

УДК 541.135

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АКЦЕПТОРНО ДОПИРОВАННОГО Sr_2CeO_4

© 2019 г. В. П. Горелов¹, В. Б. Балакирева^{1, *}, В. А. Воротников^{1, 2}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620219 Россия²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: balakireva@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

После доработки 15.04.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Синтезированы керамические образцы $\text{Sr}_2\text{Ce}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_4$ с использованием метода Печини и исследована их электропроводность четырехзондовым методом и методом импеданса в зависимости от температуры (300–900°C), p_{O_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (40–2500 Па). На воздухе при высоких температурах этот материал является смешанным кислородно-дырочным проводником с преимущественно кислородной проводимостью, а при пониженных температурах – преимущественно протонным проводником, причем $\sigma \sim p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$.

Ключевые слова: метод импедансной спектроскопии, протонная проводимость, объемная и межзеренная проводимости

DOI: 10.1134/S0002337X19110058

ВВЕДЕНИЕ

В 1966 г. Stotz и Wagner представили все квази-химические реакции взаимодействия водяного пара и водорода с оксидами, которые приводят к появлению водородсодержащих дефектов в кристалле [1]. Однако достаточно высокая протонная проводимость в оксидах была обнаружена только спустя 15 лет при изучении перовскита $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ [2]. А так как протонная проводимость этого оксида при определенных условиях была униполярной, это породило исследовательский бум в связи с перспективами практического применения подобных электролитов в твердооксидных топливных элементах [обзоры 3–6].

Стойкость электролитов на основе SrCeO_3 в атмосферах, содержащих пары воды и, особенно, CO_2 , оказалась неудовлетворительной, и исследователи переключились на другие материалы. Однако в системе CeO_2 – SrO существует еще одно соединение – Sr_2CeO_4 , имеющее, как и SrCeO_3 , орторомбическую сингонию, но не перовскитовую структуру (пр. гр. $Pbam$, параметры решетки: $a = 6.11897(9)$ Å, $b = 10.3495(2)$ Å, $c = 3.5970(1)$ Å) [7, 8]. Соединение Sr_2CeO_4 привлекло внимание исследователей хорошими люминесцентными

характеристиками и стабильными физическими и химическими свойствами [7–10].

Принимая во внимание стабильность, а также псевдофлюоритовую структуру подобных соединений, представляло интерес исследовать электрофизические свойства акцепторно допированных материалов на основе Sr_2CeO_4 , в том числе наличие высокотемпературной протонной проводимости, и сравнить со свойствами материалов на основе эквимольного соединения SrCeO_3 . Введение акцепторной примеси в подрешетку церия ведет к образованию кислородных вакансий и, как следствие, к растворению водяного пара с их участием. По аналогии с $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ [2] исследование проведено также на допированном иттербием образце $\text{Sr}_2\text{Ce}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{4-\alpha}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление образцов. Образцы $\text{Sr}_2\text{Ce}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{4-\alpha}$ (далее $\text{Sr}_2\text{Ce}:\text{Yb}$) были изготовлены классическим методом Печини, основанным на комплексообразовании металлического катиона с лимонной кислотой с последующей полиэтерификацией хелатов с этиленгликолем. Материалами для синтеза образцов служили: SrCO_3 (“ос. ч.”), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

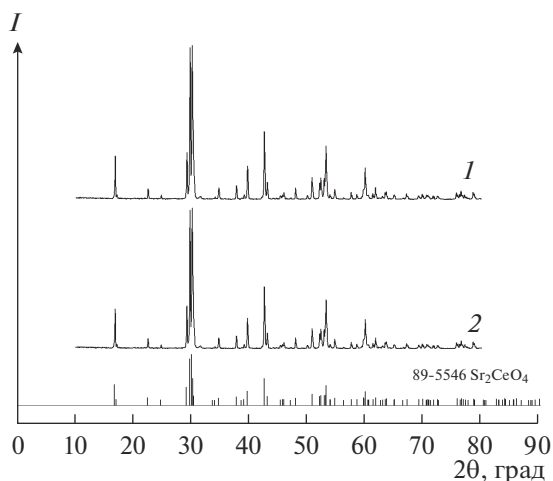


Рис. 1. Дифрактограммы керамического образца $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:5\text{Yb}$ после синтеза при 1400°C (1), после проведенных исследований (2).

