

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛАТА И МАНГАНИТА

Зносок Д.В.,** Паньков В.В.,* Полуян А.Ф.** Махнач Л.В.*

* Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии НАН Б» г. Минск ул. Сурганова 9

** Белорусский государственный университет г. Минск пр. Скорины 4

В практическом использовании электрохимических ячеек с твердым электролитом (ТЭ) существует ряд проблем, одной из них является выбор электродных материалов. К важнейшим физическим, химическим и электрохимическим критериям применимости электродных материалов относятся: высокая электропроводность, высокая температура плавления, хорошее согласие коэффициента температурного расширения (КТР) материалов электрода и электролита, высокая адгезионная способность по отношению к твердым электролитам, фазовая стабильность в области рабочих температур в окислительных и в восстановительных средах, отсутствие испарения материала электрода при длительной работе, химическое взаимодействие между ТЭ и материалом электрода, малая поляризуемость электродов. Кроме того, материал электрода должен быть достаточно дешевым и доступным.

Анализируя литературные источники по катодным материалам к топливным элементам для среднего диапазона температур, новые катодные материалы можно разделить на две группы. К первой из них относятся те, которые получены «модернизацией» уже известных ранее и неплохо себя зарекомендовавших в работе с циркониевым твердым электролитом ZrO_2 сложных оксидов типа ABO_3 ($A = La - Gd$, $B = Cr, Mn, Co, Fe$) со структурой перовскита или близкой к ней. Вторую группу составляют материалы, разрабатываемые на основе купратов и никелатов как со структурой перовскита, так и со структурой типа K_2NiF_4 . Интересными материалами для электродов, по мнению авторов работы [4], являются твердые растворы на основе никелата $La_2NiO_{4\pm\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 , перенос ионов кислорода в которых происходит гораздо быстрее, чем в манганитах. Однако, более высокая концентрация таких катионов, как лантан, в соединениях со структурой типа K_2NiF_4 повышает вероятность диффузии этих катионов в электролит на основе диоксида церия с образованием слоев с низкой проводимостью на границе раздела электрод/электролит. Этот процесс может осложнить работу электрохимической ячейки.

Исследование по изучению поляризационного сопротивления керамики $La_{0,2}Ce_{0,2}Sr_{1,6}NiO_4$ и $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ на твердых электролитах $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_2$, $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ и диоксиде циркония стабилизированном оксидом иттрия (YSZ) проведено в ракурсе возможного применения электродных материалов в твердооксидных электрохимических устройствах. Твердые растворы $La_{0,2}Ce_{0,2}Sr_{1,6}NiO_{4\pm\delta}$ $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ были синтезированы по нитрат-цитратной технологии [5]. В качестве исходных реагентов использовались азотнокислые соли: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ("х.ч."), $Sr(NO_3)_2$ ("ч.д.а."), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ("х.ч."). Синтез твердых электролитов $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ и $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ осуществлялся по нитрат-цитратной технологии из соответствующих азотнокислых солей марки "х.ч." и "ч.д.а.". Порошки общего состава $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ и $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ спекались на воздухе при 1073-1173 К в течение 16-20 часов, и после соответствующего помола и формирования образцов окончательный синтез проводили на воздухе при температурах 1593-1623 К в течении 4-6 часов.. Плотность полученных таким образом твердых электролитов составляла ~96% от теоретической.

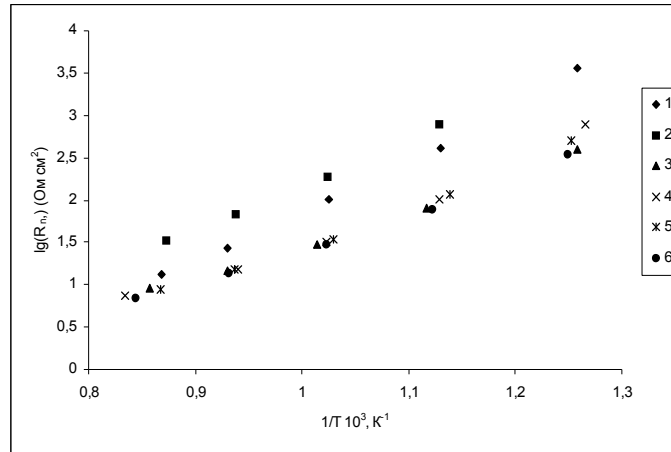


Рис.1 Зависимость поляризационного сопротивления от температуры для трехфазной границы $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_4/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}/\Gamma$ где газ: 1-воздух, 2-аргон, 3- кислород и для $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_4/\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,8}/\Gamma$ где газ: 4 -воздух, 5-аргон, 6-кислород.

