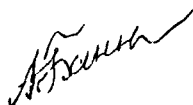


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ



На правах рукописи

Банных Алексей Витальевич

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$, $\text{Me} / \text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha} / \text{Me}$, $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$**

Специальность 02.00.05 - электрохимия

*Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук*

Екатеринбург
2004

Работа выполнена в лаборатории кинетики Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Научный руководитель	-	кандидат химических наук Кузин Б.Л.
Официальные оппоненты	-	доктор химических наук, профессор Нейман А.Я. кандидат физико-математических наук Цидильковский В.И.
Ведущая организация		Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН

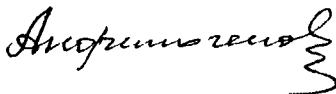
Защита состоится 18 февраля 2004 года в 13 часов на заседании диссертационного Совета Д 004/001.01 по присуждению учёных степеней в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Отзывы в одном экземпляре с заверенной подписью просим высылать по адресу: 620219, Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, учёному секретарю Совета Анфиногенову А.И., факс (3432) 745992 или на e-mail: bannykh@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан 17 января 2004 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.И. Анфиногенов

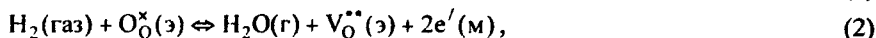
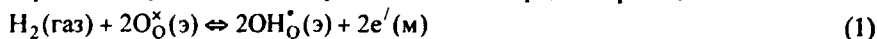
2006-4
11402

2166693

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы: Высокотемпературные протонные проводники (ВТПП) на основе BaCeO_3 являются перспективными материалами для использования в различных электрохимических устройствах: газовых сенсорах для анализа водорода, воды и органических веществ (CH_4 и др.), топливных элементах, водородных насосах, электрохимических реакторах для преобразования органических веществ (гидрогенизации, дегидрогенизации) и др. С другой стороны, исследования механизма переноса водорода в оксиде и кинетики электродных реакций являются важными фундаментальными задачами современной физической химии и электрохимии твёрдого тела.

Кинетика электродных реакций в электрохимических системах с ВТПП изучена слабо, особенно это касается систем с твёрдым электролитом на основе $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\alpha}$ в восстановительных газовых средах. Это связано с тем, что электропроводность материалов на основе BaCeO_3 практически во всём интервале температур и парциальных давлений газов является смешанной кислород-ионной и протонной, то есть на электродах в восстановительных газовых атмосферах одновременно протекают две параллельные электродные реакции.



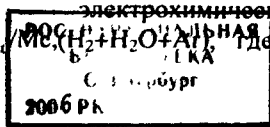
где $\text{O}_0^\times(\text{э})$, $\text{V}_0^{\bullet\bullet}(\text{э})$, $\text{OH}_0^\bullet(\text{э})$ - нормальный кислородный узел, кислородная вакансия и протон, локализованный на ионе кислороде в электролите, соответственно. В общем случае, поляризуемость электродов и их селективность по отношению к данным реакциям могут оказать влияние на парциальные токи данных реакций.

В литературе очень мало данных о транспортных свойствах $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\alpha}$ в восстановительных газовых атмосферах. Нет данных о влиянии отдельных компонентов газовой смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ на электропроводность $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\alpha}$.

Таким образом, изучение кинетики электродных процессов и транспортных свойств в системе $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})/\text{Mc}/\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}/\text{Mc}/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$ позволит выявить закономерности электрохимических процессов, протекающих в данном классе высокотемпературных твёрдых электролитов, даст возможность прогнозировать поведение реальных электрохимических устройств, позволит продолжить поиск более перспективных протонпроводящих твёрдых электролитов.

Цель работы: Выявление закономерностей протекания электрохимических реакций в системах $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})/\text{Mc}/\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}/\text{Mc}/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$, где Mc - Ni, Pt, Ag, Au при $x = 0,01-0,1$, а также изучение ионного переноса в электролите в зависимости от основных факторов, влияющих на физико-химические свойства системы (температуры, состава газовой среды, концентрации допирующей добавки).

Научная новизна: Определены значения чисел переноса ионов кислорода и протонов в электрохимической системе $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})/\text{Mc}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}/\text{Mc}/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$, где Mc - Ni, Pt, Ag, Au



методами э.д.с и токовым методом. Впервые показано, что материал электрода и его поляризуемость не оказывают влияния на определяемые значения чисел переноса протонов и ионов кислорода в электрохимической системе $(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar})_s/\text{Me}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}/\text{Me}, (\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar})_g$, где Me – Ni, Pt, Ag, Au. При помощи анализа эквивалентных электрических схем, моделирующих поведение электролитов со смешанной кислород – ионной и протонной проводимостями установлено, что электродные реакции ионизации водорода и разряда ионов кислорода имеют общую скоростьопределяющую стадию или стадии, а число переноса электронов мало и не превышает 0,02 в условиях эксперимента.

При изучении зависимости электропроводности $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ от парциального давления кислорода, водорода и воды было показано, что она зависит только от парциального давления воды и не зависит от парциального давления водорода и кислорода. При помощи математической обработки данных зависимостей в соответствии с классическими представлениями о растворении воды в ВТПП определены энергии активации переноса протонов, ионов кислорода, а также изменение энтальпии и энтропии реакции растворения воды в восстановительных газовых средах.

