

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВТЭ УрО РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ *IN SITU* МЕТОДАМИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА И
ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

по результатам подготовленной
научно-квалификационной работы (диссертации)

ФИО Ходимчук Анна Владимировна

Направление подготовки 04.06.01 – Химические науки

Профиль (направленность) программы 02.00.04 – Физическая химия

Структурное подразделение (лаборатория/отдел) лаборатория твердооксидных
топливных элементов

Аспирант _____ / Ходимчук А. В. /

подпись

Научный руководитель _____ / Ананьев М. В. /

подпись

Руководитель структурного подразделения _____ / Бронин Д. И. /

подпись

Екатеринбург, 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время в условиях постоянно нарастающего дефицита топлива и ухудшающейся экологической обстановки в большинстве регионов промышленно развитых стран применение энергетических установок на основе топливных элементов является одним из действенных путей снижения энергетической и экологической напряженности. Привлекательность использования таких твердооксидных электрохимических устройств, как твердооксидные топливные элементы, обусловлена, прежде всего, высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Создание стабильных твердооксидных компонентов высоко- и среднетемпературных топливных элементов является приоритетным направлением в области электрохимии твердого тела. Работа этих электрохимических устройств напрямую зависит от взаимодействия компонентов газовой фазы с твердооксидным материалом. Исследование кинетики взаимодействия между оксидными материалами и газообразным кислородом позволяет получить важную информацию о скоростьопределяющих стадиях и механизме протекающих процессов обмена кислорода.

Реальными условиями работы твердооксидных электрохимических устройств являются водосодержащие воздушные атмосферы. На данный момент слабо изучена кинетика взаимодействия поверхности оксидных материалов с компонентами газовых смесей, содержащих пары воды. Для решения этой задачи в данном диссертационном исследовании разработан и использован метод импульсного изотопного обмена с кислород- и водосодержащими газовыми смесями.

Изучение кинетики процессов обмена кислорода в системе «газ – твердое тело», влияющих на эффективность работы электрохимических устройств, не может быть проведено только с помощью электрохимических методов, так как в реакции кислородного обмена могут участвовать не только заряженные, но и незаряженные формы потенциалопределяющего вещества, что требует применения других методов. Достаточно успешным для решения задачи по исследованию обмена кислорода на поверхности оксидных материалов является использование прямых методов определения коэффициентов обмена и диффузии кислорода, к которым относится метод изотопного обмена кислорода с анализом газовой фазы. Его использование позволяет сделать выводы о механизме процессов обмена кислорода и определить возможные скоростьопределяющие стадии взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидным материалом.

Сочетание электрохимических и физических методов исследования электрохимических процессов в идентичных условиях дает возможность получить более полную информацию о кинетике электродных процессов с учетом химического состояния поверхности материала. Использование методов исследования с применением стабильных изотопов совместно с электрохимической методикой импедансной спектроскопии позволяет более обоснованно сделать выбор в пользу модели, описывающей массо- и электроперенос в электродных системах. Изучая процессы массо- и электропереноса в электродной системе, можно целенаправленно влиять на скоростьопределяющую стадию электродного процесса и, тем самым, по полученным данным проводить модификацию электродных материалов для повышения эффективности работы твердооксидных электрохимических устройств для возобновляемой и водородной энергетики.

Актуальность настоящего диссертационного исследования подтверждается финансовой поддержкой гранта Российского научного фонда (№ 17-73-10196), грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-29-04009 и № 13-03-00519) и гранта Президента РФ (№ МД-6758.2018.3).

Цель работы. Выявление закономерностей влияния на кинетику кислородной реакции состояния поверхности оксидных материалов, влажности кислорода газовой фазы и разности электрических потенциалов между электродами электрохимических ячеек на основе исследуемых материалов в контакте с кислород-ионными электролитами.

Объектами исследования в настоящей работе являлись: оксиды $Zr_{0.852}Y_{0.148}O_{1.926}$ (8YSZ) со структурой флюорита с разной удельной площадью поверхности (0.7 ± 0.1 и 41.5 ± 0.3 м²/г), проявляющие кислород-ионную проводимость; протонпроводящий оксид $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$ (LSS10) со структурой перовскита; оксиды $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) со структурой Раддлесдена-Поппера, проявляющие смешанную кислород-ионную и электронно-дырочную проводимости; электродные системы на основе оксидов $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) в контакте с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) электролитом; вакуумные симметричные электрохимические ячейки с электродами $O_2, Pt | O^{2-}$ и $O_2, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM) – $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ (10YSZ) | O^{2-} в контакте с 10YSZ электролитом с разделенными газовыми пространствами.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

1) проведен анализ элементного и фазового состава, микроструктуры, кристаллической структуры и химического состояния поверхности оксидных материалов $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3);

2) разработана методика проведения эксперимента по изотопному обмену кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси для исследования кинетики обмена с кислородом газовой фазы, содержащей молекулярный кислород и воду, и предложен способ разделения вкладов скоростей трех типов¹ обмена кислорода для $O_2 + H_2O$ атмосфер;

3) исследовано влияние удельной площади поверхности порошкообразных образцов 8YSZ с удельной площадью поверхности 0.7 ± 0.1 и 41.5 ± 0.3 м²/г на кинетику изотопного обмена кислорода в атмосферах, содержащих молекулярный кислород и воду, в диапазоне температур 300–900 °С и парциальных давлений кислорода 5–19 кПа при $p_{H_2O} = 2.6$ кПа;

4) исследовано влияние влажности на кинетику изотопного обмена кислорода с оксидами $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{2.95}$ и $La_2NiO_{4+\delta}$ в температурном диапазоне 300–900 °С, диапазоне парциальных давлений кислорода 5–21 кПа при $p_{H_2O} = 2.6$ кПа;

5) предложена модель для описания кинетики кислородной реакции на оксидном электроде симметричной ячейки $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC | La_2NiO_{4+\delta}, O_2$ на основе измерений, выполненных в идентичных условиях методами спектроскопии электрохимического импеданса и изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы при температурах 700–800 °С и давлениях кислорода 0.2–16 кПа;

6) выявлены закономерности изменения скоростей межфазного обмена кислорода, диссоциативной адсорбции кислорода, инкорпорирования кислорода и электрохимической активности электродных материалов с общей формулой $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) в температурном интервале 350–800 °С при $p_{O_2} = 21$ кПа;

7) определено влияние влажности, состояния поверхности оксидного материала и разности электрических потенциалов на кинетику кислородной реакции на электроде $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | O^{2-}$ в контакте с SDC электролитом в температурном диапазоне 400–800 °С, диапазонах парциальных давлений кислорода 0.6–21 кПа при $p_{H_2O} = 2.6$ кПа и разности электрических потенциалов $\Delta U = \pm 0.8$ В;

8) разработана конструкция вакуумной симметричной электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством и методика измерений *in situ* для изучения влияния разности электрических

¹ Все реакции обмена газообразного кислорода с исследуемыми оксидными материалами можно разделить на три кинетически различимых типа обмена кислорода, отличающиеся количеством атомов кислорода исследуемой поверхности, участвующих в одном элементарном акте взаимодействия с молекулой кислорода: r_0 -тип обмена кислорода протекает без участия атомов кислорода с поверхности оксида; r_1 -тип обмена кислорода – с участием одного атома кислорода с поверхности оксида; r_2 -тип обмена кислорода – с участием двух атомов кислорода с поверхности оксида.

потенциалов на кинетику кислородной реакции газовых электродов с помощью совместного использования методов изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и спектроскопии электрохимического импеданса;

9) изучено влияние знака заряда электрода и величины разности электрических потенциалов между электродами симметричных ячеек на электрохимический импеданс и кинетику изотопного обмена кислорода в вакуумных электрохимических ячейках $O_2, Pt | 10YSZ | Pt, O_2$ и $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ | LSM-10YSZ, O_2$ с разделенными газовыми пространствами в условиях наложения разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 1.2$ В) при температурах 600–800 °С, и давлениях кислорода 0.33–2 кПа.

На защиту выносятся следующие положения:

1) методика исследования кинетики обмена кислорода оксидных материалов с кислородом газовой фазы, содержащей молекулярный кислород и воду, с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси и способ разделения вкладов скоростей трех типов обмена кислорода на основе экспериментальных данных для O_2 и H_2O -содержащих атмосфер;

2) конструкция вакуумной симметричной электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством и методика измерений *in situ* с помощью совместного использования методов изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и спектроскопии электрохимического импеданса для изучения влияния разности электрических потенциалов на кинетику кислородной реакции газовых электродов в контакте с твердооксидными электролитами;

3) температурные зависимости концентрации протонов, параметров и объема элементарной ячейки для протонпроводящего оксида LSS10, полученные методом нейтронной дифракции в D_2O -содержащей атмосфере в диапазоне температур 25–700 °С;

4) зависимости скоростей межфазного обмена кислорода, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода от температуры (350–900 °С), парциального давления кислорода (5–21 кПа) и состава газовой фазы (влажного (смесь $O_2 + H_2O$ с $p_{H_2O} = 2.6$ кПа при $T = 22$ °С) и сухого (O_2) молекулярного кислорода) и вклады трех типов обмена кислорода для оксидов 8YSZ с удельной площадью поверхности 0.7 ± 0.1 и 41.5 ± 0.3 м²/г, протонпроводящего оксида LSS10, оксидов с общей формулой $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3);

5) зависимости электрохимической активности электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ без модификации и модифицированного изоструктурными фазами на основе $La_2NiO_{4+\delta}$ и $Pr_2NiO_{4+\delta}$ от температуры (400–800 °С), давления кислорода (0.6–21 кПа), разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 0.8$ В) и влажности кислорода (сухой $O_2, p_{H_2O} = 0.01$ кПа и смесь $O_2 + H_2O, p_{H_2O} = 2.6$ кПа при $T = 22$ °С);

6) модели для описания кинетики кислородной реакции на оксидном электроде $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$, предложенные на основе электрохимических измерений и данных по изотопному обмену кислорода;

7) химические составы внешних слоев порошкообразных оксидных материалов с общей формулой $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3), определенные методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии;

8) температурные зависимости поляризационного сопротивления для электродов на основе $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) в контакте с SDC электролитом при температурах 600–800 °С в воздушной атмосфере;

9) скоростьопределяющие стадии обмена кислорода газовой фазы с оксидами 8YSZ, LSS10, $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) при различных температурах в диапазоне 350–900 °С в атмосферах, содержащих молекулярный кислород и воду, и с электродами $O_2, Pt | 10YSZ$ и $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ вакуумных электрохимических симметричных ячеек с разделенным газовым пространством в условиях наложения разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 1.2$ В) на электроды электрохимической ячейки в диапазоне температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.33–2 кПа;

10) зависимости скоростей межфазного обмена кислорода, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, вкладов трех типов обмена кислорода, поляризационного сопротивления от температуры (600–800 °С), давления кислорода (0.33–2 кПа) и разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 1.2$ В) для газовых электродов $O_2, Pt | 10YSZ$ и $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ вакуумных электрохимических симметричных ячеек с разделенным газовым пространством.

Научная новизна:

Методом импульсного изотопного обмена обнаружено, что наличие адсорбционного слоя, образованного гидроксильными группами на поверхности 8YSZ с высокой удельной площадью поверхности 41.5 ± 0.3 м²/г, LSS10 в атмосферах, содержащих молекулярный кислород и воду, приводит к уменьшению скорости межфазного обмена кислорода при температурах ниже 700 °С для 8YSZ и 500 °С для LSS10 за счет блокировки центров адсорбции кислорода, участвующих в стадии инкорпорирования кислорода в структуру исследуемых оксидов. В случае оксида $La_2NiO_{4+\delta}$ обнаружено, что наличие воды в газовой фазе приводит к увеличению скорости межфазного обмена кислорода за счет появления дополнительного механизма инкорпорирования кислорода из кислородсодержащих адсорбционных форм, образовавшихся в результате адсорбции воды из газовой фазы на поверхности оксида.

На основе независимо определенных коэффициентов обмена кислорода с поверхностью и диффузии кислорода методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы для модели Адлера – Лэйна – Стилла [1] в диапазоне температур 700–800 °С и давлений кислорода 0.2–16 кПа выявлены вклады следующих стадий электродного процесса, определяющих импеданс электрода $La_2NiO_{4+\delta}$ в контакте с SDC электролитом: диффузия кислорода вблизи границы раздела электролит / электрод; перенос заряда в адсорбционном слое электрода; обмен кислорода с поверхностью и диффузия кислорода в $La_2NiO_{4+\delta}$.

Методом спектроскопии электрохимического импеданса экспериментально показано, что уменьшение поляризационного сопротивления электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ во влажных условиях (смесь молекулярного кислорода и воды) по сравнению с данными, полученными в сухом кислороде, связано с появлением дополнительного маршрута обмена с кислородом газовой фазы через воду, увеличивающего коэффициент обмена кислорода с кислородом газовой фазы и, соответствует вкладу импеданса типа Герिशера в рамках модели Адлера – Лэйна – Стилла [1] в общее сопротивление электрода.

Установлено, что увеличение удельной площади поверхности электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ путем пропитки поверхности электрода изоструктурными добавками приводит к снижению поляризационного сопротивления электродного материала с 1.61 до 0.81 Ом·см² для фазы $La_2NiO_{4+\delta}$ и с 1.33 до 0.44 Ом·см² для фазы Pr_2NiO_4 при температуре 650 °С в воздушной атмосфере.

