www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 68, 2, (2016), 162-167

Wybrane problemy badawcze reakcji redukcji tlenu na granicy faz Pt|8YSZ

Magdalena Dudek[1], Piotr Tomczyk[1], Andrzej Raźniak[1], Bartłomiej Lis[1], Manuela Reben[2], Marcin Gajek[2], Robert P. Socha[3]

[1]AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[2]AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[3]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
*e-mail: potoczek@agh.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wybrane wyniki badań procesu redukcji tlenu w układzie O_2|Pt|8YSZ (elektrolit tlenkowy 8% mol. Y_2O_3 w ZrO_2) w warunkach pracy ogniwa SOFC z wykorzystaniem pseudopunktowych elektrod platynowych litych i porowatych. Na podstawie pomiarów chronoamperometrycznych wykonanych dla układu O_2|Pt|8YSZ po spolaryzowaniu elektrody platynowej nadnapięciem ujemnym ΔE = -0,5 V w temperaturze 700 °C, stwierdzono wzrost wielkości prądu w przypadku obu typów elektrod w czasie długotrwałej polaryzacji. Zastosowanie metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej pozwoliło na stwierdzenie zmniejszenia się oporności omowej R_s, której wielkość nie powinna zależeć od przyłożonego nadpotencjału. Znacznemu obniżeniu uległa również wielkość oporności polaryzacyjnej (aktywacyjnej) R_p, co związane jest głównie z kinetyką reakcji elektrodowej redukcji tlenu. Przyczyną obserwowanych zmian oporności R_p oraz R_s po spolaryzowaniu nadnapięciem ujemnym może być poszerzenie strefy reakcji redukcji tlenu. Fakt ten potwierdziły obserwacje wykonane metodą mikroskopii skaningowej powierzchni kontaktu elektrody Pt z elektrolitem 8YSZ dla „zamrożonych" próbek po badaniach elektrochemicznych. Platynowa elektroda spolaryzowana ujemnym nadnapięciem jest źródłem migrującego metalu, który rozprzestrzenia się wokół elektrody w formie dendrytu. Tak więc rozbudowa metalicznej struktury dendrytowej w strefie przyelektrodowej zwiększa pole kontaktu trzech faz, na którym zachodzi reakcja redukcji tlenu. Czynniki te prowadzą do wzrostu wielkości prądu płynącego przez półogniwo: O_2|Pt|8YSZ. Dodatkowo w wyniku pomiarów wykonanych metodą XPS/ESCA zidentyfikowano zmiany struktury powierzchniowej warstwy elektrolitu 8YSZ w obszarze kontaktu z elektrodą Pt, zachodzące pod wpływem długotrwałej polaryzacji.

Słowa kluczowe: elektrolit tlenkowy 8YSZ, pseudopunktowa elektroda Pt, redukcja tlenu, stałotlenkowe ogniwo paliwowe

SELECTED RESEARCH PROBLEMS OF THE OXYGEN REDUCTION REACTION AT THE PT|8YSZ INTERFACE

This paper presents the investigations of the oxygen reduction process in the O_2|Pt| 8YSZ (8 mol.% Y_2O_3 in ZrO_2) system using the quasi metallic point and porous platinum electrodes. The chronoamperometric and electrochemical impedance spectroscopy measurements were performed for the O_2|Pt|8YSZ system at 700 °C after polarization of the platinum electrode with a negative overpotential of ΔE = -0.5. The increase in absolute values of current, which flowed in the O_2|Pt|8YSZ half-cell, was noticed for both types of platinum electrodes during the long-term polarization. Electrochemical impedance spectroscopy investigations revealed a decrease of ohmic resistance R_s which should not be dependent on the applied voltage. The decrease in polarization resistance R_p was also noticed, being mainly related to the electrode reaction kinetics of oxygen reduction. The main reason for the observed changes in the R_p and R_s resistances during the long time polarization at the overpotential of -0.5 V could be related to variations of the Pt electrode geometry. These facts were confirmed by the SEM/EDX analysis. The platinum electrode polarized with the negative overpotential is a source of dendrite-like particles deposited on the 8YSZ surface. Thus, expansion of the metallic dendrite structure in the place of direct contact with the quasi point electrode caused a increase of the three phase boundary area. As a consequence of this, a continuous increase in current for the O_2|Pt|8YSZ system was observed. These observations agree with the XPS/ESCA investigations which identified changes in the surface structure of the 8YSZ ceramic electrolyte that occurred during the long-time polarization.

