

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ НА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ $\text{SrFe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Халиуллина А. Ш.¹, Куимов В.М.²

Руководитель – Куимов В.М.²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19

Adelia01@mail.ru

² Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН

Целью данной работы является разработка методики получения газоплотных пленок $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке $\text{SrFe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ пористостью 10 %.

В настоящее время популярность разработок альтернативных источников энергии постоянно растёт. Активное внимание уделяется твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ). Благодаря использованию в ТОТЭ принципа прямого электрохимического преобразования энергии достигается высокая экономичность энергетических устройств. Однако, существенным недостатком устройств, использующих ТОТЭ, являются их высокие рабочие температуры. Учёными на протяжении многих лет ведутся интенсивные поиски способов эффективного снижения рабочих температур ТОТЭ. Одним из них является поиск и разработка протонпроводящих твёрдых электролитов в виде плёнок. Использование тонких плёнок в качестве электрохимических мембран ТОТЭ также должно значительно понизить омические потери и минимизировать размеры устройств. Хорошими кандидатами для таких исследований являются цирконаты щелочноземельных элементов (ЩЗЭ). Эти материалы обладают протонной, кислородно-ионной и электронной проводимостью, вклады которых определяются парциальным давлением кислорода, водяного пара, температурой, типом и концентрацией легирующей добавки [1, 2]. В отличие от своих конкурентов цератов бария и стронция, цирконаты обладают высокой химической и термической стабильностью [3].

Для применения в электрохимических устройствах, плёнки протонпроводящих оксидов должны быть газонепроницаемы, а несущий электрод – пористым и, обладающим высокой электронной проводимостью. Одним из перспективных материалов, использующихся в качестве электрода, является титанат стронция, допированный оксидом железа. Ввиду выше представленных требований, получить тонкую газоплотную плёнку на пористом несущем электроде является непростой задачей.

Поэтому целью данной работы является разработка методики получения газоплотных пленок $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке $\text{SrFe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ пористостью 10 %.

Подложки $\text{SrFe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ с пористостью 10% получали твёрдофазным синтезом из SrCO_3 , TiO_2 и Fe_2O_3 при $T=1430\text{C}$. Подложки

подвергали механической полировке на шлифовальной бумаге. Пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине.

Пленку $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ наносили центрифугированием из спиртовых растворов солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ZrOCl_2 и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Для увеличения вязкости растворов, вводили добавку загустителя - диэтаноламид кокосового масла. Нанесённое покрытие высушивали и обжигали на воздухе при 1000°C с выдержкой в печи 2 часа. Для получения газоплотной плёнки плёнки $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, цикл процедур нанесения, сушки и обжига повторяли 15 раз.

Морфологию плёнок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотография поверхности пленки $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ представлена на рис. 1. Согласно данным СЭМ плёнки мелкозернистые, размер зерна составляет около 50 нм.

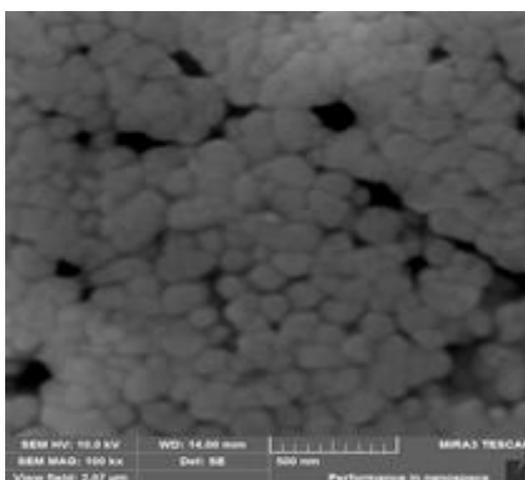


Рис. 1. Микрофотография пленки $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ во вторичных электронах.

По данным рентгеновского анализа полученные плёнки $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ однофазны и имеют структуру перовскита.

Электрические свойства плёнок изучали в поперечном направлении методом импеданса, в интервале частот от 0.1 Гц до 1 МГц при амплитуде сигнала 50 мВ. Для измерения электропроводности плёнок готовили ячейки: $\text{Pt} | \text{SrFe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} | \text{Pt}$ и $\text{Pt} | \text{SrFe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} | \text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta} | \text{Pt}$. Платиновую пасту наносили методом окрашивания и припекали при 1000°C . Измерения проводили при температурах $24 - 700^\circ\text{C}$ в атмосфере сухого воздуха.

