

УДК 544.652.13;546.651

## ХАРАКТЕРИСТИКИ Pt-ЭЛЕКТРОДА, АКТИВИРОВАННОГО ПЛЕНКАМИ $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$ , В КОНТАКТЕ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ $ZrO_2 + 10$ мол. % $Y_2O_3$

© 2019 г. А. И. Коврова<sup>а</sup>, \*, В. П. Горелов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

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

Поступила в редакцию 28.04.2018 г.

После доработки 16.08.2018 г.

Принята к публикации 20.09.2018 г.

Изучены поляризационные характеристики пористых платиновых электродов на твердом электролите  $ZrO_2 + 10$  мол. %  $Y_2O_3$  (YSZ), активированных смешанными оксидами  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  ( $x = 0; 0.15; 0.33; 0.5; 1.0$ ) путем импрегнации. Активация проведена в условиях, когда на поверхности электролита после термообработки электрода образуется оксидная нанопленка активатора. Импрегнация осуществлялась путем пропитки электродов спиртовым раствором нитратов тербия и церия малой концентрации (1.5% в пересчете на оксиды) с последующим медленным нагревом ( $\leq 50^\circ C/ч$ ) до  $850^\circ C$ . Оценочная средняя толщина пленки на электролите при однократной активации ( $\approx 0.1$  мг оксидов/ $cm^2$ ) составляет 10–20 нм. Электроды ячейки Pt|YSZ|Pt, активированные пленками  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$ , изучены методом импеданса в окислительной и восстановительной атмосферах в интервале  $700–500^\circ C$ . Поляризационные проводимости активированных электродов возрастают на 2–3 порядка. Исследованные электроды обсуждаются с точки зрения модели плотных оксидных электродов, в которых платина играет роль коллектора. Достоинство исследованных электродов в том, что они могут работать как в окислительных, так и в восстановительных условиях. По совокупности свойств, для активации рекомендованы составы  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  при  $x = 0.3–0.5$ .

**Ключевые слова:** платиновый электрод, активация, тонкие пленки, поляризационное сопротивление, смешанный оксид  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$

DOI: 10.1134/S0424857019010043

### ВВЕДЕНИЕ

В области разработок твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) отчетливо выражен тренд на снижение рабочих температур до  $700–500^\circ C$ . Снижение температуры позволит применять недорогие конструкционные материалы, увеличить срок службы вследствие снижения деградиационных процессов и, в целом, повысить эксплуатационную привлекательность устройств для пользователя. Для достижения этой цели, кроме применения твердых электролитов с малым сопротивлением при пониженных температурах, требуются высокоэффективные электроды, и в этом направлении активно исследуются методы активации электродов путем пропитки (инфильтрации, импрегнации) пористого субстрата термически нестойкими солями соответствующих элементов. При последующей термообработке образуются наноструктурированные электроды с развитой трехфазной границей [1–6].

Нами была предложена новая концепция электродов для твердооксидных электрохимических устройств [7], суть которой состоит в том, что импрегнация пористого электрода раствором термически нестойкой соли с последующей прокалкой используется для создания на поверхности электролита нанопленки с ионно-электронной проводимостью. Это приводит к расширению зоны электродной реакции на всю поверхность электролита, так как реакция начинает протекать на поверхности пленки, т.е. на двухфазной границе. В этом случае реализуется модель плотного оксидного электрода в виде нанопленки, а платина играет роль токового коллектора [8, 9].

Действительно, при изучении пористых платиновых электродов в ячейке Pt|YSZ|Pt, пропитанных малым количеством нитрата празеодима ( $\sim 0.1$  мг  $PrO_x/cm^2$ ) с последующей прокалкой, нами было показано [8], что в случае образования порошковой формы активатора  $PrO_x$  он слабо

влияет на поляризационные характеристики электрода. В случае же образования пленки  $\text{PrO}_x$  при тех же количествах активатора, наблюдалось резкое увеличение поляризационной проводимости электрода на четыре порядка величины, которая при повторных активациях не менялась. Платина в этом случае играет роль токосъема (коллектора).