Keywords: 8YSZ solid electrolyte, Pt quasi-point electrode, Oxygen reduction reaction, SOFC

1. Wprowadzenie

Obecnie dla stałotlenkowych ogniw paliwowych (ang. *solid oxide fuel cell* - SOFC) źródłem stałych, bardzo wysokich strat energetycznych, prowadzących do zmniejszenia sprawności energetycznej, jest proces redukcji tlenu zachodzący na katodzie. Znajomość mechanizmu katodowej redukcji tlenu na elektrolicie ceramicznym znacznie ułatwiłaby podjęcie działań prowadzących do poprawy parametrów eksploatacyjnych SOFC [1]. Ogniwa typu SOFC mogą być bezpośrednio zasilane gazem ziemnym, syntezowym, etanolem, stałym węglem itp., co w przyszłości może zaowocować rozwojem nowych konstrukcji generatorów energii elektrycznej [2, 3]. Należy podkreślić, że mechanizm redukcji tlenu jest od lat przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych, ale mimo podjętych wysiłków nie został jeszcze w pełni poznany i wyjaśniony [4, 5]. Na podstawie analizy prac [6-8] proces ten zależy od rodzaju użytego katalizatora,

elektrolitu ceramicznego, mikrostruktury i materiałów katodowych. Kolejne czynniki wpływające na kinetykę procesu katodowej redukcji tlenu to: rodzaj i zawartość zanieczyszczeń zawartych w komponentach, skład chemiczny gazów zasilających, parametry eksploatacyjne ogniwa (temperatura pracy, prądy obciążenia) itp. [9, 10].

Porowate materiały katodowe dla ogniw paliwowych SOFC wytwarzanie są głównie z tlenków. W wielu ośrodkach badania procesu elektrochemicznej redukcji tlenu prowadzi się dla elektrod o strukturze porowatej, jednak skomplikowana architektura materiału katodowego, mikrostruktura zależna od zastosowanej obróbki termicznej, a także złożona geometria układu powodują, że interpretacja zjawisk powstających w wyniku przepływu prądu przez ogniwo jest skomplikowana [11].

Jedną z możliwości uproszczenia analizy tych zjawisk może być przeprowadzenie badań przy użyciu mikroelektrod (elektrod punktowych), powszechnie stosowanych w elektrochemii roztworów ciekłych, dla których geometria układu jest znacznie prostsza. Zastosowanie mikroelektrod powinno ułatwić badanie mechanizmu i kinetyki reakcji wymiany ładunku, pozwolić na prowadzenie badań w wybranym miejscu na powierzchni elektrolitu i zmniejszyć wpływ oporności omowej na wyniki badań elektrochemicznych [12, 13].

W literaturze istnieją doniesienia dotyczące możliwości wykorzystania mikroelektrod (nazywanych zamiennie elektrodami punktowymi) do badań procesu redukcji tlenu na katodzie w ogniwach SOFC [14, 15]. We wcześniejszych swoich pracach [16, 17] autorzy przedstawili już opracowaną metodykę badań procesu redukcji tlenu na tlenkowych elektrolitach stałych, zawierających roztwory stałe MO_2 (M = Ce, Zr) z wykorzystaniem litych punktowych elektrod metalicznych Ag, Au, a także potwierdzili przydatność tej metody do badań procesów elektrodowych w SOFC.

Celem prezentowanej pracy jest podsumowanie wybranych aspektów badawczych procesu redukcji tlenu dla układu O_2|Pt|8YSZ (8% mol. Y_2O_3 w ZrO_2) z wykorzystaniem pseudopunktowej elektrody platynowej litej i porowatej. Badania te mają na celu podjęcie próby wyjaśnienia nieoczekiwanego wzrostu prądu w ogniwie SOFC podczas pracy pod obciążeniem [18, 19].

2. Część eksperymentalna

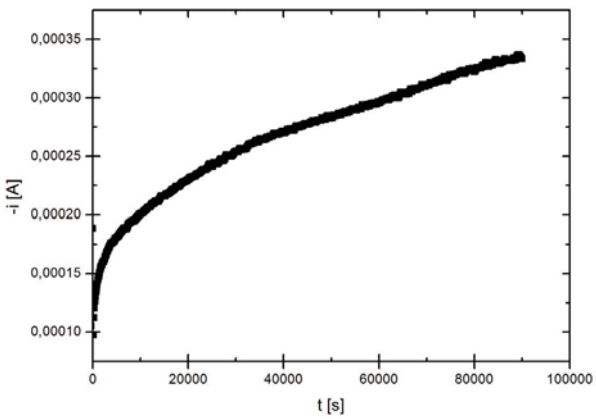
Badania kinetyki reakcji redukcji tlenu na katodzie stałotlenkowego ogniwa paliwowego były prowadzone w możliwie najprostszym układzie jaki stanowi półogniwo O_2|Pt|8YSZ. Kuliste elektrody o średnicy ok. 0,5 mm wykonano przez stopienie końcówki drutu platynowego o czystości 4N. Następnie tak przygotowany drut z elektrodą przeciągany był przez jednokanałowy koralik wykonany z Al_2O_3 w ten sposób, że kulka opierała się o jego płaską część. Uformowane platynowe elektrody pseudopunktowe umieszczano wraz z gazoszczelnym elektrolitem 8YSZ (średnica ok. 14 mm, grubość ok. 2 mm) w układzie pomiarowym. Sposób prowadzenia badań elektrochemicznych oraz opis układu pomiarowego został już przedstawiony w pracach [16] i [17].

