

УДК 541.135

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ГАФНАТОВ СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИТТЕРБИЕМ

Н.М. Филатов^{1*}, С.А. Беляков¹, Л.А.Дунюшкина¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nmfilatow@yandex.ru

Введение

В настоящее время возрастает интерес к электрохимической энергетике, в том числе к разработке твердооксидных топливных элементов и электролизеров, в связи с обострением глобального экологического и энергетического кризисов и необходимостью перехода к эффективным и чистым способам получения, хранения и передачи энергии. Соответственно, разработка новых твердых электролитов, являющихся основой для электрохимических устройств, относится к числу актуальных задач. Электролиты на основе гафнатов щелочноземельных элементов (щзэ) являются малоизученными по сравнению с цератами и цирконатами щзэ [1,2], однако известно, что они обладают высокой химической устойчивостью. В работе W. Yang с соавторами [3] сообщается, что гафнаты щзэ имеют более высокую ионную проводимость, чем цирконаты. Кроме того, в статье [4] было показано, что гафнаты более термически и химически устойчивы, чем цераты и цирконаты. Из вышесказанного следует, что гафнаты стронция могут найти практическое применение в высокотемпературных электрохимических устройствах, поэтому исследование данного класса веществ является перспективным и актуальным.

Целью настоящей работы стало исследование влияния акцепторного допирования иттербием на электропроводность гафната стронция.

Синтез образцов

Образцы были получены путем высокотемпературного твердофазного синтеза из оксидов иттербия, гафния и карбоната стронция. Навески порошков гомогенизировали в планетарной мельнице Retsch PM 100 с шарами из диоксида циркония в среде изопропилового спирта со скоростью 350 об./мин. в течение двух часов. Затем порошки были высушены и спрессованы в таблетки. Синтез был проведен при температуре 1400 °С, после чего образцы были снова перетерты и спечены при температуре 1650 °С в течение 4 часов. Рентгенофазовая аттестация полученных образцов показала, что образцы однофазны, данные рентгенофазового анализа представлены на рисунке 1. Относительную плотность образцов определяли, как отношение геометрической плотности к теоретической, которую рассчитывали из рентгеновских данных. Плотность образцов увеличивалась с ростом концентрации допанта от 83% до 86%.

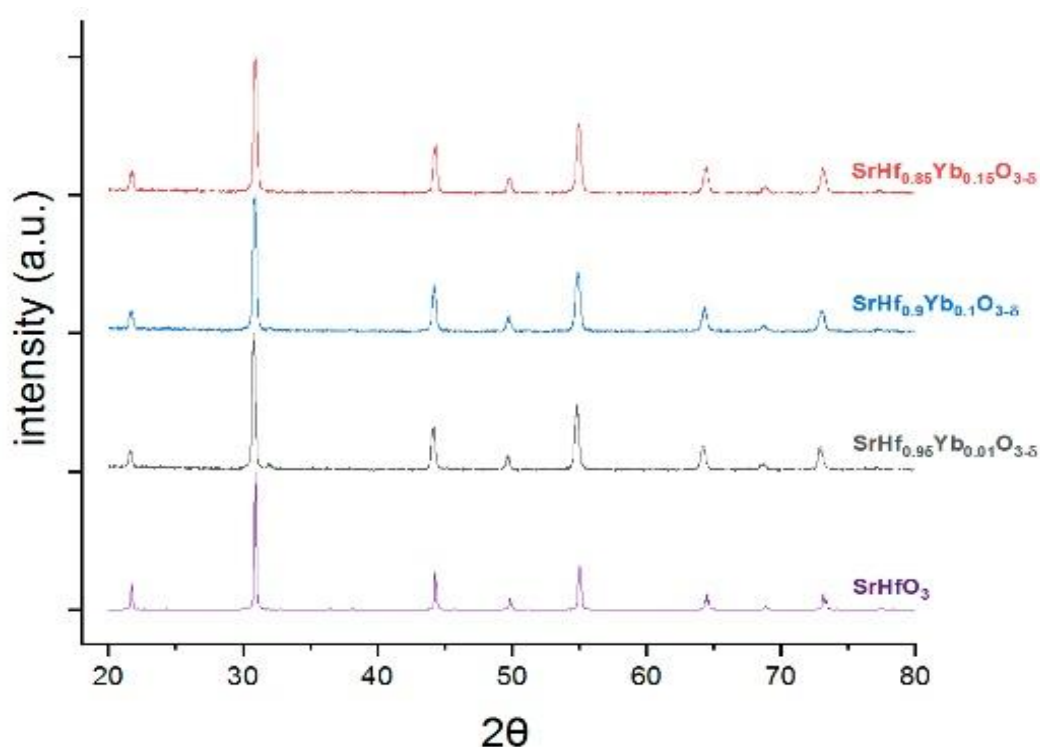
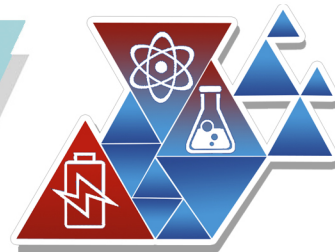


