

УРЧУКОВА Марина Муталибовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГРАНИЦЫ
ФТОРПРОВОДЯЩЕГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Санкт-Петербург
2006**



Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Санкт-Петербургского Государственного Университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Мурин Игорь Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Власов Юрий Георгиевич

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Добровольский Юрий Анатольевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный
Технологический Институт

Защита диссертации состоится "21" августа 2006 года в 16 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском университете по адресу 199034, Санкт-Петербург, Средний пр., д.41/43, (БХА).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГУ (Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9).

Автореферат разослан "12" ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



д.х.н. Бальмаков М.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди суперионных проводников особый интерес представляют твердые вещества с высокой фторионной разупорядоченностью решетки и, соответственно, с высокой проводимостью ионов фтора в твердой фазе. Фторпроводящие твердые электролиты (ФТЭЛ) – нестехиометрические фториды со структурой тисонита являются перспективным материалом для различного типа устройств: фторидселективных электродов, газочувствительных сенсоров, энергоемких источников тока и других. Эффективность применения ФТЭЛ зависит от особенностей их объемных свойств. Однако, этих знаний недостаточно. Необходимы фундаментальные исследования межфазных процессов на границах ФТЭЛ с электродными материалами, изучение реакционной способности этих границ. Современное состояние исследований сенсорных систем определило приоритетность проблемы модифицирования электродных материалов. Это направление быстро развивается для повышения селективности электродов и их чувствительности к редокс-компонентам в водных и неводных растворах.

Актуальным является исследование взаимодействия ФТЭЛ с модифицированными электродами (МЭ), однако поведение таких полностью твердофазных границ пока неизвестно. Для изучения реакций на границе ФТЭЛ/МЭ перспективно использование электрохимических методов, которые в последние годы начинают внедряться в область фундаментальных исследований поверхности раздела различных материалов.

Цель работы заключалась в изучении реакционной способности границ ФТЭЛ с модифицированными электродами при использовании в качестве ФТЭЛ нестехиометрических фторидов лантана или церия, в качестве электродов:

- 1) редкоземельных металлов (РЗМ), окисленных в атмосфере воздуха при $t = 18 - 23^{\circ}\text{C}$ или модифицированных механическим нанесением оксидов РЗМ;
- 2) электродов, полученных термическим разложением суспензий порошкообразных платины, кремния или графита и нитратов кобальта, стронция и (или) лантана;
- 3) электродов, полученных термическим разложением суспензий графита и нитрата кобальта при разном соотношении компонентов.

Свойства твердофазных и газо-твердофазных реакций на межфазных границах твердый электролит/электрод определяют функционирование сенсорных структур, поэтому важно выяснить, какие реакции происходят на границах ФТЭЛ с электродами РЗМ и

модифицированными электродами, а также исследовать влияние рабочего электрода в контакте с ФТЭЛ на механизм и кинетику реакций.

Научная новизна. Впервые выполнены исследования границ ФТЭЛ с редкоземельными элементами (РЗМ) и модифицированными электродами на их основе, а также с модифицированными электродами на основе порошков платины, кремния и графита с нанесенными оксидами кобальта, стронция и (или) лантана. Обнаружена реакция восстановления катионов жесткой решетки ФТЭЛ на границах с РЗМ и установлена зависимость кинетики реакции от обработки электродов. Впервые обнаружена реакция восстановления кислорода на границах ФТЭЛ с электродами, модифицированными оксидами Co, Sr и (или) La, и установлено влияние соотношения компонентов МЭ на кинетику реакции восстановления кислорода.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты изучения реакции восстановления катиона жесткой подрешетки $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ на границах с электродами РЗМ (La, Ce и Sm) и с модифицированными электродами на основе РЗМ.
2. Разработка методики формирования модифицированных электродов на основе порошков платины, кремния или графита путем термического разложения суспензии этих порошков и нитратов кобальта, стронция и (или) лантана с целью повышения каталитической активности границы ФТЭЛ/электрод к кислороду.
3. Результаты исследования реакций на границах $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ с МЭ, полученными путем термического разложения нитратов Co, Sr и (или) La на носителях Pt, Si и C.
4. Влияние соотношения графита и оксида кобальта на характеристики модифицированного электрода и кинетику реакции восстановления кислорода на границе ФТЭЛ/МЭ.

Практическая значимость. Результаты исследований кинетики восстановления катиона жесткой решетки ФТЭЛ на границе с РЗМ могут быть использованы при разработке различного типа сенсоров. Изучение процессов на границе ФТЭЛ с модифицированными электродами на основе оксидов металлов актуально для развития теории переноса на границах ионный полупроводник/электронный полупроводник. Взаимодействие кислорода с ФТЭЛ и оксидами важно для понимания кинетики газо-твердофазных реакций и механизма работы устройств, функционирование которых основано на реакциях с участием кислорода. Знания об электрохимических превращениях кислорода на границе твердый

электролит/модифицированный электрод полезны для оценки дефектной структуры материалов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на семинарах кафедры и научных конференциях: VI Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" (г. Черноголовка, 18-20 июня, 2002); VII Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" (г. Черноголовка, 16-18 июня, 2004); 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, June 21–25, 2004, Hamamatsu, Japan; VIII Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" (г. Черноголовка, 13-16 июня, 2006); International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, 24 – 29 June 2006, Repino, Russia.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 103 страницы, в том числе 39 рисунков и 10 таблиц. Список цитируемой литературы составляет 161 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определяются основные задачи диссертации, фундаментальные и прикладные проблемы, на решение которых направлена данная работа.

