

Протонпроводящая керамика на основе гафната и церата бария, легированных оксидами циркония, иттрия и иттербия для электролитов топливных элементов

М. В. Калинина, Т. Л. Симоненко, М. Ю. Арсентьев,
Н. Ю. Федоренко, П. А. Тихонов, О. А. Шилова

Совместной кристаллизацией азотнокислых солей и цитрат-нитратным методом синтезированы нанопорошки составов $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) и $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$), на основе которых получены керамические материалы с кристаллической кубической структурой типа перовскита, с размером зерна кристаллитов $\sim 20 - 70$ нм. При исследовании электрофизических свойств выявлено, что полученные материалы обладают протонным типом проводимости в интервале температур $500 - 700$ °С; электропроводность которых находится в диапазоне $\sigma = 10^{-2} - 10^{-5}$ См/см. Тип и механизм электропроводности керамики состава $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) изучены как экспериментально, так и с помощью теоретических расчетов — компьютерным моделированием методом функционала электронной плотности; полученные теоретические и экспериментальные результаты хорошо согласуются. Показана перспективность использования полученных керамических материалов в качестве протонпроводящих электролитов твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: совместная кристаллизация солей, оксиды, высокодисперсные порошки, электропроводность, топливные элементы, нанокерамика, протонные проводники, электролитные материалы.

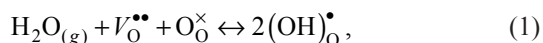
DOI: 10.30791/1028-978X-2021-2-41-51

Введение

Последние два десятилетия наибольший интерес представляют высокотемпературные твёрдые оксидные протонные электролиты (ВТПП) со значительной величиной электрической проводимости, приемлемой для практических целей. Твёрдые протонпроводящие электролиты можно подразделить на низко-, средне- и высокотемпературные, причём это относится не только к градации температуры, но и, главным образом, к механизму возникновения этого типа проводимости и переноса протона [1 – 4]. При высоких температурах во влажной и водородосодержащей атмосфере они способны поглощать водород, образуя водородные дефекты, которые принимают участие в

электропереносе. Данный класс материалов называют высокотемпературными протонными проводниками (ВТПП), диапазон рабочих температур которых составляет $400 - 1000$ °С. Интерес к высокотемпературным протонным электролитам вызван возможностью их использования в различных электрохимических устройствах для извлечения водорода, превращения энергии, в различных областях водородной энергетики; в качестве основы топливных и метано-конверсионных элементов, в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как сенсоры влажности, водородные сенсоры, электролизеры паров воды, водородные и паровые насосы, электрохимические реакторы (для получения аммиака, водорода, дегидрирования низших алканов) [5 – 8].

Для обеспечения достаточной величины электропроводности, по данному механизму, необходимым условием является наличие кислородных вакансий, которые возникают в результате легирования материалов ВТПП избытком гетеровалентного иона. Образующиеся при таком легировании твердые растворы могут быть записаны в виде общей формулы $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, где А — щелочноземельные элементы ЦЗЭ (как правило, Ba^{2+} , Sr^{2+} или Ca^{2+}), В — элемент со степенью окисления +4 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Hf^{4+} , Ce^{4+}), М — элемент с меньшей (чем у В) степенью окисления, чаще всего +2 или +3 (как правило редкоземельные элементы (РЗЭ)). Легирующие оксиды низшей валентности — оксиды РЗЭ, такие как оксид иттрия (иттербия, самария, гадолиния) встраиваясь в решетку церата, гафната бария, замещают ион церия (гафния), при этом заряд легирующей примеси компенсируется образованием кислородных вакансий, за счет которых осуществляется ионная проводимость. В сухой атмосфере такие твердые растворы обладают кислородно-дырочной проводимостью, а во влажной атмосфере генерируются подвижные гидроксильные протоны, которые мигрируют между соседними атомами кислорода решетки и тем самым обуславливают протонную проводимость. В таких протонных проводниках ионы водорода рассматривают как дефекты, концентрация которых определяется внешними параметрами, такими, как температура, парциальное давление газов и т.д. Появление проводимости протонного типа возможно у ряда твердых растворов при высоких температурах (400 – 1000 °С) в атмосферах, содержащих пары воды или водород и может быть описана в соответствии с квазихимическими уравнениями:



где $V_O^{\bullet\bullet}$ — кислородная вакансия, O_O^{\times} — атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом, $(OH)_O^{\bullet}$ — гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом, $2h^{\bullet}$ — дырка, $2H_i^{\bullet}$ — атом водорода в междоузлии с эффективным положительным зарядом [2, 5, 9].

Наиболее высокой растворимостью водорода и воды в решетке оксида обладают сложные оксиды типа перовскита ABO_3 — цераты, цирконаты, гафнаты, тораты, титанаты, танталаты, ниобаты кальция, стронция, бария (рис. 1). Термодинамическая стабильность перовскитовых оксидов ABO_3 за-

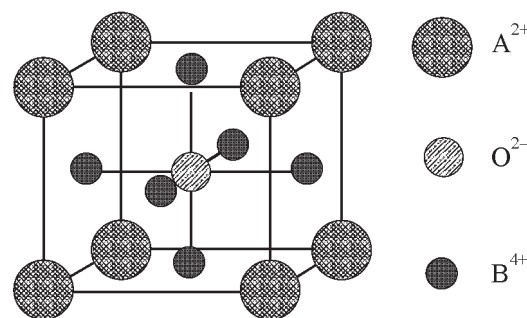


Рис. 1. Структура элементарной ячейки перовскита.

