

*На правах рукописи*



**АНТОНОВА ЕКАТЕРИНА ПАВЛОВНА**

**ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ  
ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ  
ЭЛЕКТРОЛИТАМИ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

Специальность 02.00.05 — Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург — 2015

Работа выполнена в лаборатории твердооксидных топливных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Научный руководитель: **Бронин Дмитрий Игоревич**,  
доктор химических наук,  
заведующий лабораторией твердооксидных  
топливных элементов ФГБУН Института  
высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты: **Красненко Татьяна Илларионовна**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН  
ведущий научный сотрудник

**Калинина Елена Григорьевна**  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН  
научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики твердого тела РАН  
г. Черногловка

Защита состоится «17» июня 2015 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: n.p.kulik@ihite.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92. С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу [http://www.ihite.uran.ru/?page\\_id=5095](http://www.ihite.uran.ru/?page_id=5095).

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Твердые оксиды, в которых при повышенных температурах способна растворяться вода с образованием протонных носителей тока, являются ионными или ионно-электронными проводниками и относятся к классу высокотемпературных протонных проводников. Одним из важнейших применений этих материалов может являться их использование в электрохимических устройствах различного назначения, в частности в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), электролизерах и сенсорах.

По сравнению с кислородионными проводниками использование протонных электролитов в ТОТЭ привлекательно из-за пониженных рабочих температур и возможности устранить разбавление топлива парами воды.

Наиболее известные высокотемпературные протонные проводники имеют структуру перовскита. Из них лучше всего изучены соединения на основе цератов стронция и бария. В последнее время большой интерес проявляется к допированным цирконатам щелочноземельных металлов, а также к допированному скандату лантана. В отличие от цератов они имеют лучшие механические свойства и большую химическую стабильность в атмосферах, содержащих оксиды углерода.

Если транспортные свойства высокотемпературных протонных проводников в той или иной мере изучены, то о кинетике электродных процессов имеются лишь отдельные сведения.

Исследование перспективных протонпроводящих материалов является актуальной фундаментальной задачей твердотельной электрохимии и может иметь практическое значение при создании электрохимических устройств различного назначения.

**Целью данной работы** явилось установление закономерностей влияния температуры и состава газовой фазы на транспортные характеристики и кинетику электродных реакций в системах с протонпроводящими электролитами со структурой перовскита.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

- изучение влияния температуры и состава газовой фазы на электропроводность протонпроводящих твердых электролитов на основе  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{LaScO}_3$  по объему и границам зерен, а на примере  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  – на ионную и дырочную составляющие объемной и зернограничной проводимости;
- изучение изотопного H/D эффекта в электропереносе по объему и границам зерен  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ;
- исследование кинетики электродных процессов в системе  $\text{PtLa}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в восстановительной и окислительной газовых средах.

#### **Научная новизна:**

Впервые получены следующие результаты:

1. Изучены электропроводность объема и границ зерен  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с разделением на ионную и дырочную составляющие в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и изотопного состава воды в газовой фазе.

2. Для  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.03, 0.08$ ) проведено разделение общей электропроводности на объемную и граничнозеренную составляющие в воздушной атмосфере, содержащей пары воды.

3. На примере  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  экспериментально подтверждено наличие изотопного H/D эффекта в дырочной проводимости, предсказанного теоретически В.И. Цидильковским в 2003 г.

4. Установлено, что в восстановительных условиях электропроводность  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  зависит не только от содержания воды в газовой фазе, но и от концентрации водорода.

5. Установлены закономерности изменения поляризационного сопротивления Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в смесях  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ , а также в окислительных средах в зависимости от температуры и концентраций компонентов газовой фазы.

6. На примере электродной системы  $\text{Pt|La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  показано, что в окислительных атмосферах при определении поляризационного сопротивления электродов необходимо вносить коррекцию на шунтирующее влияние сопротивления транспорта дырок в электролите и предложен способ такой коррекции.

7. Предложены возможные механизмы протекания кислородной реакции на границе раздела  $\text{Pt|La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  и их лимитирующая стадия.

### **Достоверность полученных результатов**

Все экспериментальные данные получены с использованием комплекса аттестованных приборов и апробированных методик. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается их воспроизводимостью, а также непротиворечивостью всего комплекса полученных данных.

### **Теоретическая значимость**

Работа вносит вклад в развитие представлений о механизмах переноса в протонпроводящих оксидах со структурой перовскита и протекания электродных процессов в системах с высокотемпературными протонпроводящими электролитами.

### **Практическая значимость**

Найденные значения объемной проводимости исследованных оксидов, могут служить ориентиром, к которому следует стремиться при синтезе высокопроводящих протонных проводников.

Обнаруженный изотопный эффект в проводимости  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  может быть использован при создании сенсоров для определения изотопов водорода.

Предложенный способ расчета поляризационной проводимости, учитывающий шунтирующее влияние дырочной проводимости, может быть применен при изучении электродных процессов в системах с электролитами, обладающими некоторой долей дырочной (электронной) проводимости.

## Методы исследований

При решении поставленных в работе задач были использованы следующие экспериментальные методы: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, импедансная спектроскопия.

### На защиту выносятся:

1. Температурные зависимости общей электропроводности, электропроводности по объему и границам зерен керамики для оксидов  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.03-0.08$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.01-0.1$ ).

2. Температурные и концентрационные зависимости дырочной проводимости в объемной и зернограничной составляющих полной электропроводности  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

3. Температурные зависимости ионной проводимости в объемной и зернограничной составляющих полной электропроводности  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

4. Изотопный эффект в электропроводности  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ .

5. Зависимости электропроводности  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в газовых смесях  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$  от содержания воды и водорода в газовой фазе.

6. Концентрационные зависимости поляризационного сопротивления Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в газовых смесях  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ .

7. Способ учета дырочной проводимости в электролите для электродной системы  $\text{Pt}/\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  для корректного определения поляризационного сопротивления.

8. Зависимости поляризационного сопротивления электродной системы  $\text{Pt}/\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в окислительных средах от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

9. Механизмы протекания кислородной реакции в системе  $\text{Pt}/\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ .

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы отражено в **3** статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и **8** тезисах докладов, семинаров и симпозиумов российских и международных конференций.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на Международном симпозиуме по водородной энергетике, г. Москва, 2009 г; 10-ом международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г. Черноголовка, 2010 г; 6-ой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетике», г. Санкт-Петербург, 2010г; VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетике», г. Саратов, 2011г; 10-ом международном симпозиуме «Системы с быстрым ионным транспортом», г. Черноголовка, 2012 г; Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка, 2013 г; 10-ой Международной Конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетике», г. Черноголовка, 2014 г; 12-ом международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г. Черноголовка, 2014 г.