Первая глава посвящена обзору литературы и состоит из трех разделов. **В первом разделе** анализируются литературные данные о свойствах нестехиометрических фторидов со структурой титонита и межфазных процессах на границах ФТЭЛ с металлами. **Второй раздел** посвящен обзору данных о способах модифицирования электродов. **В третьем разделе** обсуждается механизм реакции восстановления кислорода в чувствительных элементах сенсоров кислорода на основе нестехиометрических фторидов лантана и процессы адсорбции кислорода на оксидах.

Вторая глава содержит описание методики синтеза модифицированных электродов, способов подготовки образцов и использованных в работе методов исследования. Изготовлено три группы модифицированных электродов:

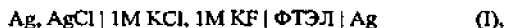
- МЭ-1 -электроды, полученные окислением La, Ce или Sm в атмосфере воздуха при комнатной температуре или механическим нанесением оксидов РЗМ на поверхность электродов РЗМ;

- МЭ-2 -электроды на основе порошков платины, кремния или графита, модифицированных оксидами кобальта, стронция и (или) лантана;
- МЭ-3 -электроды на основе графита с нанесенными оксидами кобальта при разном соотношении компонентов.

Методика изготовления МЭ-2 и МЭ-3 основана на использовании существующего способа термического разложения солей с образованием оксидов металлов. Технологический режим (температуру и время синтеза, соотношение носителя и модифицирующего агента) корректировали по результатам анализа циклических вольтамперограмм, проверяя наличие реакций на границах ФТЭЛ/МЭ-2 и ФТЭЛ/МЭ-3 при чувствительности $10^{-8} - 10^{-9}$ А. Свойства модифицированных электродов охарактеризованы методами импедансометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Процессы на границах ФТЭЛ/МЭ изучали с помощью вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, циклической вольтамперометрии, хроноамперометрических и потенциометрических измерений.

В третьей главе обсуждаются результаты диссертационной работы. Глава состоит из четырех разделов.

В первом разделе приводится описание методики выбора твердого фторпроводящего электролита. Рассматриваются исследования несимметричных ячеек



в которых одна из границ является обратимой по фтор-иону, а другая – блокированной, методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. В качестве ФТЭЛ использовали монокристаллы фторида церия, легированного двух- и (или) трехвалентными катионами металлов: $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (1 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (2.5 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (5 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Ca}^{2+}$ (1 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Ca}^{2+}$ (3 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Ba}^{2+}$ (1 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Ba}^{2+}$ (3 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (0.5 мол.%) + Ba^{2+} (0.5 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (0.5 мол.%) + Ca^{2+} (0.5 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{Ca}^{2+}$ (0.5 мол.%) + Ba^{2+} (0.5 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{La}^{3+}$ (1 мол.%), $\text{CeF}_3:\text{La}^{3+}$ (1 мол.%) + Ba^{2+} (0.3 мол.%). На рис. 1 представлены потенциодинамические вольтамперные кривые (ВА), зарегистрированные при изменении напряжения от -1 до +1.3 В, затем от +1.3 до -3.5 В и в обратном направлении со скоростью 0.05 В/с. ВА ячеек с вышеуказанными твердыми электролитами сравнивали с ВА ячеек с твердым электролитом $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}$ (0.8 мол.%) [1]. Вблизи +0.8 В появление тока связано с образованием фторида серебра по реакции $\text{Ag} + \text{F}^- \rightarrow \text{AgF} + \text{e}^-$ (рис. 1 а-г, кривые 1), при инверсии потенциала наблюдаемый пик тока вблизи +0.5 В вызван восстановлением фторированного серебра с регенерацией границы: $\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} +$

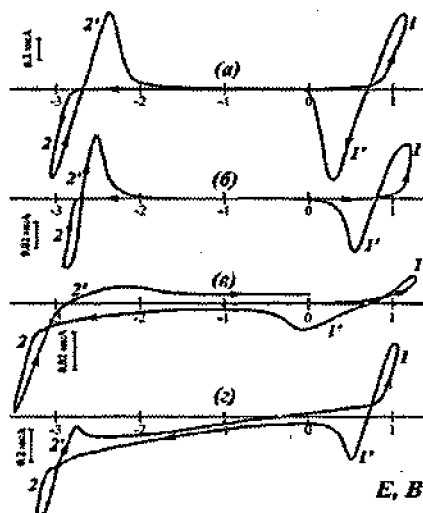


Рис. 1. Динамические вольтамперограммы ячеек с кристаллами: а - $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (5 мол.%); б - $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (0.5 мол.%) + Ba^{2+} (0.5 мол.%); в - $\text{CeF}_3:\text{La}^{3+}$ (1 мол.%); г - $\text{CeF}_3:\text{La}^{3+}$ (1 мол.%) + Ba^{2+} (0.3 мол.%). $V = 0.05 \text{ В/с}$.

нестехиометрическими фторидами церия, легированными двухвалентными катионами указанных выше составов. При этом необходимо отметить, что содержание примесей в большинстве кристаллов меньше значений, соответствующих максимуму проводимости (4-6 мол.% [2]). Качественно иной характер ВА обнаружен при поляризации границ $\text{CeF}_3|\text{Ag}$, где CeF_3 легирован трехвалентным катионом (кривые в и г на рис. 1). Реакции фторирования серебра и восстановления твердоэлектролитного церия зарегистрированы в той же области напряжений, что и в ячейках с монокристаллами, легированными двухвалентными катионами. Однако, идеально поляризуемая область в данном случае отсутствовала, а наблюдаемый ток поляризации в области напряжений 0 - -2.5 В связан, вероятно, с электронной проводимостью кристаллов. Дальнейшие эксперименты проведены с использованием монокристаллов $\text{CeF}_3:\text{Sr}^{2+}$ (5 мол.%) и $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}$ (0.8 мол.%) (далее CeF_3 и LaF_3), объемные свойства которых подробно исследовались в лаборатории ионки твердого тела кафедры ХТТ СПГУ [2, 3].

