

07

## Особенности электрических свойств композитных твердооксидных мембран на основе $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

© В.В. Сальников,<sup>1</sup> Е.Ю. Пикалова,<sup>1,2,\*</sup> А.А. Кольчугин,<sup>1,2</sup> И.В. Николаенко<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
620137 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
620137 Екатеринбург, Россия  
e-mail: e.pikalova@list.ru

(Поступило в Редакцию 14 марта 2017 г.)

Исследованы электрические свойства 2-фазных флюорит-перовскитных систем на основе титанато-феррита стронция  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ . Введение флюоритной фазы  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  в титанато-феррит стронция значительно увеличивает кислород-ионную проводимость и амбиполярную проводимость. Это дает преимущества в использовании данных композиционных материалов в электрохимических устройствах, в частности, в качестве мембран для получения синтез-газа и водорода в электрохимических конверторах и анодных материалов в твердооксидных топливных элементах.

DOI: 10.21883/JTF.2018.03.45599.2246

### Введение

Материалы со смешанной ионной и электронной проводимостью (МИЕС в международной номенклатуре) в последнее время привлекают значительное внимание благодаря потенциальной возможности их применения в электрохимических устройствах различного назначения: электрохимических реакторах для получения сверхчистых газов — водорода, кислорода и синтез-газа, сенсорах и анодах твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1–4].

Оксидная система  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  (STF), представляющая собой непрерывный ряд твердых растворов между титанатом стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ) и ферритом стронция ( $\text{SrFeO}_3$ ) в интервале  $0 \leq x \leq 1$ , рассматривается в качестве классической модельной системы МИЕС [1]. Важное преимущество STF заключается в возможности варьирования соотношения электронной и ионной составляющей проводимости путем изменения содержания допантов. Поэтому данные материалы можно использовать практически во всех вышеупомянутых электрохимических приложениях [5–7]. Увеличение содержания железа приводит к увеличению как ионной, так и электронных составляющих электропроводности ( $p$ -типа и  $n$ -типа при высоком и низком парциальном давлении кислорода соответственно) — для титаната стронция максимум ионной проводимости соответствует концентрации железа  $x = 0.5$  [5,8–10]; однако при этом устойчивость материала в  $\text{CO}_2$ -содержащей атмосфере с ростом содержания железа снижается.

Увеличение стабильности титанато-феррита стронция достигается путем создания катионного дефицита в  $A$ -подрешетке перовскита или замещения стронция лантаноидами или иттрием [3,10,11]. Известным способом

повышения химической стабильности и механической прочности материалов, а также увеличения ионной проводимости является создание композитных мембран на основе МИЕС и кислород-ионных электролитов, например электролитов на основе диоксида церия [12–14]. В композитных мембранах на основе STF использование электролитов на основе диоксида церия также перспективно, поскольку они обладают более высокой ионной проводимостью, чем традиционный YSZ-электролит, а также более устойчивы в плане взаимодействия по отношению к титанатам и ферритам щелочно-земельных элементов, чем цирконий-содержащие электролиты.

Проведенные нами ранее исследования ряда материалов  $(1-x)\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}-x\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  показали, что композиты с содержанием электролита 0.5 и 0.75 mol.% обладают улучшенными механическими свойствами по сравнению с базовыми системами, демонстрируя при этом структурную стабильность на воздухе и в восстановительной атмосфере, а также стабильность электрических свойств при длительном тестировании в условиях высоких температур и низких парциальных давлений кислорода ( $900^\circ\text{C}$ , 600 h,  $p\text{O}_2 = 10^{-18}$  atm) [15–17]. Это позволило успешно использовать данные материалы в качестве мембран для получения водорода методом электрохимической конверсии [7]. В настоящей работе композиты данного состава выбраны для детального исследования электрических свойств 4-зондовым методом и методом импедансной спектроскопии. Поскольку изучение двухфазной системы представляет собой сложную задачу, исследования были проведены в сравнении с базовыми системами  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . Если импеданс электролитов на основе диоксида церия описывается простыми эквивалентными схемами [18], то

в случае МЕС расшифровка экспериментальных данных осложняется наличием электронной проводимости в материалах [19,20]. Поэтому наряду со своими собственными данными в работе рассмотрены результаты других авторов по изучению электрических свойств STF-методом импедансной спектроскопии.

## 1. Методика эксперимента

$\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (STF) и  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SSDC) синтезировали из оксидов высокой степени чистоты методом твердофазного синтеза в две стадии: при  $1100^\circ\text{C}$ , 10 h и  $1300^\circ\text{C}$ , 10 h. После синтеза проведена аттестация материалов на предмет их однофазности. Для изготовления композитного материала полученные материалы взяты в мольном соотношении  $0.25\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}-0.75\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (0.25STF-0.75SSDC) и  $0.5\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}-0.5\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (0.5STF-0.5SSDC) совместно помолоты в планетарной мельнице (Pulverisette 6) в течение 1 h. Смесь полученных порошков прокаливали при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 10 h с последующим размалыванием в течение 2 h. Керамические пластины толщиной 1.2 mm получали методом прокатки на вальцовой машине Durston (Англия) с добавлением в порошок органического клея (каучук, растворенный в смеси бензина и ацетона (2:3)). Из пластин нарезают образцы необходимых размеров:  $1.0 \times 1.0 \text{ cm}$  для импедансных измерений и  $0.2 \times 2.5 \text{ cm}$  — для измерения проводимости 4-зондовым методом. Выжигание органической связки проводили при  $600^\circ\text{C}$  (изотермическая выдержка 3 h, скорость нагрева/охлаждения  $100^\circ\text{C/h}$ ). Окончательное спекание керамических образцов проводили при температуре 1350, 1400, 1450 и  $1550^\circ\text{C}$  в зависимости от состава; с увеличением в составе композита содержания электролита температура спекания увеличивалась.

Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) полученные керамические материалы размалывали до порошкового состояния. Фазовый состав исследовали с использованием дифрактометра D/MAX-2200 RIGAKU Co Ltd. (Япония) в интервале углов  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  в  $\text{Cu}/K\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Идентификацию фаз осуществляли с использованием картотеки JCPDS и программного пакета Peak Find v 1.03.

Относительную плотность образцов измеряли как отношение плотности, определенной методом гидростатического взвешивания к кристаллографической. Морфологию поверхности и распределение элементов в керамических образцах исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5900LV JEOL (Япония).

Измерения 4-зондовым методом на постоянном токе проводили в интервале температур  $600-900^\circ\text{C}$  (для STF —  $100-900^\circ\text{C}$ ) и парциальном давлении кислорода  $10^{-18}-0.21 \text{ atm}$  при  $900^\circ\text{C}$  с помощью автоматизированного комплекса Zirconia-318 (Россия).

Электрические свойства керамических образцов изучены методом импедансной спектроскопии в атмосфере воздуха. Измерения импеданса проводили в интервале температур  $120-600^\circ\text{C}$  посредством анализатора спектров IM-6 Zahner Elecrtik (Германия) в интервале частот  $0.1 \text{ Hz}-1 \text{ MHz}$  при амплитуде переменного напряжения  $10-50 \text{ mV}$ . Для измерений на керамические пластины наносили серебряные электроды с последующим припеканием при  $750^\circ\text{C}$ , 1 h. Анализ спектров импеданса проводили при помощи программного пакета ZView2 и Boukamp [21].

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Структурные свойства

По данным РФА STF и SSDC кристаллизуются в структуре перовскита (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) и флюорита (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Двухфазные системы 0.50STF-0.50SSDC и 0.25STF-0.75SSDC имеют характеристические рефлексы тех же самых фаз со слабым смещением. Рассчитанный по данным РФА параметр решетки для STF составляет  $a = 3.903(3) \text{ \AA}$  а для SSDC —  $a = 5.437(4) \text{ \AA}$ . Параметры решетки перовскита и флюорита, рассчитанные по дифрактограммам композитных материалов 0.50STF-0.50SSDC —  $3.899(3)$  и  $5.429(4) \text{ \AA}$  и 0.25STF-0.75SSDC —  $3.905(3)$  и  $5.439(4) \text{ \AA}$  соответственно.

На рис. 1 показаны микроструктура поверхности композитов и распределение элементов, полученное методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Можно видеть две разновидности зерен, относящихся к различным фазам. Элементный анализ (табл. 1) показывает присутствие Ce, Sm и Sr в светлых зернах (фаза флюорита) и Sr, Ti, Fe в темных зернах (фаза перовскита), кроме того, в перовскитной фазе присутствуют элементы фазы флюорита, что свидетельствует о их частичном растворении в структуре STF. В композите 0.50STF-0.50SSDC содержание STF фазы составляет 59.7 vol.%, в данном композите образуется практически непрерывная протяженная структура электрон-проводящей фазы STF. В композите 0.25STF-0.75SSDC содержание STF находится на уровне порога перколяции (33.1 vol.%), таким образом, фазой, определяющей электрические свойства данного материала, вероятнее всего, будет SSDC [22,23]. Относительная плотность керамических образцов на основе базовых систем, так и композитных материалов составляет 93–94% от теоретической. Однако, как отмечалось в экспериментальной части, спекаемость керамики при добавлении в материал флюоритной фазы заметно снижается, что создает необходимость повышать температуру спекания керамической мембраны.

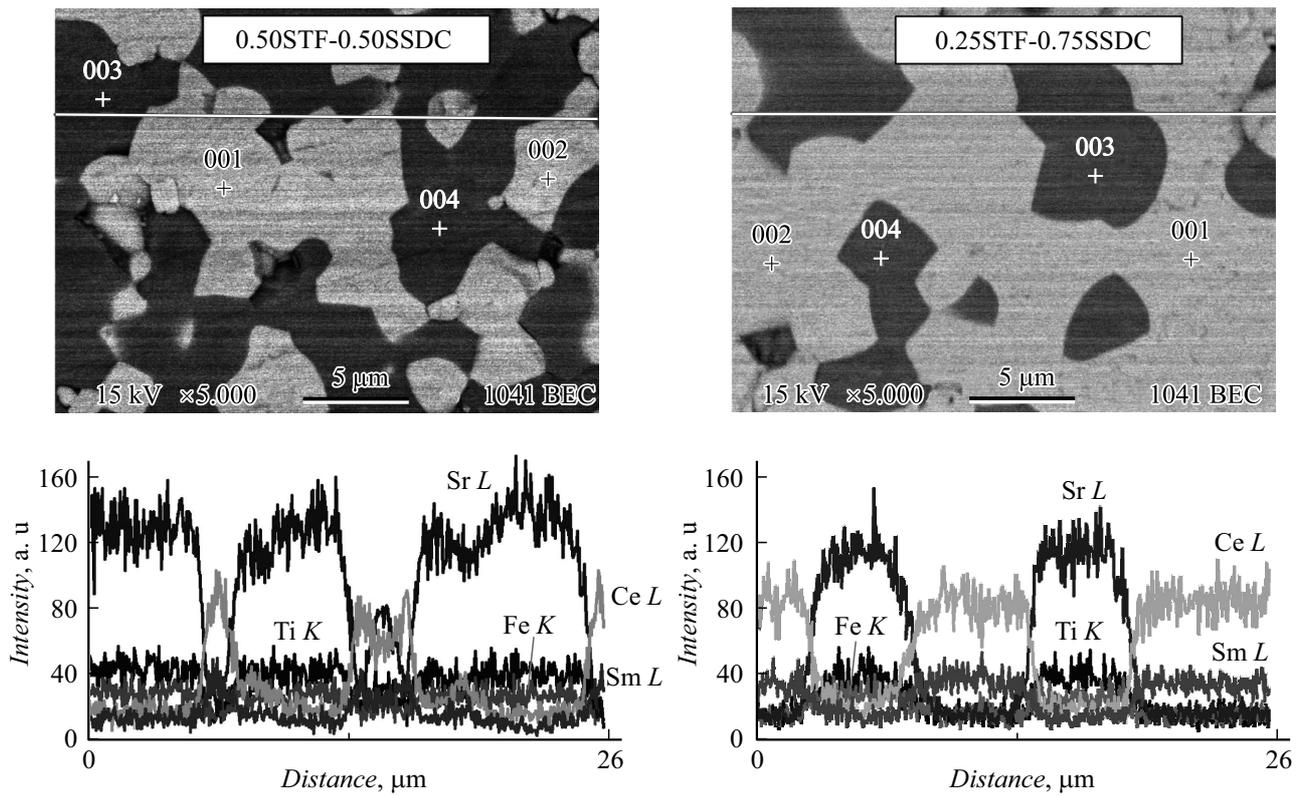


Рис. 1. Микроструктура композитов 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC (шлиф).