**Личный вклад автора** заключается в обзоре литературных данных, подготовке образцов для экспериментов, проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных. Постановка задач, обсуждение и обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем заведующим лабораторией, доктором химических наук Брониным Д.И. Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП «Состав вещества»: рентгенограммы образцов получены старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Плаксиным С.В. и старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Антоновым Б.Д.; микрофотографии получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) аспирантом Фарленковым А.С. Синтез исследуемых образцов осуществлялся сотрудниками лабораторий электрохимических материалов и физико-химических методов анализа ИВТЭ УрО РАН (в настоящее время лаборатория электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Материал работы изложен

на 132 страницах, включая 60 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 173 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования протонных твердых электролитов в связи с современными направлениями развития твердооксидных топливных элементов, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** обобщены и систематизированы имеющиеся в литературе представления о природе и механизмах протонной проводимости в твердых оксидах со структурой перовскита, а также о влиянии различных факторов на их электрические характеристики. Изложены литературные данные о структуре и транспортных свойствах твердых электролитов на основе  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{LaScO}_3$ , обобщены результаты проведенных ранее исследований электродных процессов в системах с твердыми оксидными электролитами.

Во **второй главе** описаны методики синтеза и аттестации образцов; приведено описание методов их исследования.

Определение фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V (RIGAKU, Япония) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Аттестация микроструктуры исследуемых материалов проводилась методом РЭМ на приборе MIRA 3LMU (TESCAN, Чехия). Электропроводность образцов и поляризационное сопротивление электродов измерялась методом импедансной спектроскопии с помощью двух измерительных комплексов: электрохимического комплекса IM6 (Zahner Elektrik) и измерительного комплекса, состоящего из анализатора частотного отклика FRA-1260 и электрохимического интерфейса EI-1287 (Solartron Instruments Inc.).

**Третья глава** состоит из четырех разделов.



В разделе 3.1 приведены результаты по исследованию влияния температуры и состава газовой фазы на электропроводность протонпроводящих электролитов на основе  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{LaScO}_3$ .

Получены температурные зависимости полной электропроводности исследованных материалов от температуры в атмосфере увлажненного воздуха (рисунок 1). Установлено, что наибольшей электропроводностью обладают образцы керамики на основе  $(\text{La,Sr})\text{ScO}_3$  при замещении стронцием 5 и 10 ат.% лантана. Диапазон, в котором лежат значения эффективной энергии активации проводимости, очень широк, и составляет 61-112 кДж/моль.

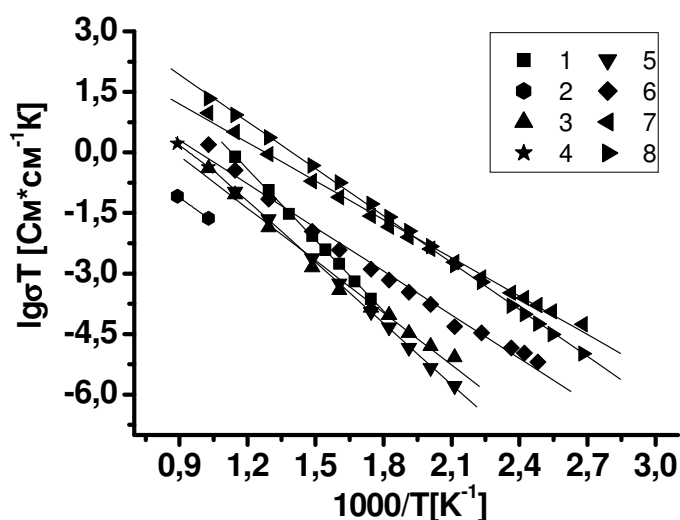


Рисунок 1 - Температурные зависимости суммарной электропроводности исследуемых образцов в воздушной атмосфере, содержащей 2,5-3%  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 1 –  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  
 2-5 –  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0; 0.03; 0.05; 0.08$ , соответственно),  
 6-8 –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.01; 0.05; 0.10$ , соответственно)

Для определения природы проводимости проведены эксперименты по исследованию зависимости электропроводности образцов от парциального давления кислорода в газовой фазе. Обнаружено, что у всех допированных образцов в газовых средах, содержащих свободный кислород ( $10^{-5} < p_{\text{O}_2} < 0.21$  атм), с уменьшением парциального давления кислорода электропроводность образцов уменьшается, а в области низких парциальных давлений кислорода ( $p_{\text{O}_2} < 10^{-15}$  атм) – не зависит от  $p_{\text{O}_2}$  во всем изученном диапазоне температур (рисунок 2). Такое поведение указывает на проявление дырочной проводимости в окислительных условиях и на преимущественно ионный

транспорт в восстановительных. Полученные зависимости хорошо описываются выражением (1):

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_i + \sigma_p^{\circ} \cdot pO_2^{1/4} \quad (1)$$

где  $\sigma_{\Sigma}$  - общая электропроводность,  $\sigma_i$  - ионная проводимость,  $\sigma_p$  - дырочная проводимость,  $\sigma_p^{\circ}$  - значение дырочной проводимости при  $pO_2 = 1$  атм.

В случае недопированного  $CaZrO_{3-\delta}$  зависимость электропроводности образца от  $pO_2$  как в окислительных, так и в восстановительных средах может говорить о проявлении электронной проводимости в восстановительных условиях и дырочной в окислительных (рисунок 3).

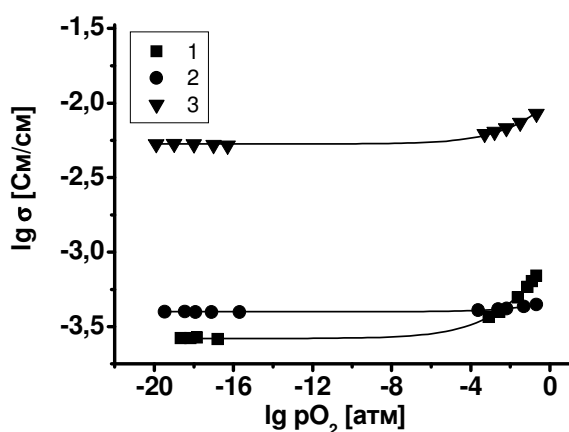


Рисунок 2 - Зависимости электропроводности исследуемых образцов от  $pO_2$  в атмосфере, содержащей 2,5-3%  $H_2O$ :  
 1 –  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , 600°C;  
 2 –  $CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$ , 700°C;  
 3 –  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ , 600°C

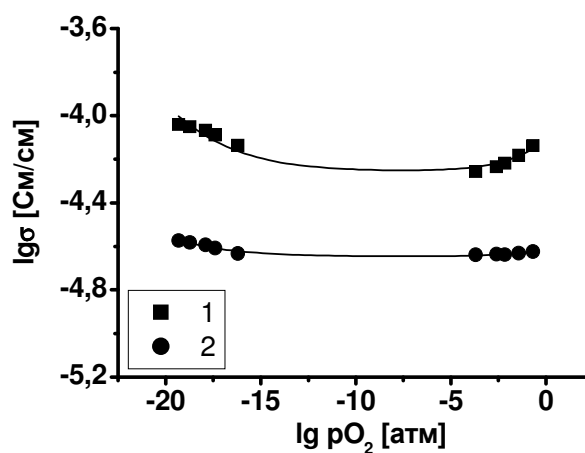


Рисунок 3 - Зависимости электропроводности  $CaZrO_{3-\delta}$  от  $pO_2$  в атмосфере, содержащей 2,5-3%  $H_2O$ :  
 1 – 850°C, 2 – 700°C

Подробное изучение электропроводности  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  в водородсодержащих средах показало, что она растет с увеличением содержания в газовой фазе как воды, так и водорода (рисунки 4, 5), в соответствии с выражением

$$\sigma \sim pH_2^n pH_2O^m \quad (2)$$

где  $n$  и  $m$  возрастают с ростом температуры от 0.007 до 0.034 и от 0.009 до 0.18, соответственно.

