. Ma, H. Ding, D. Ding, T. Zhu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 21. – P. 11511–11522.
30. Lei, L. Energy storage and hydrogen production by proton conducting solid oxide electrolysis cells with a novel heterogeneous design / L. Lei, J. Zhang, R. Guan, J. Liu, F. Chen, Z. Tao // *Energy Conversion and Management*. – 2020. – V. 218. – № 21. – P. 113044.
31. Choi, J. High-performance ceramic composite electrodes for electrochemical hydrogen pump using protonic ceramics / J. Choi, M. Shin, B. Kim, J. S. Park // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 18. – P. 13092–13098.
32. Choi, S. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency / S. Choi, T. C. Davenport, S. M. Haile // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – V. 12. – P. 206–215.
33. Li, W. Synergistic coupling of proton conductors $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ to create chemical stable, interface active electrolyte for steam electrolysis cells / W. Li, B. Guan, L. Ma, H. Tian, X. Liu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – V. 11. – № 20. – P. 18323–18330.
34. Leonard, K. Processing ceramic proton conductor membranes for use in steam electrolysis / K. Leonard, W. Deibert, M. E. Ivanova, W. A. Meulenbergh, T. Ishihara, H. Matsumoto // *Membranes*. – 2020. – V. 10. – № 11. – P. 339.
35. Zhu, H. Faradaic efficiency in protonic-ceramic electrolysis cells / H. Zhu, S. Ricote, R. J. Kee // *Journal of Physics: Energy*. – 2022. – V. 4. – № 1. – P. 014002.
36. Lei, L. Intermediate-temperature solid oxide electrolysis cells with thin proton-conducting electrolyte and robust air electrode / L. Lei, Z. Tao, X. Wang, J. P. Lemmon, F. Chen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – № 44. – P. 22945–22951.

37. Forrat, F. Electrolyte solide à base de AlLaO_3 . Application aux piles à combustible / F. Forrat, G. Dauge, P. Trevoux, G. Danner, M. Christen // Comptes rendus de l'Académie des Sciences. – 1964. – V. 259. – P. 2813–2816.
38. Stotz, S. Die Löslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in festen Oxiden / S. Stotz, C. Wagner // A Journal of Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie. – 1966. – V. 70. – № 8. – P. 781–788.
39. Iwahara, H. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes / H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda // Journal of Power Sources. – 1982. – V. 7. – № 3. – P. 293–301.
40. Takahashi, T. Solid state ionics: proton conduction in perovskite type solid solutions / T. Takahashi, H. Iwahara // Revue de Chimie Minerale. – 1980. – V. 17. – № 4. – P. 243–253.
41. Kröger, F. A. The chemistry of imperfect crystals / F. A. Kröger. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1964. – 1039 p.
42. Papac, M. Triple ionic-electronic conducting oxides for next generation electrochemical device / M. Papac, V. Stevanović, A. Zakutayev, R. O'Hayre // Nature Materials. – 2021. – V. 20. – № 3. – P. 301–313.
43. Wang, H. Perovskite-based mixed protonic–electronic conducting membranes for hydrogen separation: recent status and advances / H. Wang, X. Wang, B. Meng, X. Tan, K. S. Loh, J. Sunarso, S. Liu // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – V. 60. – P. 297–306.
44. Ni, M. Fuel cells that operate at 300 ° to 500 °C / M. Ni, Z. Shao // Science. – 2020. – V. 369. – № 6500. – P. 138–139.
45. Kreuer, K. D. On the complexity of proton conduction phenomena / K. D. Kreuer // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136–137. – № 1–2. – P. 149–160.
46. Marrony, M. Proton-conducting ceramics: from fundamentals to applied research / M. Marrony. – New York: Jenny Stanford Publishing, 2015. – 442 p.
47. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – V. 32. – № 5. – P. 751–767.

48. Iwahara, H. Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ($H^{+}+O^{2-}$) in $BaCeO_3$ -based electrolytes / H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 70–71. – P. 267–271.
49. Kreuer, K. D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K. D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – № 1–4. – P. 295–306.
50. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides based on $BaCeO_3$ / H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1988. – V. 135. – № 2. – P. 529–533.
51. Fabbri, E. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 °C with chemically stable proton-conducting electrolytes / E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – № 2. – P. 195–208.
52. Bhide, S. V. Stability of $BaCeO_3$ -based proton conductors in water-containing atmospheres / S. V. Bhide, A. V. Virkar // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – № 6. – P. 2038–2044.
53. Katahira, K. Protonic conduction in Zr-substituted $BaCeO_3$ / K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 138. – № 1–2. – P. 91–98.
54. Tong, J. Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics / J. Tong, D. Clark, M. Hoban, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – № 11–12. – P. 496–503.
55. Yang, L. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ / L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu // *Science*. – 2009. – V. 326. – № 5949. – P. 126–129.
56. Choi, S. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells / S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H. -I. Ji, S. M. Haile // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3. – № 3. – P. 202–210.

