

Том 59, Номер 6

ISSN 0424-8570  
Июнь 2023



# ЭЛЕКТРОХИМИЯ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

Журнал публикует оригинальные статьи, обзоры, краткие сообщения, письма в редакцию, хронику и рецензии на книги по всем аспектам электрохимии.



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 59, номер 6, 2023

---

---

## Специальный выпуск на основе докладов на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 27 июня–03 июля 2022 г.). Часть 4

- Влияние состава материала рабочего электрода на основе Pt/SnO<sub>2</sub>(Sb) на свойства сенсоров на водород и монооксид углерода  
*Л. В. Шмыглева, А. В. Старков, Л. С. Леонова* 333
- Протонная и кислород-ионная проводимость чистых и легированных лантаноидами гафнатов РЗЭ со структурой пирохлора  
*А. В. Шляхтина, Н. В. Лысков, И. В. Колбанев, Е. Д. Балдин,  
А. В. Касьянова, Д. А. Медведев* 342
- Инновационный сорбент на основе оксида графена для глубокой осушки электролитов химических источников тока  
*Л. А. Пунтусова, Д. Ю. Корнилов* 355
- Электрохимическая ячейка с твердо-расплавным электролитом Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и пористыми электродами Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для генерации кислорода  
*П. Е. Дергачева, С. В. Федоров, В. В. Белоусов, А. А. Коновалов, В. В. Артемов* 360
- 
-



УДК 541.6+544.1+544.6

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛА РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ Pt/SnO<sub>2</sub>(Sb) НА СВОЙСТВА СЕНСОРОВ НА ВОДОРОД И МОНООКСИД УГЛЕРОДА<sup>1</sup>

© 2023 г. Л. В. Шмыглева<sup>а, \*</sup>, А. В. Старков<sup>б</sup>, Л. С. Леонова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: shmygleval@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Исследовано влияние содержания платины (3–10 мас. %) в материале рабочего электрода на основе Pt/SnO<sub>2</sub>(Sb) на свойства (чувствительность, быстродействие, времена восстановления) твердотельных потенциометрических газовых сенсоров на водород и монооксид углерода, в том числе при их одновременном присутствии в воздухе. Наилучшие характеристики показали сенсоры с 5% Pt: эффективность определения монооксида углерода в пределах концентраций от 0.01 до 1 об. %; отсутствие влияния наличия водорода в смеси CO + воздух в концентрациях, сравнимых с концентрациями исследуемого газа; наименьшие времена релаксации (~30 с при 1% CO).

**Ключевые слова:** потенциометрические газовые сенсоры, водородные сенсоры, CO-сенсоры, платинированный оксид олова, гетерополисоединения, каликсарены

**DOI:** 10.31857/S0424857023060063, **EDN:** PY1TYE

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время газовые сенсоры занимают важное место в сфере безопасности, энергетики и промышленности. Так как в последние годы вопросы об уменьшении пагубного воздействия человечества на окружающую среду и увеличении эффективности энергетических ресурсов наиболее актуальны, возникает потребность в разработке альтернативных источников энергии. Одним из вариантов альтернативной энергии является использование водородного топлива, например, в топливных элементах. В связи с развитием этой сферы, область применения водорода и других газов значительно расширяется. Для хранения и использования энергии используется большое количество взрывоопасного водорода, а в результате некоторых способов его получения могут выделяться и другие газы, один из которых монооксид углерода – опасный для человеческого организма. Из-за отсутствия цвета и запаха, при работе с такими газами, а также их смесью (синтез-газ) появляется потребность в датчиках, фиксирующих их утечку. Такие сенсоры должны обладать высокой скоростью отклика и чувстви-

тельностью к этим газам. Также, в отличие от промышленных теческателей, которые не подходят для широкого распространения, газовые сенсоры должны обладать компактностью, низкой стоимостью, способностью работать при комнатных температурах и работать с минимальной потребляемой мощностью.

Именно поэтому в настоящее время так важно разработать такие сенсоры, которые бы удовлетворяли всем условиям и могли получить широкое распространение для обеспечения низкотратной работы как в промышленности, так и в жизнедеятельности людей. Наиболее подходящими для такого применения являются твердотельные потенциометрические сенсоры в силу широкого диапазона определяемых концентраций, отсутствия энергопотребления и независимости сигнала от размеров этого сенсора.