· $6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%), лимонная кислота (“х. ч.”), этиленгликоль (“х. ч.”). Исходные реактивы растворяли в расчетном количестве азотной кислоты HNO_3 (1 : 1). В раствор нитратов последовательно добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль и затем раствор медленно упаривали до вязкого состояния при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$. После сжигания и последующей прокалки при 800°C был получен белый пушистый порошок с удельной поверхностью $24 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$. Образцы спекали на воздухе при 1400°C (2 ч) при скорости нагрева и охлаждения $300^\circ\text{C}/\text{ч}$.

РФА выполняли на дифрактометре Rigaku Dmax 2200 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при комнатной температуре после синтеза и после всех опытов. Анализ результатов проводили с использованием базы данных JCPDS.

Измерение электропроводности. Электропроводность измеряли в режиме охлаждения на образцах с платиновыми электродами двумя методами: автоматизированным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ и методом импедансной спектроскопии ($0.1\text{--}10^6$ Гц) с использованием импедансметра Parstat 2273 (USA) в интервале $300\text{--}800^\circ\text{C}$. Платиновые электроды наносили методом окрашивания, припекали при 1000°C (1 ч) и активировали оксидом празеодима. Измерения обоими методами проводили на одних и тех же образцах. Измерения четырехзондовым методом повторяли через 10°C с выдержкой 1 ч при каждой температуре, начиная с температуры 900°C , при которой образцы выдерживали сутки. В случае импедансной спектроскопии длительность выдержек после изменения внешних параметров

(температура, $p_{\text{H}_2\text{O}}$) составляла 1–3 сут. Значения общего сопротивления определяли из импедансных спектров по точке пересечения низкочастотной полуокружности с осью действительных сопротивлений, а по точке пересечения высокочастотной полуокружности были определены объемные сопротивления. Этот метод позволяет измерять электропроводность до более низких температур.

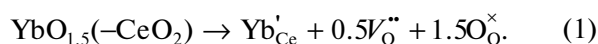
Влажность воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 610$ и 2500 Па) задавали его циркуляцией через барботеры с контролируемой температурой воды (0 и 24°C). “Сухую” атмосферу создавали циркуляцией воздуха через колонку с цеолитами (остаточное $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 40$ Па, гигрометр “Байкал-3М”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

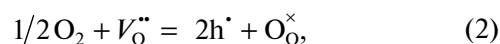
Результаты РФА. По данным РФА, синтезированные образцы $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ были однофазными и имели орторомбическую кристаллическую структуру, согласующуюся с данными базы JCPDS (ICDD) № 89-5546 для Sr_2CeO_4 (рис. 1). Геометрическая плотность (отношение массы к геометрическому объему) полученной керамики равна $5.03 \text{ г}/\text{см}^3$, что составляло 91% от теоретической. Цвет керамики белый, в отличие от практически черного цвета образцов $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ [11].

Дифрактограмма $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ не изменилась и после завершения экспериментов по измерению электропроводности в различных условиях (рис. 1), т.е. материал действительно оставался стабильным в течение всего времени эксперимента.

Дефектность структуры $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$. Введение акцепторной примеси Yb^{3+} в подрешетку Ce^{4+} исследуемого церата приводит к образованию дефектов замещения Yb'_{Ce} и кислородных вакансий V_{O}'' :



Тогда во влажной окислительной атмосфере в оксиде $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ будут протекать две классические квазихимические реакции: с кислородом газовой фазы (2) и с водяным паром (3). Эти реакции поставляют в оксид соответственно дырки h^{\cdot} и протоны $\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$, локализованные на ионах кислорода $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$:



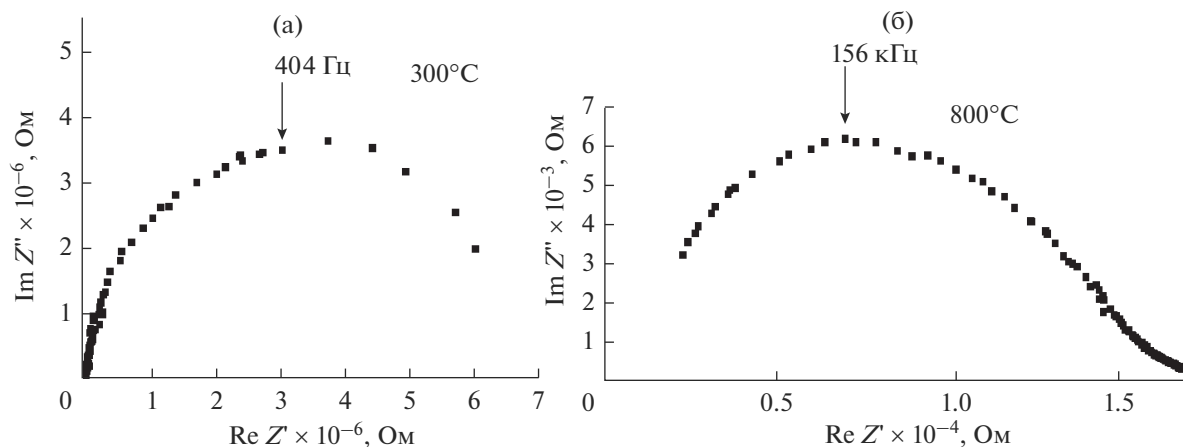


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса керамики Sr₂CeO₄:5Yb при различных температурах ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па).

В соответствии с законом действующих масс, концентрации дырок и протонов будут описываться выражениями

$$p = (K_2 [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] / [O_{\text{O}}^{\times}])^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}, \quad (4)$$

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = (K_3 [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] [O_{\text{O}}^{\times}])^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}, \quad (5)$$

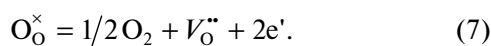
где K_2 и K_3 – константы равновесия реакций (2) и (3) соответственно.

Реакции (2) и (3) не являются независимыми, т.к. концентрации дырок, протонов и кислородных вакансий связаны условием электронейтральности

$$p + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Yb}'_{\text{Ce}}]. \quad (6)$$

Поэтому растворение водяного пара в Sr₂Ce:Yb, уменьшая концентрацию вакансий, уменьшает и концентрацию дырок.

В восстановительной атмосфере в оксиде появляются электроны и увеличивается концентрация кислородных вакансий вследствие потери оксидом кислорода:



Концентрация электронов в оксиде равна

$$n = K_7 [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4}, \quad (8)$$

где K_7 – константа равновесия реакции (7).

Условие электронейтральности в восстановительной атмосфере имеет вид

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Yb}'_{\text{Ce}}] + n. \quad (9)$$

Электропроводность Sr₂CeO₄:5Yb. Годографы вектора импеданса образца Sr₂Ce:Yb имели вид одной полуокружности (емкость $C \approx 10^{-10-11}$ Ф/см²).

Из этих годографов (рис. 2) были определены значения общего сопротивления по низкочастотной точке пересечения годографа с осью действительных сопротивлений. При температурах ниже 600°C полуокружность экстраполировалась в начало координат, т.е. общая проводимость была практически равна межзеренной. При высоких температурах (600–800°C) полуокружность отсекала некоторый отрезок от начала координат, что позволяло определить величину сопротивления объема зерен. По этим данным построены температурные зависимости межзеренной и объемной удельной электропроводностей.

