

УДК 541.136/.136.88

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА С ТВЕРДО-РАСПЛАВНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ И ПОРИСТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{--Bi}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ КИСЛОРОДА<sup>1</sup>

© 2023 г. П. Е. Дергачева<sup>a, \*</sup>, С. В. Федоров<sup>a</sup>, В. В. Белоусов<sup>a</sup>, А. А. Коновалов<sup>a</sup>, В. В. Артемов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup>ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*e-mail: pdergacheva@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 31.07.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Изготовлена симметричная электрохимическая ячейка “пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ |твёрдо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ |пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ”. С помощью методов импедансной спектроскопии и кулоновольюметрии измерены омическое и поляризационное сопротивления ячейки, фарадеевская эффективность и поток кислорода, которые при 740°C составили 0.046 и 0.077 Ом см<sup>2</sup>, 97% и  $5 \times 10^{-7}$  моль см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> соответственно. Установлено влияние смачивания поверхности пористых электродов на поляризационное сопротивление. Отмечены перспективы использования электродного  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и электролитного  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  материалов в электрохимических генераторах кислорода.

**Ключевые слова:** электрохимический генератор кислорода, электролит, электрод, смачивание, импеданс

DOI: 10.31857/S0424857023060038, EDN: PXYIJO

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционно для выделения кислорода из воздуха используют технологии криогенной ректификации и короткоциклового адсорбции. Адсорбционная технология более экономична и проста, но обеспечивает недостаточную чистоту кислорода <95% [1, 2]. Для производства более чистого кислорода используется энергозатратная криогенная технология [3]. В последнее время внимание исследователей привлекают электрохимические генераторы кислорода (ЭГК) из-за их низкой энергоёмкости, простоты конструкции и возможности генерирования высокочистого кислорода (>99.99%) [4–7]. Принцип работы ячейки ЭГК схематично показан на рис. 1 [8, 9]. Электрохимическая ячейка состоит из ион-проводящего электролита и электрон-проводящих электродов. Предварительно ячейка нагревается до рабочей температуры (600–900°C) и через нее пропускается электрический ток. При этом на катоде про-

исходит восстановление кислорода. Ионы кислорода мигрируют через электролит и окисляются на аноде.

Как правило, в ЭГК используются керамические электролиты на основе оксида церия, легированного оксидами самария (SDC) или гадолиния (GDC) [10–12], оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) [13–15], и оксида висмута, стабилизированного оксидами иттрия (YSB), эрбия (ESB) или других редкоземельных элементов, например диспрозия и вольфрама (DWSB) [5, 6, 16, 17]. Однако эти электролиты имеют недостаточно высокую ионную проводимость (0.01–0.4 См/см при 650–800°C [18, 19]). Максимальную же проводимость по ионам кислорода ~2 См/см при 740°C демонстрирует керамический электролит  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [19]. Однако его применение затруднено из-за того, что полиморфное превращение  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  при 730°C [20], происходящее при нагревании исходного газоплотного керамического материала  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , сопровождается значительным увеличением объема (11%) этого материала и появлением в

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

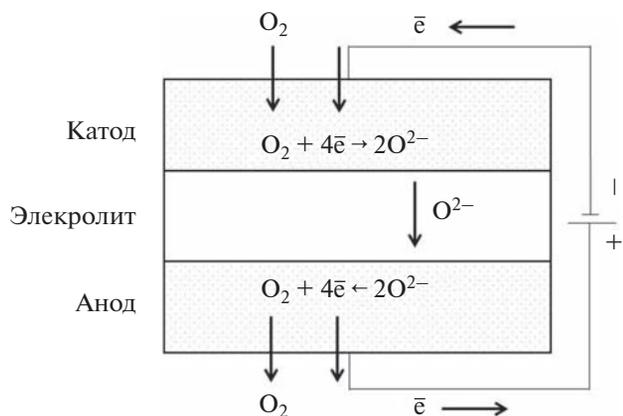


Рис. 1. Принцип работы ЭГК.

