

ВЛИЯНИЕ СОДОПИРОВАНИЯ Y И Yb НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТО-ЦИРКОНАТА БАРИЯ

Ю.Г. Лягаева^{1*}, А.В. Касьянова^{1,2}, Г.К. Вдовин¹,

Б.Д. Антонов¹, Д.А. Медведев^{1,2}, А.К. Демин¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

*e-mail: yulia.lyagaeva@ya.ru

Материалы на основе церато-цирконата бария активно изучаются в качестве потенциальных протонных керамических электролитов для высокотемпературных электрохимических устройств [1]. Повышенный интерес к данным материалам обусловлен тем, что они обладают высокой ионной проводимостью и достаточной химической стабильностью. Известно, что на целевые свойства электролитов большое влияние оказывает природа и концентрация допантов [2]. В настоящей работе проведено исследование влияния содопирования Y^{3+} и Yb^{3+} на структурные, керамические и транспортные свойства материалов состава $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (BCZY Yb_x , $x = 0, 0.05 \dots 0.2$). Выбор допантов обусловлен их близкими ионными радиусами и способностью замещать только позиции Ce/Zr в перовските $Ba(Ce,Zr)O_3$.

Порошки состава BCZY Yb_x были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза, модифицированного добавлением 0.5 масс.% CuO. Предварительную прокалку полученных порошков проводили при 700 °C (5 ч) с целью выжигания органических остатков. Последующие температурные режимы включали синтез материалов при 1100 °C (5 ч) и спекание керамических образцов при 1450 °C (5 ч).

Спеченные образцы были аттестованы с применением рентгенофазового анализа (РФА, D/MAX-2200 RIGAKU) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, TESCAN MIRA 3 LMU). Электропроводность образцов была изучена четырехзондовым методом с применением комплекса Zirconia-318 в широком интервале температур (500–900 °C) в атмосферах влажного воздуха и влажного водорода ($p_{H_2O} = 0.03$ атм).

Электрохимическая ячейка ТОТЭ на основе оптимального электролита системы BCZY $Yb_{0.1}$ была получена с применением метода совместной прокатки пленок [3]. Эта ячейка состояла из несущего анода NiO–BCZY $Yb_{0.1}$ (NiO:BCZY $Yb_{0.1}$ = 6:4, толщина 400 мкм), функционального анода NiO–BCZY $Yb_{0.1}$ (NiO:BCZY $Yb_{0.1}$ = 55:45, толщина 20 мкм), электролита BCZY $Yb_{0.1}$ (толщина 25 мкм) и катода NdBaFe $_{1.8}$ Cu $_{0.2}$ O $_{5+\delta}$ (NBFC, толщина 7 μ m). Ячейку формировали из полуэлемента, полученного путем совместной прокатки пленок электролита с анодными материалами с последующим выжиганием органической связки при 900 °C и спеканием при 1450 °C. Затем на поверхность электролита наносили катод NBFC методом

окрашивания и проводили спекание при 1100 °С (1 ч). Исследование вольтамперных характеристик было проведено в интервале температур 600–800 °С, используя влажный H₂ и влажный воздух в качестве топлива и окислителя соответственно.

Согласно данным РФА, керамические образцы состава BCZY_{Yb}_x являются однофазными (рисунок 1). Все дифракционные рефлексы на рентгенограммах соответствуют кубической структуре перовскита, указывая на то, что образцы обладают одной и той же симметрией кристаллической решетки (пр. гр. Pm $\bar{3}$ m). Однако параметры решетки уменьшаются с ростом x, что обусловлено различием в ионных радиусах базового и замещающего ионов ($r(Y^{3+}) = 0.900 \text{ \AA}$, $r(Yb^{3+}) = 0.868 \text{ \AA}$). Данные РФА также показывают незначительный сдвиг основных рефлексов в сторону больших углов 2 θ (рисунок 1,б), что подтверждает реализацию размерного фактора.