Измерения общей электропроводности Sr₂Ce:Yb 4-зондовым методом в зависимости от влажности воздуха показали, что при высокой температуре (800°C) проводимость Sr₂Ce:Yb не зависит от влажности, но при низкой температуре, например 450°C (измерения импедансным методом), такая зависимость от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ наблюдается, причем $\sigma \sim p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$, в соответствии с уравнением (4) (рис. 3). Эти зависимости говорят о малой растворимости водяного пара при высокой температуре, вследствие чего в этой области влажность почти не влияет на проводимость исследуемого оксида. Однако с понижением температуры растворимость водяного пара возрастает, увеличивая долю и величину протонной проводимости согласно уравнению (3). Такое поведение характерно для протонных проводников. Поэтому температурные зависимости электропроводности Sr₂Ce:Yb, измеренные при различных влажностях воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40, 610$ и 2500 Па), в области высоких температур совпадают, а ниже 600°C наблюдается возрастание проводимости с увеличением влажности (рис. 4). Проводимость Sr₂CeYb ниже 600°C при высокой влажности ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ Па) линейна, а ее эффективная

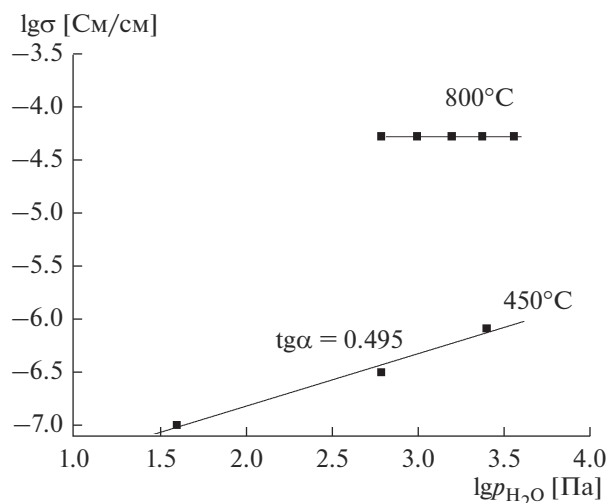


Рис. 3. Зависимости суммарной проводимости $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:5\text{Yb}$ от парциального давления паров воды при 800 и 450°C.

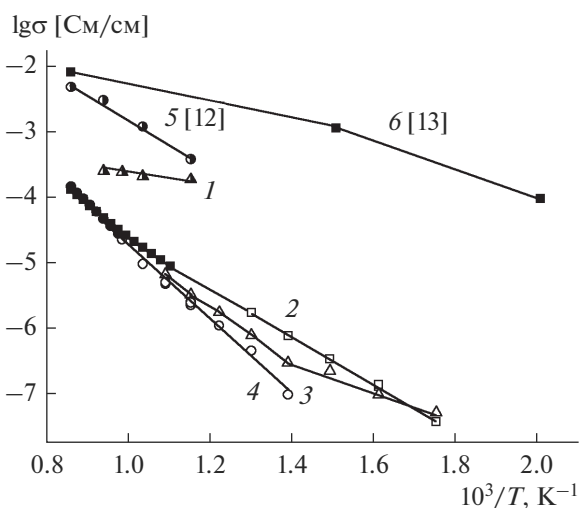


Рис. 4. Температурные зависимости общей проводимости образцов $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:5\text{Yb}$, измеренные 4-зондовым методом (темные символы) и методом электрохимического импеданса (светлые символы) при различных $p_{\text{H}_2\text{O}}$: 1 – объемная проводимость, 2 – суммарная – 2500 Па, 3 – 613, 4 – 40 Па; 5 – проводимость керамического образца $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ по данным [12], 6 – проводимость монокристалла $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ по данным [13].

энергия активации близка к 0.5 эВ (0.53 ± 0.02 эВ), как обычно и наблюдается для протонной проводимости в протонпроводящих оксидах.

Температурные зависимости электропроводности $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$, измеренные при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 610$ и 2500 Па, начинают сходиться ниже 400°C (рис. 4), что ука-

зывает на насыщение по реакции (3) кислородных вакансий образца водой. Насыщение превращает условие (6) в условие (10):

$$[\text{OH}'_{\text{O}}] \approx [\text{Yb}'_{\text{Ce}}] \quad (10)$$

и $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ становится практически протонным проводником во влажном воздухе ниже 400°C.

