

АКТИВАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КОНТАКТЕ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{ZrO}_2 + 10$ мол.% Y_2O_3

А.И. Коврова*, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kovrova@ihte.uran.ru

В настоящее время активно исследуются методы повышения эффективности электродов твердооксидных топливных элементов путем пропитки пористого субстрата термически нестойкими солями соответствующих элементов с последующей термообработкой. В высокотемпературной электрохимии оксидных твердых электролитов пропитка электродов растворами термически нестойких солей церия [1] и празеодима [2] с последующей термообработкой давно используется в качестве метода активации электродов. При этом оксид церия используется как активатор электродов, работающих в восстановительных условиях, а оксид празеодима – как активатор для окислительных условий.

К серьезным недостаткам оксида празеодима как активатора относится его взаимодействие с водяным паром при хранении на воздухе. Оксид Pr_6O_{11} рассматривают и как $4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ – смешанное оксидное соединение празеодима в степенях окисления 4+ и 3+. Чтобы сделать активатор более стойким к воздействию водяного пара и, возможно, к воздействию восстановительной атмосферы, было интересно воспроизвести этот активатор, заменив PrO_2 и Pr_2O_3 в этом соединении другими редкоземельными оксидами со степенями окисления 4+ и 3+, а именно, оксидом церия CeO_2 и оксидом тербия Tb_4O_7 ($2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$). Итоговое соединение будет иметь формулу $2\text{CeO}_2 \cdot 2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$, или $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$.

Ранее [3] мы исследовали характеристики платинового электрода, находящегося в контакте с твердым электролитом $\text{ZrO}_2 + 10$ мол.% Y_2O_3 (YSZ) и активированного малыми количествами оксида празеодима (~ 0.1 мг PrO_x/cm^2) для двух случаев: 1) когда активатор при быстром нагреве в процессе термообработки получается в виде порошка; 2) когда активатор при медленном нагреве образует на электролите YSZ пленку. Эксперимент показал [3], что активатор в случае порошковой формы при его малых количествах слабо влияет на характеристики электрода. В случае же образования пленки при тех же количествах активатора, наблюдалось резкое возрастание поляризационной проводимости электрода на несколько порядков величины. Последующие активации не меняли характеристики электрода.

Было высказано достаточно очевидное объяснение [3], что образование на электролите пленки активатора, обладающей смешанной ионно-электронной проводимостью, приводит к расширению зоны реакции на всю поверхность электролита. Это модель плотного оксидного электрода в виде нанопленки.

Изучение такого типа электродов, безусловно, представляет большой научный и практический интерес.

Цель работы – провести изучение активационных характеристик сложного оксида $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$, в случаях, когда при инкорпорации в пористый электрод Pt/YSZ он образует пленку и сопоставить активационные характеристики электрода, пленок-активаторов PrO_x , TbO_x и CeO_2 с характеристиками сложного оксида $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$.

Платиновые электроды наносили на обе стороны пластинок YSZ (толщиной 0.5 мм и диаметром 8 мм) методом окрашивания и припекали на воздухе при температуре 1100°C (1 ч). Результирующий электрод содержал около 15 мг Pt/см².

Активирование платиновых электродов производили, капельно вводя в них нужное количество спиртового раствора нитратов смеси сложного оксида. Образцы после введения нитратов РЗЭ прокаливали на воздухе при 850°C (1 ч) при медленном нагреве (50°C/час), при котором образуется пленка оксида-активатора. Количество активатора, вводимое в электроды при одной активации, в пересчете на оксид, составляло около 0.1 мг РЗО/см². Детальное описание методики изготовления образцов электролита с Pt-электродами и активации электродов описано в работе [4].

Поляризационные характеристики электродов изучали методом импеданса с использованием импедансметра «PARSTAT 2273» (Чехия) в области частот 0.1 Гц – 1 МГц при амплитуде сигнала 30 мВ. Измерения проводили в окислительной (воздух) и в восстановительной ($\text{N}_2 + 3\% \text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$) атмосферах в интервале температур 700–500°C.

По результатам РФА смешанный оксид $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$, синтезированный из смеси спиртовых растворов солей, высушенных и затем прокаленных при 850°C и 1100°C является фазой с кубической структурой типа флюорита с параметрами 0.5339 ± 0.001 нм после синтеза при 850°C и 0.5334 ± 0.001 нм после прокалики при 1100°C.