Fig. 1. Structure of perovskite unit cell.

висит от состава, радиуса входящих ионов, химической природы, наличия дефектов решетки. Отмечено, что химическая и термодинамическая устойчивость удачно сочетается у сложных оксидов ABO_3 с кристаллической структурой типа перовскита. Большой радиус иона А лучше сохраняет структуру перовскита, а вакансии ионов кислорода хорошо образуются в стронциевых и бариевых перовскитах.

На величину электропроводности влияет размер ионов металлов, входящих в структуру перовскита ABO_3 . Она падает с уменьшением ионного радиуса B^{4+} , но растет с возрастанием ионного радиуса A^{2+} ; при снижении ионного радиуса легирующих РЗЭ электропроводность увеличивается. Энергия активации протонной проводимости изменяется в обратном порядке. С увеличением размера элементарной ячейки a энергия активации протонной проводимости E_a понижается, а электропроводность σ_H^+ (при 700 °С) повышается. Увеличение ионного радиуса трехвалентной легирующей добавки в структуре перовскита при высоких температурах эксплуатации керамики, начиная с 700 – 800 °С вызывает падение протонной и рост кислородноионной проводимости, так как увеличение постоянной решетки благоприятно для движения большого иона кислорода. Аналогично, замещение иона A^{2+} на меньший по размеру ион вызывает уменьшение кислородной проводимости [10].

На плотность, микроструктуру и электрические свойства получающихся твердых растворов большое влияние оказывает процентное содержание легирующей добавки, а также технологический процесс их синтеза и консолидации, в том числе режим термообработки. Именно, технология получения твердого электролита существенно сказыва-

ется на его электрохимических свойствах, так как существенные изменения величины проводимости происходят по границам зерен и сопротивления переноса заряда на границе электрод – электролит. При этом сопротивление объема изменяется мало. В зависимости от технологии изготовления и полученного качества керамики изменяются элементы эквивалентной схемы, соответствующей импедансному спектру, характеризующему проводимость [8, 11, 12].

Гафнаты и цераты бария (BaHfO_3 , BaCeO_3) обладают достаточно высоким уровнем протонной проводимости, но существенным недостатком твердых электролитов на их основе является низкая химическая стабильность во влажной среде и атмосфере, содержащей CO_2 , H_2S , SO_2 [6, 8, 13]. Достижение оптимальных электрофизических характеристик при сохранении высокой химической стабильности возможно при введении со-допантов (Yb , Zr^{4+} , Y^{3+}) в катионную В-подрешетку BaHfO_3 , BaCeO_3 [13, 14].

При активном изучении соединений и твердых растворов со структурой типа перовскита, обладающих протонной проводимостью, в настоящее время пока не найдено оптимального химического состава электролитного материала, удовлетворяющего всем требованиям, предъявляемым к ВТПП [15, 16]. Поэтому, получение и исследование протонпроводящих керамических электролитных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками по схеме “состав – технология синтеза – структура – свойства” является актуальной задачей современного материаловедения.

Цель данной работы — направленный жидкофазный синтез и исследование физико-химических свойств керамических протонпроводящих электролитных материалов на основе гафнатов и цератов бария для твердооксидных топливных элементов.

Экспериментальная часть

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker. Для расшифровки дифрактограмм использовали международную базу данных ICDD-2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы “WINFIT 1.2.1”, использующей Фурье-преобразование профиля рефлекса. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова – Шерера:

$$D_{\text{ОКР}} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где λ — длина волны $\text{Cu K}\alpha$, β — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [17]; открытую пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [18]; методом импедансной спектроскопии исследовали электрофизические свойства полученных твердых электролитов, обладающих протонной проводимостью. Измерения проводили в специальной кварцевой ячейке в диапазоне частот 1 МГц – 0,01 Гц на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT302. Керамические образцы для измерений имели цилиндрическую форму: диаметр 9 мм, высота 1,7 – 1,9 мм. На торцевую поверхность образцов наносили серебряную пасту, которую вжигали при 700 °С для получения Ag-электродов. Температуру в измерительной ячейке поддерживали микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ101 (ОВЕН) с точностью $\pm 0,1$ °С и контролировали цифровым вольтметром 34420А (Agilent) с хромель-алюмелевой термопарой. Оценку проводимости протонных твердых электролитов проводили в увлажнённом ($p\text{H}_2\text{O} = 2,13$ кПа) и сухом ($p\text{H}_2\text{O} = 1,75$ кПа) воздухе, влажность газа задавали циркуляцией его через барботеры с контролируемой температурой воды — 20 °С. Исследования электропроводности проводили в диапазоне температур 200 – 700 °С, используя ячейки Pt/ $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ /Pt и Pt/ $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ /Pt. Величину сопротивления образцов определяли экстраполяцией спектра импеданса на ось активных сопротивлений с использованием программного обеспечения ZView Scribner Associates, Inc (Version 3.3c). Электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{SR}, \quad (3)$$

где R — сопротивление образца, l — его толщина, S — площадь поперечного сечения.

Двухконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 25 – 1000 °С также была измерена удельная электропроводность полученных кислород-проводящих объемных керамических электролитов. На торцы измеряемых образцов были нанесены платиновые электроды путем вжигания платиновой проводящей пасты. Измерения проводили на установке “Комплекс программно-аппаратурный для исследования электрических свойств нанокристаллической керамики”,

включающей в себя термостатируемое нагревательное устройство, регулятор температуры, две термопары, программно-измерительный блок [19]. Относительная погрешность измерений составляла не более 10 %.

Все расчеты свойств данных материалов были выполнены с помощью компьютерного моделирования методом функционала электронной плотности (англ. density functional theory, DFT) с использованием программного пакета SIESTA [20, 21].

Обсуждение полученных результатов

Синтез нанопорошков и керамических

материалов составов $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) и $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$)

Для синтеза гафнатов бария $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) использовали метод совместной кристаллизации солей. Из исходных азотнокислых солей бария, гафния и иттербия получали растворы с концентрацией ~ 0,5 М, затем смешивали с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре 3 – 5 °С, что способствует адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей (рис. 2).

Для снижения дисперсности кристаллических частиц, а также уменьшения интервала распределения их по размерам кристаллогидрат подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Процесс диспергирования порошка проводили в дистиллированной воде, после ультразвуковой обработки полученный порошок практически монодисперсный. Затем проводили консолидацию полученных нанопорошков путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при 1400 °С, 3 ч. По данным рентгенофазового анализа синтезированные материалы $BaHfO_3$, $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) имеют кубическую структуру типа перовскита (средний размер ОКР — 70 нм) (рис. 3).

Твердые растворы на основе церата бария состава $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) синтезировали с использованием нитратов соответствующих металлов и лимонной кислоты. Цитрат-нитратный синтез представляет собой термолиз смеси нитратов металлов (NO_3^- -группы выполняют

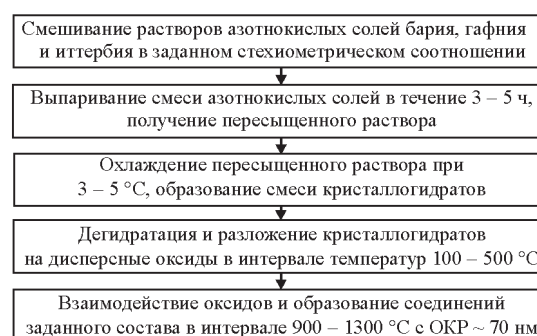


Рис. 2. Схема синтеза нанопорошков методом совместной кристаллизации солей состава $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$).

Fig. 2. Scheme of synthesis of nanopowders by joint crystallization of salts of the composition $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$).

роль окислителя) и лимонной кислоты, выступающей в качестве комплексообразователя и вещества, поддерживающего процесс горения. Данный метод не требует использования этиленгликоля, что позволяет снизить температуру синтеза почти на 100 градусов [22]. Данный метод позволяет получать гель с гомогенным распределением в нем катионов металлов, подходит для получения многокомпонентных материалов и является достаточно простым. На основе полученных порошков (средний размер ОКР состава $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ — 30 нм, а состава $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$, где $x = 0,5 - 0,8$ — 20 нм) методом искрового плазменного спекания

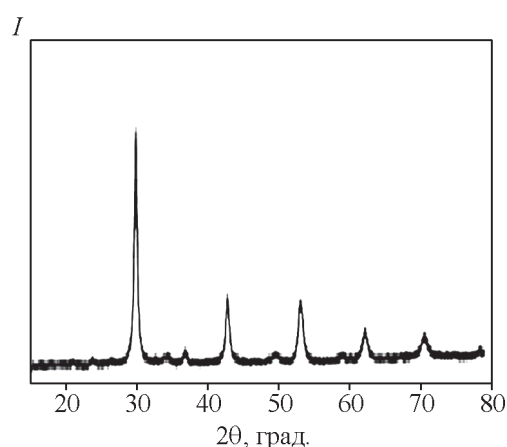


Рис. 3. Дифрактограмма керамического образца состава $BaHf_{0,9}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$.

Fig. 3. Diffractogram of a ceramic sample of the composition $BaHf_{0,9}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$.

