



На правах рукописи

Ярославцев Игорь Юрьевич

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
ИЗ ПЛАТИНЫ И СМЕШАННЫХ ПРОВОДНИКОВ $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ И
 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ В КОНТАКТЕ С ТВЕРДЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ НА
ОСНОВЕ LaGaO_3 И CeO_2**

специальность 02.00.05 – электрохимия

*Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук*

Екатеринбург – 2006

Работа выполнена в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бронин Дмитрий Игоревич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Мурыгин Игорь Васильевич

кандидат химических наук, доцент
Зуев Андрей Юрьевич

Ведущая организация:

Институт химии твердого тела УрО РАН

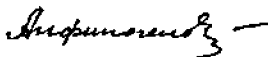
Защита состоится «27» декабря 2006 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620219, г.Екатеринбург, ГСП-146, ул. С.Ковалевской, 22, ИВТЭ УрО РАН, учёному секретарю Совета Анфиногенову А.И. E-mail: T.Scripova@ihetc.uran.ru. Факс: +7 (343) 3745992

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «24» ноября 2006 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Анфиногенов А.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Современные требования, предъявляемые к твердооксидным топливным элементам, предполагают снижение температуры их эксплуатации с 900 – 1000°C до умеренно высоких температур 500 – 800°C. Один из путей решения этой задачи связан с применением высокопроводящих электролитов. В связи с этим, большой интерес проявляется к недавно открытым твердым электролитам на основе LaGaO_3 со структурой перовскита, которые имеют существенно более высокую кислородную проводимость по сравнению с традиционно используемым электролитом $(\text{Zr,Y})\text{O}_{2-x}$ (YSZ) [1]. Кроме того, в последнее время возрождается интерес к давно известным высокопроводящим электролитам на основе CeO_2 [2], поскольку при температурах 500 – 700°C их применение достаточно перспективно.

Кинетика кислородной реакции в электродных системах с электролитами на основе LaGaO_3 изучена слабо. Имеющиеся в литературе работы носят несистематический и фрагментарный характер. На момент постановки работы были известны лишь несколько публикаций, специально посвященных изучению механизма кислородной реакции [3-5]. В литературе отсутствуют даже данные о кинетике кислородной реакции в электродной системе с электродом из пористой платины, считающейся «модельной» электрохимической системой. На момент постановки работы оставались невыясненными причины низкой электрохимической активности электродов на основе $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) в контакте с электролитом $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ (LSGM), хотя в электрохимических ячейках с другими электролитами они успешно используются. Неисследованы электрохимические характеристики электродов и из других перспективных материалов, например $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ (LSFC).

Напротив, кинетика электродных процессов в ячейках с электролитами на основе CeO_2 изучалась многими исследователями, особенно в случае электродов из оксидов со смешанной проводимостью [6]. Тем не менее, некоторые важные вопросы остаются невыясненными. Так, электроды для практического использования должны иметь продолжительный ресурс работы, но факторы, влияющие на стабильность характеристик электродов во времени, не изучены ни для электродных систем с электролитами на основе CeO_2 , ни, тем более, с электролитами на основе LaGaO_3 .

Цели работы:

- ✓ Исследование особенностей кинетики кислородной реакции на электродах из платины в ячейках с LSGM-электролитом;
- ✓ выяснение природы низкой электрохимической активности LSM-электродов в контакте с LSGM-электролитом;
- ✓ разработка активных кислородных электродов, предназначенных для работы в электрохимических устройствах с твердыми электролитами на основе LaGaO_3 и CeO_2 при умеренно высоких температурах;

- ✓ выяснение факторов, влияющих на стабильность электродных характеристик во времени.

Научная новизна: Впервые изучено поведение поляризационной проводимости электродной системы Pt, O₂/LSGM в широких диапазонах парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры. Показано, что экспериментальные данные хорошо описываются моделью двух параллельных маршрутов протекания кислородной реакции, один из которых локализован на границе раздела платина-газ, и его скорость лимитируется процессом диффузии адсорбированного кислорода по поверхности платины, а другой – на границе электролит-газ, скорость которого определяется скоростью диффузии электронных дырок в электролите. В рамках данной модели определены значения энтальпии и энтропии адсорбции кислорода на платине, энергии активации диффузии атомарного кислорода по поверхности платины и энергии активации дырочной проводимости LSGM электролита.

В результате проведенных исследований по выяснению взаимосвязи между активностью модифицированных введением электрокаталитической добавки PrO_{2-x} композиционных LSM-SSZ-электродов (SSZ – керамическая добавка (Zr,Sc)O_{2-δ}) и дисперсностью электрокатализатора, впервые были установлены границы температурного диапазона, в котором электрохимическая активность катодов не зависит от режима их температурной обработки.

Высокоактивные в отношении электровосстановления кислорода композиционные LSM-SSZ-электроды, модифицированные введением электрокаталитической добавки PrO_{2-x}, были опробованы в качестве катодов топливных элементов с неразделенным газовым пространством. Показано, что электрический потенциал таких катодов в неравновесной газовой смеси 70%Ar+20%CH₄+10%O₂ в температурном интервале 550-650°C близок к равновесному потенциалу кислородного электрода. Впервые изучены поляризационные зависимости модифицированных LSM-SSZ-катодов, сформированных на (Ce,Sm)O_{2-δ} (SDC) и (Zr,Y)O_{2-δ} (YSZ) электролитах, в неравновесных газовых смесях, содержащих метан и кислород.

Проведены сравнительные исследования электрохимического поведения кислородных электродов из LSM, а также двухфазных композиций LSM-LSGM, LSM-SDC и LSM-SSZ в контакте с LSGM- и SDC-электролитами. Впервые однозначно установлено, что низкая электрохимическая активность LSM-электродов в контакте с LSGM-электролитом связана с образованием низкопроводящего продукта взаимодействия между LSM и LSGM при температурах формирования электрода.

В результате проведенных длительных экспериментов впервые получены и проанализированы временные зависимости слоевого и поляризационного сопротивления электродов на основе LSFC и LSM, модифицированных PrO_{2-x}, сформированных на SDC и LSGM электролитах.