Изучение нами таких Pt-электродов, активированных пленками  $\text{CeO}_{2-\alpha}$ ,  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{TbO}_x$ , а также пленкой смешанного оксида  $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11-\alpha}$ , показало [9], что в окислительных атмосферах наилучшими активирующими свойствами обладает  $\text{PrO}_x$ . Но в восстановительных атмосферах он полностью теряет активационные свойства, кроме того, теряет активационные свойства и при длительном хранении ячеек вследствие взаимодействия  $\text{PrO}_x$  с влагой атмосферы.

Характеристики устойчивого к атмосферной влаге оксида  $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11-\alpha}$  оказались близки по активационным свойствам и электропроводности к оксиду празеодима, но кроме того, обладали довольно высокими активационными свойствами и в восстановительных атмосферах. Такие свойства активатора привлекательны для твердооксидных электрохимических устройств, в том числе для ТОТЭ. Однако вопрос оптимальности состава данного активатора остался открытым.

Цель работы: изучить активирующие свойства смешанного оксида  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\alpha}$  ( $x = 0; 0.15; 0.33; 0.5; 1.0$ ), импрегнированного в виде пленки в электроды ячейки Pt|YSZ|Pt, в окислительной и восстановительной атмосферах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пластинки электролита YSZ толщиной 0.5 мм и диаметром 8 мм и плотностью выше 95% были вырезаны из мембран для топливных элементов, как и в предыдущих работах [8, 9]. Технология изготовления мембран подробно описана в [10].

Для нанесения электродов методом окрашивания использовали крупнодисперсный порошок чистой платины. Грубодисперсный порошок применяли для того, чтобы поляризационное сопротивление электрода было большим и влияние активатора проявлялось бы более заметно. Электроды наносили на обе стороны пластинок YSZ и припекали на воздухе при температуре 1100°C (1 ч). Операцию нанесения и припекания электродов проводили дважды, результирующий электрод содержал около 15 мг Pt/см<sup>2</sup>.

Активирование платиновых электродов производили, капельно вводя в них нужное количество спиртовых растворов смеси нитратов тербия

и церия заданного состава и известной концентрации (около 0.015 г/см<sup>3</sup> в пересчете на оксиды). Содержание основных катионов в прекурсорах было не ниже 99.9%. Образцы после импрегнации прокачивали на воздухе при 850°C (1 ч) при медленном нагреве (20–50°C/ч), при котором образуется пленка оксида-активатора. Условия, при которых оксид РЗЭ образует на подложке пленку, были изучены нами в [7, 8, 11]. Количество активатора, вводимое в электроды при одной активации, в пересчете на смешанный оксид, составляло около 0.1 мг/см<sup>2</sup>, и, по оценкам [8], это соответствовало толщине пленки 10–20 нм. Повторные активации, чтобы увеличить толщины пленок (специально для РФА и СЭМ) производились после термообработки.

РФА пленок  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\alpha}$  толщиной ~100 нм проводили на дифрактометре DMAX-2200, (Rigaku Co. Ltd., Япония) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с монохроматором в скользящем рентгеновском пучке (угол скольжения 1.5°). Толщины пленок оценивали, исходя из известного количества оксида, нанесенного на поверхность YSZ известной площади.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнена на микроскопе JSM 5900LV (Япония), элементный анализ проведен с использованием эмиссионного спектрометра Optima 4300DV (PerkinElmer, США).

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

Соответствие высокочастотных участков импеданс-спектров сопротивлению электролита YSZ подтверждали сравнением со значениями сопротивлений электролита данного состава, измеренных четырехзондовым методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Атмтестация образцов*

По результатам РФА пластинки твердого электролита YSZ однофазны и имеют кубическую структуру типа флюорита с параметром элементарной ячейки 5.146(1) Å. Состав электролита по данным микроанализа: Zr (87.5 ат. %); Y (10.5 ± 0.5 ат. %); Hf (1.0 ат. %); Al (1.0 ат. %). Пленки  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\alpha}$  имеют, как и подложка YSZ, кубическую структуру типа флюорита. На дифрактограммах пленок присутствуют и значительно более сильные линии подложек YSZ (рис. 1). Полученная зависимость параметра (±0.002 Å) кубической ре-