нем микротрещин. В результате керамический электролит  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  теряет газоплотность. Эта проблема обычно решается стабилизацией фазы  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , но при этом почти на порядок величины уменьшается ионная проводимость стабилизированного электролита [5, 6, 16, 17]. Выход предложен в работе [21], где сообщается о твердо-расплавном композитном электролите  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}0.2 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  (соответствует составу  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}1.3 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  на фазовой диаграмме (рис. 2), в котором удалось сохранить высокую ионную проводимость чистого  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , а также обеспечить газоплотность и, следовательно, высокую селективность. При  $740^\circ\text{C}$  этот электролит состоит из ион-проводящих твердых зерен  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и ион-проводящих межзеренных жидких каналов из  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}1.4 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}8.5 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_3$ ). Такая жидкоканальная зернограничная структура обеспечивает электролиту не только газоплотность и высокую ионную проводимость, но и механическую пластичность, что позволяет преодолеть проблему термической совместимости электролита с электродными материалами. Таким образом, твердо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}0.2 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  может быть успешно применен в ЭГК.

Другой не менее важной задачей является поиск и разработка химически совместимых с электролитом электродных материалов с низким поляризационным сопротивлением границы электрод/электролит. Поляризационное сопротивление часто обусловлено недостаточной скоростью окислительно-восстановительных реакций кислорода, протекающих на трехфазной границе газ/электрод/электролит, в частности, из-за недостаточного количества активных центров на этой границе. Увеличение скорости реакций возможно путем подбора электродного материала с высокой электронной проводимостью и каталитической

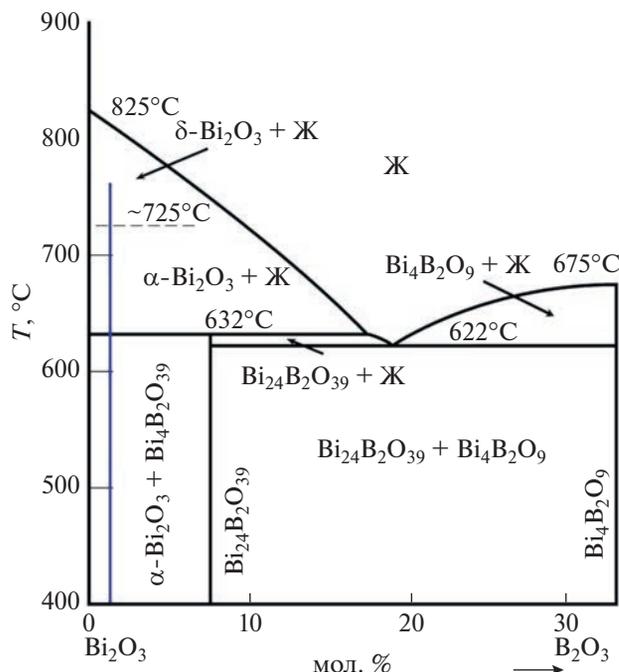


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}\text{V}_2\text{O}_3$  [22].

активностью. В качестве электродных материалов предложены рутенаты висмута  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора и  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.3}$  (или  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ) со структурой типа  $\text{KSbO}_3$  [23], которые химически совместимы с электролитами на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при высокой температуре. На воздухе  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.3}$  необратимо превращается в  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  при  $975^\circ\text{C}$ . Эти электродные материалы демонстрируют высокую электронную проводимость ( $\sim 380 \text{ См/см}$  при  $740^\circ\text{C}$ ) и каталитическую активность по отношению к окислительно-восстановительным реакциям кислорода. Кроме того, введение  $\sim 37 \text{ мас. \%}$  ионного проводника  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.2}$  в электродный материал  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  приводит к повышению количества активных центров, за счет увеличения общей длины трехфазной границы газ/электрод/электролит, и тем самым снижает поляризационное сопротивление [24]. В этой связи, в качестве электродного материала симметричной электрохимической ячейки нами выбран композит  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{—}35 \text{ мас. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Данная работа направлена на изготовление симметричной электрохимической ячейки “пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{—}35 \text{ мас. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3$ |твёрдо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}0.2 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$ |пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{—}35 \text{ мас. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3$ ” и исследование ее электрохимических свойств (импеданс, фарадеевская эффективность, селективность и др.), а также исследование фазового состава и микроструктуры электродных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композитный электролит  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  получали в два этапа. На первом этапе порошки  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и  $\text{H}_3\text{VO}_3$  (“ос. ч.”) в мольном соотношении 6 : 1 измельчали и смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, Германия) с добавлением изопропилового спирта в течение 30 мин со скоростью вращения барабанов 250 об./мин. Полученную смесь сушили при 80°C в течение 4 ч для удаления спирта и обжигали на воздухе при 600°C в течение 20 ч с формированием силленитной фазы  $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ . На втором этапе порошки  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и  $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$  смешивали в соотношении  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ –17 мас. %  $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$  в планетарной мельнице со скоростью 150 об./мин в течение 1 ч и холодным одноосным прессованием (100 МПа) получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм (для исследования импеданса), диаметром 20 мм (для измерения потока кислорода и селективности электролита). Затем образцы обжигали в печи при 600°C в течение 10 ч и шлифовали с двух сторон с помощью алмазных дисков до толщины 0.5 мм.