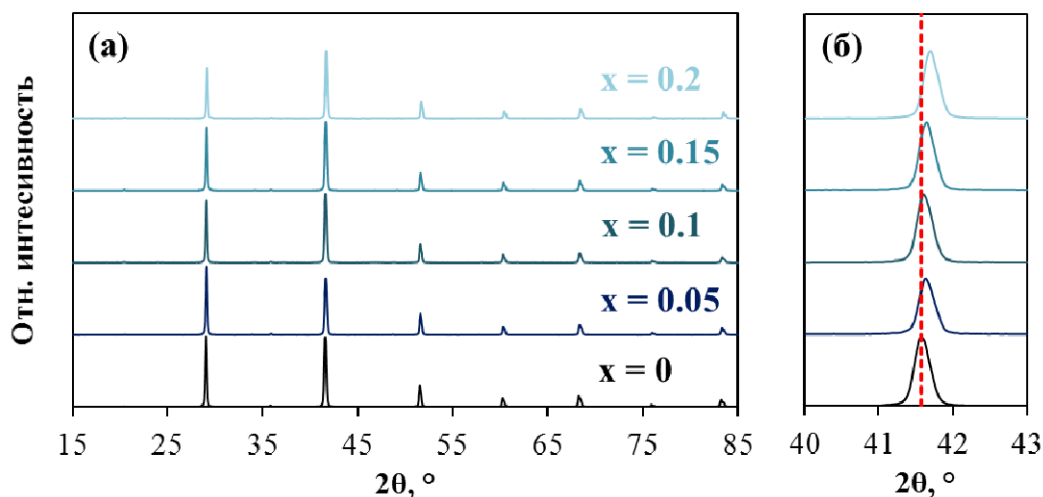


Рисунок 1. РФА керамических образцов состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ}: общая рентгенограмма (а) и ее фрагмент в узком диапазоне углов (б)

Таблица. Параметры кристаллической решетки, усадка (L) и относительная плотность (ρ) керамических образцов BCZY_{Yb}_x.

x	Параметры решетки		L, %	ρ, %
	a, Å	V, Å ³		
0	4.334	81.41	15.5	97
0.05	4.330	81.20	16.3	97
0.1	4.333	81.35	15.9	97
0.15	4.315	80.31	16.1	98
0.2	4.297	79.33	16.2	96

Как показано на рисунке 2, все спечённые образцы обладают близкой микроструктурой. Можно отметить, что на поверхности исследуемых образцов не обнаружено примесных фаз. В целом замещение иттрия на иттербий не оказывает влияния на микроструктуру керамики, и лишь небольшое различие

наблюдается в среднем размере зерен ($D_{\text{ср.}}$). Так, этот параметр для $x = 0, 0.05$ и 0.2 равен $2\text{--}2.5$ мкм, для $x = 0.15$ – 1.7 мкм и для $x = 0.1$ около 4.1 мкм.