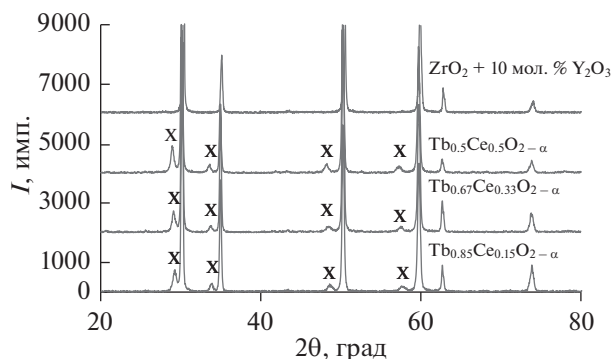


Рис. 1. РФА подложки YSZ без пленки и с пленками  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  ( $x$  – линии, относящиеся к пленке).

шетки пленок  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  от состава позволяет сделать вывод, что твердые растворы со структурой флюорита существуют от  $x \approx 0.30$  до чистого  $CeO_2$  (рис. 2). В целом, наши данные по величинам параметров решетки для пленок  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  согласуются с величинами параметров для нанопорошков  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$ , полученных в работе [12] микро-эмульсионным методом и прокаленных при  $925^\circ C$ , а также синтезированных методом Pechini [13] и прокаленных при  $900^\circ C$  в течение 72 ч (рис. 2).

По данным СЭМ, платиновый электрод представляет собой спекшийся конгломерат плоских частиц размером от 5 до 40 мкм, удельная площадь поверхности такого электрода [8] составляет 7–15  $cm^2$  на 1  $cm^2$  видимой поверхности (рис. 3).

На микрофотографиях пленок  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  при 5-кратном нанесении на подложки YSZ без Pt-электрода (толщина пленки  $\approx 100$  нм) можно видеть, что пленки образуют плотные покрытия, нарушающиеся в местах скопления раствора (рис. 3б и 3в). Зернистость пленки для  $Tb_{0.67}Ce_{0.33}O_{2-\alpha}$  слабо различима, но для пленки  $Tb_{0.5}Ce_{0.5}O_{2-\alpha}$  зернистость отчетливо видна и можно оценить, что размер зерна составляет порядка 70 нм. Микроанализ подтвердил задаваемое соотношение тербия и церия в оксидных пленках. (Напомним, что импедансные измерения были проведены при однократной активации, что соответствует толщине пленки 10–20 нм, а повторные активации пленками не влияют на поляризационную проводимость [8, 9]).

#### Годографы импеданса ячеек Pt|YSZ|Pt

Сопротивления электролита YSZ и пленок  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  малы по сравнению с поляризационным сопротивлением электродов, и на годографах импеданса симметричных ячеек Pt|YSZ|Pt

