УДК 544.623

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ СУПЕРИОНИКА

#### Рахымбеков А.Ж., Идрисова А.Е.

#### Жетысуский государственный университет имени И. Жансугурова, Талдыкорган, e-mail: rahim tal@mail.ru

В работе рассмотрен предельный режим работы твердого оксидного суперионного проводника в условиях больших плотностей тока, сопровождающийся электрическим старением или деградацией, приводящей к выходу из строя суперионного прибора. Исследованы экстремальные режимы работы кислородного насоса на основе твердого электролита или суперионика на основе стабилизированного оксида циркония для получения кислорода. Предложена модель электролитического восстановления, методика анализа кинетики установления вольт-амперных режимов, проведено обсуждение процесса в рамках электронной зонной модели. Показано, что восстановление начинается на стороне, примыкающей к объему, из которого выкачивается кислород. Это позволяет полагать, что процессы, протекающие на этой стороне, становятся лимитирующей стадией суммарной реакции. Возможно, что подведение кислорода к электроду из газовой фазы отстает от электрохимической откачки. Установлен механизм электрохимической деградации твердого оксидного суперионного проводника на основе стабилизированного оксида циркония при больших плотностей тока I = 8А/м<sup>2</sup>, при площади поперечного сечения суперионика S ≥ 24 см<sup>2</sup>. Предложена эквивалентная модель, электрическая схема деградирующей части суперионика с «абсолютно непроницаемым» для кислорода катодом и «проницаемым» для кислорода анодом. Получены вольт-амперные кривые для трех режимов работы суперионика: в бескислородной атмосфере, в момент восстановления суперионика, в режиме исключительно кислородноионной проводимости. Выведены математические зависимости удельных ионной и электронной электропроводностей во время установления вольт-амперных режимов от концентраций носителей и избыточных вакансий при соответствующих парциальных давлениях кислорода.

Ключевые слова: твердый, оксидный, суперионный проводник, температура, ток, электродвижущая сила, поле, деградация, катод, анод

## **ELECTRICAL DEGRADATION OF SUPERIONIC**

## Rakhymbekov A.Zh., Idrisova A.E.

Zhetysu State University named after I. Zhansugurov, Taldykorgan, e-mail: rahim tal@mail.ru

The limiting mode of operation of solid oxide superionic conductor under conditions of high current densities, accompanied by electrical aging or degradation, leading to failure of the superionic device, is considered in this work. Extreme modes of operation of an oxygen pump based on solid electrolyte or superionic based on stabilized zirconium oxide for obtaining oxygen were studied. A model of electrolytic reduction, a technique for analyzing the kinetics of the establishment of current-voltage regimes, and a discussion of the process in the framework of the electronic band model are proposed. It is shown that recovery begins on the side adjacent to the volume from which oxygen is pumped out. This allows us to believe that the processes taking place on this side become the limiting stage of the total reaction. It is possible that the supply of oxygen to the electrode from the gas phase lags behind the electrochemical pumping. A mechanism for the electrochemical degradation of a solid oxide superionic conductor based on stabilized zirconium oxide is established at high current densities  $I = 8A / m^2$ , with a superionic cross-sectional area  $S \ge 24$  cm<sup>2</sup>. An equivalent model is proposed, the electric circuit of the degrading part of the superionic with an «absolutely impermeable» oxygen cathode, and an oxygen permeable anode. Volt-ampere curves were obtained for three modes of operation of the superionics: in an oxygen-free atmosphere, at the time of restoration of the superionic, in the regime of exclusively oxygen-conduction. Mathematical dependences of the specific ionic and electronic conductivities during the establishment of the current-voltage regimes on the carrier concentrations and excess vacancies at the corresponding partial oxygen pressures are derived.

# Keywords: solid, oxide, superionic conductor, temperature, current, electromotive force, field, degradation, cathode, anode

Актуальность исследования электрической деградации суперионных проводников на основе стабилизированной оксида циркония связана с разработкой кислородного насоса для получения особо чистого кислорода из состава инертных газов, подаваемых в технологические камеры, а также для очистки кислородосодержащих расплавов полупроводников и цветных металлов. Электрическая деградация суперионика или его восстановление является основной причиной отказа при работе таких приборов. Восстановление неизбежно наступает при увеличении тока. Отсюда вытекает противоречие между требованиями производительности и надежности работы приборов. В нашей работе исследованы экстремальные режимы работы кислородного насоса на основе твердого электролита или суперионика на основе стабилизированного оксида циркония для получения кислорода [1]. Транспортные свойства твердых оксидных суперионных проводников (ТОСП) положены в основу различных приложений. На перегородке из такого материала, снабженной инертными

электродами и разделяющей среды с разными химическими потенциалами кислорода (рис. 1, а), существует кислородная концентрационная электродвижущая сила (ЭДС), пропорциональная логарифму отношения концентраций кислорода

$$\mathcal{E} = t_u \cdot \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P_{O_2}^1}{P_{O_2}^2}.$$
 (1)

Здесь R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, T – температура,  $P^1$  и  $P^2$  – давления кислорода по обе стороны перегородки. От формулы Нернста

$$\varepsilon = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$
(2)

выражение (1) отличается множителем «ионная доля проводимости ионного диалектрика»  $t_u$ . Такие ячейки «без переноса» используют для термодинамических исследований, для газового анализа и для измерения ионной доли проводимости оксидных диалектриков.

