

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΛΩΣΗΣ

Β. Χρ. Κουρνούτης¹, Α. Α. Σαφάκας¹, F. Tietz², Σ. Μπεμπέλης^{1*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πανεπιστημιούπολη Ρίου, 26504 Πάτρα

²Institute for Energy and Climate Research (IEK -1), FZ Jülich, D-52425 Jülich, Germany

*simeon@chemeng.upatras.gr

Η απόδοση των στοιχείων καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη (SOFC) εξαρτάται σημαντικά από την κινητική της καθοδικής αντίδρασης αναγωγής του O_2 . Η ανάπτυξη SOFC ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας (600 – 800 °C) προϋποθέτει χρήση νέων υλικών καθοδικών ηλεκτροδίων, εναλλακτικών προς το $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) του οποίου η λειτουργικότητα δεν είναι ικανοποιητική σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800 °C. Περοβσκιτικά οξειδία του τύπου $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) εμφανίζουν μικτή (ιοντική και ηλεκτρονική) αγωγιμότητα και μεγάλη δραστηριότητα όσον αφορά στην επιφανειακή ανταλλαγή O_2 μεταξύ της αέριας φάσης και του οξειδίου [1]. Ως εκ τούτου αποτελούν ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά καθοδικών ηλεκτροδίων SOFC ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας (IT-SOFC).

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός πορώδους ηλεκτροδίου $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (ή LSCF-8228) σε επαφή με στερεό ηλεκτρολύτη διπλού στρώματος $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{ZrO}_2(8\text{mol \%Y}_2\text{O}_3)$ (ή CGO/YSZ) υπό συνθήκες καθοδικής ή ανοδικής πόλωσης, σε συνέχεια παλαιότερης εργασίας μας που αφορούσε σε ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό του ίδιου συστήματος υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος [2]. Ο χαρακτηρισμός έγινε κύρια με φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (στη περιοχή συχνοτήτων 10 mHz - 100 kHz) σε διάφορες τιμές δυναμικού του ηλεκτροδίου (αντίστοιχες υπερτάσεις έως 0.8 V, κατά απόλυτο τιμή), με κύριο στόχο την αναγνώριση των διεργασιών που διαμορφώνουν τα χαρακτηριστικά πολωσιμότητας του συστήματος, αλλά και με μετρήσεις της πυκνότητας ρεύματος - υπέρτασης για προσδιορισμό των ηλεκτροκινητικών παραμέτρων του. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων φασματοσκοπίας σύνθεσης αντίστασης έγινε τόσο με χρήση διαγραμμάτων διαφορών (difference plots) [3] όσο και με μοντελοποίηση του συστήματος με ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (equivalent circuit modeling).

Τα πειράματα έγιναν σε κελί μονού θαλάμου, στη θερμοκρασιακή περιοχή 600 - 800°C και μερική πίεση οξυγόνου ίση με 21 kPa (μίγμα 21% O_2 σε He). Χρησιμοποιήθηκε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, στο οποίο το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν πορώδη στρώματα (films) Pt. Ο περοβσκιτικός $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο ξήρανσης με εκνέφωση (spray drying) και ακόλουθη θερμική κατεργασία στους 900 °C, ενώ η εναπόθεσή του στον ηλεκτρολύτη με τη μορφή πορώδους ηλεκτροδίου έγινε με τη μέθοδο εναπόθεσης με τελάρο (screen printing) και ακόλουθη πυροσυσσωμάτωση στους 1150 °C για 3 ώρες.

Τα κύρια συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν συνοψίζονται ως εξής :

- Τα χαρακτηριστικά σύνθετης αντίστασης του ηλεκτροχημικού συστήματος LSCF-8228/CGO/YSZ καθορίζονται από τουλάχιστον δύο διαφορετικές διεργασίες, οι οποίες φαίνεται ότι αντιστοιχούν σε διάχυση ιόντων οξυγόνου στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου και σε διαφασκική μεταφορά φορτίου με συμμετοχή ατομικού οξυγόνου.

- Εφαρμογή αρνητικής ή καθοδικής πόλωσης οδηγεί σε μείωση της αντίστασης πόλωσης R_p του συστήματος σε ολόκληρη τη περιοχή θερμοκρασιών 600 - 800°C, καθώς και σε μεταβολή της σχετικής συνεισφοράς στη διαμόρφωση της R_p των διεργασιών που αποτελούν τα ρυθμορυθμιστικά βήματα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης υπό της εξεταζόμενες συνθήκες. Οι διεργασίες αυτές αντιστοιχούν σε δύο

πεπιεσμένα ημικύκλια στα διαγράμματα Nyquist, των οποίων ο βαθμός αλληλεπικάλυψης (για σταθερή μερική πίεση οξυγόνου) εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πόλωση (υπέρταση). Η επίδραση της πόλωσης (μείωση της αντίστασης πόλωσης) ήταν περισσότερο σημαντική πάνω στη διεργασία των χαμηλότερων συχνοτήτων.

• Η εξίσωση Butler-Volmer προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα πυκνότητας ρεύματος-υπέρτασης για τιμή των συντελεστών μεταφοράς (ανοδικού a_a και καθοδικού a_c) ίση με τη μονάδα. Οι τιμές της αγωγιμότητας πόλωσης R_p^{-1} για διάφορα δυναμικά του ηλεκτροδίου, όπως προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος –υπέρτασης, ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.

Βιβλιογραφία

- [1] Y.X. Lu, C. Kreller, S.B. Adler, Measurement and modeling of the impedance characteristics of porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes, J. Electrochem. Soc. 156(4) (2009) B513.
- [2] V. Ch. Kournoutis, F. Tietz, S. Bebelis, AC impedance characterization of a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode, Fuel Cells 9 (2009) 852.
- [3] S. H. Jensen, A. Hauch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Bonanos, T. Jacobsen, A method to separate process contributions in impedance spectra by variation of test conditions J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B1325.