Пористые электроды  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  получали в две стадии с использованием метода выгорающей добавки. Для синтеза  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  смешивали порошки  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и  $\text{RuO}_2$  (“ос. ч.”) в мольных долях 1 : 2 в планетарной мельнице с добавлением изопропилового спирта в течение 30 мин со скоростью вращения барабанов 250 об./мин. Полученную смесь сушили при 80°C в течение 4 ч и обжигали на воздухе при 750°C в течение 20 ч. Далее порошки  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и рисовый крахмал (5 мас. % от общей смеси) смешивали в планетарной мельнице по аналогичной методике. Полученную смесь сушили при комнатной температуре и прессовали при 100 МПа в цилиндры диаметром 10 мм (для исследования импеданса), диаметром 20 мм (для измерения потока кислорода и селективности электролита). Затем их обжигали в печи при 720°C в течение 10 ч с промежуточной выдержкой при 400°C в течение 2 ч, формируя пористость за счет выгорания крахмала. Образцы шлифовали до толщины 0.5 мм на алмазных дисках.

Электроды  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  упруго прижимали к противоположным сторонам электролита  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , формируя симметричные ячейки генератора кислорода “электрод|электролит|электрод”.

Измерение потока кислорода через полученную ячейку проводили кулоновольюметрическим методом с использованием хроматографа Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Мета-хром”, Россия) и потенциостата 1285А (Solartron, Великобритания). Одна сторона образца контактировала с воздухом, другая – герметично соединя-

лась с торцом кварцевой трубки, через которую продувался газ-носитель гелий марки “А” (99.995%) со скоростью 10 мл/мин. Исследуемую ячейку нагревали до температуры 740°C и пропускали постоянный ток 0.05–0.8 А. В качестве токоподводов использовали Ag-проволоку, токосъемными контактами выступали платиновые сетки, плотно прижатые к электродам. Полученную газовую смесь направляли в хроматограф и определяли экспериментальное значение потока кислорода ( $j_{\text{ex}}$ ), проникшего через образец по формуле

$$j_{\text{ex}} = \frac{Y}{S} k \beta V_M^{-1}, \quad (1)$$

где  $Y$  – площадь пика на хроматограмме, характеризующая концентрацию кислорода, генерируемого ячейкой [мВ с],  $S$  – площадь рабочей поверхности образца [см<sup>2</sup>],  $k$  – калибровочный коэффициент по кислороду для распределительной колонки [мВ<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>],  $\beta$  – расход газа-носителя [см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>],  $V_M$  – молярный объем газа при нормальных условиях [см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>].

В соответствии с законами электролиза Фарадея теоретическое значение переносимого потока кислорода ( $j_{\text{th}}$ ) определяется как

$$j_{\text{th}} = \frac{i}{4F}, \quad (2)$$

где  $i$  – плотность тока [А м<sup>-2</sup>],  $F$  – постоянная Фарадея [Кл моль<sup>-1</sup>].

Фарадеевскую эффективность электрохимической ячейки ( $FE$ ) оценивали по формуле

$$FE = \frac{j_{\text{ex}}}{j_{\text{th}}} \times 100\%. \quad (3)$$

Селективность ячейки определяли по отношению концентраций кислорода к азоту в полученной газовой смеси.

Импеданс полученных симметричных ячеек измеряли с помощью импедансметра Z-350М (ООО “ЭЛИНС”, Россия) при 740°C в течение 5 ч по двухэлектродной схеме. В качестве токоподводов использовали Ag-проволоку, токосъемными контактами выступали платиновые сетки, плотно прижатые к электродам. Диапазон частот переменного тока составил от 4 кГц до 0.1 Гц при амплитуде сигнала 30 мВ. Спектры импеданса были проанализированы с помощью программы ZView (Scribner Associates, США).

Микроструктуру поверхности поперечного шлифа электродов до и после проведения измерений импеданса ячейки при 740°C исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7401F (Jeol, Япония) в режиме обратно-рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Объемную долю пор в электродах определяли по РЭМ-изображениям методом Де-

лесса с помощью программного обеспечения Analysis 5.0 (Olympus, Япония).