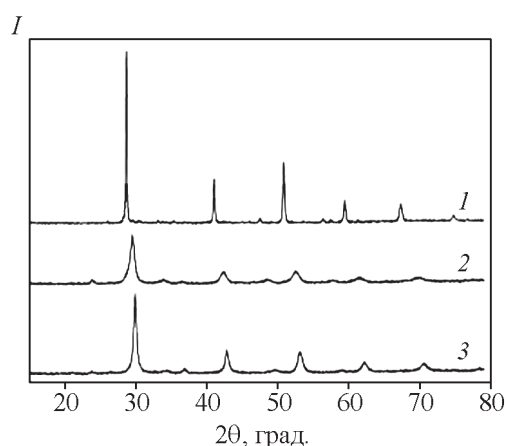


Рис. 4. Дифрактограммы керамических образцов, полученных методом ИПС при 900 °С: 1 — $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; 2 — $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; 3 — $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Fig. 4. Diffractograms of ceramic samples obtained by IPS at 900 °C: 1 — $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; 2 — $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; 3 — $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

(ИПС) при температуре 900 °С получены твердые растворы на основе церата бария. РФА показал, что средний размер ОКР состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ равен 53 нм, а для состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0,5 - 0,8$, ОКР равен 23 нм. Таким образом, очевидно, что размер кристаллитов для последних в связи с незначительным временем консолидации (5 мин) практически не изменяется (увеличивается на 2 – 3 нм) и соответствует размерам используемых порошков. Для состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается рост среднего размера ОКР до 53 нм. Искровое плазменное спекание нанопорошков синтезированных составов проводили на установке SPS-515S (“Dr.Sinter*LAB™”, Япония): порошок в графитовой пресс-форме помещали в камеру спекания, понижали давление до 10^{-5} атм, затем проводили спекание при температурах 900 – 1000 °С, 5 мин и охлаждали до комнатной температуры в течение 45 мин [23].

Методом РФА керамических материалов, полученных консолидацией нанопорошков методом искрового плазменного спекания, показано, что керамика состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ обладает орторомбической кристаллической решёткой типа перовскита, а состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (где $x = 0,5 - 0,8$) — кубической. На рис. 4 в качестве примера представлены дифрактограммы керамических материалов состава: 1 — $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; 2 — $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; 3 — $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

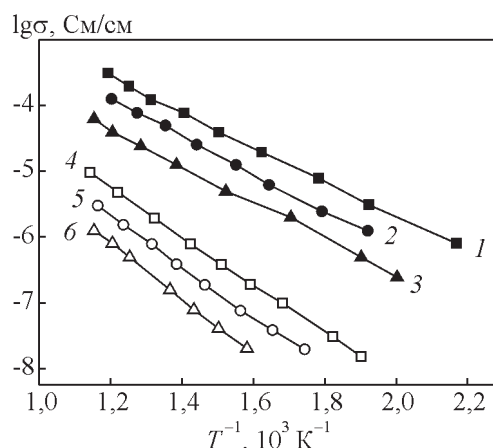


Рис. 5. Температурная зависимость общей проводимости образцов $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$: 1 — $x = 0,5$; 2 — 0,6; 3 — 0,8; и $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_3$: 4 — $x = 0,10$; 5 — 0,08; 6 — 0,04, во влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ кПа).

Fig. 5. Temperature dependence of the total conductivity of samples $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$: 1 — $x = 0,5$; 2 — 0,6; 3 — 0,8), and $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_3$: 4 — $x = 0,10$; 5 — 0,08; 6 — 0,04, in humid air ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ kPa).

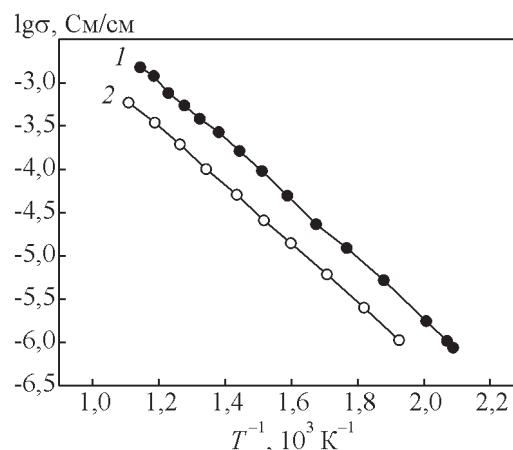


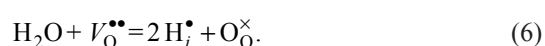
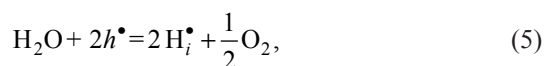
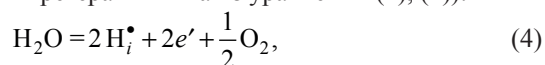
Рис. 6. Температурная зависимость проводимости образца состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$: 1 — во влажном ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ кПа), 2 — в сухом ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,04$ кПа) воздухе.

Fig. 6. Temperature dependence of the conductivity of the sample composition $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$: 1 — in wet ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ kPa), 2 — dry ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,04$ kPa) air.

