

541
И 20

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ИВАНОВА Наталья Петровна

УДК 541.135.5

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ

(специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1990

Работа выполнена на кафедре химии и технологии электрохимических производств Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова.

Научный руководитель - кандидат химических наук,
профессор И.М.ЖАРСКИЙ.

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки и техники БССР, доктор химических наук,
профессор Г.И.НОВИКОВ.
доктор химических наук,
профессор Л.А.БАШКИРОВ.

Ведущая организация - институт электрохимии УрО АН СССР,
г.Свердловск.

Защита состоится " 22 " июня 1990 г. в 14 часов на заседании специализированного Совета К 056.01.04 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им. С.М.Кирова (220630 г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им.С.М.Кирова

Автореферат разослан " ___ " _____ 1990 года.

Ученый секретарь
специализированного Совета,
кандидат технических наук,
ст.науч.сотр.



С.А.ГАЙЛЕВИЧ

Актуальность темы. В последние годы интенсивно развивается новое направление в теоретической и прикладной электрохимии – электрохимия твердых электролитов. Особенно широко исследуются высокотемпературные суперионные проводники на основе стабилизированного диоксида циркония, которые уже в настоящее время находят применение в высокотемпературных топливных элементах, в электролизерах для получения кислорода и водорода, в кислородных датчиках, насосах и т.п.

Однако производство подобных электрохимических устройств в значительной мере сдерживается отсутствием дешевых электродных материалов, устойчиво работающих в окислительной атмосфере при высоких температурах. Наиболее надежным катодным и анодным материалом в этих условиях является платина, но большая стоимость и сравнительно высокий расход на единицу рабочей поверхности высокотемпературного устройства ограничивают ее промышленное использование. Другие драгоценные металлы, такие как серебро, золото, палладий и их сплавы, при многих достоинствах (устойчивость в окислительной атмосфере, совместимость с диоксидом циркония, высокая каталитическая активность) обладают и целым рядом недостатков – сравнительно низкой температурой плавления (серебро, золото), высокой летучестью (серебро, палладий) и, кроме того, высокой стоимостью.

В качестве электродных материалов в восстановительных средах возможно применение меди, никеля, кобальта, однако эти материалы используют лишь для конкретных газовых смесей в ограниченном температурном интервале.

В настоящее время синтезированы электропроводящие оксидные композиции на основе соединений металлов переменной валентности и редкоземельных элементов, которые предлагаются для использования в качестве электродных материалов в высокотемпературных преобразователях энергии. Однако сведения об их физико-химических свойствах, каталитической активности в электрохимических процессах весьма отрывочны, отсутствуют систематические исследования как по классам соединений, так и по ряду элементов периодической системы. В связи с этим задача поиска и исследования новых электродных материалов, работающих в окислительной атмосфере при высоких температу-

рах, является актуальной.

Целью данной работы являлось получение и систематическое исследование свойств сложных оксидных композиций по ряду редкоземельных элементов, изучение импеданса поверхности раздела оксидный электрод / твердый электролит и исследование кинетики электродной реакции; изучение химической устойчивости в среде кислорода нетрадиционных электродных материалов – боридов, карбидов, нитридов и силицидов некоторых переходных металлов.

Научная новизна. В данной работе экспериментально установлены температурные границы устойчивости в кислороде мелкодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и силицидов некоторых переходных металлов и изучена кинетика их окисления. Впервые проведено систематическое исследование сложных оксидных композиций общей формулы $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$, $0,2 \leq x \leq 0,8$, по ряду редкоземельных элементов, а также смешанных хромитов–никелатов некоторых редкоземельных элементов, измерена их электропроводность в интервале температур 290–1190 К и определена электрохимическая активность в реакциях электроокисления–электровосстановления кислорода в высокотемпературных ячейках с твердыми электролитами. Показано, что по ряду редкоземельных элементов смешанные кобальтиты–никелаты можно разделить на две группы, различающиеся по электропроводности на три порядка. Обнаружено, что увеличение концентрации кобальта в некоторых сложных оксидах увеличивает их электропроводность и меняет характер проводимости с полупроводникового на металлический.

Впервые двумя независимыми методами – импедансометрией и поляризационными исследованиями – оценена электрохимическая активность оксидных электродов в реакциях электровосстановления и электроокисления кислорода. Показано, что в атмосфере воздуха кинетика электродной реакции на оксидных электродах (смешанных кобальтитах–никелатах и хромитах–никелатах редкоземельных элементов) с твердым электролитом на основе стабилизированного диоксида циркония определяется электрохимической стадией разряда.

