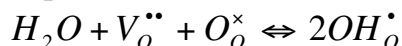


ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ПИРОХЛОРА

Е.П. Антонова*, А.С. Фарленков, Е.С. Тропин, А.В. Ходимчук,
Н.М. Поротникова, В.А. Еремин, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
*e-mail: antonova_ek@list.ru

Твердые оксиды, в которых при повышенных температурах способна растворяться вода с образованием протонов, относятся к классу высокотемпературных протонных проводников. Протонная проводимость в этих материалах проявляется при более низких температурах по сравнению с кислород-ионной, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств. Исследование перспективных протонпроводящих материалов является актуальной фундаментальной задачей твердотельной электрохимии и имеет практическое значение при создании электрохимических устройств для распределенной и водородной энергетики.

Акцепторное допирование оксидов приводит к образованию в них кислородных вакансий, необходимых для инкорпорирования воды из газовой фазы. Общепринятой реакцией образования протонных дефектов в оксиде является диссоциативная абсорбция воды:



Наиболее известные высокотемпературные протонные проводники имеют структуру перовскита (в частности, оксиды на основе цератов и цирконатов щелочноземельных элементов) [1]. В последнее время появились сведения о существовании протонной проводимости в сложных оксидах со структурой пироксена $Ln_2Me_2O_7$ ($Ln = La, Sm$; $Me = Ce, Zr, Ti$) [2].

В настоящей работе синтезирован и изучен ряд протонпроводящих оксидов со структурой перовскита (оксиды на основе $BaZrO_3$, $LaScO_3$) и пироксена (оксиды на основе $La_2Zr_2O_7$) [3–5].

Методом высокотемпературной термогравиметрии (Netzsch STA Jupiter 449 F3 с генератором водяного пара Adrop Asteam DV2МК, Германия) получены зависимости концентрации протонов в исследуемых оксидах от температуры и содержания допанта в оксиде в атмосфере H_2O-O_2 . На рисунке 1 приведено сравнение температурных зависимостей концентрации протонов в пересчете на OH -дефекты в оксидах $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\alpha}$, $La_{1.9}Ca_{0.1}Zr_2O_{7-\alpha}$. Можно видеть, что понижение температуры приводит к увеличению количества поглощенной воды в оксидах, при этом полное насыщение достигается при температурах < 400 °С.

Методом импедансной спектроскопии (Zahner IM6, Германия) изучено поведение электропроводности оксидов в зависимости от температуры и

парциального давления кислорода в газовой фазе. Установлено, что в окислительных условиях ($pO_2 > 10^{-5}$ атм) все изученные материалы являются смешанными ионно-дырочными проводниками, а в восстановительных условиях ($pO_2 < 10^{-10}$ атм) проявляют преимущественно ионную проводимость (рисунок 2). Проведено разделение электропроводности на ионную и дырочную компоненты, оценены числа переноса электронных дырок. На рисунке 3 представлены температурные зависимости ионной проводимости оксидов $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\alpha}$, $La_{1.9}Ca_{0.1}Zr_2O_{7-\alpha}$.

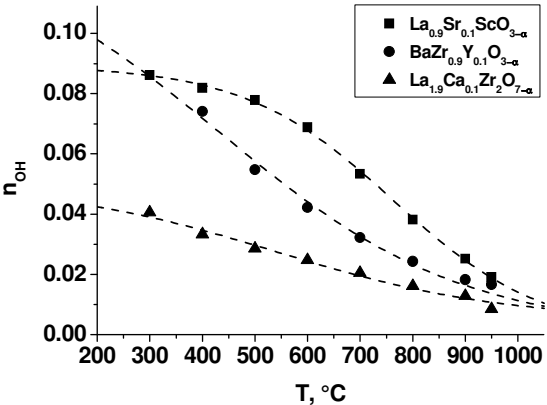


Рисунок 1. Температурные зависимости концентрации ОН-дефектов в исследованных оксидах ($pO_2 = 0.18$ атм, $pH_2O = 0.24$ атм).

Таблица 1. Величины энтальпии и энтропии гидратации для исследованных оксидов.

