

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ: РОЛЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ИНТЕРФЕЙСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСЕ

А.В. Кузьмин^{1,2*}, В.П. Горелов¹, В.Б. Балакирева¹, А.Ю. Строева^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

В ряду глобальных проблем, стоящих перед современной наукой, особое место занимает создание новых источников энергии, энергосберегающих и экологически чистых технологий. Достаточно большой сегмент в подобного рода исследованиях занимают электрохимические устройства на базе оксидных материалов с ионной проводимостью: топливные элементы с высоким к.п.д., датчики для контроля состава газов и жидкостей, электрохимические конверторы, электролизеры и т.д. Важнейшая материаловедческая задача в процессе создания твердооксидных электрохимических устройств – оптимизация свойств электролита, таких, как ионная проводимость, термическая и химическая стабильность, механическая прочность.

Технический прогресс и развитие конкуренции предъявляют все более высокие требования к материалам и устройствам. Так, в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) отчетливо выражена тенденция на снижение рабочей температуры, что позволит применять более широкий спектр функциональных материалов, увеличить срок службы вследствие снижения деградационных процессов, повысить эксплуатационную привлекательность устройства для пользователя. При разработке высокопроводящих электролитов для пониженных температур рядом преимуществ обладают протонные твердые электролиты, т.к. процесс переноса протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислорода, обеспечивая более высокие проводимости при пониженных температурах. Кроме того, применение протонных твердых электролитов в водородных ТОТЭ позволяет использовать топливо практически на 100%, повышает к.п.д. и упрощает конструкцию. Значительный интерес представляют и материалы со смешанной протонно-электронной проводимостью в качестве мембран для получения дешевого водорода, а также электродных композиций для топливных элементов.

Высокотемпературная протонная проводимость в оксидах возникает вследствие растворения в них водородсодержащих компонентов газовой фазы и электропереноса образующихся заряженных водородных дефектов в кристаллической решетке. В случае униполярного электропереноса протонов оксид становится протонным твердым электролитом. Среди протонпроводящих оксидов наибольший интерес представляют акцепторно-допированные материалы со структурой типа перовскита ABO_3 . Величина проводимости таких материалов и доля протонного переноса в ней является результатом

суперпозиции большого количества факторов, таких, как кристаллическая и дефектная структура, состав и строение межзеренных границ.

Коллективом авторов проведены систематические исследования структурных и электрофизических свойств протонпроводящих твердых растворов на основе BaCeO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 , LaScO_3 при различных вариантах допирования в широком интервале температур, влажности и парциального давления кислорода. Выявлены закономерности процессов фазо- и дефектообразования, их влияния на ионный и электронный транспорт в изучаемых материалах. Показано, что твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ и $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ с точки зрения высокой протонной проводимости, достаточно хорошей термической и химической стабильности могут рассматриваться как реальные кандидаты для применения в ТОТЭ.

Высокая объемная протонная проводимость обнаружена у целого ряда оксидных материалов, однако их общая проводимость остается низкой из-за высокого межзеренного сопротивления, которое зачастую на 2-3 порядка превышает величину объемного. Одним из основных трендов последних лет является изучение интерфейсных явлений в протонпроводящих оксидах и поиски микроструктуры, обеспечивающей максимальную проводимость. Авторами работы разработаны методики получения газоплотной керамики и пленок твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$, исследовано влияние микроструктуры на транспортные свойства материалов. Показана роль щелочноземельных элементов в формировании высокого межзеренного сопротивления. Изучено влияние стехиометрических и сверхстехиометрических добавок оксидов железа и алюминия на фазовый состав, микроструктуру и электроперенос в объеме зерна и по его границам. Изучена возможность создания и физико-химические свойства гетерогенных систем на основе протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ с Cu, Fe, Ni, Pd, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$; выбраны композиционные материалы, перспективные для использования в качестве электродов ТОТЭ с протонпроводящим электролитом и других электрохимических устройствах.

Проведенные исследования позволили выявить закономерности формирования ионной проводимости в протонпроводящих оксидах с примесной разупорядоченностью и факторов, обеспечивающих высокий уровень электролитических свойств.

Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.