Практическое значение работы:

1. Полученные данные о механизмах протекания электрохимической реакции в модельной электродной системе Pt, O_2 /LSGM важны для развития фундаментальных представлений о кинетике процессов токообразования в электрохимических ячейках с твердыми оксидными электролитами.
2. Установлено, что композиционные электроды на основе LSM и LSFC, модифицированные путем введения в их пористую структуру электрокатализатора PtO_{2-x} , обладают высокой электрохимической активностью и проявляют достаточную временную стабильность. Такие электроды рекомендованы в качестве катодов топливных элементов для работы при умеренно высоких температурах.
3. Показано, что модифицированные PtO_{2-x} композиционные электроды на основе LSM обладают инертностью по отношению к реакциям окисления углеводородного топлива (метана), а так же способностью пропускать достаточно большие токи при небольшом перенапряжении. Такие электроды могут быть использованы при температурах 600–700°C в качестве катодов топливных элементов с неразделенным газовым пространством.

На защиту выносятся:

- ✓ Результаты исследования зависимости поляризационной проводимости пористого платинового электрода в контакте с LSGM-электролитом от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе и модель двух параллельных маршрутов протекания кислородной реакции в электродной системе Pt, O_2 /LSGM;
- ✓ результаты сравнительных исследований характеристик электродов на основе LSM в ячейках с LSGM и SDC-электролитами и выяснения природы низкой электрохимической активности электродных систем, где имеется контакт между LSM и LSGM;
- ✓ результаты исследования изменения электрокаталитической активности и удельной поверхности PtO_{2-x} в зависимости от температуры термообработки и взаимосвязь этих характеристик;
- ✓ результаты исследования факторов, влияющих на временную стабильность LSFC и LSM-электродов в ячейках с LSGM и SDC-электролитами.

Апробация работы: Результаты работы докладывались на научных семинарах лаборатории кинетики, научных собраниях и конкурсах молодых ученых ИВТЭ УрО РАН, VII международном совещании «Фундаментальные проблемы ионной твердого тела» (Черноголовка, 2004), XIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2004), XIV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2004), VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2005), III Всероссийском семинаре с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Екатеринбург, 2006).

Личный вклад соискателя заключается в подготовке образцов и измерительных ячеек, проведении большинства экспериментов, результаты которых приведены в работе, обработке и интерпретации полученных результатов. При подготовке и проведении отдельных экспериментов, а так же при обсуждении полученных результатов в работе принимали участие сотрудники ИВТЭ УрО РАН к.х.н. Кузин Б.Л., н.с. Богданович Н.М., н.с. Береснев С.М., к.х.н. Шкерин С.Н.

Публикации: Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях и 10 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов эксперимента (3 главы), выводов и списка литературы. Материал изложен на 123 страницах, включает 42 рисунка, 10 таблиц. Список литературы содержит 198 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении обоснована актуальность исследований особенностей кинетики кислородной реакции на электродах из платины и оксидов со смешанной проводимостью в контакте с LSGM-электролитом, а так же разработки активных кислородных электродов, предназначенных для работы в электрохимических устройствах с твердыми электролитами на основе LaGaO_3 и CeO_2 при умеренно высоких температурах. Показано, что кинетические аспекты протекания кислородной реакции в электродных системах с электролитами на основе LaGaO_3 исследованы слабо, а в случае электролитов на основе CeO_2 многие вопросы остаются невыясненными. Сформулированы цели и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре показаны области применения используемых в работе электролитов и электродных материалов, проанализированы современные направления исследований. Представлены имеющиеся в литературе данные о физико-химических свойствах объектов исследования, дано обоснование их выбора. Рассмотрены механизмы протекания кислородной реакции на электродах из платины и смешанных проводников.

В методической части дается описание методик получения образцов электролита $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, способов приготовления электродов, методик определения электрических и электрохимических характеристик исследуемых объектов, методов аттестации материалов. **Синтез твердых электролитов** проводили по твердофазным технологиям, подробно описанным в [7, 8]. **Электроды** наносили методом окрашивания из соответствующих спиртовых суспензий на предварительно отшлифованные и отожженные при температуре 800°C плоскопараллельные таблетки твердого электролита, а затем припекали на воздухе. **Слоевое сопротивление** вдоль электрода измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. **Метод импедансной спектроскопии** применялся для определения поляризационного

сопротивления электродов и омического сопротивления электролита. В экспериментах использовали несколько измерительных комплексов. В качестве одного из них применялся электрохимический комплекс IM6 (Zahner Elektrik). Другие измерительные комплексы состояли из анализатора частотного отклика и электрохимического интерфейса производства Solartron Instruments Inc. Применялись сочетания приборов следующих моделей: FRA-1260 и 273 A (EG&G), FRA-1170 и EI-1186, FRA-1286 и EI-1287. Частотный диапазон исследований в большинстве экспериментов составлял 0,1 Гц – 100 кГц. Методом поляризационных кривых были изучены поляризационные характеристики электродов в неравновесных газовых смесях метан-кислород. Методом РФА и электронной микронзондовой спектроскопии изучалась микроструктура и фазовый состав исследуемых электролитов и электродных материалов. Методом Б.Э.Т. определяли удельную поверхность электрокаталитических добавок в пористой структуре электродов.

Обсуждение результатов эксперимента:

В первой главе приведены зависимости поляризационной проводимости вблизи равновесного потенциала для электродной системы Pt, O₂ / La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85} от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры в диапазонах 3·10⁻⁵-1 атм и 543-874°С соответственно (рис.1).

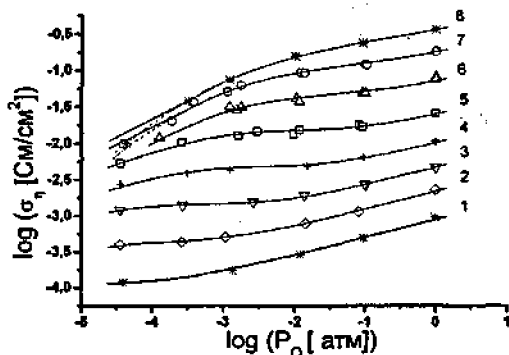


Рис. 1. Зависимости поляризационной проводимости электродной системы Pt, O₂ /LSGM от парциального давления кислорода в газовой фазе при различных температурах (°С): 1 – 543; 2 – 593; 3 – 644; 4 – 693; 5 – 743; 6 – 794; 7 – 835; 8 – 874.

Для описания полученных экспериментальных данных предложена модель двух параллельных маршрутов протекания кислородной реакции. Один из них, в соответствии с представлениями, развитыми для аналогичных электродных систем с электролитами на основе ZrO₂ и CeO₂ [9-13], локализуется вблизи трехфазной границы электрод-электролит-газ и лимитируется скоростью поверхностной диффузии адсорбированного атомарного кислорода по

поверхности платины. Другой маршрут может реализоваться через двухфазную границу раздела электролит-газ. Стадии обоих маршрутов кислородной реакции можно представить в следующем виде.