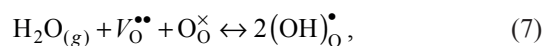
На рис. 5 представлены температурные зависимости общей электропроводности твердых электролитов состава $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) и $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$), в атмосфере влажного воздуха ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ кПа). Как

видно из рис. 5, наибольшей электропроводностью среди образцов состава $BaHf_{1-x}Yb_xO_3$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) обладает керамика $BaHf_{0,90}Yb_{0,10}O_{3-\delta}$ и среди образцов состава $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ (0,5; 0,6; 0,7 и 0,8) — $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. Энергии активации, определенные из тангенса угла наклона температурных зависимостей электропроводности, представленных на рис. 5, лежат в диапазоне 0,5 – 0,85 эВ, что характерно для исследуемых систем в частности и для протонных проводников в целом [24].

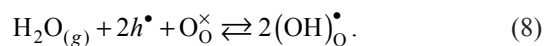
В качестве примера на рис. 6 представлены результаты измерений протонной проводимости при увеличении влажности воздуха ($P_{H_2O}: 0,04 - 2,35$ кПа) для образца состава $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,1}O_{3-\delta}$. Как видно из рис. 6, значения проводимости значительно различаются, так как в сухом воздухе исчезает вклад протонной проводимости. Энергии активации проводимости в случае сухого ($E_a = 0,74$ эВ) и влажного ($E_a = 0,65$ эВ) воздуха тоже не одинаковы: во влажном воздухе энергия активации ниже, чем в сухом, это связано с тем, что энергия активации переноса протона ниже, чем иона кислорода. Такое различие может быть объяснено сменой носителя заряда и описано с помощью квазихимических уравнений (в обозначениях Крёгера – Винка из уравнений (1), (2)):



Протон, в структуре оксида, может быть представлен как группа OH^- , занимающая кислородный узел, то есть $(OH)_O^\bullet$. В связи с этим реакции (5) и (6) можно записать в следующем виде как с участием кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$):



так и с участием электронных дырок (h^\bullet):



Эти экспериментальные данные подтверждены теоретическими расчетами с помощью компьютерного моделирования методом функционала электронной плотности. С использованием метода суммы валентных усилий связи нами была получена карта распределения катионов водорода при миграции в структуре $BaHf_{0,90}Yb_{0,10}O_{3-\delta}$ ($\delta = 0,05$) при температуре 550 °С. Топологию путей миграции водорода и наиболее предпочтительные позиции для размещения атомов водорода в

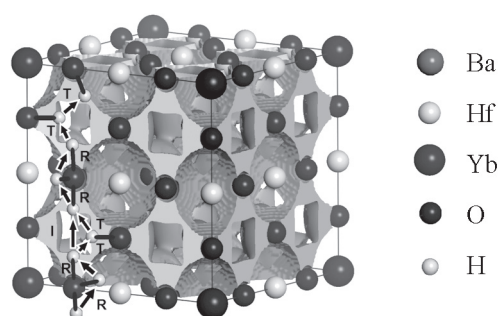


Рис. 7. Карта распределения катионов водорода при миграции в структуре, полученная нами методом BVS для состава $BaHf_{0,90}Yb_{0,10}O_{3-\delta}$ ($\delta = 0,05$) при 550 °С.

Fig. 7. Map of distribution of hydrogen cations during migration in the structure obtained by US using the BVS method for the composition $BaHf_{0,9}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ ($\delta = 0.05$) at 550 °C.

структуре рассчитывали методом суммы валентных усилий связи. Построение карты распределения проводили с использованием программы 3DBVSMapper [7].

Суммы валентных усилий связи (BVS) рассчитали по формуле:

$$BVS(A) = \sum_X S_{A-X} = \sum_j \exp\left(\frac{R_0 - d_j}{b}\right), \quad (9)$$

где d_j — длина связи, R_0 и b — табулированные константы, S_{A-X} — валентность связи для двух ионов, A — катион с большим ионным радиусом (Ba), X — катион с малым ионным радиусом (Hf, Ce).

Для материала состава $BaHf_{0,90}Yb_{0,10}O_{3-\delta}$ ($\delta = 0,05$) исследование проводили с использованием суперячейки $2 \times 2 \times 2$ при температуре 550 °С.

Как было показано ранее, протон (элементарная частица) не может существовать в структуре материала в свободном виде и захватывается кислородом решетки с образованием группы OH^- [25]. Вращение протона происходит вокруг атома кислорода, причем центр атомов кислорода остается относительно неподвижным. Вращение осуществляется в два этапа, после чего происходит перенос к следующему атому кислорода. Затем следует еще один перенос и снова вращение в два этапа. Повторяющийся цикл приводит к катионной проводимости вдоль пути, обозначенному как RRTTRTT (рис. 7) [26]. Результаты исследования показывают большое количество возможных путей миграции водорода, которые состоят из вращений (R), внутритригональных переносов (T) и межклеточных переносов (I) (рис. 7). Вращение протона происходит вокруг атома кислорода, причем

центр атомов кислорода остается относительно неподвижным.

Выводы

Совместной кристаллизацией азотнокислых солей и цитрат-нитратным методом синтеза получены нанопорошки составов $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) и $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$), на основе которых путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при 1400 °С, 3 ч и искрового плазменного спекания при пониженной температуре (900 °С) получены протонпроводящие твердые электролиты.

