



**ΟΜΙΛΗΤΗΣ:** κ. Βασίλης Κουρνούτης

ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ & Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Υπεύθυνος διατριβής: *Dr. Σ. Μπεμπέλης*

**ΘΕΜΑ:** Προηγμένα Περοβκιτικά ηλεκτρόδια για καταλυτικές και ενεργειακές εφαρμογές

**Advanced Perovskitic electrodes for catalytic and energy applications**

**ΤΟΠΟΣ:** Αίθουσα Σεμιναρίων ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ:** Τετάρτη, 3 Δεκεμβρίου 2008

**ΩΡΑ:** 12:00

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων καθοδικών ηλεκτροδίων για χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) ενδιάμεσων θερμοκρασιών (600-800 °C) γίνεται ολοένα και μεγαλύτερο, δεδομένου ότι η απόδοση των συμβατικών καθόδων  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  δεν είναι ικανοποιητική σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800 °C. Περοβκιτικά υλικά που περιέχουν σίδηρο και κοβάλτιο και που αντιστοιχούν στον γενικό τύπο  $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{1-2}\text{O}_{3-\delta}$  αποτελούν μία υποσχόμενη εναλλακτική λύση, εξαιτίας της υψηλής ηλεκτρονιακής και ιοντικής τους αγωγιμότητας. Η μικτή τους αυτή αγωγιμότητα έχει ως αποτέλεσμα την διεύρυνση της ζώνης αντίδρασης και την ταχύτερη κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης και κυκλική βολταμετρία, τριών περοβκιτικών καθοδικών ηλεκτροδίων μικτής αγωγιμότητας  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  και  $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  σε επαφή με CGO/YSZ. Για το ηλεκτρόδιο  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  τα πειράματα φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης σε διάφορες μερικές πιέσεις οξυγόνου έδειξαν ότι η αγωγιμότητα πόλωσης  $R_p^{-1}$  αυξάνεται με αύξηση της  $P_{\text{O}_2}$  σύμφωνα με τη σχέση:  $R_p^{-1} = k (P_{\text{O}_2})^n$ .



Με προσομοίωση της συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου με ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα έγινε αναγνώριση των επιμέρους διεργασιών, κυρίως με βάση την εξάρτηση των αντιστοιχών  $R_p^{-1}$  από την  $P_{O_2}$ . Η εμφάνιση κορυφών ρεύματος στα κυκλοβολταμμογραφήματα (0.3 έως -1 V) των ηλεκτροδίων  $La_{0.78}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  και  $La_{0.78}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$  συσχετίστηκε με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αναγωγής των ιόντων σιδήρου ή/και κοβαλτίου και αναγωγής του οξυγόνου (και στις αντίστροφές τους). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε καταλυτικός χαρακτηρισμός μιας σειράς περοβσκιτικών οξειδίων με γενικό τύπο  $La_{1-x-y}Sr_xCo_zFe_{1-z}O_{3-\delta}$  χρησιμοποιώντας την οξείδωση του CO ως αντίδραση μοντέλο. Από τα πειράματα βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση του CO αυξάνεται σημαντικά με την υποκατάσταση του Fe από το Co στο B-site. Επίσης, βρέθηκε πως οι LSCF περοβσκίτες είναι πιο δραστικοί από τους LSF με την ίδια περιεκτικότητα σε La και Sr στο A-site.

Recently, there has been a lot of focus on the development of new cathode materials for use in intermediate temperature (600-800 °C) solid oxide fuel cells (SOFCs), since the conventional cathodes based on  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  do not perform satisfactorily below 800°C. Iron- and cobalt-containing perovskites  $La_{1-x-z}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$  (LSCF) have been identified as promising alternative cathode materials, mainly due to their high electronic and ionic conductivity, which can result in enlargement of the available area for oxygen reduction, and their high oxygen surface exchange coefficients, for faster kinetics at the gas/cathode interface. In the present work electrochemical characterization is carried out on three porous perovskitic cathode electrodes, namely  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ ,  $La_{0.78}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  and  $La_{0.78}Sr_{0.2}FeO_3$  deposited via screen-printing on CGO/YSZ. AC impedance spectroscopy and cyclic voltammetry are used as characterization tools, while focus is mainly on the investigation of the mechanism of the oxygen reduction reaction. In the case of  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  electrode, impedance data revealed that the polarization resistance of the electrode is determined by up to three different processes, the relative contribution of which depends on temperature (600 to 850 °C) and oxygen partial pressure (0.7 to 100 kPa). The corresponding polarization conductance increases with increasing  $P_{O_2}$  following an apparent power law dependence  $R_{p,I}^{-1} = kP_{O_2}^{n_i}$ . In order to identify the effect of oxygen partial pressure and temperature on the individual processes taking place at the electrode, the system was modeled using a simple equivalent circuit.



# ITE/EIXHMYO

In cyclic voltammetry experiments carried out using the  $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  and  $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  electrodes, the appearance of current peaks in the cyclic voltammograms (0.3 to -1 V) are most probably related to electrochemical redox of the iron or/and cobalt ions and concomitant stoichiometry change, but also possibly to the competing reaction of oxygen redox. Furthermore, the catalytic oxidation of carbon monoxide was investigated over a series of  $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite powders. Substitution of Fe by Co in the B-site results in enhancement of the catalytic activity for CO combustion of  $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites. Concerning samples of similar surface area and synthesized using the same method, Co-containing perovskites (LSCF) are more active than ferrites (LSF) with the same La and Sr content (A-sites).