Маршрут I.

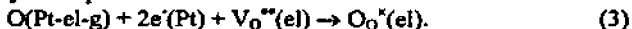
Стадия 1: кислород диссоциативно адсорбируется на поверхности платины



Стадия 2: диффузия атомарного адсорбированного кислорода по поверхности платины к трехфазной области электрод-электролит-газ



Стадия 3: восстановление атомарного кислорода до иона и его встраивание в кристаллическую решетку электролита

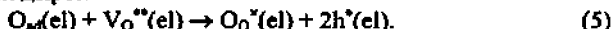


Маршрут II.

Стадия 1: диссоциативная адсорбция кислорода газовой фазы на поверхности электролита



Стадия 2: вхождение его в кристаллическую решетку электролита с образованием электронных дырок



Стадия 3: диффузия дырок в объеме электролита к платине



Стадия 4: рекомбинация дырок, подошедших к границе раздела электролит-платина, с электронами платины



В записанных выше уравнениях в скобках указаны фазы (g - газ, Pt - платина, el - электролит) или границы раздела, где локализована соответствующая частица. Индекс ad обозначает адсорбированное состояние, V_O^{**} и O_O^* - кислородная вакансия и ион кислорода в кислородном узле решетки электролита, соответственно. Все реакции записаны для катодного направления их протекания.

В качестве лимитирующей стадии маршрута I кислородной реакции рассматривается процесс доставки адсорбированного на платине кислорода к трехфазной границе посредством поверхностной диффузии (стадия 2 маршрута I), в таком случае, в соответствии с подробно разобранными в литературе представлениями [9-13], поляризационная проводимость описывается выражением вида:

$$\sigma_{\eta_1} = K_1 (P_{O_2})^{1/2} / [(P_{O_2}^{max})^{1/2} + (P_{O_2})^{1/2}]^2, \quad (8)$$

где K_1 - коэффициент пропорциональности, а $P_{O_2}^{max}$ - парциальное давление кислорода, при котором реализуется максимальное значение поляризационной проводимости и при котором степень заполнения поверхности платины адсорбированным кислородом равна 0,5.

Для второго маршрута протекания кислородной реакции предполагается, что его лимитирует скорость диффузии дырок в объеме электролита к платине

(стадия 3 маршрута II). При этом поляризационная проводимость описывается выражением:

$$\sigma_{\eta 2} = K_2 (P_{O_2})^{1/4}, \quad (9)$$

где K_2 — коэффициент пропорциональности. Полная поляризационная проводимость представляет собой сумму поляризационных проводимостей по обоим маршрутам электродной реакции (8) и (9):

$$\sigma_{\eta} = \sigma_{\eta 1} + \sigma_{\eta 2} = K_1 (P_{O_2})^{1/2} / [(P_{O_2}^{\max})^{1/2} + (P_{O_2})^{1/2}]^2 + K_2 (P_{O_2})^{1/4}. \quad (10)$$

Результаты фитинга параметров выражения 10 к экспериментальным данным, показаны на рис. 1 сплошными линиями и хорошо описывают экспериментальные данные во всем изученном диапазоне температур и давлений. На рис. 2 в аррениусовских координатах показаны зависимости рассчитанных параметров, входящих в выражение 10.

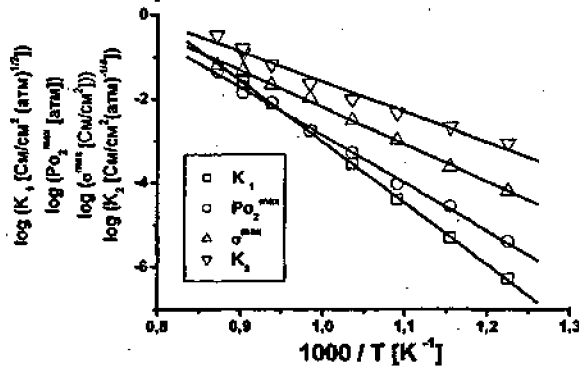


Рис. 2. Температурные зависимости параметров K_1 , $P_{O_2}^{\max}$, $\sigma_{\eta}^{\max}$ и K_2 , рассчитанных на основании фитинга уравнением 10 экспериментальных данных, приведенных на рис. 1.

Исходя из результатов их линейной аппроксимации, были определены значения изменения энтальпии адсорбции кислорода ($-\Delta H_{ad}^{\max}$) на поверхности платины, изменения энтропии адсорбции кислорода ($\Delta S_{ad}^{\max}$) на поверхности платины, энергия активации ($E_a(\sigma_{\eta 1}^{\max})$) поверхностной диффузии кислорода, а также эффективная энергия активации ($E_a(\sigma_p)$) дырочной проводимости LSGM-электролита. Сравнение этих величин с литературными данными показало их хорошее соответствие (табл. 1, 2).

Таким образом, хорошее описание полученных экспериментальных данных выражением 10, а также близость значений $\Delta H_{ad}^{\max}$, $\Delta S_{ad}^{\max}$, $E_a(\sigma_{\eta 1}^{\max})$ и $E_a(\sigma_p)$ к независимым литературным данным показывают, что кинетика электродной реакции в системе Pt, O_2 / LSGM адекватно описывается предложенной моделью двух параллельных маршрутов кислородной реакции.

Табл. 1. Значения величин ΔH_{ad}^{max} , ΔS_{ad}^{max} и $E_a(\sigma_{n1}^{max})$, определенных из температурных зависимостей, приведенных на рис. 2.

Источник	$-\Delta H_{ad}^{max}$, кДж/моль	$-\Delta S_{ad}^{max}$, кДж/моль·К	$E_a(\sigma_{n1}^{max})$, кДж/моль
Okamoto et al. [9]	180	138±11	194±16
Mizusaki et al. [10]	222±17	188±44	172±13
Sakurai et al. [11]	200	-	-
Kuzin, Komarov [12]	220	199±6	145±5
Schwandt, Weppner [13]	195±24	178±27	204±5
Настоящая работа	218±5	163±6	168±4

Табл. 2. Сравнение значений эффективных энергий активации дырочной проводимости LSGM-электролита и $E_a(K_2)$.

