

---

---

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГАФНАТА И ЦИРКОНАТА БАРИЯ

© 2021 г. М. В. Калинина<sup>1</sup>, М. Ю. Арсентьев<sup>1, \*</sup>, Н. С. Котляров<sup>3</sup>, Н. Ю. Федоренко<sup>1</sup>,  
П. А. Тихонов<sup>1</sup>, О. А. Шилова<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: ars21031960@gmail.com

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Совместной кристаллизацией азотнокислых солей синтезированы нанопорошки составов  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , на основе которых получены керамические материалы с кристаллической кубической структурой типа перовскита, размером зерна ~70–75 нм и открытой пористостью 8–10%. Изучены механизмы протонной электропроводности и пути миграции водорода в керамических материалах состава  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  с использованием теоретических расчетов – компьютерного моделирования методом функционала электронной плотности и суммы валентных усилий. Определены энергетические параметры, характеризующие поведение водорода в данных материалах. Выявлено, что протонная проводимость осуществляется в два этапа: поворота вокруг иона кислорода и внутриоктаэдрического переноса протона между соседними ионами кислорода. Проведенные исследования показывают перспективность использования полученных керамических материалов в качестве протонпроводящих твердых электролитов в водородной энергетике.

**Ключевые слова:** метод совместной кристаллизации солей, гафнат бария, цирконат бария, нанопорошки, керамика, протонпроводящие твердые электролиты, топливные элементы

DOI: 10.31857/S0132665121040107

### ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом растет интерес к материалам с высокой ионной проводимостью – твердым электролитам, в частности к твердым оксидным протонным электролитам (ВТПП) со значительной величиной электрической проводимости, приемлемой для практических целей. При высоких температурах во влажной и водородосодержащей атмосфере они способны поглощать водород, образуя водородные дефекты, которые принимают участие в электропереносе [1–4]. Интерес к высокотемпературным протонным электролитам вызван возможностью их использования в различных электрохимических устройствах для извлечения водорода, преобразования энергии, в различных областях водородной энергетике, в качестве основы топливных и метано-конвер-

сионных 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]). Протонная проводимость может быть получена у ряда оксидов при высоких температурах (600–900°C) в атмосферах, содержащих пары воды или водород. Наиболее высокой растворимостью водорода и воды в решетке оксида обладают сложные оксиды типа перовскита  $ABO_3$ . Это цераты, цирконаты, гафнаты, тораты, титанаты, танталаты, ниобаты кальция, стронция, бария. На рис. 1 в качестве примера приведена элементарная ячейка кристаллической структуры гафната бария. Как видно из рис. 1, ион  $Ba^{2+}$  окружен 12 атомами кислорода, расположенными по вершинам кубоктаэдра. Ион  $Hf^{4+}$  находится в центре кислородного октаэдра. В сухой атмосфере такие соединения 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°C) в атмосферах, содержащих пары воды или водород и может быть описана в соответствии с квазихимическими уравнениями:



где  $V_o^{\bullet}$  – 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,  $h^{\bullet}$  – дырка,  $2H_i^{\bullet}$  – атом водорода в междоузлии с эффективным положительным зарядом [2, 5, 9]. Термодинамическая стабильность оксидов со структурой типа перовскита  $ABO_3$  зависит от состава, радиуса входящих ионов, химической природы, наличия дефектов решетки. У данных материалов удачно сочетаются химическая и термодинамическая стабильность. Большой радиус иона А способствует стабилизации структуры перовскита. Кислородные вакансии хорошо образуются в стронциевых и бариевых перовскитах. В керамических материалах протонная проводимость осуществляется по механизму Гротгуса [10], рассматривается в два этапа. Первый состоит в переориентации протона вокруг кислорода. Это чрезвычайно быстрый и низкобарьерный этап: энергия активации этого процесса составляет всего 0.1 эВ. Второй этап – прыжок протона в сторону ближайшего атома кислорода является лимитирующим для процесса протонной проводимости по механизму Гротгуса.

На плотность, микроструктуру и электрические свойства получаемой керамики большое влияние оказывает технологический процесс их синтеза и консолидации, в том числе режим термообработки. Именно, технология получения материала существенно сказывается на его электрохимических свойствах, поскольку имеют место существенные изменения величины проводимости по границам зерен. Кроме того, необходимо учитывать сопротивление переноса заряда на границе электрод–электролит. При этом сопротивление объема зерна изменяется мало.