Исследование поляризационного сопротивления (R_p) трехфазной границы электрод/твердый электролит/газ (Э/ТЭ/Г) проводилось для образцов $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_4$ и $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ и твердых электролитов YSZ, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,8}$ и $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. Пасту состоящую из электродного материала и 2% раствора мононитроцеллюлозы в изоамилацетате вжигали в ТЭ на воздухе в течении 2,5 часов при температуре 1573 К. Дополнительно был подготовлен образец вжиганием никелата $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_4$ в твердый электролит $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ при температуре 1273 К в течении 10 ч. на воздухе. Электродом сравнения

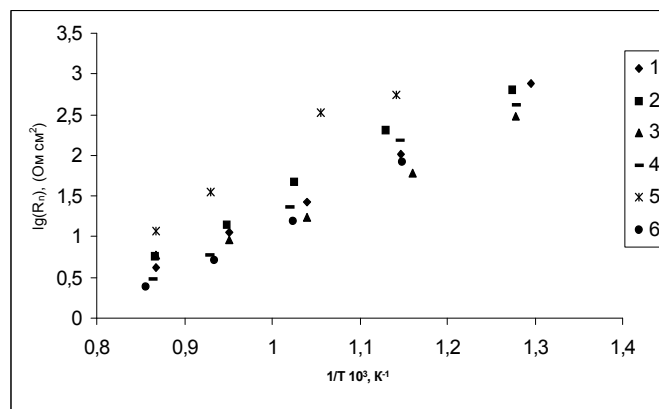


Рис.2 Зависимость поляризационного сопротивления от температуры для трехфазной границы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}/\Gamma$ где газ: 1-воздух, 2-аргон, 3- кислород и для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}/\Gamma$ где газ: 4 -воздух, 5-аргон, 6-кислород.

(ЭС) и противоэлектродом (ПЭ) служили платиновые электроды, которые наносили на твердоэлектролитный сегмент из пасты платиновой черни. В качестве связки использовался 2% раствор мононитроцеллюлозы в изоамилацетате. Для определения поляризационного сопротивления (R_p) использовали стандартную трехэлектродную схему. Результаты показывающие влияние состава твердого электролита и газовой фазы при одинаковом составе электродного материала на поляризационное сопротивление границы Э/ТЭ/Г представлено на рис 1. Из рисунка видно, что на воздухе и в кислороде R_p практически не

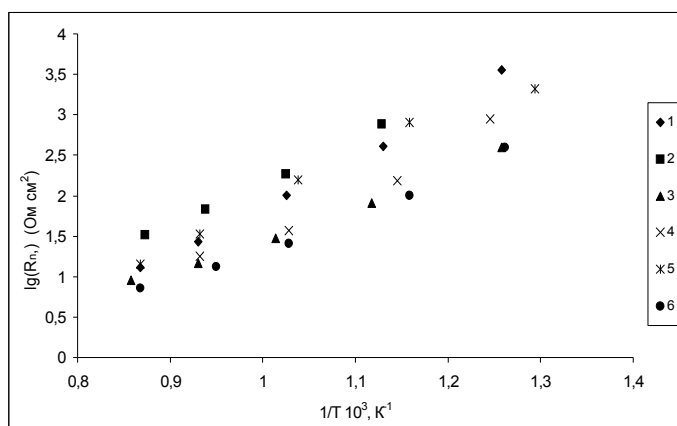


Рис. 3. Зависимость поляризационного сопротивления трехфазных границ $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_4/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}/\Gamma$ от температуры, где газ: 1,4-воздух, 2,5-аргон, 3,5-кислород. Температуры вжигания электродных материалов в ТЭ : $T=1473\text{ K}$ (1,2,3) и $T=1273\text{ K}$ (4,5,6)

зависит от типа твердого электролита. Это влияние наиболее существенно в атмосфере аргона на галлиевом твердом электролите и имеет самое большое значение поляризационного сопротивления в исследуемом интервале температур.

Аналогичные исследования влияния состава твердого электролита и газовой фазы были изучены и для образцов с электродным материалом $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ (рис. 2). Поляризационное сопротивление для образцов манганитов на цериевом твердом электролите в меньшей степени зависит от изменения парциального давления кислорода, чем для этих электродов на циркониевом твердом электролите. Характер изменения R_p от $p\text{O}_2$ сохраняется – в аргоне поляризационное сопротивление возрастает, в то время как в атмосфере кислорода уменьшается по сравнению с его значениями на воздухе.

Изучение влияния температуры вжигания электродного материала в твердо-электролитную подложку на значение поляризационного сопротивления приведено на рис. 3. Из рисунка видно, что в данном рабочем интервале на воздухе образец с меньшей температурой вжигания обладает и меньшим значением поляризационного сопротивления. В атмосфере аргона и кислорода поляризационное сопротивление слабо зависит от температуры вжигания никелата.

Низкие поляризационные сопротивления трехфазной границы газ/твердый электролит $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ и отсутствие резких изменений этих значений в интервале температур 800-1200 К и парциальных давлениях кислорода $1-10^5$ Па свидетельствует о возможности использования синтезированных твердых растворов $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_4$ и $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в качестве электродных материалов в электрохимических устройствах с твердыми электролитами на основе диоксида церия и оксида галлия.

Литература.

1. Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 198с.
3. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов М.: Химия, 1978.-239с.
4. Kharton V.V., Figueiredo F.M., Navarro L. et al. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 1105 - 1117.
5. Shuk P., Tichonova L., Guth U. Materials for electrodes based on rare earth manganites // Solid State Ionics. 1994. V.86. № 3/4. P.177 - 184.