

УДК 541.135

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПИРОХЛОР La₂Zr₂O₇ + ПЕРОВСКИТ LaScO₃

В.П. Горелов, В.Б. Балакирева*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: <u>balakireva@ihte.uran.ru</u>

Использование пленочных технологий позволяет разработать ТОТЭ для пониженных температур (ниже 700 °C). Для этих условий перспективны ТОТЭ с протонными оксидными электролитами, т.к. энергия активации протонной проводимости существенно меньше кислородной. Однако для протонных электролитов существует проблема высокого межзеренного сопротивления [1]. Эту проблему можно решить, если реализовать высокую проводимость вдоль границ зерен (латеральную проводимость). Поэтому внимание исследователей привлекает композитный эффект - увеличение проводимости вдоль границ зерен, которое может возникать при контакте разных фаз, т.е. на интерфейсных границах [2], в том числе, в пленках [3]. Разупорядоченные интерфейсные границы благоприятны для адсорбции воды, следовательно, благоприятны для возникновения протонной проводимости вдоль этих границ [4].

В настоящей работе для изучения композитного эффекта была исследована методом импеданса поперечная проводимость композитных тонких пленок в модельной системе «пирохлор La₂Zr₂O₇ + перовскит LaScO₃» в интервале составов от 0 до 100% LaScO₃. Допанты не вводились, чтобы оценить влияние именно разупорядоченности границ на композитный эффект. Измерения проведены в атмосферах сухого (pH₂O ~ 40 Pa) и влажного воздуха (pH₂O = 2500 Pa) в интервале температур 200–550 °C. Прекурсорами для получения пленок служили растворы нитратов в этаноле (около 0,5 масс. % в пересчете на оксиды). Субстратами для пленок служили монокристаллические пластинки электролита 8YSZ (ZrO₂ + 8 мол.%Y₂O₃) и платиновые пластинки толщиной 0,5 мм. Растворы нитратов капельно наносили на субстраты и синтезировали их при 600 °C на монокристалле и при 850°C на платине. Толщина пленки на монокристалле 8YSZ составляла \approx 250 нм, на платиновой пластине \approx 120 нм. Полученные пленки (рис.1) образуют двухфазные смеси пирохлор LaZrO_{3.5} + перовскит LaScO₃.

Твердооксидные электрохимические устройства: материалы и технологии





Рисунок 1. Дифрактограммы пленок на платине (синтез 850 °С, толщина пленок ≈120 нм): перовсхит LaScO_{3.5} (нижняя), пирохлор LaZrO_{3.5} (средняя) и их смесь 1:1 (верхняя).

Импедансный спектр ячеек Ag|f|YSZ|f|Ag (где f – пленка) отражал протекание трех релаксационных процессов (рис. 2). Высокочастотный полукруг, идущий в начало координат, соответствовал сопротивлению монокристалла YSZ. Низкочастотный спектр соответствовал электродному процессу. Небольшой полукруг, наблюдающийся между полукругом для монокристалла YSZ и спектром для электродного процесса, появляющийся при нанесении пленки, относится к общему сопротивлению пленки.



Рисунок 2. Импедансный спектр ячейки Ag|f|YSZ|f|Ag с пленкой LZS+LSZ =1:1 при 350 °C.



Чтобы исключить вклад большого сопротивления монокристалла YSZ, были сделаны попытки измерения пленок, нанесенных на платиновую пластинку. Импедансный спектр пленки LaScO₃ на платине удалось измерить при использовании в качестве противоэлектрода прижатой отполированной платиновой пластинки. Спектр имел вид единственного полукруга, идущего в начало координат, следовательно, данный релаксационный процесс относится к объему, а межзеренное сопротивление пренебрежимо мало. Такой же результат был нами получен и на недопированных керамических образцах LS [1], подтверждая заключение, что большое межзеренное сопротивление, наблюдающееся в допированных стронцием протонных электролитах La_{1-x}Sr_xScO_{3-α}, обусловлено присутствием стронция на границах зерен.

При синтезе смеси пирохлор LaZrO_{3.5} + перовскит LaScO₃ образуется композит из двух твердых растворов на их основе вследствие взаимного частичного обмена катионами Zr и Sc. При этом твердый раствор LaZr_{1-x}Sc_xO_{3.5} (далее LZS) акцепторно допирован скандием, а твердый раствор LaSc_{1-y}Zr_yO_{3+y/2} (далее LSZ) донорно допирован цирконием. Акцепторное допирование сопровождается образованием кислородных вакансий, обеспечивающих растворение водяного пара и появлению протонной проводимости во влажной атмосфере. Донорное допирование ведет к образованию межузельного кислорода, блокирующего растворение водяного пара и ионный перенос в LSZ будет только кислородным.

В двухфазном поликристаллическом образце имеются два типа межзеренных границ: гомофазные (между зернами одной фазы) и гетерофазные (между зернами разных фаз). А так как на изотермах проводимости композитов LZS+LSZ наблюдается широкий минимум при объемном соотношении фаз 1:1, то очевидно, что за уменьшение проводимости отвечает сопротивление гетерофазных границ. Причина заключается в том, что контакт акцепторно допированного пирохлора LZS с донорно допированным перовскитом LSZ приводит к появлению барьерного слоя как для электронных носителей, так и для ионов кислорода. Но и во влажной атмосфере при появлении протонной проводимости в пирохлоре, ситуация для переноса протонов через границу не изменится, так как донорно допированный перовскит LSZ протонной проводимостью не обладает и в контакте с пирохлором LZS будет блокировать этот перенос. Следовательно, положительный композитный эффект (рис 3), наблюдаемый во влажной атмосфере в области составов 1:1, реализуется только за счет латеральной протонной проводимости.

Твердооксидные электрохимические устройства: материалы и технологии





Рисунок 3. Изотермы проводимости тонкопленочного композита LZS+LSZ во влажном воздухе

Этот эффект обусловлен адсорбцией воды на разупорядоченных гетерофазных границах. Вне области композитных составов 1:1 латеральная проводимость пленок не проявляется, т.е. наблюдается порог перколяции. Тот факт, что при температуре 500°С композитный эффект исчезает, показывает, что он реализуется за счет физической адсорбции воды на границах.

Список литературы

1.*Строева А.Ю., Горелов В.П.* // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 12. С. 1285–1293. 2. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008.

3. *Bowen Zhang* // Materials Science and Technology. 2017. V. 33. N. 15. P. 1728–1736.

4. Yuqing Meng, Jun Gao, Zeyu Zhao, Jake Amoroso, Jianhua Tong, and Kyle S. Brinkman // J. Mater Sci. 2019. V. 54. P. 9291–9312.