

USE OF X-RAY SPECTROSCOPY FOR STUDYING ELECTRONIC STRUCTURE OF FUEL CELL CATHODIC MATERIALS.

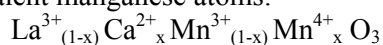
Bondarenko T.N.*, Zyrin A.V.

Frantsevich Institute of problems for materials science of NASU,
3, Krzhizhanovski str., Kiev, 03142, Ukraine

Introduction

High-temperature solid oxide electrolyte fuel cells (SOFC) are actively improved in many research laboratories of the world. Zirconia stabilized in cubic modification by Y_2O_3 or other metal oxides with lower than four valence additives is used as electrolyte in majority of SOFC designs. Thus, solid solutions of replacement are formed, and charging disordering from replacement of zirconium atoms by lower valence cations is compensated by formation of necessary quantity of oxygen vacancies. The movement of oxygen anions from the cathode placed under high partial oxygen pressure (in air or pure oxygen) to the anode treated by electrochemically burnt fuel (hydrogen or hydrocarbons) occurs in these vacancies at SOFC working temperatures (about 1200...1300 T). Since anode is located in the reduction gas environment, metals, such as nickel, can be used for its basis. At the same time, selection of cathode material is rather difficult. Oxide compounds based on transition metals with variable valence are unique materials that are stable at high temperatures in the oxidizing gas environment and having high mainly electronic (hole) conductivity. Doped rare-earth manganites, cobaltites, nickelites have widest application as SOFC cathode materials. Their doping purpose is creation heterovalent solid solutions of replacement in which, as against solid electrolytes, indemnification entered charging disordering is carried out basically by change of valence of transition metal atoms equivalent quantity.

It is visible from brought below hypothetical quasi-chemical formulas calcium doped lanthanum manganite ($LaMnO_3$) in which replacement of a part of trivalent La atoms by bivalent Ca results in occurrence in a crystal lattice of the same quantity of tetravalent manganese atoms:



Presence of anisovalent manganese ions in crystallographic equivalent lattice places results in

occurrence of mobile charge carriers with small activation energy of their carry, and, means, to significant electroconductivity already at room temperature. In these reasonings the opportunity of other mechanism of indemnification hetherovalence doping, namely process of oxygen vacancies formation or change of an oxygen charging condition, we did not consider deliberately. Absence of final clearness in understanding of the true mechanism of electronic reorganizations in similar materials demands at their studying application of the physical methods giving the direct information on electronic structure of substance.

One of them is X-ray spectroscopy (XRS) which application to cathodic materials SOFC is briefly covered in the present message.

Method of X-ray spectroscopy

The emission XRS method when initial X-ray radiation of the certain wave length or electronic bombardment raise secondary radiation of the atoms which are included in structure of researched substance is most widely used. The analysis of the separate spectral lines (and also the bands formed by electronic transition from a valence zone to one of inner levels) shape, which are in various ranges of waves lengths (energy) allows to judge a number of the important characteristics of compounds: about electrons energy distribution in a valence zone; about its transformation at change of substances crystal structure (for various modifications) and at replacement of one sort atoms by atoms of other sort; about atoms charging condition and accordingly about chemical bond nature (its covalence or ionic degree); about bonds lengths etc.

Alongside with emission XRS sufficiently very informative are absorption spectra. Energy

* Fax: (038044)4243573 E-mail: rs@ipms.kiev.ua

position of absorption edge is appreciably connected to the of researched atoms valence state. The substances electronic structure researches by X-ray photoelectronic spectroscopy method (XPS) find also wide application. The studied substance electrons energy spectra excited by a source of X-ray radiation with the given wave length in this case are analyzed.

XRS of SOFC cathodic materials

The electronic structure details clearing of oxide compounds series applicated as SOFC cathodes was carried out with use of described above with Co-O covalence binding are found out in 2p-oxygen band. Cobalt XPS in reduced cobaltite testifies to Co^{2+} ions occurrence.

The influence of 3d-element introduction in a sublattice, cations charge state, composition of a compounds surface etc. are investigated by XPS method in lanthanum chromite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M-Mn, Fe, Ni, Cu) based materials [3].