Экспериментально показано отсутствие ионов никеля во внешнем слое оксида $La_2NiO_{4+\delta}$ по сравнению с оксидами $La_3Ni_2O_{7+\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10-\delta}$ для порошкообразных образцов оксидов, ранее этот результат был получен на монокристаллических и поликристаллических плотных образцах.

Обнаружена прямая взаимосвязь между поляризационным сопротивлением оксидных электродов $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) в контакте с SDC электролитом и скоростью инкорпорирования кислорода из адсорбционного слоя в структуру оксидов в ряду $La_2NiO_{4+\delta} - La_3Ni_2O_{7+\delta} - La_4Ni_3O_{10-\delta}$ в диапазоне температур 600–800 °С и при давлении кислорода $p_{O_2} = 21.1$ кПа.

Определено, что зависимости поляризационного сопротивления электродов $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$, $O_2, Pt | 10YSZ$ и $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ от разности электрических потенциалов между исследуемыми электродами в интервале температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.33–2 кПа определяются вкладом в импеданс электрода процессов, связанных с обменом и диффузией кислорода.

Выявлено, что зависимость скорости межфазного обмена кислорода на электроде $O_2, Pt | 10YSZ$ от давления кислорода при $T = 800$ °С в условиях отсутствия разности электрических потенциалов

проходит через максимум, что коррелирует с зависимостью поляризационной проводимости платинового электрода. До точки максимума и после на зависимости скорости межфазного обмена кислорода от давления кислорода отличаются скоростьюопределяющие стадии механизма обмена кислорода: инкорпорирование и диссоциативная адсорбция кислорода, соответственно.

Обнаружено, что при наложении разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 1.2$ V) между электродами электрохимической ячейки скорость межфазного обмена кислорода тем больше, чем более отрицателен заряд исследуемого электрода. Кинетика обмена кислорода газового электрода $O_2, Pt | 10YSZ$ с кислородом газовой фазы принципиально отличается в зависимости от знака заряда электрода: в области катодной поляризации электрода процесс обмена с кислородом газовой фазы протекает по одностадийному механизму диссоциативной адсорбции r_1 -типа с участием двух форм кислорода с разной энергией связи на поверхности платинового электрода; в области анодной поляризации электрода полученные данные описываются в рамках двухступенчатой модели, включающей стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, что указывает на существенную роль границы между газовой фазой и электролитом.

На основе экспериментальных данных, полученных методами изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и электрохимической импедансной спектроскопии, обнаружена связь между скоростью межфазного обмена кислорода и поляризационным сопротивлением композитного электрода $O_2, LSM-YSZ | 10YSZ$, определяемая вкладом процесса поверхностной диффузии адатомов кислорода на поверхности фазы YSZ электрода $O_2, LSM-YSZ | O^{2-}$ к зоне трехфазной границы в кинетику кислородной реакции (явление спилловера).

Теоретическая значимость. Предложен оригинальный теоретический подход для разделения вкладов скоростей трех типов обмена кислорода на основе экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси для атмосфер, содержащих молекулярный кислород и воду.

Практическая значимость. Разработана установка, конструкция которой позволяет проводить эксперименты методом импульсного изотопного обмена кислорода в различных газовых атмосферах, в том числе в газовых смесях, для изучения влияния влажности на кинетику обмена молекулярного кислорода из газовой фазы с оксидными материалами.

Разработана конструкция вакуумной электрохимической симметричной ячейки с разделенным газовым пространством для исследования влияния перенапряжения электродов в контакте с твердооксидным электролитом на кинетику изотопного обмена с кислородом газовой фазы, благодаря совместному использованию методов изотопного обмена кислорода и спектроскопии электрохимического импеданса (патент № 2627145, «Способ исследования кинетики межфазного обмена в системе «газ – электрохимическая ячейка» с использованием изотопного обмена в условиях поляризации электродов» от 3 августа 2017 г.).

Предложен способ повышения электрохимической активности оксидного электрода, основанный на модификации поверхности электродного материала методом его пропитки с целью формирования фазы, увеличивающей скорость лимитирующей стадии процесса обмена кислорода (патент № 2670427, «Способ модификации электродных материалов» от 13 октября 2017 г.).

Обоснованность и достоверность результатов исследования. Оценка обоснованности и достоверности результатов настоящего диссертационного исследования была достигнута использованием высокотехнологичной и современной приборной базы, в частности оборудования центров коллективного пользования «Состав вещества» (ИВТЭ УрО РАН) и «Урал-М» (ИМЕТ УрО РАН). Воспроизводимость экспериментальных данных подтверждалась серией результатов повторных (параллельных) измерений. Полученные экспериментальные зависимости обрабатывали с помощью лицензированного программного обеспечения. Для оценки точности рассчитываемых параметров и

величин была использована методика построения изолинии ошибки. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с данными отечественных и зарубежных литературных источников.

Личный вклад автора. Участие в разработке конструкции и сборке вакуумных симметричных электрохимических ячеек с разделенными газовыми пространствами, а также в модификации экспериментальной установки для совместной реализации методов изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и спектроскопии электрохимического импеданса при наложении разности электрических потенциалов на электроды электрохимической ячейки, постановка методики и проведение экспериментов; сборка измерительной ячейки и проведение экспериментов методом спектроскопии электрохимического импеданса, обработка экспериментальных данных; подготовка образцов и участие в проведении измерений методом импульсного изотопного обмена кислорода, обработка экспериментальных данных; аттестация исследуемых материалов методами рентгенофазового анализа, лазерного светорассеяния и Брунауэра – Эммета – Теллера; пробоподготовка образцов для исследования методами нейтронной дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, обработка и анализ экспериментальных данных; анализ отечественных и зарубежных литературных источников.

Постановка цели, задач и выбор объектов исследования, обработка, интерпретация, обобщение и обсуждение экспериментальных данных проведены совместно с научным руководителем, доцентом, доктором химических наук Ананьевым Максимом Васильевичем.

Измерение поляризационного сопротивления в атмосферах сухого и влажного кислорода методом импедансной спектроскопии проведены канд. хим. наук, науч. сотр. Антоновой Е. П., проведение экспериментов по импульсному изотопному обмену кислорода выполнено совместно с науч. сотр. Захаровым Д. М., синтез объектов исследования проведен канд. хим. наук, науч. сотр. Тропиным Е. С. и канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Строевой А. Ю.

Аттестация оксидных материалов проведена на базе центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН (<http://www.ckp-rf.ru/ckp/3294/>). Исследования методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа оксидов и пробоподготовка шлифов для растровой электронной микроскопии проведены канд. хим. наук, науч. сотр. Ереминым В. А. Исследования методом высокотемпературного термогравиметрического анализа и микрофотографии образцов методом растровой электронной микроскопии выполнены канд. хим. наук, науч. сотр. Фарленковым А. С. Измерения методом спектроскопии комбинационного рассеяния сделаны канд. тех. наук, ст. науч. сотр. Вовкотруб Э. Г. совместно с канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Власовым М. И. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены д-р. хим. наук, вед. науч. сотр. Фетисовым А. В. в ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН. Исследования методом ядерного магнитного резонанса (^{17}O ЯМР) выполнены канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. ИФМ УрО РАН Смольниковым А. Г., исследования методом протонного магнитного резонанса выполнены д-ром хим. наук, гл. науч. сотр. ИХТТ УрО РАН Денисовой Т. А. совместно с канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Журавлевым Н. А. Исследования методом нейтронной дифракции проведены канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаб. нейтронной физики им. И. М. Франка, ОИЯИ (Дубна, Россия) Бобриковым И. А. Исследования методами спектроскопии рассеяния ионов малой энергии и высокотемпературного термогравиметрического анализа сделаны в университете Бирмингема (Бирмингем, Великобритания) канд. тех. наук, науч. сотр. Майевски А.

Образцы порошкообразных оксидов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ предоставлены канд. тех. наук, науч. сотр. центра водородных и топливных исследований Майевски А., университет Бирмингема (Бирмингем, Великобритания).

Исследования методами изотопного обмена кислорода уравниванием изотопного состава газовой фазы, импульсного изотопного обмена и спектроскопии электрохимического импеданса выполнены с использованием УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант No 17-73-10196), Российского фонда фундаментальных исследований (грант No 14-29-04009; грант No 13-03-00519) и гранта Президента РФ (№ МД-6758.2018.3).

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на научных семинарах ИВТЭ УрО РАН, а также на следующих отечественных и международных конференциях, симпозиумах и съездах: XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2016; 21-ой Международной конференции «Твердотельные протонные проводники», Падуя, 2017 (21st International conference on Solid State Ionics, Padova, 2017); Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), Екатеринбург, 2017; 13ом Международном симпозиуме по системам с быстрым ионным транспортом, Минск, 2018 (13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Minsk, 2018); Шестой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2019; XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием), Нальчик, 2020; Международном симпозиуме «Изотопные исследования в катализе и электрокатализе», Пуатье, 2019 (International Symposium «Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis», Poitiers, 2019); 22-ой Международной конференции по ионике твердого тела, Пхенчхан, 2019 (22nd International Conference on Solid State Ionics, PyeongChang, 2019); Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2016–2021.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов кандидатских диссертаций, 2 патентах, 15 тезисах докладов конференций, симпозиумов и съездов всероссийского и международного уровней.

Структура и объем работы. Текст научного доклада по результатам подготовленной научно-квалификационной работы (диссертации) состоит из общей характеристики работы, основного содержания работы, выводов, списка литературы. Материал работы изложен на 27 страницах, включая 16 рисунков и 9 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** даётся обоснование актуальности выбранной темы диссертационного исследования; сформулированы цель и задачи работы; приведены основные положения работы, выносимые на защиту; описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимости, обоснованность и достоверность полученных результатов; приведены сведения о личном вкладе автора, апробации, количестве публикаций и структуре диссертационной работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор по кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами со структурой флюорита, проявляющими кислород-ионную проводимость, с протонпроводящими оксидами со структурой перовскита, с оксидами $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) со структурой Раддлесдена-Поппера, проявляющими смешанную кислород-ионную и электронно-дырочную проводимости, а также по кинетике кислородной реакции на газовых электродах O_2 , Pt | YSZ и O_2 , LSM–YSZ | YSZ твердооксидных электрохимических ячеек; изложены теоретические основы метода изотопного обмена кислорода.

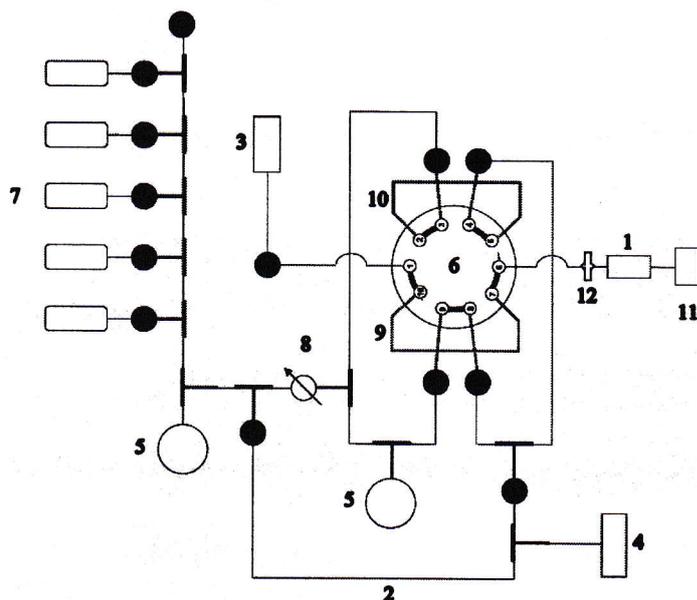
Во **второй главе** представлены методики синтеза и исследования образцов, которые использовались в данной диссертационной работе. Элементный анализ был выполнен методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного действия Shimadzu XRF-1800. Определение фазового состава образцов проведено на рентгеновских дифрактометрах Rigaku D/MAX-2200VL/PC (ИВТЭ УрО РАН) и

Bruker D8 ADVANCE (Университет Бирмингема, Великобритания) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре на воздухе. Рентгеноструктурный анализ выполнялся методом полнопрофильного структурного анализа Ритвелда в программном пакете GSAS-II. Нейтронографические исследования проводили с помощью фурье-дифрактометра высокого разрешения на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Измерения гранулометрического состава и удельной площади поверхности порошкообразных оксидных материалов выполнялись с помощью лазерного дифракционного анализатора Malvern Instruments Mastersizer 2000 и прибора Мета Сорби N 4.1, соответственно. Анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния выполняли на рамановском микроскопеспектрометре Renishaw U 1000. Пробоподготовку шлифов электрохимических ячеек проводили с помощью шлифовально-полировального станка Allied MetPrep 4/PH-4. Микрофотографии поверхности образцов и поперечных шлифов материалов получали методом растровой электронной микроскопии на микроскопах Tescan Mira 3 LMU, оснащенных системами рентгеноспектрального микроанализа на базе энергодисперсионного детектора EDS Oxford Instruments INCA Energy 350/X-max 80 (ИВТЭ УрО РАН), и SEM Hitachi TM3030Plus, оснащенного детектором Quantax70 EDX (Университет Бирмингема, Великобритания). Элементный состав приповерхностного слоя оксидов исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометрическом комплексе, изготовленном на базе вакуумной системы Multiprob Compact, оснащённом энергоанализатором Scienta Omicron EA-125 (ИМЕТ УрО РАН) и методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии проводили на спектрометре Thermo NEXSA с монохроматизированным $\text{AlK}\alpha$ -излучением в качестве двухлучевого низкоэнергетического источника электронов/ионов для источника рентгеновского излучения (Университет Бирмингема, Великобритания). Измерение содержания элементов во внешнем слое порошкообразных материалов. Исследования локальной структуры проводили методом ядерного магнитного резонанса (^{17}O ЯМР) на спектрометре Bruker Avance III 500 (ИФМ УрО РАН) и методом протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) на спектрометре Agilent VNMR 400 (ИХТТ УрО РАН). Определение количества поглощенной воды, кислорода газовой фазы оксидами и нестехиометрию оксидов проводили на приборах синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter с генератором водяного пара Adrop Asteam DV2MK (ИВТЭ УрО РАН) и Netzsch TG 209 F1 Libra (Университет Бирмингема, Великобритания), соответственно.

