

ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$

М.Ю. Горшков*, Н.М. Богданович, Е.П. Антонова, Д.И. Бронин
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: gorshkov@ihite.uran.ru

Целью данной работы является поиск оксидных смешанных проводников, перспективных для использования в качестве катодов твердооксидных топливных элементов с твердыми кислородпроводящими электролитами апатитоподобной структуры, для чего проведено изучение химической совместимости ряда электрохимически активных электродных материалов – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, La_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 и $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$ с силикатом лантана $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, а также электрохимической активности катодов из этих материалов.

Как порошки твердого электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, так и компактные образцы из этого материала (плотность относительно кристаллографической 90-93%) изготавливались методом твердофазного синтеза в две стадии с температурой окончательного синтеза (спекания) 1650°C. Порошки электродных материалов получены методом твердофазного синтеза (La_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 , $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$) или таким же методом, но с элементами химических технологий (Pr_2NiO_4 , Nd_2NiO_4 , $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$). Для доведения этих порошков до требуемого уровня дисперсности они дополнительно размалывались в планетарной мельнице до удельной поверхности 1,2-2,6 м²/г. Рентгенофазовый анализ показал однофазность полученных электродных материалов.

Для изучения химической совместимости порошки каждого из вышеуказанных электродных материалов смешивались с порошком твердого электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ в соотношении 1:1 по массе, компактировались для лучшего контакта частиц друг с другом и подвергались термообработкам, характерным для условий формирования электродов: 1100 и 1200°C. После указанных температурных воздействий рентгенофазовый анализ не выявил каких-либо других фаз, кроме исходных материалов.

Для изучения электрохимической активности исследуемых электродных материалов в контакте с электролитом $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ изготавливались симметричные электрохимические ячейки, и в воздушной среде импедансным методом определялась величина поляризационного сопротивления электродов. Электроды представляли собой двухслойные пористые покрытия с функциональным слоем из La_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 , $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$ или композиции 99,5 % (50% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ + 50% SDC) + 0,5% CuO толщиной около 15 мкм. Методические сведения об изготовлении таких электродов приводятся в [1-3]. Слой токового коллектора изготавливался из платины или из композиции 95% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ + 5% $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.50}$). Функциональные слои формировались на электролитной подложке при 1100-1200°C, а коллекторные – при 1000-1050°C. Используемые режимы формирования электродов обеспечили их хорошую адгезию к электролитной подложке и отсутствие напряжений, которые часто

приводят к появлению трещин рассогласования по температурному расширению.

На рисунке 1 представлены результаты определения сопротивления электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, определенного путем экстраполяции высокочастотной части импедансных спектров, для всех исследованных электрохимических ячеек.

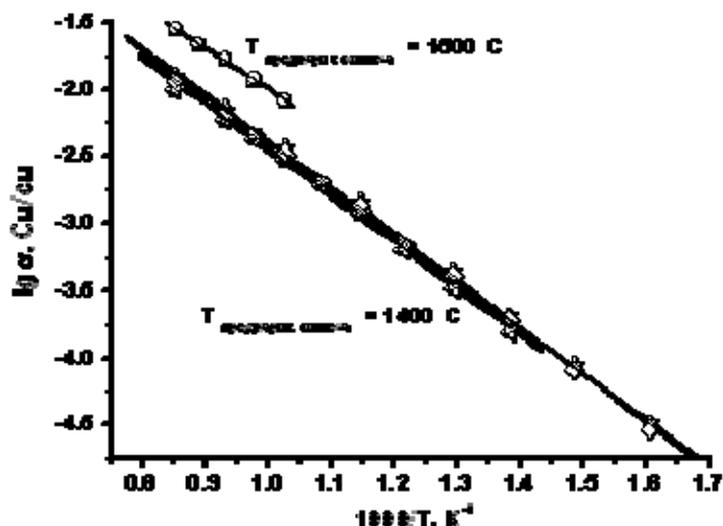


Рисунок 1. Температурные зависимости электропроводности электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, определенные в различных электрохимических ячейках.