Получены закономерности электрохимического поведения электродных систем $(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar})_s/\text{Me}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, где Me – Pt, Ag в зависимости от температуры, состава газовой смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$, потенциала электрода и степени допирования $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$. Впервые показано, что поляризационные кривые на платиновом электроде удовлетворительно описываются уравнением, аналогичным уравнению теории замедленного разряда. При поляризации электрода изменяется сопротивление приэлектродного слоя электролита. При анодной поляризации оно увеличивается, а при катодной – уменьшается. Высказано предположение, что данные изменения обусловлены изменением площади реакционной зоны. Впервые показано, что поляризационное сопротивление пористого платинового электрода зависит от концентрации неодима в $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$. Предложены вероятные маршруты протекания электродных реакций в вышеуказанных электродных системах, позволяющие качественно объяснить наблюдаемые зависимости скорости обмена от состава смеси $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$.

Практическое значение работы:

1. Экспериментальные результаты о закономерностях протекания электрохимических процессов в системах $(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar})_s/\text{Me}/\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}/\text{Me}, (\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar})_g$, где Me – Ni, Pt, Ag, Au, а $x = 0,01-0,1$, могут быть использованы при изготовлении реальных электрохимических устройств (газовых сенсоров, топливных элементов, водородных насосов).
2. Экспериментальные результаты о транспортных свойствах $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ в восстановительных газовых атмосферах необходимы для развития фундаментальных представлений о процессах переноса водорода в ВТПП.

Исследования, проведённые в диссертационной работе, находятся в соответствии с планами НИР Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, грантом РФФИ № 98-03-32256а.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные результаты определения чисел переноса протонов и ионов кислорода в электрохимической системе $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}), \text{Me} / \text{BaCe}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{O}_{3-\alpha} / \text{Me}, (\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$, где Me – Ni, Pt, Ag, Au. Результаты моделирования исследуемой системы с помощью метода эквивалентных электрических схем.
2. Экспериментальные результаты исследования зависимости электропроводности $\text{BaCe}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{O}_{3-\alpha}$ от состава газовой смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ и температуры. Значения чисел переноса и энергии активации подвижности протонов и ионов кислорода, ΔH и ΔS реакции растворения воды в электролите в восстановительных газовых средах.
3. Экспериментальные зависимости поведения электродных систем $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}), \text{Ag} / \text{BaCe}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{O}_{3-\alpha}$ и $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}), \text{Pt} / \text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ от состава газовой смеси, температуры и потенциала, а в случае платинового электрода также и от состава электролита и структуры электрода.

Достоверность и обоснованность результатов диссертации основаны на использовании современных методов исследования: электрохимической импедансной спектроскопии, метода стационарных поляризационных кривых, 2-х и 4-х зондовых методов измерения электропроводности электролита, метода э.д.с. и токового метода определения чисел переноса протонов и ионов кислорода в электролите, РФА, электронной микроскопии, математической обработке результатов эксперимента на персональном компьютере и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Апробация работы: Результаты работы докладывались на научных семинарах лаборатории кинетики и собраний Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, а также на VII Всероссийской студенческой научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 1998), на научном семинаре “Современные проблемы физической химии” (Екатеринбург, 1998), на международной конференции “IV-th Bilateral Russian-Germany Symp. on Physics and Chemistry of Novel Materials” (Екатеринбург, 1999), на Всероссийской конференции “Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твёрдых электролитах” (Екатеринбург, 2000), на XII Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (Нальчик, 2001).

Личный вклад соискателя заключается в подготовке образцов и электрохимических ячеек для проведения экспериментов, измерениях электропроводности, электрохимического импеданса, поляризационных характеристик электродов, обработке и интерпретации всех полученных результатов. При подготовке и проведении отдельных экспериментов в работе

принимал участие сотрудник лаборатории кинетики ИВТЭ УрО РАН н.с. Береснев С.М. В обсуждении работы на отдельных этапах принимали участие сотрудники ИВТЭ УрО к.х.н. Горелов В.П. и к.х.н. Бронин Д.И.

Публикации: Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях и 9 тезисах докладов.

Структура и объём диссертации: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов эксперимента и их обсуждения (пять глав), выводов и списка литературы. Материал изложен на 215 страницах, куда входят 81 рисунок, 30 таблиц. Список литературы содержит 76 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении обоснована актуальность исследования протонных твёрдых электролитов, показано, что в литературе практически не изучены закономерности протекания электрохимических реакций (1) и (2), а также закономерности переноса ионов кислорода и протонов в $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$; сформулирована цель работы.

В литературном обзоре представлены имеющиеся в литературе данные по транспортным свойствам твёрдых электролитов на основе церата бария: о влиянии концентрации и вида допирующей добавки, состава газовой среды и температуры на электропроводность данных материалов. Рассмотрены возможные квазихимические реакции, ответственные за появление в них электронной и ионной проводимости. Проанализированы литературные данные по растворению водяного пара в материалах на основе церата бария и электрохимическому поведению металлических электродов в контакте с ВТПП в водородсодержащей газовой среде. Показаны возможные области практического применения ВТПП на основе BaCeO_3 . Дано обоснование выбора объектов исследования и цели работы.