57. Lv, J. Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$) / J. Lv, L. Wang, D. Lei, H. Guo, R. V. Kumar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 476. – № 1–2. – P. 376–382.
58. Bu, J. Ionic conductivity of dense $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) electrolytes / J. Bu, P. G. Jönsson, Z. Zhao // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 272. – P. 786–793.
59. Danilov, N. Grain and grain boundary transport in $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / N. Danilov, E. Pikalova, J. Lyagaeva, B. Antonov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 366. – P. 161–168.
60. Iwahara, H. SOFC using Dy-doped BaCeO_3 ceramics as a solid electrolyte / H. Iwahara, T. Hibino, M. Yamada // *ECS Proceedings Volumes*. – 1993. – V. 1993–4. – P. 137–145.
61. Han, D. Site selectivity of dopants in $\text{BaZr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$) and measurement of their water contents and conductivities / D. Han, Y. Nose, K. Shinoda, T. Uda // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 213. – P. 2–7.
62. Shao, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu // *Progress in Materials Science*. – 2012. – V. 57. – № 4. – P. 804–874.
63. Medvedev, D. A tape calendaring method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 210. – P. 681–688.
64. ГОСТ 5639–82 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. – М : Издательство стандартов, 1982. – 21 с.
65. Badwal, S. P. S. Polarization studies on solid electrolyte cells with a full automated galvanostatic current interruption technique/ S. P. S. Badwal, N. Nardella // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 40–41. – P. 878–881.

66. Riess, I. Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors / I. Riess, M. Gödickemeier, L. J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 90. – № 1–4. – P. 91–104.
67. Matsumoto, H. Hydrogen separation from syngas using high-temperature proton conductors / H. Matsumoto, S. Okada, S. Hashimoto, K. Sasaki, R. Yamamoto, M. Enoki, T. Ishihara // *Ionics*. – 2007. – V. 13. – № 2. – P. 93–99.
68. Nasani, N. Synthesis and conductivity of $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method / N. Nasani, P. A. N. Dias, J. A. Saraiva, D. P. Fagg // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 20. – P. 8461–8470.
69. Sawant, P. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC / P. Sawant, S. Varma, B. N. Wani, S. R. Bharadwaj // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 4. – P. 3848–3856.
70. Guo, Y. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications / Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 193. – № 2. – P. 400–407.
71. Zhao, L. The chemical stability and conductivity improvement of protonic conductor $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / L. Zhao, W. Tan, Q. Zhong // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – № 12. – P. 1745–1750.
72. Nikodemski, S. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics / S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 253. – P. 201–210.
73. Yang, C. -F. Grain growth for CuO–BaO mixtures added $\text{BaTi}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$ ceramics / C. -F. Yang, S. -H. Lo // *Materials Research Bulletin*. – 1997. – V. 32. – № 12. – P. 1713–1722.
74. Bu, J. Sintering behaviour of the protonic conductors $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.8, 0.5, 0.1$; Ln = Y, Sm, Gd, Dy) during the solid-state reactive-sintering process / J. Bu, P. G. Jönsson, Z. Zhao // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 2. – P. 2558–2564.

75. Медведев, Д. А. Высокотемпературные протонные электролиты на основе $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.05 / Медведев Дмитрий Андреевич. – Екатеринбург, 2019. – 296 с.

76. Matsumoto, H. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO_3 -based proton conductors with different trivalent dopants / H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2007. – V. 10. – № 4. – P. B77–B80.

77. Medvedev, D. Sulfur and carbon tolerance of BaCeO_3 - BaZrO_3 proton-conducting materials / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 716–723.

78. Paydar, M. H. Chemically stable Dy–Y double substituted barium zirconate with high proton conductivity and improved sinterability / M. H. Paydar, C. Nishimura, K. Kobayashi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645. – P. 90–99.

79. Sun, W. Chemically stable and easily sintered high-temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells / W. Sun, Z. Zhu, Z. Shi, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 229. – P. 95–101.