Таблица 1. Элементный состав композитов 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC

0.50STF–0.50SSDC					0.25STF–0.75SSDC				
001–002					001–002				
Элемент	(keV)	wt.%	Ошибка, %	at.%	Элемент	(keV)	wt.%	Ошибка, %	at.%
Sr L*	1.806	1.53	0.29	2.45	Sr L*	1.806	1.03	0.31	1.65
Ce L*	4.837	80.37	0.57	80.63	Ce L*	4.837	81.99	0.61	82.43
Sm L*	5.632	18.1	0.79	16.93	Sm L*	5.632	16.99	0.85	15.92
Общее		100		100	Общее		100		100
003-004					003-004				
Элемент	(keV)	wt.%	Ошибка, %	at.%	Элемент	(keV)	wt.%	Ошибка, %	at.%
Ti*	4.508	17.73	0.25	26.53	Ti*	4.508	17.63	0.24	26.91
Fe*	6.398	23.53	0.55	30.2	Fe*	6.398	22.88	0.53	29.95
Sr*	1.806	43.91	0.28	35.93	Sr*	1.806	39.78	0.28	33.19
Ce*	4.837	7.61	0.79	3.89	Ce*	4.837	10.44	0.76	5.44
Sm*	5.632	7.22	1.16	3.44	Sm*	5.632	9.27	1.11	4.51
Общее		100		100	Общее		100		100

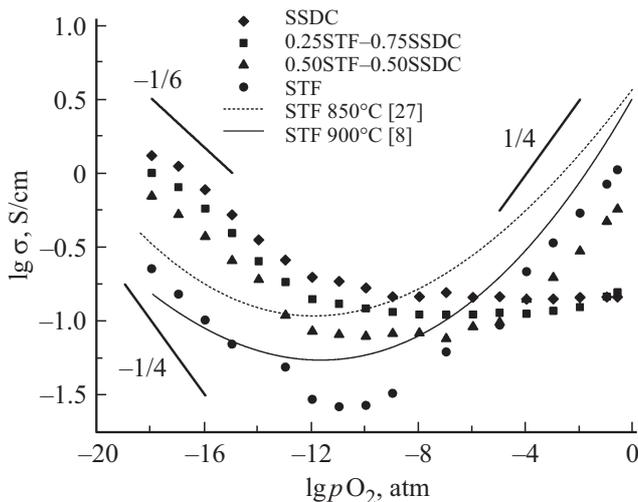
## 2.2. Зависимость общей проводимости от парциального давления кислорода

Транспортные свойства замещенных титанатов щелочно-земельных элементов исследовались различными методами, в том числе путем измерения электропроводности в зависимости от температуры, активности кислорода в газовой фазе,  $M/Ti$  соотношения, содержания допанта [8,10,24–27]. Для эффективной работы мембра-

ны необходимы высокие значения как электронной, так и ионной проводимости, которые определяют величину амбиполярной проводимости [9]:

$$\sigma_{amb} = (\sigma_i \cdot \sigma_{(n,p)}) / (\sigma_i + \sigma_{(n,p)}). \quad (1)$$

Согласно сравнительному анализу экспериментальных данных различных авторов, который был проведен в [26], максимум ионной проводимости для замещенных железом титанатов  $MTi_{1-x}Fe_xO_{3-\sigma}$  ( $M = Ca, Sr,$



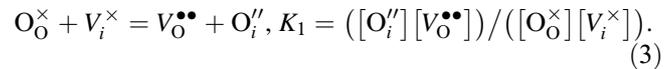
**Рис. 2.** Зависимость общей проводимости STF, SSDC и композитов на их основе 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC при 900°C от парциального давления кислорода (4-зондовый метод). Данные работ [8,27] приведены в виде сплошных линий.

Ва) зависит от природы щелочно-земельного элемента; для титаната стронция максимум ионной проводимости соответствует концентрации железа  $x = 0.5$  [5,8,26,27].

Рассмотрим факторы, влияющие на соотношение парциальных (электронной и кислород-ионной) проводимостей в титанате. Существуют различные представления о дефектной химии STF, согласно одним из которых Fe может рассматриваться в STF как акцепторная примесь вне зависимости от его концентрации (например, [8]) и другая, согласно которой при высоких концентрациях Fe в STF выступает в качестве „полноправной компоненты“, определяющей структуру энергетических зон в данном соединении наряду с Sr, Ti и O [27,28]. Из-за высокой концентрации железа в STF ( $x = 0.5$ ) в настоящей работе рассмотрим STF ( $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ) как твердый раствор между  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{SrFeO}_{2.5}$ , базовое состояние которого описывается как  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_{3-x/2}$ . Дефицит или избыток по кислороду относительно данного состояния сопровождается образованием кислородных вакансий и междоузельного кислорода, причем в последнем случае ионы кислорода занимают структурные вакансии в базовом веществе [10]. Концентрация „кислородных мест“, согласно базовой формуле, равна  $(3 - x/2) \cdot [\text{STF}]$ , количество „междоузельных мест“ —  $x/2 \cdot [\text{STF}]$ , где  $[\text{STF}]$  — объемная концентрация STF формульных единиц ( $\sim 1.685 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Кислородную сверх-стехиометрию  $\delta$  относительно базового состояния в формульной единице  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_{3-x/2}$  в обозначениях Крегера–Винка можно записать как

$$\delta = ([\text{O}_i''] - [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]) / [\text{STF}]. \quad (2)$$