F^- (рис. 1 а - г, кривые 1'). Такого вида кривые наблюдали ранее при исследовании границ $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}$ (0.8 мол.%) $|\text{Ag}$ [1]. В области напряжений около -2.7 В ток вызван восстановлением твердоэлектролитного церия по реакции $\text{CeF}_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce} + 3\text{F}^-$ (рис. 1 а - г, кривые 2) и регенерацией границы (рис. 1 а - г, кривые 2') по реакции $\text{Ce} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{CeF}_3 + 3\text{e}^-$. Обнаружено, что ВА ячеек с кристаллами CeF_3 , легированными двухвалентными катионами (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) (рис. 1, кривые а и б), характеризуются отсутствием тока в области от 0 до ~ -2.7 В (при чувствительности 10^{-8} А), что говорит об отсутствии переноса заряда и накопления его на границе раздела, то есть о наличии идеально поляризуемой области. Важно подчеркнуть, что подобный вид ВА характерен для ячеек с

Во втором разделе представлены результаты исследования реакционной способности границы ФТЭЛ/РЗМ (или МЭ-1) в ячейке



методами вольтамперометрии с линейным изменением потенциала и хроноамперометрии. Редкоземельные металлы используются в качестве контактного материала при создании электрохимических устройств на основе ФТЭЛ. Известна склонность этих элементов к окислению в воздушной среде, а следы оксидов металлов на границе ФТЭЛ/металл [4] способны инициировать реакцию восстановления газообразного кислорода. Кроме того, некоторые оксиды РЗМ, например, CeO_2 , изучают как перспективные материалы для высокотемпературных сенсоров кислорода. В результате исследований границы ФТЭЛ/РЗМ, где РЗМ = Ce, Sm, La, установлено, что при катодной поляризации происходит восстановление катиона жесткой решетки ФТЭЛ. Реакций с участием газообразного кислорода не обнаружено. На рисунке 2 показано влияние обработки поверхности электродов на вольтамперные кривые ячеек II. На границе LaF_3 с Се-электродом, окисленным в течение 2 суток на воздухе, восстановление ионов жесткой решетки $\text{La}^{3+} + 3e \rightarrow \text{La}$ протекает с большой скоростью при -5.2 В (рис. 2, кривая 1), т.е. при потенциале отрицательнее равновесного значения более чем на 2 В, а потенциал окисления восстановленного лантана $\text{La} \rightarrow \text{La}^{3+} + 3e$ смещен к более положительным значениям ($E \approx -1.75 \dots -0.5$ В). Это означает, что реакция кинетически затруднена. После механической очистки электрода от окисной

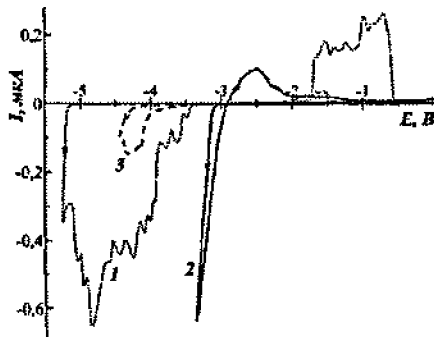


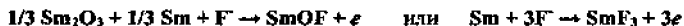
Рис. 2. Вольтамперные кривые границы $\text{LaF}_3/\text{Sm}^{2+}/\text{Ce}$: 1 – электрод, окисленный на воздухе в течение 2 суток; 2 – тот же электрод после очистки; 3 – после зарядки при $E = +4$ В. $v = 0.05$ В/с.

пленки напряжение восстановления лантана соответствовало термодинамическим данным реакции $\text{LaF}_3 + 3e \rightleftharpoons \text{La} + 3\text{F}^-$ ($E^0 = -2.76$ В) (рис. 2, кривая 2). После зарядки при $E = +4$ В катодная развертка от -0.5 В обнаруживает вновь смещение потенциала восстановления катиона решетки твердого электролита в отрицательную область (рис. 2, кривая 3). Анодный ток линейно зависит от $t^{1/2}$ и описывается уравнением Коттрелла

$$I_A = zFcS \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

где z — число электронов, участвующих в редокс-процессе, F — число Фарадея, c — объемная концентрация электроактивных частиц, S — площадь электрода, D — коэффициент диффузии. Кинетика заряжения характерна для процессов, контролируемых диффузией. Кривая анодного заряжения в координатах $I_A - t^{-1/2}$ имеет два линейных участка. Фторирование поверхности церия может происходить с образованием оксифторидов: сначала $CeOF$, а затем $-CeOF_2$, которые препятствуют переносу электронов через границу раздела.

На границе LaF_3 с Sm -электродом, окисленным на воздухе в течение 2 суток, реакция восстановления лантана также затруднена. Оксидная пленка, растущая в атмосфере воздуха на поверхности электродов самария, тормозит перенос электрона к фториду лантана. Заряжение при $E = +3$ В приводило к уменьшению перенапряжения реакции. При анодной поляризации, которая контролируется диффузией (линейная зависимость анодного тока I_A от $t^{-1/2}$), возможно фторирование самария по реакции



В отличие от анодogenerated оксифторидов церия, образующиеся соединения самария разрушают пленку оксида и облегчают восстановление лантана.

На границе LaF_3 с La -электродом при выдерживании электрода на воздухе также обнаружено смещение реакции восстановления лантана в область отрицательных значений потенциала.

Механическое модифицирование Ce -и Sm -электродов оксидами, полученными при окислении поверхности электродов на воздухе, а также модифицирование Ce -электрода тонким слоем CeO_2 не препятствует восстановлению твердоэлектролитного лантана при потенциале, соответствующем термодинамическим значениям.