Практическая ценность работы. Экспериментальные результаты указывают на возможность использования синтезированных

оксидных композиций редкоземельных элементов в качестве кислородного электрода в высокотемпературных электрохимических устройствах с твердыми электролитами. Способы получения оксидных материалов из нитратов и подобранные условия нанесения их на поверхность твердого электролита отличаются простотой и экономичностью и могут быть реализованы при изготовлении электрохимических ячеек. Полученные результаты по изучению кинетики электродной реакции подтверждают предложенный в литературе механизм расширения трехфазной границы раздела в системах с твердыми электролитами и оксидными электродами. Проведенные ресурсные испытания оксидных электродов (150-200 часов) показали их устойчивость в окислительной атмосфере и стабильность характеристик электрохимических ячеек во времени.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 9 Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Свердловск, 1987 г.), на III Всесоюзной научной конференции по электрохимической энергетике (Москва, 1989 г.), на научно-технических конференциях Белорусского технологического института им. С.М.Кирова (Минск, 1986, 1987 гг.), на III Всесоюзном симпозиуме по твердым электролитам и их аналитическому применению (Минск, 1990 г.). По материалам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе получено 1 авторское свидетельство на изобретение.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 133 наименования, и приложения. Работа изложена на 137 страницах и содержит 43 рисунка и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дан систематический обзор литературы в плане основных требований, предъявляемых к электродным материалам высокотемпературных твердоэлектролитных систем, кратко рассмотрены традиционные электродные материалы из благородных металлов и их свойства, проанализированы работы по синтезу, физико-химическим и электрохимическим свойствам электродов из электропроводящих оксидов. В обзоре литературы обоснована необходимость систематического исследования оксидных электродов по ряду редкоземельных элементов с целью по-

иска и изучения новых электродных материалов.

Методика эксперимента. Объектами исследований в работе являлись следующие предполагаемые электродные материалы – карбиды вольфрама, циркония, титана, нитриды циркония и титана, дисилицид молибдена и борид вольфрама, а также сложные оксидные композиции – смешанные кобальтиты–никелаты, хромиты–никелаты и купраты редкоземельных элементов, полученные термическим разложением смеси азотнокислых солей соответствующих металлов с их последующей высокотемпературной обработкой. Для изучения фазового и химического состава синтезированных материалов проведены рентгенофазовый и химический анализы.

Изучение устойчивости и кинетики окисления карбидов, боридов, нитридов и силицидов переходных металлов в кислороде проводили тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль–манометром. Оценка свойств синтезированных оксидных материалов проведена по измерению электропроводности компактных образцов и по результатам импедансных и поляризационных измерений, выполненных на воздухе.

В качестве твердого электролита использовали стабилизированный диоксид циркония составов $0,9 ZrO_2 - 0,1 Y_2O_3$ и $0,9 ZrO_2 - 0,06 Sc_2O_3 - 0,04 Y_2O_3$, характеризующийся хорошей ионной проводимостью при температурах выше 1073 К.

Измерение электропроводности оксидных электродных материалов в области температур 290–1195 К выполняли либо на постоянном токе четырехзондовым методом в случае, если образцы имели высокий порядок проводимости, либо двухзондовым с помощью моста переменного тока P502I.

Импедансные измерения выполняли на ячейках типа – оксидный электрод / $0,9 ZrO_2 - 0,1 Y_2O_3$ / оксидный электрод – на воздухе в диапазоне частот 20–20000 Гц с помощью моста переменного тока P502I при высоких температурах 1073–1273 К, соответствующих рабочим температурам твердоэлектролитных ячеек и электродному импедансу. Обработку импедансных измерений проводили методом комплексной плоскости. Для построения графической зависимости в координатах реактивное сопротивление – активное сопротивление был выполнен пересчет с параллельного соединения емкости и сопротивления на последовательное.

Поляризационные измерения выполнены на ячейках с исследуемым электродом, противоэлектродом и электродом сравнения

из платины осциллографическим методом с помощью запоминающего осциллографа С8-13 при мгновенном выключении тока потенциостатом ПИ-50-1 с программатором напряжений ПР-8. Для поляризационных измерений готовили таблетки твердого электролита с электродом сравнения в виде капли и электрохимические ячейки, представляющие собой два сваренных последовательно элемента твердого электролита, в которых платиновый электрод сравнения и исследуемый электрод находились на внешней стороне ячейки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование химической устойчивости в среде кислорода мелкодисперсных порошков дисилицида молибдена, карбидов вольфрама, циркония, титана, нитридов циркония и титана, боридов вольфрама с размером частиц 5-10 мкм показало, что температура начала окисления перечисленных соединений лежит в интервале 543-653 К.

Наиболее интенсивно окисляются дисилицид молибдена и карбид вольфрама с порядками реакций 0,5 и 0. Определены энергия активации окисления и энтальпия образования карбида вольфрама, значения которых составили соответственно 50,2 кДж/моль и -33,2±9,2 кДж/моль. Несмотря на хорошую устойчивость на воздухе в компактном виде тугоплавких соединений - карбидов, нитридов, боридов и силицидов переходных металлов - в дисперсном состоянии они начинают окисляться при сравнительно низких температурах и непригодны для электродов, работающих в окислительной среде при высоких температурах.