В экспериментальной части даётся описание методик получения твёрдого электролита на основе церата бария, допированного неодимом, и изготовления электродов, методов исследования транспортных свойств электрохимических систем $(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O})/\text{Me}/\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}/\text{Me}/(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O})$, где Me – Ni, Pt, Ag, Au и кинетики электродных процессов, протекающих в этих системах, а также используемого в работе оборудования и анализа погрешностей измерений. **Синтез твёрдого электролита** проводили по стандартной керамической технологии из соответствующих оксидов и солей. **Электроды** наносили из спиртовых суспензий методом окрашивания на предварительно полированные и отожжённые при температуре 1173 К таблетки твёрдого электролита, а затем припекали на воздухе. **Числа переноса ионов** (протонов и ионов кислорода) определяли методом э.д.с. а также пропусканием через электрохимическую ячейку тока с анализом состава газа вблизи исследуемого электрода в интервале температур 873 – 1123 К в газовых смесях $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$. **Электропроводность** измеряли четырёхзондовым методом на

постоянном токе и двухзондовым методом на переменном токе в интервале температур 873 – 1173 К в газовых смесях $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$. Для определения влияния отдельных компонентов газовой смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ на электропроводность исследуемых систем, зависимости электропроводности были получены при последовательно фиксируемых парциальных давлениях водорода, воды и активности кислорода. Методом импеданс-спектроскопии в интервале частот от 500 кГц до 0,01 Гц и температур 873 – 1073 К в газовых смесях $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ были изучены поляризационные характеристики пористого серебряного и платинового электродов, а также платинового сеточного электрода. Для измерений использовали анализатор частотного отклика FRA-1170 и потенциостат E1-1186 фирмы Solartron, а также электрохимический комплекс IM6 Elektrik (Zahner). Полученные годографы импеданса были проанализированы при помощи специального программного пакета EQUIVCRT, разработанного Боукампом. Методом стационарных поляризационных кривых были изучены электрохимические свойства систем (водород, вода), $\text{Me}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, где Me – Pt, Ag в интервале температур 873 – 1073 К в газовых смесях $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$. Методом РФА и электронной микрозондовой спектроскопии была изучена кристаллическая структура исследуемых твёрдых электролитов, а также их фазовый состав.

Результаты эксперимента и их обсуждение:

В первой главе приведены результаты определения чисел переноса ионов методом э.д.с и при пропускании через ячейку тока в электрохимических системах $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{Me}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}/\text{Me}/(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$, где Me – Ni, Pt, Ag, Au.

Показано, что полученные значения чисел переноса протонов и ионов кислорода во всех исследованных электрохимических системах в пределах ошибки измерений совпадают. Температурные зависимости чисел переноса протонов (t_{H}) и ионов кислорода (t_{O}), полученные в настоящей работе достаточно близки к аналогичным зависимостям, приведённым в литературе (рис. 1).

Показано также, что в температурном интервале 873-1123 К на определяемые значения чисел переноса протонов и ионов кислорода в исследованных электрохимических системах с твёрдым электролитом на основе BaCeO_3 , не оказывают влияние ни природа электродного материала, ни направление поляризующего тока (анодная или катодная поляризация исследуемого электрода), ни градиент химического потенциала кислорода (водорода) на электродах. Это однозначно указывает на то, что полученные числа переноса ионов относятся к твёрдому электролиту $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, а не к электрохимической системе в целом. С другой стороны, из этого следует, что парциальные токи реакций (1) и (2) в исследованных электрохимических системах определяются числами переноса протонов и ионов кислорода в электролите и при постоянной температуре на их соотношение не оказывают влияния ни потенциал электрода, ни состав газовой среды. Как показал анализ эквивалентных электрических схем (рис.2), моделирующих электрохимические системы с ВТПП, строгое соответствие парциальных токов реакций ионизации водорода (1) и разряда ионов кислорода (2)

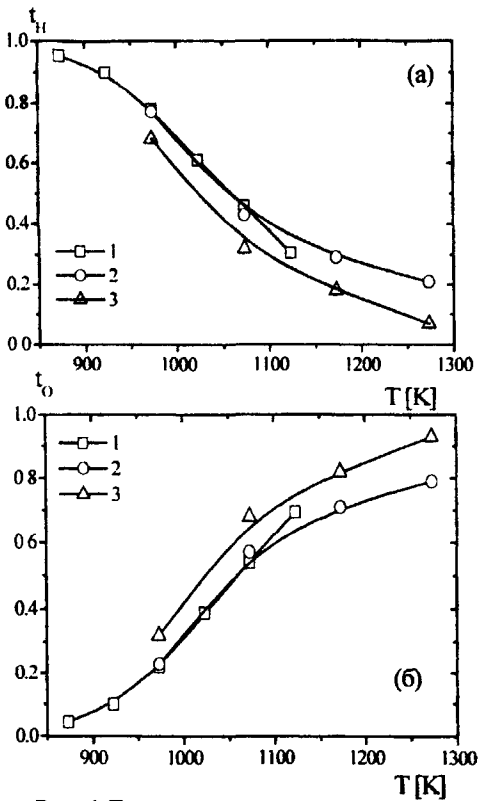


Рис. 1 Температурные зависимости чисел переноса (а) – протонов, (б) – ионов кислорода, измеренные в системе $(H_2 + H_2O)$, $Me/BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha} / Me, (H_2 + H_2O)$: 1 – наши данные; 2 – топливный элемент [1]; 3 – метод э.д.с [2].