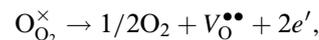
Анионная разупорядоченность по Френкелю описывается следующим равновесным уравнением:



Возможные процессы образования равновесных точечных дефектов в окислительно-восстановительных процессах описываются следующими уравнениями:



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



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

где  $p$ ,  $n$  — концентрации электронных дефектов — дырок и электронов соответственно. В области с высоким парциальным давлением кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ) доминирует процесс (4), и концентрация дырок в титанате стронция зависит от  $p_{\text{O}_2}$  следующим образом:

$$p \propto K_2^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}. \quad (6)$$

Так как дырочная проводимость прямо пропорциональна концентрации дырок, то можно записать

$$\sigma_p \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}. \quad (7)$$

В области с низким  $p_{\text{O}_2}$  вакансии кислорода находятся в равновесии с электронными носителями и кислородом в газовой фазе согласно уравнению (5) и, следовательно,

$$n \propto K_3^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4}. \quad (8)$$

Зависимость электронной проводимости от парциального давления кислорода при низких  $p_{\text{O}_2}$  можно представить в виде

$$\sigma_n \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4}. \quad (9)$$

Общая проводимость материалов со смешанной проводимостью, каковым является базовый STF, в зависимости от  $p_{\text{O}_2}$  может быть записана в виде эмпирического уравнения [24]

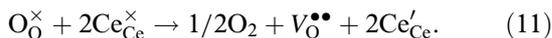
$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_i + \sigma_{no} \cdot (p_{\text{O}_2})^{-1.4} + \sigma_{po} \cdot (p_{\text{O}_2})^{1.4}, \quad (10)$$

где  $\sigma_{\text{tot}}$  — общая проводимость,  $\sigma_i$  — кислород-ионная проводимость,  $\sigma_{no}$  и  $\sigma_{po}$  — электронная и дырочная проводимости при  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  соответственно.

В настоящем исследовании зависимости общей проводимости композитного материала и базовых составов STF и SSDC от парциального давления кислорода  $p_{\text{O}_2}$  были получены 4-зондовым методом на постоянном токе (рис. 2). Согласно экспериментальным данным, в области низких  $p_{\text{O}_2}$  ( $10^{-18}$ – $10^{-14}$ ) STF проявляет электронную проводимость  $n$ -типа, а в области высоких  $p_{\text{O}_2}$  ( $\sim 10^{-10}$ – $10^{-1}$ ) — электронную проводимость  $p$ -типа, угол наклона зависимости которых от

парциального давления кислорода близок к  $-1/6$  и  $+1/4$ , а значения парциальной электронной проводимости при  $pO_2 = 10^{-18}$  atm и на воздухе составляют 0.227 и 1.009 S/cm соответственно. Существует „плато“ в области промежуточных  $pO_2$ , где STF является преимущественно кислород-ионным проводником. Несмотря на высокую степень замещения, область ионной проводимости для STF довольно узкая; величина ионной проводимости при  $900^\circ C$  составляет 0.027 s/cm. Это обусловлено тем, что железо в замещенном титанате может находиться как в трехвалентном состоянии, так и четырехвалентном, что приводит к снижению общего количества ионных носителей заряда [5]. Зависимости общей проводимости от парциального давления для STF, полученные в настоящей работе, согласуются с результатами, представленными для аналогичных составов в [8,27] (приведены на рис. 2). Авторы этих исследований продемонстрировали, что при понижении температуры нижняя граница „плато“ сдвигается в область более низких  $pO_2$ , и уровень ионной проводимости существенно снижается. Энергия активации ионной проводимости, рассчитанная в [27] для  $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ , составляет 0.66 eV.

Ионная проводимость флюоритной компоненты зависит от количества акцепторного допанта (в данной работе  $Sm_2O_3$  и  $SrO$ ). При образовании заряженных дефектов  $Sm'_{Ce}$  формируются вакансии кислорода для сохранения условия электронейтральности:  $[Sm'_{Ce}] = 1/2[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ . Допирование стронцием также приводит к образованию кислородных вакансий:  $[Sr''_{Ce}] = [V_{O^{\bullet\bullet}}]$ , при этом количество вакансий кислорода на катион  $Sr^{2+}$  в 2 раза выше, чем для  $Sm^{3+}$ . Это позволяет добиться высоких значений ионной проводимости для SSDC по сравнению с  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ . Величина ионной проводимости SSDC при  $900^\circ C$  составляет 0.157 S/cm. Введение в STF флюоритной фазы увеличивает кислород-ионную проводимость и для композитов 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC при  $900^\circ C$  она составляет 0.083 и 0.112 S/cm соответственно. В области высоких парциальных давлений кислорода доля дырочной проводимости в твердом электролите на основе диоксида церия незначительна [29], в то же время в области низких  $pO_2$  SSDC становится смешанным проводником с высокой долей электронной проводимости  $n$ -типа (рис. 2) за счет восстановления  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$ , согласно реакции



При  $900^\circ C$  значение  $\sigma_n$  для SSDC составляет 0.16 S/cm при  $pO_2 = 10^{-18}$  atm.