Похожее влияние на кинетику восстановления решеточного катиона твердого электролита обнаружено при окислении на воздухе РЗМ в контакте с монокристаллом нестехиометрического фторида церия. На границе монокристалла $CeF_3:Sm^{2+}$ (5 мол.%) с химически модифицированными электродами Ce , Sm и La потенциал восстановления твердоэлектролитного церия смещен также примерно до -5 В.

Изучение кинетики восстановления лантана на границах $LaF_3|PЗМ$ и церия на границах $CeF_3:Sm^{2+}$ (5 мол.%) $|PЗМ$, где электроды РЗМ очищены от окисной пленки, показало, что начальные участки временных зависимостей катодного тока, снятых при потенциалах генерации E_G , указанных на рисунке 3, линейны в координатах $I_K - t^{1/2}$. Такая зависимость характерна для диффузионно-контролируемого роста зародышей на микроэлектродах [5] в соответствии с уравнением

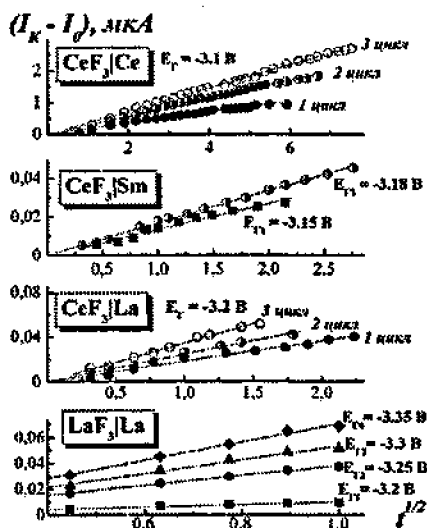


Рис. 3. Временные зависимости приведенного катодного тока на границах $\text{CeF}_3\text{:Sr}^{2+}$ и $\text{LaF}_3\text{:Eu}^{2+}$ с РЗМ.

из-за ингибирования ее подвижным фтор-ионом ФТЭЛ. Выявлены условия, при которых напряжение разложения ФТЭЛ может быть кинетически заторможено и смещено в отрицательном направлении на 2 В. Обнаруженные закономерности могут быть использованы при разработке устройств с контактом ФТЭЛ/РЗМ.

В третьем разделе представлены исследования границы ФТЭЛ/МЭ-2 методами вольтамперометрии с линейным изменением напряжения и хроноамперометрии. Для границ ФТЭЛ с графитовым или платиновым электродом характерна реакция восстановления кислорода, однако со временем чувствительность к кислороду уменьшалась вплоть до исчезновения [6]. Одним из возможных способов активации сенсорной структуры с целью повышения чувствительности межфазной границы к кислороду может быть модифицирование электродов. Активным катализатором реакции восстановления кислорода являются электроды, содержащие Co^{2+} . Однако применение оксидов в качестве электродных материалов ограничено их высоким сопротивлением. Можно ожидать, что модифицирование оксидами кобальта, стронция и (или) лантана электродов на основе носителей С, Pt или Si в

$$I_K = zFcSk(\pi Dt)^{1/2}$$

(k – безразмерная постоянная, определяемая условиями эксперимента). Следовательно, скорость восстановления твердоэлектrolитных катионов на начальном этапе ограничена ростом зародышей лантана или церия в узлах решетки ФТЭЛ, зависящим от диффузии электронов через границу раздела.

Таким образом, установлено, что свойства контакта ФТЭЛ с электродами на основе Sm, La и Ce определяются наличием оксидной пленки на поверхности металлов и высокой скоростью ее образования после очистки поверхности электрода. Реакция восстановления кислорода на границах ФТЭЛ с РЗМ не обнаружена, возможно,

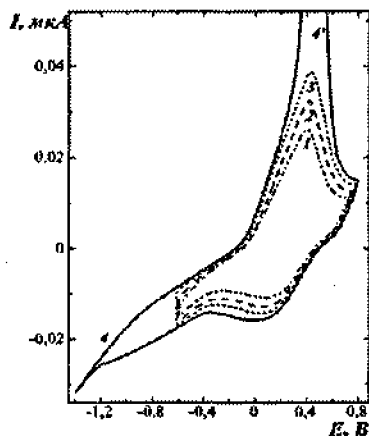


Рис. 4. Катодно-анодные кривые границы CeF_3/Pt (Co 97). O_2 после заряжения при $E_A = -0.6$ В; время заряжения t_z , с: 15 - 1, 25 - 2, 30 - 3 и при поляризации от +0.8 В до -1.4 В (4). $V = 0.05$ В/с.

соответственно, уменьшались токи анодного и катодного пиков при потенциалах положительнее потенциала восстановления кислорода. Установлено возрастание токов анодного и катодного пиков при увеличении времени заряжения в этой области (рис. 4, кривые 1-3). Для границ ФТЭЛ/МЭ-2, указанных на рис. 5, обнаружено повышение анодного тока I_A при смещении потенциала катодной развертки E_K в отрицательную область (область восстановления газообразного кислорода). Расширение границы анодной развертки E_{TA} на контактах ФТЭЛ с Pt (Co 49, Sr 49), Pt (Co 67, Sr 27), Pt (Sr 36, La 55), Pt (Co 45, La 45), Pt (Co 67, Sr 27, La 29), Si (Co 67, Sr 27) сопровождалось ростом тока катодного пика $I_{\text{ПК}}$, что вызвано

контакте с ФТЭЛ будет способствовать созданию подвижных форм кислорода на границах ФТЭЛ/МЭ.