Термическим разложением смеси азотнокислых солей соответствующих металлов с их последующей высокотемпературной обработкой на воздухе были получены следующие оксидные композиции: $La_{1-x}Co_xO_3$, $La_{2-x}MxO_4$, где $M - Mg, Ca, Sr, Ba$, $0 < x < 1$; $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, $0 < x \leq 1$; $LnCo_xNi_xO_3$, где $Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$, $0,2 \leq x \leq 0,8$; $LnNi_xCr_xO_3$, где $Ln - La, Sm$, $0,2 < x \leq 0,8$; $YCo_0,5Ni_0,5O_3$; $LnCo_0,5Cr_0,5O_3$, $Ln - La, Sm$. Оксидные композиции состава $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$, спеченные при температуре 1470-1520 К, являются однофазными при $x \leq 0,5$ и кристаллизуются, согласно данным литературы, в решетке ромбоэдрически искаженного перовскита. Твердые растворы $LaNi_xCr_{1-x}O_3$

при спекания на воздухе при 1670 К по данным рентгенофазового анализа получают в области значений x от 0 до 0,6. При $x = 0,7$ образцы становятся гетерогенными, появляется новая фаза $LaCrO_3$. Согласно литературным данным, твердые растворы $LaCo_{1-x}Cr_xO_3$ образуются во всем интервале x при температуре синтеза 1423–1473 К. Смешанные кобальтиты–никелаты самария и неодима при выбранных условиях синтеза (1373 К) не являются однофазными, в них наряду с перовскитной фазой $SmCoO_3$, $NdCoO_3$ присутствуют фазы NiO для $SmCo_{0,95}Ni_{0,05}O_3$ и $CoNiO_2$ и Nd_2O_3 для $NdCo_{0,95}Ni_{0,05}O_3$. Рентгенофазовый анализ смешанного кобальтита–никелата церия $CeCo_{0,95}Ni_{0,05}O_3$, полученного при 1373 К, показал наличие двух фаз – CeO_2 и $CoNiO_2$. На рентгенограммах образцов состава $PrCo_{0,95}Ni_{0,05}O_3$, спеченных при 1373 и 1673 К, обнаружена неидентифицированная фаза и небольшое количество $PrCeO_3$. Можно предположить, что неидентифицированной фазой является либо тройное соединение оксидов празеодима, никеля и кобальта, либо соединение оксидов празеодима и никеля. Содержание редкоземельных элементов в синтезированных оксидных композициях, определенное химическим анализом, практически соответствует заданному по стехиометрической формуле $LnCo_{1-x}Ni_xO_3$.

Наиболее высокую электропроводность полупроводникового характера проявили смешанные кобальтиты–никелаты лантана и празеодима, при температурах выше 1070 К для некоторых образцов ($LaCo_{0,92}Ni_{0,08}O_3$, $PrCo_{0,95}Ni_{0,05}O_3$, $LaCo_{0,97}Ni_{0,03}O_3$, $LaCo_{0,95}Ni_{0,05}O_3$, $PrCo_{0,97}Ni_{0,03}O_3$, $PrCo_{0,98}Ni_{0,02}O_3$) наблюдается переход к металлическому характеру проводимости (рис. 1). Максимальную электропроводность при 1178 К имеет материал состава $PrCo_{0,98}Ni_{0,02}O_3$ ($1,11 \cdot 10^5$ См/м), причем электрическая проводимость материала растет с увеличением содержания в нем кобальта. Однако, увеличение содержания кобальта в перовскитной структуре более 0,8 приводит к несоответствию коэффициентов термического расширения синтезированного материала и твердого электролита, что затрудняет его использование в качестве электрода для твердоэлектролитных систем на основе стабилизированного диоксида циркония (при спекании материала с твердым электролитом наблюдалось растрескивание и отслаивание электрода).

Появляющуюся металлическую проводимость у оксидных сое-

динений можно объяснить, используя феноменологический подход Гуденафа. Металлическая проводимость связана с частичным заполнением энергетической зоны, соответствующей состояниям коллективизированных электронов. Поскольку $5p$ -зоны в ионных соединениях полностью заполнены или совершенно свободны, наличие металлической проводимости означает существование частично заполненных d -зон, расположенных в энергетическом промежутке между заполненной валентной и пустой зонами проводимости. d -Электроны соответствующих металлов не локализованы на отдельных атомах, а коллективизированы всеми атомами. Перекрытие d -орбиталей в этом случае возможно либо благодаря прямому контакту между катионами металла, либо через ионы кислорода с образованием сильных ковалентных σ - или π -связей. В идеальном перовските ABO_3 расстояние между катионами, занимающими в данной структуре В-позиции, велики, поэтому можно ожидать взаимодействия катионов через анионы кислорода, для которого имеются благоприятные условия (угол связи катион - анион - катион равен 180°). В этом случае eg -орбитали катионов V^{3+} и p -орбитали аниона кислорода O^{2-} образуют достаточно сильное перекрытие с образованием σ -связи В-О, а t_{2g} -орбитали катиона V^{3+} с p -орбиталями аниона кислорода образуют π -связь В-О. В искаженных перовскитах угол связи В-О-В становится меньше 180° , что приводит к уменьшению интеграла перекрытия d -орбиталей катиона V^{3+} с p -орбиталями аниона O^{2-} .