80. Kim, J. -H. Study on the chemical stability of Y-doped $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ and $\text{BaZrO}_{3-\delta}$ films deposited by aerosol deposition / J. -H. Kim, Y. -M. Kang, M. -S. Byun, K. -T. Hwang // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520. – № 3. – P. 1015–1021.

81. Gregori, G. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems / G. Gregori, R. Merkle, J. Maier // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 89. – № 3. – P. 252–305.

82. Zając, W. Nd-doped $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors for application in conversion of CO_2 into liquid fuels / W. Zając, E. Hanc, A. Gorzkowska-Sobas, K. Świerczek, J. Molenda // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 297–303.

83. Ricote, S. Conductivity study of dense $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C / S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W. G. Coors // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 9. – P. 7954–7961.

84. Løken, A. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting $\text{BaCe}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{X} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{In}, \text{Gd}$ and Er) / Løken, A. T. S. Bjørheim, R. Haugrud // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – № 46. – P. 23289–23298.

85. Yamazaki, Y. Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate / Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey, S. M. Haile // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12. – № 7. – P. 647–651.

86. Ji, H. -I. Three dimensional representations of partial ionic and electronic conductivity based on defect structure analysis of $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ / H. -I. Ji, B. -K. Kim, J. H. Yu, S. -M. Choi, H. -R. Kim, J. -W. Son, H. -W. Lee, J. -H. Lee // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 203. – № 1. – P. 9–17.

87. Zhu, H. Interpreting equilibrium-conductivity and conductivity-relaxation measurements to establish thermodynamic and transport properties for multiple charged defect conducting ceramics / H. Zhu, S. Ricote, W. G. Coors, R. J. Kee // *Faraday Discussions*. – 2015. – V. 182. – P. 49–74.

88. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – V. 33. – P. 333–359.

89. Han, D. Yttrium-doped barium zirconate-cerate solid solution as proton conducting electrolyte: Why higher cerium concentration leads to better performance for fuel cells and electrolysis cells / D. Han, X. Liu, T. Bjørheim, T. Uda // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – V. 11. – № 8. – P. 2003149.

90. Zhu, H. Defect incorporation and transport within dense $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) proton-conducting membranes / H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R. P. O'Hayre, D. S. Tsvetkov, R. J. Kee // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – №. 9. – P. F581–F588.

91. Zhu, H. Defect chemistry and transport within dense $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb) proton-conducting membranes / H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R. P. O'Hayre, R. J. Kee // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – №. 10. – P. F845–F853.

92. Hossain, M. K. Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: A review / M. K. Hossain, R. Chanda, A. El-Denglawey, T. Emrose, M. T. Rahman, M. S. Biswas, K. Hashizume // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 17. – P. 23725–23748.

93. Ishiyama, T. Correlation between dissolved protons in nickel-doped $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and its electrical conductive properties / T. Ishiyama, H. Kishimoto, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56. – № 19. – P. 11876–11882.

94. Song, J. Recent progress in the structure optimization and development of proton-conducting electrolyte materials for low-temperature solid oxide cells / J. Song, Y. Y. Birdja, D. Pant, Z. Chen, J. Vaes // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2022. – V. 29. – № 4. – P. 848–869.

95. Pikalova, E. Validation of calcium-doped neodymium nickelates as SOFC air electrode materials / E. Pikalova, A. Kolchugin, E. Filonova, N. Bogdanovich, S. Pikalov, M. Ananyev, N. Molchanova, A. Farlenkov // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 319. – № 19. – P. 130–140.

96. Sadykov, V. A. Oxygen transport properties of Ca-doped Pr_2NiO_4 / V. A. Sadykov, E. Yu. Pikalova A. A. Kolchugin, E. A. Filonova, E. M. Sadovskaya, N. F. Ereemeev, A. V. Ishchenko, A. V. Fetisov, S. M. Pikalov // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 317. – № 18. – P. 234–243.

97. Shen, Y. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) cathode materials / Y. Shen, H. Zhao, J. Xu, X. Zhang, K. Zheng, K. Świerczek // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 2. – P. 1023–1029.

98. Zhao, K. Electrochemical evaluation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / K. Zhao, Y. -P. Wang, M. Chen, Q. Xu, B. -H. Kim, D. -P. Huang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 13. – P. 7120–7130.

99. Sun, S. Effects of H₂O and CO₂ on electrochemical behaviors of BSCF cathode for proton conducting IT-SOFC / S. Sun, Z. Cheng // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – № 2. – P. F81–F88.