Чувствительность к кислороду границы ФТЭЛ/МЭ-2 изучали методом вольтамперометрии с линейным изменением потенциала. На потенциодинамической ВА границы CeF_3/Pt (Co 97) (содержание компонентов в ат.%) при катодной развертке потенциала от 0 до -4 В зарегистрирован ток восстановления газообразного кислорода. Развертка потенциала от -1.4 до +1 В выявила пик анодного тока, на обратном ходе зарегистрирован катодный пик и ток восстановления окисленного хемосорбированного кислорода, как показано на рис. 4 (кривая 4). В атмосфере азота ток восстановления кислорода падал, и,

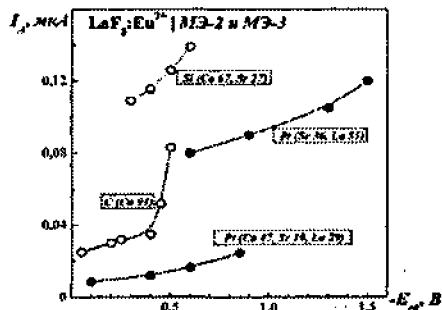


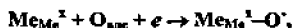
Рис. 5. Зависимость анодного тока I_A от потенциала катодной развертки E_K границ $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}$ с модифицированными электродами.

подвижностью второй формы хемосорбированного кислорода. Зависимость анодного тока и тока катодного пика от потенциала и времени заряжения в области восстановления газообразного кислорода свидетельствует об участии кислорода в анодно-катодных процессах и отражает превращения хемосорбированного кислорода. Появление катодного пика означает, что форма хемосорбированного кислорода слабо связана с поверхностью и легко восстанавливается.

Сравнительный анализ вольтамперограмм границ ФТЭЛ с синтезированными оксидами без носителя и с МЭ-2 показал, что введение в состав электрода порошка платины, графита или кремния способствует увеличению тока катодного пика, что свидетельствует о возрастании подвижности на границах кислородных форм, называемых активным кислородом. Однако, на границах $\text{LaF}_3/\text{МЭ-2}$, где МЭ-2 – Pt (*Sr* 97), C (*Co* 48, *Sr* 5, *La* 44) катодный ток положительнее потенциала восстановления кислорода не обнаружен при чувствительности 10^{-9} А. Это означает, что формы кислорода на указанных границах неподвижны, находятся в сильной связи с поверхностью раздела. Установлено, что на границах ФТЭЛ с электродами на платиновом носителе перенапряжение реакции восстановления кислорода меньше, чем на границах ФТЭЛ с электродами на углеродном и кремниевом носителе. Показана возможность электрохимической активации реакции окисления-восстановления кислорода на границе LaF_3/Pt (*Co* 25, *Sr* 25, *La* 25) после заряжения при $E = -1$ В (в области восстановления газообразного кислорода), способствующего увеличению подвижности кислорода.

На вольтамперных кривых границ LaF_3 с Pt (*Co* 45, *La* 45), Pt (*Co* 49, *Sr* 49), Pt (*Co* 67, *Sr* 27), Pt (*Sr* 36, *La* 55), Pt (*Co* 33, *La* 33), Pt (*Co* 47, *Sr* 19, *La* 29), C (*Co* 49, *Sr* 49), C (*Co* 47, *Sr* 19, *La* 29), Si (*Co* 47, *Sr* 19, *La* 29), а также на границе CeF_3/C (*Co* 49, *Sr* 49) в области восстановления кислорода обнаружены петли, которые можно объяснить формированием новой фазы в результате внедрения кислорода в поверхностные слои границы раздела, что приводит к необратимости реакции восстановления кислорода на этих границах.

Предполагается, что на начальном этапе хемосорбированный кислород взаимодействует с ионом металла в узле кристаллической решетки нанесенного оксида с образованием на границе раздела субоксидного комплекса



где MeMe^x – ион металла в узле решетки оксида.

Четвертый раздел посвящен изучению влияния соотношения носителя и модификатора на свойства МЭ-3 и на свойства границы $\text{LaF}_3/\text{МЭ-3}$. Раздел состоит из пяти параграфов.

В первом параграфе представлена характеристика полученных модифицированных электродов C ($\text{Co } 67$), C ($\text{Co } 91$), C ($\text{Co } 95$), C ($\text{Co } 100$) по результатам СЭМ. Показано, что модифицирование приводит к образованию агломерированных частиц. Введение графита способствовало уменьшению размера частиц преимущественной фазы мелкой фракции от 140 до 50 нм. Частицы графита могут выступать в роли центров кристаллизации для оксидов кобальта, и в зависимости от энергетических характеристик поверхности компонентов образуются МЭ с частицами Co_xO_y различной стехиометрии.

Во втором параграфе обсуждаются результаты РФЭС анализа МЭ-3. Спектры содержат характеристические линии кобальта $\text{Co}2p$ при 779.7 ± 0.1 и 794.7 ± 0.1 эВ ($\text{Co}2p_3$ и $\text{Co}2p_1$, соответственно), кислорода $\text{O}1s$ при 529.7 ± 0.1 эВ и углерода $\text{C}1s$ при 284.7 эВ. Линии углерода $\text{C}1s$ при увеличении содержания оксидов кобальта смещаются в направлении больших энергий связи примерно на 0.2-0.5 эВ и изменяется характер линий: главный пик расширяется, появляется плечо в области -287.5 эВ, интенсивность которого увеличивается при уменьшении содержания углерода. Такой характер спектра, наиболее вероятно, отражает электронное взаимодействие между углеродом и оксидами кобальта в МЭ-3, а также изменение энергетической неоднородности углерода в зависимости от состава. Отношение O/Co при увеличении содержания оксидов кобальта в МЭ изменяется от 1.4 в электроде C ($\text{Co } 67$) до 1.6 в C ($\text{Co } 95$).