Оксидные композиции общей формулы $LnCo_{1-x}MxO_3$, где $Ln - Sm, Nd, Eu, Gd$, $0,5 \leq x \leq 0,8$ при рабочих температурах твердого электролита имеют достаточно высокую проводимость полупроводникового характера (рис. I). Оксидные композиции состава $LnCo_{0,5}M_{0,5}O_3$, где $Ln - Ce, Tb, Er, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Y$, проявили низкий порядок проводимости ($1-10^{-3}$ См/м), что затрудняет их использование в качестве электродов для высокотемпературных твердоэлектролитных систем.

Удельное сопротивление оксидных композиций $LaNi_{0,7}Cr_{0,3}O_3$, $LaNi_{0,8}Cr_{0,2}O_3$ во всем исследованном температурном интервале меняется незначительно, достигая при 1178 К порядка $2,5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м (рис. I). Смешанные хромиты-кобальтиты самария

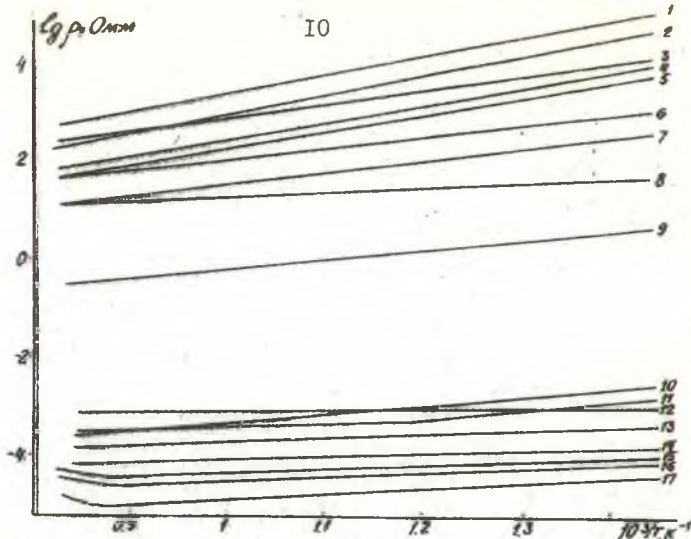


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления оксидных композиций: I - $YbCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 2 - $TmCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 3 - $HoCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 4 - $LuCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 5 - $CeCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 6 - $DyCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 7 - $ErCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 8 - $LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$; 9 - $TbCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 10 - $EuCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; II - $GdCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 12 - $LaMg_{0.5}Cr_{0.5}O_3$; 13 - $NdCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 14 - $SmCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 15 - $PrCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 16 - $LaCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; 17 - $PrCo_{0.5}Ni_{0.2}O_3$

и лантана $LaCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ и $SmCo_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ показали довольно высокое удельное сопротивление (0,5–1 Ом·м при 1178 К). Легированный железом хромит лантана $LaFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ имеет низкую электропроводность, сравнимую с проводимостью $ErCo_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ (рис. 1).

Изучение зависимости удельного сопротивления оксидных композиций $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$, $PrCo_{1-x}Ni_xO_3$ и $NdCo_{1-x}Ni_xO_3$ от состава при 1178 К показало, что с увеличением содержания никобальта удельное сопротивление образцов уменьшается.

Для всех исследуемых оксидных материалов по полученным экспериментальным зависимостям логарифма удельного сопротивления от обратной температуры методом наименьших квадратов были получены уравнения прямых и рассчитаны энергия активации проводимости. Для твердых растворов $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ с возрастанием x (содержания Ni) энергия активации проводи-

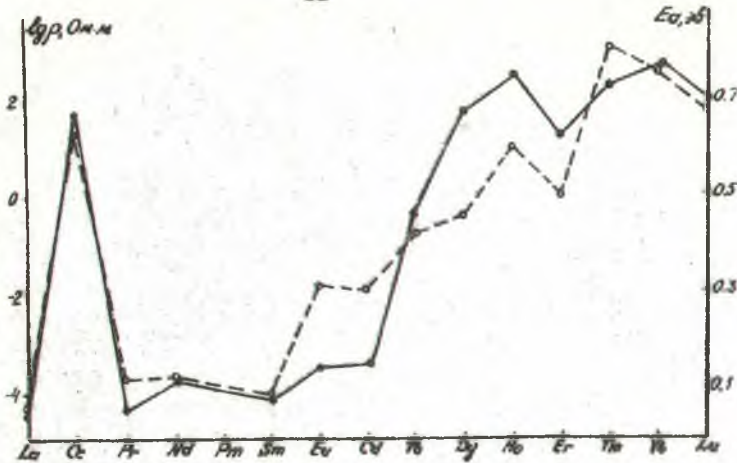


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного сопротивления (*) при 1178 К и энергии активации (-.-) оксидных композиций состава $L_n Co_{0,8} Ni_{0,2} O_3$ от порядкового номера лантаноида.

ности уменьшалась с 0,11 эВ ($x = 0,3$) до 0,03 эВ ($x = 0,8$). Как правило, и для оксидных композиций $Pr Co_{1-x} Ni_x O_3$, $Nd Co_{1-x} Ni_x O_3$, $Sm Co_{1-x} Ni_x O_3$, $Eu Co_{1-x} Ni_x O_3$ с увеличением содержания кобальта энергия активации увеличивается.