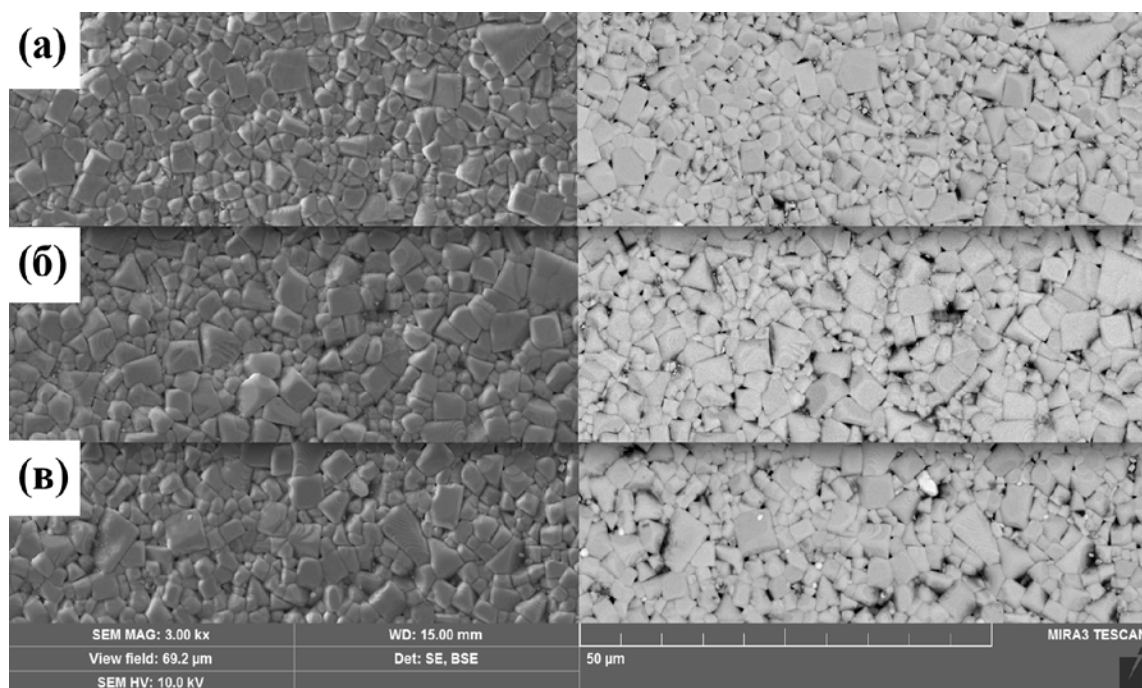


Рисунок 2. Микрофотографии образцов состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при 1450°C (5 ч): $x = 0$ (а); $x = 0.1$ (б) и $x = 0.2$ (в).

Электропроводность образцов BCZYYb_x была исследована в атмосферах влажного воздуха и водорода (рисунок 3). Среди исследуемых материалов $\text{BCZY}\text{Yb}_{0.1}$ обладает наибольшей проводимостью в обеих атмосферах. Например, для образцов с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2 значения проводимости при 600°C составляют $15.2, 11.3, 15.9, 6.4$ и 9.3 мСм см^{-1} (влажный воздух) и $13.5, 10.6, 15.7, 5.7$ и 11.5 мСм см^{-1} (влажный водород) соответственно. Полученные результаты могут быть связаны с микроструктурой образцов, поскольку керамика с более крупными зернами обладает наибольшей проводимостью и наоборот.

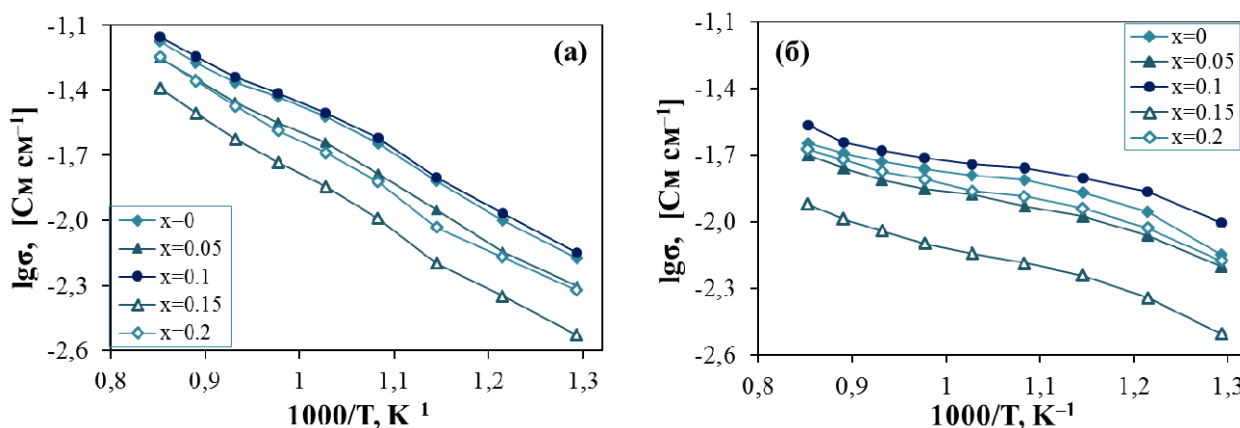


Рисунок 3. Температурные зависимости общей проводимости $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ во влажном воздухе (а) и влажном водороде (б).

Материал состава BCZYYb0.1 был выбран в качестве электролита в ТОТЭ из-за его высокие электропроводности. Микроструктура ТОТЭ, NiO–BCZYYb0.1|BCZYYb0.1|NBFC, изображена на рисунке 4. Видно, что сформированный электролит является газоплотным и обладает хорошей адгезией с другими функциональными материалами.