Pole bezpośredniego kontaktu pomiędzy utworzoną elektrodą a elektrolitem 8YSZ miało kształt kolisty. Część badań porównawczych wykonano dla porowatych elektrod platynowych, otrzymanych z komercyjnej pasty platynowej. Elektrolitem był również wypolerowany, gazoszczelny spiek 8YSZ. W tym przypadku cała powierzchnia elektrolitu 8YSZ została pokryta porowatą warstwą elektrody Pt. Badania opisane w tej pracy wykonano w temperaturze 700 °C w atmosferze powietrza. Szybkość przepływu reagentów wynosiła 50 cm^3/min. Wykorzystano dwie metody badań elektrochemicznych: chronoamperometrię i elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Pomiary wykonano przy pomocy elektrochemicznej stacji Autolab PGSTAT 30 wyposażonej w moduł impedancji FRA.

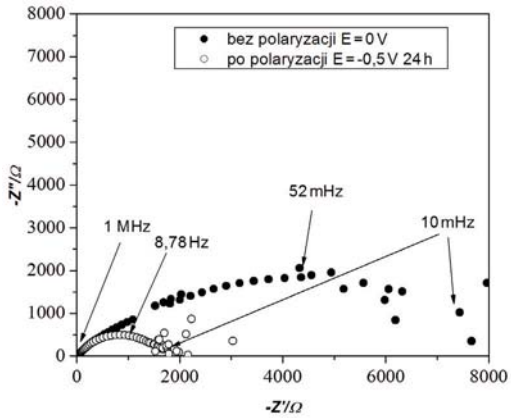
Dla uzyskania dodatkowych informacji, pomocnych w wyjaśnieniu mechanizmu reakcji odpowiedzialnej za nietypowy wzrost bezwzględnej wartości prądu wraz z upływem czasu polaryzacji badanych elektrod, obszar przyelektrodowy elektrolitu został zbadany przy użyciu mikroskopii skaningowej (SEM). Obserwacje wykonywano za pomocą mikroskopu Nova NanoSEM wyposażonego w analizator EDX. Analizie poddano powierzchnie wszystkich badanych elektrolitów, które „zamrożono" po kilkunastogodzinnej polaryzacji pod napięciem -0,5 V, przy czym polaryzacja ta była utrzymywana podczas szybkiego obniżania temperatury. Kolejną zastosowaną metodą badawczą była spektroskopia fotoelektronów (XPS/ESCA). Celem tych badań było zidentyfikowanie zmian składu i stanów elektronowych pierwiastków na powierzchniach elektrolitu 8YSZ, zachodzących pod wpływem długotrwałej polaryzacji umieszczonych na nich pseudopunktowych elektrod Pt. Z tego powodu, badania przeprowadzono zarówno dla świeżych próbek elektrolitów (były to wypolerowane zgłady, na których nie wykonywano poprzednio żadnych badań właściwości elektrycznych i elektrochemicznych), jak i obszarów przyelektrodowych na powierzchni elektrolitów po wykonaniu doświadczeń elektrochemicznych. W doświadczeniach tych pseudopunktowa elektroda platynowa była polaryzowana nadnapięciem ΔE = -0,5 V w okresie 48 h w temperaturze 700 °C w powietrzu. Pomiary wykonano za pomocą aparatury XPS/ESCA i metodyki opisanej w pracy [20].

3. Wyniki badań i dyskusja

W celu podjęcia próby wyjaśnienia choć części nietypowych zjawisk dotyczących przepływu prądu w układzie O_2|Pt|8YSZ wykonano serię pomiarów chronoamperometrycznych oraz impedancyjnych z użyciem pseudopunktowych i porowatych elektrod platynowych. Na Rys. 1a przedstawiono krzywą chronoamperometryczną (CA) zarejestrowaną dla półogniwa O_2|Pt|8YSZ w czasie polaryzacji nadnapięciem ΔE = -0,5 V. Pomiary wykonano w temperaturze 700 °C, polaryzowaną elektrodą była porowata elektroda platynowa. Jak wynika z Rys. 1a wielkość bezwzględna prądu *I* zaczyna monotonicznie wzrastać w czasie długotrwałego obciążenia przy nadnapięciu ΔE = -0,5 V. Na Rys. 1b przedstawiono zarejestrowane zależności $Z'' = f(Z')$ dla układu O_2|Pt|8YSZ bez polaryzacji ΔE = 0 V oraz podczas pracy pod obciążeniem przy polaryzacji ΔE = -0,5 V przez 24 h. Na podstawie porównania wykresów Nyquista wyznaczonych dla niespolaryzowanej elektrody Pt oraz po długotrwałej polaryzacji ΔE = -0,5 V wynika, że wielkość oporu R_p, związanego głównie z kinetyką reakcji elektrodowej redukcji tlenu, ulega znacznemu obniżeniu w



a)