Потенциометрические сенсоры состоят из двух электродов (рабочего и сравнения) и электролита. В качестве электрода сравнения из ряда стандартных для таких систем материалов PbO<sub>2</sub>, Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ti/TiH<sub>2</sub>, Zr/ZrH<sub>2</sub> был выбран PbO<sub>2</sub> [1–3]. В качестве электролита в таких устройствах могут быть использованы как анионпроводящие полимерные материалы [4–6], так и кристаллические твердые ионные проводники [2, 7, 8]. В силу

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

того, что гетерополисоединения (ГПС) катализируют многие из электрохимических процессов, в том числе окисление CO [9–11], сенсоры на их основе обладают высокими скоростями отклика [2, 8, 12–14]. Для улучшения механических свойств соли вместо непроводящего полимерного связующего (ухудшающее свойства сенсоров [15]) добавляли пластичную каликсаренсульфокислоту с высокими значениями протонной проводимости [16–18]. Подобные материалы на основе гетерополисоединений и каликсаренсульфокислоты показали свою работоспособность в потенциометрических твердотельных сенсорах на водород и монооксид углерода [14, 19].

В качестве материала рабочего электрода обычно используется платиносодержащие системы, поскольку Pt является лучшим электрокатализатором для окисления водорода и монооксида углерода среди благородных металлов (таких как Ag, Au, Ir, Ru, Rh, Pd) [4–6, 20]. В качестве носителя платины, в силу невозможности ее применения в чистом виде из-за отравления CO, предпочтительными являются оксиды ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) из-за повышенной коррозионной стойкости по сравнению с катализаторами на основе углерода [4, 21–25]. Для управления электрофизическими свойствами материала в оксидную матрицу вводятся легирующие примеси (например, Ru для  $\text{TiO}_2$  [15, 26, 27]). Наилучшую селективность CO по отношению к  $\text{H}_2$  демонстрирует Pt/ $\text{SnO}_2$  [4, 25]. В материалах на основе  $\text{SnO}_2$  в качестве легирующей добавки наиболее широко применяется  $\text{Sb}^{\text{V}}$  [28–35]. В работе [36] диоксид олова, легированный сурьмой, был предложен в качестве перспективного носителя катализатора в датчике оксида углерода.

Однако остается непонятным оптимальное количество платины, которое необходимо для эффективной работы твердотельных потенциометрических газовых сенсоров. Поэтому целью данной работы было исследование влияния содержания Pt в материале рабочего электрода на основе платинированного оксида олова, допированного сурьмой, на свойства сенсоров на водород и монооксид углерода, в том числе при их взаимном присутствии в атмосфере воздуха.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

### *Материал рабочего электрода*

В качестве носителя платины в материале рабочего электрода использовали оксид олова, допированного сурьмой  $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ . Синтез легированного диоксида олова с содержанием сурьмы  $[\text{Sb}]/[\text{Sb} + \text{Sn}] = 1.2\%$  осуществляли по методике, описанной в работе [28]. К раствору  $\text{SnCl}_4$  добавляли водный раствор  $\text{SbCl}_3$ , и смесь гидратированных оксидов олова и сурьмы осаждали избыт-

ком раствора аммиака. Осадок промывали от примеси ионов хлора, а затем прокаливали в печи при  $170^\circ\text{C}$ . Затем осадок измельчали и отжигали при  $600^\circ\text{C}$ , эту процедуру проводили дважды (полученный оксид имел удельную площадь поверхности (БЭТ)  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Влияние содержания платины в материале рабочего электрода на основе недопированного оксида олова Pt/ $\text{SnO}_2$  на сенсорные свойства изучалось в работах [37, 38]. Показано, что селективность CO по отношению к  $\text{H}_2$  относительно велика в диапазоне содержания платины 0.5–5 мас. %. Поэтому в данной работе для системы Pt/ $\text{SnO}_2(\text{Sb})$  было выбрано содержание платины 3–10 мас. %.