Полученные твердые растворы на основе гафнатов и цератов бария имеют кубическую кристаллическую структуру типа перовскита с размером ОКР 70 нм для гафнатов и 20 – 53 нм для цератов бария; обладают протонным типом электропроводности в интервале температур 500 – 700 °С; электропроводность образцов состава $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) находится в диапазоне $10^{-6} - 10^{-5}$ См/см и состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) — в интервале $10^{-4} - 10^{-3}$ См/см при 550 °С. Более высокую проводимость имеют керамические электролитные материалы на основе цератов бария по сравнению с гафнатами бария, что обусловлено как различием химического состава исследуемой керамики, так и методов ее получения. Данный уровень проводимости является достаточным для эффективного использования исследованных материалов в качестве твердого электролита ТОТЭ.

Показано, что метод синтеза и консолидации имеют определяющее значение для получения высокодисперсных порошков и керамических материалов на их основе с заданными свойствами; искровое плазменное спекание является перспективным методом получения твердых электролитов для протонпроводящих ТОТЭ при пониженных (на 400 – 500 градусов) по сравнению с традиционно используемыми температурных режимах.

Установлены тип и механизм электропроводности керамики состава $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,04; 0,08; 0,10$) и изучены как экспериментально, так и с помощью теоретических расчетов — компьютерным моделированием методом функционала электронной плотности; полученные результаты хорошо согласуются.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы АААА-А19-119022290091-8).

Литература

1. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010, 2 т., 1000 с.
2. Анимица И.Е. Протонный транспорт в сложных оксидах. Екатеринбург: Изд-во Урал ун-та, 2014, 216 с.
3. Лягаева Ю.Г. Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария. Физика и техника полупроводников, 2014, т. 48, № 10, с. 1388 – 1393.
4. Пальгуйев С.Ф. Высокотемпературные протонные электролиты. Екатеринбург: РАН УрО, 1998, 82 с.
5. Atta N.F. Perovskite nanomaterials — synthesis, characterisation, and applications. Chapter 4 from the book Perovskite Materials – Synthesis, Characterisation, Properties and Applications. Edited by L. Pan, G. Zhu. InTech. 2016, p. 107 – 151.
6. Draber F.M., Ader C., Arnold J.P., Eisele S., Grieshammer S., Yamaguchi S., Martin M., Nanoscale percolation in doped BaZrO_3 for high proton mobility. Nat. Mater., 2020, v. 19, iss. 3, pp. 338 – 346.
7. Gomez M.A., Chunduru M., Chigweshe L., Foster L., Fensin S.J., Fletcher K.M., Fernandez L.E., The effect of yttrium dopant on the proton conduction pathways of BaZrO_3 , a cubic perovskite. J. Chem Phys., 2010, v. 132, iss. 21, p. 214709.
8. Lyagaeva Ju.G., Medvedev D.A. Structure and transport properties of composite materials on a basis of $\text{Ce}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Chimica Techno Acta, 2015, v. 2, pp. 28 – 41.
9. Medvedev D. BaCeO_3 : Materials development, properties and application. Progress in Materials Science, 2014, v. 60, pp. 72 – 129.
10. Горелов В.П. Высокотемпературная протонная проводимость в оксидных материалах. Ионный и электронный перенос в твердотельных системах. Свердловск: УрО АН СССР, 1992, с. 36 – 42.
11. Yamaguchi S., Yamada N. Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO_3 . Solid State Ionics, 2003, v. 162, pp. 23 – 29.
12. Paschoal J.O.A., Kleykamp H., Thuemmler F. Phase equilibria in the pseudoquaternary $\text{BaO-UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2$ system. Journal of Nuclear Materials, 1987, v. 151, pp. 10 – 21.
13. Hyeontae Lim, Soyeong Jang, Lee Y.S. Doping-site dependence of upconversion emission of Ho^{3+} ion in BaHfO_3 . Journal of the Korean Physical Society, 2020, v. 76, no. 2, pp. 155 – 161.
14. Young Mo Kim, Chulkwon Park, Taewoo Ha, Useong Kim, Namwook Kim, Juyeon Shin, Youjung Kim, Jaejun Yu, Jae Hoon Kim, Kookrin Char. High-K perovskite gate oxide BaHfO_3 . APL Materials, 2017, v. 5, iss. 1, p. 016104.
15. Sawant P., Varma S., Wani B.N., Bharadwaj S.R. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, v. 37, pp. 3848 – 3856.