Фазовый состав электродных материалов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF-2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости потока кислорода и фарадеевской эффективности ячейки от плотности тока представлены на рис. 3. Поток кислорода возрастает линейно с увеличением плотности тока до  $0.2 \text{ А/см}^2$  и соответствует теоретическому значению ( $j_{\text{th}}$ ), рассчитанному по формуле (2). Фарадеевская эффективность ячейки при  $0.2 \text{ А/см}^2$  составляет  $\sim 97\%$ , а поток кислорода —  $5 \times 10^{-7}$  моль  $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . При дальнейшем повышении плотности тока поток кислорода отклоняется от линейной зависимости. Подобная зависимость была получена в работе [5]. Авторы связывают уменьшение потока кислорода и фарадеевской эффективности ячейки с частичным разложением электролита YSB при плотности тока более  $0.2 \text{ А/см}^2$ .

Концентрация кислорода в полученной газовой смеси возрастает с увеличением плотности тока, а содержание азота остается практически постоянным и составляет  $0.01\%$ . Наличие азота обусловлено натеканием воздуха через соединительные элементы установки. Чистота генерируемого кислорода возрастает с увеличением плотности тока и составляет  $>99.9\%$ . Межзеренные жидкие каналы обеспечивают композиту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0.2 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3$  газоплотность и высокую селективность ( $>10^3$ ) по кислороду.

Спектры импеданса симметричной ячейки (рис. 4) состоят из двух дуг окружностей: высокочастотной и низкочастотной. Сплошной линией показана аппроксимация годографа импеданса, построенная согласно представленной эквивалентной схеме (рис. 4д). Поляризационное сопро-