Нанесение платины на носитель осуществляли методом пропитки. Для этого оксид пропитывали водным раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  для получения образцов с содержанием платины 3–10 мас. %. Полученные образцы обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин и сушили при  $60^\circ\text{C}$  до сухого состояния с последующим отжигом на воздухе при  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

### *Композитный электролит*

Для получения цезиевой соли фосфорновольфрамовой кислоты коммерческую фосфорновольфрамовую гетерополиоксидную кислоту  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (Лаверна, Россия) очищали методом эфирной экстракции по методике, приведенной в работе [39]. Было установлено влияние содержания цезия в солях  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  на свойства таких материалов [40]. Из данных по составу солей, влажностероустойчивости, удельной поверхности и протонной проводимости наилучшими характеристиками обладают цезиевые соли состава  $\text{Cs}_{1.7}\text{H}_{1.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Поэтому именно такой состав был выбран для приготовления композитного электролита. Синтез соли проводили путем нейтрализации исходной кислоты хлоридом цезия  $\text{CsCl}$ , полная методика получения описана в работе [40].

В качестве пластичного связующего к  $\text{Cs}_{1.7}\text{H}_{1.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  для улучшения свойств при пресовании добавляли протонпроводящий 5,11,17,23-тетра-сульфо-25,26,27,28-тетрагидрокаликс [4]арен (каликсарен), который был синтезирован по известной методике, приведенной в [41]. Композитный твердый электролит готовили путем пропитывания водным раствором каликсарена цезиевой соли  $\text{Cs}_{1.7}\text{H}_{1.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  с последующей криосушкой электролита. Содержание каликсарена составляло 10 мас. %. Полученный композитный электролит выдерживали при относительной влажности 32%.

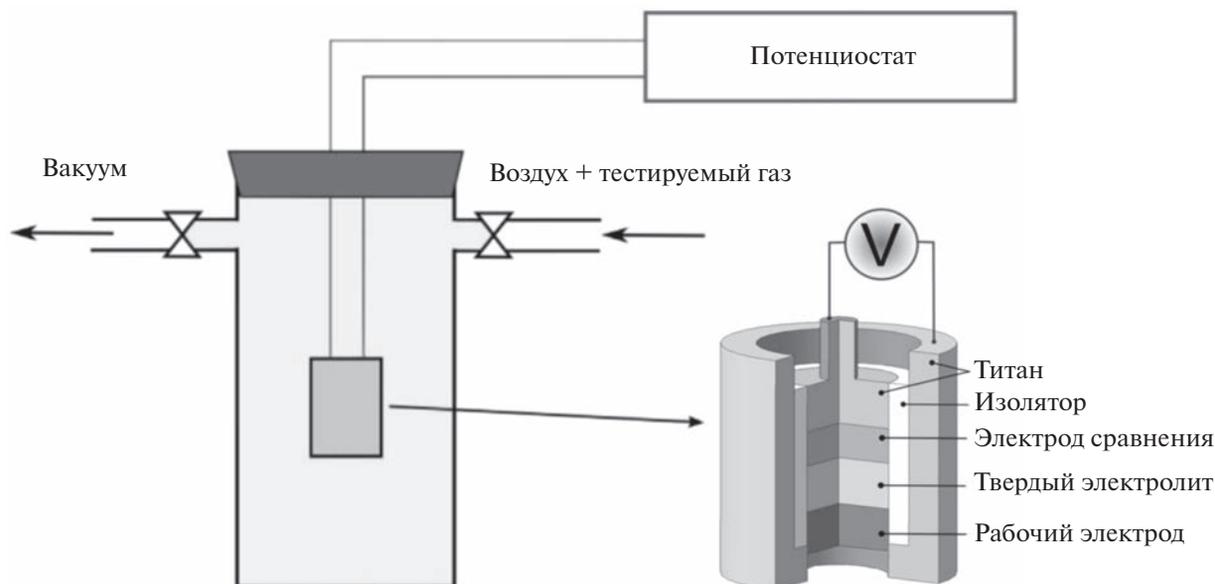
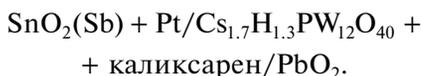