16. Pagnier T., Charrier-Cougoulic I., Ritter C., Lucazeau G. A neutron diffraction study of $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$. The European Physical Journal Applied Physics, 2000, v. 9, pp. 1 – 9.
17. Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C. Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 1996, v. 16, no. 9, pp. 945 – 952.
18. ГОСТ 473.4-81 “Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости”, 1981.
19. Арсентьев М.Ю. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных наноконструкций для суперконденсаторов. Физика и химия стекла, 2012, т. 38, № 5, с. 653 – 664.
20. Callow R.C.A. Computer Modelling in Inorganic Crystallography. London: Academic Press, 1997, 340 p.
21. Bernholc J. Computational materials science: The era of applied quantum mechanics. Phys. Today, 1999, v. 52, no. 9, pp. 30 – 35.
22. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Glumov O.V., Mel'nikova N.A., Murin I.V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Shilova O.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering. International journal of hydrogen energy, 2019, v. 44, pp. 20345 – 20354.
23. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Glumov O.V., Mel'nikova N.A., Murin I.V., Shichalin O.O., Papynov E.K., Shilova O.A. Spark plasma sintering of nanopowders in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes. Ceramics International, 2018, v. 44, iss. 16, pp. 19879 – 19884.
24. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides. Annual Review of Materials Research, 2003, v. 33, no. 1, pp. 333 – 359.
25. Тихонов П.А., Калинина М.В., Арсентьев М.Ю., Пугачев К.Э. Протонопроводящая керамика и тонкие пленки на основе цирконатов La и Sm. Физика и химия стекла, 2012, т. 38, № 4, с. 553 – 564.
26. Sale M., Avdeev M. 3DBVSMAPPER: A program for automatically generating bond-valence sum landscapes. J. Appl. Crystallogr., 2012, v. 45, iss. 5, pp. 1054 – 1056.
27. Fizika i tekhnika poluprovodnikov — Semiconductors, 2014, vol. 48, no. 10, pp. 1388 – 1393.
28. Pal'guev S.F. *Vysokotemperaturnye protonnye jelektrolity* [High-temperature proton electrolytes]. Ekaterinburg, Ural branch of RAS Publ., 1998, 82 p.
29. Atta N.F. Perovskite nanomaterials. synthesis, characterisation, and applications. Chapter 4 from the book Perovskite materials. Synthesis, characterisation, properties and applications. Ed. by L. Pan, G. Zhu. 2016, pp. 107 – 151, doi: 10.5772/60469.
30. Draber F.M., Ader C., Arnold J.P., Eisele S., Grieshammer S., Yamaguchi S., Martin M. Nanoscale percolation in doped BaZrO_3 for high proton mobility. Nat. Mater., 2020, vol. 19, iss. 3, pp. 338-346.
31. Gomez M.A., Chunduru M., Chigweshe L., Foster L., Fensin S.J., Fletcher K.M., Fernandez L.E. The effect of yttrium dopant on the proton conduction pathways of BaZrO_3 , a cubic perovskite. J. Chem Phys., 2010, vol. 132, iss. 21, art. 214709.
32. Lyagaeva Ju.G., Medvedev D.A. Structure and transport properties of composite materials on a basis of $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Chimica Techno Acta, 2015, v. 2, pp. 28 – 41.
33. Medvedev D. BaCeO_3 : Materials development, properties and application. Progress in Materials Science, 2014, vol. 60, pp. 72 – 129.
34. Gorelov V.P. *Vysokotemperaturnaja protonnaja provodimost' v oksidnykh materialakh* [High-temperature proton conductivity in oxide materials]. Ionnyj i jelektronnyj perenos v tverdotel'nykh sistemah — Ion and electron transfer in solid-state systems. Sverdlovsk. 1992. UrO AN SSSR. S. 36-42.
35. Yamaguchi S., Yamada N. Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO_3 . Solid State Ionics, 2003, vol. 162, pp. 23 – 29.
36. Paschoal J.O.A., Kleykamp H., Thuemmler F. Phase equilibria in the pseudoquaternary $\text{BaO-UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2$ system. Journal of Nuclear Materials, 1987, vol. 151, pp. 10 – 21.
37. Lim H., Jang S., Lee Y.S. Doping-site dependence of upconversion emission of Ho^{3+} ion in BaHfO_3 . Journal of the Korean Physical Society, 2020, vol. 76, no. 2, pp. 155 – 161.
38. Young Mo Kim, Chulkwon Park, Taewoo Ha, Useong Kim, Namwook Kim, Juyeon Shin, Youjung Kim, Jaejun Yu, Jae Hoon Kim, Kookrin Char. High-K perovskite gate oxide BaHfO_3 . APL Materials, 2017, vol. 5, iss. 1, art. 016104.
39. Sawant P., Varma S., Wani B.N., Bharadwaj S.R. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, vol. 37, pp. 3848 – 3856.
40. Pagnier T., Charrier-Cougoulic I., Ritter C., Lucazeau G. A neutron diffraction study of $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$. The European Physical Journal Applied Physics, 2000, vol. 9, pp. 1 – 9.
41. Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C. Low temperature sintering and microstructural development