Электропроводность объема зерен $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$, которую удалось выделить при высоких температурах, превосходит межзеренную проводимость (рис. 4). Для сравнения отметим, что температурный наклон проводимости нашей керамики близок к наклону для керамики $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ [12], а температурный наклон для объема зерен близок к наклону для монокристалла $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ [13]. Величины объемной и межзеренной (общей) проводимостей $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ невелики по сравнению с материалами на основе SrCeO_3 , что обусловлено, вероятно, сильной анизотропией структуры $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ [7, 8].

Изучение зависимости электропроводности от парциального давления кислорода четырехзондовым методом при 800°C показало, что при понижении p_{O_2} проводимость уменьшается, указывая на наличие дырочной проводимости, и выходит на плато ионной проводимости (рис. 5). Эта высокотемпературная ионная проводимость в окислительных условиях является кислородной, если принять во внимание, что проводимость не зависит от влажности в этих условиях. Из сравнения ионной проводимости на плато и проводимости в атмосфере воздуха следует (рис. 5), что доля ионной (кислородной) проводимости $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ в атмосфере воздуха при 800°C составляет около 76%. С понижением температуры доля ионной проводимости будет повышаться, в том числе, за счет появления протонного переноса. Дырочная проводимость зависит от парциального давления кислорода как $p_{\text{O}_2}^{1/4}$, так и должно быть, если в условии электронейтральности (6) можно пренебречь концентрациями протонов и дырок по сравнению с концентрацией допанта.

При переходе в восстановительную область проводимость $\text{Sr}_2\text{Ce:Yb}$ увеличивается, и если это увеличение рассматривать как появление электронной (*n*-типа) проводимости, то вначале наблюдается зависимость от $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$, как и должно быть, если условие электронейтральности (9) переходит в условие

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Yb}'_{\text{Ce}}]. \quad (11)$$

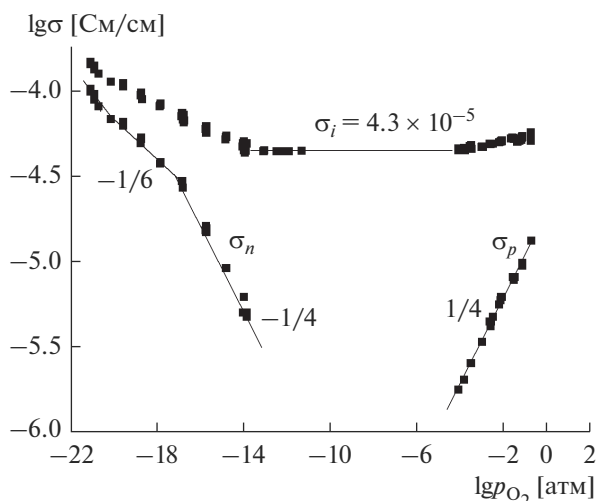


Рис. 5. Зависимости электропроводности Sr₂CeO₄:5Yb от парциального давления кислорода при 800°C при p_{H₂O} = 2500 Па (±1/4 и -1/6 – tg угла наклона).

В более восстановительных атмосферах наблюдается зависимость от $p_{O_2}^{-1/6}$, что соответствует условию электронейтральности

$$2[V_{O}^{\bullet\bullet}] = n. \quad (12)$$

Но подвижность электронов на несколько порядков выше подвижности кислородных вакансий, и при выполнении условия (12) электронная проводимость на столько же порядков будет выше ионной. Из эксперимента же следует, что электронная проводимость в области излома, т.е. в области перехода зависимости от $p_{O_2}^{-1/4}$ к $p_{O_2}^{-1/6}$, имеет тот же порядок величины, что и ионная проводимость.

Вопрос о природе появляющегося носителя в водородсодержащей атмосфере требует отдельного изучения. Отметим, что при изучении церата бария BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-α} [14] нами также наблюдалось увеличение проводимости в восстановительной области, но, как показывали измерения чисел переноса ионов методом ЭДС, проводимость оставалась ионной. На возможное наличие H⁻-переноса в титанате стронция SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-x/2} в восстановительной атмосфере может указывать смена знака ЭДС пароводяной концентрационной ячейки при переходе в восстановительную область, о чем сообщали авторы работы [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные синтез и исследование электропроводности керамических образцов Sr₂Ce_{0.95}Yb_{0.05}O_{4-α}