Источник	Состав электролита	$E_a(\sigma_p)$, кДж/моль
Yamaji et al. [14]	$La_{0.90}Sr_{0.10}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\alpha}$	116
Kim, Yoo [15]	$La_{0.90}Sr_{0.10}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\alpha}$	108±12
Schmidt et al. [16]	$La_{0.90}Sr_{0.10}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\alpha}$	102
Jang, Choi [17]	$La_{0.80}Sr_{0.20}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\alpha}$	93
	$La_{0.90}Sr_{0.10}Ga_{0.90}Mg_{0.10}O_{3-\alpha}$	83
	$La_{0.90}Sr_{0.10}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\alpha}$	88
Weitkamp, Wiemhöfer [18]	$La_{0.80}Sr_{0.20}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\alpha}$	87
	$(La_{0.90}Nd_{0.10})_{0.80}Ga_{0.80}Mg_{0.20}O_{3-\alpha}$	106
Настоящая работа	$La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\alpha}$	137±3

Во второй главе приведены результаты исследований электрохимического поведения электродов из смешанных проводников на основе LSM и LSFC в электрохимических ячейках с электролитами на основе $LaGaO_3$ и CeO_2 .

Были проведены эксперименты по выяснению взаимосвязи между электрохимической активностью электродов состава 50 мас.% $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ + 50 мас.% $Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9}$ (LSM-SSZ), и дисперсностью введенного в них электрокатализатора PrO_{2-x} , в зависимости от режима температурной обработки электродов. Результаты показали, что при термообработках до 900°C включительно удельная поверхность оксида празеодима не изменялась и составляла 68 м²/г. Однако после термообработки при 1000°C удельная поверхность PrO_{2-x} , введенного в электрод, значительно уменьшилась и составила 16 м²/г. Температурные зависимости поляризационной проводимости изученного электрода, сформированного на SDC-электролите, после термообработок при 700, 800, 900 и 1000°C показаны на рис. 3. Как видно, введение оксида празеодима в матрицу композитных LSM-SSZ электродов существенно повышает скорость

кислородной реакции. Вплоть до температуры термообработки в 900°C поляризационная проводимость примерно постоянна, но после термообработки при 1000°C заметно снижается. Таким образом, данные о поляризационной проводимости и об удельной поверхности электрокатализатора однозначно коррелируют между собой: после термообработки при 1000°C эти характеристики существенно уменьшаются.

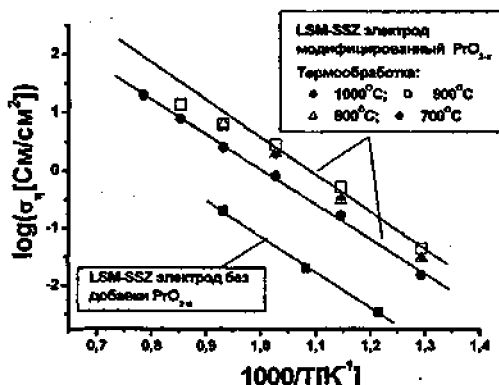


Рис. 3. Температурные зависимости поляризационной проводимости LSM-SSZ-электрода, модифицированного PrO_{2-x} , после термообработок при 700, 800, 900 и 1000°C, а также электрода в исходном состоянии.

Высокоактивные в отношении электровосстановления кислорода композиционные LSM-SSZ-электроды, модифицированные введением электрокаталитической добавки PrO_{2-x} , исследовались на возможность применения в качестве катодов топливных элементов с неразделенным газовым пространством. На рис. 4 представлены температурные зависимости напряжения разомкнутой цепи электрохимических ячеек

$$(20\%\text{CH}_4 + 10\%\text{O}_2 + 70\%\text{Ar}) \text{ LSM-SSZ / SDC / Pt (воздух)} \quad (11)$$

и

$$(20\%\text{CH}_4 + 10\%\text{O}_2 + 70\%\text{Ar}) \text{ LSM-SSZ / YSZ / Pt (воздух)}, \quad (12)$$

а также температурная зависимость ЭДС этих ячеек, рассчитанная по уравнению

$$E = (RT/4F) \ln(0,1/0,209), \quad (13)$$

в предположении, что метан не подвергается окислению. Из рисунка видно, что при температурах ниже 600°C потенциал электрода, находящегося в неравновесной смеси метан-кислород, близок к расчетному кислородному потенциалу. Повышение температуры приводило к отклонениям измеряемого напряжения от расчетной ЭДС, вероятно, за счет протекания химических реакций парциального и полного окисления метана.

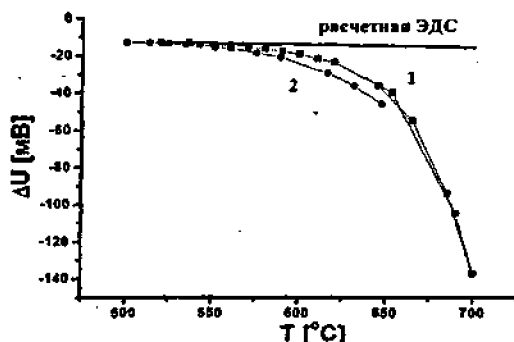


Рис. 4. Температурные зависимости напряжения между электродами ячеек 11 (1) и 12 (2), а также расчетной ЭДС.

Поляризационные измерения проводили при температуре 600°C. На рис. 5 изображены катодные поляризационные зависимости модифицированных LSM-SSZ-электродов. Электрохимическая активность изученных катодов в неравновесных смесях метан-кислород оказалась достаточно высокой: при катодной поляризации менее 70 мВ, плотность тока составляла около 0,5 А/см². Таким образом, было установлено, что при относительно низких температурах 550-600°C присутствие метана в катодном пространстве не препятствует протеканию реакции восстановления кислорода на изученном катоде, который эффективно работает в ячейках с YSZ-и SDC-электролитами.

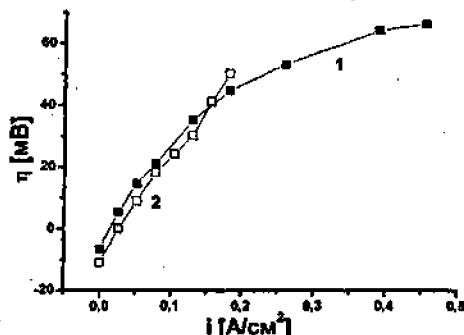


Рис. 5. Поляризационные зависимости LSM-SSZ-катада при 600°C в ячейках 11 (1) и 12 (2).

Выяснение причины низкой активности LSM-электродов в контакте с LSGM-электролитом проводилось путем сравнительных исследований в электрохимических ячейках с LSGM- и SDC-электролитами. На рис. 6 показаны температурные зависимости поляризационной проводимости всех изученных

электродов, сформированных как на LSM-электродите, так и на SDC-электродите. Как видно, электродная проводимость всех LSM-содержащих электродов, сформированных на LSM-электродите значительно ниже, чем на SDC-электродите.