В третьем параграфе представлены результаты изучения МЭ-3 методом импедансометрии в области температур 20 - 60° С. Исследования проводились для оценки сопротивления полученных электродов в зависимости от соотношения компонентов. Годографы импеданса ячеек $\text{Ag}/(\text{МЭ}+\text{ПВХ})/\text{Ag}$ имели форму двух перекрывающихся полуокружностей с центрами, лежащими ниже оси абсцисс (рис. 5, вкладка). Импеданс ячейки включает импеданс объемной фазы электрода (Z_R), границы зерен (Z_G), импеданс полимерной матрицы ($Z_{\text{ПВХ}}$), импеданс контакта ПВХ с МЭ ($Z_{\text{ПВХ/МЭ}}$) и импеданс Z_P , связанный с переносом заряда и гетерогенными реакциями на контакте МЭ с серебром, т.е.

$$Z = Z_R + Z_G + Z_{\text{ПВХ}} + Z_{\text{ПВХ/МЭ}} + Z_P.$$

Температурная зависимость проводимости ячеек, определенная из высокочастотной части годографа, в исследуемом интервале температур линейна и может быть описана уравнением Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, где E_a - энергия активации электропроводности, σ_0

- предэкспоненциальный множитель, k - постоянная Больцмана, T - температура в градусах Кельвина. Энергия активации электропроводности E_a с увеличением содержания графита в МЭ возрастает от 0.250 до 0.320 эВ. Удельная электропроводность ячеек монотонно падает от 1.8×10^{-5} до $1.2 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ с уменьшением содержания высокопроводящей фазы (графита) (рис. 6). Электропроводность ячеек с синтезированным оксидом кобальта без графита намного ниже ($2.6 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

В четвертом параграфе

обсуждаются результаты исследования границ $\text{FTЭЛ}|\text{МЭ-3, O}_2$ методами вольтамперометрии с линейным изменением потенциала и хроноамперометрии. Потенциодинамическая ВА кривая ячейки включает анодный и катодный пики в области потенциалов $-0.2 - +0.5 \text{ В}$ и участок восстановления газообразного кислорода при более отрицательных потенциалах $-0.3 - -0.4 \text{ В}$. Обнаружено, что на границах $\text{LaF}_3|\text{C}(\text{Co } n)$, где $n = 2, 33, 50, 75, 80, 100$, анодно-катодные токи на порядок ниже, чем в системах с электродами, где $n = 67, 91, 95, 97$. На границе $\text{LaF}_3|\text{C}(\text{Co } 67)$ или $\text{C}(\text{Co } 95)$, O_2 (0.21 атм) ток анодного пика $I_{\text{ПА}}$ линейно зависел от корня квадратного из скорости развертки потенциала в области $V = 0.01 - 0.05 \text{ В/с}$, что свидетельствует о диффузионно-контролируемом процессе.

Обратность подвижных форм кислорода, подтвержденная близким к единице отношением тока пиков $I_{\text{ПК}}/I_{\text{ПА}}$, обнаружена на границах LaF_3 с электродами $\text{C}(\text{Co } 91)$, $\text{C}(\text{Co } 95)$ и $\text{C}(\text{Co } 97)$, а также на границе $\text{CeF}_3|\text{C}(\text{Co } 97)$. Разность потенциала анодного пика и потенциала на полувывоте пика ($E_{\text{ПА}} - E_{\text{ПА/2}}$) составляла 0.06 В, что свойственно процессам с переносом одного электрона. Для анодных кривых границ $\text{LaF}_3|\text{C}(\text{Co } 67, 91, 95 \text{ или } 97)$ характерно экспоненциальное повышение тока пика при смещении потенциала катодной развертки $E_{\text{К}}$ к более отрицательным значениям, как показано на рисунке 5. Экспоненциальный характер зависимости $I_{\text{ПА}} - E_{\text{К}}$ кривых объясняется тем, что изменение направления развертки в области восстановления газообразного кислорода сопровождается

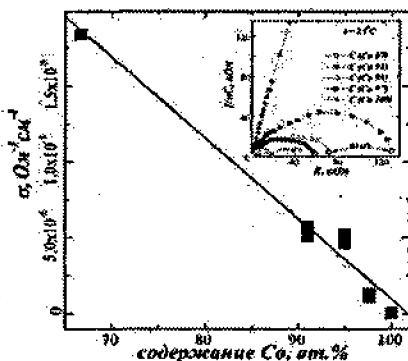


Рис. 6. Зависимость электрической проводимости ячеек от состава МЭ-3; вставка - общий вид вольтамперограммы ячейки $\text{Ag}(\text{MЭ-3} + \text{ПВХ})|\text{Ag}$.

более резким возрастанием анодного тока, чем при развертке в области восстановления окисленных форм хемосорбированного кислорода. Катодные токи восстановления хемосорбированного кислорода на поверхности оксидов в водных растворах связывают с дефектностью структуры соединений [7]. Действительно, ток катодного пика $I_{пк}$ на циклических вольтамперограммах границы ФТЭЛ с МЭ-3 уменьшался при увеличении содержания оксидов кобальта в МЭ, что коррелирует с увеличением сопротивления МЭ в соответствии с результатами спектроскопии импеданса.