Для хромитов-кобальтитов и хромитов-никелатов редкоземельных элементов энергия активации проводимости имеет очень низкие значения.

С возрастанием порядкового номера лантаноида, входящего в состав сложного оксида, энергия активации проводимости и удельное сопротивление оксидных композиций $L_n Co_{0,8} Ni_{0,2} O_3$ где L_n - редкоземельный элемент, имеют тенденцию возрастать (рис. 2). Исключение составляет оксидная композиция $Ce Co_{0,8} Ni_{0,2} O_3$. Из литературы известно, что такая же зависимость наблюдается для энергии активации и проводимости полупроводниковых оксидов редкоземельных элементов.

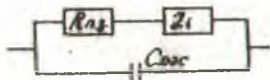
Оксидные композиции $L_n Co_{1-x} Ni_x O_3$, где L_n - редкоземельный элемент, $0,2 < x < 0,8$, можно разделить на две группы, различающиеся по величине удельного сопротивления на три порядка (рис. 2). Видимо, это можно связать с входящим в их сос-

тав лантаноидом. Обычная для лантаноидов степень окисления $3+$ осуществляется за счет двух электронов $6s$ -слоя и одного $5d$ -слоя или электрона $4f$ -слоя. Для церия ($4f^2 5d^0 6s^2$) наиболее вероятна потеря двух f -электронов, которые легко возбуждаются, переходя на $5d$ -подуровень и становясь валентными. Церий, таким образом, может преимущественно проявлять степень окисления $4+$, что и подтверждается рентгенофазовым анализом для оксидной композиции $CeCo_0.95Ni_0.05O_3$. По этой же причине и празеодим ($4f^3 6s^2$) может проявлять степень окисления $4+$, хотя она менее характерна, чем для церия. Европий ($4f^7 6s^2$), имеющий семь f -электронов, может проявлять степень окисления $2+$. Можно предположить, что неспаренные $4f$ -электроны у Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , возбуждаясь и переходя на $5d$ -подуровень, участвуют в процессе переноса заряда, поэтому их соединения проявляют высокую проводимость. Из этой группы выпадает церий, поскольку у него не остается свободных f -электронов, и оксидная композиция $CeCo_0.95Ni_0.05O_3$ имеет высокое удельное сопротивление. Высокое удельное сопротивление наблюдается и для высшего оксида церия CeO_2 ($1,5 \cdot 10^2$ Ом·м при 1073 К), в то время как для высшего оксида празеодима PrO_2 удельное сопротивление равно $0,5$ Ом·м при 1100 К. При дальнейшем увеличении порядкового номера лантаноида происходит спаривание f -электронов и уменьшение радиуса иона редкоземельного элемента. Электроны становятся все более локализованными, тем самым уменьшается величина электропроводности оксидных композиций.

Для проведения электрохимических исследований синтезированной оксидную композицию в виде суспензии в спиртовом растворе канифоли наносили на поверхность твердого электролита путем намазки кистью. Оксидная композиция представляла собой смесь 90% порошка синтезированного электродного материала и 10% порошка необожженного твердого электролита. Экспериментально подобранная температура припекания различных оксидных электродов к твердому электролиту на основе стабилизированного диоксида циркония находилась в интервале $1520-1670$ К, время припекания — $2-3$ часа на воздухе, расход электродного материала составлял $10-15$ мг/см². Использование аллюмофосфатного связующего и жидкого стекла не улучшило процесса припекания оксидного электрода к твердому электро-

литу и привело к увеличению сопротивления электродного слоя.

Проведенные импедансные измерения для оксидных композиций $L_n Co_{1-x} Mx O_3$, где $L_n - La, Pr, Nd, Sm$, $0,2 \leq x \leq 0,8$; $L_n Mx Cr_x O_3$, где $L_n - La, Sm$, $0,2 < x \leq 0,8$, показали, что импеданс в значительной степени определяется видом электродного материала. Годографы импеданса, построенные в координатах реактивное сопротивление - активное сопротивление, не являются полуокружностями с центром на оси активного сопротивления, дуги тоже не совершенны, что можно объяснить вкладом импеданса Варбурга, связанным с некоторыми диффузионными процессами. В этом случае для поверхности раздела электрод/электролит может быть предложена следующая эквивалентная схема:



где $R_{п.з.}$ - сопротивление переносу заряда; Z_i - импеданс диффузионного процесса газообразного кислорода в поры, который соответствует параллельному соединению сопротивления R_d и емкости C_d диффузии при низких частотах, либо импедансу Варбурга при высоких частотах; C_{dl} - емкость двойного слоя. В этом случае электродное сопротивление R_e , определяемое из годографа импеданса по разности между низко- и высокочастотными точками пересечения дуги с осью активного сопротивления, является суммой диффузионного сопротивления R_d и сопротивления переносу заряда $R_{п.з.}$. Следовательно, большее из них и определяет электродное сопротивление. Значения электродного сопротивления для оксидных электродов различных составов и токи обмена, определенные из импедансных измерений при условии, что R_d мало и R_e определяется $R_{п.з.}$, представлены в таблице (см. с. 15).