Кинетику обмена кислорода оксидов с кислородом газовой фазы исследовали методами изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и импульсного изотопного обмена кислорода на УНУ «Изотопный обмен» на базе квадрупольных масс-спектрометров Agilent 5973N и MKS Instruments Microvision 2. Измерения поляризационного сопротивления проводили с помощью приборов АМЕТЕК Versastat 4000, Elins серии Z-500PRO и P-45X.

Третья глава состоит из трех разделов.

Раздел 3.1 посвящен исследованию влияния влажности на изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами $\text{Zr}_{0.852}\text{Y}_{0.148}\text{O}_{1.926}$ (8YSZ) с удельной площадью поверхности 0.7 ± 0.1 и 41.5 ± 0.3 $\text{m}^2/\text{г}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{2.95}$ (LSS10), $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Для этого была впервые разработана экспериментальная установка, конструкция которой позволяет проводить эксперименты методом импульсного изотопного обмена кислорода в различных газовых атмосферах и на основе полученных экспериментальных данных был предложен оригинальный способ по разделению вкладов трех типов обмена кислорода. Принципиальная схема и фотография экспериментальной установки представлены на рисунке 1.



(a)



(б)

Рис. 1. (а) Схема экспериментальной установки. 1 проточный кварцевый микрореактор; 2 газовый контур (Agilent Technologies, США); 3 регуляторы расхода газа (Eltochpribor, LTD., Россия); 4 турбомолекулярный вакуумный насос (Agilent Technologies, USA); 5 датчики высокого давления (Swagelok, США); 6 10-портовой инжектор с пневмоприводом (Valco Instruments Co. Inc., США); 7 газовые баллоны (Swagelok, США); 8 натекатель игольчатого типа (Swagelok, США); 9, 10 петли разного объема (1000 и 500 мкл), подключенные к инжектору; 11 квадрупольный масс-спектрометр Microvision 2 (MKS Instruments, США); 12 кварцевый барботер; (б) фотография установки

Способ разделения вкладов трех типов обмена кислорода в атмосферах, содержащих молекулярный кислород и воду, основан на определении доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе (α) до и после подачи импульса с изотопно-обогащенной смесью при различных скоростях потока газовых смесей и/или объема импульса. Расчет скорости межфазного обмена кислорода и вкладов трех типов обмена кислорода производится по данным, полученным методом импульсного изотопного обмена кислорода в O_2 и H_2O -содержащих атмосферах, на основе уравнений из теории Музыкантова с соавт. для экспоненциального приближения [2]:

$$r_H = \frac{r_1}{2} + r_2, \quad (1)$$

$$r = r_0 + r_1 + r_2, \quad (2)$$

где r_H – скорость межфазного обмена кислорода; r – общая скорость обмена кислорода; r_i – скорость обмена кислорода, соответствующая i -типу обмену кислорода: 0, 1 или 2.

Дифференциальные уравнения, используемые в модели Музыкантова с соавт. [2], для импульсного изотопного обмена кислорода могут быть упрощены путем введения переменных Y и T :

$$Y = \frac{2\alpha_e(1-\alpha_e)-x_{34}}{2(\alpha_i-\alpha_{i,s})^2}, \quad (3)$$

$$T = \frac{2r_H S(1+\lambda)}{n} \tau, \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{n}{n_s}, \quad (5)$$

где α_i, α_e – доля изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе до и после подачи импульса; $\alpha_{i,s}$ – доля изотопа кислорода ^{18}O в твердом теле до подачи импульса; S – общая площадь поверхности порошкообразного образца; τ – время экспозиции, связанное с объемом импульса и скоростью потока; x_{34} – доля изотопа кислорода $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ с массовым числом 34 в газовой фазе; n и n_s – количество атомов кислорода в газовой фазе и в твердом теле, соответственно.

Используя переменные Y и T , можно получить уравнение для параметров ϕ и η :

$$\varphi = \frac{r}{2r_H(1+\lambda)}, \quad (6)$$

$$\eta = \frac{r_2}{2r_H(1+\lambda)} \quad (7)$$

Вклады трех типов обмена кислорода в общую скорость обмена кислорода можно рассчитать путем комбинации уравнений (6) – (7) и (1) – (2):

$$\chi_0 = \frac{((\eta+\varphi)(1+\lambda)-1)}{(1+\lambda)\varphi}, \quad (8)$$

$$\chi_1 = \frac{1-2(1+\lambda)\eta}{(1+\lambda)\varphi}, \quad (9)$$

$$\chi_2 = \frac{\eta}{\varphi} \quad (10)$$

Для расчета вклада каждого типа процесса обмена кислорода значения переменных Y и T строятся в координатах $\ln(Y/T) = f(T)$ и линейно аппроксимируются согласно уравнению $y = kx + b$. Следовательно, можно записать линейную функцию:

$$\ln \frac{Y}{T} = \ln \eta + \frac{\varphi-1}{2} T \quad (11)$$

Рассчитанные таким образом значения вкладов трех типов обмена кислорода можно использовать для определения механизма обмена кислорода газовой фазы с твердым телом.

В разделе 3.1 методом высокотемпературного термогравиметрического анализа экспериментально получены данные по изучению поглощения воды из газовой фазы оксидами 8YSZ с разной удельной площадью поверхности 0.7 ± 0.1 и 41.5 ± 0.3 м²/г в интервале температур 300–950 °С при $p_{H_2O} = 24.3$ кПа (рис. 2(а)).

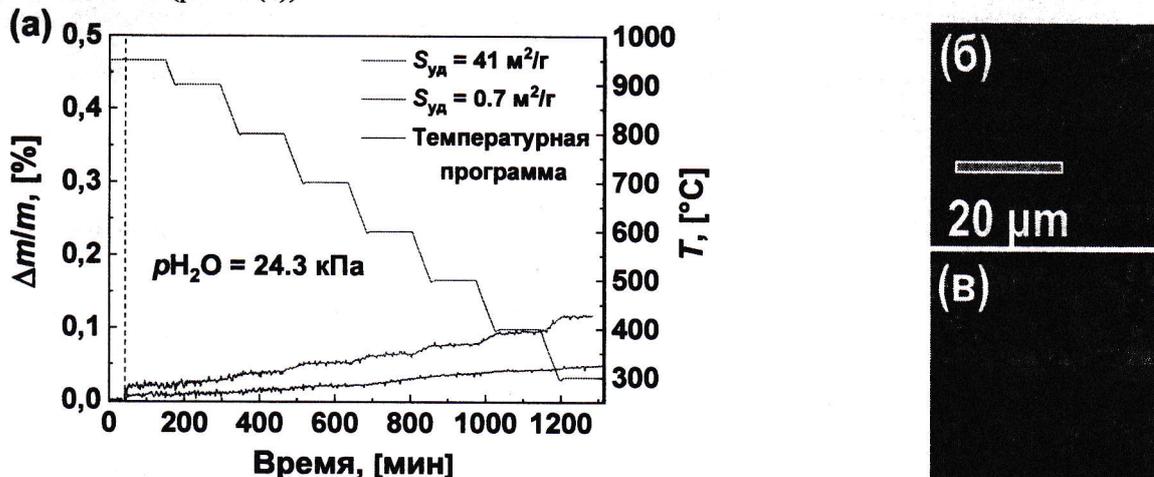


Рис. 2. (а) Зависимости массы порошков 8YSZ с разной удельной площадью поверхности от времени; микрофотографии порошкообразного оксида 8YSZ с высокой (б) и низкой (в) удельной площадями поверхности в режиме вторичных электронов

Показано, что образец 8YSZ с большой удельной поверхностью $S_{уд} = 41.5 \pm 0.3$ м²/г (рис. 2(б)) заметно поглощает воду из газовой фазы в диапазоне температур 300–450 °С в отличие от образца 8YSZ с маленькой удельной площадью поверхности $S_{уд} = 0.7 \pm 0.1$ м²/г (рис. 2(в)). На основе экспериментальных данных, полученных методами высокотемпературного термогравиметрического анализа, протонного магнитного резонанса и спектроскопии комбинационного рассеяния, обнаружено, что адсорбированный слой воды на поверхности образца 8YSZ с удельной поверхностью 41.5 ± 0.3 м²/г содержит сильно связанные гидроксильные формы на поверхности исследуемого порошка.

Методом нейтронной дифракции исследовано термическое расширение протонпроводящего оксида LSS10 в атмосферах, содержащих тяжелую воду (D₂O) и молекулярный кислород (O₂), в диапазоне температур 25–700 °С. На рисунке 3 представлены нейтронограммы и температурные зависимости объема элементарной ячейки для порошка LSS10, выдержанного в O₂- и D₂O-содержащих атмосферах при температурах 25–700 °С.

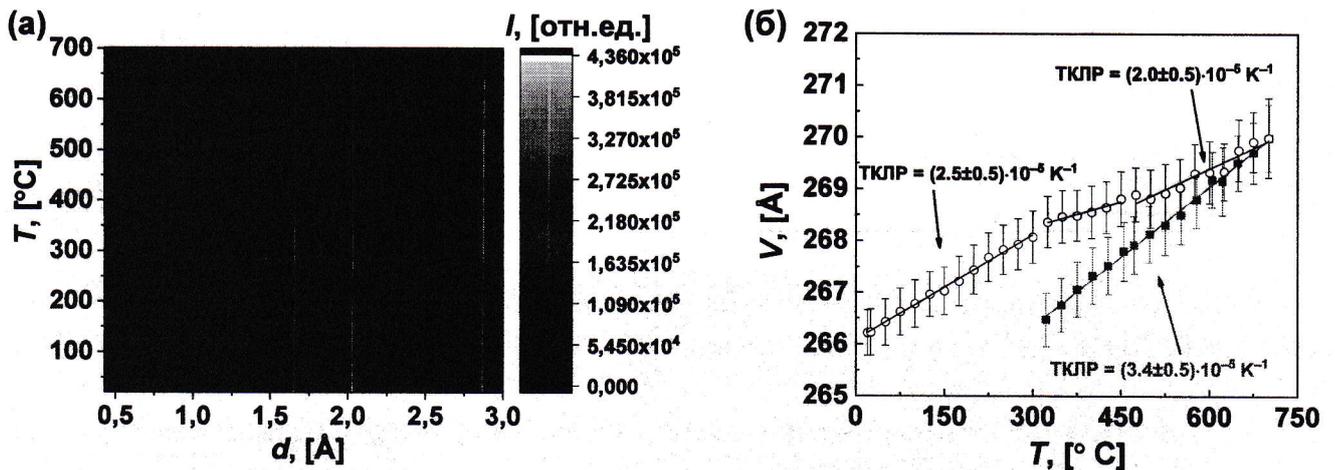


Рис. 3. (а) Нейтронограммы порошка LSS10, выдержанного в D₂O атмосфере (в виде контурных карт); (б) температурные зависимости объема элементарной ячейки для порошка LSS10, выдержанного в O₂ (закрытые символы) и D₂O (открытые символы) атмосферах

Методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси в температурном диапазоне 300–900 °С, диапазоне парциальных давлений кислорода 5–21 кПа при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$ кПа были получены значения коэффициентов обмена кислорода для оксидов 8YSZ с удельной площадью поверхности 41.5 ± 0.3 м²/г, LSS10 и La₂NiO_{4+δ} в атмосферах, содержащих молекулярный кислород и воду. На рисунке 4 представлены температурные зависимости коэффициентов обмена кислорода для всех исследуемых оксидов в атмосфере сухого (O₂) и влажного кислорода (смесь O₂ + H₂O).