- of nano scale Y-TZP ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 1996, vol. 16, no. 9, pp. 945 – 952.
18. GOST 473.4-81 [State standart]. *Izdelija himicheski stojkie i termostojkie keramicheskie. Metod opredelenija kazhushhejsja plotnosti i kazhushhejsja poristosti* [Chemically resistant and heat-resistant ceramic products. Method for determining apparent density and apparent porosity], 1981.
 19. Arsent'ev M.Ju. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva jelektrodnyh i jelektrolitnyh nanokompozitov dlja superkondensatorov [Synthesis and physical and chemical properties of electrode and electrolyte nanocomposites for supercapacitors]. *Fizika i Khimiya Stekla — Glass Physics and Chemistry*, 2012, vol. 38, no. 5, pp. 653 – 664.
 20. Callow R.C.A. Computer modelling in inorganic crystallography. London, Academic Press, 1997, 340 p.
 21. Bernholc J. Computational materials science: The era of applied quantum mechanics. *Phys. Today*, 1999, vol. 52, no. 9, pp. 30 – 35.
 22. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al. Synthesis of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 20345-20354.
 23. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al. Spark plasma sintering of nanopowders in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, iss. 16, pp. 19879 – 19884.
 24. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, 2003, vol. 33, no. 1, pp. 333 – 359.
 25. Tihonov P.A., Kalinina M.V., Arsent'ev M.Ju., Pugachev K.Je. Protonoprovodjashhaja keramika i tonkie plenki na osnove cirkonатов La i Sm. [Proton-conducting ceramics and thin films based on La and Sm zircons]. *Fizika i Khimiya Stekla — Glass Physics and Chemistry*, 2012, vol. 38, no. 4, pp. 553 – 564.
 26. Sale M., Avdeev M. 3DBVSMAPPER: A program for automatically generating bond-valence sum landscapes. *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, vol. 45, iss. 5, pp. 1054 – 1056.

*Статья поступила в редакцию — 26.03.2020 г.
после доработки — 27.04.2020 г.
принята к публикации — 28.04.2020 г.*

Калинина Марина Владимировна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии твердого тела, синтеза и физико-химических свойств функциональных керамических наноматериалов. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Симоненко Татьяна Леонидовна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2); Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Москва, Ленинский проспект, 31), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области синтеза и физико-химического анализа функциональных наноматериалов. E-mail: egorova.offver@gmail.com.

Арсентьев Максим Юрьевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования свойств материалов методами функционала электронной плотности и суммы валентных усилий связи. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Федоренко Надежда Юрьевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), младший научный сотрудник, специалист в области синтеза и анализа физико-химических свойств функциональных керамических наноматериалов. E-mail: kovalko.n.yu@gmail.com.

Тихонов Петр Алексеевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), доктор химических наук, советник лаборатории, специалист в области химии твердого тела, синтеза и физико-химических свойств функциональных керамических наноматериалов, электродов, пленок и покрытий. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Шилова Ольга Алексеевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, и.о. зав. лаб. неорганического синтеза, специалист в области физической химии и технологии наноконпозиционных стеклокерамических материалов. E-mail: olgashilova@bk.ru.

Proton-conducting ceramics based on barium hafnate and cerate doped with zirconium, yttrium and ytterbium oxides for fuel cell electrolytes

M. V. Kalinina, T. L. Simonenko, M. Yu. Arsentiev, N. Yu. Fedorenko,
P. A. Tikhonov, O. A. Shilova

Nanopowders of the compositions $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.08; 0.10$) and $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.5; 0.6; 0.7$ and 0.8) were synthesized by the combined crystallization and nitric acid salts using the citrate-nitrate method. Those nanopowders were used to produce ceramic materials with a cubic crystal structure of the perovskite type, with a grain size of $\sim 20 - 70$ nm. The study of electrophysical properties revealed that they have a proton type of conductivity in the temperature range of $500 - 700$ °C; $\sigma = 10^{-2} - 10^{-5}$ Cm/cm. Type and mechanism of electrical conductivity of ceramics of the composition $\text{BaHf}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.04; 0.08; 0.10$) have been studied both experimentally and using theoretical calculations-by computer modeling using the electron density functional method; the results are in good agreement. The research shows the prospects of using the obtained ceramic materials as proton-conducting electrolytes of solid-oxide fuel cells.

Keywords: joint crystallization of salts, oxides, highly dispersed powders, electrical conductivity, fuel cells, nanoceramics, proton conductors, electrolyte materials.

Kalinina Marina — Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), PhD, senior researcher, specialist in physical and chemical properties of nanocrystalline oxide materials. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Simonenko Tatiana — Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2); Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, (119991, Moscow, 31 Leninsky pr.), PhD, specialist in the field of synthesis and physicochemical analysis of functional nanomaterials. E-mail: egorova.offver@gmail.com.

Arsent'ev Maxim — Grebenschikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), PhD, senior researcher, specialist in the field of X-ray diffraction analysis and computer simulation of the properties of materials using the density functional theory and the bond valence sum methods. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Fedorenko Nadezhda — Grebenschikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), junior researcher, specialists in the field of synthesis and physical-chemical properties of nanocrystalline oxide materials. E-mail: kovalko.n.yu@gmail.com.

Tikhonov Petr — Grebenschikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), Dr Sci (Chem.), laboratory adviser, specialist in the field of solid state chemistry, synthesis and physical-chemical properties of functional ceramic nanomaterials, electrodes, films and coatings. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Shilova Olga — Grebenschikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), Dr Sci (Chem), professor, chief researcher, acting head of the Laboratory of inorganic synthesis, specialist in the field of physical chemistry and technology of glass-ceramic nanocomposite materials. E-mail: olgashilova@bk.ru.