Цель данной работы – жидкофазный синтез нанопорошков и керамических электролитных материалов на основе гафната и цирконата бария для твердооксидных топливных элементов и исследование механизма электропроводности данных материалов с помощью компьютерного моделирования.

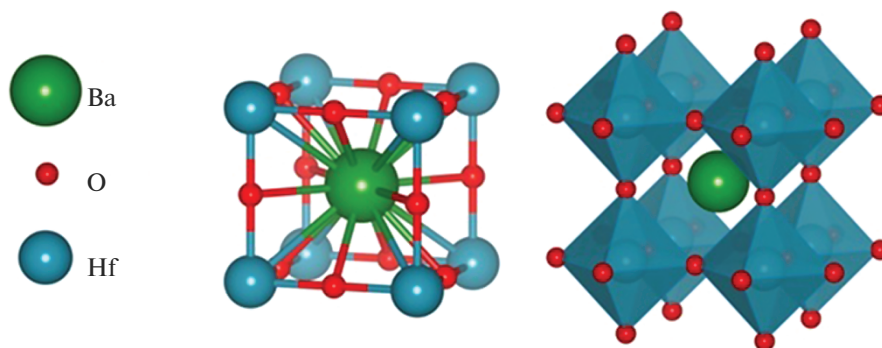


Рис. 1. Элементарная ячейка гафната бария.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен с использованием дифрактометра D8-Advance фирмы Bruker. Для расшифровки дифрактограмм применяли 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–Шеррера:

$$D_{\text{окр}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\beta$  – ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [11]; определение открытой пористости образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [12]. Все расчеты свойств периодических твердых тел и исследования механизма протонной проводимости были выполнены с помощью компьютерного моделирования методами суммы валентных усилий (для визуального представления топологии путей протонной проводимости), теории функционала электронной плотности (англ. density functional theory, DFT) с использованием программного обеспечения Quantum Espresso. Изображения структур материалов были построены с использованием программного обеспечения VESTA [13–15].

### *Синтез нанопорошков и керамических материалов состава $\text{BaHfO}_3$ , $\text{BaZrO}_3$*

Для синтеза гафната, цирконата бария использовали метод совместной кристаллизации солей. Из исходных азотнокислых солей бария, гафния и циркония получали растворы с концентрацией  $\sim 0.5$  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°C. Данная процедура 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 дистиллиро-

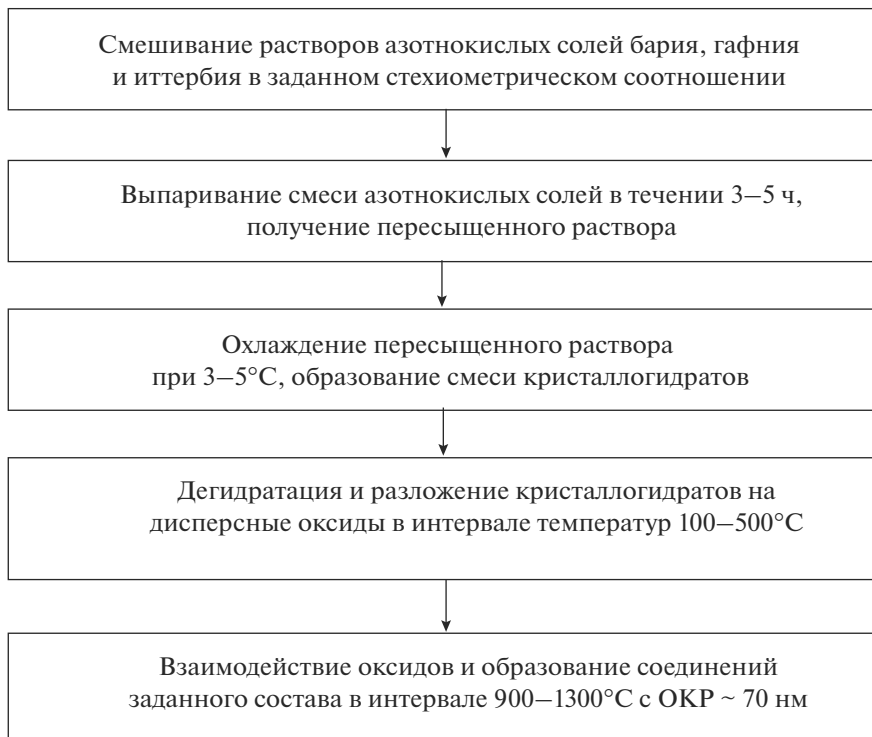


Рис. 2. Схема синтеза нанопорошков методом совместной кристаллизации солей состава  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ .

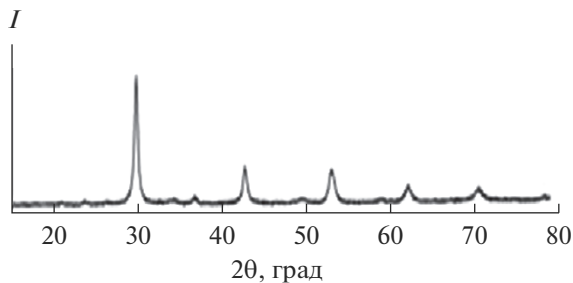


Рис. 3. Дифрактограмма керамического образца состава  $\text{BaHfO}_3$ .

ванной воде, с последующей ультразвуковой обработкой. В результате, данный нанопорошок можно охарактеризовать как практически монодисперсный. Консолидацию полученных нанопорошков производили путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при 1400°C в течение 3 ч. По данным рентгенофазового анализа материалы на основе  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , полученные в данной работе, имеют кубическую структуру типа перовскита (средний размер ОКР 70 нм, открытая пористость – 8–10%) (рис. 3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Топологию путей миграции водорода и наиболее предпочтительные позиции для размещения атомов водорода в структуре рассчитывали методом суммы валентных усилий связи. Построение карты распределения проводили с использованием программы 3DBVSMapper [16].

Суммы валентных усилий связи (BVS) рассчитывали по формуле:

$$\text{BVS}(A) = \sum_X S_{A-X} = \sum_j e^{\frac{R_0 - d_j}{b}}, \quad (4)$$

где  $d_j$  – длина связи,  $R_0$  и  $b$  – табулированные константы.

В реакциях, записанных выше (уравнения (1), (2)), вместо  $\text{H}_i^+$  (междоузельного протона) записывается  $(\text{OH})_0^\bullet$  – водородный дефект, несущий эффективный заряд +1 [17]:



Протонные пути проводимости, которые имеют отношение к макроскопической проводимости, должны охватывать ячейку моделирования. Они могут быть либо соединены с другими путями, либо периодически транслироваться для обеспечения переноса на большие расстояния. Gomez и др. сосредоточились на путях, которые охватывают поле моделирования и заканчиваются на периодическом изображении начальной позиции. Акт переноса протона от одного атома кислорода к другому происходит в два этапа: поворот атома водорода вокруг иона кислорода и прыжок протона к одному из соседних анионов. Как было показано ранее, протон (элементарная частица) не может существовать в структуре оксидного материала в свободном виде и захватывается кислородом решетки с образованием группы  $\text{OH}^-$  [18]. Вращение протона происходит вокруг атома кислорода, атомы кислорода остаются относительно неподвижными. Вращение происходит также в два этапа, после чего происходит перенос к следующему атому кислорода. Затем следует еще один перенос и снова вращение в два этапа. Этапы не эквивалентны друг другу, и для определения полной энергии активации протонной проводимости, необходимо определить энергию каждого из этапов в отдельности.

В качестве примера для  $\text{BaZrO}_3$  был построен энергетический ландшафт путей протонной проводимости – рис. 4. С использованием карты распределения суммы валентных усилий связи получены поверхности (рис. 4), ограничивающие области, доступные для мобильного иона. В идеальном случае ионы могут располагаться в точках, имеющих значение, равное значению валентности подвижного иона  $V_{\text{O}}$ . Проводящий путь будет существовать только в том случае, если доступные области связаны в непрерывный объем, проходящий через структуру.

Методом теории функционала электронной плотности были определены наиболее энергетически выгодные позиции атома водорода в материале состава  $\text{BaHfO}_3$  (рис. 5а). Для этого нами была проведена оптимизация геометрии ячейки  $\text{BaHfO}_3$  и суперячейки  $\text{BaHfO}_3$  размером  $3 \times 3 \times 3$ , содержащей атом водорода (рис. 5б).