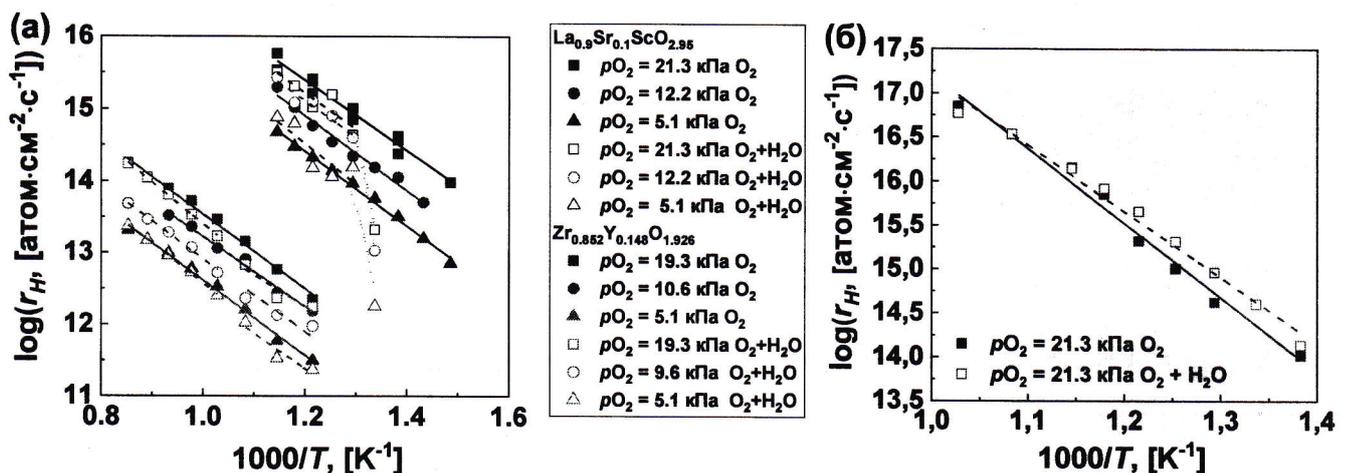


Рис. 4. Температурные зависимости скорости межфазного обмена кислорода (r_H) для оксидов (а) 8YSZ ($S_{\text{уд}} = 41.5 \pm 0.3$ м²/г), LSS10 и (б) La₂NiO_{4+δ} в сухой и влажной атмосферах. Для экспериментов во влажной атмосфере $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$ кПа

Видно, что во всем интервале температур и парциальных давлений кислорода значения скорости межфазного обмена кислорода в атмосферах, содержащих смесь молекулярного кислорода и воды, лежат ниже по сравнению с экспериментами, проведенными в атмосфере сухого молекулярного кислорода для оксидов 8YSZ и LSS10 (рис. 4(а)).

Для оксида 8YSZ обнаружено, что в атмосфере сухого кислорода (O₂) соотношение вкладов скоростей трех типов обмена кислорода остается постоянным в диапазоне температур 550–900 °С. В случае атмосферы, содержащей смесь молекулярного кислорода и воды, присутствуют две области с разными соотношениями вкладов скоростей трех типов обмена кислорода: высокотемпературный диапазон (700–900 °С) с тем же соотношением вкладов скоростей трех типов обмена кислорода, что и

для атмосферы сухого кислорода, и низкотемпературный диапазон (550–700 °С) с значительным влиянием гомообмена кислорода. Наблюдаемые различия можно объяснить наличием адсорбционного слоя, образованного гидроксильными группами на поверхности порошка 8YSZ с высокой удельной площадью поверхности, приводящее к уменьшению скорости межфазного обмена кислорода при температурах ниже 700 °С за счет, как мы полагаем, блокировки центров адсорбции кислорода, участвующих в стадии инкорпорирования кислорода в структуру исследуемых оксидов.

Этот эффект наиболее выражен для протонпроводящего оксида LSS10. Для оксида LSS10 показано, что в сухом кислороде (O_2) обмен осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции кислорода с вероятностью инкорпорирования кислорода 0.25 ± 0.03 во всем исследованном диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. В случае атмосфер, содержащих смесь молекулярного кислорода и воды, обмен осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции при температурах выше 500 °С с близким значением вероятности инкорпорирования 0.26 ± 0.04 . Полученные экспериментальные данные указывают на то, что при температурах ниже 500 °С отсутствует гетерообмен кислорода между газовой фазой и оксидом (вероятность инкорпорирования кислорода равна нулю), а изменение изотопного состава газовой фазы в этих условиях протекает по механизму диссоциативной адсорбции по r_0 -типу с участием адсорбционного слоя оксида, сформированного гидроксильными группами на его поверхности.

Для оксида $La_2NiO_{4+\delta}$ показано, что значения скорости межфазного обмена кислорода в сухих атмосферах, содержащих молекулярный кислород, лежат ниже по сравнению со значениями этой величины, измеренной в атмосферах, содержащих смесь $O_2 + H_2O$. Рассчитанные соотношения вкладов скоростей трех типов обмена кислорода во всем интервале температур составили $\chi_0 / \chi_1 / \chi_2 = 61 / 25 / 14$ как для сухого кислорода (O_2), так и для влажного кислорода ($O_2 + H_2O$), что указывает на появление дополнительного механизма инкорпорирования кислорода из кислородсодержащих адсорбционных форм, образовавшихся в результате адсорбции воды из газовой фазы. Мы полагаем, что определяющее значение в протекании этого процесса имеет высокая концентрация электронно-дырочных дефектов в оксиде $La_2NiO_{4+\delta}$ по сравнению с оксидами LSS10 и 8YSZ.

Раздел 3.2 посвящен влиянию различных факторов на кинетику обмена кислорода и электрохимическую активность электродных материалов $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) в контакте с SDC электролитом. На рисунке 5 представлены LEIS-спектры внешнего слоя порошкообразных образцов $La_2NiO_{4+\delta}$, $La_3Ni_2O_{7+\delta}$ и $La_4Ni_3O_{10-\delta}$, непосредственно контактирующего с газовой фазой, полученные методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии (LEIS).

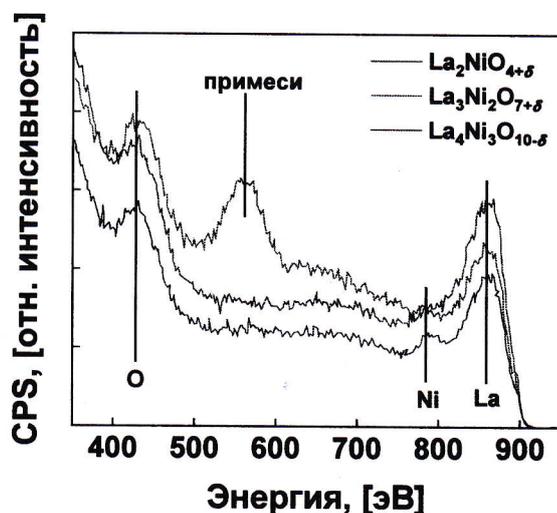


Рис. 5. LEIS-спектры внешнего слоя порошков оксидов $La_2NiO_{4+\delta}$, $La_3Ni_2O_{7+\delta}$, $La_4Ni_3O_{10-\delta}$

Видно, что в ряду $La_2NiO_{4+\delta} - La_3Ni_2O_{7+\delta} - La_4Ni_3O_{10-\delta}$ порошкообразных оксидов количество ионов никеля во внешнем слое исследуемых образцов увеличивается, а количество ионов кислорода

уменьшается. Экспериментально показано отсутствие ионов никеля во внешнем слое оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по сравнению внешним слоем оксидов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ на примере порошкообразных образцов. Ранее в работах [3, 4] было также подтверждено отсутствие ионов никеля во внешнем слое оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ для монокристаллических и поликристаллических плотных образцов. На основе данных, полученных нами методом LEIS, можно сделать вывод о том, что $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ имеет La–O-терминированную поверхность вне зависимости от микроструктурных характеристик исследуемого материала. Опираясь на полученные данные, можно полагать, что во внешнем слое поверхности пористого электрода на основе оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ также будут отсутствовать ионы никеля.

Методом импедансной спектроскопии выполнено исследование электрохимической активности электродов $\text{O}_2, \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} | \text{SDC}$ симметричных ячеек в диапазоне давлений кислорода 0.2–16 кПа и температур 700–800 °С. Особенностью проведенных исследований является то, что измерения были выполнены в экспериментальных условиях, идентичных для исследований методом изотопного обмена кислорода. По данным, полученным методом импедансной спектроскопии, рассчитаны зависимости поляризационного сопротивления. Пример спектров импеданса и зависимости функции распределения времен релаксации с парциальными составляющими электродного процесса в системе $\text{O}_2, \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} | \text{SDC}$ представлены на рисунке 6.

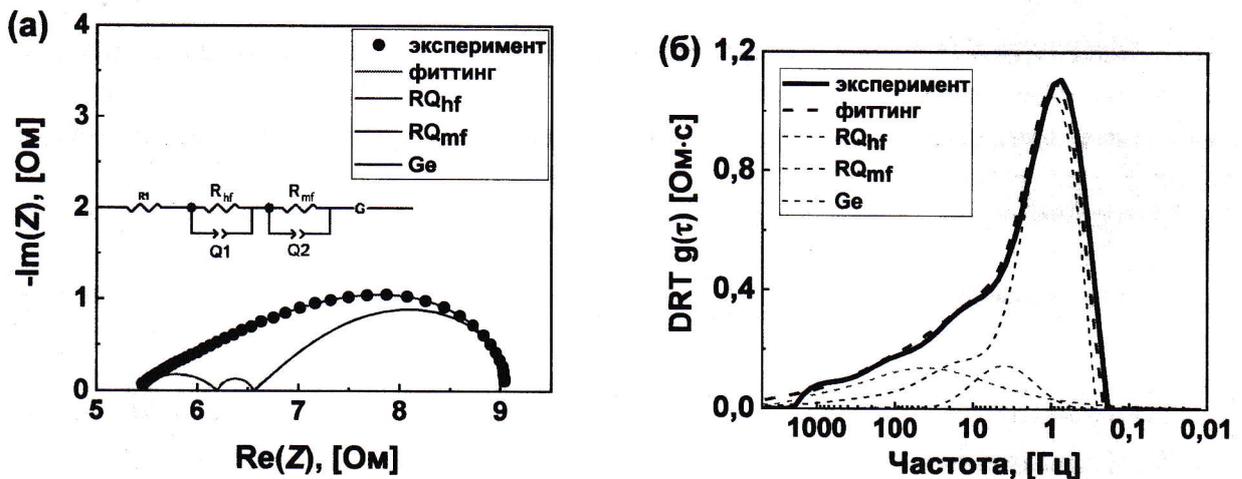


Рис. 6. (а) Пример анализа спектра импеданса для электрода $\text{O}_2, \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} | \text{SDC}$ с парциальными вкладами ($T = 800$ °С, $p\text{O}_2 = 0.6$ кПа); (б) соответствующие DRT-кривые с парциальными вкладами

Совместный анализ полученных спектров импеданса методами распределения времен релаксации (DRT) [5] и нелинейных наименьших квадратов (ZView) показал, что для системы $\text{O}_2, \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} | \text{SDC}$ электродный процесс состоит как минимум из трех релаксационных процессов.

Используя значения скорости межфазного обмена и диффузии кислорода для оксида La_2NiO_4 , полученные методом изотопного обмена кислорода, и параметры микроструктуры электродов, определен вклад обмена и диффузии кислорода в общий импеданс электродной системы в рамках модели Адлера – Лэйна – Стилла [1]. В исследованном интервале температур и давлений кислорода параметр импеданса типа Геришера Y_0 (адмитанс Геришера), связанный с диффузией кислорода, не зависит от содержания кислорода в газовой фазе, как и коэффициент диффузии кислорода. Параметр импеданса типа Геришера K_G (временная константа Геришера), связанный с обменом кислорода, имеет степенную зависимость со значением показателя степени порядка 0.5 для электрода $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в контакте с SDC электролитом, как и коэффициент обмена кислорода с поверхностью для оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (рис. 7).

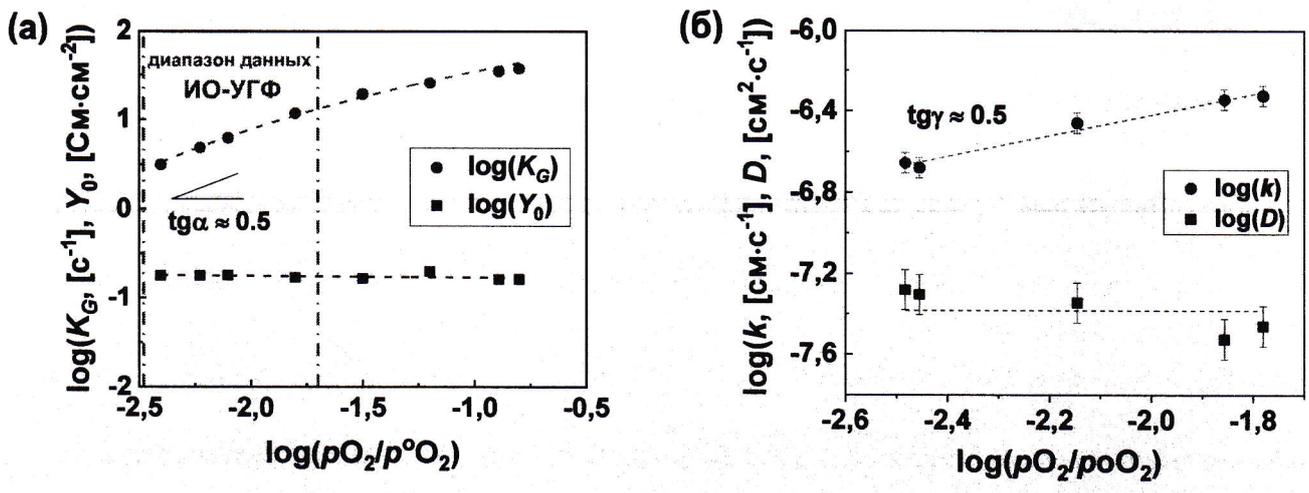


Рис. 7. (а) pO_2 – зависимости параметров импеданса типа Герिशера ($T = 800^\circ\text{C}$) для электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$; (б) pO_2 – зависимости коэффициентов обмена кислорода и диффузии кислорода для плотного образца $La_2NiO_{4+\delta}$ при 800°C [6]

Таким образом, на основе независимо определенных значений коэффициентов обмена кислорода с поверхностью и диффузии кислорода методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы для модели Адлера – Лэйна – Стилла [1] в диапазоне температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$ и давлений кислорода $0.2\text{--}16$ кПа выделен вклад низкочастотного процесса в импеданс электрода типа Герिशера, который связан с обменом кислорода с поверхностью и диффузией кислорода оксида $La_2NiO_{4+\delta}$. Наклоны зависимостей сопротивлений парциальных вкладов высоко- и среднечастотных электродных процессов от давления кислорода в логарифмических координатах позволяют сделать выводы о том, что высокочастотный релаксационный процесс связан с диффузией кислорода вблизи границы раздела электролит/электрод, а среднечастотный релаксационный процесс относится к переносу заряда в адсорбционном слое электродного материала [7] (рис. 8(а)).