Наши измерения показали, что неактивированный платиновый электрод, который мы изучали в [3], имеет очень большое поляризационное сопротивление R_η и на годографе импеданса наблюдается практически только полукруг, отвечающий электродному процессу. Для такого электрода энергия активации поляризационной проводимости $E_\eta = 160 \pm 2$ кДж/моль (1.66 ± 0.02 эВ) и это значение находится в интервале литературных значений энергий активации диффузии кислорода на платине.

В случае, когда оксиды-активаторы $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$, включая PrO_x , TbO_x и CeO_2 , образуют на электролите пленки, наблюдалось одно и то же явление: после первой же активации поляризационная проводимость электрода σ_η достигала максимального для данного активатора значения и при последующих активациях не менялась (рисунок 1). Оставалась неизменной и энергия активации поляризационной проводимости E_η . Это явление неизменности электродных характеристик при нескольких активациях нанопленками

наблюдалось как в атмосфере воздуха, так и в восстановительной атмосфере. Дополнительные стадии электродного процесса мы не наблюдали.

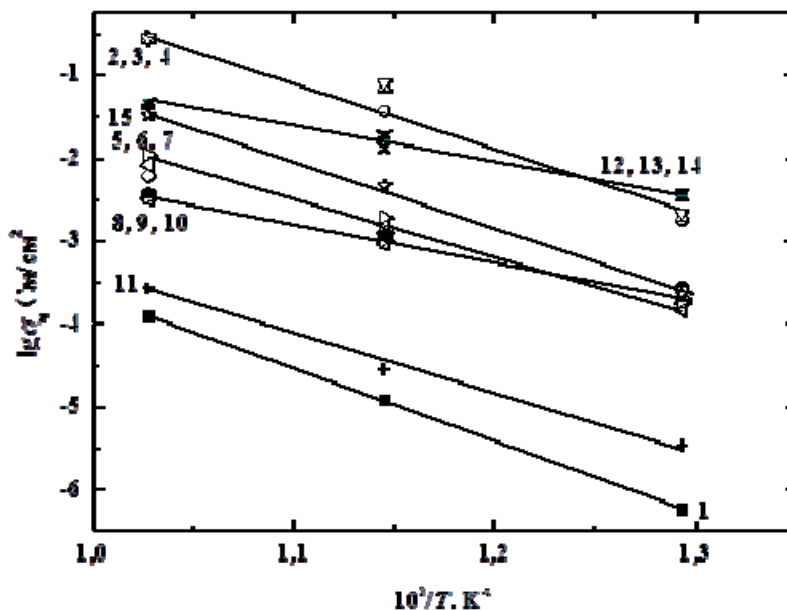


Рисунок 1. Температурные зависимости поляризационной проводимости электродов Pt/YSZ, активированные в режиме, когда образуется пленка оксида-активатора: 1 – без активации; 2, 3, 4 – PrO_x (воздух), соответственно, одна, две и три активации; 5, 6, 7 – TbO_x (воздух), соответственно, одна, две и три активации; 8, 9, 10 – CeO_2 (восстановительная атмосфера), соответственно, одна, две и три активации; 11 – CeO_2 (воздух) одна активация; 12, 13, 14 – $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ (восстановительная атмосфера), соответственно, одна, две и три активации; 15 – $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ (воздух) одна активация.

Эксперимент показал, что характеристики смешанного оксида $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ близки к характеристикам оксида празеодима (таблица 1). Так, энергия активации E_η электрода с пленкой $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в атмосфере воздуха совпадает в пределах погрешности с таковой для оксида празеодима, а электропроводность $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ лишь немного ниже электропроводности оксида празеодима. При этом положительным фактором является более низкая энергия активации электропроводности $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ (0.22 эВ), чем у оксида празеодима (0.60 эВ).