Для 0.50STF–0.50SSDC наблюдается симбатный STF ход зависимости общей проводимости от  $pO_2$ , что обусловлено высоким объемным содержанием STF (более 59 vol.%). Значение дырочной проводимости на воздухе и электронной проводимости при  $pO_2 = 10^{-18}$  atm достигает 0.49 и 0.62 S/cm соответственно. Для материала 0.25STF–0.75SSDC, для которого содержание STF ниже

порога перколяции, доля электронной проводимости на воздухе незначительна. Однако при  $pO_2 = 10^{-18}$  atm уровень электронной проводимости композита за счет вклада обоих его компонентов достигает 1.009 S/cm, что выше значений для базовых составов. Вследствие этого рассчитанное значение  $\sigma_{amb}$  при  $900^\circ C$  и  $10^{-18}$  atm для композитного материала 0.25STF–0.75SSDC равно 0.099 S/cm, что практически в 4 раза превышает таковое для базового STF (0.024 S/cm). С учетом того, что композит проявляет повышенную устойчивость в восстановительной атмосфере [7], этот материал можно считать перспективным для применения в электрохимических устройствах, работающих в интервале  $pO_2 \sim 10^{-16} - 10^{-20}$  atm. Композитный материал 0.50STF–0.50SSDC, для которого значения амбиполярной проводимости в окислительной и восстановительной атмосфере составляют 0.041 и 0.073 соответственно, может использоваться для мембран в широком интервале парциальных давлений кислорода.

### 2.3. Проводимость в воздушной атмосфере

Продуктивным подходом к изучению электрических свойств поликристаллических веществ является метод электрохимического импеданса, который позволяет разделить, по крайней мере в первом приближении, вклады объема ( $g$ ) и границ зерен ( $gb$ ). Известным методом моделирования годографа импеданса являются эквивалентные цепи. Для описания годографа поликристаллического, униполярного ионного проводника (в нашем случае — SSDC) с блокирующими границами, состоящего, как правило, из двух перекрывающихся полуокружностей, соответствующих релаксационным процессам зерен (высокие частоты) и границ зерен (низкие частоты), применяется эквивалентная схема  $(R_g C_g)(R_{gb} C_{gb})$ , предложенная Бауэрли [30], а также развитая позднее блочная модель [31]. Случай с поликристаллическим смешанным проводником более сложен. При полностью блокирующих границах, что может быть обусловлено как разделением заряда, так и выделением низкопроводящих фаз на границах зерен, может быть использована блочная модель, при этом в случае полностью обратимых электродов суммарное сопротивление ионному и электронному току вдоль границ зерен описывается импедансом [32]:

$$Z_j^{gb} = R_j^{gb} / (1 + i\omega R_j^{gb}), \quad (12)$$

где индекс  $j$  относится к ионам ( $i$ ) или электронам ( $el$ ). В случае полублокирующих границ, когда  $R_i^{gb}/R_i^g \approx 0.1R_{el}^{gb}/R_{el}^g$ , к двум полуокружностям, характерным для импедансного спектра униполярного ионного проводника [30] (с той разницей, что единичные сопротивления заменяются параллельной комбинацией сопротивлений ионному и электронному току), добавляется дополнительная полуокружность, характерная для

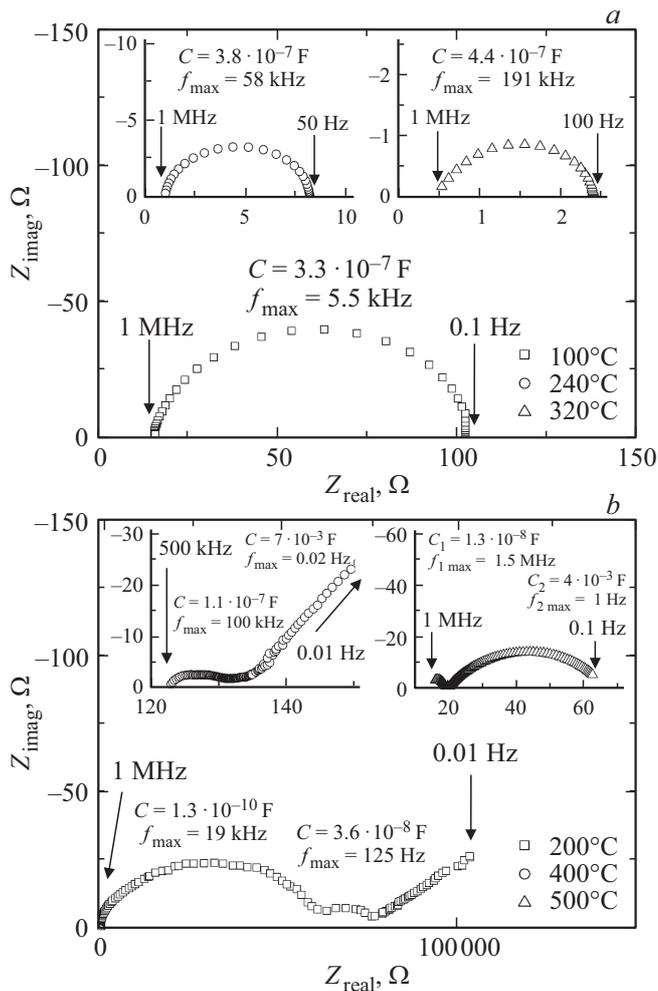


Рис. 3. Спектры импеданса STF (a) и SSDC (b) в воздушной атмосфере.

смешанного проводника [32]. Данный элемент появляется вне зависимости от того, что электроды являются обратимыми для обоих носителей заряда, и соответствует химической релаксации в зернах, обусловленной полублокирующим характером границ зерен. Автор работы утверждает, что подобный годограф импеданса наблюдался им и соавторами для бикристаллов SrTiO<sub>3</sub>, допированного железом, однако данная работа не была опубликована. В большинстве же опубликованных работ спектры Sr(Ca)TiO<sub>3</sub> с различными допантами описывают блочной моделью. Детальный анализ объемной и зернограничной проводимости Sr(Ca)TiO<sub>3</sub>, допированного Ni, Fe и Al был проведен в [19,20,33–36]. Повышенное по сравнению с объемом сопротивление границ зерен наблюдалось для титанатов с различным акцепторным допированием при небольшом содержании допанта и, по мнению авторов, обусловлено образованием запорного слоя (барьера Шоттки), обедненного по носителям заряда. Вследствие этого зависимость проводимости приобретает W- или V-вид (что определяется природой допанта) с минимумом на границах зерен. Кроме того,

повышенное сопротивление границ зерен STF может быть обусловлено сегрегацией низкопроводящих фаз в данной области. В среднем интервале концентраций Fe в Sr(Ca)TiO<sub>3</sub> на годографах наблюдается единичная полуокружность, выходящая из начала координат с характеристической емкостью порядка 10<sup>-12</sup> F, которую относят, как правило, к объемному вкладу [20,36] и дополнительный вклад с характеристической емкостью порядка 10<sup>-6</sup> F, относящийся к электродному процессу. В ряде работ было установлено, что объемная проводимость титанатов увеличивается с увеличением содержания Fe, в то время как зернограничная проводимость практически не зависит от его содержания и определяется в основном микроструктурой керамического образца [19,20,36].