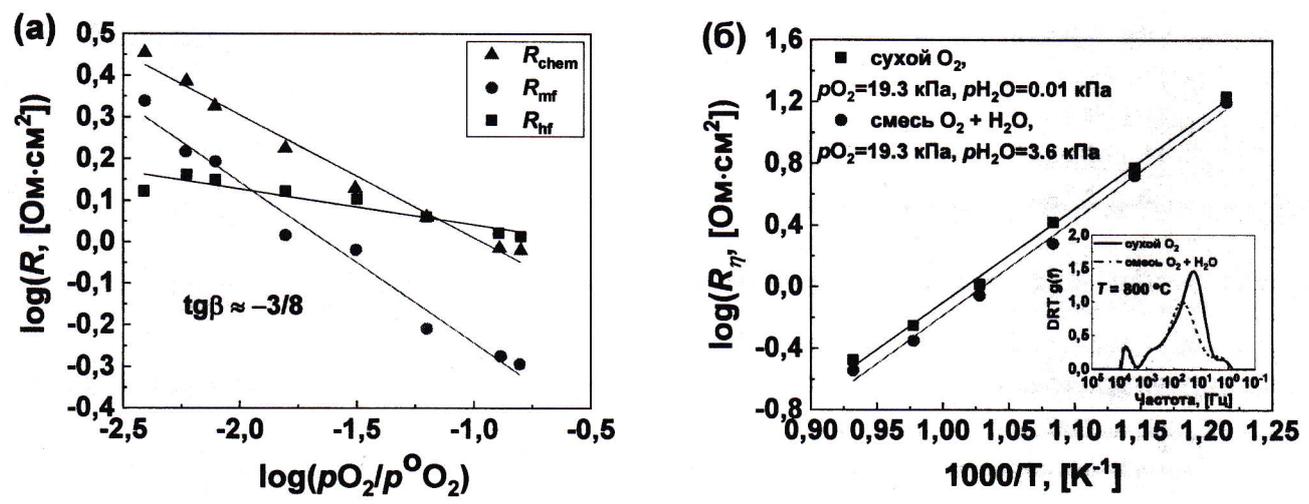


Рис. 8. (а) pO_2 – зависимости парциальных вкладов R_{hf} , R_{mf} и R_{chem} для электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ при 800°C ; (б) температурные зависимости поляризационного сопротивления электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ в O_2 и H_2O -содержащей атмосфере. На врезке – соответствующие DRT-кривые

Методом импедансной спектроскопии показано, что уменьшение поляризационного сопротивления электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ во влажных условиях (смесь молекулярного кислорода и воды) по сравнению с данными, полученными в сухом кислороде, преимущественно связано с уменьшением вклада импеданса типа Герिशера (рис. 8(б)). В рамках модели Адлера – Лэйна – Стилла [1] это можно объяснить увеличением коэффициента обмена с поверхностью для электрода

O_2 , $La_2NiO_{4+\delta}$ | SDC в $O_2 + H_2O$ -содержащей атмосфере по сравнению с атмосферой сухого кислорода, что и наблюдается в эксперименте по изотопному обмену кислорода для оксида $La_2NiO_{4+\delta}$.

Далее приводятся результаты по изучению влияния модифицирующих добавок изоструктурных фаз на основе $La_2NiO_{4+\delta}$ и $Pr_2NiO_{4+\delta}$ на электрохимические характеристики кислородного электрода на примере $La_2NiO_{4+\delta}$ в интервале температур 600–700 °C на воздухе. Для этого были изготовлены две одинаковые электрохимические ячейки $La_2NiO_{4+\delta}$ | SDC | $La_2NiO_{4+\delta}$, и выполнены измерения методом импедансной спектроскопии. Затем была выполнена процедура модификации электродов добавками $La_2NiO_{4+\delta}$ и $Pr_2NiO_{4+\delta}$ для первой и второй ячейки, соответственно. Ранее в разделе показано, что для $La_2NiO_{4+\delta}$ существенный вклад в общее поляризационное сопротивление вносят процессы, связанные с обменом кислорода между оксидом и газовой фазой, в связи с чем выбор модифицирующих добавок основывался на ранее полученных данных о кинетике обмена оксидов с кислородом газовой фазы [6, 8]. Установлено, что для $La_2NiO_{4+\delta}$ процесс обмена лимитируется стадией диссоциативной адсорбции, в то время как для $Pr_2NiO_{4+\delta}$ при температуре ниже 700 °C скоростьопределяющей стадией является стадия инкорпорирования. При этом скорость диссоциативной адсорбции для $Pr_2NiO_{4+\delta}$ выше таковой для $La_2NiO_{4+\delta}$. Для применения в качестве модифицирующей добавки был выбран оксид, для которого скорость стадии, лимитирующей процесс обмена кислорода с матрицей электрода, выше. На рисунке 9 представлены сравнение годографов импеданса и температурные зависимости поляризационного сопротивления для электродов O_2 , $La_2NiO_{4+\delta}$ | SDC до и после модификации изоструктурными фазами.

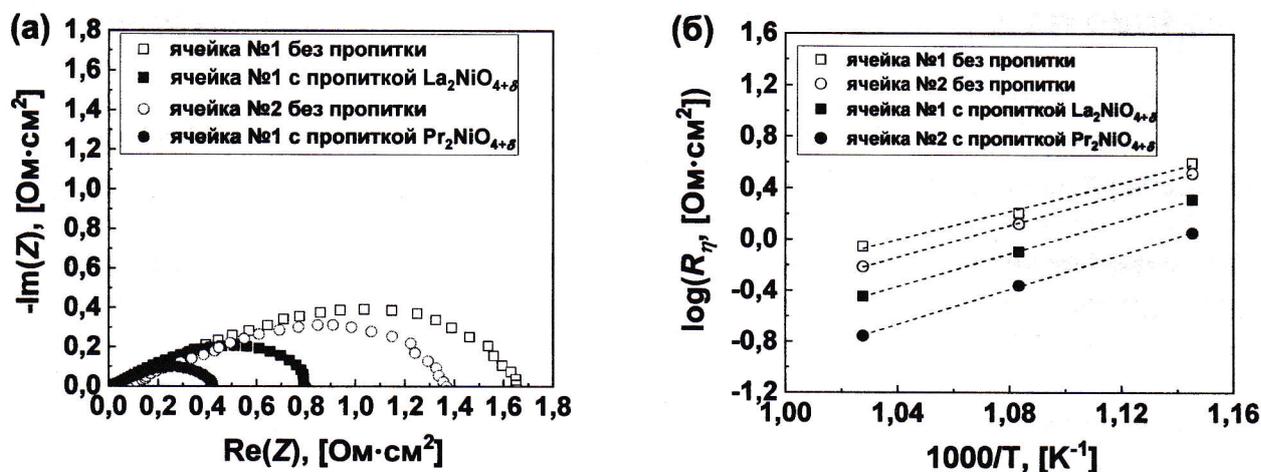


Рис. 9. (а) Спектры удельного сопротивления электродов $La_2NiO_{4+\delta}$ исследуемых симметричных электрохимических ячеек при $T = 650$ °C на воздухе; (б) температурные зависимости поляризационного сопротивления исследуемых электродов на воздухе

Видно, что введение модифицирующих добавок снижает поляризационное сопротивление электродов в обоих случаях. Наименьшее значение поляризационного сопротивления было получено для электрода, пропитанного изоструктурной фазой на основе $Pr_2NiO_{4+\delta}$, которое составило $0.44 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 650 °C в воздушной атмосфере. В случае модификации электродов путем введения $La_2NiO_{4+\delta}$ улучшение электрохимических характеристик может быть связано с увеличением удельной поверхности электрода, в то время как введение $Pr_2NiO_{4+\delta}$ может оказывать влияние не только на поверхность электрода, но и на скорость протекания электродного процесса.

Для получения более детальной информации об электродном процессе и влиянии на него модификации электродов был выполнен анализ спектров импеданса методом распределения времен релаксации. Определено, что количество пиков на кривой, а также соответствующие им времена релаксации не изменяют своего положения вне зависимости от того, используется ли модифицирующая добавка. Модификация электродов приводит к изменению парциальных вкладов в электродный процесс, а именно: приводит к существенному уменьшению вклада низкочастотной стадии электродной реакции, которая связана с процессом обмена кислорода.

Таким образом, электрохимическую активность электродного материала на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в контакте с SDC электролитом можно увеличить не только за счет увеличения дисперсности $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ фазы, но и, уменьшая вклад импеданса типа Герингера, связанного с обменом и диффузией кислорода в материале электрода. Показано, что при температуре 650°C вклад импеданса типа Герингера снижается, благодаря увеличению скорости лимитирующей стадии обмена кислорода путем формирования электрохимически активных фаз на поверхности электрода. На основе полученных данных был сформулирован способ выбора модифицирующей добавки для активации электродных материалов.

Исследование влияния химического состава электрода на изотопный обмен кислорода и импеданс электрохимических ячеек на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ в контакте с SDC электролитом проводили методами изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси и спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне температур $300\text{--}800^\circ\text{C}$ при парциальном давлении кислорода 19.3 кПа . На рисунке 10 представлены температурные зависимости поляризационного сопротивления для электродов O_2 , $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) | SDC в диапазоне температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ при парциальном давлении кислорода 19.3 кПа и зависимости скоростей межфазного обмена кислорода, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, полученные в идентичных условиях.

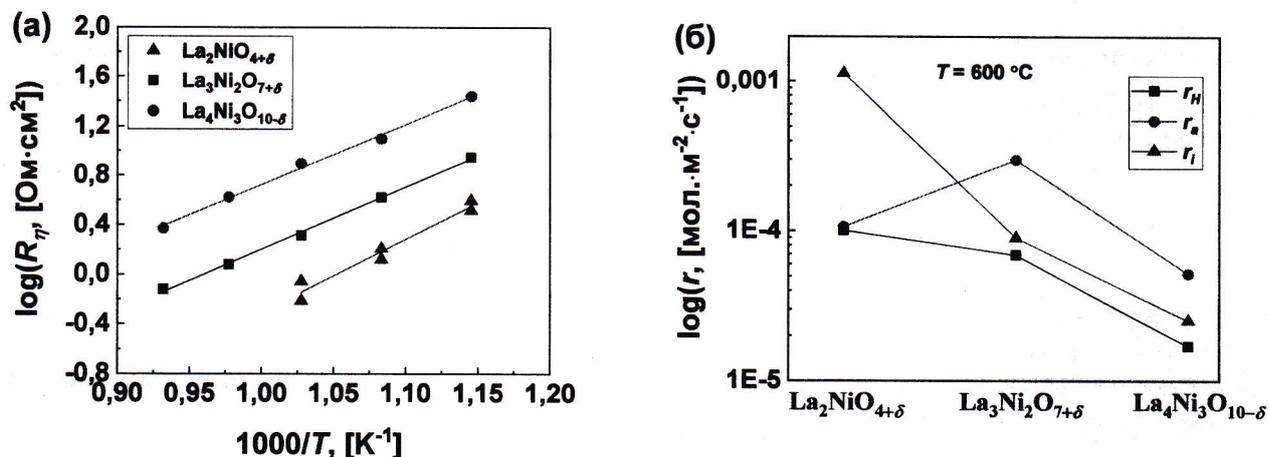


Рис. 10. (а) Температурные зависимости поляризационного сопротивления электродов O_2 , $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) | SDC; (б) температурные зависимости скорости межфазного кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода в решетку оксида (r_i) для образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$. $p\text{O}_2 = 19.3\text{ кПа}$

Видно, что зависимость поляризационного сопротивления в ряду электродных материалов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ – $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ – $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ коррелирует с уменьшением скорости инкорпорирования кислорода. Существенное различие в составе внешнего слоя поверхности оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, который имеет La-O -терминированную поверхность, по сравнению с оксидами $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$, проявляется в отличиях для скорости, определяющей стадии процесса обмена кислорода. Экспериментально показано, что для оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ скоростьопределяющей стадией является процесс диссоциативной адсорбции кислорода. Тогда как для оксидов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ скоростьопределяющей стадией становится процесс инкорпорирования кислорода в решетку исследуемых оксидных материалов. Уменьшение скорости инкорпорирования кислорода в ряду оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ – $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ – $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ связано с увеличением доли ионов никеля и уменьшением доли ионов кислорода во внешнем слое порошкообразных образцов.