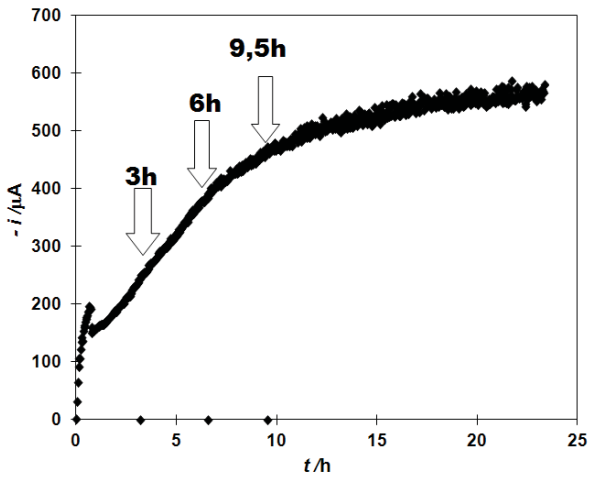
b)

Rys. 1. Krzywa chronoamperometryczna I = f(t) dla ΔE = -0,5 V (a) i zależności Z´´ = f(Z´) dla ΔE = 0 V i ΔE = -0,5 V (b) zarejestrowane dla porowatej elektrody Pt w temperaturze 700 °C
Fig. 1. Chronoamperometric curve I = f(t) at ΔE = -0.5 V (a) and Z´´ = f(Z´) curves at ΔE = 0 V and ΔE = -0.5 V (b) recorded for the porous Pt electrode at T = 700 °C.

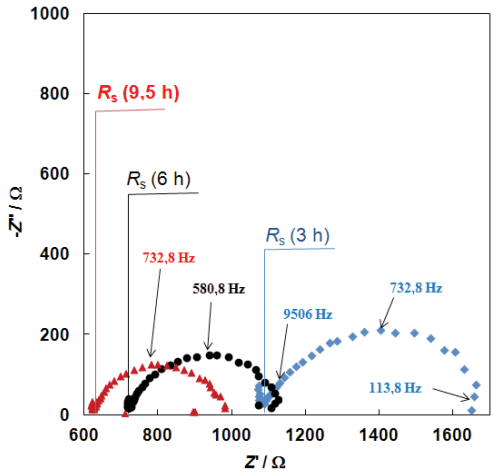
tych warunkach pomiarowych.

Z kolei na Rys. 2a przedstawiono krzywą CA zarejestrowaną w tych samych warunkach pomiarowych dla półogniwa O_2|Pt|8YSZ, zawierającego pseudo-punktową elektrodę Pt. Na Rys. 2b przedstawiono widma impedancyjne w układzie współrzędnych zespolonych (wykresy Nyquista) dla elektrody metalicznej Pt, wykonane na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych w warunkach określonych strzałkami na Rys. 2a.

Liniami pionowymi na Rys. 2b oznaczono wielkości oporności szeregowej R_s, która stanowi miarę oporności omowej elektrolitu i oporności kontaktowej (w warunkach pomiarów przeprowadzonych w tej pracy wpływ oporu elektrod metalicznych i doprowadzeń mogą zostać zaniedbane). Zatem oporność szeregowa R_s nie powinna zależeć od wielkości przyłożonego nadnapięcia, ponieważ obydwie jej składowe (oporność elektrolitu i oporność kontaktowa) praktycznie nie zależą od nadnapięcia w przeciwieństwie do oporności polaryzacyjnej R_p (aktywacyjnej). R_s zależy tylko od wielkości elektrody. Jak wynika z analizy zmian oporności R_s oraz R_p w zróżnicowanym czasie trwania pomiaru następuje zmniejszanie się obu tych parametrów. Przedstawione wyniki wskazują, że przyczyną obserwowanych zmian oporności R_p oraz R_s po spolaryzowaniu nadnapięciem ujemnym może

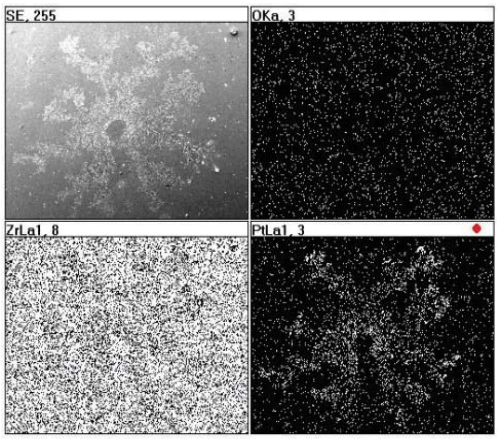


a)