Спектры импеданса базового состава STF были получены нами в интервале температур до 320°C; при более высоких температурах происходит вырождение спектров из-за замыкания в системе вследствие заметной величины электронной проводимости в титанате на воздухе. Полученные годографы импеданса представляют собой единичную полуокружность, смещенную вдоль действительной оси относительно начала координат (рис. 3, a). Оценка значения характеристической емкости процесса в программе ZView2 показала, что во всем температурном интервале ее значение составляет ~ 10<sup>-7</sup> F, что может соответствовать как процессам на границах зерен, так и процессам на межфазной границе электрод–электролит [36]. На высокотемпературных годографах SSDC (350–500°C) полностью прорисовывается низкочастотный электродный процесс с характеристической емкостью ~ 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> F и часть среднечастотной полуокружности с характеристической емкостью ~ 10<sup>-8</sup>–10<sup>-7</sup> F, соответствующей процессам на границах зерен (рис. 3, b). При низких температурах (200–350°C) в рассматриваемом интервале частот на годографах присутствует две полуокружности, соответствующих объемному вкладу в высокочастотной области

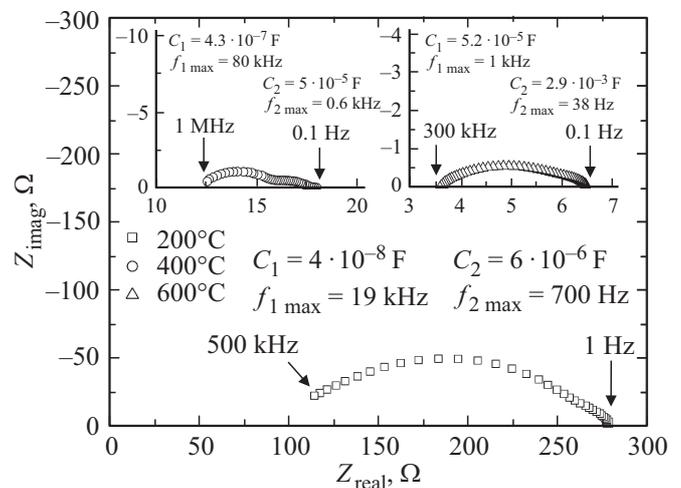


Рис. 4. Спектры импеданса 0.25STF–0.75SSDC в воздушной атмосфере.

**Таблица 2.** Энергия активации температурных зависимостей проводимости объема зерен, границ зерен и общей проводимости для STF, SSDC и композитных мембран 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC

Материал	Импедансная спектроскопия [50–500°C]			4-зондовый метод [600–900°C]	
	Параметр	$E_a, eV$	$\Delta E_a, eV$	$E_a, eV$	$\Delta E_a, eV$
SSDC	$g$	0.865	0.008	0.67	0.01
	$gb$ [200–350°C]	1.029	0.010		
	$gb$ [350–500°C]	0.598	0.021		
	tot	0.867	0.008		
0.25STF-0.75SSDC	$g$	0.296	0.004	0.26	0.02
	$gb$ [120–275°C]	0.360	0.005		
	$gb$ [275–500°C]	0.686	0.013		
	tot	0.381	0.006		
0.50STF–0.50SSDC	$g$	0.271	0.002	0.03	0.01
STF	$g$	0.309	0.004	0.24	0.01
	$dc$	0.296	0.002		
STF 40% Fe $g$ [20]		0.335	0.15		
STF 15% Fe $g$ [20]		0.490	0.018		

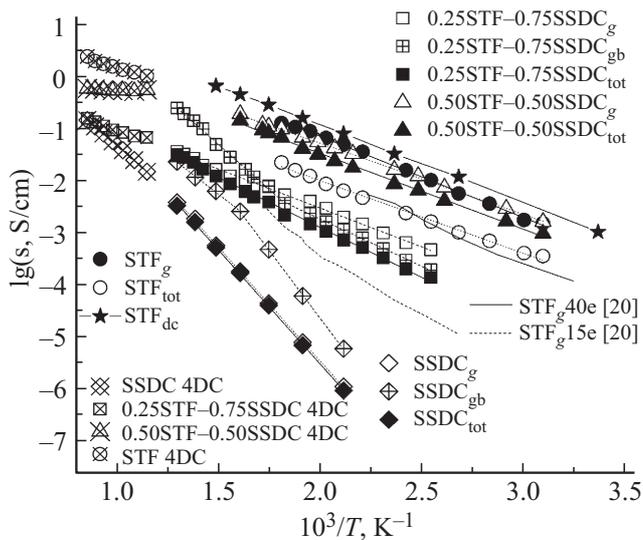
Примечание:  $g$  — объем зерен,  $gb$  — границы зерен, tot — общая проводимость.

(с началом в „0<sup>с</sup>“) и вкладу границ зерен в среднечастотной области, что также соответствует блочной модели, а также часть низкочастотного электродного вклада. Спектр импеданса SSDC описывается в рамках блочной модели [31], которую мы ранее успешно применяли для описания спектров импеданса, полученных для SDC, содopированного Ca [37].