числам переноса протонов и ионов кислорода в $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$ возможно, если обе электродные реакции имеют общую скоростьопределяющую стадию (схема (в) на рис. 2) и $\sigma_H \gg \sigma_e$.

Последнее соотношение позволяет сделать оценку максимальных значений электронной проводимости $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$ – электролита в восстановительных газовых средах. Наибольшим поляризационным сопротивлением обладают серебряные электроды. В температурном интервале от 873 до 1073 К оно меняется от 33 до 2,8 Ом·см². Активность кислорода в газовой фазе при этом изменялась от 10^{-21} до 10^{-14} Па. Если принять, что $R_e = 100R_H$, то в температурном интервале 873 - 1073 К удельное электронное сопротивление будет изменяться от 27500 Ом·см до 2334 Ом·см. Для сравнения, измеряемое сопротивление электролита в этом температурном интервале изменяется от 101 до 53 Ом·см. Таким образом, максимальное значение чисел переноса электронов, скорее всего, не превышает значения 0,02 в вышеуказанных условиях эксперимента.

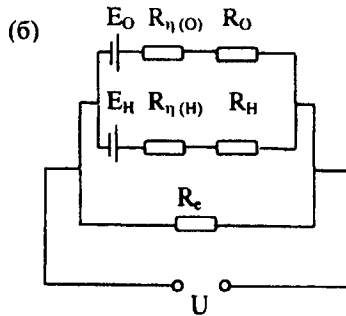
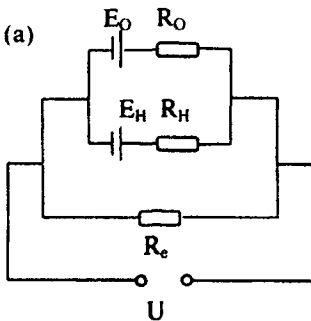
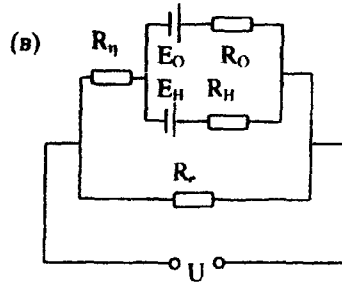


Рис. 2 Эквивалентные электрические схемы моделирующие электрохимические системы с ВТПП.



Во второй главе приведены результаты исследования зависимости электропроводности твёрдого электролита $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ от температуры и состава газовой смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ в интервале температур 873 – 1173 К. Показано, что в интервале парциальных давлений $P_{\text{O}_2} = 10^{-14} + 10^{-21}$ Па, $P_{\text{H}_2} = 1,62 \cdot 10^4 + 1 \cdot 10^5$ Па и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,04 \cdot 10^2 + 3,04 \cdot 10^4$ Па проводимость зависит только от парциального давления воды при соответствующей температуре (рис. 3).

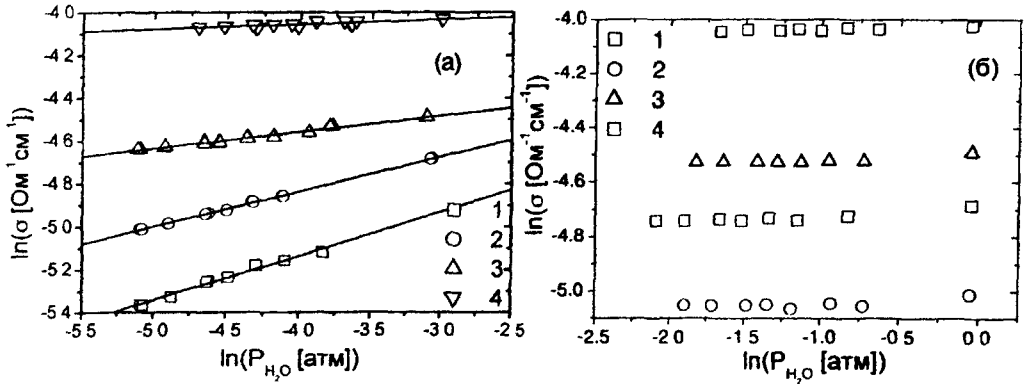


Рис. 3 Зависимость электропроводности $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_3$ от парциального давления воды при изменении парциального давления водорода и воды (а) и при изменении парциального давления кислорода и водорода (б), полученная четырёхзондовым методом при температурах, К: 1. – 873; 2 – 973; 3 – 1073; 4 – 1173.

Используя классические представления о растворении воды в ВТПП



был проведён фиттинг кривых $\sigma - P_{\text{H}_2\text{O}}$ по уравнению

$$\sigma = \sigma_\text{H} + \sigma_\text{O} = \mu_\text{H} F [\text{OH}_\text{O}^{\bullet}] + 2\mu_\text{O} F [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \quad (4)$$

$$= \mu_H F \left(-6 + \sqrt{36 + 4x(6-x) \left(\frac{4}{K_1 P_{H_2O}} - 1 \right)} \right) + \mu_O F \left(x - \sqrt{36 + 4x(6-x) \left(\frac{4}{K_1 P_{H_2O}} - 1 \right)} \right)$$

в результате которого определены значения подвижности протонов (μ_H) и ионов кислорода (μ_O), а также значения константы равновесия реакции (3).