Для оксидного электрода состава $A Co_{0.5} M_{0.5} O_3$, имеющего наименьшее электродное сопротивление, были проведены импедансные измерения при различных температурах и определены токи обмена. По зависимости логарифма тока обмена от обратной температуры методом наименьших квадратов рассчитана эффективная энергия активации процесса переноса заряда, ко-

торая оказалась равной 177 кДж/моль. Близость энергий активации оксидного электрода $\text{Pr-Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и платины Pt (200 кДж/моль) может указывать на одинаковое поведение этих электродов в воздушной атмосфере в исследуемой области температур.

Поляризационные измерения с $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, $0,2 < x < 0,8$; $\text{Pr-Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{O}_{0.93}\text{O}_3$ электродами хорошо описываются прямыми в координатах перенапряжение $-\lg(1/(1-\exp(-2F\eta/RT)))$ в режиме умеренной катодной и анодной поляризации, что может указывать на замедленное протекание электрохимической стадии с переносом двух электронов (коэффициент линейной корреляции для всех прямых находился в пределах 0,98–0,99). Значения тока обмена для $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ электрода при температуре 1178 К, определенные из анодной и катодной кривых, практически совпадают (199 и 200 А/м², соответственно), для $\text{Pr-Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{LaNi}_{0.7}\text{O}_{0.93}\text{O}_3$ электродов несколько различны, что можно объяснить воздействием тока на активность электрода. По температурной зависимости тока обмена для $\text{LaNi}_{0.7}\text{O}_{0.93}\text{O}_3$ электрода рассчитана энергия активации процесса переноса заряда, значение которой равно 110,6 кДж/моль. Исследованные электрохимические свойства оксидных электродов представлены в таблице (см. с. 15).

Несмотря на относительно высокую энергию активации кобальтита-никелата празеодима $\text{Pr-Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, он имеет более низкие значения перенапряжения по сравнению с хромитом-никелатом лантана $\text{LaNi}_{0.7}\text{O}_{0.93}\text{O}_3$. Высокую электрохимическую активность электродов из кобальтитов-никелатов редкоземельных элементов можно объяснить расширением зоны электродной реакции за счет объема оксидного электрода. Процесс переноса заряда для оксидных электродов с перовскитной структурой может протекать как на трехфазной границе раздела газ / электрод / электролит с различными вариантами ее расширения, так и в объеме электрода в каждом положении, где существует ион переходного металла. Образующиеся ионы кислорода будут сразу переноситься в электролит по поверхности или через объем оксидного электрода по имеющимся кислородным вакансиям. Известно, что перовскитные электроды на основе хромитов редкоземельных элементов не проявляют кислородную проводимость и

проницаемость ионов кислорода через них мала, чем и объясняется более низкая по сравнению с кобальтитами-никелатами активность хромитов-никелатов.

Таблица

Электрохимические свойства изученных электродных материалов

Материал электрода	Импедансные измерения		Поляризационные измерения			
	Электродное сопротивление, Ом·см ² при 1178 К	Ток обмена, $\frac{I_0}{A/M^2}$	Ток обмена		Коэффициент переноса	
			$I_{0\text{кат}}$	$I_{0\text{анод}}$	$L_{\text{кат}}$	$L_{\text{анод}}$
<i>LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O₃</i>	3,18	160	199	200	0,36	0,28
<i>LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃</i>	3,11	157	127 (1133К)		0,35	
<i>LaCo_{0,6}Ni_{0,4}O₃</i>	4,83	105				
<i>PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃</i>	1,52	334	316	271	0,19	0,17
<i>PrCo_{0,8}Ni_{0,2}O₃</i>	1,96	259				
<i>PrCo_{0,2}Ni_{0,8}O₃</i>	2,93	173				
<i>NdCo_{0,8}Ni_{0,2}O₃</i>	12,29	41				
<i>SmCo_{0,8}Ni_{0,2}O₃</i>	3,19	159				
<i>LaNi_{0,7}Cr_{0,3}O₃</i>	6,60	76	179	154	0,29	0,20
<i>LaNi_{0,8}Cr_{0,2}O₃</i>	19,06	27				
<i>SmNi_{0,5}Cr_{0,5}O₃</i>	50,48	10				

Проведенные ресурсные испытания оксидных электродов *LaNi_{0,7}Cr_{0,3}O₃* и *PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃* показали, что при постоянной токовой нагрузке (рабочий режим электрохимических ячеек), катодная и анодная поляризация со временем уменьшается до определенного значения. Последующая длительная выдержка без тока восстанавливала прежние свойства обработанных током электродов. *LaNi_{0,7}Cr_{0,3}O₃* электрод хорошо выдерживает термические циклы, *PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃* электрод при рабочей плотности тока 0,5 А/см² после пятикратного нагрева—охлаждения начал частично растрескиваться и отслаиваться. Взаимодействия электродных материалов с твердым электролитом на основе стабилизированного диоксида циркония при рабочих температурах 1198–1217 К не наблюдалось.