Если в такой системе ионный диэлектрик – электронный проводник – кислородсодержащие среды электроды замкнуть на пассивную нагрузку (рис. 1, б), то в цепи потечет ток, пропорциональный логарифму отношения концентраций кислорода. Такие ячейки «с переносом без внешнего источника» используют в качестве топливных элементов.

Если через подобную систему пропускать ток от внешнего источника, то можно регулировать содержание кислорода в одном из объемов (рис. 1, в). Приращение концентрации кислорода ( $\Delta p_{O_3}$ ) в объеме V

за время  $\tau$  пропорционально току (*i*), проинтегрированному за это время:

$$\Delta p = \frac{RT}{4FV} \cdot \int_{0}^{\tau} i d\tau.$$
 (3)

Такая ячейка «с переносом от внешнего источника» представляет собой наиболее общую модель кислородного насоса – устройства дозирования кислорода с помощью твердых оксидных ионных проводников. С середины 1960-х гг. публикуется много работ, главным образом физико-химиков и электрохимиков, посвященных исследованию известных и поискам новых твердых кислородноионных проводников, а также развитию их приложений. Последним, наиболее крупным обобщением явилась монография В.Н. Чеботина и М.В. Перфильева [2]. Круг приложений стабилизированного оксида ZrO<sub>2</sub> расширяется. Путем измерения ЭДС электрохимических ячеек с электролитом из стабилизированного оксида ZrO<sub>2</sub>, кроме термодинамических измерений и газового анализа, проводят кинетические и диффузионные исследования активности кислорода в расплавленном металле, измерение температуры, контроль газопроницаемости. Стабилизированный диоксид циркония ZrO, используют в качестве эталона при разработке методов измерения ионной доли проводимости оксидных керамических материалов.

В результате наших исследований предложена модель электролитического восстановления, методика анализа кинетики установления вольт-амперных режимов, проведено обсуждение процесса в рамках электронной зонной модели.

№ 3. 2018



Рис. 1. Основные типы концентрационных ячеек из ТОСП: а) ячейка из ТОСП, как источник электродвижущей силы ЭДС; б) ячейка из ТОСП, как источник тока; в) ячейка из ТОСП, как регулируемый кислородный насос (КН)



Рис. 2. Шлиф поперечного сечения кислородного насоса после восстановления твердого электролита

Экспериментально установлено, что надежность устройства ограничивается необратимым восстановлением или деградацией суперионного твердого электролита при условиях больших плотностей тока. На рис. 2. показан шлиф поперечного сечения кислородного насоса, доведенного до разрушения электрическим током при величине I = 8 A (S  $\ge$  24 см<sup>2</sup>). Восстановленная часть сечения, как видно из рисунка, потемнела. Для наглядности выбрано сечение, в котором можно видеть незавершенную картину восстановления. Оно начинается на стороне, примыкающей к объему, из которого выкачивается кислород. Очевидно, процессы на этой стороне становятся лимитирующей стадией суммарной реакции. Возможно, что подведение кислорода к электроду из газовой фазы отстает от электрохимической откачки.

Напряжение сосредотачивается на этой границе, пока не начинается инжекция электронов из электрода в приграничную область электролита на образующиеся вакансии кислорода. Это касается вакансий, концентрация которых связана с наложением электрического поля и является избыточной по сравнению с постоянной, присущей электролиту «собственной» концентрации, заданной стабилизирующей примесью [3].

Известно, что электроны, инжектированные на эти вакансии, ответственны за электронную проводимость, свойственную восстановленному электролиту наряду с ионной проводимостью. Появление электронной проводимости в восстановленном слое обеспечивает дальнейшее развитие процесса, по электронному шунту электроны подводятся к границе восстановленнойневосстановленной областей, где они замещают отрицательный заряд, уносимый ионами О<sup>2-</sup>.

В результате фронт восстановления перемещается к положительному электроду. При этом ток в цепи обусловлен ионами кислорода, «выбранными» из твердого электролита. Количество электричества  $\Delta Q$ , перенесенное этим током за время сквозного восстановления  $\tau_{\rm B}$ , связано с образовавшейся избыточной концентрацией вакансий  $n_{\rm g}$  зависимостью (3):

$$\Delta Q = \int_{0}^{\tau_{\rm B}} I d\tau = n_{\rm B} \cdot V \cdot 2e, \qquad (4)$$

где *V* – объем электролита.