Изучение временных зависимостей тока в атмосфере воздуха и в присутствии азота на границе твердого электролита с МЭ показало, что на границе $\text{LaF}_3/\text{C}(\text{Co } 95)$, O_2 (0.21 атм) при зарядении $E = -0.1$ В катодный ток I_K обнаружил линейную зависимость от $1/t^{0.5}$. Следовательно, скорость реакции определяется диффузией кислорода к поверхности раздела в соответствии с уравнением Коттрелла

$$I_K = zFcS \sqrt{\frac{D}{\pi}},$$

где S - площадь контакта, c - концентрация электроактивных частиц, D - коэффициент диффузии. $I_K, 1/t^{0.5}$ - кривая характеризуется двумя участками с разными наклонами, так как при указанном потенциале происходит восстановление газообразного и хемосорбированного кислорода (область сопряженных процессов) с различными кинетическими параметрами. В присутствии азота ток уменьшался, сохранялась линейная зависимость $I_K-1/t^{0.5}$, но с меньшим

наклоном, что вызвано уменьшением коэффициента массопереноса $c\sqrt{D}$. Зарядение в атмосфере азота при более отрицательном потенциале $E = -0.3$ В происходило также при диффузионном контроле с еще меньшим наклоном $I_K, 1/t^{0.5}$ - кривой.

На границе $\text{LaF}_3/\text{C}(\text{Co } 91)$, O_2 (0.21 атм) временная зависимость $I_K - 1/t^{0.5}$ при $E = -0.48$ В (область реакции восстановления газообразного кислорода) также линейна, но в атмосфере азота ток уменьшался на

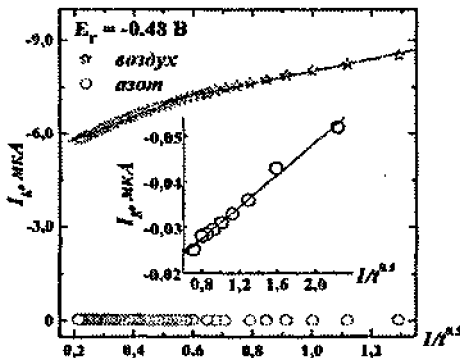


Рис. 7. Временные зависимости катодного тока границы $\text{LaF}_3/\text{C}(\text{Co } 91)$, O_2 в атмосфере воздуха и азота.

два порядка (рис. 7) при сохранении диффузионной природы (вставка на рис. 7).

Предполагаемые реакции на границе твердого электролита с модифицированным электродом: адсорбция кислорода в диссоциативной форме: $\frac{1}{2} O_2 (г) \rightarrow O_{адс}$;

восстановление атомарного кислорода: $O_{адс} + e \rightarrow O^-$;

взаимодействие хемосорбированного кислорода с кобальтом в узле решетки с образованием субоксидного комплекса: $O^- + CoCo^{\frac{1}{2}} \rightarrow CoCo^{\frac{1}{2}}-O^-$, где $CoCo^{\frac{1}{2}}$ - кобальт в узле решетки оксида.

В анодном процессе образовавшийся комплекс окисляется: $CoCo^{\frac{1}{2}}-O^- \rightarrow CoCo^{\frac{1}{2}}-O + e$

или $CoCo^{\frac{1}{2}}-O^- + F^- \rightarrow (CoCo^{\frac{1}{2}}-O)F^- + e$

а при катодной развертке восстанавливается: $CoCo^{\frac{1}{2}}-O + e \rightarrow CoCo^{\frac{1}{2}}-O^-$

или $(CoCo^{\frac{1}{2}}-O)F^- + e \rightarrow CoCo^{\frac{1}{2}}-O^- + F^-$

Кроме того, возможна реакция комплекса с участием фторных вакансий V_F^+ твердого электролита: $CoCo^{\frac{1}{2}}-O^- + V_F^+ \leftrightarrow CoCo^{\frac{1}{2}} + O_F^{\frac{1}{2}}$ ($O_F^{\frac{1}{2}}$ - ион кислорода в узле анионной подрешетки ФТЭЛ)

В пятом параграфе представлены результаты изучения потенциометрического отклика ячейки $Ag, AgCl | 1M KCl, 1M KF | LaF_3/M\bar{E}-3, O_2$ на изменение содержания кислорода в газовой смеси кислорода с азотом. Наклон зависимости напряжения E разомкнутой цепи от $\lg P_{O_2}$ при изменении парциального давления кислорода от 0.02 до 1 атм для ячейки с рабочим электродом С (Со 95) составлял -46 ± 2.6 мВ, для С (Со 91) -38 мВ и для С (Со 65) -17 мВ. Неодинаковые значения угловых коэффициентов отражают различия в механизме реакции восстановления кислорода, что объясняется отличиями дефектной структуры электродов. Однако наличие линейной зависимости $E - \lg P_{O_2}$ в рассмотренном диапазоне парциальных давлений представляется перспективным для исследования систем ФТЭЛ/МЭ-3 как прототипов сенсоров кислорода.

Выводы

1. Установлено, что динамические ВА кривые блокированных границ монокристаллов CeF_3 , легированных двухвалентными катионами стронция, бария и кальция, с серебряным электродом характеризуются широкой идеально поляризуемой областью. На границах CeF_3 , легированного трехвалентными катионами лантана, идеально поляризуемая область не обнаружена.

2. На основании изучения поляризации границ монокристаллов $LaF_3:Eu^{2+}$ (0.8 мол.%) и $CeF_3:Sr^{2+}$ (5 мол.%) с La, Ce и Sm (РЗМ) и электродами МЭ-1, полученными окислением РЗМ.

в атмосфере воздуха или механическим модифицированием оксидами РЗМ, установлено, что для этих границ характерна реакция восстановления неподвижных катионов решетки ФТЭЛ. Выявлены условия, при которых напряжение разложения ФТЭЛ кинетически заторможено и смещено в отрицательном направлении на 2 В, что может быть использовано при разработке устройств с контактами ФТЭЛ/РЗМ.