Токи обмена *LaCo_{0,7}Ni_{0,3}O₃*, *LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃*, *PrCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃* электродов, определенные импедансным и поляризационным методами, отличаются не более, чем на 11%, что может служить при-

терием достоверности полученных данных и указывать на лимитирующую стадию электрохимического разряда. Исключение составил $La_{0.97}Mg_{0.03}O_2$ электрод. Вероятно, под действием электрического тока активность электрода резко возрастает.

Исследования, проведенные с оксидными электродами общей формулы $La_{1-x}MxCuO_2$, где $M - Mg, Ca, Sr, Ba$, $0 < x < 1$, показали, что эти материалы не удовлетворяют химическим требованиям, предъявляемым к электродным материалам. После припекания к твердому электролиту на основе стабилизированного диоксида циркония наблюдалось химическое взаимодействие электрода с электролитом, диффузия меди в объем электролита. Легированные стронцием никелаты лантана $La_{1-x}Sr_xNiO_2$, $0 < x < 1$, не удовлетворяют механическим требованиям. В процессе работы $La_{0.5}NiO_2$ электрода нарушалась механическая целостность электрода, ухудшалось его сцепление с твердым электролитом.

Полученные результаты по оксидным электродным материалам на основе смешанных кобальтитов-никелатов редкоземельных элементов показали возможность их использования в качестве кислородных электродов для высокотемпературных твердоэлектролитных систем. Изученные оксидные композиции общей формулы $LnCo_{1-x}Ni_xO_2$, где $Ln - La, Pr, Nd, Sm$, $0,2 < x < 0,8$, проявляют высокий порядок проводимости ($10^4 - 10^5$ См/м при 1178 К), стабильны в окислительной среде вплоть до температур 1570-1670 К, имеют близкий с использованным твердым электролитом коэффициент термического расширения, химически инертны в контакте с твердым электролитом на основе стабилизированного диоксида циркония, обладают относительно невысокой поляризацией при рабочих плотностях тока. По своей каталитической активности никелаты и кобальтиты и смешанные никелаты-кобальтиты редкоземельных элементов сравнимы с известными платиновыми и палладиевыми катализаторами.

Среди хроматов редкоземельных элементов наиболее приемлемым электродным материалом является оксидная композиция $LaMxCr_{1-x}O_2$, $0 < x < 0,8$, которая химически устойчива со стабилизированным диоксидом циркония и обладает хорошей электропроводностью ($4 \cdot 10^3$ См/м для $La_{0.97}Cr_{0.03}O_2$ при 1178 К).

По электрохимическим свойствам (электродному сопротив-

лению, энергии активации процесса переноса заряда, поляризации) предлагаемые оксидные электродные материалы близки к электродам из благородных металлов и не уступают изученным оксидным композициям. Оксидные электроды по некоторым параметрам превосходят традиционные из благородных металлов, которые при длительной работе при высоких температурах подвержены спеканию, испарению и росту гранул. Кроме того, они намного дешевле платины, серебра и палладия, что дает возможность рекомендовать их в качестве кислородного электрода в высокотемпературных электрохимических устройствах с твердыми электролитами.

ВЫВОДЫ

1. Тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нульманометром изучена кинетика окисления мелкодисперсных (5–10 мкм) порошков дисилицида молибдена, карбидов вольфрама, циркония и титана, нитридов циркония и титана, боридов вольфрама. Определены порядки реакций окисления этих веществ, найдены значения энергии активации процесса окисления и энтальпии образования карбида вольфрама. Установлено, что данные химические соединения начинают интенсивно окисляться при сравнительно низких температурах (543–653 К), что не позволяет применять их в качестве электродных материалов в высокотемпературных электрохимических устройствах.

2. Термическим разложением смеси азотнокислых солей соответствующих металлов с их последующей высокотемпературной обработкой на воздухе получены следующие оксидные композиции: $La_{2-x}MxCuO_4$, $M - Mg, Ca, Sr, Ba$, $0 < x < 1$;
 $La_{2-x}SrxNiO_4$, $0 < x < 1$; $LnCo_{1-x}NixO_3$, где Ln – редкоземельные элементы, $0,2 \leq x \leq 0,8$; $LnNixCr_{1-x}O_3$ и $LnCo_xCr_{1-x}O_3$, где $Ln - La, Sm$, $0 < x \leq 0,8$; $LaFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$.

Соединения $LnCo_{1-x}NixO_3$, где $Ln - Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$, $0,2 < x < 0,8$;
 $SmNixCr_{1-x}O_3$ и $LnCo_xCr_{1-x}O_3$, где $Ln - La, Sm$, $0,2 < x < 0,8$, – синтезированы впервые. Методами химического и рентгенофазового анализа подтверждены химический и фазовый составы полученных сложных оксидов.

3. В интервале температур 290–1200 К четырех- и двухзондовыми методами измерена электропроводность синтезированных

оксидных композиций, рассчитаны уравнения температурной зависимости проводимости и ее энергия активации. Установлено, что по ряду соединений общей формулы $LnCo_{1-x}Ni_xO_3$, где Ln - редкоземельный элемент, проводимость цериевой группы редкоземельных элементов на несколько порядков превышает проводимость иттриевой группы. Исключение составляет хромит-никелат церия, что связано, по-видимому, с особенностями валентного состояния этого элемента.

