

Л. Р. Тарутина^{1,2}, Ю. Г. Лягаева^{1,2}, Н. А. Данилов^{1,2}, Д. А. Медведев^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

² Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина

e-mail: hakimovaliana@rambler.ru

ДОПИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ КАК СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТО-ЦИРКОНАТОВ БАРИЯ*

Разработка высокоэффективных электрохимических устройств на основе протонпроводящих электролитов является перспективным направлением альтернативной энергетики. КПД таких устройств выше традиционных установок с кислород-ионными электролитами при умеренных рабочих температурах (500–700 °С). Одними из наиболее изученных твердооксидных протонпроводящих материалов со структурой перовскита являются церато-цирконаты бария (BaCeO_3 , BaZrO_3 и твердые растворы на их основе). Данные сложные оксиды обладают высоким уровнем протонной проводимости, а также хорошей химической устойчивостью в окислительных и восстановительных атмосферах. Однако широкое использование $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ ограничено из-за сложности подбора катодных материалов, обладающих схожими термомеханическими характеристиками и хорошей химической совместимостью. Решение этой проблемы может быть реализовано за счет допирования церато-цирконатов бария переходными элементами (например, железом). С одной стороны, это будет способствовать сохранению базовой структуры перовскита, обеспечивающей возможность формирования протонного транспорта; а с другой – увеличению электронной проводимости за счет свойств переходного элемента.

Целью представленной работы является получение сложных оксидов с общей формулой $\text{BaCe}_{0,7-x}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,1; \dots 0,7$) и изучение их функциональных характеристик. По результатам исследований сделан вывод об оп-

* © Тарутина Л. Р., Лягаева Ю. Г., Данилов Н. А., Медведев Д. А., 2021

тимальной концентрации железа в данных соединениях, приемлемой для разработки совместимых электродных систем.

Порошки материалов на основе $\text{BaCe}_{0,7-x}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ получали цитрат-нитратным методом. Синтез проводили двухстадийно: при 1050 °С (5 ч), затем при 1100 °С (5 ч). Керамические образцы получали путем прессования с дальнейшим спеканием при 1450 °С для образцов с $x \leq 0,3$ и 1350 °С для $x \geq 0,4$. Фазовый состав и морфологию поверхности керамических образцов аттестовали с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) соответственно. Термомеханические характеристики исследовали методом дилатометрии. Проводимость измеряли при помощи четырехзондового метода в условиях влажного воздуха для 500–900 °С, а также при различных парциальных давлениях кислорода для 900 °С.

Все синтезированные материалы являются однофазными. Образец с $x = 0$ обладает ромбической структурой, $x = 0,1$ – гексагональной, $x \geq 0,2$ – кубической. Увеличение концентрации железа приводит к постепенному смещению рефлексов дифрактограмм в сторону бóльших углов, что свидетельствует об уменьшении объема элементарной ячейки. Микрофотографии полученных керамических образцов указывают на высокую плотность и отсутствие вторичных фаз в материалах, при этом рост x приводит к увеличению средних размеров зерен с 2,4 до 7,1 мкм для $x = 0$ и 0,7, соответственно. В образцах с $x = 0,5$ и выше, обладающих кубической структурой, на дилатометрических кривых наблюдается излом при температуре ~ 500 °С, что свидетельствует о наличии химического расширения. Кроме того, с увеличением x происходит рост значений ТКЛР с $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0$) до $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0,7$). При допировании железом происходит ожидаемый рост электронной проводимости. Так, например, значение общей проводимости для образца $x = 0$ при 700 °С составляет $0,02 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$, а для $x = 0,7$ – $0,85$ $\text{См} \times \text{см}^{-1}$ при той же температуре. Значения амбиполярной проводимости ($\sigma_{\text{амб}}$, рис. 1) были найдены при помощи фитинга экспериментальных данных проводимости, полученных при различных значениях $p\text{O}_2$. При постепенном росте концентрации железа сначала происходит

снижение амбиполярной проводимости с $9,3 \text{ мСм} \times \text{см}^{-1}$ для $x = 0$ до $1,6 \text{ мСм} \times \text{см}^{-1}$ для $x = 0,2$ (при $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$ и $900 \text{ }^\circ\text{C}$). При дальнейшем увеличении x амбиполярная проводимость монотонно увеличивается до $47,8 \text{ мСм} \times \text{см}^{-1}$ ($x = 0.7$). Установлено, что слишком высокие значения ТКЛР для образца $x = 0,7$ затрудняют возможность его применения в качестве электрода, поэтому количество железа, при котором достигаются оптимальные свойства материалов, лежит в диапазоне $x = 0,4\text{--}0,6$. Для дальнейших исследований был выбран материал на основе $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$, который имеет высокие значения проводимости и приемлемый ТКЛР.