Кроме того, формально можно записать, что

$$\sigma \sim pO_2^k \quad (3)$$

где  $k$  определяется из тангенса угла наклона зависимостей электропроводности в координатах  $\lg \sigma - \lg pO_2$  (рисунки 6, 7).

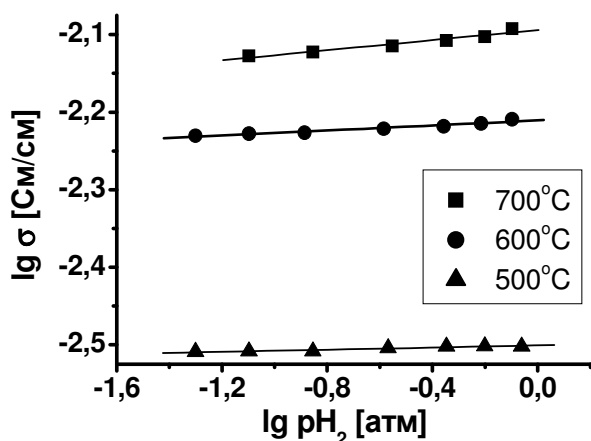


Рисунок 4 - Зависимость электропроводности  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  от  $p_{H_2}$  при постоянном содержании воды в газовой фазе ( $p_{H_2O} = 0.05$  атм)

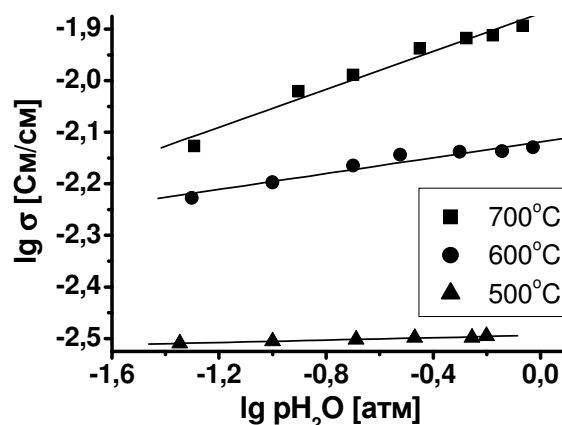


Рисунок 5 - Зависимость электропроводности  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  от  $p_{H_2O}$  при постоянном содержании водорода в газовой фазе ( $p_{H_2} = 0.08$  атм)

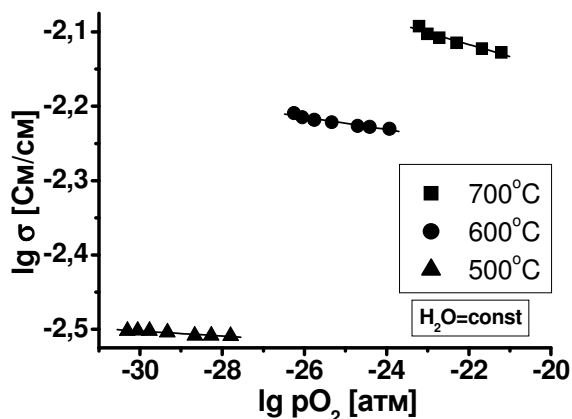


Рисунок 6 - Зависимость электропроводности  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  от  $p_{O_2}$  при постоянном содержании воды в газовой фазе ( $p_{H_2O} = 0.05$  атм)

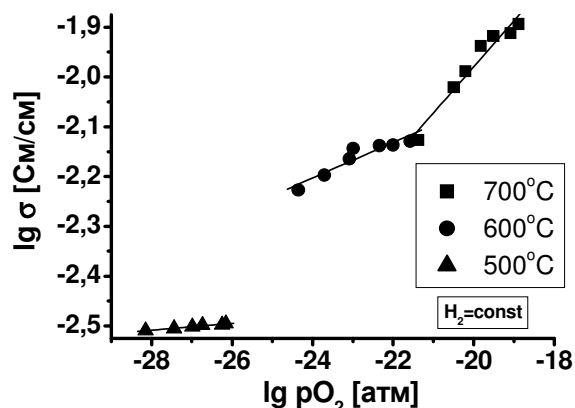


Рисунок 7 - Зависимость электропроводности  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  от  $p_{O_2}$  при постоянном содержании водорода в газовой фазе ( $p_{H_2} = 0.08$  атм)

То, что в одном случае проводимость электролита падает с ростом  $p_{O_2}$ , а в другом возрастает (рисунки 6, 7), однозначно указывает на то, что

изменения электропроводности электролита определяются не химическим потенциалом кислорода, а содержанием воды и/или водорода в газовой фазе.

Зависимость электропроводности электролита от  $p_{H_2}$  может быть объяснена несколькими причинами:

1) рост электронной проводимости, обусловленный уходом кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу



2) взаимодействие водорода газовой фазы с оксидом с образованием протонов и электронов в электролите



Увеличение электропроводности электролита с ростом  $p_{H_2O}$  может быть связано с ростом протонной проводимости за счет увеличения концентрации протонных дефектов, согласно уравнению



Для однозначных выводов о причинах роста электропроводности  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  необходимы дальнейшие исследования, в частности, определение чисел переноса различных носителей заряда.

В разделе 3.2 приведены результаты определения электропроводности объема и границ зерен исследованных материалов.

Типичный спектр импеданса, демонстрирующий способ определения составляющих полного сопротивления протонных проводников, представлен на рисунке 8.

