

**ПОВЕДЕНИЕ NiO-YSZ ЭЛЕКТРОДА В КОНТАКТЕ С YSZ
ЭЛЕКТРОЛИТОМ В СМЕСЯХ H₂+H₂O+Ar ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ**

© Д. А. Осинкин, Б. Л. Кузин, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН
Екатеринбург, Россия, OsinkinDA@mail.ru

Ni-керметы в настоящее время являются основным материалом для изготовления анодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), устройств, напрямую преобразующих химическую энергию топлива в электрическую [1]. Ранее в [2] нами была исследована электрохимическая активность никелькерметных электродов, при формировании которых использовали наноразмерный NiO, полученный в институте электрофизики УрО РАН. В настоящей работе продолжены исследования на данных электродах с целью выяснения природы лимитирующих стадий и механизма электродной реакции.

В качестве исходных компонентов для приготовления электродной массы использовали нанопорошок оксида никеля с удельной поверхностью 35 м²/г, полученный методом электрического взрыва никелевой проволоки [3]. В качестве керамической составляющей использовали порошок электролита состава Zr_{0,835}Sc_{0,165}O_{1,918} (SSZ) с удельной поверхностью 9,1 м²/г, который был получен по комбинированной химико-керамической технологии, разработанной совместно УЗХР и ВостИО (г. Екатеринбург). Композицию NiO с электролитным порошком состава 56мас.%NiO+44мас.%SSZ готовили ультразвуковым диспергированием исходных компонентов в этиловом спирте с последующим добавлением поливинилбутирального связующего.

В опытах использовали трехэлектродные электрохимические ячейки. Электроды на основе NiO припекали к электролитным YSZ пластинам на воздухе при температуре 1250°C (2 часа). В качестве электрода сравнения использовали платиновую проволоку, припеченную по торцу электролитной YSZ пластины. Восстановление электродов проводили во влажном водороде при температуре 900°C и одночасовой изотермической выдержке. Измерения выполнены методом электрохимического импеданса на оборудовании фирмы Solartron (FRA-1260 и EI-1287) в газовых средах H₂+H₂O+Ar различного состава в интервале температур 700-900°C.

Результаты измерений поляризационных кривых проанализированы при предположении, что основной вклад в перенапряжение электрода вносит реакция переноса заряда. На рис.1 и 2 представлены зависимости скоростей окисления водорода и электровосстановления воды от потенциала электрода в координатах $\ln(i/(1-\exp(-2F\eta/RT))) - \varphi$ и $\ln(i/(1-\exp(2F\eta/RT))) - \varphi$, соответственно, при различных парциальных давлениях водорода ($P_{H_2O} = 0,03$ атм) и воды ($P_{H_2} = 0,7$ атм). Потенциал электрода приведен относительно воздушного электрода сравнения. Отклонения от линейного поведения экспериментальных данных в указанных координатах в интервале потенциалов $-0,96 \div -1,05$ В, т.е. вблизи потенциала нулевого заряда ($\varphi_{н.з.} = -1,01 \pm 0,02$ В относительно воздушного электрода сравнения при температуре 900°C),

объяснены влиянием двойного слоя на скорости окисления водорода и электровосстановления воды. Скорость реакции переноса заряда зависит от скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя (ϕ, ψ_1). Согласно [4], при малых зарядах электрода (вблизи потенциала нулевого заряда) зависимость ψ_1 от потенциала электрода близка к линейной с коэффициентом пропорциональности меньшим единицы, а по мере роста заряда стремится к насыщению. Поэтому вблизи потенциала нулевого заряда наклон анодной поляризационной кривой должен уменьшаться, а катодной напротив увеличиваться, что и наблюдается в эксперименте.