Таблица 1. Значения E_a (μ_H), E_a (μ_O) и ΔH , ΔS реакции (3), полученные в настоящей работе и в литературе.

Электролит	Интервал температур, К	Метод определения	E_a (μ_H) кДж/ моль	E_a (μ_O) кДж/ моль	ΔH , ΔS кДж/ моль	Ссылка
$BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_3$	873-1173	Измерение электропроводности	34 ± 7	72 ± 8	-150 ± 25 -153 ± 26	Наши данные
$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$	323-623 873-1173	Метод ЯМР Метод изотопного обмена Термогравиметрия	47	74	-158, -172	[3]
$BaCe_{0,9}La_{0,1}O_{2,95}$	773-1273	Метод изотопного обмена	-	92 ± 12	-	[4]
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$	296-1073	Оптическая адсорбционная спектроскопия	-	72 ± 4	-	[5]

Сравнение значений энергии активации подвижности протонов, ионов кислорода и изменения энтальпии и энтропии реакции (3), имеющимися в литературе с данными настоящей работы, показало, что они достаточно близки. Более того, значения чисел переноса протонов и ионов кислорода, полученные из результатов фиттинга, очень хорошо согласуются со значениями, полученными в главе 1 методами з.д.с. и токовым методом. Это указывает на то, что и восстановительных газовых средах растворение воды в электролите происходит по реакции (3), а перенос протонов осуществляется путём перескока с одного иона кислорода на другой.

В третьей главе обсуждены вопросы термодинамики электродных равновесий в системе (H_2+H_2O+Ar) , $Me/BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\alpha}$. Показано, что равновесные потенциалы реакций (1) и (2) равны между собой и, следовательно, при разомкнутой цепи потенциал исследуемых электродных систем является равновесным, а не смешанным.

В случае, если скорость реакции обмена паров воды газовой фазы с твёрдым электролитом высока, то в зависимости от условий эксперимента (материал и структура электрода, температура, состав газовой фазы, потенциал электрода), на

электроде может протекать лишь одна электродная реакция (1) или (2), каждая из которых может обеспечивать соионный перенос в электролите. Это, наряду с выводами, сделанными в главе 1 на основании анализа эквивалентных электрических схем, может являться дополнительным объяснением наблюдаемому на опыте строгому соответствию парциальных токов реакций (1) и (2) числам переноса протонов и ионов кислорода в $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

В четвертой главе приведены результаты исследования свойств границы раздела ($\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$), $\text{Ag}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ методами импедансной спектроскопии и отключения тока в температурном интервале 873-1073 К. Годографы импеданса представляют собой искажённую дугу окружности (рис. 4) Анализ спектров электродного импеданса, проведённый с помощью программы Боукампа, показал, что наиболее полное соответствие экспериментальных спектров с расчётными достигается при использовании эквивалентной электрической схемы с тремя релаксационными процессами ($R(Q_1(R_1(Q_2(R_2(R_3Q_3))))$) в нотации Боукампа).

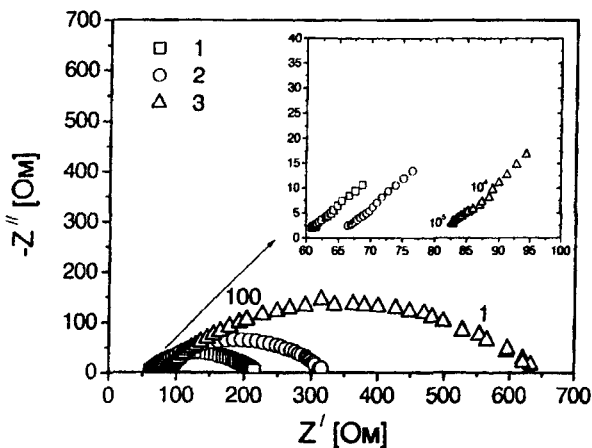


Рис. 4 Типичные годографы пористого серебряного электрода при 873 К и парциальных давлениях водорода и воды, атм: 1 - $P_{\text{H}_2} = 0,9653, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0348$; 2 - $P_{\text{H}_2} = 0,4332, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0157$; 3 - $P_{\text{H}_2} = 0,1134, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0040$.

Цифры над годографами - частота переменного тока (Гц), для соответствующих точек.

Значения эффективной энергии активации как полного поляризационного сопротивления R_{η} , так и парциальных составляющих $R_{\eta(2)}$ и $R_{\eta(3)}$, близки между собой (таблица 2).