Импеданс-спектр ячейки с плёнкой можно разделить на два процесса: высокочастотный процесс, с ёмкостью около 10^{-9} Ф/см, соответствующий сопротивлению пленки, и низкочастотный, с ёмкостью 10^{-6} Ф/см, соответствующий сопротивлению электрода (рис. 2). Рассчитанные ёмкости процессов хорошо согласуются с литературными данными для керамического цирконата кальция и ферротитаната стронция.

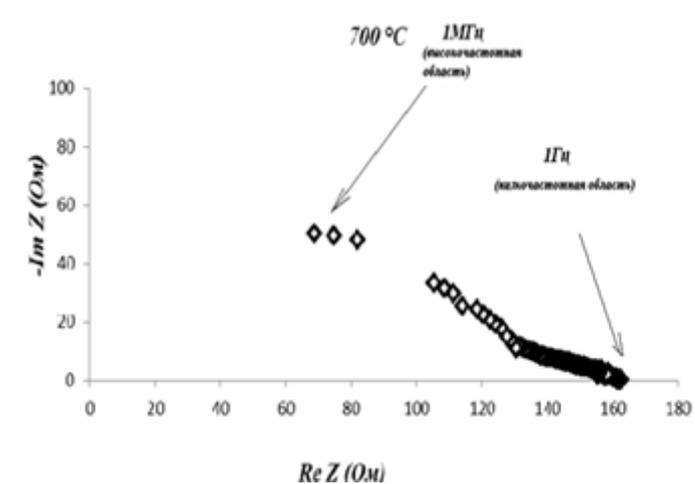


Рис. 2. Импеданс-спектр ячейки Pt|CaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}|SrFe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ}|Pt при 700°C.

На рисунке 3а представлен импеданс-спектр ячейки с пленкой при 200 °С. Видно, что сопротивление такой ячейки составляет 85000 Ом. Сопротивление ячейки без плёнки (рис. 3б) при 200°C оставляет 400 Ом. Основной вклад в импеданс ячейки с плёнкой вносит плёнка. Сопротивлением подложки можно пренебречь.

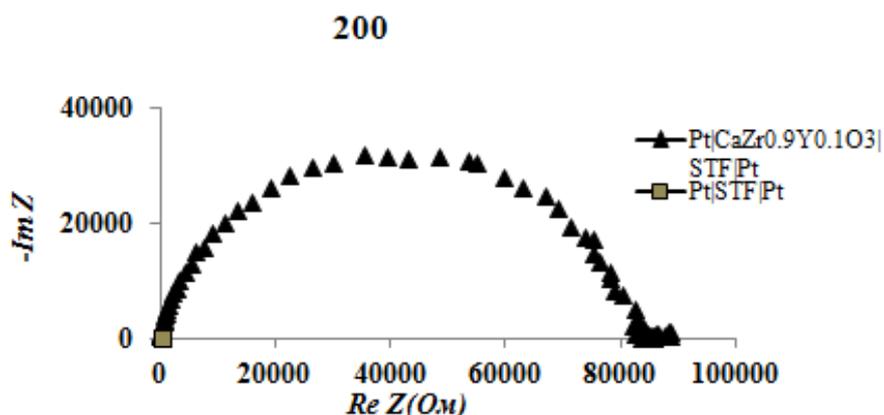


Рис. 3а. Импеданс-спектр ячейки Pt|SrFe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ}|CaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}|Pt при 200 °С.