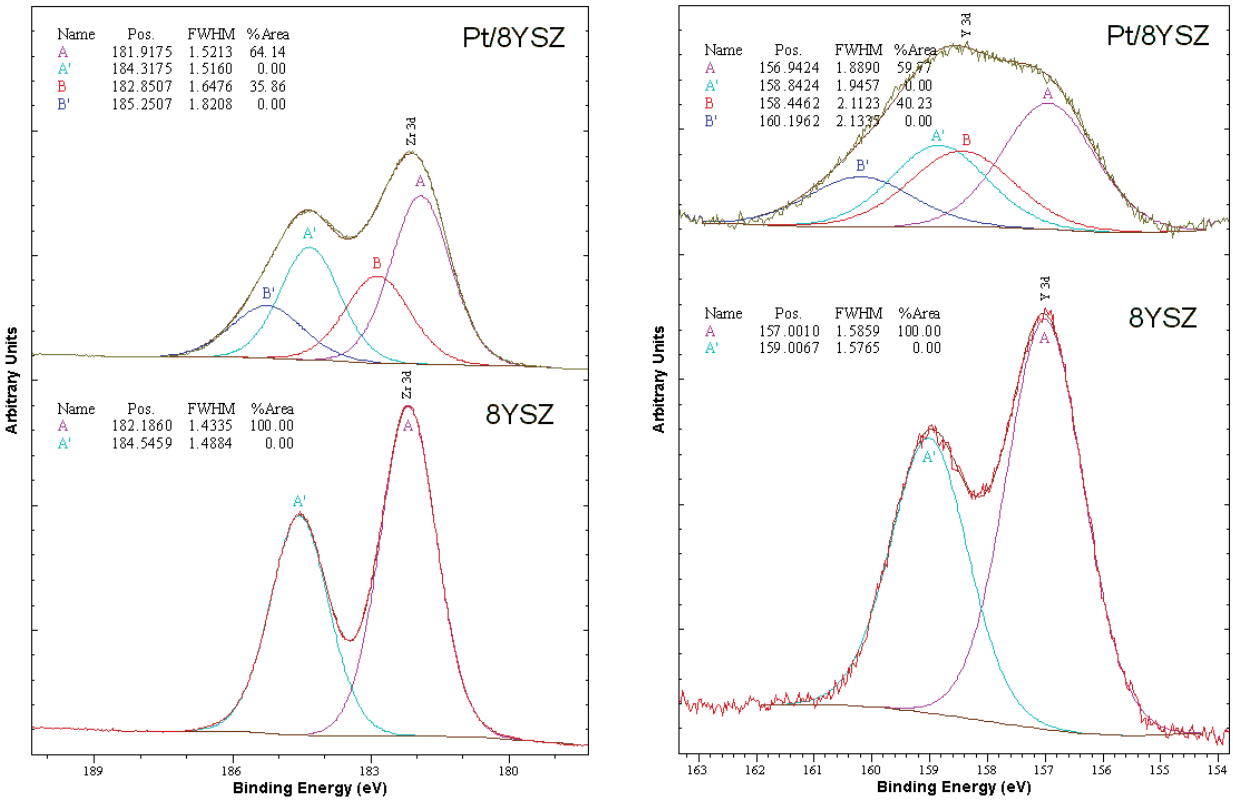


b)

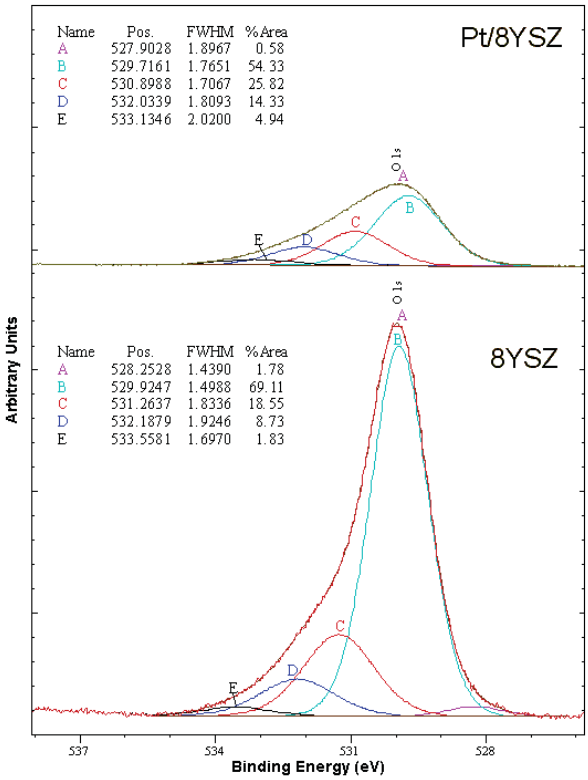
Rys. 2. Krzywa chronoamperometryczna I = f(t) dla ΔE = -0,5 V z zaznaczonymi punktami odpowiadającymi pomiarom EIS (a) i odpowiednie widma impedancyjne Z´´ = f(Z´) dla ΔE = 0 V i ΔE = -0,5 V (b) zarejestrowane w temperaturze 700 °C dla pseudopunktowej elektrody Pt umieszczonej na elektrolicie 8YSZ.
Fig. 2. The chronoamperometric curve I = f(t) at ΔE = -0.5 V with points of EIS measurement indicated (a) and corresponding impedance spectra Z´´ = f(Z´) at ΔE = 0 V and ΔE = -0.5 V (b) recorded at T = 700 °C for the quasi-point Pt electrode placed on 8YSZ electrolyte.