С использованием данного метода были определены следующие параметры протонпроводящих материалов со структурой перовскита составов  $\text{BaHfO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ : энергия абсорбции водорода ( $E_{\text{HAE}}$ ); энергия активации первого этапа переноса протона по механизму Гротгуса (поворот протона вокруг иона кислорода); энергия активации второго этапа переноса протона по механизму Гротгуса (миграция протона к соседнему иону кислорода).

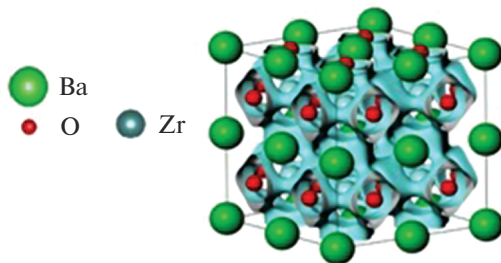


Рис. 4. Суперячейка  $2 \times 2 \times 2$   $\text{BaZrO}_3$  и результат BVEL-моделирования.

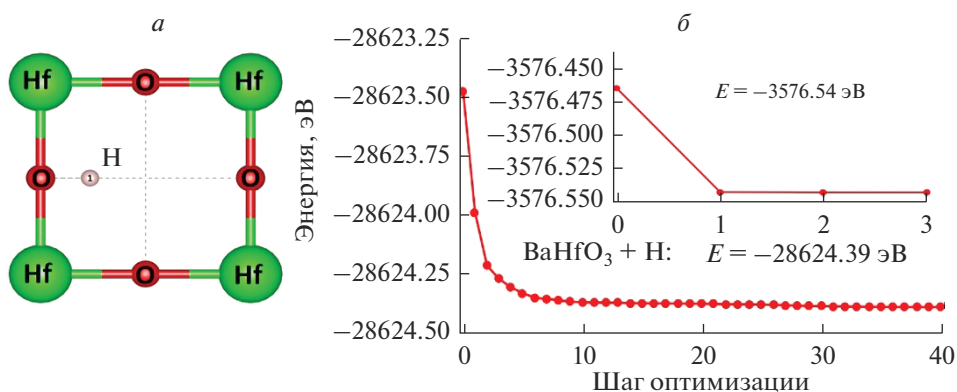


Рис. 5. Абсорбция водорода гафнатом бария: положение абсорбированного водорода (а) и график оптимизации суперячейки  $2 \times 2 \times 2$   $\text{BaHfO}_3$  с абсорбированным водородом (б).

Для материалов состава  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  со структурой перовскита была рассчитана энергия абсорбции водорода, для чего необходимо было рассчитать энергию изолированной молекулы водорода. Энергия абсорбции была рассчитана по формуле:

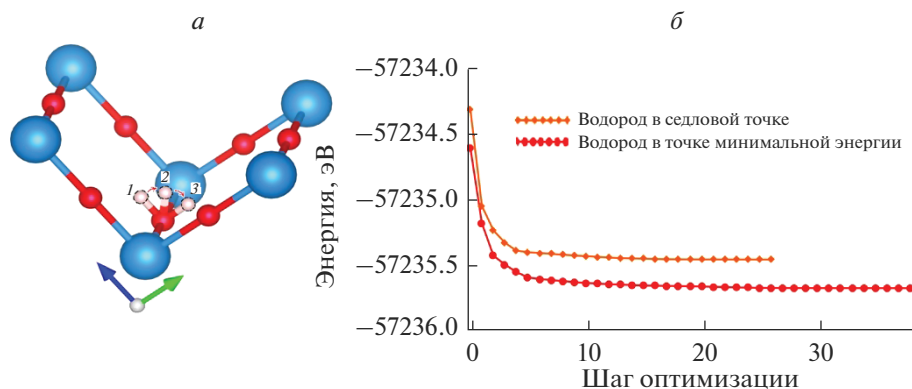
$$E_{\text{HAE}} = E_{\text{Bulk} + \text{H}} - E_{\text{Bulk}} - \frac{1}{2} E_{\text{H}_2}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{HAE}}$  – энергия абсорбции водорода,  $E_{\text{Bulk}}$  и  $E_{\text{Bulk} + \text{H}}$  – суммарная энергия суперячейки перовскита и энергия суперячейки перовскита с одним абсорбированным атомом водорода. Результаты моделирования представлены в табл. 1.