4. Отработана методика нанесения и определены условия припекания оксидных электродов к твердому электролиту на основе стабилизированного диоксида циркония. Установлено, что использование атомфосфатного связующего и жидкого стекла не улучшает процесс припекания и приводит к увеличению сопротивления электродного слоя. Рекомендуемая температура припекания оксидных электродов к твердому электролиту с использованием спиртового раствора канифоли в качестве связующего находится в пределах 1520-1670 К, время припекания - 2-3 часа, расход электродного материала - 10-15 мг/см².

5. Путем проведения импедансных и поляризационных измерений, ресурсных испытаний оценена электрохимическая активность синтезированных оксидных композиций. Установлено, что в качестве электродных материалов не могут быть использованы купраты редкоземельных элементов из-за взаимодействия с материалом твердого электролита, а легированный стронцием никелат лантана не удовлетворяет механическим требованиям. Показано, что для $PrCo_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ и $LaNi_{0.7}Co_{0.3}O_3$ электродов катодная и анодная поляризация со временем уменьшается, после 200 часов работы при температуре 1200 К взаимодействия материала электрода с электролитом не наблюдается. Сделан вывод о том, что кинетика электродной реакции изученных оксидных электродов в атмосфере воздуха определяется электрохимической стадией.

6. Смешанные кобальтиты-никелаты $LnCo_{1-x}Ni_xO_3$, где Ln - редкоземельные элементы цериевой группы, за исключением церия, и хромиты-никелаты $LaNi_xCr_{1-x}O_3$, $0,2 < x < 0,8$, имеющие высокую электропроводность и химическую устойчивость со стабилизированным диоксидом циркония, могут быть рекомендованы для электродов высокотемпературных твердоэлектролитных сис-

тем как дешевые материалы. По сравнению с платиновой чернью, используемой для приготовления электрода, стоимость 5500 руб/кг , Pr-CoOs-NiOsO_3 в 45, $\text{La-NiO}_2\text{-CrOsO}_3$ в IIО, а La-CoOs-NiOsO_3 в II2 раз дешевле. Предлагаемые оксидные материалы имеют хорошую электрохимическую активность в реакциях электровосстановления-электроокисления кислорода.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Ранжева Т.А., Иванова Н.П. Исследование различных методов получения композиционных окисных систем заданного состава // Химия и химическая технология.-Мн., 1981.-№ 16.-С. III-III2.

2. Иванова Н.П., Сонин В.И., Жарский И.М. Окисление кислородом мелкодисперсных порошков дисилицида молибдена, карбида и борида вольфрама // Химия и химическая технология.-Мн.: Университетское, 1987.-Вып. I.-С. 37-42.

3. Иванова Н.П., Сонин В.И., Жарский И.М. Окисление мелкодисперсных порошков карбидов и нитридов титана и циркония // Вестн АН БССР. Сер. хим. н.-1988.-№ 4.-С. 3-5.

4. Иванова Н.П., Кожух А.В., Сонин В.И., Жарский И.М. Оксидные композиции состава La-CoOs-NiOsO_3 (La-La, Pr) как электроды высокотемпературных твердоэлектродитных систем // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физич. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов.-Свердловск, 1987.-Т.3, 4.2.-С.134-135.

5. Иванова Н.П., Кожух А.В., Сонин В.И., Жарский И.М., Нахомов В.П. Исследование электрохимических свойств La-CoOs-NiOsO_3 электродов на твердом оксидном электролите // Электрохимия.-1988.-Т.24, № 2.-С.234-236.

6. Иванова Н.П., Кожух А.В., Сонин В.И., Жарский И.М. Электрофизические и электрохимические свойства композиционных материалов на основе оксидов некоторых лантаноидов, кобальта и никеля // Деп. в ВИНТИ 17.II.87. № 8080-В87.

7. А.с. I4I3096 СССР. МКИ С04 В35/50. Электропроводный материал/ Иванова Н.П., Кожух А.В., Сонин В.И., Жарский И.М., Нахомов В.П.-Опубл. 1988. Бюл. № 28.

8. Иванова Н.П., Сонин В.И., Жарский И.М. Оксидные электродные материалы на основе хромитов редкоземельных элементов

для высокотемпературных твердоэлектролитных систем // Электрохимия.-1990.-Т.26, №1.-С.105-107.

9. Иванова Н.П., Кожух А.В., Сонин В.И., Жарокий И.М. Оксидные электродные материалы для высокотемпературного электролиза воды // Электрохимическая энергетика: Тез. докл. III Всесоюз. конф. М., 1989.-С.216.

10. Иванова Н.П., Сонин В.И., Жарский И.М. Оксидные электроды для ВТЭ систем // Твердые электролиты и их аналитическое применение: Тез. докл. III Всесоюз. симпозиум. Мн.: Университетское, 1990.-С.48.

Иванова Наталья Петровна

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ

Подписано в печать 05.05.90. АТ 02618. Формат 60x84¹/₁₆.

Печать офсетная. Усл.печ.л.1,2. Усл.кр.-отт.1,2. Уч.изд.л.1,1.

Тираж 100 экз. Заказ 250. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический
институт им.С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13.