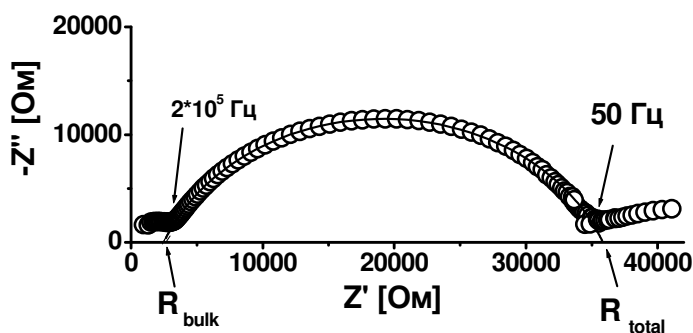


Рисунок 8 - Спектр импеданса  $CaZr_{0.97}Sc_{0.03}O_{3-\delta}$  в атмосфере увлажненного воздуха (2,5-3%  $H_2O$ ), 500°C

Обнаружено, что для  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-\delta}$ ,  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  величина объемной проводимости примерно одинакова. Также близка и ее энергия активации (58, 59 и 60 кДж/моль, соответственно). Остальные материалы проявляют худшие характеристики (рисунок 9а). Для всех материалов проводимость границ зерен существенно ниже объемной электропроводности (рисунок 9б). Можно заключить, что в воздушной атмосфере полная электропроводность протонпроводящих электролитов на основе  $BaZrO_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $LaScO_3$  определяется высоким сопротивлением межзеренных границ. При температурах ниже  $700^\circ C$  электропроводность объема зерен уменьшается в ряду  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta} > La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-\delta} > BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta} > La_{0.99}Sr_{0.01}ScO_{3-\delta} > CaZr_{0.97}Sc_{0.03}O_{3-\delta} > CaZr_{0.92}Sc_{0.08}O_{3-\delta}$ .

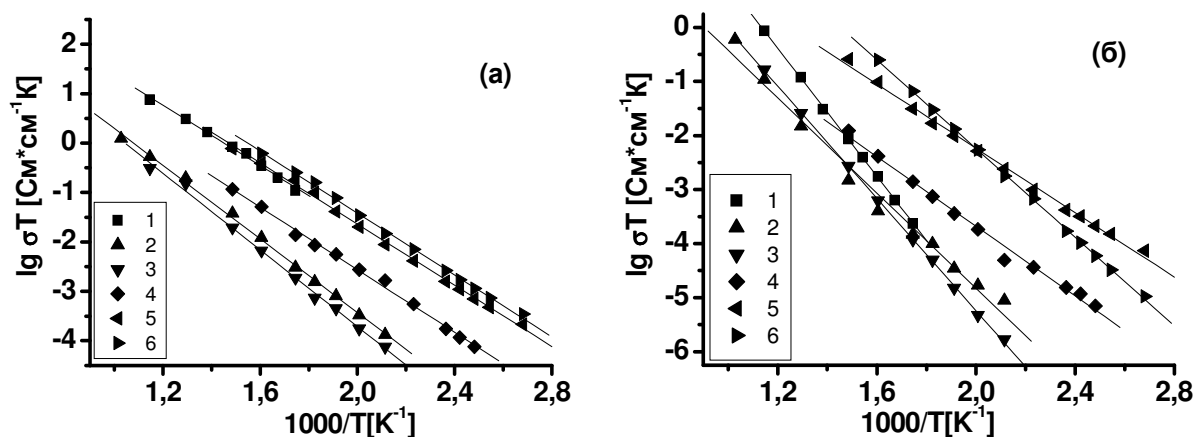


Рисунок 9 - Температурные зависимости объемной (а) и граничнозеренной (б) проводимости исследованных образцов в воздушной атмосфере, содержащей 2,5-3%  $H_2O$ : 1 –  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ; 2,3 –  $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0.03$ ;  $0.08$ , соответственно); 4-6 –  $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$  ( $x = 0.01$ ;  $0.05$ ;  $0.10$ , соответственно)

Для  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  было выполнено разделение объемной и межзеренной электропроводности на ионную и дырочную составляющие, основываясь на их зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе (рисунок 10). Фитинг кривых проведен в соответствии с выражением (1).

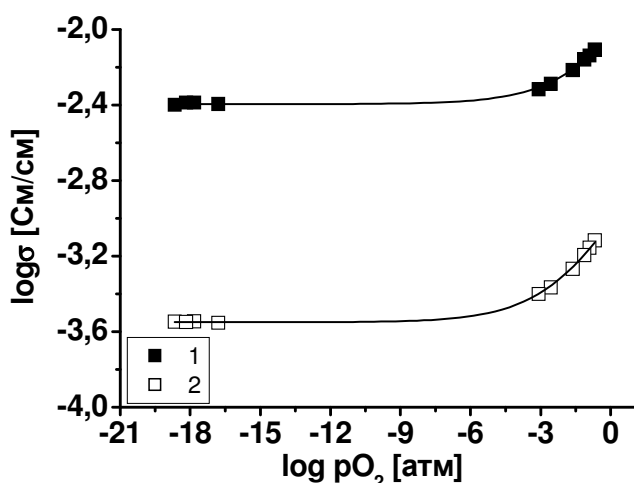


Рисунок 10 - Зависимости проводимости объема (1) и границ (2) зерен  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от  $p\text{O}_2$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере, содержащей 2,5-3%  $\text{H}_2\text{O}$

На рисунках 11 и 12 представлены концентрационные зависимости дырочной проводимости объема и границ зерен  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и их температурные зависимости, соответственно. Кроме того, на рисунке 12 приведены данные для ионной проводимости объема и границ зерен. Эффективная энергия активации ионной и дырочной составляющих объемной проводимости составляет 47 и 62 кДж/моль, соответственно, а межзеренной проводимости – 112 и 117 кДж/моль, соответственно. Полученные результаты говорят о том, что в изученном температурном интервале как ионная, так и дырочная составляющие проводимости керамики  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  определяется, в основном, свойствами границ зерен.

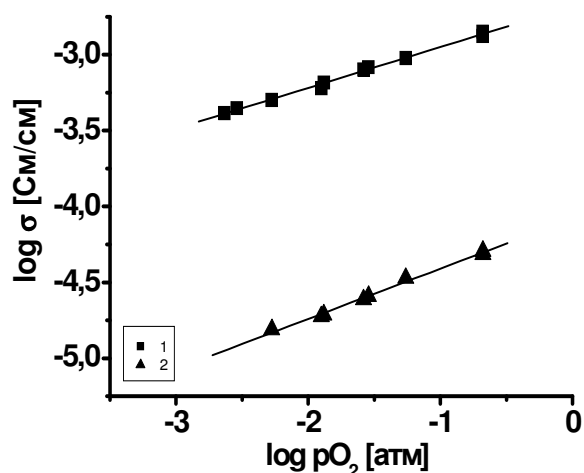


Рисунок 11 - Зависимости дырочной проводимости объема (1) и границ зерен (2)  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от  $p\text{O}_2$  при температуре  $500^\circ\text{C}$  в атмосфере, содержащей 2,5-3%  $\text{H}_2\text{O}$

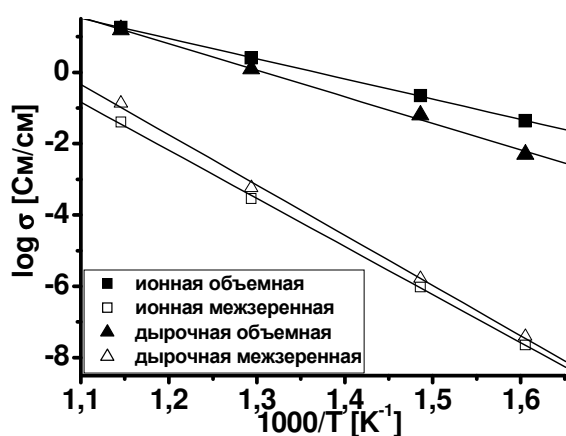


Рисунок 12 - Температурные зависимости ионной и дырочной составляющих объемной и межзеренной проводимости  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в воздушной атмосфере (2,5-3%  $\text{H}_2\text{O}$ )

В разделе 3.3 приведены результаты изучения изотопных эффектов H/D для переноса по объему и границам зерен  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . На рисунке 13 приведено сравнение спектров импеданса  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере, увлажненной при 25°C парами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ .

Полученные результаты однозначно демонстрируют изотопный эффект в проводимости: во всех исследованных диапазонах температур (350-600°C) и парциальных давлений кислорода ( $10^{-20}$ -0,21 атм) значения как суммарной проводимости, так и ее объемной и межзеренной составляющих в атмосфере, увлажненной парами  $\text{H}_2\text{O}$ , заметно превышают соответствующие значения в атмосфере, содержащей  $\text{D}_2\text{O}$  (рисунки 14, 15).

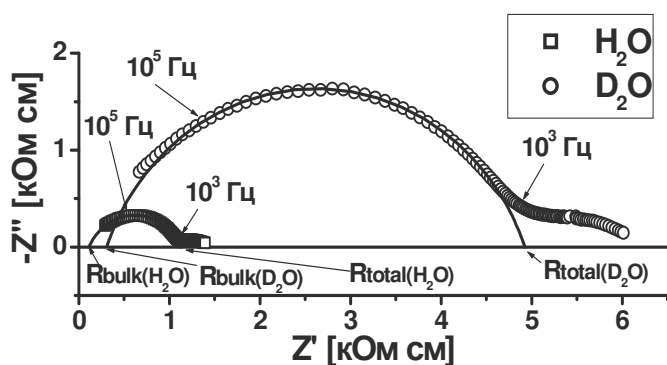


Рисунок 13 - Спектры импеданса  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  при 600°C в воздушной атмосфере, увлажненной при 25°C  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$

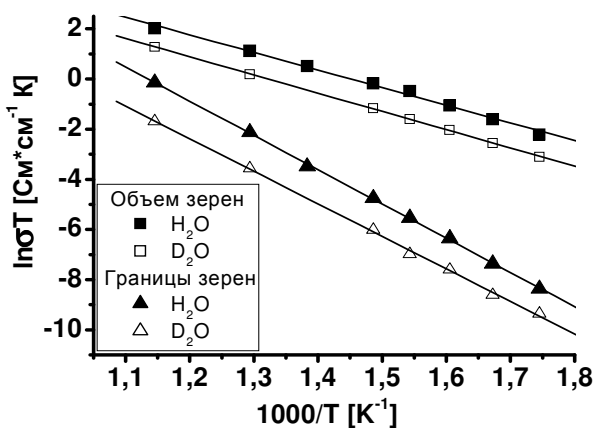


Рисунок 14 - Температурные зависимости электропроводности объема и границ зерен  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере воздуха, увлажненного при 25°C парами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$

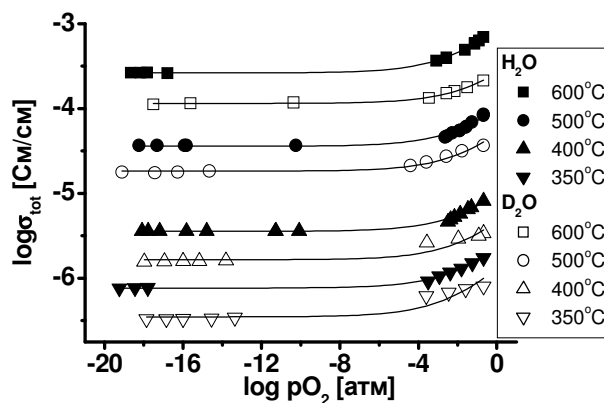


Рисунок 15 - Зависимости суммарной электропроводности  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от  $p\text{O}_2$  в атмосфере, увлажненной при 25°C парами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$

Как и ранее, объемная и зернограничная составляющие проводимости разделены на ионную и дырочную компоненты. Показано, что изотопный

эффект в электропроводности  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  проявляется как в случае ионной, так и в дырочной проводимости (рисунки 16, 17).

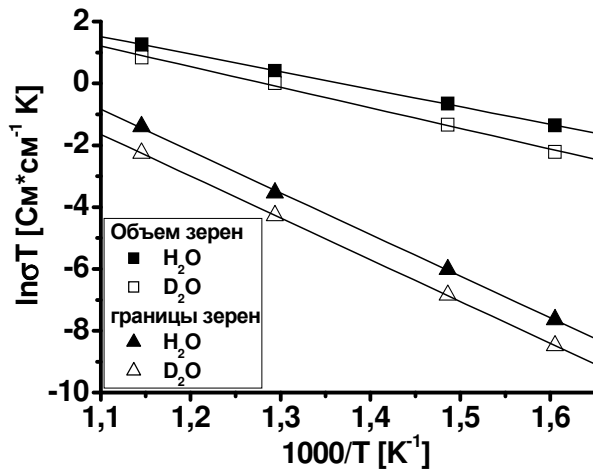


Рисунок 16 - Температурные зависимости ионной составляющей ( $p\text{O}_2 < 10^{-15}$  атм) объемной и межзеренной проводимости  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере, увлажненной при  $25^\circ\text{C}$  парами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$

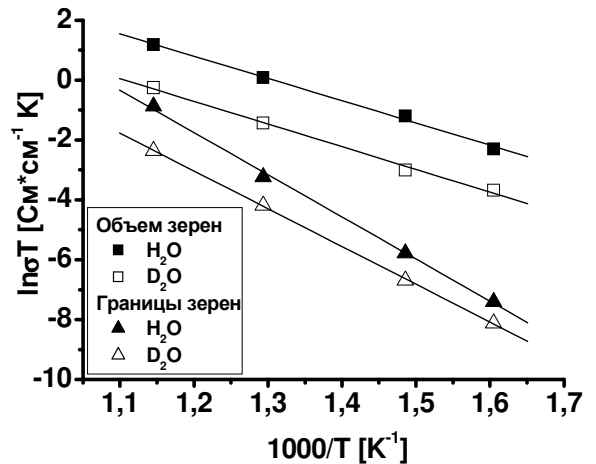


Рисунок 17 - Температурные зависимости дырочной составляющей объемной и межзеренной проводимости  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере воздуха, увлажненного при  $25^\circ\text{C}$  парами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{D}_2\text{O}$