Методом совместной прокатки получен полуэлемент из анода/функционального анода/электролита, на который методом аэрографии напыляли катод $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$. Микрофотографии полученных многослойных ячеек свидетельствуют о получении функциональных слоев с целевыми микроструктурными свойствами. Методом электрохимической импедансной спектроскопии были исследованы поляризационные характеристики ТОТЭ. При низких температурах в исследуемом катодном материале наблюдается преобладание $R_{\text{п}}$, а с увеличением температуры (выше $650 \text{ }^\circ\text{C}$) преобладающим сопротивлением становится R_0 . Энергия активации проводимости в электролите ТОТЭ указывает на преобладание в нем протонного переноса ($0,35 \text{ эВ}$), в то время как энергия активации проводимости в электроде имеет более высокие значения ($1,52 \text{ эВ}$). Единичный ТОТЭ генерирует напряжения разомкнутой цепи $1,08\text{--}1,10 \text{ В}$, вместе с тем полученные плотности мощности составляют $75 \text{ мВт} \times \text{см}^{-2}$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $250 \text{ мВт} \times \text{см}^{-2}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом можно сделать вывод, что стратегия получения воздушных электродов путем допирования железом материалов, используемых в качестве протонпроводящих электролитов, является весьма перспективной.

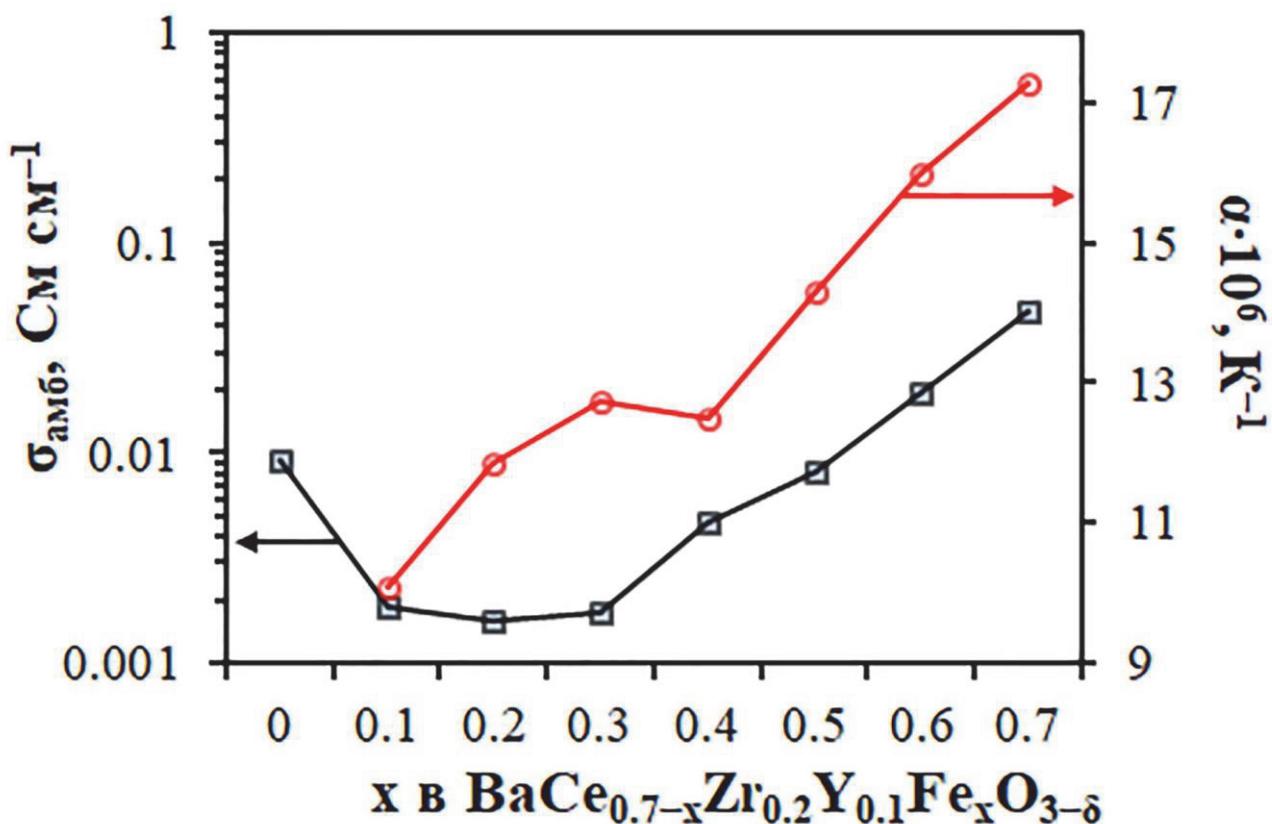


Рис. 1. Соответствие амбиполярной проводимости ($pO_2 = 0,21$ атм, 900 °С) и ТКЛР (определенный в высокотемпературной области) для образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента (проект № МК-1654.2019.3).