

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ IN SITU МЕТОДАМИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Ходимчук^{1,2*}, В.А. Ерёмин^{1,2}, М.В. Ананьев^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: annakhodimcuk@gmail.com

Кинетика электродных процессов оказывает существенное влияние на эффективность работы твердооксидных электрохимических устройств. При использовании только метода изотопного обмена кислорода невозможно осуществить прямой учет влияния стадии переноса заряда на кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы в электродных системах O_2 , Pt | $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ (YSZ) и O_2 , $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM)–YSZ | YSZ. Решение этой комплексной задачи возможно только с помощью совместного применения методов изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и электрохимической импедансной спектроскопии. Целью настоящей работы является определение закономерностей влияния электрического потенциала электрода на кинетику взаимодействия электродов O_2 , Pt | YSZ и O_2 , LSM–YSZ | YSZ с газообразным кислородом в условиях наложения разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 1.2$ В) на электроды электрохимической ячейки в диапазоне температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.33–2 кПа.

Для исследований в настоящей работе разработали вакуумную симметричную электрохимическую ячейку с разделенным газовым пространством (рисунок 1), конструкция которой позволяет проводить эксперимент по изотопному обмену кислорода в условиях наложения разности электрических потенциалов [1].

В качестве исследуемых систем были выбраны электрохимические ячейки на основе цирконий-иттриевого электролита в контакте с платиновыми и оксидными электродами. В исследуемых системах важную роль играет трехфазная граница «газ – электрод – электролит», которая является каталитически активной областью для процессов взаимодействия с кислородом газовой фазы.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы со стороны одного из электродов вакуумной электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством изучали методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 600–800 °С и при давлении кислорода 0.33–2 кПа, разность электрических потенциалов между электродами вакуумной электрохимической ячейки варьировалась в интервале $\Delta U = \pm 1.2$ В. В тех же условиях эксперимента по трехэлектродной схеме подключения с помощью потенциостата-гальваностата Versastat 4000 (США)

проводились измерения электрохимического импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 0.05 Гц с амплитудой сигнала 20 мВ.

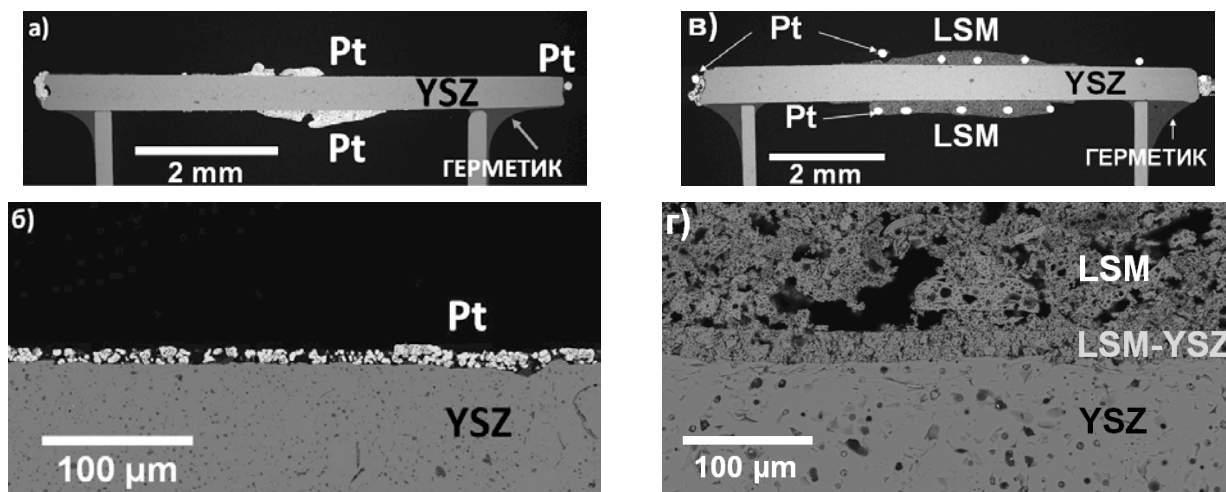


Рисунок 1. Вид симметричных ячеек с разделенным газовым пространством: сечение ячейки а) $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$, в) $O_2, LSM-YSZ | YSZ | LSM-YSZ, O_2$; микроструктура б) платинового электрода, г) композитного электрода ячейки.

При анализе результатов, полученных методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, обнаружено, что механизм обмена кислорода газовой фазы с электродом $O_2, Pt | YSZ$ принципиально отличается в зависимости от знака заряда электрода [2]. На рисунке 2 представлены зависимости скорости межфазного кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода (r_i) от перенапряжения платинового электрода электрохимической ячейки $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$.