Вид годографов импеданса для композиционной мембраны 0.50STF–0.50SSDC близок к таковым для STF. Спектры при низких температурах представляют единичную полуокружность с характеристической емкостью  $\sim 10^{-7}–10^{-6}$  F, смещенную относительно начала координат, которая с ростом температуры сплющивается. Уже при 350°C спектр не измеряется из-за замыкания по электронной проводимости. Спектры импеданса композиционной мембраны 0.25STF–0.75SSDC (рис. 4) представляют собой две деформированные перекрывающиеся полуокружности, одна из которых с характеристической емкостью порядка  $\sim 10^{-8}–10^{-7}$  F соответствует релаксационным процессам на границах зерен и с емкостью  $\sim 10^{-6}–10^{-3}$  F — электродному процессу.

На рис. 5 приведены температурные зависимости STF и SSDC и композитных мембран, полученные методом импедансной спектроскопии. Поскольку интерпретация данных для STF затруднена, мы привели две зависимости электропроводности, рассчитанные в предположении, что годограф импеданса соответствует процессу на границах зерен ( $STF_{tot}$ , пустые сим-

волы) и электродному процессу ( $STF_g$ , заполненные символы). Последняя предполагает, что проводимость STF определяется проводимостью объема зерен, как это имеет место для титанатов с содержанием Fe в среднем интервале концентраций [20,36], однако из-за узкого диапазона измеряемых частот (до 1 MGz) мы не наблюдаем собственно высокочастотный вклад, отвечающий за объем зерен, и наблюдаем только электродный процесс. Для сравнения мы привели данные работы [20] для титанато-феррита с содержанием Fe 15 и 40% и данные по общей проводимости STF на воздухе, полученные нами 4-зондовым методом на постоянном токе. Если принять во внимание тенденцию к росту объемной проводимости и уменьшения ее энергии активации с ростом содержания Fe (табл. 2), то, вероятнее всего, именно зависимость  $STF_g$  соответствует общей проводимости электролита, которая определяется его объемной проводимостью. Аналогичная зависимость была рассчитана для композита 0.50STF–0.50SSDC в предположении, что фаза STF определяет его свойства благодаря ее высокому содержанию. Для SSDC и композита с высоким содержанием электролита, проводимость которых на воздухе преимущественно ионная, удалось разделить все составляющие проводимости (общую, объемную и зернограничную). SSDC при низких температурах характеризуется высокой проводимостью границ зерен, что было нами отмечено и для SDC, содopированного Ca [37]. Тем не менее энергия актива-



**Рис. 5.** Температурные зависимости проводимости объема зерен, границ зерен и общей проводимости для STF, SSDC и композитных мембран 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC, полученные методом импедансной спектроскопии, четырехзондовым методом (4DC). Данные работы [20] приведены в виде сплошных линий.

ции общей и парциальных проводимостей электролита ( $\sim 0.6$ – $1.0$  eV) намного превышает таковую STF и мембраны 0.50STF–0.50SSDC ( $\sim 0.3$  eV). Интересно отметить, что энергия активации проводимости границ зерен 0.25STF–0.75SSDC близка к таковой для электролита ( $\sim 0.6$  eV) только в среднетемпературном интервале ( $275$ – $500^\circ\text{C}$ ), в то время как поведение границ зерен при более низкой температуре, а также энергия активации общей проводимости композита определяется STF-фазой, несмотря на ее низкое содержание. В целом энергия активации общей проводимости 0.25STF–0.75SSDC в интервале температур  $50$ – $500^\circ\text{C}$  близка к таковой для STF, данная тенденция сохраняется и в интервале температур  $600$ – $900^\circ\text{C}$  (рис. 5), где измерения были сделаны 4-зондовым методом на постоянном токе. Энергия активации проводимости 0.50STF–0.50SSDC как в интервале температур  $50$ – $500^\circ\text{C}$ , так и  $600$ – $900^\circ\text{C}$  меньше, чем у базового состава STF. На наш взгляд, наиболее вероятной причиной наблюдаемого уменьшения энергии активации могут быть микроструктурные особенности композита и влияние границ зерен разнородных фаз, в том числе перераспределение компонентов между фазами, что может уменьшать сопротивление границ зерен ионно-электронному переносу. При этом общая проводимость композитов 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC, как и следовало ожидать, принимает промежуточные значения между SSDC и STF, соответственно уменьшаясь с увеличением содержания электролита.

### 3. Выводы

Методами РФА и СЭМ исследована структурная стабильность 2-фазных флюорит-перовскитных систем 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC, обнаружено незначительное перераспределение элементов между компонентами после спекания керамических образцов при температурах  $1400$ – $1450^\circ\text{C}$ .

Показано, что введение флюоритной фазы в титанатоферрит стронция значительно увеличивает кислород ионную проводимость. Для 0.50STF–0.50SSDC наблюдается симбатный STF-ход зависимости общей проводимости от  $p\text{O}_2$ , что обусловлено высоким объемным содержанием STF-фазы (более 59 vol.%). Значение дырочной проводимости на воздухе и электронной проводимости при  $p\text{O}_2 = 10^{-18}$  atm достигает 0.49 и 0.62 S/cm соответственно. Для материала 0.25STF–0.75SSDC, для которого содержание STF ниже порога перколяции, доля электронной проводимости на воздухе незначительна. Однако при  $p\text{O}_2 = 10^{-18}$  atm уровень электронной проводимости композита за счет вклада обоих его компонентов достигает 1.009 S/cm, что выше значений для базовых составов.

Анализ спектров импеданса, полученных на воздухе, показал, что проводимость STF определяется проводимостью объема зерен, как и для титанатов с содержанием Fe в среднем интервале концентраций. Общая проводимость композитов 0.50STF–0.50SSDC и 0.25STF–0.75SSDC на воздухе принимает промежуточные значения между SSDC и STF, соответственно уменьшаясь с увеличением содержания электролита. Энергия активации проводимости границ зерен 0.25STF–0.75SSDC близка к таковой для электролита ( $\sim 0.6$  eV) только в среднетемпературном интервале ( $275$ – $500^\circ\text{C}$ ), в то время как поведение границ зерен при более низкой температуре, а также энергия активации общей проводимости композита определяется STF-фазой, несмотря на ее низкое содержание.