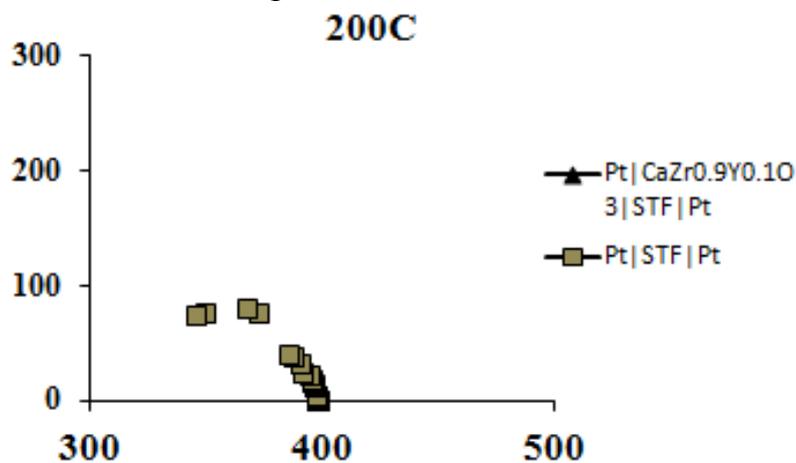


Рис. 3б. Импеданс-спектр ячейки Pt| SrFe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ} |Pt при 200 °С.

Температурные зависимости проводимости плёнки и подложки отличаются по энергиям активации (рис. 4). Проводимость плёнки при 700°С составляет 6.3·10⁻⁶ См/см. Проводимость подложки при этой же температуре составляет 0.2 См/см. Полученные значения проводимости хорошо согласуются с литературными данными [5].

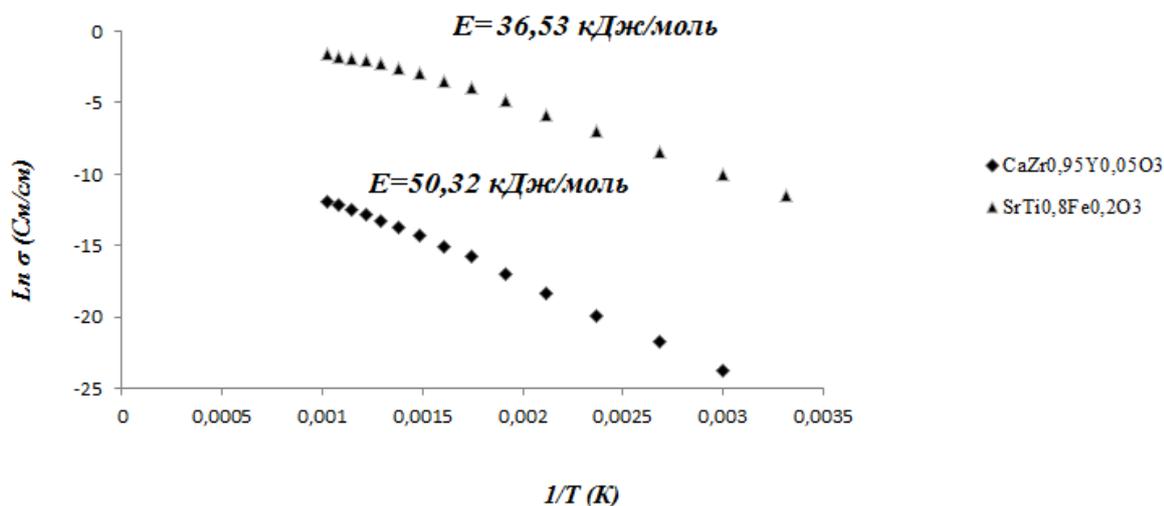


Рис. 4. Аррениусовская зависимость проводимости пленки CaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ} и подложки SrFe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-δ}.

Работа выполнена при поддержке инновационного молодёжного проекта УрО РАН № 14-3-ИП-40.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Hwang, S. C., Choi, G. M. // Solid State Ionics - 2008. - V. 179. - p. 1042.
2. Dudek. M., Bucko M. Electrochemical properties and non-stoichiometric calcium zirconate // Solid State Ionics - 2003. - V. 157, № 10. - P. 183-187.
3. Janke D. Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts // Metallurgical Transactions - 1982. - V. № 13. - P. 227-235.
4. Dunyushkina L. A., Plaksin S. V., Pankratov A. A., Kuz'mina L. A., Kuimov V. M., Gorelov V. P. // Elektrokimiya – 2011 - Vol. 47, No. 11. –P. 1361–1368.
5. Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Tsipis E. V., Viskup A. P., Naumovich E. N., Jurado J. R., Frade J. R. Mixed conductivity and stability of A-site-deficient Sr(Fe,Ti)O_{3-δ} perovskites // J. Solid State Electrochem., -2002. –V. 7. – P. 30-36.