Эксперименты по влиянию разности электрических потенциалов на электродный процесс в системе O_2 , $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ | SDC проводились на трехэлектродных электрохимических ячейках методом

спектроскопии электрохимического импеданса в температурном интервале 700–800 °С при давлениях кислорода 0.66 и 1.33 кПа, в качестве электрода сравнения использовался платиновый электрод.

На рисунке 11(а) представлены зависимости поляризационного сопротивления электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ от разности электрических потенциалов между электродами исследуемых электрохимических ячеек.

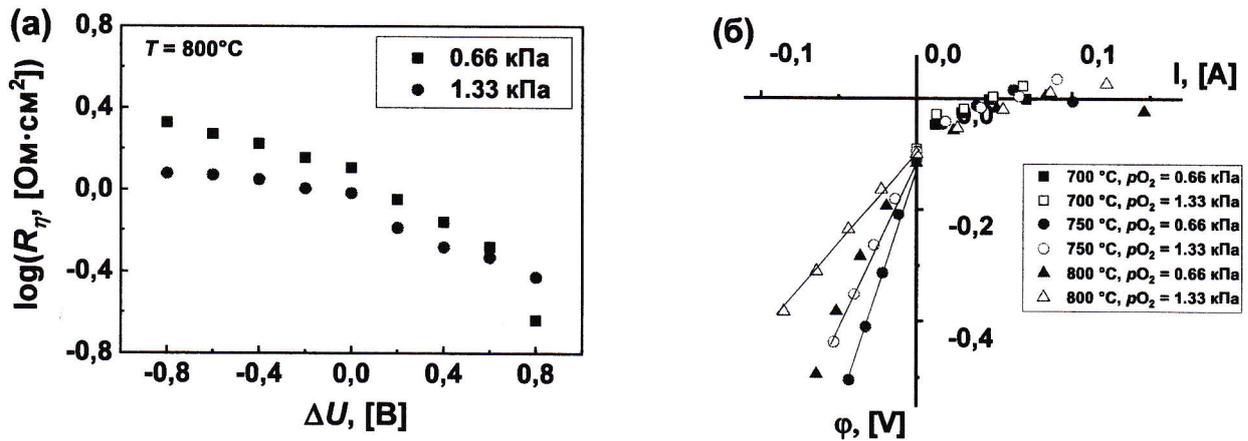


Рис. 11. (а) Зависимости поляризационного сопротивления электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ от разности электрических потенциалов при $T = 800^\circ\text{C}$; (б) поляризационные кривые для электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ в координатах «потенциал электрода относительно воздушного электрода сравнения – ток»

Установлено, что поляризация оказывает существенное влияние на электрохимический отклик: катодная поляризация приводит к увеличению поляризационного сопротивления, а анодная – к уменьшению. Важно отметить, что все изменения являлись обратимыми, и после снятия поляризации спектры импеданса приобретали исходный вид во всех случаях. Для получения более детальной информации об электродном процессе и влиянии на него разности электрических потенциалов между электродами электрохимических ячеек были построены поляризационные кривые (рис. 11(б)).

В общем виде реакция электровосстановления/электроокисления кислорода может быть представлена в виде двух стадий:



Можно видеть, что перенапряжение на электроде существенно изменяется в области катодной поляризации, и практически не меняется в области анодной поляризации. Для определения порядка реакции по кислороду были построены зависимости в координатах $\log(i) - \log(p_{O_2})$ при одном потенциале электрода. Исходя из наклонов этих зависимостей установлено, что порядок реакции по кислороду в области катодной поляризации близок к 0.5, что, по-видимому, соответствует стадии (13). В области анодной поляризации порядок реакции по кислороду близок к нулю, что может соответствовать стадии (12). Таким образом, можно заключить, что в области анодной поляризации скоростьопределяющим является процесс восстановления кислорода до иона O^{2-} , в то время как в области катодной поляризации лимитирующим процессом является процесс диссоциативной адсорбции/ассоциативной десорбции кислорода.

На рисунке 12 приведены функции распределения времен релаксации, рассчитанные из данных по импедансной спектроскопии для электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$.

Обнаружено, что в области анодной поляризации вид функции распределения времен релаксации существенно изменяется по сравнению с равновесными условиями. Однозначно фиксируется появление высокочастотного релаксационного процесса с частотой релаксации порядка 3 кГц, который предположительно может быть связан с переносом заряда на границе электрод\электролит. Также наблюдается существенное уменьшение вклада низкочастотного процесса со сдвигом частоты релаксации в область более высоких частот с увеличением поляризации, что говорит об увеличении скорости данного процесса. В области катодной поляризации общий вид функции распределения времен релаксации принципиально не изменяется. Очевидно, что поляризация оказывает наибольшее влияние на низкочастотный процесс, величина вклада которого растет с увеличением поляризации. Таким образом можно заключить, что наибольшее влияние как анодная, так и катодная поляризация оказывают на низкочастотный процесс, который связан с процессами обмена и диффузии кислорода.

Раздел 3.3 посвящен влиянию разности электрических потенциалов на изотопный обмен кислорода и электрохимическую активность электродов конкретно симметричных электрохимических ячеек с разделенным газовым пространством.

Экспериментальный материал данного раздела впервые получен с помощью *in situ* исследования методами изотопного обмена кислорода и импедансной спектроскопии на примере электродов O_2 , Pt | 10YSZ и O_2 , LSM-10YSZ | 10YSZ в условиях наложения разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 1.2$ В) на электроды электрохимической ячейки в диапазоне температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.33–2 кПа.

Для исследований в настоящей работе разработали вакуумную симметричную электрохимическую ячейку с разделенным газовым пространством (рис. 13), конструкция которой позволяет проводить эксперимент по изотопному обмену кислорода в условиях наложения разности электрических потенциалов.

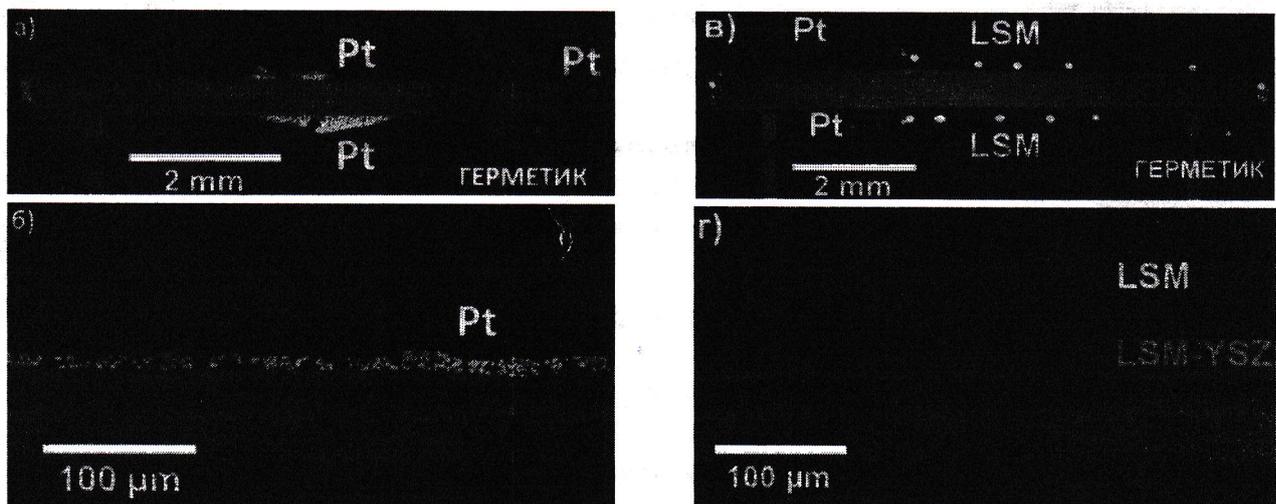


Рис. 13. Вид симметричных ячеек с разделенным газовым пространством: сечение ячейки а) O_2 , Pt | 10YSZ | Pt, O_2 , в) O_2 , LSM-10YSZ | 10YSZ | LSM-YSZ, O_2 ; микроструктура б) платинового электрода, г) композитного электрода ячейки

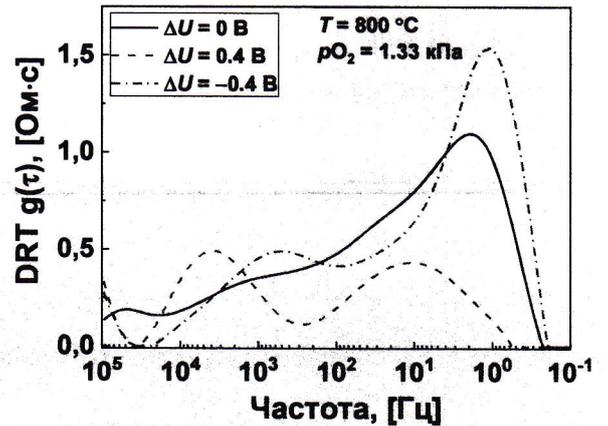


Рис. 12. Функции распределения времен релаксации, рассчитанные из спектров импеданса для $La_2NiO_{4+\delta}$ электрода в условиях анодной и катодной поляризации при $T = 800$ °С

В качестве исследуемых систем были выбраны электрохимические ячейки на основе 10YSZ электролита в контакте с платиновыми и оксидными электродами. В исследуемых системах важную роль играет трехфазная граница «газ – электрод – электролит», которая является каталитически активной областью для процессов взаимодействия с кислородом газовой фазы.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы со стороны одного из электродов вакуумной электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством изучали методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 600–800 °С и при давлении кислорода 0.33–2 кПа, разность электрических потенциалов между электродами вакуумной электрохимической ячейки варьировалась в интервале $\Delta U = \pm 1.2$ В. В тех же условиях эксперимента по трехэлектродной схеме подключения проводились измерения электрохимического импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 0.05 Гц с амплитудой сигнала 20 мВ.

Механизм кислородной реакции на платиновом электроде без наложения разности электрических потенциалов ($\Delta U = 0$ В) включает в себя стадии диффузии по газовой фазе, адсорбции на поверхности платинового электрода, диффузию адатомов кислорода по поверхности платины к зоне трехфазной границы (ТФГ), инкорпорирование кислорода со стадией ионизации. Для детального рассмотрения этого механизма были рассчитаны зависимости поляризационной проводимости, скоростей межфазного обмена кислорода (r_H), диссоциативной адсорбции (r_a) и инкорпорирования (r_i) кислорода от давления кислорода (рис. 14).

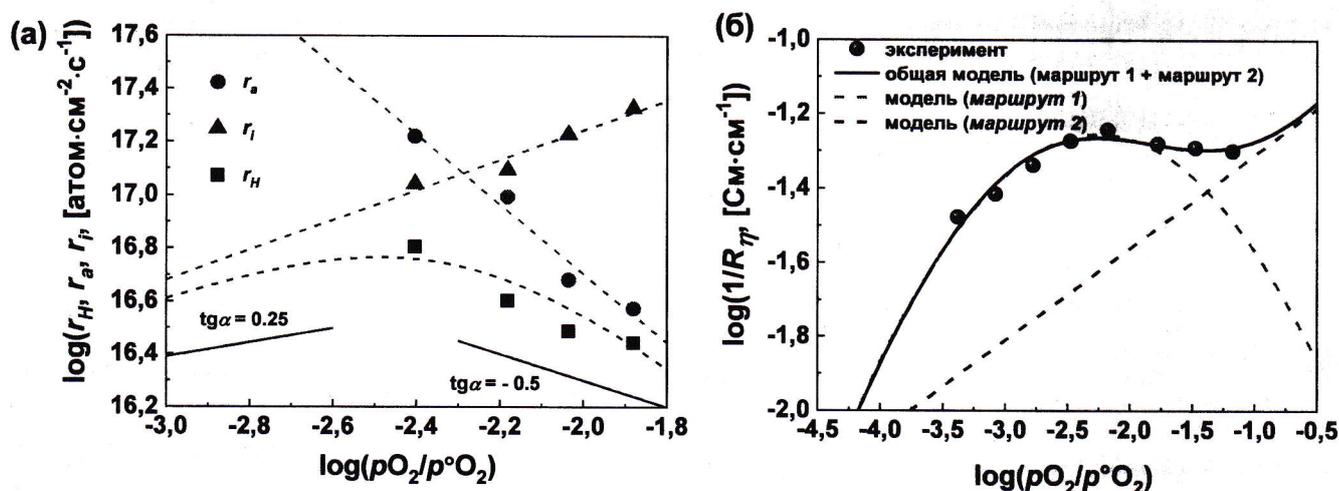


Рис. 14. (а) Зависимость скоростей межфазного кислорода r_H , диссоциативной адсорбции кислорода r_a и инкорпорирования кислорода r_i от давления кислорода для электрода $O_2, Pt | 10YSZ$; (б) зависимость поляризационной проводимости электродной системы $O_2, Pt | YSZ$ от давления кислорода. $T = 800$ °С, $\Delta U = 0$ В

Видно, что зависимости скоростей диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования от давления кислорода имеют противоположный наклон. Скорость межфазного обмена кислорода при противоположных зависимостях скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования от давления кислорода будет иметь максимум на зависимости от давления кислорода при некотором значении давления кислорода $P_{O_2}^{max}$ (показано пунктиром), рис. 14(а). При этом, если $P_{O_2} > P_{O_2}^{max}$, скоростьюопределяющей стадией обмена является диссоциативная адсорбция кислорода ($r_a < r_i$). При $P_{O_2} < P_{O_2}^{max}$ скоростьюопределяющей стадией обмена является стадия инкорпорирования кислорода ($r_a > r_i$), которая, по-видимому, контролируется диффузией изотопа кислорода к поверхности и стадией переноса заряда. Полученные результаты коррелируют с электрохимическими данными, а именно: в равновесных условиях зависимость поляризационной проводимости, подобно скорости межфазного обмена кислорода проходит через максимум, что указывает на сложное протекание кислородной реакции в системе $O_2, Pt | 10YSZ$. Механизм кислородной реакции платинового электрода был описан в рамках математической модели, учитывающая два параллельно протекающих маршрута: локализация

кислорода вблизи зоны трехфазной границы «газообразный кислород – электрод – электролит» со скоростьюопределяющей стадией диффузии адатомов кислорода по поверхности платины к зоне трехфазной границы (*маршрут 1*) и наличие границы раздела двух фаз «газообразный кислород – электролит» со скоростьюопределяющей стадией процесса диффузии дырок в объеме электролита к платине (*маршрут 2*). На рисунке 14(б) видно, что подобранная математическая модель хорошо описывает весь массив экспериментальных данных.