в температурном интервале 300–900°C и широком интервале влажностей атмосферы (p_{H₂O} = 40–2500 Па) показали, что ионная проводимость в высокотемпературной области (600–900°C) даже во влажном воздухе преимущественно кислородная, а ниже 400–500°C – преимущественно протонная с эффективной энергией активации 0.53 ± 0.02 эВ. Объемная проводимость исследованного церата, которую удалось выделить при высокой температуре, превосходит межзеренную, но обе проводимости уступают проводимостям протонных электролитов на основе SrCeO₃, что обусловлено, вероятно, сильной анизотропией структуры Sr₂Ce_{0.95}Yb_{0.05}O_{4-α}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stotz S., Wagner C. Die Löslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in Festen Oxiden // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1966. В. 70. № 8. P. 781–788.
2. Iwahara H., Esaka T., Uchida H., Maeda N. Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production // Solid State Ionics. 1981. V. 3/4. P. 359–363.
3. Malavasi L., Fisher C.A.J., Islam M.S. Oxide-ion and Proton Conducting Electrolyte Materials for Clean Energy Applications: Structural and Mechanistic Features // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 4370–4387.
4. Medvedev D.A., Lyagaeva J.G., Gorbova E.V., Demin A.K., Tsiakaras P. Advanced Materials for SOFC Application: Strategies for the Development of Highly Conductive and Stable Solid Oxide Proton Electrolytes // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 75. P. 38–79.
5. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276.
6. Norby T. Advances in Proton Ceramic Fuel Cell, Steam Electrolyzers and Dehydrogenation Reactors Based on Materials and Process Optimizations // ECS Transactions. 2017. V. 80. № 9. P. 23–32. <https://doi.org/10.1149/08009.0023ecst>
7. Danielson E., Devenney M., Giaquinta D.M., Golden J.H., Haushalter R.C., Mcfarland E.W., Poojary D.M., Reaves C.M., Weinberg W.H., Wu X.D. A Rare-Earth Phosphor Containing One-Dimensional Chains Identified Through Combinatorial Methods // Science. 1998. V. 279. P. 837–839.
8. Danielson E., Devenney M., Giaquinta D.M., Golden J.H., Haushalter R.C., Mcfarland E.W., Poojary D.M., Reaves C.M., Weinberg W.H., Wu X.D. X-ray Powder Structure of Sr₂CeO₄: A New Luminescent Material Discovered by Combinatorial Chemistry // J. Mol. Struct. 1998. V. 470. № 1. P. 229–235.
9. Murthy K.V.R., Rao B.N., Rajasekhar B.N., Kumar B.W.R., Suresh K., Rao B.S. Effect of Flux on the Formation of Sr₂CeO₄ Phosphor Doped With Er // Phys. Proc. 2012. V. 29. P. 65–69.

10. *Quanlan Xiao, Guoping Dong, Jianrong Qiu.* Synthesis and Up-conversion Luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$) Co-Doped Strontium Cerate by Pechini Method // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 6. P. 1899–1904.
11. *Горелов В.П., Зубанкова Д.С.* О некоторых свойствах протонных твердых электролитов на основе SrCeO_3 // *Электрохимия.* 1992. Т. 28. № 7. С. 944–946.
12. *Kosacki I., Tuller H.L.* Mixed Conductivity in $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ Protonic Conductors // *Solid State Ionics.* 1995. V. 80. P. 223–229.
13. *Shin S., Huang H.H., Ishigame M., Iwahara H.* Protonic Conduction in Single Crystals of SrZrO_3 and SrCeO_3 Doped with Y_2O_3 // *Solid State Ionics.* 1990. V. 40/41. P. 910–913.
14. *Арестова Н.В., Горелов В.П.* Электропроводность и ионный перенос в перовските $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ // *Электрохимия.* 1994. Т. 30. № 8. С. 988–990.
15. *Steinsvik S., Larring Y., Norby T.* Hydrogen Ion Conduction in Iron-Substituted Strontium Titanate, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) // *Solid State Ionics.* 2001. V. 143. P. 103–116.