Изотопный эффект H/D в дырочной проводимости может быть объяснен как следствие термодинамического изотопного эффекта (ТИЕ), теоретически предсказанного для протонпроводящих оксидов в [1]. Решением термодинамических уравнений дефектообразования в [1] было показано, что при эквивалентных условиях: одинаковых температурах,  $p\text{O}_2$  и  $p\text{H}_2\text{O} = p\text{D}_2\text{O}$ , концентрации дырок в оксидах при равновесии с парами  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $c_p^{(D)}$  и  $c_p^{(H)}$ , соответственно) могут отличаться. В условиях практически полного насыщения образца протонами (дейтронами) справедливо отношение

$$c_p^{(D)} / c_p^{(H)} \approx \sqrt{\left(\frac{K_D}{K_H}\right)} \quad (7)$$

где  $K_H$  и  $K_D$  - константы реакции растворения в оксиде паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , соответственно. Поскольку  $K_D > K_H$  за счет различных вкладов колебательных составляющих в химические потенциалы H и D [1], величина  $c_p^{(D)} < c_p^{(H)}$ . Это может приводить к меньшей дырочной проводимости



дейтерированных образцов по сравнению с протонированными, что и наблюдалось в эксперименте.

**Раздел 3.4** посвящен изучению кинетики электродных процессов в системе  $\text{Pt}|\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}|\text{Pt}$  в различных газовых средах и состоит из двух подразделов. В подразделе **3.4.1** представлены результаты по исследованию поведения поляризационного сопротивления платиновых электродов в контакте с  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры (500-700°C) и состава газовой смеси  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ . Пример типичного спектра импеданса представлен на рисунке 18.

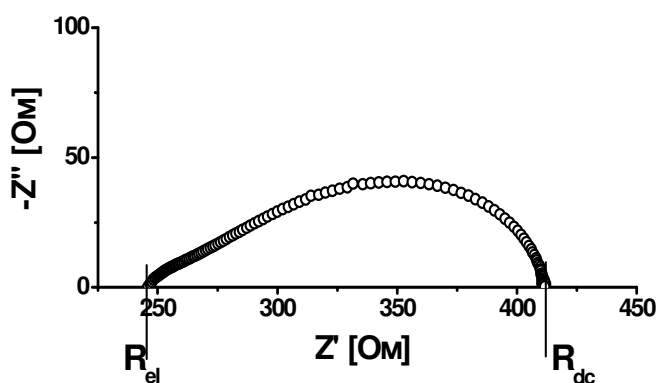


Рисунок 18 - Спектр импеданса симметричной ячейки  $\text{Pt}|\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}|\text{Pt}$  в атмосфере 87% $\text{H}_2$ -3% $\text{H}_2\text{O}$ -10% $\text{Ar}$  при 500°C

Установлено, что во всем исследованном диапазоне температур поляризационное сопротивление электродов увеличивается с уменьшением содержания воды и водорода в газовой фазе в соответствии с выражением  $R_\eta \sim p\text{H}_2^{-n}p\text{H}_2\text{O}^{-m}$ , где  $n$  и  $m$  изменяют свои значения от 0.17 до 0.24 и от 0.12 до 0.24, соответственно, увеличиваясь с ростом температуры (рисунок 19).

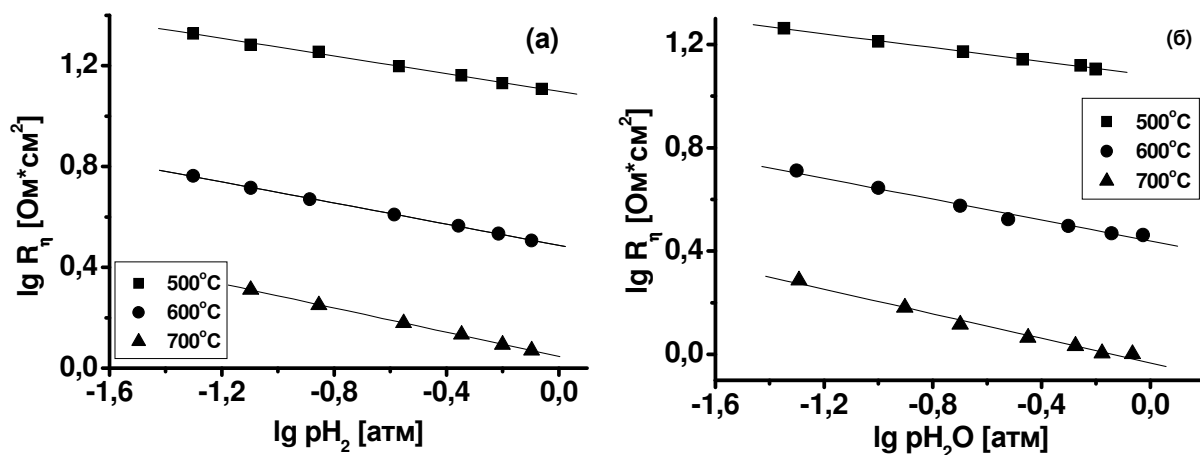
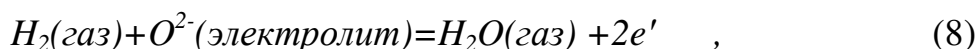


Рисунок 19 - Изотермы поляризационного сопротивления Pt электродов в зависимости от  $p\text{H}_2$  при  $p\text{H}_2\text{O} = 0.05$  атм (а) и от  $p\text{H}_2\text{O}$  при  $p\text{H}_2 = 0.08$  атм (б)

Для интерпретации полученных нами зависимостей были использованы представления, развитые в работе [2]. С небольшими изменениями, механизм реакции электроокисления водорода



предложенный в [2], может быть записан как:

1) растворение водорода газовой фазы в материале электрода (платина)



2) растворение воды газовой фазы в электролите с образованием протонных дефектов

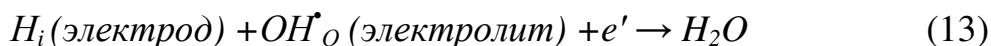


Если реакции (9) и (10) протекают достаточно быстро, чтобы считать их равновесными, то из (9) и (10) следует, что

$$[H_i] \sim p_{H_2}^{1/2} \quad (11)$$

$$[OH^{\bullet}] \sim p_{H_2O}^{1/2} \quad . \quad (12)$$

В качестве лимитирующей стадии электродной реакции предполагается переход заряда между водородом, растворенным в платине, и протонными дефектами в электролите по реакции



Согласно теории замедленного разряда [3], ток обмена

$$i_0 \sim [H_2]^{(1-\alpha)n} [H_2O]^{\alpha m} \quad , \quad (14)$$

где  $n$  и  $m$  - значения показателей степеней в (11) и (12). Приняв, что коэффициент перехода заряда,  $\alpha$ , равен  $1/2$ ,

$$i_0 \sim [H_2]^{0,25} [H_2O]^{0,25} \quad (15)$$

Поскольку ток обмена обратно пропорционален поляризационному сопротивлению, то

$$R_{\eta} \sim [H_2]^{-0,25} [H_2O]^{-0,25} \quad (16)$$

что очень близко к значениям, полученным нами для изученной нами системы ( $H_2+H_2O$ ), Pt/La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>ScO<sub>3-δ</sub> при 700°C: -0.24 и -0.22 ÷ -0.24 для  $n$  и  $m$ , соответственно.