Оксид	ΔH_{hydr} , кДж моль ⁻¹	ΔS_{hydr} , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$	-40 ± 5	-60 ± 5
$La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\alpha}$	-97 ± 5	-112 ± 5
$La_{1.9}Ca_{0.1}Zr_2O_{7-\alpha}$	-128 ± 10	-150 ± 10

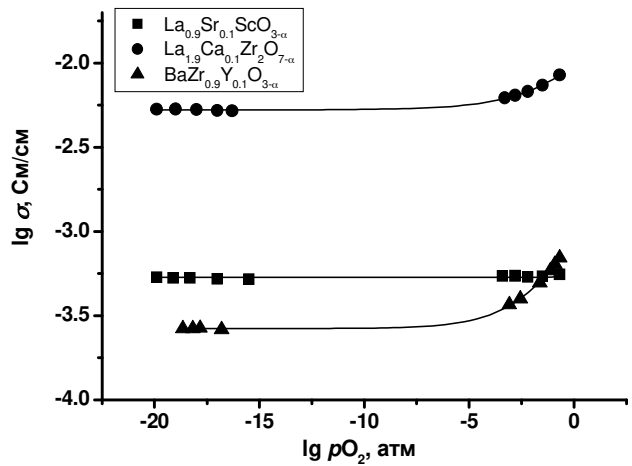


Рисунок 2. Зависимости электропроводности исследованных оксидов от содержания кислорода в газовой фазе ($pH_2O = 0.03$ атм, $T = 600$ °С).

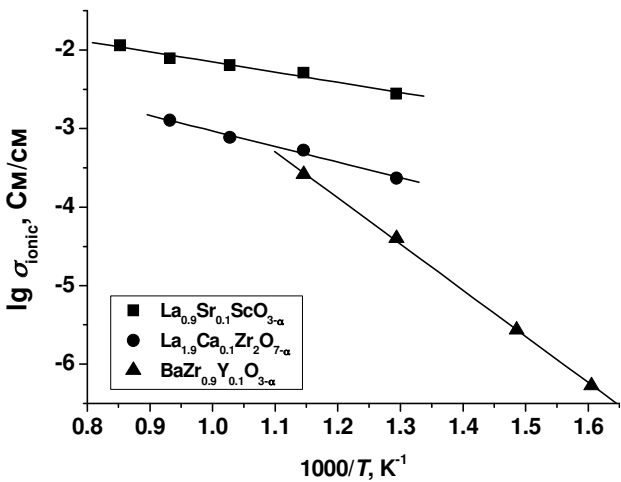


Рисунок 3. Температурные зависимости ионной проводимости исследованных оксидов ($pO_2 = 10^{-17}$ атм, $pH_2O = 0.03$ атм).

Можно видеть, что наибольшей ионной проводимостью обладает $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$, а ионная проводимость $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ при температурах $< 500^\circ\text{C}$ существенно превышает соответствующую величину для $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$.

Методом изотопного обмена с уравниванием с газовой фазой для протонпроводящих оксидов определены коэффициенты обмена и диффузии кислорода (рисунки 4, 5).

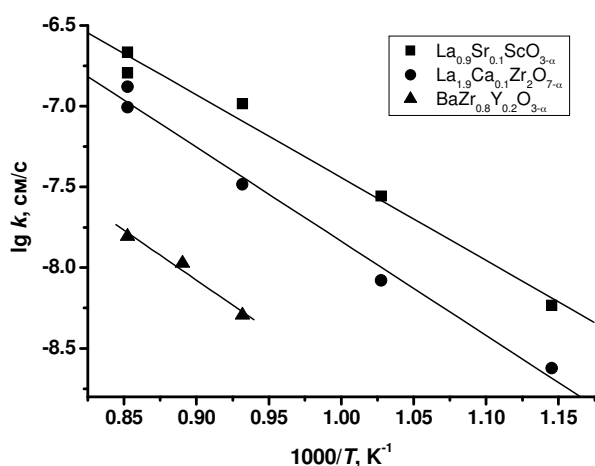


Рисунок 4. Температурные зависимости коэффициента обмена кислорода для исследованных оксидов ($p\text{O}_2 = 0.01$ атм).