Rys. 3. Obraz SEM i analiza EDS dla miejsca bezpośredniego kontaktu pseudopunktowej elektrody Pt z elektrolitem 8YSZ po pomiarze CA z polaryzacją ΔE = -0,5 V w T = 700 °C dla czasu 24 h.
Fig. 3. SEM image and EDS analyses of a contact area of the quasi-point Pt electrode with 8YSZ electrolyte after -0.5 V polarization for 24 hrs at 700 °C.



a) b)



c)

Rys. 4. Wysokorozdzielcze widma XPS próbek elektrolitu przed (8YSZ) i po (Pt/8YSZ) pomiarze elektrochemicznym, wykonanym w T = 700 °C przy napięciu polaryzacyjnym ΔE = -0,5 V, w zakresie energii sygnału: a) Zr 3d, b) Y 3d i c) O 1s.

Rys. 4. High-resolution XPS spectra of electrolyte samples before (8YSZ) and after (Pt/8YSZ) the electrochemical measurement in the energy range of the signal: a) Zr 3d, b) Y 3d, and c) O 1s; the measurement was performed at T = 700 °C using the polarization voltage ΔE = -0.5 V.

być zmiana geometrii badanego układu.

Na Rys. 3 przedstawiono obraz obszaru przyelektrodowego zarejestrowany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla układu z elektrodą pseudopunktową dla elektrolitu 8YSZ. Badaniom poddano powierzchnie elektrolitu 8YSZ, które zamrożono po kilkunastogodzinnej polaryzacji pod napięciem -0,5 V, przy czym polaryzacja ta była utrzymywana podczas szybkiego obniżania temperatury próbek. Szare pole na środku przedstawionej fotografii (Rys. 3) odpowiada miejscu bezpośredniego kontaktu pseudopunktowej elektrody Pt z elektrolitem 8YSZ. Analiza EDS wykazała, że obszar w kształcie śnieżynki, który powstał wokół miejsca bezpośredniego kontaktu elektrody Pt z elektrolitem 8YSZ, zbudowany jest głównie z metalicznej platyny. Na podstawie przedstawionych wyników badań można stwierdzić, że elektroda spolaryzowana ujemnym nadnapięciem jest źródłem migrującego metalu, który rozprzestrzenia się wokół elektrody w formie dendrytu. Tak więc rozbudowa metalicznej mikrostruktury dendrytowej w strefie przyelektrodowej zwiększa pole kontaktu elektrycznego elektrolitu z elektrodą, co prowadzi do wzrostu wielkości prądu podczas długotrwałej pracy układu O_2|Pt|8YSZ.

Nielsen i Jacobsen [14] również wykorzystywali elektrody punktowe Pt lecz badania przeprowadzili w nieco odmiennych warunkach i znacznie wyższej temperaturze 1000 °C. Zaobserwowany przez nich wpływ polaryzacji elektrody Pt oraz zmian powierzchniowych elektrolitu był jednak podobny do obserwowanego w tej pracy.

Przedstawione wyniki badań dla układu O_2|Pt|8YSZ, zarejestrowane zarówno dla elektrod platynowych wytworzonych w postaci porowatej warstwy oraz kolistej elektrody pseudopunktowej, jednoznacznie wskazują, że w wyniku długotrwałej polaryzacji dochodzi do zmian struktury obszaru przyelektrodowego.