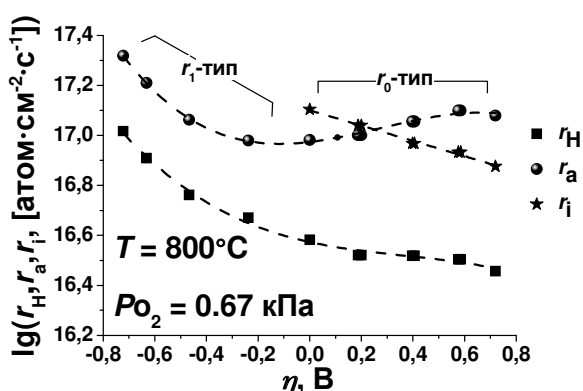


Рисунок 2. Зависимость скорости межфазного кислорода r_H , скорости диссоциативной адсорбции кислорода r_a и скорости инкорпорирования кислорода r_i от перенапряжения электрода электрохимической ячейки

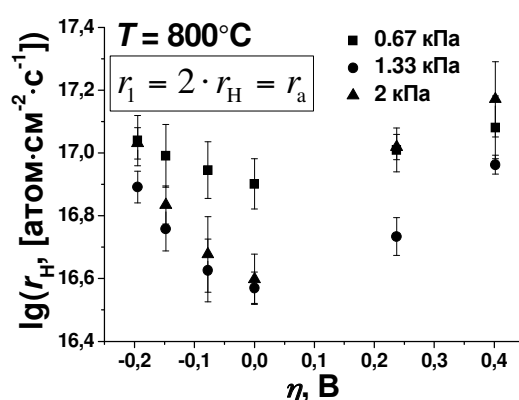


Рисунок 3. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода r_H от перенапряжения электрода электрохимической ячейки $O_2, LSM-YSZ | YSZ | LSM-YSZ, O_2$.

O_2 , Pt | YSZ | Pt, O_2 .

Для платинового электрода электрохимической ячейки O_2 , Pt | YSZ | Pt, O_2 показано, что в области катодной поляризации электрода скоростьопределяющей стадией процесса обмена является адсорбция кислорода по r_1 -типу, включающая в себя две формы кислорода на поверхности электрода с различной энергией связи. Данные, полученные в области анодной поляризации электрода, описываются в рамках двухступенчатой модели, включающей стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. С ростом перенапряжения электрода увеличивается вклад процесса обмена кислорода газовой фазы с поверхностью электролита, и скоростьопределяющей стадией процесса обмена становится стадия инкорпорирования кислорода, соответствующая внедрению кислорода в решетку электролита.

Для композитного электрода O_2 , LSM-YSZ | YSZ показано, что во всем интервале приложенной разности электрических потенциалов скоростьопределяющей стадией процесса обмена кислорода является адсорбция кислорода по r_1 -типу, рисунок 3. Предполагается, что r_1 -тип адсорбции кислорода указывает на лимитирующую стадию диффузии адатомов кислорода на поверхности электрода LSM к зоне трехфазной границы.

По данным электрохимической импедансной спектроскопии было обнаружено, что в случае электрода O_2 , Pt | YSZ наблюдается сложная кинетика восстановления кислорода, в то время как годограф импеданса композитного электрода O_2 , LSM-YSZ | YSZ в координатах Найквиста имеет вид импеданса Геришера, рисунок 4.