В подразделе 3.4.2 представлены результаты изучения поведения поляризационного сопротивления Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в атмосфере со свободным кислородом. Исследования проводились при 600-900°C в атмосфере, насыщенной парами  $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$  атм).

При определении поляризационного сопротивления электродов учитывалось шунтирующее влияние сопротивления, соответствующего дырочной проводимости электролита, согласно эквивалентной схеме, приведенной на рисунке 20, по выражению

$$R_{\eta} = \frac{R_{dc} \cdot R_{hole}}{R_{hole} - R_{dc}} - R_i \quad (17)$$

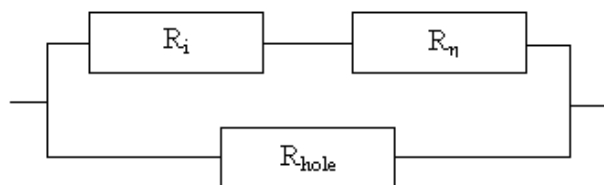


Рисунок 20 - Общий вид эквивалентной электрической схемы для электрохимической ячейки с электролитом, обладающим дырочной проводимостью ( $R_i$  – ионная составляющая сопротивления электролита,  $R_{hole}$  – дырочная составляющая сопротивления электролита,  $R_{\eta}$  – поляризационное сопротивление электрода)

Показано, что во всем исследованном температурном интервале поляризационное сопротивление электродов увеличивается с уменьшением содержания кислорода в газовой фазе в соответствии с выражением  $R_{\eta} \sim p\text{O}_2^{-n}$ , где  $n$  имеет значения от 0.21 до 0.26 (рисунок 21). Значения эффективной энергии активации поляризационной проводимости при  $p\text{O}_2=0.21$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  атм составляют 57(5) и 54(5) кДж/моль, соответственно, и в пределах погрешности определения не зависят от содержания кислорода в газовой фазе (рисунок 22).

В исследованном диапазоне температур и парциальных давлений кислорода  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  обладает значениями числа переноса дырок, соизмеримым с числом переноса ионов. В связи с этим предполагается, что маршрут протекания кислородной реакции может практически полностью

локализоваться на границе раздела электролит-газовая фаза (аналогично одному из маршрутов в случае электролита на основе галлата лантана [4]). Поскольку в атмосфере свободного кислорода электролит  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$  является соионным кислородно-протонным проводником [5], то и электродная реакция может протекать по двум параллельным путям.

Для одного из них могут быть записаны следующие стадии:

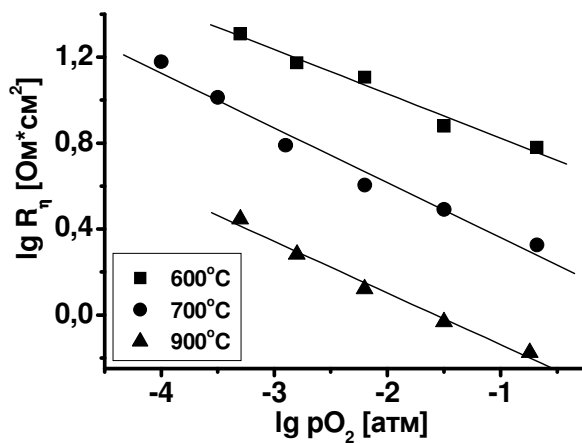
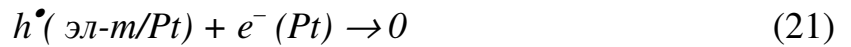
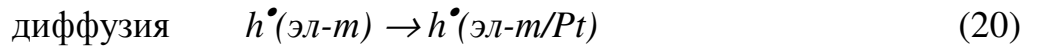
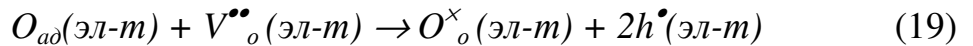


Рисунок 21 - Изотермы поляризационного сопротивления Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в зависимости  $p\text{O}_2$

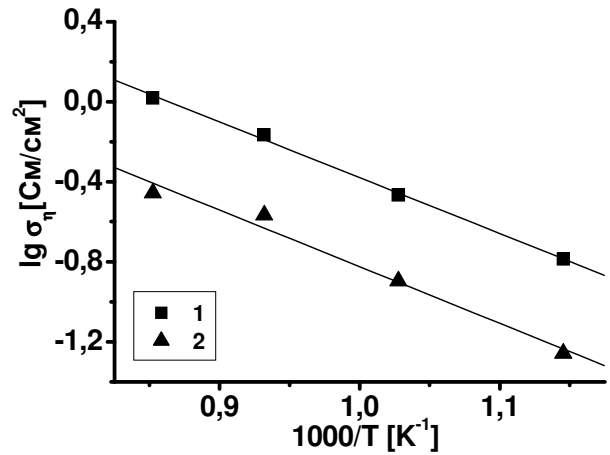
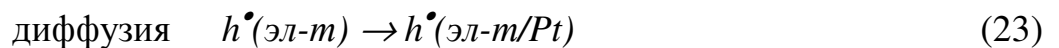
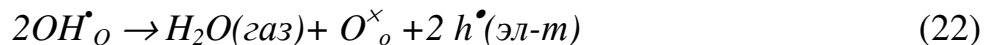


Рисунок 22 - Температурные зависимости поляризационной проводимости Pt электродов при различных  $p\text{O}_2$ : (1 – 0,21 атм; 2 –  $5 \cdot 10^{-4}$  атм)

Реакция с участием протонных носителей, может протекать следующим образом:

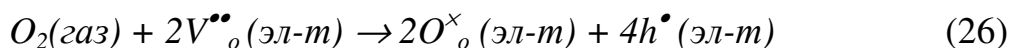


Из результатов исследования зависимостей поляризационного сопротивления от  $p\text{O}_2$  (рисунок 21) следует, что в логарифмических

координатах наклоны зависимостей поляризационного сопротивления от  $pO_2$  близки к  $1/4$ , то есть

$$\sigma_{\eta} = K(pO_2)^{1/4}, \quad (25)$$

где  $K$  - коэффициент пропорциональности. Поскольку концентрация дырок в соответствии с равновесной реакцией



пропорциональна той же функции

$$[h^{\bullet}] \sim (pO_2)^{1/4}, \quad (27)$$

мы предполагаем, что скоростьопределяющей стадией кислородной реакции с участием и кислородных, и протонных носителей является диффузия дырок в объеме электролита к границе раздела электролит - платина, где они рекомбинируют с электронами платины.