3. На границах ФТЭЛ с модифицированными электродами на основе платины, кремния или графита с нанесенными оксидами кобальта, стронция и (или) лантана, а также с электродами МЭ-3 на основе графита с нанесенными оксидами кобальта обнаружена реакция восстановления газообразного кислорода, свойства которой определяют функционирование устройств, основанных на реакциях с участием кислорода. Установлено, что кинетика реакции зависит от природы твердого электролита, природы носителя и нанесенных оксидов.

4. Установлено наличие подвижных форм кислорода на границах $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}|\text{C}(\text{Co } n)$ (где $n = 91, 95, 97$) и $\text{CeF}_3:\text{Sr}|\text{C}(\text{Co } 97)$ на основании характеристик потенциодинамических кривых. Наличие подвижного кислорода на этих границах свидетельствует об их каталитической активности по отношению к реакции восстановления кислорода.

5. Исследования МЭ-3 методом СЭМ показали, что в присутствии графита размер частиц преимущественной фазы значительно уменьшается. С помощью РФЭС установлено наличие электронного взаимодействия между носителем и модификатором. Измерения импеданса ячеек $\text{Ag}[\text{МЭ-3}+\text{ПВХ}]/\text{Ag}$ показали рост проводимости при увеличении содержания графита в составе МЭ-3.

6. Исследование кинетики восстановления газообразного кислорода на границах $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}|\text{C}(\text{Co } 91)$ и $\text{C}(\text{Co } 95)$ показало, что скорость реакции определяется диффузией кислорода к поверхности раздела. Обнаружено снижение наклона зависимости тока от времени в атмосфере азота, связанное с уменьшением коэффициента массопереноса.

7. Получена линейная зависимость потенциометрического отклика границ $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}|\text{МЭ-3}$, O_2 от парциального давления кислорода, которая представляется перспективной для исследования систем ФТЭЛ/МЭ-3 как прототипов сенсоров кислорода. Различие откликов систем указывает на зависимость механизма реакции восстановления кислорода от дефектной структуры МЭ-3.

В руководстве работой принимала активное участие ведущий научный сотрудник Агрофизического научно-исследовательского института РАСХН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Тураева Маргарита Сергеевна.

Цитируемая литература:

1. Лядин О.О., Тураева М.С., Могилевский Б.М. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 11. С. 1716.
2. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. // ЖПХ. 1980. № 7. С. 1474 - 1478.
3. Мурин И.В., Глумов О.В., Соболев Б.П. // Вестник ЛГУ. 1980. № 10. Вып. 2. С. 84 – 88.
4. Тураева М.С. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 4. С. 498 - 502.
5. Hserman L., Tarallo A. // J.Electroanal. Chem. 1998. V.451. P 101.
6. Урчукова М.М., Кот С.А., Тураева М.С., Мурин И.В. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 5. С. 639.
7. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 240 с.

Список публикаций:

1. Тураева М.С., Кот С.А., Урчукова М.М., Мурин И.В. Инверсионная вольтамперометрия металлов с использованием твердого фторпроводящего электролита. Материалы докладов VI Международного совещания "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" 18-20 июня 2002 г. Черногловка. С. 83.
2. Урчукова М.М., Кот С.А., Тураева М.С., Мурин И.В. Кислородные реакции на границе нестехиометрических фторидов LaF_3 и CeF_3 с химически модифицированными электродами. Материалы докладов VI Международного совещания "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" 18-20 июня 2002 г. Черногловка. С. 84.
3. Тураева М.С., Кот С.А., Урчукова М.М., Мурин И.В. Электрохимическое поведение границы $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Sm}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{V}, \text{Ag}$). Электрохимия. 2003. Т. 39. № 5. С. 633.
4. Урчукова М.М., Кот С.А., Тураева М.С., Мурин И.В. Кислородные реакции на границе нестехиометрических фторидов LaF_3 и CeF_3 с химически модифицированными электродами. Электрохимия. 2003. Т. 39. № 5. С. 639.
5. Turaeva M.S., Urchukova M.M., Murin I.V. The effects of the surface modification of graphite particles by cobalt oxides on the oxygen sensitivity of fluoride-conducting solid electrolyte/modified electrode interface. Proceedings of 12th International Conference on Solid Films and Surfaces June 21–25, 2004, Hamamatsu, Japan. P. 148.

6. Тураева М.С., Кот С.А., Урчукова М.М., Мурин И.В. Влияние материала электрода на восстановление La^{3+} и Ce^{3+} фторпроводящих твердых электролитов. Материалы докладов VII Международного совещания "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" 16-18 июня 2004 г. Черногловка. С. 42.
7. Урчукова М.М., Тураева М.С., Мурин И.В. Чувствительность к кислороду границы фторпроводящий твердый электролит/графитовый электрод, модифицированный оксидами кобальта. Материалы докладов VII Международного совещания "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" 16-18 июня 2004 г. Черногловка. С.89.
8. Тураева М.С., Кот С.А., Урчукова М.М., Мурин И.В. Влияние материала электрода на восстановление La^{3+} и Ce^{3+} фторпроводящих твердых электролитов. Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5, С. 662.
9. Тураева М.С., Пегова И.А., Урчукова М.М., Мурин И.В. Влияние материала электрода на восстановление кислорода в системе $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{2+}$ /электрод. Материалы докладов VIII Международного совещания "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела" 13-16 июня 2006 г. Черногловка. С. 358. Urchukova M.M., Turaeva M.S., Murin I.V. Properties and oxygen sensitivity of modified electrodes based on graphite and cobalt oxides. Book of abstracts of International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials 24 – 29 June, 2006, Rcpino, Russia.

Подписано в печать 14.11.2006.

Формат бумаги 60 × 84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 3876.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр.26