Зависимости поляризационной проводимости платинового электрода электрохимической ячейки $O_2, Pt | 10YSZ | Pt, O_2$ и композитного электрода электрохимической ячейки $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ | LSM-10YSZ, O_2$ от перенапряжения электрода электрохимической ячейки представлены на рисунке 15.

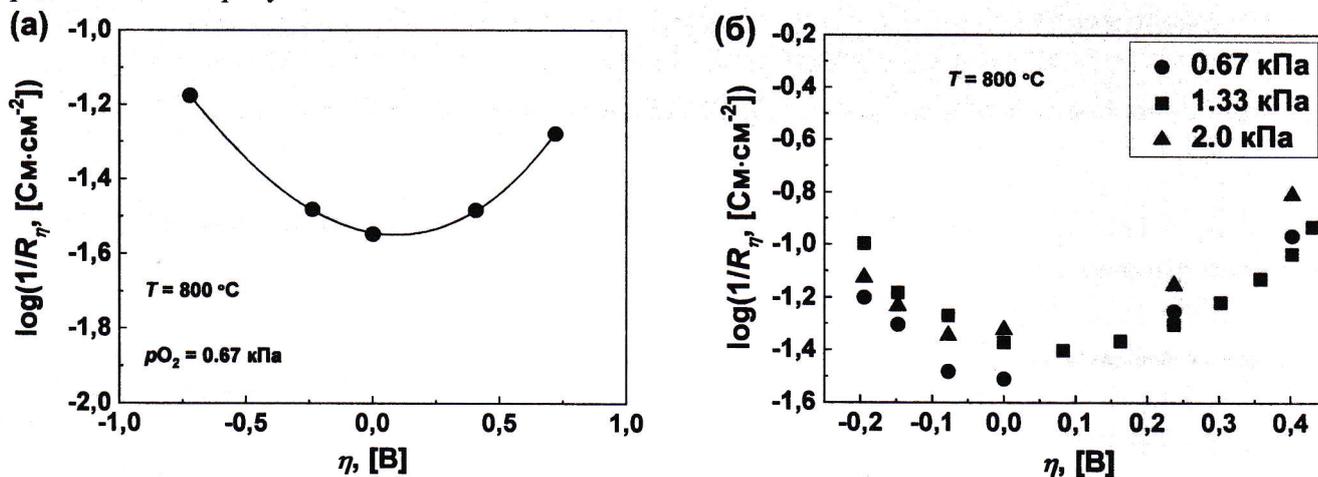


Рис. 15. Зависимости поляризационной проводимости (а) платинового $O_2, Pt | 10YSZ$ электрода электрохимической ячейки и (б) композитного электрода $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ электрохимической ячейки от перенапряжения электрода электрохимической ячейки

Видно, что полученные зависимости для платинового и композитного электродов электрохимических ячеек ведут себя одинаково: зависимости поляризационной проводимости проходят через минимум, который находится в точке нуля разности электрических потенциалов. Зависимости скорости межфазного обмена кислорода и поляризационной проводимости для композитного электрода LSM-YSZ от приложенной разности электрических потенциалов ведут себя симбатно, рис. 15(б) и 16(б).

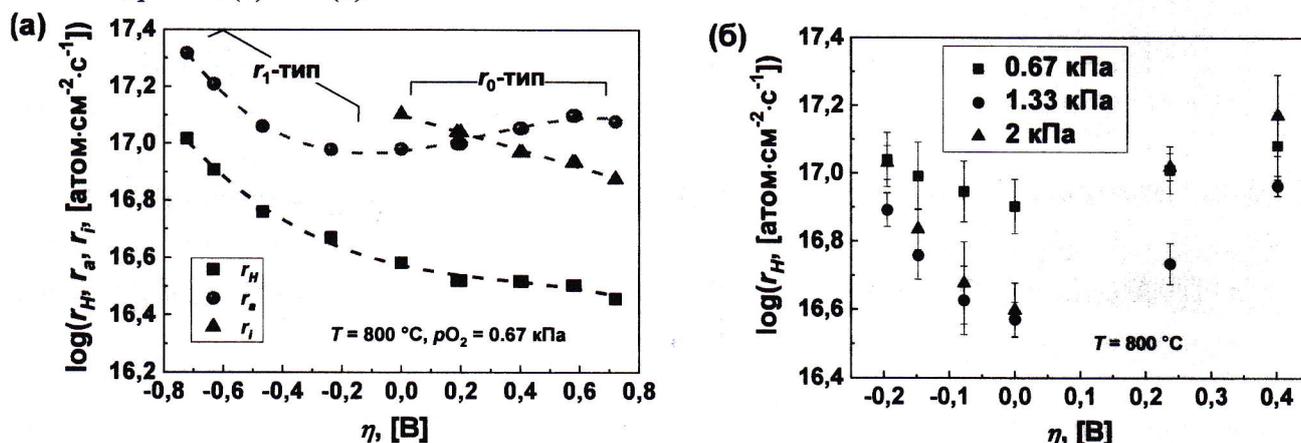


Рис. 16. (а) Зависимости скоростей межфазного кислорода r_H , диссоциативной адсорбции кислорода r_a и инкорпорирования кислорода r_i от перенапряжения электрода $O_2, Pt | 10YSZ$; (б) зависимость скорости межфазного обмена кислорода r_H от перенапряжения электрода $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$

При анализе результатов, полученных методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, обнаружено, что механизм обмена кислорода газовой фазы с электродом $O_2, Pt | 10YSZ$ принципиально отличается в зависимости от знака заряда электрода. На рис. 16(а) представлены зависимости скорости межфазного кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода (r_i) от перенапряжения платинового электрода электрохимической ячейки $O_2, Pt | 10YSZ | Pt, O_2$.

Для платинового электрода электрохимической ячейки $O_2, Pt | 10YSZ | Pt, O_2$ показано, что в области катодной поляризации электрода скоростьопределяющей стадией процесса обмена является адсорбция кислорода по r_1 – типу, включающая в себя две формы кислорода на поверхности электрода с различной энергией связи. Данные, полученные в области анодной поляризации электрода, описываются в рамках двухступенчатой модели, включающей стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. С ростом перенапряжения электрода увеличивается вклад процесса обмена кислорода газовой фазы с поверхностью электролита, и скоростьопределяющей стадией процесса обмена становится стадия инкорпорирования кислорода, соответствующая внедрению кислорода в решетку электролита.

В работе [9] на примере композитных материалов LSM–YSZ с различным объемным соотношением LSM и YSZ экспериментально показано преобладание вклада r_1 – типа обмена кислорода и параметр неравноценности ($\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1}$) для LSM–YSZ во всем интервале температур и давлений кислорода был меньше единицы, что однозначно указывает на то, что скоростьопределяющей стадией процесса обмена кислорода является поверхностная диффузия адатомов кислорода на поверхности фазы YSZ электрода $O_2, (1-x)LSM-(x)YSZ | O^{2-}$ к зоне трехфазной границы (явление спилловера). Для композитного электрода $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ показано, что во всем интервале приложенной разности электрических потенциалов доминирует вклад r_1 – обмена кислорода и параметр неравноценности $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1} < 1$ (рис. 16(б)), что указывает на лимитирующую стадию диффузии адатомов кислорода на поверхности фазы YSZ электрода $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ к зоне трехфазной границы за счет спилловера.

ВЫВОДЫ

1. Предложена конструкция экспериментальной установки, позволяющая проводить эксперименты по импульсному изотопному обмену кислорода в атмосферах, содержащих молекулярный кислород и воду. На основе полученных экспериментальных данных для O_2 и H_2O -содержащих атмосфер разработан теоретический способ разделения вкладов скоростей трех типов обмена кислорода.

2. Разработана конструкция вакуумной электрохимической симметричной ячейки с разделенным газовым пространством для *in situ* исследования влияния перенапряжения исследуемого электрода на кинетику изотопного обмена кислорода совместно методами изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и спектроскопии электрохимического импеданса.

3. Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа показано, что оксид 8YSZ с удельной площадью поверхностью $41.5 \pm 0.3 \text{ м}^2/\text{г}$ заметно поглощает воду из газовой фазы. Обнаружено, что адсорбированный слой воды на поверхности образца 8YSZ ($S_{уд.} = 41.5 \pm 0.3 \text{ м}^2/\text{г}$) содержит сильно связанные гидроксильные формы на поверхности исследуемого порошка.

4. Методом нейтронной дифракции исследовано термическое расширение и получены линейные коэффициенты термического расширения для протонпроводящего оксида LSS10, выдержанного в атмосферах, содержащих тяжелую воду (D_2O) и молекулярный кислород (O_2), в диапазоне температур 25–700 °С.

5. Методом спектроскопии рассеяния ионов малой энергии экспериментально показано отсутствие ионов никеля во внешнем слое оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по сравнению с оксидами $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ для порошкообразных образцов оксидов. Обнаружено, что в ряду $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} - \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta} - \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ порошкообразных оксидов количество ионов никеля во внешнем слое исследуемых образцов увеличивается, а количество ионов кислорода уменьшается.

6. Методом импульсного изотопного обмена кислорода получены зависимости скорости межфазного обмена кислорода от температуры (350–900 °C), парциального давления кислорода (5–21 кПа) и состава газовой фазы (влажного (смесь $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$ кПа при $T = 22$ °C) и сухого (O_2) молекулярного кислорода); рассчитаны вклады трех типов обмена кислорода для оксидов 8YSZ с удельной площадью поверхности 0.7 ± 0.1 и 41.5 ± 0.3 м²/г, протонпроводящего оксида LSS10, оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Обнаружено, что наличие воды в газовой фазе приводит к уменьшению скорости межфазного обмена кислорода для оксидов 8YSZ и LSS10 во всем исследуемом интервале температур и парциальных давлений кислорода за счет блокировки центров адсорбции кислорода, участвующих в стадии инкорпорирования кислорода в структуру исследуемых оксидов. В случае оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ вода в газовой фазе приводит к увеличению скорости межфазного обмена кислорода, что указывает на появление дополнительного механизма инкорпорирования кислорода из кислородсодержащих адсорбционных форм, образовавшихся в результате адсорбции воды из газовой фазы. Предполагается, что определяющее значение в протекании этого процесса имеет высокая концентрация электронно-дырочных дефектов в оксиде $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по сравнению с оксидами LSS10 и 8YSZ.

7. Выявлены закономерности изменения скоростей межфазного обмена кислорода, диссоциативной адсорбции кислорода, инкорпорирования кислорода и электрохимической активности электродных материалов с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) в температурном интервале 350–800 °C при $p_{\text{O}_2} = 21$ кПа. Зависимость поляризационного сопротивления в ряду электродных материалов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} - \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta} - \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ коррелирует с уменьшением скорости инкорпорирования кислорода. Уменьшение скорости инкорпорирования кислорода в ряду оксидов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} - \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta} - \text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ связано с увеличением доли ионов никеля и уменьшением доли ионов кислорода во внешнем слое порошкообразных образцов. Экспериментально показано, что для оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с La–O-терминированной поверхностью скоростьопределяющей стадией является процесс диссоциативной адсорбции кислорода, тогда как для оксидов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ скоростьопределяющей стадией становится процесс инкорпорирования кислорода в решетку исследуемых оксидных материалов.