Таблица 2 Значения эффективной энергии активации поляризационного сопротивления серебряного электрода

Метод измерения	Измеряемая величина	Значение эффективной энергии активации (кДж/моль)
Импедансная спектроскопия	R_{η}	142 ± 8
	$R_{\eta(2)}$	122 ± 7
	$R_{\eta(3)}$	151 ± 6
Отключение тока	R_{η}	131 ± 6

Также были изучены зависимости полного поляризационного сопротивления (R_{η}) и его парциальных составляющих ($R_{\eta(1)}$, $R_{\eta(2)}$ и $R_{\eta(3)}$) от состава газовой среды (P_{H_2} , P_{H_2O} , P_{O_2}) при температурах 873 К и 973 К методом импедансной спектроскопии и при температурах 873 К, 973 К и 1073 К методом отключения тока. Показано, что данные зависимости можно аппроксимировать уравнением:

$$1/R_{\eta} \sim P_{H_2}^n P_{H_2O}^m \quad (5)$$

Результаты, полученные разными методами, достаточно хорошо согласуются друг с другом при всех температурах. Основное влияние на электрохимическую активность серебряного электрода оказывает изменение парциального давления водорода в газовой фазе. Показатель степени зависимости n в уравнении (5) составляет $0,65 \pm 0,84$. При температуре 873 К влияние парциального давления воды на электрохимическую активность серебряного электрода достаточно мало: $m = (-0,06 \pm 0,02)$. При увеличении температуры значение показателя степени зависимости m уравнения (5) увеличивается по абсолютной величине: $m = (-0,08 \pm 0,28)$. В большинстве опытов увеличение парциального давления воды приводит к уменьшению электрохимической активности серебряного электрода.

Методом стационарных поляризационных кривых было изучено поведение серебряного электрода в газовых смесях $H_2 + H_2O + Ag$ различного состава при нескольких температурах (рис. 5).

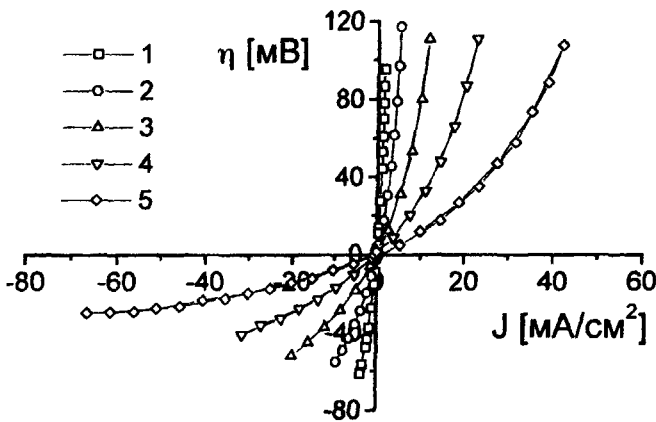


Рис. 5. Типичный вид поляризационных кривых серебряного электрода, полученных в газовой смеси 0,97 атм H_2 и 0,03 атм H_2O при различных температурах, К: 1 – 873; 2 – 923; 3 – 973; 4 – 1023; 5 – 1073

Показано, что полученные поляризационные кривые могут быть описаны при помощи уравнения концентрационной поляризации

$$i = i_{lim} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\eta \cdot \beta \cdot F}{R \cdot T} \right) \right\}, \quad (6)$$

где i_{lim} – предельная плотность тока диффузии, а β – постоянная.

При этом значение коэффициента β находится в интервале от 0,43 до 0,80 и не зависит от состава газовой смеси. При увеличении температуры значение коэффициента β увеличивается. Величина предельного анодного тока, зависит только от парциального давления водорода: $I_{\text{lim}} \sim P_{\text{H}_2}^{0,5-0,72}$.

На основании полученных экспериментальных результатов и анализа литературных данных, в том числе и по адсорбции водорода на серебре, было выдвинуто предположение, что в электрохимической системе $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}), \text{Ag}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ поляризация имеет концентрационную природу. Затруднения по доставке электрохимически активных частиц в зону реакции могут быть связаны с затруднениями при адсорбции водорода газовой фазы на серебре.

В пятой главе приведены результаты исследования электрохимического поведения границы раздела $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}), \text{Pt}/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Как и в случае анализа спектров импеданса серебряного электрода, при анализе спектров импеданса платинового электрода (рис. 5) наиболее полное соответствие между экспериментальными и расчётными спектрами достигается при использовании эквивалентной схемы с тремя релаксационными процессами $(R(Q_1(R_1(Q_2(R_2(R_3Q_3))))))$ в нотации Боукампа).

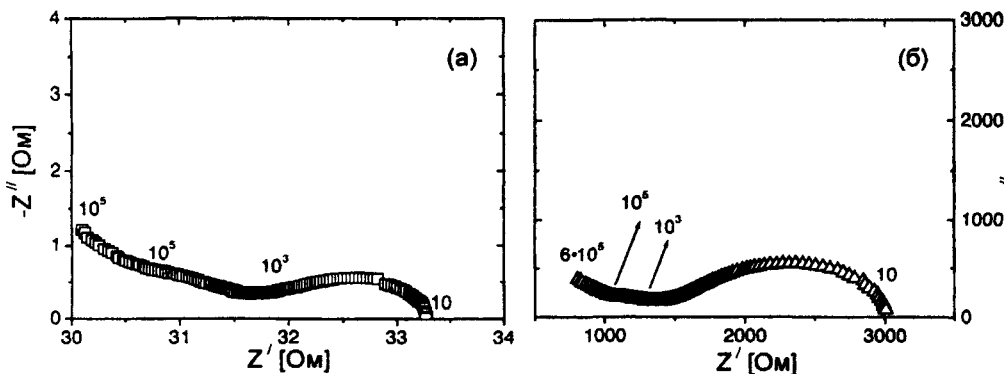


Рис. 6 Типичные годографы импеданса платинового электрода в контакте с $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ в восстановительной водородсодержащей атмосфере при 873 К.