W celu udzielenia odpowiedzi na pytanie, w jakim stopniu ulega zmianie struktura powierzchniowa elektrolitu 8YSZ, wykonano dodatkowe badania metodą spektroskopii fotoelektronów XPS/ESCA. Na Rys. 4a-4c przedstawiono wyniki badań zamrożonych próbek elektrolitu 8YSZ po eksperymentach z elektrodami pseudopunktowymi tą metodą. Na Rys. 4a przedstawiono analizę wzbudzenia Zr 3d dla próbek elektrolitu 8YSZ przed i po wykonaniu pomiarów elektrochemicznych. Analiza linii Zr 3d (Rys. 4a) wykazuje, że maksimum wzbudzenia Zr $3d_{5/2}$ o energii wiązania elektronu ok. 182 eV można przypisać jonom Zr^{4+} w sieci ZrO_2, odpowiadającym próbce elektrolitu 8YSZ. Jednak dokładne porównanie tych wielkości, które wynoszą odpowiednio 182,2 eV i 181,9 eV dla próbek przed i po polaryzacji, wskazuje na zmianę energii wiązania o -0,3 eV, co sugeruje, że w wyniku długotrwałej polaryzacji próbki 8YSZ nastąpiły zmiany w otoczeniu jonów Zr^{4+}. Mogły być one spowodowane ewentualnym wzrostem liczby wakancji tlenowych wokół Zr^{4+} lub też redukcją Zr^{4+} do Zr^{3+}. Dodatkowo w widmie Zr 3d dla próbki po doświadczeniu elektrochemicznym obserwowane jest pojawienie się dodatkowej składowej o energii wiązania (BE) 182,9 eV i stosunkowo dużym udziale (35,9%). Dodatnie przesunięcie chemiczne, opisanej wyżej składowej w stosunku do składowej sieci ZrO_2, wskazuje na zwiększenie elektroujemności otoczenia części jonów Zr^{4+}. Przyczyną wzrostu elektroujemności otoczenia może być wzrost stężenia Y_2O_3 w warstwie powierzchniowej na skutek polaryzacji. Nie można również pominąć wpływu tworzenia się grup nadtlenkowych na obserwowane przesunięcie.

Na Rys. 4b porównano widma dla linii Y 3d otrzymane dla próbek przed i po pomiarze elektrochemicznym. Na podstawie analizy wzbudzenia Y $3d_{5/2}$ (BE ok. 157 eV) można stwierdzić, że itr występuje głównie w postaci jonu Y^{3+} w sieci tlenku takiego jak np. Y_2O_3. Długotrwała polaryzacja układu powoduje zmiany w otoczeniu Y^{3+}. Po polaryzacji można zaobserwować poszerzenie głównej składowej widma Y 3d, sugerujące zmianę stopnia uporządkowania struktury krystalicznej w warstwie powierzchniowej. Ponadto pojawia się dodatkowa składowa o energii BE wynoszącej 158,4 eV, która prawdopodobnie, jak w przypadku widma Zr 3d, jest wynikiem wzrostu elektroujemności otoczenia jonu Y^{3+}. Wzrost ten może być wynikiem wysokiego stężenia Y_2O_3 w warstwie przypowierzchniowej badanego układu. Ponadto jej główną przyczyną może być obecność jonów O_2^{2-} na powierzchni próbki.

Na Rys. 4c przedstawiono widmo w zakresie energii sygnału O 1s, które zostało rozłożone na pięć składowych, którym przypisano odpowiednio energię wiązania elektronów ok. 528 eV i ok. 530 eV dla tlenu związanego w strukturze typu tlenku, BE ok. 531 eV dla tlenu w grupach hydroksylowych lub nadtlenkowych [21], BE ok. 532 eV dla zaadsorbowanej wody i lekkich związków organicznych oraz ok. 533 eV dla zaadsorbowanych dużych cząsteczek związków organicznych. Zaobserwowano, że polaryzacja elektrody na elektrolicie 8YSZ powodowała zmniejszanie się stosunku tlenu sieciowego do tlenu w grupach hydroksylowych i nadtlenkach. Wzrost składowej o BE ok. 531 eV nie powinien być w tym przypadku wynikiem adsorpcji lub tworzenia się grup wodorotlenowych na badanej powierzchni (przeciwdziała temu wysoka temperatura i brak wodoru w otoczeniu) lecz raczej powinien być wynikiem tworzenia się grup nadtlenkowych w wyniku długotrwałej polaryzacji.

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono porównawcze wyniki badań elektrochemicznych dla układu O_2|Pt|8YSZ z wykorzystaniem elektrod platynowych kolistych pseudopunktowych i porowatych. Na podstawie pomiarów chronoamperometrycznych dla tego układu w temperaturze 700 °C oraz analiz wykonanych metodą spektroskopii impedancyjnej stwierdzono, że bez względu na typ zastosowanej elektrody platynowej obserwuje się wzrost bezwzględnej wielkości prądu płynącego przez badane ogniwo, a także odpowiednio zmniejszanie się oporności omowej oraz polaryzacyjnej. Bezpośrednią przyczyną tego zjawiska są zmiany zachodzące na powierzchni elektrody Pt oraz elektrolitu 8YSZ pod wpływem długotrwałej polaryzacji. Wyniki doświadczeń elektrochemicznych przeprowadzonych z wykorzystaniem elektrod pseudopunktowych Pt jednoznacznie potwierdzają przydatność tej techniki do badania zjawisk zachodzących podczas redukcji tlenu na elektrolitach tlenkowych. Metoda ta może być uzupełniającą techniką do testów elektrochemicznych prowadzonych w klasycznych ogniwach SOFCs z porowatymi materiałami katodowymi.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach funduszy na działalność statutową Nr 11.11.210.217 Wydziału Energetyki i Paliw AGH w Krakowie.