Значение амбиполярной проводимости композитного материала 0.25STF–0.75SSDC при  $p\text{O}_2 \sim 10^{-18}$  atm составляет 0.099 S/cm, что практически в 4 раза превышает таковое для базового STF (0.024 S/cm). С учетом того, что композит проявляет повышенную устойчивость в восстановительной атмосфере, этот материал можно считать перспективным для применения в электрохимических устройствах, работающих в интервале  $p\text{O}_2 \sim 10^{-16}$ – $10^{-20}$  atm (электрохимические конверторы для получения синтез-газа и водорода, топливные элементы). Композитный материал 0.50STF–0.50SSDC, для которого значения амбиполярной проводимости в окислительной и восстановительной атмосфере составляют 0.041 и 0.073 соответственно, может использоваться для мембран и изготовления электродов ТОТЭ в широком интервале парциальных давлений кислорода.

Авторы благодарны С.В. Плаксину (ИВТЭ УроРАН) за проведение рентгено-фазового анализа. Работа (ча-

стично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН, исследования поддержаны Актом 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.А03.21.0006.

## Список литературы

- [1] Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Dinitz da Costa J.C. // J. Membr. Sci. 2008. Vol. 320. P. 13.
- [2] Geffroy P.-M., Fouletier J., Richet N., Chartier T. // Chem. Engineer. Sci. 2013. Vol. 87. P. 408.
- [3] Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar Sh., Balani K. // Prog. Mater. Sci. 2015. Vol. 72. P. 141.
- [4] Bouwmeester H.J.M. // Catal. Today. 2003. Vol. 82. P. 141.
- [5] Schulze-Küppers F., ten Donkelaar S.F.P., Baumann S., Prigorodov P., Sohn Y.J., Bouwmeester H.J.M., Meulenberg W.A., Guillon O. // Separ. Purif. Technol. 2015. Vol. 147. P. 414.
- [6] Meuffels P. // J. European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. P. 285.
- [7] Murashkina A., Pikalova E., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // Internat. J. of Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 12472.
- [8] Steinsvik S., Bugge R., Gjønnnes J., Taftø J., Norby T. // J. Phys. Chem. Solids 1997. Vol. 58. P. 969.
- [9] Мурашкина А.А., Пикалова Е.Ю., Демин А.К. Электрохимия. 2009. № 45 (5). P. 542.
- [10] Perry N.H., Pergolesi D., Bishop S.R., Tuller H.L. // Sol. Stat. Ionics. 2015. Vol. 273. P. 18.
- [11] Fagg D.P., Kharton V.V., Frade J.R., Ferreira A.A.L. // Sol. Stat. Ionics. 2003. Vol. 156. P. 45.
- [12] Luo H.X., Jiang H.Q., Klande T., Cao Z.W., Liang F.Y., Wang H.H., Caro J.R. // Chem. Mater. 2012. Vol. 24. P. 2148.
- [13] Cheng H., Zhang N., Xiong X., Lu X., Zhao H., Li S., Zhou Zh. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. Vol. 3. P. 1982.
- [14] Wang Z., Sun W., Zhu Zh., Liu T., Liu W. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5. P. 11038.
- [15] Мурашкина А.А., Сергеева В.С., Медведев Д.А., Демин А.К. // Перспективные материалы. 2012. Т. 4. С. 29.
- [16] Пикалова Е.Ю., Мурашкина А.А., Медведев Д.И., Демин А.К. // Твердооксидный композитный материал для мембран электрохимических устройств. Патент РФ № 2510385 от 27.03.2014.
- [17] Pikalova E., Murashkina A., Medvedev D., Pikalov P., Plaksin S. // Sol. Stat. Ionic. 2014. Vol. 262. P. 640.
- [18] Сальников В.В., Пикалова Е.Ю. // ФГТ. 2015. Т. 57. С. 1895.
- [19] Jurado J.R., Colomer M.T., Frade J.R. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. P. 2715.
- [20] Jurado J.R., Colomer M.T., Frade J.R. // Sol. Stat. Ionic. 2001. Vol. 143. P. 251.
- [21] Voukamp B. // Sol. Stat. Ionic. 1986. Vol. 20. P. 31.
- [22] Снарский А.А., Безсуднов И.В., Севрюков В.А. Процессы переноса в макроскопических неупорядоченных средах: От теории среднего поля до перколяции. М.: Изд-во: ЛКИ, 2007. 304 с.
- [23] McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham R.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73. N 8. P. 2187.
- [24] Shi T., Chen Y., Guo X. // Progr. Mat. Sci. 2016. Vol. 80. P. 77.
- [25] Merkle R., Maier J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. Vol. 5. P. 2297.
- [26] Дуношукина Л.А. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 8. С. 894.
- [27] Perry N.H., Pergolesi D., Bishop S.R., Tuller H.L. // Sol. Stat. Ionic. 2015. Vol. 273. P. 18.
- [28] Rothschild A., Menesklou W., Tuller H.L., Ivers-Tiffée E. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 3651.
- [29] Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. // Sol. Stat. Ionic. 2000. Vol. 129. P. 63.
- [30] Bauerle J.E. // J. Phys. Chem. Sol. 1969. Vol. 30. P. 2657.
- [31] Kleinlogel C.M., Gauckler L.J. // J. Electroceramics. 2000. Vol. 129. P. 231.
- [32] Jamnik J. // Sol. Stat. Ionic. 2003. Vol. 157. P. 19.
- [33] Waser R. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1934.
- [34] Waser R. // Sol. Stat. Ionic. 1995. Vol. 75. P. 89.
- [35] Muccillo R., Carmo J.R. // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 1204.
- [36] Chinarro E., Jurado J.R., Figueiredo R.M., Frade J.R. // Sol. Stat. Ionic. 2003. Vol. 160. P. 161.
- [37] Пикалова Е.Ю., Мурашкина А.А., Медведев Д.А. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 6. С. 681.