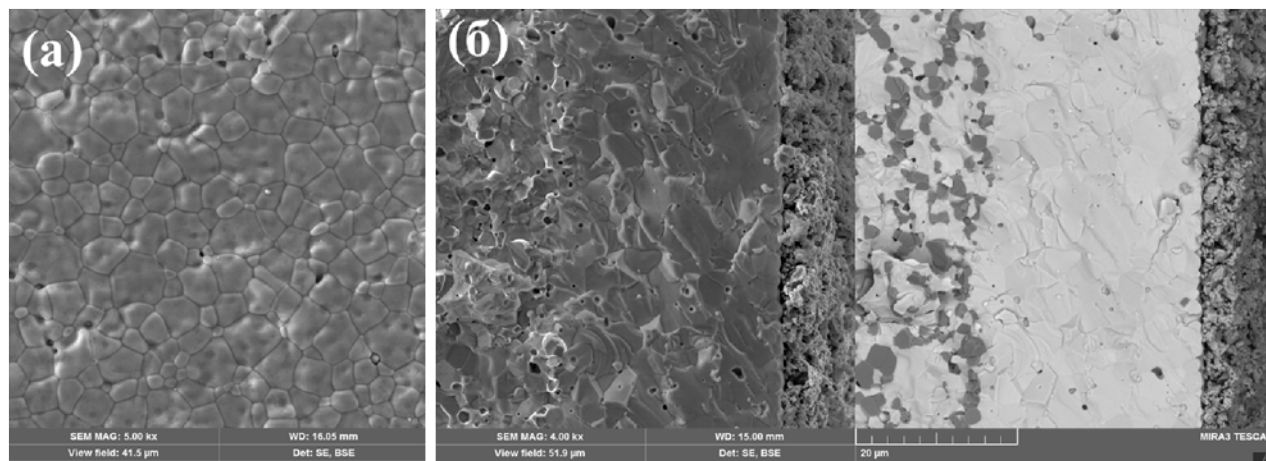


Рисунок 4. Микрофотографии поверхности спеченного электролита (а) и поперечного слома единичной топливной ячейки (б).

По результатам исследования установлено, что ТОТЭ на основе электролита с толщиной ~25 мкм демонстрирует при 600, 700 и 800 °С высокие значения напряжения разомкнутой цепи 1.038, 1.005 и 0.913, а также удельные мощности 144, 289 и 272 мВт см⁻² соответственно (рисунок 5).

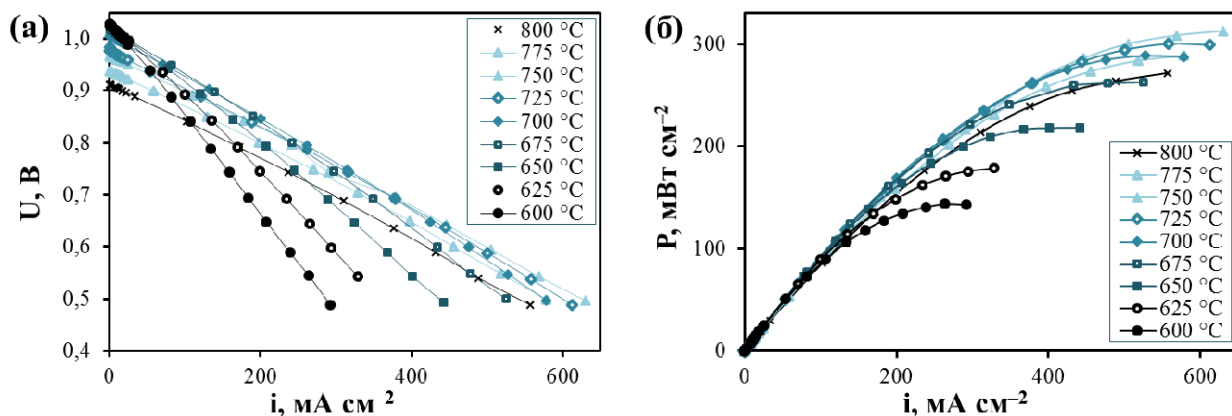


Рисунок 5. Вольт-амперные (а) и мощностные (б) характеристики единичной ячейки ТОТЭ при различных температурах.

По результатам проведенных исследований было установлено, что спеченные материалы являются однофазными и высокоплотными (более 96%). Выявлено, что эквимольное содержание иттрия и иттербия в исследуемой системе способствует увеличению размера зерен (в 1.4–2.5 раза по сравнению с другими образцами) и возрастанию ионной проводимости (в 1.2–2.8 раза). Материал состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} может рассматриваться в качестве

перспективного электролита для ТОТЭ, поскольку ячейка на его основе показала достаточно высокие выходные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001). Аттестация материалов была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. *Kreuer K.D.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 333–359.
2. *Malavasi L., Fisher C.A.J., Islam M.S.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 11. P. 4370–4378.
3. *Medvedev D., Lyagaeva J., Vdovin G., Beresnev S., Demin A., Tsiakaras P.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 210. P. 681–688.