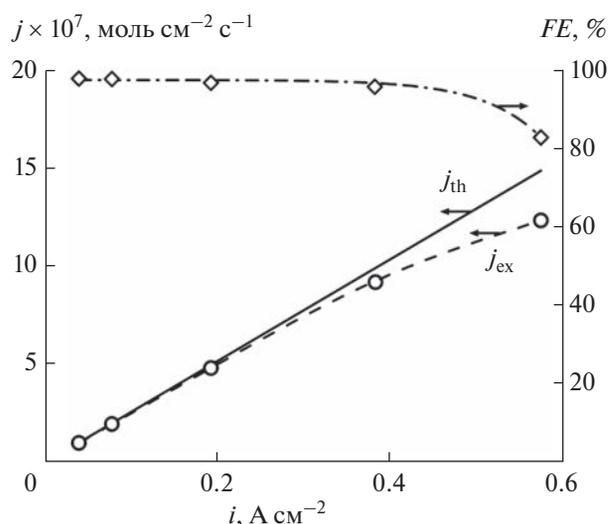


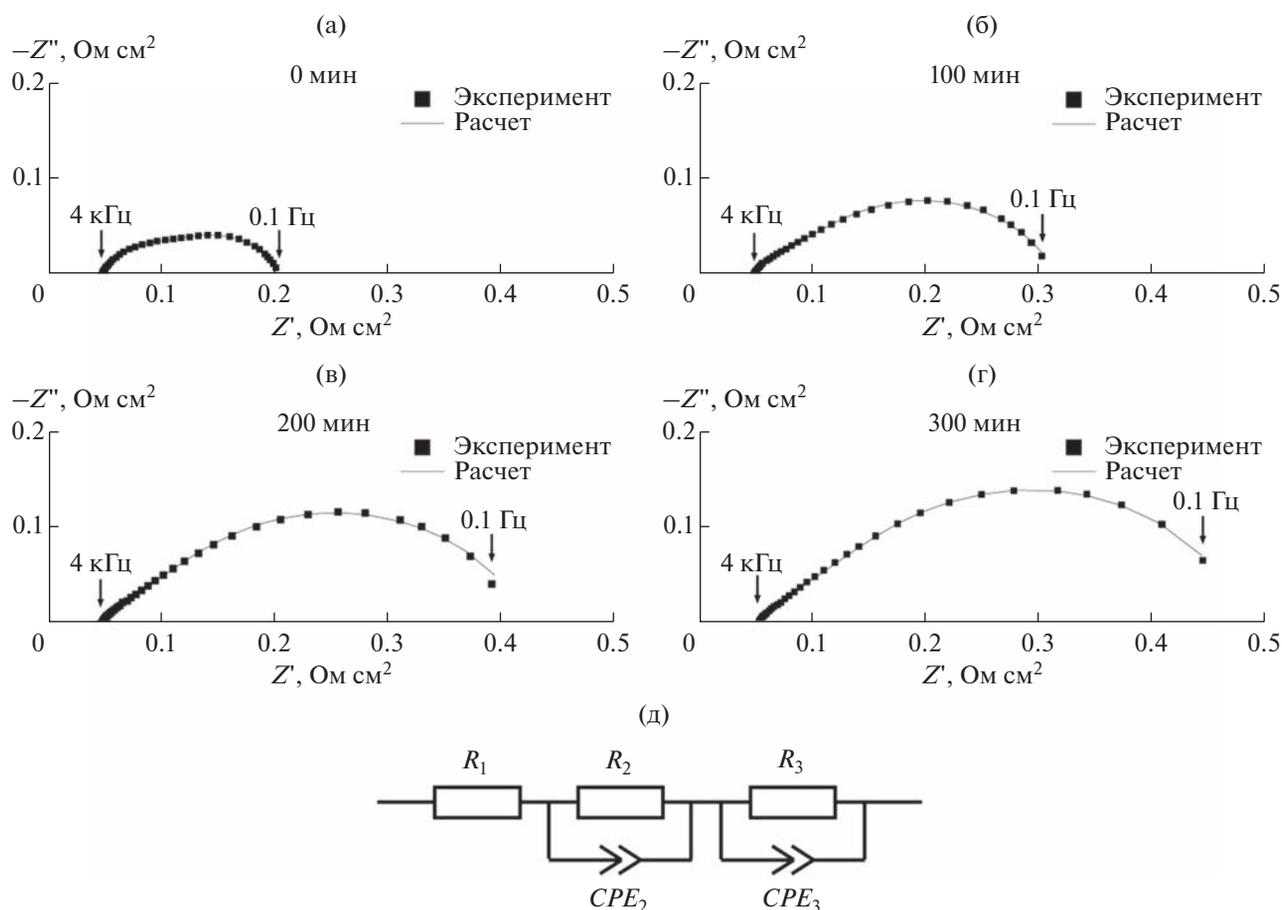
Рис. 3. Зависимость потока кислорода ( $j$ ) и фарадеевской эффективности ( $FE$ ) от плотности тока ( $i$ ) при  $740^\circ\text{C}$ .

тивление электрода ( $R_p$ ) определяли как половину суммы сопротивлений  $R_2$  и  $R_3$ , которые соответствуют ширине оснований высокочастотной и низкочастотной дуг импеданса, нормированных на площадь. Общее сопротивление ячейки ( $R_t$ ) складывается из омического сопротивления элемента ЭГК ( $R_1$ ), которое определяется пересечением высокочастотной дуги годографа импеданса с осью абсцисс, и общего поляризационного сопротивления ( $R_p$ ).

В начальный момент времени  $R_t$  ячейки составило  $0.2 \text{ Ом см}^2$ ,  $R_1$  —  $0.046 \text{ Ом см}^2$ , а  $R_p$  —  $0.077 \text{ Ом см}^2$  (рис. 4а), что ниже, чем у известных аналогов (табл. 1). При последующих измерениях импеданса (рис. 4б–4г) омическое сопротивление и высокочастотная дуга практически не изменяются со временем, а низкочастотная дуга заметно возрастает, что соответствует увеличению поляризационного сопротивления электрода  $R_p$  и общего сопротивления ячейки  $R_t$ . После 100 мин ис-

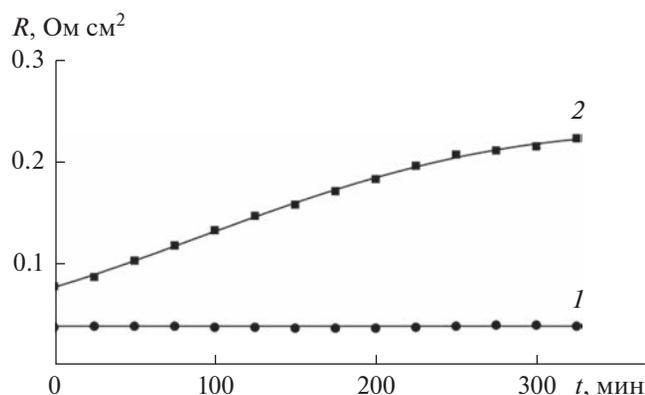
Таблица 1. Омическое ( $R_1$ ) и поляризационное ( $R_p$ ) сопротивления симметричной ячейки “ $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $35 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ – $0.2 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3$ ” в сравнении с известными аналогами