Когда фронт достигает противоположного электрода, появляется сквозной электронный ток, и восстановление прекращается. Нам представляется, что исследование деградации полезно для оценки концентрации избыточных вакансий, а также для обеспечения надежности работы устройств путем определения угрожающей ситуации по характеристикам работающего прибора. Мы предлагаем подход к такому исследованию, изложенный в работе [4].

Рассмотрим, каким должно быть поведение вольт-амперной характеристики при восстановлении электролита, на примере идеализированной ячейки, показанной на рис. 3, где электрод 1 – непроницаем для кислорода, электрод 2 – абсолютно проницаем для кислорода, а остальная поверхность электролита 3 герметизирована. Исходная проводимость электролита исключительно кислородноионная, сечение электролита S, толщина h, текущее значение глубины восстановления y. Давление кислорода в окружающем газе намного выше того, при котором электролит восстанавливается [5].



Рис. 3. Восстановление твердого оксидного электролита вследствие пропускания тока при непроницаемом для кислорода на катоде: 1 и 2 – электроды; 3 – герметизированная поверхность

При  $\tau = 0$  к ячейке подключается внешний источник минусом к электроду 1. Если напряжение U превышает пороговое  $U_{\rm B}$ , то течет ток, связанный с восстановлением. Пусть степень восстановления формируется скачком, отвечая давлению кислорода  $p_{\rm B}$  и концентрации электронных носителей  $n_{\rm B}$ . Тогда процесс сводится к продвижению фронта восстановления – увеличению y, причем электронная проводимость  $\sigma_{\rm 3}$  в области (0 - y) равна  $\sigma_{\rm 3B}$ , а в области (y - h) – «работает» электронная проводимость, на участке (y - h) – ионная.

На границе восстановленной и невосстановленной областей внешнему источнику приходится преодолевать встречную концентрационную ЭДС (5):

$$E_{\rm B} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P}{P_{\rm B}} = U_{\rm B}.$$
 (5)

Для тока можно записать выражение

$$I = \frac{(U - E_{\rm B}) \cdot S \cdot \sigma_{\rm H}}{y \left(\frac{\sigma_{\rm H}}{\sigma_{\rm B}B} - 1\right) + h},$$
$$i_{y=0} = \frac{(U - E_{\rm B})\sigma_{\rm H} \cdot S}{h},$$
$$i_{y=h} = \frac{(U - E_{\rm B})\sigma_{\rm S} \cdot S}{h}.$$
(6)

Видно, что каждой точке вольтамперной кривой, измеряемой на «свежем» образце, при начале восстановления отвечает исключительно ионной, а по завершении восстановления – исключительно электронной проводимости всего образца. Соответственно этому на рис. 4 точка с кривой A, отвечающей условию  $\sigma = \sigma_{\mu}$ , по мере восстановления перемещается на кривую B в случае  $\sigma_{\mu} < \sigma_{\mu}$ , либо на кривую Б в случае  $\sigma_{\mu} > \sigma_{\mu}$ .

Путь перемещения, очевидно, зависит от режима работы источника. При  $\sigma_{_{3B}} > \sigma_{_{H}}$  перемещения не будет.

$$U_{\tau=0} = \frac{h \cdot I}{S \cdot \sigma_{\mu}} + U_{\mu},$$

$$U_{\tau=\tau_{B}} = \frac{h \cdot I}{S \cdot \sigma_{B}} + U_{\mu},$$

$$\tau_{\mu} = \frac{2hSe}{I} \cdot n_{\mu},$$

$$U_{I=0} = U_{\mu} = \frac{RTP}{4F} \cdot \frac{1}{P_{\mu}},$$
(8)

где  $\tau_{\rm B}$  – время установления напряжения. Наблюдая время установления вольтамперных режимов, можно с помощью этих выражений рассчитывать удельные электропроводности  $\sigma_{\rm H}$  и  $\sigma_{\rm 3B}$ , избыточную кон-

ADVANCES IN CURRENT NATURAL SCIENCES № 3, 2018

центрацию вакансий  $n_{\rm B}$  и соответствующее ей давление кислорода  $p_{\rm B}$ . Сопоставляя скорость изменения напряжения со справедливым для идеального случая выражением (9)

$$\frac{dU}{d\tau} = \left(\frac{I}{S}\right)^2 \cdot \frac{\sigma_{_{3B}} - \sigma_{_{H}}}{\sigma_{_{H}}} \cdot \frac{1}{2en_{_{B}}},\qquad(9)$$

можно контролировать адекватность модели [6]. Подобный характер установления вольт-амперных режимов мы неоднократно наблюдали при исследовании устройств дозирования кислорода в потоке инертного газа в режимах глубокой откачки, как например, на рис. 5.