(а) – пористый электрод $P_{\text{H}_2} = 0,9650, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0350$; (б) – платиновая сетка $P_{\text{H}_2} = 0,1712, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0096$. Цифры над годографами - частота переменного тока (Гц).

Значения эффективных энергий активации поляризационного сопротивления для платиновых электродов разной структуры достаточно близки между собой (таблица 3).

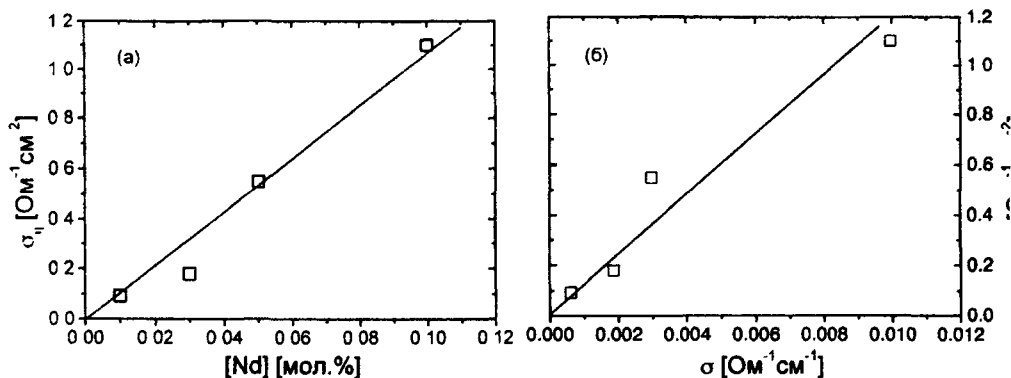
Таблица 3. Значения энергии активации поляризационного сопротивления R_{η} платинового электрода

Тип электрода	Метод измерения (частотный интервал)	Измеряемая величина	Значение эффективной энергии активации (кДж/моль)
Пористый электрод	Импедансная спектроскопия ($1-10^5$)	R_{η}	53 ± 5
	Отключение тока	R_{η}	63 ± 6 ; 71 ± 6 ; 61 ± 4 (разные электроды)
Пористый отслоив- шийся	Импедансная спектроскопия ($1-10^5$)	R_{η}	62 ± 2
Платиновая сетка	Импедансная спектроскопия ($1-10^6$)	R_{η}	69 ± 4
		$R_{\eta(1)}$	47 ± 2
		$R_{\eta(2)}$	74 ± 5
		$R_{\eta(3)}$	74 ± 7
		$R_{\eta(2)} + R_{\eta(3)}$	79 ± 7

Анализ зависимости полного поляризационного сопротивления (R_{η}) и его парциальных составляющих ($R_{\eta(1)}$, $R_{\eta(2)}$ и $R_{\eta(3)}$, $R_{\eta(2)} + R_{\eta(3)}$) от состава газовой среды (P_{H_2} , P_{H_2O} , P_{O_2}) был проведён при температурах 873 К, 973 К, 1023 К и 1073 К методом импедансной спектроскопии и при температурах 873 К и 1073 К методом отключения тока. Полученные зависимости, как и в случае серебряного электрода, можно описать при помощи уравнения (5). Вне зависимости от состояния электрода (пористый, пористый отслоившийся, сеточный электрод) и условий эксперимента, значение порядка степени зависимости полного поляризационного сопротивления от парциального давления водорода p находится в интервале 0,36 – 0,58. Напротив, влияние парциального давления паров воды на поляризационное сопротивление платинового электрода очень существенно зависит как от температуры, так и от длительности эксперимента. При длительной выдержке в условиях эксперимента влияние парциального давления воды на поляризационное сопротивление платинового электрода и на сопротивление электролита уменьшается.

Изучение влияния степени допирования церата бария неидом на поляризационную проводимость платинового электрода показало, что поляризационная проводимость линейно увеличивается со степенью допирования электролита (рис. 7).

Рис. 7 Зависимость поляризационного сопротивления пористого платинового электрода от концентрации неодима в твёрдом электролите состава $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-x}$, где $x = 0,01; 0,03; 0,05$ и $0,1$ при температуре 923 К в среде 95-97% H_2 и 3-5% H_2O .



На основании этого, можно утверждать, что одна или несколько стадий электрохимических реакций (1) и (2), протекающих на электроде, зависят от концентрации электрохимически активных частиц в электролите (OH_2^+ , V_2^{++}).

Поляризационные кривые платинового электрода удовлетворительно описываются уравнением замедленного разряда (рис. 8).