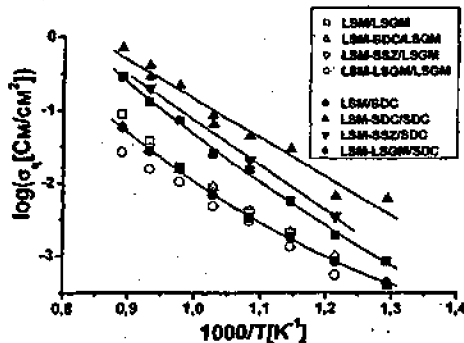


Рис. 6. Температурные зависимости поляризационной проводимости изученных электродных систем.

Исключение составляет LSM-LSGM-электрод на SDC-электродите, электродная проводимость которого оказалась столь же низка, как и для LSM-электродов на LSM-электродите. Этот факт указывает на то, что низкая электрохимическая активность LSM-электродов в контакте с LSGM-электродитом может быть связана с образованием низкопроводящего продукта взаимодействия между LSM и LSGM при температурах формирования электрода ($\geq 1150^\circ\text{C}$). Прямое свидетельство этому дают температурные зависимости удельной проводимости LSGM- и SDC-электродитов, определенной в электрохимических ячейках с различными электродами (рис.7).

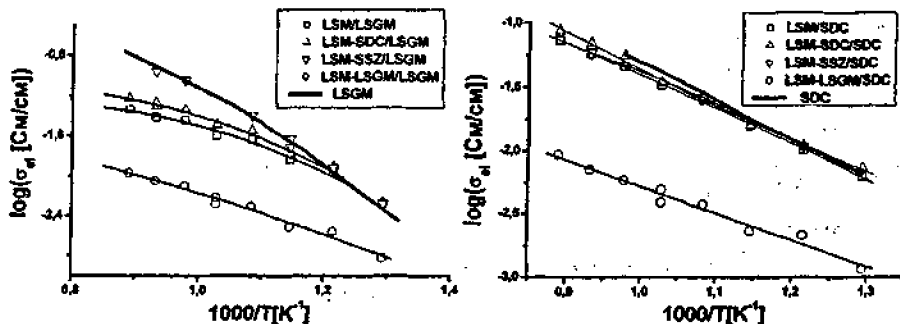


Рис. 7. Электропроводности LSGM- и SDC-электродитов, рассчитанные из омического сопротивления ячеек с данными электролитами.

Сплошными толстыми линиями на рис. 7 показаны температурные зависимости электропроводности соответствующих электролитов, определенные нами в специально поставленных экспериментах. Можно видеть, что омическое сопротивление почти всех ячеек с несущим LSGM-электролитом существенно выше, чем должно бы наблюдаться, исходя из электропроводности электролита. Особенно велико омическое сопротивление ячейки в случае композитных LSM-LSGM-электродов. Напротив, проводимость, определенная из омического сопротивления ячеек с несущим SDC-электролитом, во всех случаях очень близка к электропроводности этого электролита. Исключение составляет лишь результат, полученный для ячейки с LSM-LSGM-электродами, где определенная электропроводность столь же низка, как и в случае ячеек с LSGM-электролитом. Такое поведение связано с изоляционными свойствами самих LSM-LSGM-электродов, появившимися в результате взаимодействия LSM и LSGM фаз в электродах. Однако обнаружить продукт взаимодействия прямыми методами не удалось: ни рентгенофазовые, ни микрорентгеноспектральные исследования не обнаружили образования новой фазы. Причиной этого является, по-видимому, малая толщина реакционного слоя на границе между LSM и LSGM, их очень близкий элементный состав и близкое положение пиков на рентгенограммах этих фаз.

Исследования электрохимического поведения электродов на основе LSFC, предназначенных для работы в качестве катодов топливных элементов, также были проведены в ячейках с SDC- и LSGM-электролитами. На рис. 8 показаны температурные зависимости поляризационной проводимости электродов на основе LSFC, сформированных на SDC- и LSGM- электролитах.

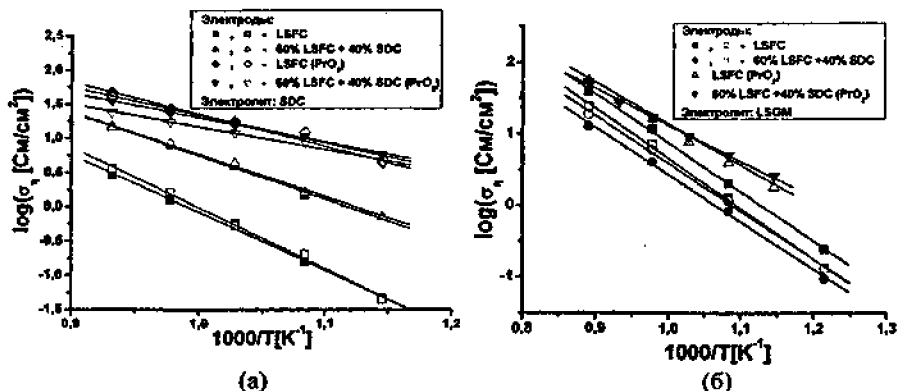


Рис. 8. Температурные зависимости поляризационной проводимости LSFC и LSFC-SDC электродов на SDC (а)- и LSGM (б)-электролитах.

Результаты показали, что введение в LSFC ионпроводящей фазы из SDC значительно увеличивает электрохимическую активность электродов,

сформированных на SDC-электролите, но практически не влияет на значения поляризационной проводимости электродов, нанесенных на LSGM-электролит. При этом электрохимическая активность композиционных электродов LSFC-SDC-электродов на обоих типах несущих электролитов достаточно высока: при температуре 700°C поляризационное сопротивление LSFC-SDC-керметов на SDC-электролите составляет 0,23-0,27 Ом·см², а на LSGM-электролите – 0,32-0,35 Ом·см². Введение в электроды электрокаталитической добавки из PtO₂ приводит к увеличению активности всех LSFC-электродов до примерно одинакового уровня, независимо от того, с каким электролитом они контактируют. Значение их поляризационного сопротивления составляет 0,055-0,083 Ом·см² при 700°C. Можно заключить, что модифицированные оксидом празеодима композиционные LSFC-SDC-электроды обладают высокой электрохимической активностью, и могут быть рекомендованы для применения в электрохимических устройствах с LSGM и SDC-электролитами при умеренно высоких температурах.