Begun before by us [4] researches of pure and doped rare-earth nickelites $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,5+\delta}$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3$) electronic structure are continued by XRS method. $\text{OK}\alpha$ - and $\text{NiL}\alpha$ -bands were received on X-ray spectrometer CAPФ-1. They characterize the O2p- и Ni3d-valence electronic energy distribution. Nickelites valence zone XPS with spectrometer Kratos were investigated. In a result the structure of a valence zone, quantity of subzones taking place in it, their extent, type of interatomic interaction which is realized by these subzones electrones are determined. The valence zone width is appreciated. The high density of Ni3d-states at Fermi-level is marked. That may determine high electroconductivity of researched compounds. It is shown, what the partial replacement of lanthanum by calcium ($x=0,1, 0,2$) results to NiL α -bands centroid displacement, i.e. to effective charge of Ni ions increase. Simultaneously there is a reduction

methods. So, for example, in [1] oxygen and manganese XPS in calcium doped lanthanum manganite $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ are received. From comparison of these spectra with initial substances spectra, in particular with spectra of manganese in metal, MnO and MnO_2 , the conclusion about existence in doped manganite manganese atoms in various valence conditions, including as Mn^{4+} , is made.

In [2] both oxygen and cobalt X-ray emission spectra and XPS were investigated in lithium cobaltite LiCoO_2 . The holes connected of $\text{OK}\alpha$ -bands intensity that may testify to formation located on oxygen atoms holes or about formation of oxygen vacancies. XPS-data have confirmed the above mentioned conclusions about nickel and oxygen ions charging.

References

1. Klyushnikov O.I., Salnikov V.V., Bogdanovich N.M., The study of compound oxides $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{O}_3$ with perovskite structure electronic spectra. Neorganicheskie materily, 2002, V.38, №3, pp.331-335.
2. Galakhov V.R. et al. Electronic structure, X-ray spectra and magnetic properties of nonstehiometric oxides $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и Na_xCoO_2 . PhTT, 2002, V.44, №2, pp.257-264.
3. Klyushnikov O.I., Salnikov V.V., Bogdanovich N.M. The study of compound oxides $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M - Mn, Fe, Ni, Cu) with perovskite structure electronic spectra. Neorganicheskie materily, 2002, V.38, №3, pp.336-342.
4. Zyrin A.V., Bondarenko T.N., Uvarov V.N. Doped lanthanum nickelites as solid electrolyte fuel cell cathodes. Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides. K.-2001, pp.770-773.

Использование рентгеновской спектроскопии при изучении электронной структуры катодных материалов топливных элементов

Бондаренко Т.Н.*, Зырин А.В.

Институт проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАН Украины,
ул.Кржижановского,3, г.Киев, 03142, Украина

Введение

Высокотемпературные топливные элементы с твердым оксидным электролитом (SOFC) активно совершенствуются во многих исследовательских лабораториях мира. В большинстве конструкций в качестве электролита используется диоксид циркония, стабилизированный в кубической модификации добавками оксида иттрия или других оксидов металлов с валентностью ниже четырех. При этом образуются твердые растворы замещения, а зарядовая разупорядоченность от замещения атомов циркония нижевалентными катионами компенсируется образованием необходимого количества кислородных вакансий. При рабочих температурах SOFC (порядка 1200...1300 К) именно по ним происходит перенос анионов кислорода от катода, находящегося при высоком парциальном давлении кислорода (в воздухе или чистом кислороде), к аноду, к которому подводится электрохимически сжигаемое топливо (водород или углеводороды). В связи с тем, что анод находится в восстановительной газовой среде, его основой могут быть металлы, например, никель. В это же время подбор материала катода более затруднителен. Единственными материалами, стабильными при высоких температурах в окислительной газовой среде и обладающими значительной преимущественно электронной (дырочной) проводимостью, могут быть оксидные соединения на основе переходных металлов с переменной валентностью. Наиболее широкое применение в качестве катодных материалов SOFC нашли легированные манганиты, кобальтиты, никелиты редкоземельных металлов (РЗМ). Целью их легирования является создание гетеровалентных твердых растворов замещения, в которых, в отличие от твердых электролитов, компенсация вводимой зарядовой разупорядоченности осуществляется в основном путем изменения валентности эквивалентного количества атомов переходного металла.

Это видно из приводимой ниже гипотетической квазихимической формулы легированного кальцием манганита лантана (LaMnO_3), в котором замещение части трехвалентных атомов лантана двухвалентным кальцием приводит к появлению в кристаллической решетке такого же количества четырехвалентных атомов марганца:



Наличие разновалентных ионов марганца в кристаллографически эквивалентных местах решетки приводит к появлению подвижных носителей заряда с небольшой энергией активации их переноса, т. е. к значительной электропроводности уже при комнатной температуре. В этих рассуждениях умышленно опущена возможность другого механизма компенсации гетеровалентного легирования, а именно процесса образования кислородных вакансий или изменения зарядового состояния атомов кислорода. Отсутствие окончательной ясности в понимании истинного механизма электронных перестроек в подобных материалах требует при их изучении применения физических методов, дающих прямую информацию об электронной структуре вещества. Одним из них является рентгеновская спектроскопия (РС), применение которой к катодным материалам SOFC кратко освещено в настоящем сообщении.