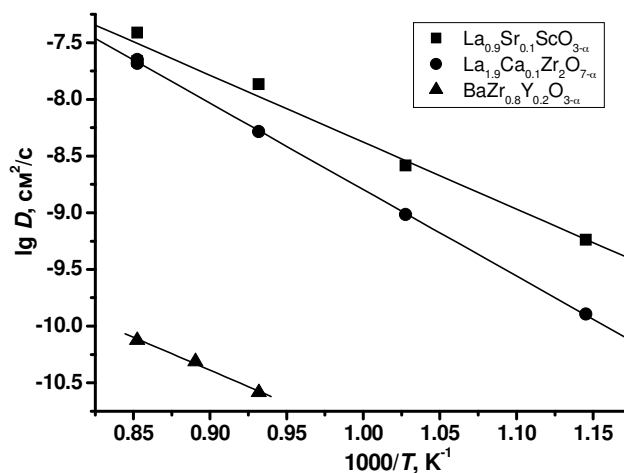


Рисунок 5. Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода для исследованных оксидов.

Исходя из значений коэффициента диффузии кислорода рассчитаны величины кислород-ионной проводимости. Проведено разделение ионной проводимости на протонную и кислород-ионную составляющие. На рисунке 6, в качестве примера, представлены полученные температурные зависимости ионной, кислород-ионной и протонной составляющих проводимости для оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$.

Можно видеть, что зависимость протонной проводимости имеет максимум при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Ионная проводимость является практически чисто протонной при температурах ниже 600°C . При более высоких температурах увеличивается вклад кислород-ионной составляющей проводимости. Максимум на температурной зависимости протонной проводимости обусловлен влиянием двух факторов: уменьшением концентрации протонов в оксиде и увеличением их подвижности с ростом температуры.

Полученные результаты позволяют рассматривать оксиды на основе скандата и цирконата лантана как перспективные протонпроводящие материалы для применения в электрохимических устройствах, работающих в среднетемпературном диапазоне.

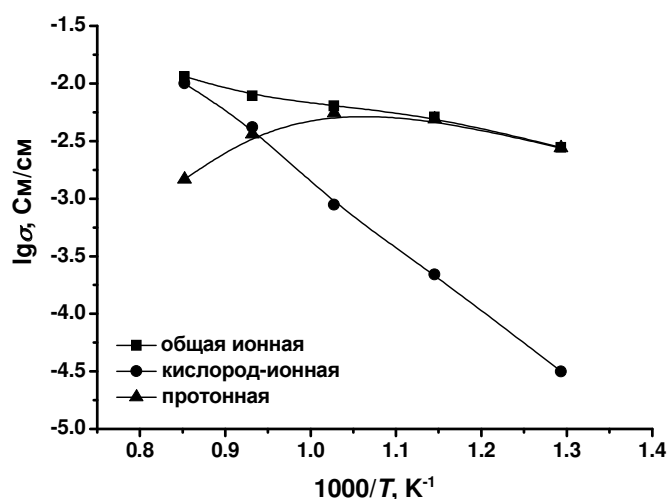


Рисунок 6. Температурные зависимости ионной, кислород-ионной и протонной составляющих проводимости для оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-13-00053, 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. *Björketun M.E., Knee C.S., Nyman B. J., Wahnstrom G.* // Solid State Ionics. 2008. V. 178. P. 1642–1647.
3. *Antonova E.P., Farlenkov A.S., Tropin E.S., Eremin V.A., Khodimchuk A.V., Ananyev M.V.* // Solid State Ionics. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.023>
4. *Farlenkov A.S., Putilov L.P., Ananyev M.V., Antonova E.P., Eremin V.A., Stroeve A.Yu., Sherstobitova E.A., Voronin V.I., Berger I.F., Tsidilkovski V.I., Gorelov V.P.* // Solid State Ionics. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.013>
5. *Антонова Е. П., Ананьев М. В., Фарленков А. С., Тропин Е. С., Ходимчук А. В., Поротникова Н. М.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. №6. С. 731–738.