Таблица 1. Сравнительные характеристики оксидов-активаторов Pr_6O_{11} и $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в атмосфере воздуха при 600°C : электропроводности (σ), поляризационные проводимости электродов (σ_η) и энергии активации электропроводности (E_σ) и поляризационной проводимости (E_η)

Активатор	σ_η , См/см^2	E_η , эВ	σ , См/см (600°C)	E_σ , эВ
Pr_6O_{11}	$3.5 \cdot 10^{-2}$	1.57 ± 0.08	0.40 ± 0.02	0.60 ± 0.02
$\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$	$0.5 \cdot 10^{-2}$	1.55 ± 0.09	0.16 ± 0.01	0.22 ± 0.02

В окислительной атмосфере активационные свойства $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ лучше, чем в восстановительной атмосфере, что коррелирует с его более высокой электропроводностью в атмосфере воздуха (0.16 См/см при 600°C), чем в восстановительной атмосфере ($1.1 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при 600°C) (рисунок 2). Активационные свойства пленки $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ лучше, чем у CeO_{2-x} и в восстановительной, и в окислительной атмосфере. В атмосфере воздуха активационные свойства $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ также выше, чем у Tb_4O_7 , но уступают оксиду празеодима (рисунок 1).

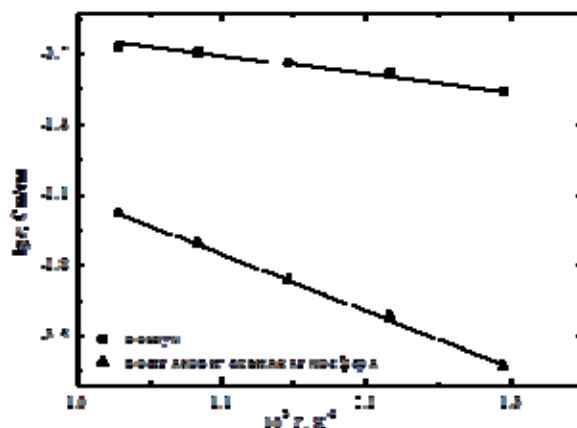


Рисунок 2. Температурные зависимости электропроводности образца $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ на воздухе и в восстановительной атмосфере.

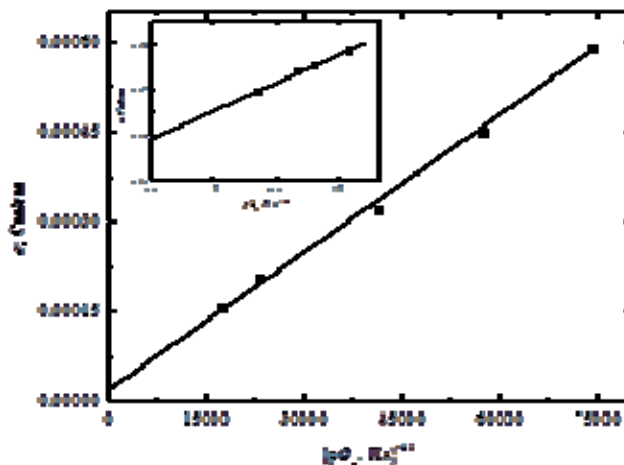


Рисунок 3. Зависимость общей проводимости образца $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ при 600°C в восстановительной атмосфере от $p\text{O}_2^{-1/4}$ (врезка: от $p\text{O}_2^{+1/4}$ в окислительной атмосфере).

Измерения электропроводности $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в зависимости от $p\text{O}_2$ показали, что в окислительных атмосферах этот оксид является преимущественно дырочным проводником, а в восстановительных атмосферах становится преимущественно электронным проводником n -типа. Экстраполяция электропроводности $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в зависимости от $p\text{O}_2^{\pm 1/4}$ на нулевое значение $p\text{O}_2$ показывает, что величины проводимости, отсекаемые на ординате сильно

отличаются для окислительных и восстановительных атмосфер (рисунок 3). Это указывает на сильную зависимость ионной проводимости от pO_2 .

Исследование показало, что $Se_2Tb_4O_{11}$ является универсальным активатором, работающим как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах.

Список литературы

1. Карначев С.В., Перфильев М.В. Пат. 1840850 (Россия). 2013.
2. Bronin D.I., Kuzin B.L., Nafe H., Aldinger F. //Solid State Ionics. 1999. V. 120. P. 13–25.
3. Вишкова А.И., Горелов В.П. //Электрохимия. 2016. Т. 52. с. 549–554.
4. Коврова А.И., Горелов В.П. //Электрохимия. 2017. Т. 53. с. 592–601.