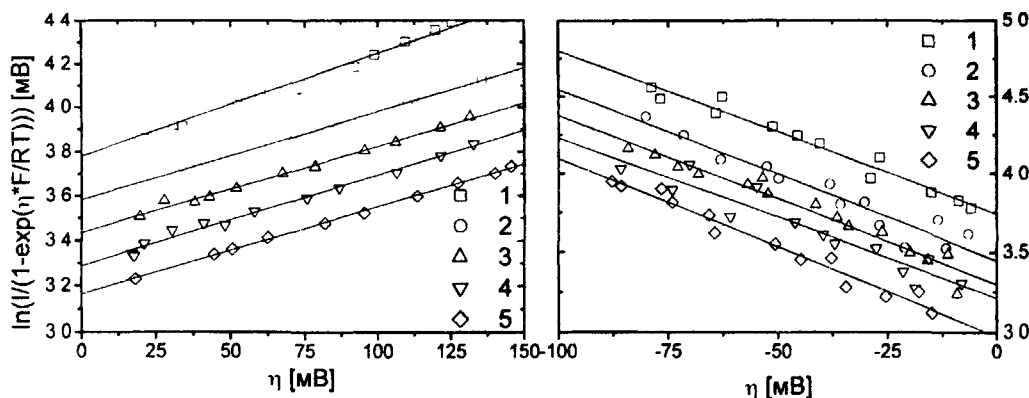


Рис. 8 Поляризационные пористого платинового электрода, полученные при температуре 873 К: 1 - $P_{\text{H}_2} = 0,9613, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0387$; 2 - $P_{\text{H}_2} = 0,4945, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0135$; 3 - $P_{\text{H}_2} = 0,3315, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0088$; 4 - $P_{\text{H}_2} = 0,2493, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0066$; 5 - $P_{\text{H}_2} = 0,1666, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0045$.

На основании полученных в работе данных можно заключить, что на кинетику электродных процессов в системе с $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-x}$ оказывают существенное влияние как состав электролита, так и природа электродного материала. Принимая

во внимание эти факты были рассмотрены два вероятных маршрута протекания электрохимических реакций.

Маршрут №1 (реакции 9 является скоростьюопределяющей):



Маршрут №2 (реакции 14 и 16 протекают последовательно и являются скоростьюопределяющими):



где $[]_{\text{S(M)}}$ и $[]_{\text{S(Э)}}$ – адсорбционные центры на поверхности платины и электролита, соответственно.

Рассмотрение в качестве скоростьюопределяющей стадии (9) в первом маршруте и стадий (14) и (16) во втором маршруте позволяет на качественном уровне получить такую же зависимость поляризационного сопротивления от состава газовой фазы, как и в эксперименте. С другой стороны, отмеченные стадии являются общими для обеих электрохимических реакций и их скорость зависит как от природы электродного материала, так и от свойств электролита.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В температурном интервале 873-1123 К и при варьировании условий эксперимента (состава газовой фазы, поляризуемости электродов, метода определения, анодной и катодной поляризации электродов) были определены числа переноса протонов и ионов кислорода в электрохимической системе $\text{Me}_x(\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar})/\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{1-\alpha}$, где Me – Ag, Au, Pt, Ni. Показано, что в

исследованных электрохимических системах на определяемые значения чисел переноса протонов и ионов кислорода не оказывают влияния ни природа электродного материала, ни направление поляризующего тока, ни градиент химического потенциала кислорода (водорода) на электродах.

2. На основании анализа эквивалентных электрических схем, моделирующих электрохимические системы с соионным переносом, установлено, что электродные реакции ионизации водорода и разряда ионов кислорода имеют общую скоростьопределяющую стадию (или стадии).
3. Изучена зависимость ионной проводимости $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ от состава газовой смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ в температурном интервале 873-1123 К. Установлено, что при постоянной температуре электропроводность $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ зависит только от парциального давления воды и не зависит от парциального давления кислорода и водорода.
4. Определены значения энергий активации подвижности протонов и ионов кислорода, а также изменения энтальпии и энтропии реакции растворения воды в $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ в восстановительных газовых атмосферах в температурном интервале 873-1123 К.
5. Проведён термодинамический анализ электродных равновесий в твёрдых электролитах с соионной проводимостью. Показано, что электрический потенциал электродной системы $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}, \text{Me} / \text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ при разомкнутой электрохимической цепи является равновесным.
6. Изучено электрохимическое поведение серебряного электрода в зависимости от температуры, состава смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ и потенциала. Показано, что поляризация имеет концентрационный характер с предельным анодным током, который пропорционален $I_{\text{lim}} = P_{\text{H}_2}^{0,5-0,72}$. Высказано предположение, что скоростьопределяющей стадией может быть замедленная адсорбция водорода на серебре.
7. Изучено электрохимическое поведение платиновых электродов различной структуры в зависимости от температуры, состава смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ и потенциала. Показано, что поляризационная проводимость пропорциональна $P_{\text{H}_2}^n P_{\text{H}_2\text{O}}^m$, где $n=0,4-0,6$, а m – может меняться от 1 до 0 в зависимости от температуры и длительности выдержки электрода в условиях эксперимента.
8. Обнаружена зависимость поляризационного сопротивления электрода от уровня допирования твёрдого электролита $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$, а также зависимость сопротивления электролита от перенапряжения на электроде.
9. Предложены два маршрута протекания параллельных реакций в электродной системе $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}, \text{Pt} / \text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, позволяющие на качественном уровне объяснить наблюдаемые закономерности электрохимического поведения исследуемых электродов.

Баннх Алексей Витальевич

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА В
СИСТЕМЕ $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$, $\text{Me} / \text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha} / \text{Me}$, $(\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar})$

Подписано в печать 12.01.2004. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 2 Тираж 100

Заказ № 2

Размножено с готовых оригинал-макетов типографией УрО РАН

620219, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 20
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18
Типография УрО РАН

РНБ Русский фонд

2006-4

11402



22 ЯНВ 2004