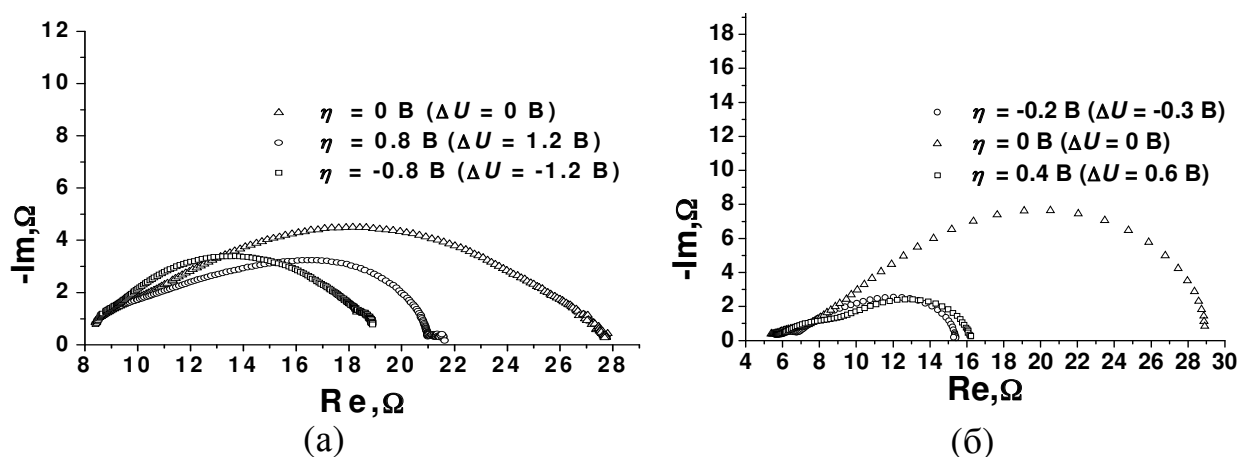


Рисунок 4. Годографы импеданса в координатах Найквиста (а) платинового электрода электрохимической ячейки O_2 , Pt | YSZ | Pt, O_2 ; (б) композитного электрода электрохимической ячейки O_2 , LSM-YSZ | YSZ | LSM-YSZ, O_2 ; $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 0.67\text{ кПа}$.

На рисунке 5 представлены зависимости поляризационной проводимости платинового электрода электрохимической ячейки O_2 , Pt | YSZ | Pt, O_2 и композитного электрода электрохимической ячейки O_2 , LSM-

YSZ | YSZ | LSM–YSZ, O₂ от перенапряжения электрода электрохимической ячейки.

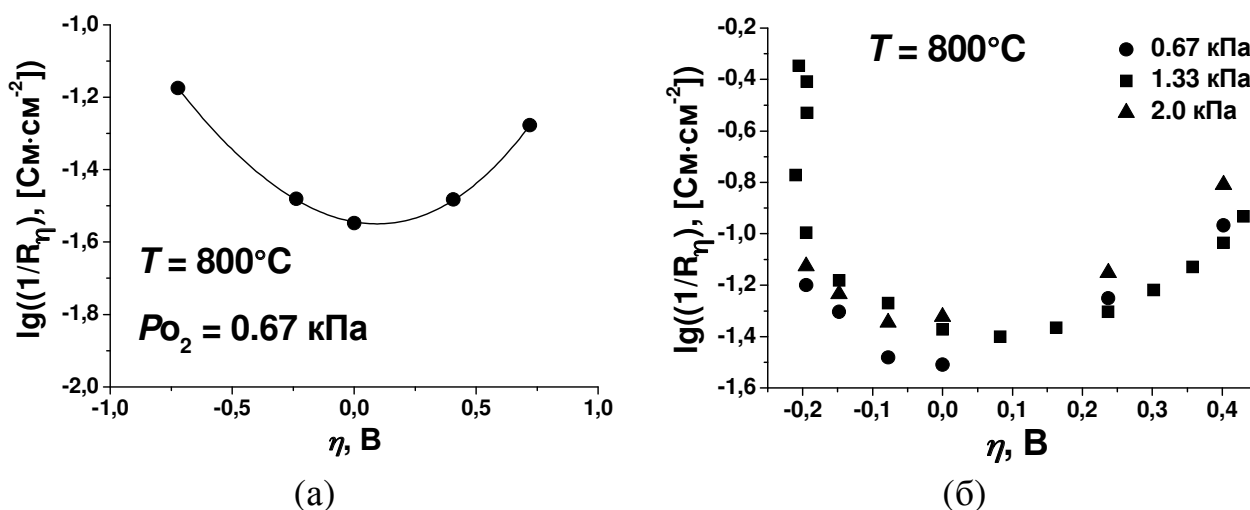


Рисунок 5. Зависимости поляризационной проводимости (а) платинового электрода электрохимической ячейки O₂, Pt | YSZ | Pt, O₂ и (б) композитного электрода электрохимической ячейки O₂, LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ, O₂ от перенапряжения электрода электрохимической ячейки

Видно, что полученные зависимости для платинового и композитного электродов электрохимических ячеек ведут себя одинаково: зависимости поляризационной проводимости проходят через минимум, который находится в точке нуля разности электрических потенциалов. Следует отметить, что зависимости скорости межфазного обмена кислорода и поляризационной проводимости для композитного электрода LSM–YSZ от приложенной разности электрических потенциалов ведут себя симбатно, рисунки 3 и 5,б.

В работе обсуждаются соответствующие модели для описания кинетики изотопного обмена в системах «газообразный кислород – электрохимическая ячейка».

Работа выполнена в рамках реализации проекта № 02.G25.31.0198 при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в соответствии с постановлением Правительства РФ № 218 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Ходимчук А.В., Ананьев М.В., Ерёмин В.А. и др. Заявка на пат. № 2016145140 (Россия). 2017.
2. Ходимчук А.В., Ананьев М.В., Ерёмин В.А. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 940–949.