8. Методом спектроскопии электрохимического импеданса исследована кинетика кислородной реакции электрода $\text{O}_2, \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} | \text{SDC}$ в зависимости от температуры (400–800 °C), давления кислорода (0.6–21 кПа), разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 0.8$ В) и влажности молекулярного кислорода (сухой $\text{O}_2, p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01$ кПа и смесь $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}, p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$ кПа при $T = 22$ °C). На основе независимо определенных значений коэффициентов обмена кислорода с поверхностью и диффузии кислорода методом изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы с помощью модели Адлера – Лэйна – Стилла выявлены вклады следующих стадий электродного процесса: диффузия кислорода вблизи границы раздела электролит / электрод; перенос заряда в адсорбционном слое электрода; обмен кислорода с поверхностью и диффузия кислорода в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

9. Показано, что уменьшение поляризационного сопротивления электрода $\text{O}_2, \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} | \text{SDC}$ во влажных условиях (смесь молекулярного кислорода и воды) по сравнению с данными, полученными в сухом кислороде, связано с появлением дополнительного маршрута обмена с кислородом газовой фазы через воду, увеличивающего коэффициент обмена кислорода с кислородом газовой фазы и, соответствует вкладу импеданса типа Герिशера в рамках модели Адлера – Лэйна – Стилла в общее сопротивление электрода.

10. Предложен и опробован на примере электрода $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$ способ выбора модифицирующей добавки для активации оксидных электродов, основанный на использовании модифицирующей добавки, скоростьопределяющая стадия которой выше скорости скоростьопределяющей стадии электродной матрицы при условии изоструктурности материалов добавки и электродного материала.

11. Определено, что зависимости поляризационного сопротивления электродов $O_2, La_2NiO_{4+\delta} | SDC$, $O_2, Pt | 10YSZ$ и $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ от разности электрических потенциалов между исследуемыми электродами в интервале температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.33–2 кПа определяются вкладом в импеданс электрода процессов, связанных с обменом и диффузией кислорода.

12. Показано, что для платинового электрода $O_2, Pt | YSZ$ электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством в области катодной поляризации электрода скоростьопределяющей стадией процесса обмена является адсорбция кислорода по r_1 – типу, включающая в себя две формы кислорода на поверхности электрода с различной энергией связи. Данные, полученные в области анодной поляризации электрода, описываются в рамках двухступенчатой модели, включающей стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. Для композитного электрода $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ показано, что во всем интервале приложенной разности электрических потенциалов доминирует вклад r_1 – типа обмена кислорода и параметр неравноценности $\frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1} < 1$, что указывает на лимитирующую стадию поверхностной диффузии адатомов кислорода на поверхности фазы YSZ электрода $O_2, LSM-10YSZ | 10YSZ$ к зоне трехфазной границы (явление спилловера).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adler, S.B. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes / S.B. Adler, J.A. Lane, B.C. Steele // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143. – P. 3554–3564.
2. Boreskov, G. K. Investigation of oxide-type oxidation catalysts by reactions of oxygen isotopic exchange / G. K. Boreskov, V. S. Muzykantov // *Annals New York Academy of Sciences.* – 1973. – V. 213. – P. 137–170.
3. Tropin, E. S. Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ / E. S. Tropin, M. V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, A. V. Fetisov, V. A. Eremin, A. A. Kolchugin // *J. Solid State Chem.* – 2018. – V. 262. – P. 199–213.
4. Burriel, M. Absence of Ni on the Outer Surface of Sr Doped La_2NiO_4 Single Crystals / M. Burriel, S. Wilkins, J. P. Hill, M. A. Munoz-Marquez, H. H. Brongersma, J. A. Kilner, M. P. Ryan, S. J. Skinner // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7. – P. 311–316.
5. Gavriluk, A. L. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy / A. L. Gavriluk, D.A. Osinkin, D. I. Bronin // *Rus. J. Electrochem.* – 2017. – V. 53. – P. 575–588.
6. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / M. V. Ananyev, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, A. S. Smirnov, A. A. Kolchugin, N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, E. Kh. Kurumchin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 9102–9111.
7. Fleig, J. The $p(\text{O}_2)$ dependence of oxygen surface coverage and exchange current density of mixed conducting oxide electrodes: model considerations / J. Fleig, R. Merkle, J. Maier // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 2713–2723.
8. Porotnikova, N. M. Oxygen isotope exchange in praseodymium nickelate / N. M. Porotnikova, A.V. Khodimchuk, M. V. Ananyev, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. S. Farlenkov, E. Yu. Pikalova, A. V. Fetisov // *J. Solid State Electrochem.* – 2018. – V. 22. – P. 2115–2126.
9. Ananyev, M. V. Interaction of O_2 with LSM–YSZ Composite Materials and Oxygen Spillover Effect / M. V. Ananyev, N. M. Porotnikova, V. A. Eremin, E. Kh. Kurumchin // *ACS Catal.* – 2021. – V. 11(7). – P. 4247–4262.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Oxygen surface exchange properties and electrochemical activity of lanthanum nickelates / Artur J. Majewski, **Анна Khodimchuk**, Dmitriy Zakharov, Natalia Porotnikova, Maxim Ananyev, Ian Johnson, Jawwad Darr, Peter R. Slater, Robert Steinberger-Wilckens // *Journal of Power Sources.* Отправлена в журнал.
2. **Khodimchuk, A. V.** $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope exchange for yttria stabilized zirconia in dry and humid oxygen [Text] / **A.V. Khodimchuk**, D. M. Zakharov, N. A. Shevyrev, A. S. Farlenkov, N. A. Zhuravlev, T. A. Denisova, M. V. Ananyev // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2021. – V. 46. – P. 20023–20036. (0,875 п.л. / 0,125 п.л.) Scopus, WoS.
3. Antonova, E. P. Influence of modifying additives on electrochemical performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - based oxygen electrodes [Text] / E. P. Antonova, **A.V. Khodimchuk**, E. S. Tropin, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, M. I. Vlasov, M. V. Ananyev // *Journal of Solid State Ionics.* – 2020. – V. 346. – P. 115215–115221. (0,438 п.л. / 0,063 п.л.) Scopus, WoS.
4. Antonova, E. P. EIS analysis of electrode kinetics for $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode in contact with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte: from DRT analysis to physical model of the electrochemical process [Text] / E. P. Antonova, **A. V. Khodimchuk**, G. R. Usov, E. S. Tropin, A. S. Farlenkov, A. V. Khrustov, M. V. Ananyev // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2019. – V. 23(4). – P. 1279–1287. (0,563 п.л. / 0,08 п.л.) Scopus, WoS.
5. **Ходимчук А. В.** Изотопный обмен кислорода газовой фазы с электрохимической ячейкой O_2 , Pt | YSZ | Pt, O_2 в условиях наложения разности потенциалов [Текст] / **А. В. Ходимчук**, М. В. Ананьев, В. А. Ерёмин, Е. С. Тропин, А. С. Фарленков, Н. М. Поротникова, Э. Х. Курумчин, Д. И. Бронин // *Журнал Электрохимия.* – 2017. – Т. 53(8). – С. 940–949 (**Khodimchuk, A. V.** Oxygen isotope exchange between the gas-phase and the electrochemical cell O_2 , Pt | YSZ | Pt, O_2 under conditions of applied potential difference [Text] / **A. V. Khodimchuk**, M. V. Anan'ev, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. S. Farlenkov, N. M.

Porotnikova, E. K. Kurumchin, D. I. Bronin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – V. 53(8). – P. 838–845). (0,625 п.л. / 0,08 п.л.) Scopus, WoS.

Патенты

1. Ходимчук А. В. Патент РФ «Способ модификации электродных материалов» / А. В. Ходимчук, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, Е. С. Тропин, В. А. Ерёмин, Е. П. Антонова, А. С. Фарленков. – No 2670427. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – Приоритет 13 октября 2017 г.

2. Ходимчук А. В. Патент РФ «Способ исследования кинетики межфазного обмена в системе "газ-электрохимическая ячейка" с использованием изотопного обмена в условиях поляризации электродов» / А. В. Ходимчук, М. В. Ананьев, В. А. Ерёмин, Е. С. Тропин, А. С. Фарленков, Н. М. Поротникова, Э. Х. Курумчин, Д. И. Бронин. – No 2627145. – ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. – Приоритет 18 ноября 2016 г.

Тезисы докладов

1. Ходимчук, А. В. Влияние воды в газовой фазе на изотопный обмен кислорода с оксидом $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$ / А. В. Ходимчук, Д. М. Захаров, М. В. Ананьев // XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2021. – С. 176. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

2. Ходимчук, А. В. Влияние паров воды на механизм и кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{1,92}$ / А. В. Ходимчук, Д. М. Захаров, Н. А. Шевырев, М. В. Ананьев // XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). – Нальчик, Россия. – 2020. С. 262. (0,31 п.л. / 0,08 п.л.)

3. Ходимчук, А. В. Кинетика и механизм межфазного обмена кислорода с оксидами $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3) / А. В. Ходимчук, Д. М. Захаров, А. J. Majewski, М. В. Ананьев // XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). – Нальчик, Россия. – 2020. – С. 266. (0,25 п.л. / 0,06 п.л.)

4. Khodimchuk, A. V. Electrode kinetics study by electrochemical impedance spectroscopy coupled with oxygen isotope exchange method / A. Khodimchuk, E. Antonova, M. Ananyev // International Symposium «Isotopic Studies in Catalysis and Electrocatalysis». – Poitiers, France. – 2019. – P. 32. (0,13 п.л. / 0,04 п.л.)

5. Antonova, E. Influence of thickness and microstructure on the performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ intermediate-temperature solid oxide electrodes / E. Antonova, A. Khodimchuk, E. Tropin, A. Farlenkov, A. Khrustov, M. Ananyev // 22nd International Conference on Solid State Ionics. PyeongChang, South Korea. – 2019. – P. 325. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

6. Антонова, Е. П. Исследование кинетики электродных процессов совместным применением методов импедансной спектроскопии и изотопного обмена / Е. П. Антонова, А. В. Ходимчук, Е. С. Тропин, А. С. Фарленков, М. В. Ананьев // Шестая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка, Россия. – 2019. – С. 182. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

7. Antonova E. Electrode kinetics in the $\text{La}_2\text{NiO}_4 | \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9} | \text{La}_2\text{NiO}_4$ electrochemical cell without and under DC bias / E. Antonova, A. Khodimchuk, G. Usov, E. Tropin, M. Ananyev // 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Minsk, Belarus. – 2018. – P. 116. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

8. Khodimchuk, A. In-situ electrode kinetics study in the electrode $\text{O}_2, \text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3 - \text{YSZ} | \text{YSZ}$ by means of oxygen isotope exchange and electrochemical impedance spectroscopy / A. Khodimchuk, E. Antonova, M. Ananyev // 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Minsk, Belarus. – 2018. – P. 111. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

9. Ходимчук, А. В. Исследование кинетики электродных процессов в системе $\text{O}_2, \text{La}_2\text{NiO}_4 | \text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,91} | \text{La}_2\text{NiO}_4$, O_2 методами изотопного обмена кислорода и импедансной спектроскопии / А. В. Ходимчук, Е. П. Антонова, Г. Р. Усов, Е. С. Тропин, А. В. Хрустов, А. С. Фарленков, М. В. Ананьев // XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2018. – С. 302. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

10. Ananyev, M. In-situ Electrode Kinetics Study by Means of Oxygen Isotope Exchange and Electrochemical Impedance Spectroscopy / M. Ananyev, A. Khodimchuk, V. Eremin, E. Tropin, A.

Farlenkov, E. Kurumchin, D. Bronin // 21st International Conference of Solid State Ionics. – Padova, Italy. – 2017. P. 472. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

11. Ходимчук, А. В. Исследование электрохимической активности электродных материалов *in situ* методами изотопного обмена кислорода и импедансной спектроскопии / А. В. Ходимчук, В. А. Ерёмин, М. В. Ананьев // Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). – Екатеринбург, Россия. – 2017. – С. 778. (0,25 п.л. / 0,08 п.л.)

12. Ходимчук, А. В. Исследование электрохимической активности электродных материалов совместно методами изотопного обмена кислорода и импедансной спектроскопии / А. В. Ходимчук, М. В. Ананьев, В. А. Ерёмин // XXVII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2017. – С. 363. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

13. Ходимчук, А. В. Изотопный обмен кислорода в электрохимической ячейке $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$ в условиях поляризации / А. В. Ходимчук, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, В. А. Ерёмин, Е. С. Тропин, А. С. Фарленков, Э. Х. Курумчин // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 449 (Khodimchuk, A. V. Oxygen isotope exchange in electrochemical cell $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$ in the conditions of polarization / A. V. Khodimchuk, M. V. Ananyev, N. M. Porotnikova, V. A. Eremin, E. S. Tropin, A. S. Farlenkov, E. Kh. Kurumchin // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Ekaterinburg, Russia. – 2016. – P. 393). (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

14. Ananyev, M. V. Isotope exchange of oxygen from the gas phase with electrochemical cell $Pt | YSZ | Pt$ under DC bias / M. V. Ananyev, A. V. Khodimchuk, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, N. M. Porotnikova, E. Kh. Kurumchin // Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка, Россия. – 2016. – P. 103. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)

15. Ходимчук, А. В. Изотопный обмен кислорода газовой фазы с электрохимической ячейкой $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$ в условиях поляризации / А. В. Ходимчук, Е. С. Тропин, М. В. Ананьев, Н. М. Поротникова, В. А. Ерёмин, А. С. Фарленков, Э. Х. Курумчин // XXVI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 383. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)