Рисунок 1. Рентгенограммы гафната стронция, допированного иттербием.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопией (ЭДРС). Для иллюстрации на рисунке 2 (а, б) представлены микрофотографии поверхности и образцов $\text{SrHf}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrHf}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Стоит отметить, что после шлифовки и термического травления при 1200 °С в течение 2 часов на поверхности образца $\text{SrHf}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ заметны образовавшиеся кристаллы другой фазы, в отличие от поверхности $\text{SrHf}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. На рисунке 3в) представлена карта распределения элементов для $\text{SrHf}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. Заметно, что кристаллы на поверхности, в сравнение с основной фазой, имеют повышенное содержание стронция и иттербия, при уменьшении содержания гафния. Из вышесказанного можно предположить, что в образце $\text{SrHf}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ на поверхности образуется иттербат стронция.

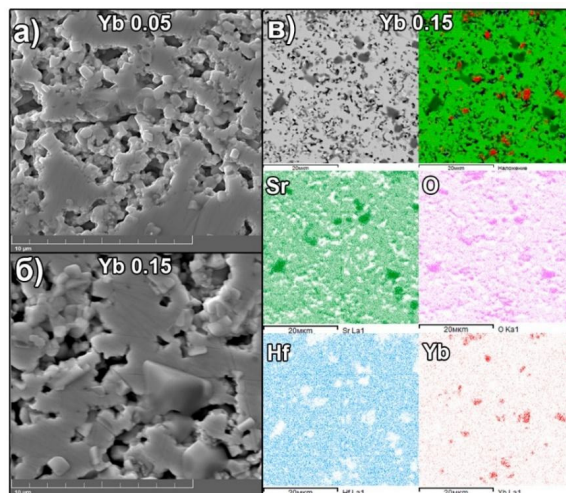
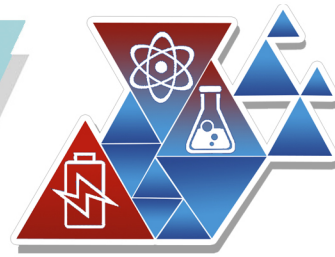


Рисунок 2. а) микрофотография поверхности образца $\text{SrHf}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при увеличении 15000; б) микрофотография поверхности образца $\text{SrHf}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ при увеличении 15000; в) распределение элементов на поверхности образцов, полученное методом ЭДРС для $\text{SrHf}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$.

Измерение электропроводности $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$

Проводимость образцов $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,05-0,15$) измеряли постоянно токовым четырехзондовым методом в сухом и влажном воздухе в температурном интервале 450–900 °С, а также в зависимости от $p\text{O}_2$ в сухой и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 3,0$ кПа) атмосферах при температурах 600–800 °С (рисунок 3). Можно видеть, что при увеличении концентрации допанта проводимость растет. Во влажной атмосфере энергии активации в температурном диапазоне от 450 °С до 700 °С существенно выше, чем в сухой атмосфере (рисунок 3а), что говорит об увеличении вклада протонной проводимости.