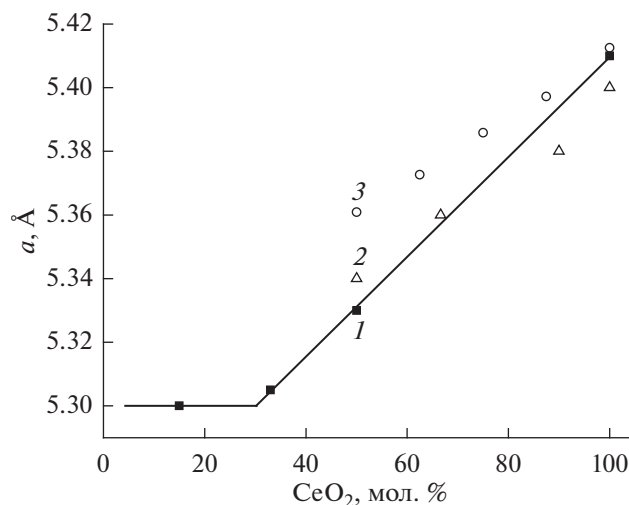


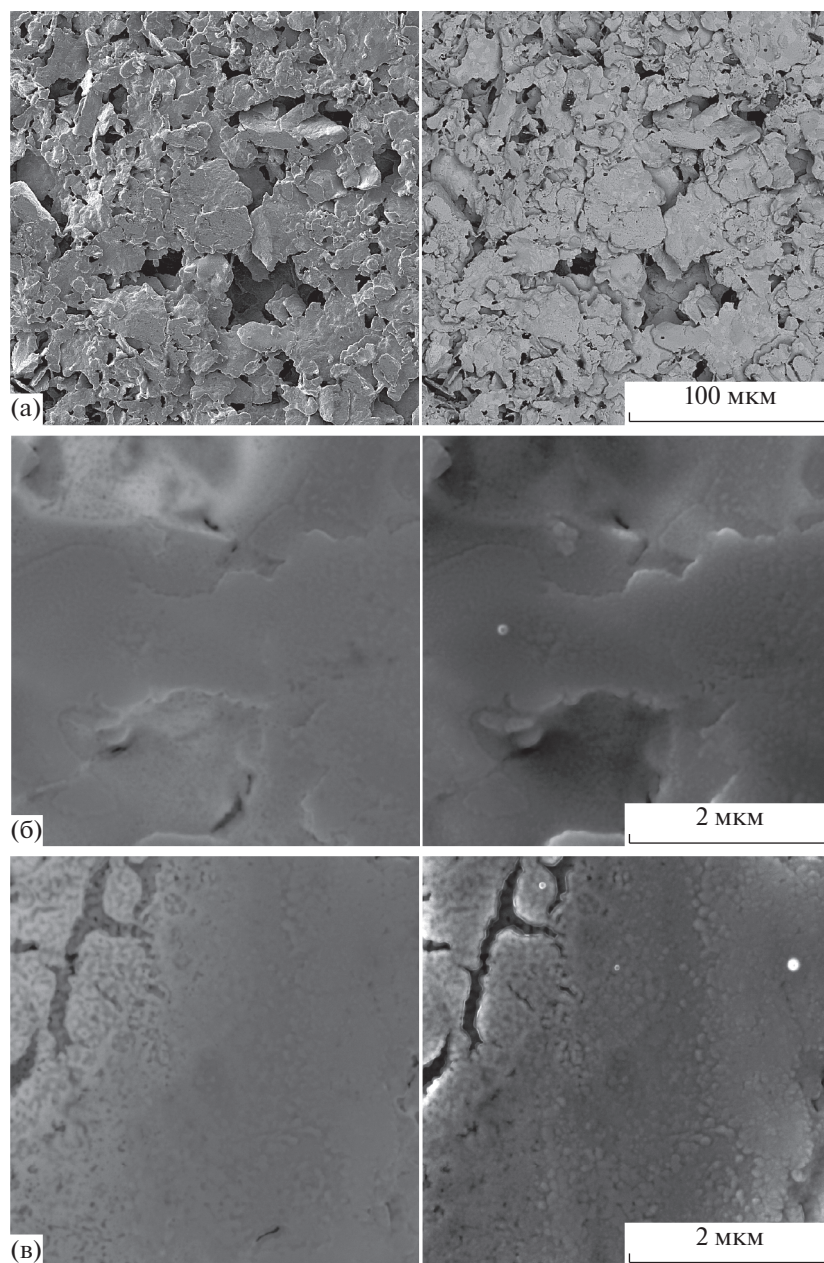
Рис. 2. Зависимость параметра кубической решетки типа флюорита пленок  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  от содержания  $CeO_2$ : 1 – наши данные ( $\pm 0.002 \text{ \AA}$ ); 2 – Wang X. и др., метод Pechini, прокалка  $900^\circ C$ , 72 ч ( $\pm 0.00001 \text{ \AA}$ ) [12]; 3 – Coduri M. и др., микро-эмульсионный метод, прокалка  $925^\circ C$  [13].

с активированными электродами наблюдались в основном только низкочастотные полукруги, соответствующие релаксационным процессам на электродах (рис. 4). Аналогичные годографы импеданса при  $600^\circ C$  на воздухе приведены в работе [14] для электрода  $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  в виде пленки толщиной около 260 нм, нанесенной на электролит YSZ.