Для определения энергии активации первого этапа (поворота) использовали следующий метод: помещение атома водорода в середину траектории его движения при пе-

Таблица 1. Результаты определения энергии активации поворота атомов водорода для  $\text{BaHfO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$

Перовскит	$\text{BaHfO}_3$	$\text{BaZrO}_3$
Энергия с абсорбированным атомом водорода, эВ	-57235.501	-56591.454
Энергия с атомом водорода в седловой точке, эВ	-57235.720	-56567.590
Энергия активации поворота, эВ	0.22	0.14



**Рис. 6.** Первый этап протонной проводимости: поворот протона вокруг иона кислорода (а), изменение полной энергии суперячейки  $\text{BaHfO}_3$  при помещении водорода в предполагаемую точку минимальной энергии и при его фиксации в седловой точке (б).

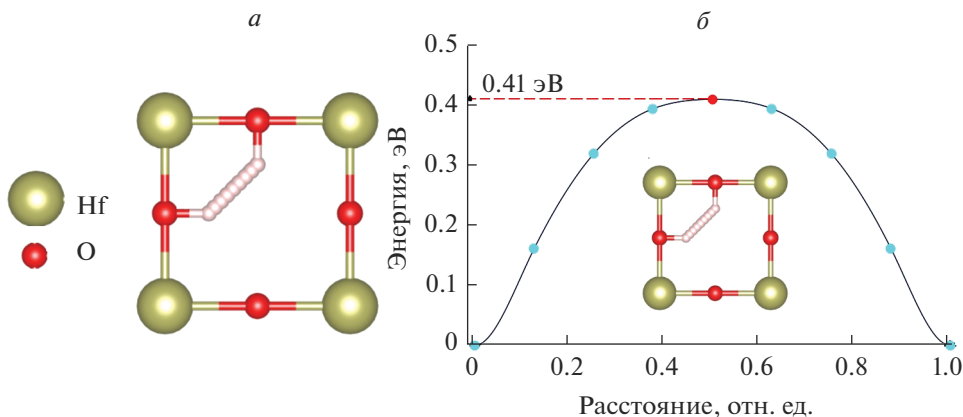
ремещении из одного устойчивого положения в другое. Для исключения перемещения протона вдоль оси переноса, он фиксировался вдоль нее. Один из вариантов поворота протона можно представить как движение протона по траектории, являющейся дугой окружности с центром в виде иона кислорода. Такая траектория имеет две стационарных точки и одну седловую точку, которая находится в середине дуги (рис. 6).

Для определения энергии активации второго этапа протонной проводимости использовали метод упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band, NEB). На вход программы Quantum Espresso задавали начальное и конечное положения протона (рис. 7а). Получившаяся в результате моделирования кривая – энергетический барьер, который преодолевает протон в процессе переноса (рис. 7б).

**Таблица 2.** Энергии активации всех этапов протонной электропроводности электролитных материалов на основе  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$

Перовскит	$\text{BaHfO}_3$	$\text{BaZrO}_3$
$E_{\text{HAE}}$ , эВ	3.43	2.69
$E_{\text{A1}}$ , эВ	0.22	0.14
$E_{\text{A2}}$ , эВ	0.41	0.23
$E_{\text{A2}'}$ , эВ	0.52	0.31
$E_{\text{A1}} + E_{\text{A2}}$ , эВ	0.63	0.37
$E_{\text{A1}} + E_{\text{A2}'}$ , эВ	0.74	0.45
$E_{\text{A}}(\text{BVS})$ , эВ	0.34	0.32

Обозначения:  $E_{\text{HAE}}$  – энергия абсорбции водорода;  $E_{\text{A1}}$  – энергия активации первого этапа проводимости (поворот);  $E_{\text{A2}}$  – энергия активации второго этапа проводимости (внутриоктаэдрическая миграция протона);  $E_{\text{A2}'}$  – энергия активации второго этапа проводимости (межоктаэдрическая миграция протона);  $E_{\text{A}}(\text{BVS})$  – энергия активации протонной проводимости, полученная методом суммы валентный усилий.



**Рис. 7.** Процесс миграции протона в гафнате бария –  $\text{BaHfO}_3$ : внутриоктаэдрический перенос протона между соседними ионами кислорода (а), энергетический барьер для процесса переноса протона между соседними ионами кислорода (б).