В третьей главе приведены результаты исследования поведения во времени поляризационных и электрических характеристик электродов на основе LSFC и LSM при температуре 700°C в воздушной атмосфере. Поведение LSFC-электродов на SDC-электролите исследовалось более подробно. В целях снижения слоевого сопротивления электродов применялись двухслойные электроды, состоящие из функционального LSFC слоя, контактирующего с SDC-электролитом, и толстого внешнего слоя из LSM, служащего в качестве токового коллектора. Временные зависимости слоевого и поляризационного сопротивления LSFC-электродов с LSM-токовым коллектором и без него показаны на рис. 9.

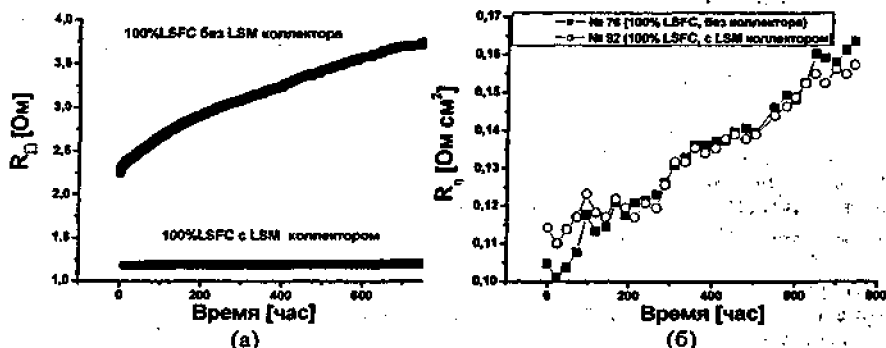


Рис. 9. Временные зависимости слоевого (а) и поляризационного (б) сопротивления LSFC-электродов в контакте с SDC-электролитом с LSM-коллектором и без него при температуре 700°C.

Как видно, организация токового коллектора приводит не только к значительному снижению слоевого сопротивления электрода, но и к увеличению временной стабильности этой характеристики. Формирование токового

коллектора не сказывается ни на исходном значении поляризационного сопротивления LSFC электрода, ни на динамике его изменения во времени. Исходя из этих результатов, все дальнейшие эксперименты по изучению временной стабильности электродов на основе LSFC проводились с двухслойными электродами, имеющими токовый коллектор из LSM.

На рис. 10 показаны временные зависимости поляризационного сопротивления электродов на основе LSFC с различным содержанием керамической добавки из SDC. С ростом количества керамической компоненты в композитных электродах их стабильность значительно возрастает.

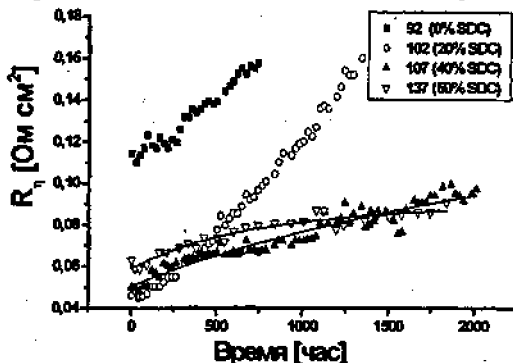


Рис. 10. Временные зависимости поляризационного сопротивления электродов на основе LSFC с различным содержанием керамической SDC-компоненты при температуре 700°C.

Ухудшение характеристик катодов во времени, скорее всего, связано со спеканием, как LSFC-частиц, так и частиц оксида празеодима в пористой матрице катода. Спекание приводит к уменьшению реакционной площади и числа активных центров на поверхности частиц из LSFC и PrO_{2-x} , и проявляется в ухудшении электрохимических характеристик катодов.

Анализ результатов длительных экспериментов, проведенных на электрохимических ячейках с электродами различного состава, показал, что кинетика «старения» электродов, содержащих 40 и 50% SDC, хорошо описывается затухающей экспонентой вида:

$$R_{\eta} = R_{\infty} - A \exp(-t/b), \quad (14)$$

где R_{η} — поляризационное сопротивление электрода, t — время, R_{∞} , A и b — постоянные, R_{∞} — стационарное значение поляризационного сопротивления.

В результате фитинга при помощи выражения 14 аналогичных экспериментальных данных для электродов семи электрохимических ячеек, которые прошли длительные испытания, было установлено, что стационарные значения поляризационного сопротивления катодов на основе LSFC, содержащих

около 40-50% SDC, модифицированных оксидом празеодима, составляют 0,1 – 0,2 Ом·см² при 700°C.

Несколько менее подробно изучалось поведение во времени LSM-SDC-электродов на SDC-электролите (рис. 11а) и LSFC-SDC электродов на LSGM-электролите (рис.11б). Было установлено, что характер старения электродов в контакте с LSGM- и SDC-электролитами близок.

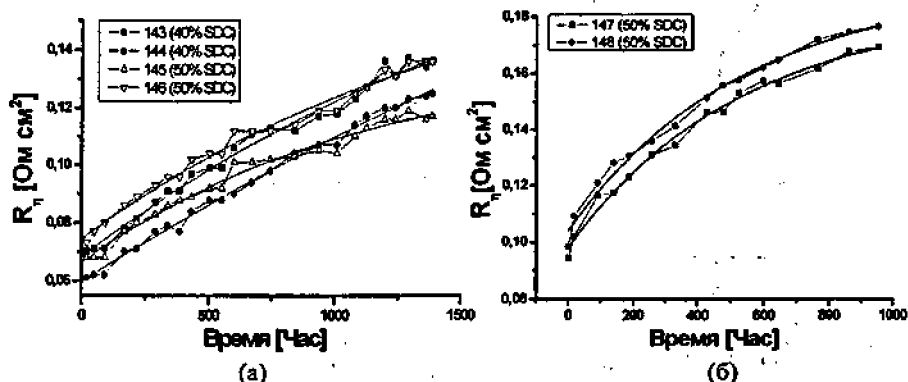


Рис. 11. Временные зависимости поляризационного сопротивления LSM-SDC-электродов на SDC-электролите (а) и LSFC-SDC электродов на LSGM-электролите (б) при температуре 700°C.

В табл. 3 представлены результаты определения значений параметров уравнения 14, описывающего временные зависимости поляризационного сопротивления LSFC-SDC-электродов SDC- и LSGM-электролитах, а также LSM-SDC электродов на SDC-электролите.