В пользу наших представлений говорит также близость значений эффективной энергии активации коэффициента пропорциональности в выражении (25) и значений энергии активации дырочной проводимости электролита  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ , определенных по нашим данным и результатам работы [5] (см. таблицу 1).

Таблица 1 - Значения эффективные энергии активации дырочной проводимости  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$  и коэффициента  $K$  в выражении (25)

Источник	Энергия активации, кДж/моль
Энергия активации дырочной проводимости, оцененная нами из теоретической зависимости в [5]	65 (2)
Энергия активации дырочной проводимости, оцененная нами из экспериментальных данных [5]	73 (2)
Энергия активации дырочной проводимости по данным настоящей работы	74 (6)
Значение, рассчитанное по нашим данным из зависимости $\lg K - 1000/T$	60 (11)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом импедансной спектроскопии получены температурные зависимости электропроводности протонпроводящих электролитов  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.03-0.08$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  в атмосфере воздуха, увлажненного  $\text{H}_2\text{O}$ . Обнаружено, что полное сопротивление всех изученных электролитов определяется высоким сопротивлением границ зерен. При температурах ниже  $700^\circ\text{C}$  электропроводность объема зерен керамики уменьшается в ряду  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} > \text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta} > \text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} > \text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{ScO}_{3-\delta} > \text{CaZr}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{O}_{3-\delta} > \text{CaZr}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ .

2. Установлено, что в окислительных атмосферах во всем изученном температурном интервале электролиты  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.08$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.01-0.1$ ) являются смешанными ионно-дырочными проводниками.

3. Объемная и зернограничная составляющие проводимости  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  разделены на ионную и дырочную компоненты. Установлены зависимости дырочной проводимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

4. Показано наличие изотопного H/D эффекта в проводимости  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ : полная электропроводность, и ее объемная и граничнозеренная составляющие в атмосфере, содержащей  $\text{D}_2\text{O}$ , ниже, чем в атмосфере, содержащей  $\text{H}_2\text{O}$ . Экспериментально обнаружен изотопный H/D эффект в дырочной проводимости, предсказанный ранее теоретически.

5. Обнаружено, что электропроводность  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в атмосфере  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$  зависит от содержания воды и водорода в газовой фазе.

6. Показано, что поляризационное сопротивление Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в газовых смесях  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$  увеличивается с уменьшением содержания воды и водорода в газовой фазе в соответствии с выражением  $R_\eta \sim p\text{H}_2^{-n} p\text{H}_2\text{O}^{-m}$ , где  $n$  и  $m$  возрастают с ростом температуры от 0.17 до 0.24 и от 0.12 до 0.24, соответственно.

7. Предложен способ расчета поляризационного сопротивления Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  при наличии в электролите дырочной проводимости путем учета шунтирующего влияния сопротивления транспорта дырок.

8. Зависимости поляризационного сопротивления Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе указывают на единый механизм протекания электродной реакции на границе раздела  $\text{Pt}|\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в изученном диапазоне температур (600-900°C) и  $p\text{O}_2$  ( $10^{-5} < p\text{O}_2 < 0.21$  атм). С учетом соионной природы проводимости  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  предложены возможные механизмы кислородной реакции и ее наиболее вероятная лимитирующая стадия: диффузия дырок в электролите от свободной поверхности электролита к границе раздела электрод-электролит.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsidilkovski V.I. Thermodynamic isotope effect H/D/T in proton-conducting oxides / V.I.Tsidilkovski // Solid State Ionics. — 2003. — V. 162-163. — P. 47–53.
2. Bessler W.G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes / W.G. Bessler, J. Warnatz, D.G. Goodwin // Solid State Ionics. — 2007. — V. 177. — P. 3371–3383.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер — М.: Химия. — 1967. — 856 с.
4. Bronin D.I. Identification of the reaction mechanism of the Pt,  $\text{O}_2/\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_{3-\alpha}$  electrode system / D.I. Dronin, I.Yu. Yaroslavtsev, H. Näfe, F. Aldinger // Electrochimica Acta. — 2004. — V. 49. — P. 2435–2441.
5. Строева А.Ю. Природа проводимости перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  ( $x=0.01-0.15$ ) в окислительных и восстановительных условиях / А.Ю. Строева, В.П. Горелов // Электрохимия. — 2012. — Т. 48. — № 11. — С. 1184–1191.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Антонова Е.П. Особенности электропереноса и изотопные эффекты H/D в протонпроводящем оксиде  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, В.И. Цидильковский // Электрохимия. — 2010. — Т.46. — №7. — С. 792–799.
2. Строева А.Ю. Фазовый состав и электропроводность  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  ( $x = 0.01-0.20$ ) в окислительных условиях / А.Ю. Строева, В.П. Горелов, А.В.

- Кузьмин, Е.П. Антонова, С.В. Плаксин // Электрохимия. — 2012. — Т.48. — №5. — С. 509–517.
3. Антонова Е. П. Поляризационное сопротивление платиновых электродов в контакте с протонпроводящим оксидом  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  / Е. П. Антонова, Д. И. Бронин, А. Ю. Строева // Электрохимия. — 2014. — Т. 50. — № 7. — С. 687–691.
4. Антонова Е.П. Электроперенос в протонном проводнике  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  / Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин // Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике. — Москва. — 2009. — С. 217–220.
5. Антонова Е.П. Электропроводность объема и границ зерен  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  / Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов // Тезисы докладов 10-го международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». — Черногловка. — 2010. — С.137.
6. Е.П. Антонова. Электропроводность объема и границ зерен керамических протонпроводящих электролитов / Е.П. Антонова, Д.И. Бронин, И.Ю. Ярославцев, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, А.Ю. Строева // Тезисы докладов шестой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетике». — Санкт-Петербург. — 2010. — С.103–104.
7. Антонова Е.П. Электропроводность и изотопные эффекты H/D в  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / Е.П. Антонова, Д.И. Бронин, В.И. Цидильковский // Сборник материалов VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетике». — Саратов. — 2011. — С. 12–14.
8. Antonova E. Electrical conductivity and oxygen isotope exchange in scandium doped calcium zirconates / E. Antonova, M. Ananyev, N. Bershitskaya, D. Bronin // 10<sup>th</sup> International Symposium “Systems with Fast Ionic Transport”. — Chernogolovka, Russia. — 2012. — P. 91.
9. Антонова Е.П. Поляризационное сопротивление Pt электродов в контакте с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  в атмосфере со свободным кислородом / Е.П. Антонова, Д.И. Бронин // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». — Черногловка. — 2013. — С. 110–111.
10. Антонова Е. Импедансные исследования границы раздела ( $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$ ), Pt|  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  / Е.Антонова, Д. Бронин // Книга тезисов 10ой Международной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетике». — Черногловка. — 2014. — С. 65.
11. Антонова Е. Кинетика кислородной реакции в системе Pt,  $\text{O}_2$ | $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  / Е. Антонова, Д. Бронин // Труды 12го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». — Черногловка. — 2014. — С. 215–216.