Для двух из семи электрохимических ячеек значения электропроводности электролита оказались несколько выше остальных. Это связано с различием в температурах предварительного синтеза образцов электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$. Энергия активации проводимости электролита также несколько отличалась: 58 ± 2 кДж/моль для образцов с более высокой электропроводностью и 66 ± 1 кДж/моль для остальных образцов.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости поляризационного сопротивления изученных электродов (в легенде рисунка указаны материалы функционального слоя и, в скобках, материалы слоя токового коллектора).

Наиболее активными оказались катоды из La_2NiO_4 . Для разных ячеек их поляризационное сопротивление несколько отличалось, но эффективная энергия активации в пределах погрешности одинакова: $107 \dots 109 \pm 2$ кДж/моль. Для сравнения на этом же рисунке приведена температурная зависимость для электрода из этого же материала, но на электролите из $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [4], у которого поляризационное сопротивление несколько ниже, но энергия активации очень близка: 104 ± 2 кДж/моль.

Электроды из Pr_2NiO_4 , $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$ и композитного $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ проявили меньшую электрохимическую активность по сравнению с La_2NiO_4 и более высокую энергию активации: $147 \dots 180$ кДж/моль.

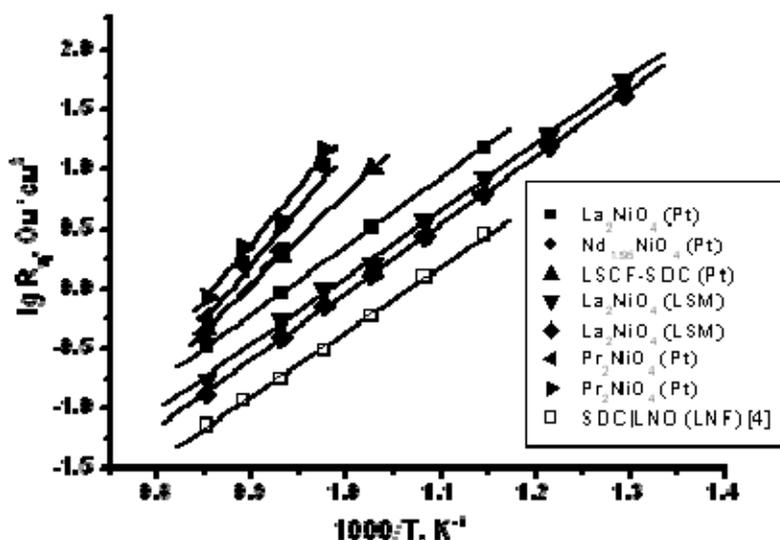


Рисунок 2. Температурные зависимости поляризационного сопротивления оксидных катодов на электролите $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$.

Полученные результаты говорят о перспективности использования смешанных проводников в качестве катодов топливных элементов с твердым электролитом $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, поскольку уже первые эксперименты показали химическую инертность материала электролита и достаточно высокую электрохимическую активность выбранных электродных материалов. Можно ожидать, что активность электродов удастся повысить путем оптимизации их микроструктуры, использования материалов апатитоподобной структуры для изготовления композитных электродов, а также введения в матрицу электродов каталитически активных добавок.

Работа частично выполнена в рамках контракта с Министерством образования и науки РФ (Договор № 14.Z50.31.0001). Аналитическая часть исследований была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Кузин Б.Л., Богданович Н.М., Бронин Д.И., Ярославцев И.Ю., Вдовин Г.К., Котов Ю.А., Багазеев А.В., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Тимошенкова О.Р., Штольц А.К. // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 968-977
2. Богданович Н.М., Бронин Д.И., Вдовин Г.К., Ярославцев И.Ю., Кузин Б.Л. // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 486-494
3. Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A., Bogdanovich N., Bronin D.I. // *Adv. Sci. Techn.* 2014. V. 93. P. 25-30
4. Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 48-53.