Метод рентгеновской спектроскопии

Наиболее широко используется метод эмиссионной РС: первичное рентгеновское излучение определенной длины волны или электронная бомбардировка возбуждают в исследуемом веществе вторичное излучение атомов, входящих в его состав. Анализ формы отдельных спектральных линий (а также полос, образующихся при переходе электронов из валентной зоны на один из основных уровней), получаемых в различных диапазонах длин волн (энергий), позволяет судить о ряде важных характеристик соединений: об энергетическом

* Факс: 4243573 E-mail: rs@ipms.kiev.ua

распределении электронов в валентной зоне; о его преобразовании при изменении кристаллической структуры веществ (для различных модификаций) и при замещении атомов одного сорта атомами другого сорта; о зарядовом состоянии атомов и соответственно о характере химических связей (степени их ионности, ковалентности), об их длинах и т. д.

Наряду с эмиссионными рентгеновскими спектрами довольно большой информативностью обладают абсорбционные спектры. При этом анализируется положение и форма края поглощения. Энергетическое положение края поглощения в значительной мере связано с валентным состоянием исследуемых атомов.

При исследовании электронной структуры веществ находит также широкое применение метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). В этом случае анализируется энергетический спектр электронов, выбитых из исследуемого вещества источником рентгеновского излучения с заданной длиной волны.

Изучение катодных материалов SOFC методами РС и РЭС

Выяснение деталей электронной структуры ряда оксидных соединений, применяемых в качестве катодов SOFC, проводилось с использованием всех описанных выше методов. Так, например, в [1] получены рентгеноэлектронные спектры лантана, кислорода и марганца в легированном кальцием манганите лантана $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Из сравнения этих спектров со спектрами исходных веществ, в частности со спектрами марганца в металле, MnO и MnO_2 , сделан вывод о существовании в легированном манганите атомов марганца в различных валентных состояниях, в том числе и в виде Mn^{4+} . В [2] исследованы как РЭС, так и рентгеновские эмиссионные спектры кислорода и кобальта в кобальтите лития LiCoO_2 , в котором обнаружены дырки в 2p-полосе кислорода, связанные с ковалентностью связи Co-O. РЭС кобальта в восстановленном кобальтите свидетельствует о появлении атомов Co^{2+} .

Методом РЭС в в материалах на основе хромита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M-Mn, Fe, Ni, Cu) изучены влияние введения в подрешетку 3d-элемента, зарядовое состояние катионов, состав поверхности и т.д [3].

Нами продолжены начатые ранее [4] исследования электронной структуры чистых и

легированных никелитов РЗМ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6,5+\delta}$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3$). На рентгеновском спектрометре САРФ-1 были получены ОК α - и NiL α -полосы, которые характеризуют энергетическое распределение валентных O2p- и Ni3d-электронов. С помощью спектрометра Kratos были исследованы рентгеноэлектронные спектры валентной зоны никелитов. В итоге определена структура валентной зоны, количество находящихся в ней подзон, их протяженность, тип межатомного взаимодействия, которое реализуется электронами этих подзона. Оценена ширина валентной зоны. Отмечается высокая плотность Ni3d-состояний на уровне Ферми, что может определять высокую электропроводность исследуемых веществ. Показано, что частичное замещение лантана кальцием ($x=0,1, 0,2$) приводит к смещению центра тяжести NiL α -полос, т.е. к увеличению эффективного заряда ионов Ni. Одновременно происходит уменьшение интенсивности ОК α -полос, что может свидетельствовать об образовании дырок, локализованных на атомах кислорода, или об образовании кислородных вакансий. Данные РЭС подтвердили приведенные выше заключения о зарядности ионов никеля и кислорода.

Литература

- 1.Клюшников О.И., Сальников В.В., Богданович Н.М. Изучение электронных спектров сложных оксидов $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}\text{O}_3$ со структурой перовскита. Неорганические материалы, 2002, т.38, №3, с.331-335.
- 2.Галахов В.Р. и др. Электронная структура, рентгеновские спектры и магнитные свойства нестехиометрических оксидов $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и Na_xCoO_2 . ФТТ, 2002, т.44, вып.2, с.257-264.
- 3.Клюшников О.И., Сальников В.В., Богданович Н.М. Изучение электронных спектров сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M-Mn,Fe,Ni,Cu) со структурой перовскита. Неорганические материалы, 2002, т.38, №3, с.336-342.
- 4.Зырин А.В., Бондаренко Т.Н., Уваров В.Н. Легированные никелиты лантана как катоды твердоэлектролитных топливных элементов. Водородное материаловедение и химия гидридов металлов. К.-2001,с.770-773.