100. Sun, S. Electrochemical behaviors for Ag, LSCF and BSCF as oxygen electrodes for proton conducting IT-SOFC / S. Sun, Z. Cheng // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – № 10. – P. F3104–F3113.

101. Lim, D. -K. Charge and mass transport properties of BaCe_{0.45}Zr_{0.4}Y_{0.15}O_{3-δ} / D. -K. Lim, T. -R. Lee, B. Singh, J. -Y. Park, S. -J. Song // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – V. 161. – № 6. – P. F710–F716.

102. Grimaud, A. Hydration properties and rate determining steps of the oxygen reduction reaction of perovskite-related oxides as H⁺-SOFC cathodes / A. Grimaud, F. Mauvy, J. M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J. C. Grenier // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – V. 159. – № 6. – P. B683–B694.

103. Mauvy, F. Electrode properties of Ln₂NiO_{4+δ} (Ln = La, Nd, Pr) / F. Mauvy, C. Lalanne, J. -M. Bassat, J. -C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – V. 153. – № 8. – P. A1547–A1553.

104. Yoo, C. -Y. Investigation of electrochemical properties of model lanthanum strontium cobalt ferrite-based cathodes for proton ceramic fuel cells / C. -Y. Yoo, D. S. Yun, S. -Y. Park, J. Park, J. H. Joo, H. Park, M. Kwak, J. H. Yu // Electroanalysis. – 2016. – V. 7. – № 4. – P. 280–286.

105. Lyagaeva, J. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln = Yb, Gd, Sm, Nd, La or Y) ceramics for solid oxide fuel cell applications / J. Lyagaeva, B. Antonov, L. Dunyushkina, V. Kuimov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 192. – P. 80–88.

106. Fujisaki, T. Understanding the effect of Ce and Zr on chemical expansion in yttrium doped strontium cerate and zirconate by high temperature X-ray analysis and density functional theory / T. Fujisaki, A. T. Staykov, Y. Jing, K. Leonard, N. R. Aluru, H. Matsumoto // Solid State Ionics. – 2019. – V. 333. – P. 1–8.

107. Løken, A. Unravelling the fundamentals of thermal and chemical expansion of BaCeO₃ from first principles phonon calculations / A. Løken, R. Haugrud, T. S. Bjørheim // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – P. 31296–31303.

108. Bjørheim, T. S. On the relationship between chemical expansion and hydration thermodynamics of proton conducting perovskites / T. S. Bjørheim, A. Løken, R. Haugrud // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 16. – P. 5917–5924.

109. Kochetova, N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 77. – P. 73222–73268.

110. Jedvik, E. Size and shape of oxygen vacancies and protons in acceptor-doped barium zirconate / E. Jedvik, A. Lindman, M. Þ. Benediktsson, G. Wahnström // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 2–8.

111. Andersson, A. K. E. Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics / A. K. E. Andersson, S. M. Selbach, C. S. Knee, T. Grande // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – № 8. – P. 2654–2661.

112. Ebbesen, S. D. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells / S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, A. Hauch, M. B. Mogensen // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114. – № 21. – P. 10697–10734.

113. Gan, Y. Composite oxygen electrode based on LSCM for steam electrolysis in a proton conducting solid oxide electrolyzer / Y. Gan, J. Zhang, Y. Li, S. Li, K. Xie, J. T. S. Irvine // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – № 11. – P. F763–F767.

114. Babiniec, S. M. Characterization of ionic transport through BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} membranes in galvanic and electrolytic operation / S. M. Babiniec, S. Ricote, N. P. Sullivan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 30. – P. 9278–9286.