Табл. 3. Сравнение значений параметров уравнения 14, описывающего временные зависимости поляризационного сопротивления исследованных катодов

№ обр.	Электрод	Несущий электролит	Время, час	R_{p0} , Ом·см ²	A , Ом·см ²	b , час
137	LSFC-SDC	SDC	1840	0,089(2)	0,030(2)	718(136)
138	LSFC-SDC	SDC	1840	0,149(2)	0,049(1)	496(48)
143	LSM-SDC	SDC	1384	0,203(2)	0,135(2)	1950(494)
144	LSM-SDC	SDC	1384	0,286(6)	0,227(6)	3990(1271)
145	LSM-SDC	SDC	1384	0,138(1)	0,07(1)	1099(184)
146	LSM-SDC	SDC	1384	0,178(1)	0,103(1)	1539(301)
147	LSFC-SDC	LSGM	951	0,183(5)	0,085(5)	525(65)
148	LSFC-SDC	LSGM	951	0,191(6)	0,087(5)	528(69)

Можно видеть, что стационарное поляризационное сопротивление всех электродных систем близко, и составляет $0,1-0,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Можно заключить, что композитные LSGM-SDC- и LSM-SDC-электроды, модифицированные PrO_2 , способны обеспечить высокие характеристики электрохимических устройств с LSGM- и SDC-электролитами в течение длительного времени.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Впервые изучено поведение поляризационной проводимости электродной системы Pt, O_2 /LSGM в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры в диапазонах $3\cdot 10^{-5}-1$ атм и $543-874^\circ\text{C}$ соответственно. Показано, что экспериментальные данные хорошо описываются моделью двух параллельных маршрутов протекания кислородной реакции, один из которых локализован на границе раздела платина-газ, и его скорость лимитируется процессом диффузии адсорбированного кислорода по поверхности платины, а другой – на границе электролит-газ, скорость которого определяется скоростью диффузии электронных дырок в электролите.
2. В рамках данной модели определены значения энтальпии и энтропии адсорбции кислорода на платине, энергии активации диффузии атомарного кислорода по поверхности платины и энергии активации дырочной проводимости LSGM электролита, которые близки к известным литературным данным.
3. Путем сравнительных исследований поведения электродов на основе LSM в контакте с LSGM- и SDC-электролитами однозначно установлено, что низкая электрохимическая активность LSM-электродов в контакте с LSGM-электролитом, связана с образованием низкопроводящего продукта взаимодействия между LSM и LSGM при температурах формирования электрода.
4. Установлено, что при температурах термообработки $600-900^\circ\text{C}$ электрохимическая активность электродов на основе LSM, модифицированных нанодисперсной электрокаталитической добавкой PrO_2 , и удельная поверхность электрокатализатора не изменяется. При более высоких температурах термообработки уменьшается и активность электродов, и удельная поверхность электрокатализатора.
5. Показано, электроды на основе LSM, модифицированные нанодисперсной электрокаталитической добавкой PrO_2 , могут быть использованы в качестве катодов топливных элементов с неразделённым газовым пространством. В неравновесной газовой смеси $70\%\text{Ar}+20\%\text{CH}_4+10\%\text{O}_2$ в ячейках с SDC и YSZ-электролитами при 600°C их перенапряжение составляет менее 70 мВ при плотности тока около $0,5 \text{ А}/\text{см}^2$.
6. Изучены электрохимические свойства кислородных электродов на основе LSGM в контакте с LSGM и SDC-электролитами при температурах $600-800^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. Добавление в электроды керамической SDC-

компоненты приводит к существенному увеличению активности электродов, контактирующих с SDC-электролитом, но мало сказывается на активности электродов в контакте с LSGM-электролитом, что согласуется с развиваемыми в работе представлениями о том, что зона кислородной реакции расширена на свободную поверхность LSGM-электролита. Введение в электроды электрокаталитической добавки приводит к увеличению активности всех LSFC-электродов до примерно одинакового уровня, независимо от того, с каким электролитом они контактируют.

7. Установлены закономерности деградации кислородных электродов на основе LSM и LSFC в ячейках с SDC- и LSGM-электролитами при температуре 700°C в воздушной атмосфере. Показано, что для предотвращения спекания между собой частиц оксидов с проводимостью смешанного типа, необходимо добавлять в электроды 40-50 мас.% керамической SDC-компоненты.
8. Длительные эксперименты продолжительностью до 2000 часов, проведенные при 700°C, показали, что временные зависимости поляризационного сопротивления композитных электродов с 40-50 мас.% SDC подчиняются закону затухающей экспоненты. Прогноз значений стационарного поляризационного сопротивления композитных LSM-SDC- и LSFC-SDC- электродов, модифицированных PrO_{2-x} , сформированных на SDC- и LSGM-электролитах, составляет величину 0,1-0,3 Ом·см².

Список цитируемой литературы

1. T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 3801-3803
2. V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J. Frade. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells // *J. Mat. Sci.* 2001. V. 36. P. 1105-1117
3. С.Н. Шкерин, Б.Л. Кузин, Д.И. Бронин, Ю.В. Соколова, С.М. Береснев. Импеданс границы раздела O_2 , $\text{Au/La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\alpha}$ // Тез. докл. 5-го межд. совещ. "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". Черноголовка, 2000. С. 126-130
4. T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. Electrode reaction of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\gamma}$ electrolyte in solid oxide fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. No. 5. P. A456-A462
5. Sh. Wang, X. Lu, M. Liu. Electrocatalytic properties of an $\text{Sr}_{0.23}\text{Bi}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ /LSGM interface // *J. Solid State Electrochem.* 2001. V. 5. P. 375-381
6. M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. // *Solid State Ionics*, 2000. V. 129. P. 63-94
7. V.P. Gorelov, D.I. Bronin, Ju.V. Sokolova, H. Näfe, F. Aldinger. The effect of doping and processing conditions on properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. P. 2311-2317