Literatura

[1] Tomczyk, P.: MCFC versus other fuel cells - characteristics, technologies and prospects, *J. Power Sources*, 160, (2006), 858-862.
[2] Singhal, S. C., Kendall, K.: *High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, S. Singhal, K. Kendall (Eds.), Elsevier 2003.
[3] Szurlej, A., Ruszel, M., Olkuski, T.: Czy gaz ziemny będzie paliwem konkurencyjnym, *Rynek Energii*, 5, (2015), 3-10.
[4] Nishi, M., Yokokawa, H., Kishimoto, H., Yamaji, K., Horita, T.: Oxygen isotope labelling method and oxygen reduction reaction mechanism of SOFC cathode, *Solid State Ionics*, 262, (2014), 392-397.
[5] Simrick, N. J., Bieberle-Hütter, A., Ryll, T. M., Kilner, J. A., Atkinson, A., Rupp, J. L. M.: An investigation of the oxygen reduction reaction mechanism of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ using patterned thin films, *Solid State Ionics*, 206, (2012), 7-16.
[6] J. H. Wang, M. Liu, M. C. Lin: Oxygen reduction reactions in the SOFC cathode of Ag/CeO_2, *Solid State Ionics*, 177, (2006), 939-947.
[7] Nielsen, J., Hjelm, J.: Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes, *Electrochimica Acta*, 174, (2015), 1030-1040.
[8] Egger, A., Bucher, E., Yang, M., Sitte, W.: Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 225, (2012), 55-63.
[9] Huber, T. M., Opitz, A. K., Kubicek, M., Hutter, H., Fleig, J.: Temperature gradients in microelectrode measurements: Relevance and solutions for studies of SOFC electrode materials, *Solid State Ionics*, 268, (2014), 82-93.
[10] Pöpke, H., Mutoro, E., Raiß, C., Luerßen, B., Amati, M., Abyaneh, M. K., Gregoratti, L., Janek, J.: The role of platinum oxide in the electrode system Pt(O_2)/yttria-stabilized zirconia, *Electrochimica Acta*, 56, 28, (2011), 10668-10675.
[11] T. Hong, F. Chen, Ch. Xia: Barium carbonate nanoparticles as high temperature oxygen reduction catalyst for solid oxide fuel cells, *Electrochemistry Comm.*, 51, (2015), 93-97.
[12] Opitz, A. K., Fleig, J.: Investigations of O_2 reduction on Pt|YSZ by means of microelectrodes. The geometry dependence of the electrode impedance, *Solid State Ionics,* 181, (2010),,684-693.
[13] G. Wang, H. Li, Y. Hu, L. Xu, L. Zheng: Effect of polarization on the O_2(g), Au|YSZ electrode system, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, (2013), 6579-6590.
[14] Nielsen, J., Jacobsen, T.: Three-phase-boundary dynamics at Pt/YSZ microelectrodes, *Solid State Ionics*, 178 ,(2007), 1001-1009.
[15] Stulik, K., Amatore, Ch., Holub, K., Marecek, V., Kutner, W.: Microelectrodes. Definitions, characterization and applications, *Pure Appl. Chem.*, 72, (2000), 1483-1492.
[16] Tomczyk, P., Mosiałek, M., Żurek, S.: Effect of time and polarization on kinetics of the oxygen electrode reaction at an Au|YSZ interface, *J. Electroceram.*, 8, (2009), 25-36.
[17] Raźniak, A., Tomczyk, P.: Application of microelectrodes for investigation oxygen electrode reaction in solid oxide electrolytes, *Mater. Sci. Poland*, 26, 1, (2008), 195-206.
[18] Adler, S. B.: Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *Chem. Rev.*, 104, (2004), 4791-4844.
[19] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., Schmid, K., Krebs, V.: Macroscale modeling of cathode formation in SOFC, *Solid State Ionics*, 174, (2004), 223-232.
[20] Mosiałek, M., Bielańska, E., Socha, R. P., Dudek, M., Mordarski, G., Nowak, P., Barbasz, J., Rapacz-Kmita, A.: Changes in the morphology and the composition of the Ag|YSZ and Ag|LSM interfaces caused by polarization, *Solid State Ionics*, 225, (2012), 755-759.
[21] Dupin, J. C., Gonbeau, D., Vinatier, P., Levasseur, A.: *Phys. Chem.*, 2(2000) 1319-1324.

♦

Otrzymano 30 października 2015, zaakceptowano 5 stycznia 2016.