115. Tian, Y. Direct electrolysis of CO₂ in symmetrical solid oxide electrolysis cell based on La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} electrode / Y. Tian, H. Zheng, L. Zhang, B. Chi, J. Pu, J. Li // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – № 2. – P. F17–F23.
116. He, F. Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} / F. He, D. Song, R. Peng, G. Meng, S. Yang // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 11. – P. 3359–3364.
117. Yan, N. Discovery and understanding of the ambient-condition degradation of doped barium cerate proton-conducting perovskite oxide in solid oxide fuel cells / N. Yan, Y. Zeng, B. Shalchi, W. Wang, T. Gao, G. Rothenberg, J. L. Luo // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – № 14. – P. F1408–F1414.
118. Kannan, R. BaCe_{0.85-x}Zr_xSm_{0.15}O_{3-δ} (0.01 < x < 0.3) (BCZS): Effect of Zr content in BCZS on chemical stability in CO₂ and H₂O vapor, and proton conductivity / R. Kannan, S. Gill, N. Maffei, V. Thangadurai // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160. – № 1. – P. F18–F26.
119. Yang, S. Electrochemical performance and stability of cobalt-free Ln_{1.2}Sr_{0.8}NiO₄ (Ln = La and Pr) air electrodes for proton-conducting reversible solid oxide cells / S. Yang, Y. Wen, J. Zhang, Y. Lu, X. Ye, Z. Wen // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 267. – P. 269–277.
120. Yang, S. Performance and stability of BaCe_{0.8-x}Zr_{0.2}In_xO_{3-δ}-based materials and reversible solid oxide cells working at intermediate temperature / S. Yang, Y. Wen, S. Zhang, S. Gu, Z. Wen, X. Ye // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 47. – P. 28549–28558.
121. Azimova, M. A. On the reversibility of anode supported proton conducting solid oxide cells / M. A. Azimova, S. McIntosh // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 203. – № 1. – P. 57–61.
122. Bi, L. Y-doped BaZrO₃ as a chemically stable electrolyte for proton-conducting solid oxide electrolysis cells (SOECs) / L. Bi, S. P. Shafi, E. Traversa // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – № 11. – P. 5815–5819.

123. Huan, D. New, efficient, and reliable air electrode material for proton-conducting reversible solid oxide cells / D. Huan, N. Shi, L. Zhang, W. Tan, Y. Xie, W. Wang, C. Xia, R. Peng, Y. Lu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – № 2. – P. 1761–1770.

124. Saqib, M. Modification of oxygen-ionic transport barrier of $\text{BaCo}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ steam (air) electrode by impregnating samarium-doped ceria nanoparticles for proton-conducting reversible solid oxide cells / M. Saqib, J. -I. Lee, J. -S. Shin, K. Park, Y. -D. Kim, K. B. Kim, J. H. Kim, H. -T. Lim, J. -Y. Park // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – V. 166. – № 12. – P. F746–F754.

125. Leonard, K. Exploring mixed proton/electron conducting air electrode materials in protonic electrolysis cell / K. Leonard, J. Druce, V. Thoreton, J. A. Kilner, H. Matsumoto // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 319. – № 12. – P. 218–222.

126. Li, W. High performing triple-conductive $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ anode for proton-conducting steam solid oxide electrolysis cell / W. Li, B. Guan, L. Ma, S. Hu, N. Zhang, X. Liu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – № 37. – P. 18057–18066.

127. Wen, Y. Fabrication and characterization of a double-layer electrolyte membrane for BaCeO_3 -based reversible solid oxide cells (RSOCs) / Y. Wen, S. Yang, S. Gu, X. Ye, Z. Wen // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 308. – P. 167–172.

128. Dailly, J. Long term testing of BCZY-based protonic ceramic fuel cell PCFC: micro-generation profile and reversible production of hydrogen and electricity / J. Dailly, M. Ancelin, M. Marrony // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 69–75.

129. Somekawa, T. Physicochemical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})\text{O}_{3-\delta}$ -based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance / T. Somekawa, Y. Matsuzaki, M. Sugahara, Y. Tachikawa, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 26. – P. 16722–16730.

130. Duncan, K. L. Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes / K. L. Duncan, K. -T. Lee, E. D. Wachsman // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 5. – P. 2445–2451.

131. Dippon, M. Exploring electronic conduction through $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ proton-conducting ceramics / M. Dippon, S. M. Babiniec, H. Ding, S. Ricote, N. P. Sullivan // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 286. – P. 117–121.

132. Zhu, H. Membrane polarization in mixed-conducting ceramic fuel cells and electrolyzers / H. Zhu, R. J. Kee // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 4. – P. 2931–2943.

133. Bonanos, N. Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates / N. Bonanos, F. W. Poulsen // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – № 2. – P. 431–434.

134. Heras-Juaristi, G. Temperature dependence of partial conductivities of the $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor / G. Heras-Juaristi, D. Pérez-Coll, G. C. Mather // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 364. – P. 52–60.

135. Strandbakke, R. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V. A. Cherepanov, A. Yu. Zuev, D. S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 278. – P. 120–132.

136. Antonova, E. P. Development of electrochemically active electrodes for $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte / E. P. Antonova, A. A. Kolchugin, E. Yu. Pikalova, D. A. Medvedev, N. M. Bogdanovich // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 55–61.