Материал электролита	Материал электрода	$R_1$ , Ом $\text{см}^2$	$R_p$ , Ом $\text{см}^2$	$T$ , $^\circ\text{C}$	Литература
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0.2 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $35 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$	0.046	0.077	740	Настоящая работа
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ – $\text{Ag}$	0.86	0.01	700	[12]
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5})_{0.98}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$	$\text{Bi}_{1.71}\text{Nb}_{0.25}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$ – $\text{Ag}$	0.79	1.56	600	[5]
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5})_{0.98}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ – $(\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5})_{0.98}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$	0.76	0.43	600	[5]
$\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ – $\delta$	0.3	0.45	650	[17]



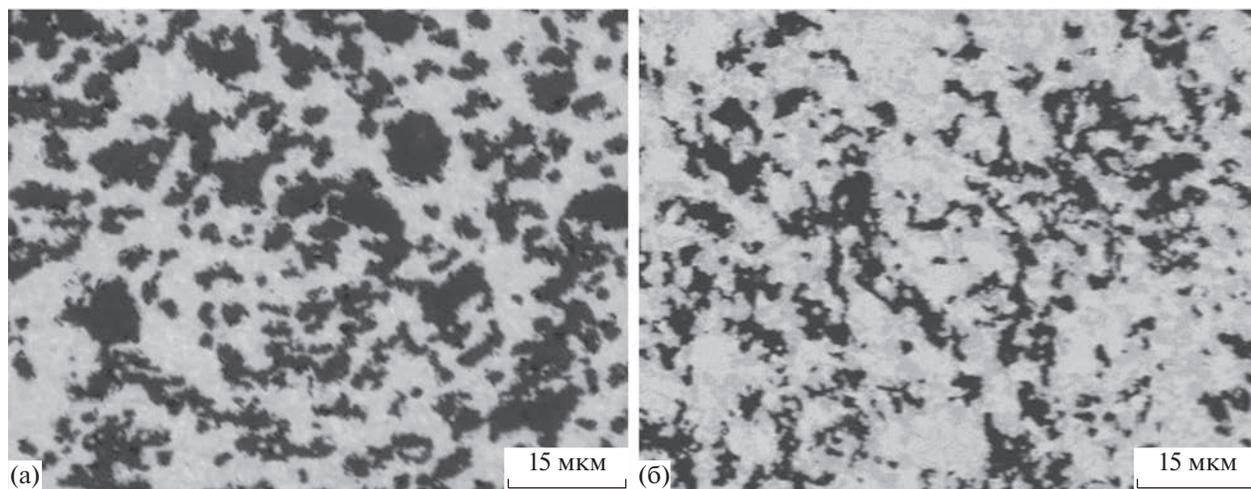
**Рис. 4.** Спектры импеданса ячейки при 740°C в начальный момент времени (а), через 100 (б), 200 (в) и 300 мин (г). Эквивалентная схема ячейки, включающая резисторы  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  и элементы постоянной фазы  $CPE_2$ ,  $CPE_3$  (д).

питаний  $R_p$  ячейки составило 0.13 Ом см<sup>2</sup>, после 200 мин – 0.18 Ом см<sup>2</sup>, после 300 мин – 0.22 Ом см<sup>2</sup>. Таким образом, в течение пятичасового функционирования ячейки  $R_p$  увеличилось в 2.9 раз (рис. 5).