#### Поляризационная проводимость Pt-электрода

Поляризационная проводимость  $\sigma_\eta$  электродов ячейки Pt|YSZ|Pt на воздухе и в восстановительной атмосфере при однократной активации электродов добавками оксидов  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  ( $x = 0; 0.15; 0.33; 0.5; 1.0$ ) в виде пленок возрастает на 1.5–3 порядка величины. Температурные зависимости  $\sigma_\eta$  таких электродов в координатах Аррениуса могут быть аппроксимированы линиями в пределах погрешности 5–10% (рис. 5).

В атмосфере воздуха (рис. 5а) энергии активации поляризационной проводимости всех электродов с пленками  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  ( $x = 0.15; 0.33; 0.5$ ) такие же, как у электрода с пленкой чистого оксида тербия, и равны примерно 1.55 эВ, а в восстановительной атмосфере – такие же, как у электрода с пленкой чистого  $CeO_2$ , – около 0.75 эВ (рис. 5б). При этом в атмосфере воздуха поляризационная проводимость Pt-электродов с пленками  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  при 700–500 $^\circ C$  слабо зависит



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности подложки YSZ с Pt-электродом (а) и YSZ с пленками Tb<sub>0,67</sub>Ce<sub>0,33</sub>O<sub>2-α</sub> (б) и Tb<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2-α</sub> (в) (толщина пленок ≈ 100 нм).

от содержания церия до  $x = 0.33-0.50$ , т.е. там, где преобладает твердый раствор на основе оксида тербия, а в восстановительной атмосфере пленки Tb<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2-α</sub> увеличивают активность электродов тем больше, чем больше содержание церия (рис. 6). Такое поведение активирующих пленок может быть объяснено тем, что в окислительной атмосфере транспортные свойства Tb<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2-α</sub> регламентируются переменной валентностью катиона тербия, а в восстановительной атмосфере

определяются восстанавливающимся катионом церия. В свою очередь, транспортные свойства активирующих пленок (амбиполярная проводимость и ее энергия активации) определяют электрохимические характеристики Pt-электрода, как это было нами показано в работе [9].

Оптимальными для активации Pt-электродов, работающих как в окислительной, так и восстановительной атмосфере, можно считать пленки состава Tb<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2-α</sub> ( $x = 0.3-0.5$ ).

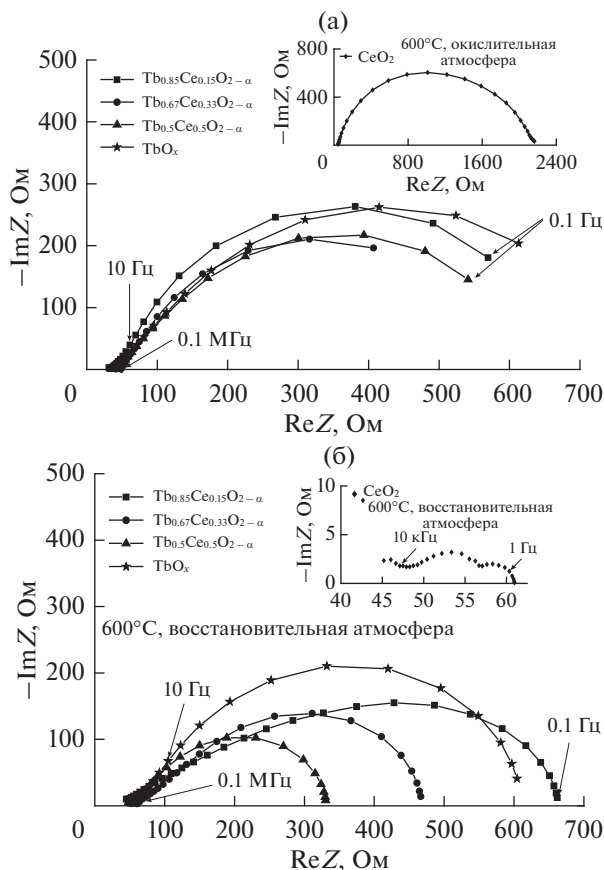


Рис. 4. Спектры импеданса ячеек Pt|YSZ|Pt после активаций электродов в режиме, когда образуется пленка смешанных оксидов (1 активация) в окислительной и восстановительной атмосферах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электрохимических свойств электродов ячейки Pt|YSZ|Pt, активированных смешанным оксидом  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  ( $x = 0; 0.15; 0.33; 0.5; 1.0$ ), работающих как в окислительной, так и восстановительной атмосферах, продемонстрировало перспективность разработки электродов, активированных пленками с электронно-ионной проводимостью и описываемых моделью плотного оксидного электрода. Результаты работы важны для разработки высокоэффективных электродов топливных элементов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-08-01227). Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарят, С.В. Плаксина за выполненный РФА, А.А. Панкратова за СЭМ подложек с пленками, Д.И. Бронина и А.Ю. Строеву за полезные замечания.