Рассчитанные значения энергии активации протонной проводимости для всех рассмотренных нами этапов и составов материалов приведены в табл. 2. Полученные результаты хорошо согласуются с известными из литературы значениями энергии абсорбции водорода [19] и со значениями энергии активации процесса миграции протона [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной кристаллизации азотнокислых солей получены нанопорошки составов  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ , на основе которых путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при  $1400^\circ\text{C}$ , 3 ч, получены протонпроводящие твердые электролиты. Полученные материалы на основе гафната и цирконата бария имеют кубическую кристаллическую структуру типа перовскита с размером ОКР –70–75 нм и открытую пористость – 8–10%.

В результате проведенных исследований полученных соединений с помощью компьютерного моделирования методами функционала электронной плотности и суммы валентных усилий определены пути протонной миграции водорода в материалах на основе  $\text{BaHfO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ . Определены энергетические параметры, характеризующие поведение водорода в материалах со структурой перовскита данных составов. Полученные энергетические характеристики хорошо согласуются с данными, приведенными в литературных источниках. Выявлено, что протонная проводимость осуществляется в два этапа: поворот вокруг иона кислорода и внутриоктаэдрического переноса протона между соседними ионами кислорода. Данные исследования дают возможность наиболее полно представить механизм протонной проводимости в материалах на основе гафната, цирконата бария. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данных материалов в качестве протонпроводящих твердых электролитов твердооксидных топливных элементов.

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий” (№ гос. регистрации (ЦИТ и С): АААА-А19-119022290091-8).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. В 2 т. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. 1000 с.
2. *Анимица И.Е.* Протонный транспорт в сложных оксидах: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал ун-та, 2014. 216 с.
3. *Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Демин А.К., Ярославцева Т.В., Плаксин С.В., Поротникова Н.М.* Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 10. С. 1388–1393.
4. *Пальгуев С.Ф.* Высокотемпературные протонные электролиты. Екатеринбург: РАН УрО, 1998. 82 с.
5. *Ata 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<sub>3</sub> for high proton mobility // Nature Materials. 2020. V. 19. Iss. 3. P. 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<sub>3</sub>, a cubic perovskite // The J. Chemical Physics. 2010. V. 132. Iss. 21. P. 214709.
8. *Лягаева Ю.Г.* Протонпроводящие материалы на основе BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub>: синтез, свойства и применение. дис. ... к-та хим. наук: 02.00.05 / Юлия Георгиевна Лягаева. Екатеринбург, 2016. 150 с.
9. *Medvedev D., Murashkina A., Pikalova E., Demin A., Podias A., Tsiakaras P.* BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application // Progress in Materials Science. 2014. V. 60. P. 72–129.
10. *Agmon N.* The Grotthuss mechanism // Chemical Physics Letters. 1995. V. 244. Iss. 5–6. P. 456–462.
11. *Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C.* Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics // J. European Ceramic Society. 1996. V. 16. Iss. 9. P. 945–952.
12. ГОСТ 473.4-81. “Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости”, 1981.
13. *Brown I.D.* Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model // Chemical Reviews. 2009. V. 109. P. 6858–6919.
14. *Brown I.D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Crystallographica Section B. 1985. V. 41. P. 244–247.
15. *Wolfgang Gös.* Hole Trapping and the Negative Bias Temperature Instability: doctoral dissertation. Vienna, 2011.
16. *Gomez M.A., Chunduru M., Chigweshe L., Foster L., Fensin S.J., Katharyn M. Fletcher, Fernandez L.E.* The effect of yttrium dopant on the proton conduction pathways of BaZrO<sub>3</sub>, a cubic perovskite // The J. Chemical Physics. 2010. V. 132. P. 214709.
17. *Kreuer K.D.* Proton-conducting oxides // Annual Review of Materials Research. 2003. V. 33. № 1. P. 333–359.
18. *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.
19. *Xu L., Jiang D.* Understanding hydrogen in perovskites from first principles // Computational Materials Science. 2020. V. 174. P. 109461.
20. *Pornprasertsuk R., Kosasang O., Somroop K., Jinawath S., Prinz F.B.* Proton Conductivity Studies of Y-Doped Barium Zirconate: Theoretical and Experimental Approaches // ECS Transactions. 2010. V. 25. Iss. 35. P. 367–381.