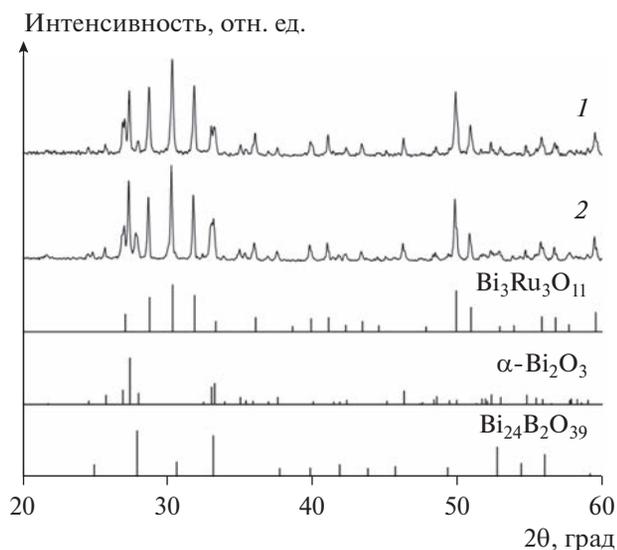


**Рис. 5.** Временная зависимость омического (1) и поляризационного (2) сопротивлений при 740°C.

На рис. 6 представлена микроструктура электродного материала  $Bi_3Ru_3O_{11}$ –35 мас. %  $Bi_2O_3$  до и после проведения измерения импеданса ячейки. Исходный материал имеет однородную структуру и содержит серую ( $Bi_3Ru_3O_{11}$ ), светлую ( $Bi_2O_3$ ) и темную (поры) структурные составляющие. Однако микроструктура этого материала претерпевает существенные изменения в процессе измерений. Так, пористость исходного электродного материала после пятичасовых измерений при 740°C уменьшилась в 2 раза от 40 до 20%. Кроме того, заметно увеличилось количество светлой структурной составляющей, которая содержит  $Bi_2O_3$  и  $Bi_{24}V_2O_{39}$ . Согласно данным РФА (рис. 7), электродный материал до испытаний состоял из двух фаз:  $Bi_3Ru_3O_{11}$  ( $Pn\bar{3}$ , PDF # 520271) и  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  ( $P2_1/c$ , PDF # 710465). После пятичасовых измерений в контакте с расплавно-оксидным электролитом  $Bi_2O_3$ –0.2 мас. %  $B_2O_3$ , в электродном материале присутствует третья фаза со структурой силленита –  $Bi_{24}V_2O_{39}$  (I, PDF # 290227).



**Рис. 6.** РЭМ-изображение поперечного шлифа электрода  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до (а) и после (б) измерения временной зависимости импеданса при  $740^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Рентгенограммы материала электродов до (1) и после (2) измерения импеданса и штрих-диаграммы соединений  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ .