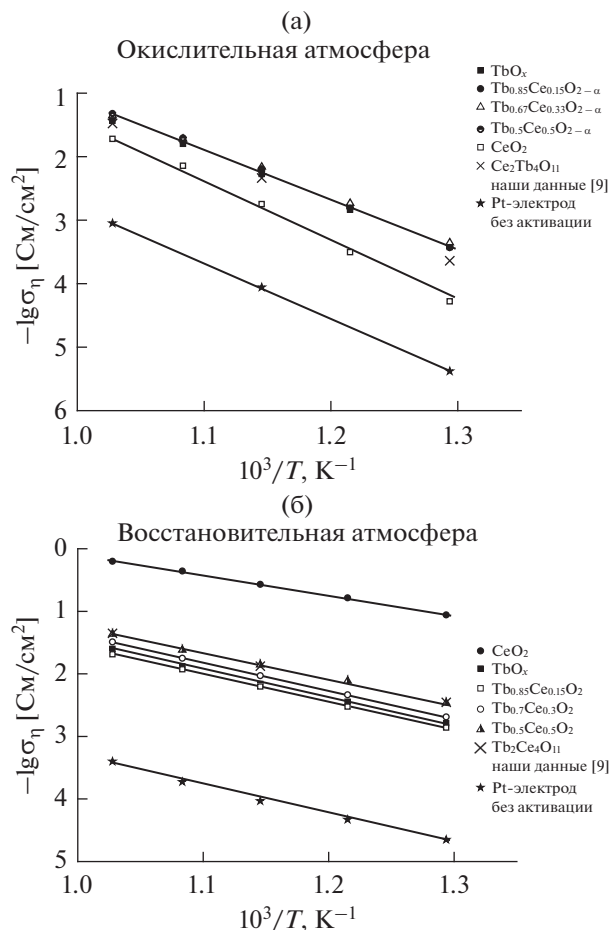


Рис. 5. Температурные зависимости поляризационной проводимости электрода Pt|YSZ|Pt в зависимости от состава активирующей пленки в окислительной (а) и восстановительной атмосфере (б).

