

УДК 544.6.018.462.2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЖЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Михаил Самирбекович Седов

Студент 4 курса,

кафедра «Материаловедение»

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: И.Ю. Сапронов,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение»

Эксплуатация современных высокотехнологичных машин и устройств не возможна без потребления электроэнергии. При этом необходимо обеспечить автономность работы источника энергии. Этого можно достичь путем применения топливных элементов. Топливные элементы обычно классифицируют по типу используемого в ячейке электролита. Существуют два класса топливных элементов – низко- и высокотемпературные. К низкотемпературным относят щелочные топливные элементы (ЩТЭ), полимерно-мембранные топливные элементы (ПМТЭ), направленно-метанольные топливные элементы (НМТЭ) и фосфорно-кислотные топливные элементы (ФКТЭ). К высокотемпературным относятся расплавно-карбонатные топливные элементы (РКТЭ) и твердо-оксидные топливные элементы (ТОТЭ). В этом ряду наиболее перспективными являются ТОТЭ [1]. Преимущество ТОТЭ по сравнению с другими топливными элементами заключается в том, что они не нуждаются в дорогом катализаторе (платине) и могут работать на многих видах топлива, однако ресурс работы их недостаточен. Поэтому в последние десятилетия значительное количество исследований было направлено на поиск электролитов с высокой ионной проводимостью в среднетемпературной области 600-800 °С [2] с целью увеличения экономической эффективности и коммерческой привлекательности ТОТЭ.

Сравнительно недавно предложена концепция расплавно-оксидного топливного элемента [3], где в качестве электролита используется материал с жидкоканальной жернограничной структурой (ЖЗГС). Эта структура состоит из твердых зерен и жидких каналов по их границам, проводящих ионы кислорода (рис.1). При этом электронная проводимость такой структуры должна отсутствовать. Кроме того, наличие жидкой фазы позволяет получить газоплотный материал.

Известно, что наивысшей ионной проводимостью по кислороду обладает $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ выше 730 °С. Однако, применение чистого Bi_2O_3 затруднено, ввиду его растрескивания при полиморфном переходе $\alpha \rightarrow \delta$. Одним из способов решения этой проблемы является формирование ЖЗГС на основе Bi_2O_3 с добавкой V_2O_3 , которая не проводит электроны. В связи с этим целью данной работы являлось исследование электропроводности композитов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$, в рамках которой решались такие задачи как: синтез композитов Bi_2O_3 с различной добавкой V_2O_3 , измерение электропроводности, изучение микроструктуры и установление взаимосвязи между составом, микроструктурой и электропроводностью полученного материала.

Синтез образцов проводился в несколько этапов: предварительный отжиг смеси порошков Bi_2O_3 и V_2O_3 заданного состава при температуре 750 °С в течение 1 часа; размол в изопропиловом спирте в течение 30 минут с помощью планетарной мельницы при комнатной температуре; сушка смеси при температуре 200 °С в течение 3 часов;

прессование порошка с усилием 2 т/см^2 для изготовления образцов в специально изготовленной пресс-форме с добавлением связующего 5 % водного раствора ПВС к порошковой смеси и спекание образцов при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов на платиновой подложке. Процесс синтезирования сопровождался контролем образцов на фазовый состав рентгеновским методом и на пористость методом гидростатического взвешивания.

Электропроводность определяли четырехзондовым методом в потенциостатическом режиме на воздухе в интервале от 550 до $780 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализ температурной зависимости электропроводности показывает, что существует три температурных интервала, характеризующих поведение материала. В первом интервале ($550 \dots 630 \text{ }^\circ\text{C}$) электропроводность не зависит от состава, что характерно для структуры $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$, во втором интервале ($630 \dots 730 \text{ }^\circ\text{C}$) электропроводность зависит от состава композита, она тем выше, чем больше массовая доля V_2O_5 и характерна для структуры Bi_2O_3 + жидкость. В третьем интервале ($730 \dots 780 \text{ }^\circ\text{C}$) электропроводность скачкообразно возрастает и практически не зависит от состава композитов, что связано с полиморфным превращением Bi_2O_3 .

Исследование микроструктуры композитов, охлажденных от $750 \text{ }^\circ\text{C}$, показывает формирование ЖЗГС (рис. 2). На фотографии видно наличие крупных зерен Bi_2O_3 по границам которых располагается перитектическая фаза $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$, которая при нагреве выше $630 \text{ }^\circ\text{C}$ распадается на $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и расплав, который залечивает трещины, формирующиеся при полиморфном превращении $\alpha \rightarrow \delta \text{ Bi}_2\text{O}_3$, что обеспечивает этим композитам высокую газоплотность. Это позволяет рекомендовать данный композит в качестве материала электролита топливного элемента.

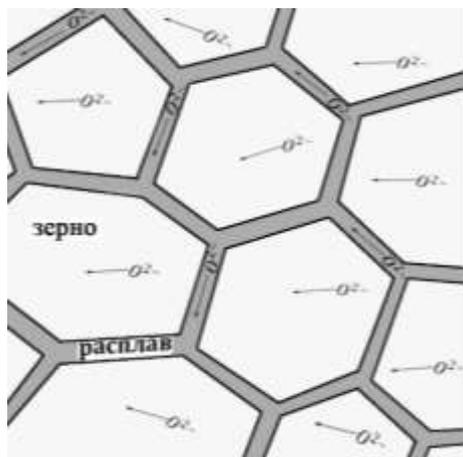


Рис. 1. Типичная жидкоканальная зернограничная структура (ЖЗГС)

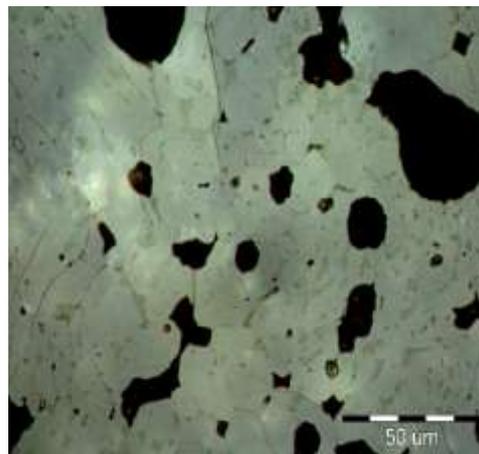


Рис. 2. Структура композита $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,2 \text{ масс. \% V}_2\text{O}_5$ после нагрева $750 \text{ }^\circ\text{C}$

Литература

1. Haile S.M. Fuel cell materials and components // Acta Mater. 51 (2003) 5981–6000.
2. Zhu B. Next generation fuel cell R&D // Int. J. Energy Res. 30 (2006) 895–903.
3. Belousov V.V., Fedorov S.V. A Novel Molten Oxide Fuel Cell Concept // Fuel Cells 16 (2016) 401-403.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №16-19-10608.