8. Богданович Н.М., Горелов В.П., Балакирева В.Б., Демьяненко Т.А. // Электрохимия, 2005. Т. 41. №5. С. 656-661
9. H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo. Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell // Electrochim. Acta, 1983. V. 28. No. 3. P. 379-382
10. J. Mizusaki, K. Amano, Sh. Yamauchi, K. Fueki. Electrode reaction at Pt, O₂ (g)/stabilized zirconia interfaces. Part II: Electrochemical measurements and analysis // Solid State Ionics, 1987. V. 22. P. 323-330
11. K. Sakurai, H. Nagamoto, H. Inoue. Microstructure of Pt electrodes over solid-electrolyte and its effect on interfacial impedance // Solid State Ionics, 1989. V. 35. P. 405-410
12. B.L. Kuzin, M.A. Komarov. Adsorption of O₂ at Pt and kinetics of the oxygen reaction at a porous Pt in contact with a solid oxide electrolyte // Solid State Ionics, 1990. V. 39. P. 163-172
13. C. Schwandt, W. Weppner. Kinetics of oxygen, platinum/stabilized zirconia and oxygen, gold/stabilized zirconia electrodes under equilibrium conditions // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. No. 11. P. 3728-3738
14. K. Yamaji, T. Horita, M. Ishihawa, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya. Some characteristics for fabrication of LaGaO₃-based electrolyte // Proc. 5 Int. Symp. on SOFC. Germany, Aachen, 1997. PV 97-40. P. 1041-1050
15. J.-H. Kim, H.-I. Yoo. Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} // Solid State Ionics – 2001 – V. 140 – P. 105-113
16. S. Schmidt, F. Berckemeyer, W. Weppner. Investigations of electronic minority charge carrier conductivity in La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} // Ionics, 2000. V. 6. P. 139-144
17. J.-H. Jang, G.M. Choi. Partial electronic conductivity of Sr and Mg doped LaGaO₃ // Solid State Ionics, 2002. V. 154-155. P. 481-486
18. J. Weitkamp, H.-D. Wiemhöfer. Electronic conduction and stability of solid electrolytes based on lanthanum gallates // Solid State Ionics, 2002. V. 154-155. P. 597-604

Основные результаты диссертации опубликованы в работах

1. Д.И. Бронин, И.Ю. Ярославцев, Х. Нэфе, Ф. Алдистер. Зависимость поляризационной проводимости электродной системы Pt, O₂/La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85} от парциального давления кислорода и температуры // Электрохимия, 2003. Т.39. №5. С. 620-625.
2. D.I. Bronin, I.Yu. Yaroslavtsev, H. Näfe, F. Aldinger. Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂/La(Sr)Ga(Mg)O_{3-δ} electrode system // Electrochimica Acta, 2004. V. 49. No.15. P. 2435-2441.
3. И.Ю. Ярославцев, Б.Л. Кузин, Д.И. Бронин, Н.М. Богданович. Поляризационные характеристики композиционных электродов электрохимических ячеек с твердыми электролитами на основе CeO₂ и LaGaO₃ // Электрохимия, 2005. Т.41. №5. С. 602-606.

4. D.I. Bronin, B.L. Kuzin, I.Yu. Yaroslavtsev, N.M. Bogdanovich. Behavior of manganite electrodes in contact with LSGM electrolyte: the nature of low electrochemical activity // J. Solid State Electrochem. 2006. V. 10. No. 8. P. 651-658
5. Д.И. Бронин, И.Ю. Ярославцев. Поведение поляризационной проводимости электродной системы Pt, O₂/LSGM в зависимости от парциального давления кислорода и температуры // Тез. докл. 6-го совещ. «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». Черногоровка, 2002. С. 116.
6. Ярославцев И.Ю., Кузин Б.Л., Бронин Д.И., Богданович Н.М., Зонина Е.А. Поляризационные характеристики композиционных электродов в электрохимических ячейках с твердыми электролитами на основе CeO₂ и LaGaO₃ // Тез. докл. 7-го совещ. «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». Черногоровка, 2004. С. 44.
7. Кузин Б.Л., Ярославцев И.Ю., Бронин Д.И., Богданович Н.М. Электрохимические характеристики LSM-катодов, модифицированных PrO_{2-x} // Тез. докл. XIII Российс. конф. «Физ. химия и электрохим. распл. и тв. электролитов». УрО РАН, 2004, Т.II. С. 106-107.
8. Ярославцев И.Ю., Кузин Б.Л., Бронин Д.И., Богданович Н.М., Зонина Е.А. Композиционные катоды электрохимических ячеек с твердыми электролитами на основе CeO₂ и LaGaO₃ // Тез. докл. XIII Российс. конф. «Физ. химия и электрохим. распл. и тв. электролитов». УрО РАН, 2004, Т.II. С. 107-108.
9. Зонина Е.А., Ярославцев И.Ю., Кузин Б.Л., Бронин Д.И., Богданович Н.М. Поляризационные характеристики композиционных электродов в электрохимических ячейках с твердыми электролитами на основе CeO₂ и LaGaO₃ // Тез. докл. XIV Российской студ. Науч. Конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Изд-во Уральского Ун-та. Екатеринбург, 2004. С. 119-120.
10. Ярославцев И.Ю., Кузин Б.Л., Бронин Д.И., Богданович Н.М., Кондратюк Р.О. Электрохимическая активность LSM-катодов, модифицированных PrO_{2-x}, в зависимости от температуры термообработки // Тез. докл. XIV Российской студ. Науч. Конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Изд-во Уральского Ун-та. Екатеринбург, 2004. С. 120-121.
11. Б.Л. Кузин, Д.И. Бронин, Н.М. Богданович, Ю.А. Котов, И.Ю. Ярославцев, Т.А. Демьяненко, А.М. Мурзакаев. LSFC-SDC композитные катоды для топливных элементов на основе CeO₂ // Материалы VI Международной конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Изд-во Саратовского Ун-та. Саратов, 2005. С. 203-206.
12. И.Ю. Ярославцев, Б.Л. Кузин, Д.И. Бронин, Н.М. Богданович. Влияние модифицирующей добавки PrO_{2-x} на активность LSM-катодов в ячейках с твердым электролитом на основе CeO₂ // Материалы VI Международной конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Изд-во Саратовского Ун-та. Саратов, 2005. С. 441-444.
13. Кузин Б.Л., Бронин Д.И., Ярославцев И.Ю., Богданович Н.М. Причины низкой электрохимической активности LSM электродов в контакте с LSGM электролитом // Тез. докл. III Всероссийского семинара с международным

участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Изд-во Урал. Ун-та. Екатеринбург, 2006. С. 67-69.

14. Кузин Б.Л., Бронин Д.И., Ярославцев И.Ю., Богданович Н.М., Демьяненко Т.А. Стабильность характеристик LSFC- и LSM- электродов для топливных элементов во времени // Тез. докл. III Всероссийского семинара с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Изд-во Урал. Ун-та. Екатеринбург, 2006. С. 88-89.

Подписано в печать 23.11.06
Формат 60x84/16. Объём 1 усл.-печ.л.
Тираж 100 экз. Заказ № 230

Размножено с готового оригинал-макета в типографии
«Уральский центр академического обслуживания».
620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91