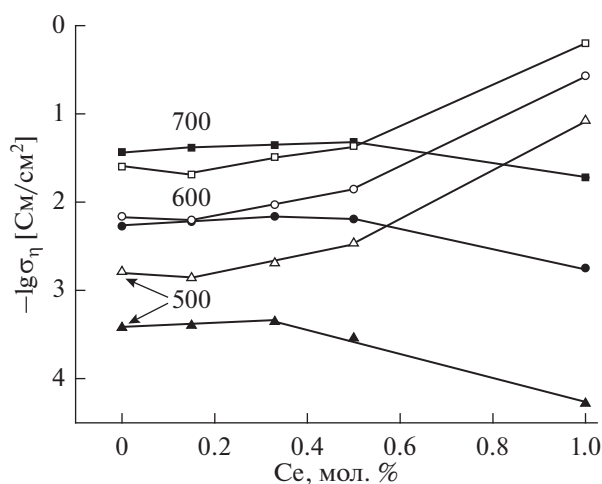


Рис. 6. Поляризационные проводимости электрода Pt|YSZ|Pt в зависимости от содержания церия в активирующей пленке  $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$  при различных температурах в атмосфере воздуха (закрытые точки) и в восстановительной атмосфере (открытые точки).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, M., Liu T., and Lin, Z., Theory for the conductivity of nanoparticle-infiltrated SOFC electrode, *ECST Transactions*, 2013, vol. 57, p. 2763.
2. Bertei, A., Pharoah, J.G., Gawel, D.A.W., and Nicoletta, C., A particle-based model for effective properties in infiltrated solid oxide fuel cell electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, p.1243.
3. Ramos, T., Veltze, S., Sudireddy, B.R., Jordensen, P.S., Theil Kuhn, L., and Holtappels, P., Effect of Ru/CGO versus Ni/CGO co-Infiltration on the performance and stability of STN-based SOFCs, *Fuel Cells*, 2014, vol. 14, p. 1062.
4. Dan, Tang, Min-Fang, Han, and Zi-Wei, Zheng, Fabrication and performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  infiltrated-yttria-stabilized zirconia cathode on anode-supported solid oxide fuel cell, *J. Fuel Cell Sci. and Techn.*, 2015, vol. 12, p. 011001.
5. Kishimoto, M., Lomberg, M., Ruiz-Trejo, E., and Brandon, N.P., Enhanced triple-phase boundary density in infiltrated electrodes for solid oxide fuel cells demonstrated by high-resolution tomography, *J. Power Sources*, 2014, vol. 266, p. 291.
6. Ярославцев, И.Ю., Бронин, Д.И., Вдовин, Г.К., Исупова, Л.А. Оксидные катоды для электрохимических устройств, изготовленные с применением наноструктурированного композиционного материала. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1084. [Yaroslavtsev, I.Yu., Bronin, D.I., Vdovin, G.K., and Isupova, L.A., Oxide cathodes for electrochemical devices made with the use of a nanostructured composition material, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 981.]
7. Вшивкова, А.И., Горелов, В.П. Способ изготовления электродов электрохимических устройств с твердым электролитом. Пат. 2543071 (Россия). 2015 [Vshivkova A.I. and Gorelov V.P. The method of manufacture of electrodes of electrochemical devices with solid electrolyte. The Patent 2543071 (Russia). 2015.]
8. Вшивкова, А.И., Горелов, В.П. Активация кислородной реакции пленкой оксида празеодима на платиновом электроде в контакте с электролитом YSZ. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 549. [Vshivkova, A.I. and Gorelov, V.P., Activation of oxygen reaction by praseodymium oxide film on platinum electrode in contact with YSZ electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 488.]
9. Коврова, А.И., Горелов, В.П. Пленки некоторых оксидов редкоземельных элементов в качестве активаторов платинового электрода на электролите  $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ . *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 592. [Kovrova, A.I. and Gorelov, V.P., Films of Certain Oxides of Rare-Earth Elements as the Activators of Platinum Electrode on  $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol \% } \text{Y}_2\text{O}_3$  Electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 5, p. 592.]
10. Рутман, Д.С., Торопов, Ю.С., Плинер, С.Ю., Неуймин, А.Д., Полежаев, Ю.М. *Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония*. М.: Металлургия, 1985. 137 с. [Rutman, D.S., Toropov, Yu.S., Pliner, S.Yu., Neumin, A.D., and Polezhaev, Yu.M., *High-refractory materials from zirconia*. М.: Metallurgy, 1985. 137 p.]
11. Вшивкова, А.И., Горелов, В.П., Кузьмин, А.В., Плаксин, С.В., Панкратов, А.А., Ярославцева, Т.В. Синтез и физико-химические свойства пленок и керамики оксида празеодима. *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51. С. 1260. [Vshivkova, A.I., Gorelov, V.P., Kuz'min, A.V., Plaksin, S.V., Pankratov, A.A., and Yaroslavtseva, T.V., Preparation and physicochemical properties of praseodymium oxide films and ceramics, *Inorganic Materials*, 2015. vol. 51, p. 1168.]
12. Wang, X, Hanson, J.C., Liu, G., and Rodriguez, J.A., The behavior of mixed-metal oxides: Physical and chemical properties of bulk  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_2$  and nanoparticles of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_y$ , *J. Chemical Physics*, 2004, vol. 121, p. 5334.
13. Coduri, M., Scavini, M., Brunelli, M., Pedrazzin, E., and Masala, P., Structural characterization of Tb- and Pr-doped ceria, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 268, p. 150.
14. Kim, J.J., Bishop, S.R., Chen, D., and Tuller, H.L., Defect chemistry of Pr doped ceria thin films investigated by in situ optical and impedance measurement, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1999.