Таким образом, полученные экспериментальные результаты указывают на то, что жидкая фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –1.4 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в составе электролита смачивает поверхность пористых электродов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , которая при охлаждении от  $740^\circ\text{C}$  до комнатной температуры практически полностью кристаллизуется в  $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ , что согласуется с диаграммой состояния  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{V}_2\text{O}_5$ , представленной на рис. 2. По-видимому, смачивание понижает количество активных центров на трехфазной границе газ/электрод/электролит, где протекают окислительно-восстановительные реакции кислорода. В результате возрастает поляризационное сопротивление.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлена симметричная ячейка “пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ |твердо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ |пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ” и измерены ее электрохимические характеристики. Газоплотный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  с жидкоканальной зернограничной структурой показал достаточно высокую селективность по кислороду (чистота полученного кислорода – 99.92%). Производительность электрохимической ячейки с толщиной электролита 0.5 мм и плотностью тока  $0.2 \text{ A cm}^{-2}$  составила  $5 \times 10^{-7}$  моль  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  при  $740^\circ\text{C}$ . Обнаружено смачивание поверхности пористых электродных материалов жидкой фазой, что приводит к снижению пористости от 40 до 20% и возрастанию поляризационного сопротивления от 0.077 до 0.22 Ом  $\text{cm}^2$  в течение 5 ч. Ячейка показала достаточно высокие электрохимические характеристики, но для стабилизации ее функционирования необходимо разработать каталитически активные по отношению к окислительно-восстановительным реакциям кислорода ингибиторы смачивания электродов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН № 075-00715-22-00. Растровая электронная микроскопия выполнялась В.В. Артемовым в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Akulinin, E., Golubyatnikov, O., Dvoretzky, D., and Dvoretzky, S., Optimization and analysis of pressure swing adsorption process for oxygen production from air under uncertainty, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2020, vol. 26, no. 1, p. 89.
- Santos, J.C., Cruz, P., Regala, T., Magalhaes, F.D., and Mendes, A., High-purity oxygen production by pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol. 46, no. 2, p. 591.
- Allam, R. J., Improved oxygen production technologies, *Energy Procedia*, 2009, vol. 1, no. 1, p. 461.
- Wang, M., Nowicki, K.M., and Irvine, J.T.S., A Novel Solid Oxide Electrochemical Oxygen Pump for Oxygen Therapy, *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, no. 6, p. 064509.
- Tsai, J.T., Wang, S.F., Hsu, Y.F., and Jasinski, P., Effects of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  and Ag electrodes on bismuth-oxide-based low-temperature solid electrolyte oxygen generators, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, no. 1, p. 1132.
- Wang, S.F., Chen, Y.W., and Hsu, Y.F., Honeycomb oxygen-generator with doped bismuth-oxide-based electrolyte and Ag electrode, *J. Electroceramics*, 2020, vol. 44, no. 1, p. 104.
- Chen, Y.W., Liu, Y.-X., Wang, S.F., and Devasenathipathy, R., Characteristics of Honeycomb-Type Oxygen Generator with Electrolyte Based on Doped Bismuth Oxide, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, no. 7, p. 3639.
- Dyer, P.N., Richards, R.E., Russek, S.L., and Taylor, D.M., Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, *Solid State Ion.*, 2000, vol. 134, no. 1-2, p. 21.
- Badwal, S.P.S. and Ciacchi, F.T., Ceramic membrane technologies for oxygen separation, *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, no. 12-13, p. 993.
- Jiang, D., Bu, X., Sun, B., Lin, G., Zhao, H., Cai, Y., and Fang, L., Experimental study on ceramic membrane technology for onboard oxygen generation, *Chinese J. Aeronaut.*, 2016, vol. 29, no. 4, p. 863.
- Meixner, D.L., Brengel, D.D., Henderson, B.T., Abbaro, J.M., Wilson, M.A., Taylor, D.M., and Cutler, R.A., Electrochemical oxygen separation using solid electrolyte ion transport membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 9, p. D132.
- Zhou, W., Shao, Z., Ran, R., Chen, Z., Zeng, P., Gu, H., Jin W., and Xu, N., High performance electrode for electrochemical oxygen generator cell based on solid electrolyte ion transport membrane, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 22, p. 6297.
- Pham, A.Q. and Glass, R.S., Oxygen pumping characteristics of yttria-stabilized-zirconia, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, no. 18, p. 2699.
- Спирин, А.В., Никонов, А.В., Липилин, А.С., Паранин, С.Н., Иванов, В.В., Хрустов, В. Р., Валенцев, А.В., Крутиков, В.И. Электрохимический элемент с твердооксидным электролитом и кислородный насос на его основе. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 608. [Spirin, A.V. Nikonov, A.V., Lipilin, A.S., Pararin, S.N., Ivanov, V.V., Khrustov, V.R., Valentsev A.V., and Krutikov, V.I., Electrochemical cell with solid oxide electrolyte and oxygen pump thereof, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 569.]
- Yuan, D. and Kröger, F.A., Stabilized zirconia as an oxygen pump, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, no. 5, p. 594.
- Park, J.Y. and Wachsman, E.D., Lower temperature electrolytic reduction of  $\text{CO}_2$  to  $\text{O}_2$  and CO with high-conductivity solid oxide bilayer electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 8, p. A1654.
- Hong, T., Fang, S., Zhao, M., Chen, F., Zhang, H., Wang, S., and Brinkman, K.S., An intermediate-temperature oxygen transport membrane based on rare-earth doped Bismuth Oxide  $\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 4, p. F347.
- Inaba, H. and Tagawa, H., Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ion.*, 1996, vol. 83, nos. 1-2, p. 1.
- Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Näfe, H., and Aldinger, F., Bismuth based oxide electrolytes—structure and ionic conductivity, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 19, no. 10, p. 1801.
- Жук, П.П., Вечер, А.А., Самохвал, В.В. Кислородные проводники на основе оксида висмута. Вестник БГУ. Сер. 2. 1984. № 1. С. 8. [Zhuk, P.P., Vechev, A.A., and Samokhval, V.V., Oxygen conductors based on bismuth oxide, *Vestnik BGU. Ser. 2* (in Russian), 1984, no. 1, p. 8.]
- Belousov, V.V. and Fedorov, S.V., A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, no. 3, p. 565.
- Levin, E.M. and McDaniel, C.L., The System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, vol. 45, no. 8, p. 355.
- Esposito, V., Luong, B.H., Di Bartolomeo, E., Wachsman, E.D., and Traversa, E., Applicability of  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  pyrochlore electrodes for ESB and BIMEVOX electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 12, p. A2232.
- Jaiswal, A., Hu, C.T., and Wachsman, E.D., Bismuth ruthenate-stabilized bismuth oxide composite cathodes for IT-SOFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 10, p. B1088.