Рис. 4. Установление вольт-амперных режимов ячейки с твердым оксидным электролитом при непроницаемом для кислорода катоде: А – в первый момент измерения; Б – по окончании восстановления, при  $\sigma_{3e} > \sigma_{u}$ ; В – при  $\sigma_{3e} < \sigma_{u}$ 



Рис. 5. Входная характеристика кислородного насоса для дозирования кислорода в потоке инертного газа при T = 970 K, v = 0,7·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/c, p<sub>o</sub> = 9,9 Па; p = 2,1·10<sup>4</sup> Па: 1 – установившийся режим; 2 – в начале каждого измерения

# Выводы

1. Установлен механизм электрохимической деградации твердого оксидного суперионного проводника на основе стабилизированного оксида циркония при больших плотностей тока I =  $8A/M^2$ , (S  $\ge 24$  см<sup>2</sup>).

2. Предложена эквивалентная модель, электрическая схема деградирующей части суперионика с «абсолютно непроницаемым» для кислорода катодом и «проницаемым» для кислорода анодом.

3. Получены вольт-амперные кривые для трех режимов работы суперионика (А – в бескислородной атмосфере, Б – в момент восстановления суперионика при  $\sigma_{_{3B}} > \sigma_{_{u}}$ ; В – при режиме исключительно кислороднойости, когда  $\sigma_{_{3P}} < \sigma_{_{u}}$ ).

4. Выведены математические зависимости удельных ионной σ<sub>µ</sub> и электронной σ<sub>3</sub> электропроводностей во время установления вольт-амперных режимов от концентраций носителей и избыточных вакансий при соответствующих парциальных давлениях кислорода.

5. Установлено подобие кривых путем относительного сравнения вольт-амперных кривых при экстремальных режимах работ суперионика в процессе дозирования кислорода в потоке инертного газа при T = 970 K,  $\upsilon = 0.7 \ 10^{-6} \ M^3/c$ ,  $p_o = 9.9$  Па;  $p = 2.1 \ 10^4$  Па.

#### Список литературы

 Укше Е.А. Твердые электролиты / Е.А. Укше, Н.Г. Букун. – М.: Наука, 2015. – 146 с.
 Чеботин В.Н. Электрохимия твердых электролитов /

Чеботин В.Н. Электрохимия твердых электролитов /
 В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – М.: Химия, 2014. – 345 с.
 Рахымбеков А.Ж. Концентрационные ячейки на ос-

нове ТОИП / А.Ж. Рахымбеков, Р.А. Садуакасова, Г.С. Нурбосынова // 13-ая международная научная практическая конференция. Наука и Просвещение. – 2017. – ч. 1. – С. 12–16.

4. Rakhymbekov A.Zh. Oxydenpump from ahardel ectrolyte // Global Science and innovation. – Chicago, 2015. – March 12–13<sup>th</sup>. – P. 296–298.

5. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников / В.А. Батенков. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 162 с.

6. Дамаскин Б.Б. Электрохимия: учебник / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.

#### References

Ukshe E.A., Bukun N.G. Tverdye elektrolity [Solid electrolytes]. Moscow, M.: Nauka, 2015, 146.
 Chebotin V.N., Perfil'ev M.V. Elektrokhimiia tverdykh

2. Chebotin V.N., Perfil'ev M.V. Elektrokhimiia tverdykh elektrolitov [Electrochemistry of Solid Electrolytes]. Moscow, M.: Khimiia, 2014, 345.

3. Rakhymbekov A.Zh., Saduakasova R.A., Nurbosynova G.S. Kontsentratsionnye iacheiki na osnove tverdykh oksidnykh ionnykh provodnikov [Concentration Cell Based on Solid Oxide Ion Conductors]. LUChShAIa NAUChNAIa STAT"Ia 2017: sbornik statei XIII Mezhdunarodnogo nauchno- prakticheskogo konkursa [The BEST SCIENTIFIC ARTICLE of 2017: collection of articles XIII International scientific practical competition]. Penza, Penza: MTsNS «Nauka i Prosveshchenie»., 2017, pp. 12-15.

4. Rakhymbekov A.Zh. Oxydenpump from ahardel ectrolyte. Proceedings of the Global Science and innovation (Chicago, March 12-13, 2015), Chicago, 2015, pp. 296-298.
5. Batenkov V.A. Elektrokhimia poluprovodnikov [Elec-

5. Batenkov V.A. Elektrokhimiia poluprovodnikov [Electrochemistry of semiconductors]. Barnaul, Izd-vo Alt. un-ta, 2002, 162.

6. Damaskin B.B. Elektrokhimiia [electrochemistry]. Moscow, M.: Khimiia, 2001, 624.