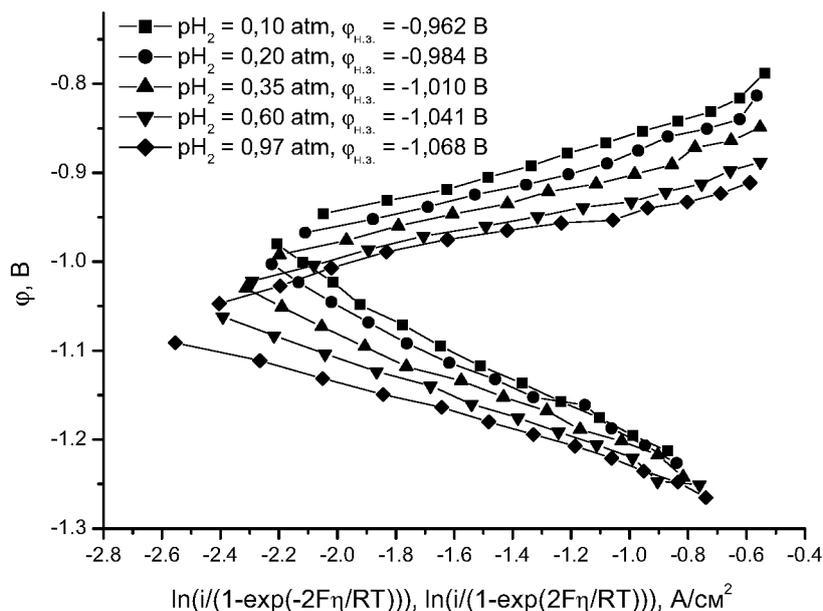


Рис. 1. Зависимости скоростей окисления водорода и электровосстановления воды от потенциала электрода при различных парциальных давлениях водорода ($P_{H_2O} = 0,03 \text{ атм}$) при 900°C

Влияние состава газовой фазы на скорости анодного и катодного процессов при постоянном потенциале электрода было определено при потенциалах, достаточно удаленных от потенциала нулевого заряда ($\phi = -1,15 \text{ В}$ в случае катодного процесса и $\phi = -0,870 (-0,888) \text{ В}$ в случае анодного процесса). Экспериментальные зависимости могут быть описаны степенной функцией.

Для анодного тока она имеет вид:

$$i_a = a P_{H_2}^{0.5} P_{H_2O}^{-0.35} \quad (1)$$

а для катодного тока

$$i_c = b P_{H_2O}^{0.5} P_{H_2}^{-0.25} \quad (2)$$

где a и b – постоянные.

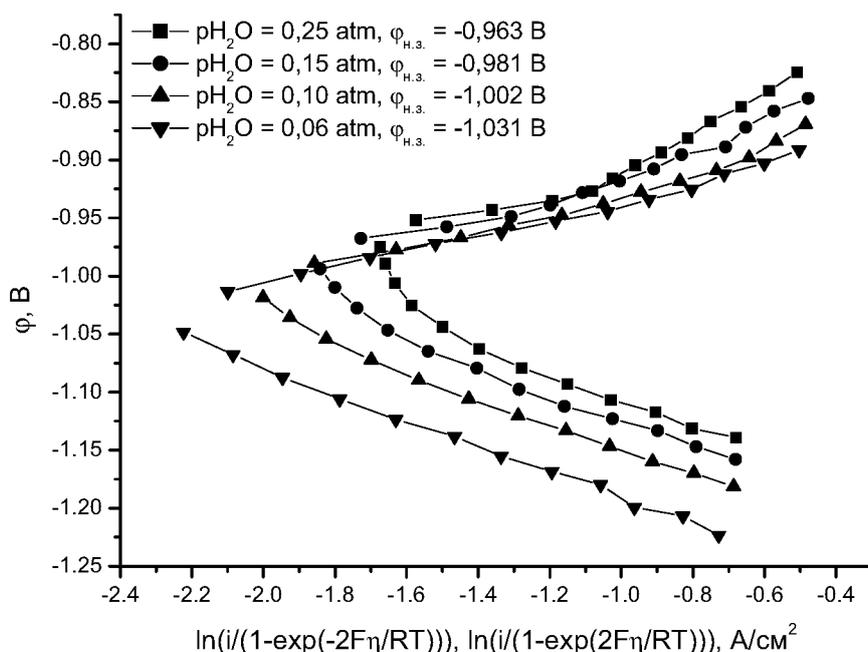


Рис. 2. Зависимости скоростей окисления водорода и электровосстановления воды от потенциала электрода при различных парциальных давлениях воды ($P_{H_2} = 0,7$ атм) при 900°C

Данные зависимости можно объяснить, если предположить, что реакция перехода имеет вид:



и концентрация реакционных центров (площадь реакционной зоны), где возможен перенос заряда, пропорциональна концентрации электронных дефектов в электролите.

Список литературы

1. Fergus J., Hui R., Li X., Wilkinson D. P., Zhang J. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance. 2008. CRC Press. 298 p.
2. Кузин Б.Л., Береснев С.М., Осинкин Д.А., Богданович Н.М., Котов Ю.А., Багазаев А.В. // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 3. С. 291.
3. Котов Ю.А., Багазеев А.В., Бекетов И.В., Мурзакаев А.М., Саматов О.М., Медведев А.И., Москаленко Н.И., Тимошенкова О.Р., Демина Т.М., Штольц А.К. // Ж. тех. физики. 2005. Т. 75, № 10. С. 39.
4. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М. // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов : труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, Свердловск, 1969. В. 13. С. 90.