137. Gan, J. A high performing perovskite cathode with in situ exsolved Co nanoparticles for H_2O and CO_2 solid oxide electrolysis cell / J. Gan, N. Hou, T. Yao, L. Fan, T. Gan, Z. Huang, Y. Zhao, Y. Li // *Catalysis Today*. – 2021. – V. 364. – P. 89–96.

138. Zhan, Z. Electrochemical reduction of CO_2 in solid oxide electrolysis cells / Z. Zhan, L. Zhao // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 21. – P. 7250–7254.

139. Faro, M. L. New insights on the co-electrolysis of CO_2 and H_2O through a solid oxide electrolyser operating at intermediate temperatures / M. L. Faro, S. C. Zignani, S. Trocino, V. Antonucci, A. S. Aricò // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 296. – P. 458–464.

140. Zhan, Z. Syngas production by coelectrolysis of CO₂/H₂O: The basis for a renewable energy cycle / Z. Zhan, W. Kobsiriphat, J. R. Wilson, M. Pillai, I. Kim, S. A. Barnett // *Energy & Fuels*. – 2009. – V. 23. – № 6. – P. 3089–3096.

141. Fan, H. Improved performance and stability of Ag-infiltrated nanocomposite La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92} oxygen electrode for H₂O/CO₂ co-electrolysis / H. Fan, M. Han // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 336. – P. 179–185.

142. Bausá, N. Direct CO₂ conversion to syngas in a BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ}-based proton conducting electrolysis cell / N. Bausá, S. Escolástico, J. M. Serra // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2019. – V. 34. – P. 231–238.

143. Gan, L. Demonstration of direct conversion of CO₂/H₂O into syngas in a symmetrical proton-conducting solid oxide electrolyzer / L. Gan, L. Ye, S. Wang, M. Liu, S. Tao, K. Xie // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 2. – P. 1170–1175.

144. Shin, T. H. Ce(Mn,Fe)O₂–(La,Sr)(Fe,Mn)O₃ composite as an active cathode for electrochemical reduction of CO₂ in proton conducting solid oxide cells / T. H. Shin, J. -h. Myung, K. M. Naeem, C. Savaniu, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 106–109.

145. Murphy, R. A New family of proton-conducting electrolytes for reversible solid oxide cells: BaHf_xCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} / R. Murphy, Y. Zhou, L. Zhang, L. Soule, W. Zhang, Y. Chen, M. Liu // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30. – № 35. – P. 2002265.

146. Bian, L. An all-oxide electrolysis cells for syngas production with tunable H₂/CO yield via co-electrolysis of H₂O and CO₂ / L. Bian, C. Duan, L. Wang, Z. Chen, Y. Hou, J. Peng, X. Song, S. An, R. O'Hayre // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 482. – P. 228887.

147. Xing, R. Co-electrolysis of steam and CO₂ in a solid oxide electrolysis cell with La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}–Cu ceramic composite electrode / R. Xing, Y. Wang, Y. Zhu, S. Liu, C. Jin // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 274. – P. 260–264.

148. Mahmood, A. Performance evaluation of SOEC for CO₂/H₂O co-electrolysis: Considering the effect of cathode thickness / A. Mahmood, S. Bano, J. H Yu, K. -H. Lee // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2019. – V. 33. – P. 114–120.

149. Xie, K. Electrochemical reduction of CO₂ in a proton conducting solid oxide electrolyser / K. Xie, Y. Zhang, G. Meng, J. T. S. Irvine // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – № 1. – P. 195–198.

150. Ruiz-Trejo, E. Electrolysis of CO₂ in a proton conducting membrane / E. Ruiz-Trejo, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 252. – P. 157–164.

151. Wu, G. Electrochemical conversion of H₂O/CO₂ to fuel in a proton-conducting solid oxide electrolyser / G. Wu, K. Xie, Y. Wu, W. Yao, J. Zhou // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 232. – P. 187–192.

152. Shi, N. Controllable CO₂ conversion in high performance proton conducting solid oxide electrolysis cells and the possible mechanisms / N. Shi, Y. Xie, D. Huan, Y. Yang, S. Xue, Z. Qi, Y. Pan, R. Peng, C. Xia, Y. Lu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – № 9. – P. 4855–4864.

153. Pu, T. Steam/CO₂ electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with barium cerate-carbonate composite electrolyte / T. Pu, W. Tan, H. Shi, Y. Na, J. Lu, B. Zhu // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 190. – P. 193–198.

154. Liu, M. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes / M. Liu, H. Hu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – № 6. – P. L109–L112.