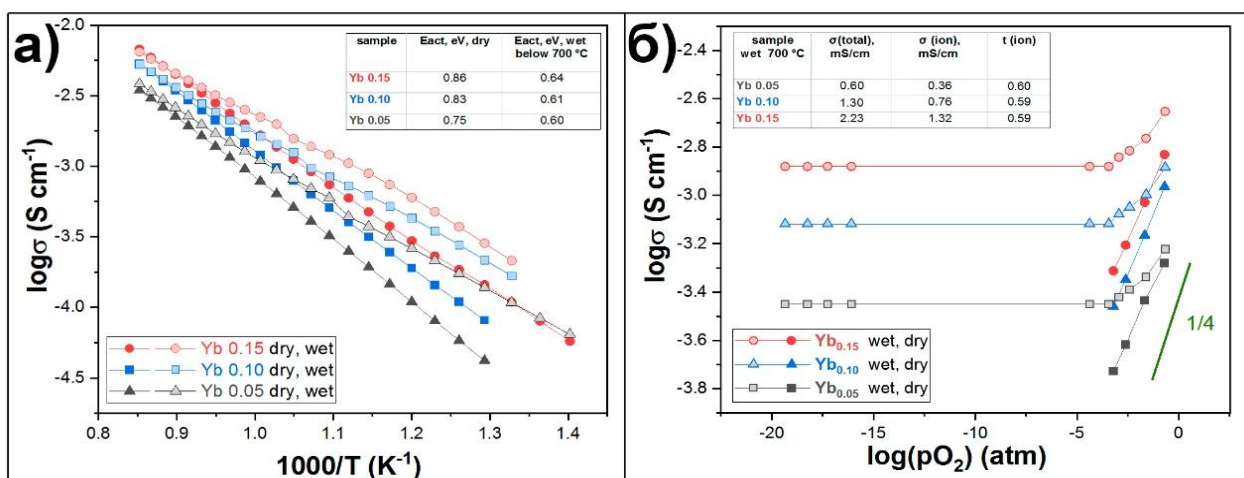
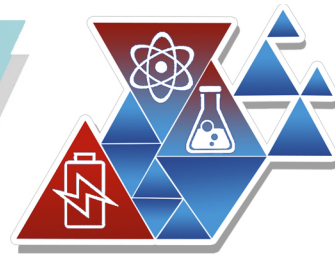


Рисунок 3. Зависимости, а) проводимости образцов $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ от (а) обратной температуры в сухом и влажном воздухе; б) проводимости образцов $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ от (б) $p\text{O}_2$ в сухой и влажной атмосфере при 700 °С;



Зависимости проводимости от pO_2 имеют одинаковый характер для всех температур, поэтому для иллюстрации на рисунке 3б приведены данные для 700°C . Из представленных зависимостей можно сделать вывод, что в области низких pO_2 ($< 10^{-4}$ атм) преобладает ионная проводимость, а в окислительных атмосферах ($pO_2 > 10^{-4}$ атм) существенной становится дырочная проводимость. Стоит отметить, что во влажной атмосфере проводимость значительно выше, что указывает на появление протонного переноса. Так же из зависимости проводимости от парциального давления кислорода во влажной атмосфере при 700°C были определены ионный вклад проводимости и числа переноса ионов. С увеличением концентрации Yb ионная проводимость существенно растет с $0,36 \cdot 10^{-3}$ См/см до $1,32 \cdot 10^{-3}$ См/см, при этом числа переноса практически не изменяются (от 0,6 до 0,59) и составляют 0,59–0,60.

Заключение

Исследование $\text{SrHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ показало, что ионная проводимость сравнима с проводимостью допированных цератов и цирконатов бария [5]. Наибольшей ионной проводимостью обладает образец $\text{SrHf}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ – $2,2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 600°C во влажной атмосфере с ($p\text{H}_2\text{O} = 3,0$ кПа). Учитывая химическую и термическую устойчивость гафната стронция, можно утверждать, что допированные иттербием составы являются перспективными протон-проводящими электролитами.

Список литературы

1. Kim J.H., Kang Y.M., Byun M.S., Hwang K.T. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. I. 3, P. 1015–1021.
2. Huang W., Li Y., Lu H., Ding Y., Liu Y. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 34568–34574.
3. Yang W., Han C., Li Y., Zhou H., Liu S., Wang L., He Z., Dai L. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 35678–35691.
4. Yang W., Wang L., Li Y., Zhou H., He Z., Han C., Dai L.. // Ceram. Int. 2021, V. 47. P. 9273–9286.
5. Rashid N.L.R.M. et al. // Ceram. Int., 2019. V 45. P. 6605–6615.