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

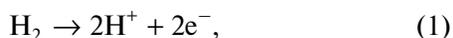
### Сенсоры

В качестве сенсорной системы исследовали электрохимическую ячейку (схема представлена на рис. 1) состава:

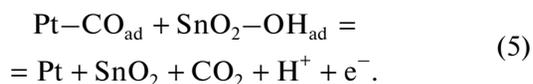


Сенсор формировали путем последовательно прессования в соответствующей пресс-форме слоев электролита, электрода сравнения и чувствительного электрода. Сенсор помещали в герметичный стеклянный сосуд с патрубками для подвода и отвода исследуемых газов (рис. 1). Рассчитанные порции  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  или их смеси впрыскивали в отводной патрубков частично вакуумированного сосуда и доводили давление воздуха до 1 атм. Перед этим процессом включали прибор, фиксирующий отклик напряжения сенсора на изменение состава газовой среды. Фиксация напряжения происходила до его выхода на постоянную величину. Далее крышку сосуда с сенсором извлекали на воздух, фиксировали возвращение потенциала в исходное состояние на воздухе, ячейку с глухой крышкой вакуумировали и заполняли воздухом. После этого производили следующие измерения. В качестве измерительного прибора использовали потенциостат Р-30SM и Р-8 nano (ООО «Элинс», Россия).

Компромиссный (смешанный) потенциал относительно  $\text{PbO}_2$  определяется соотношением скоростей реакций восстановления кислорода и окисления водорода и монооксида углерода:



Скорость окисления  $\text{CO}$  при комнатной температуре, исходя из выводов работы об успешном применении системы  $\text{Pt}/\text{SnO}_2(\text{Sb})$  в спиртовых топливных элементах [31], определяет бифункциональный механизм окисления  $\text{CO}$  со следующими стадиями:

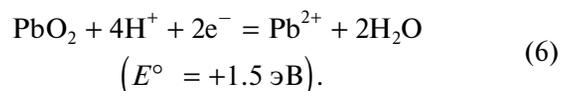


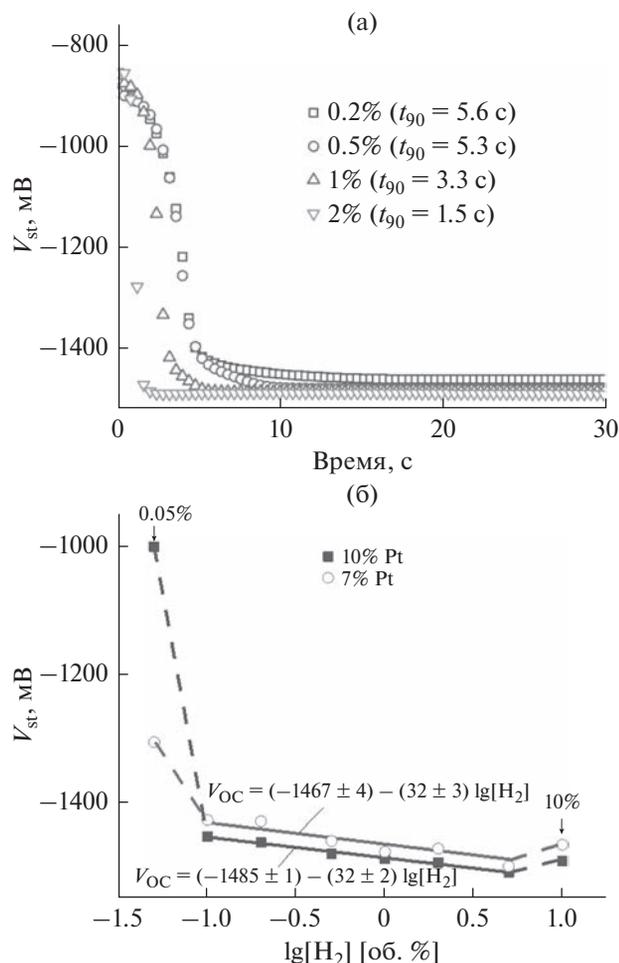
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов были проведены исследования сенсорных способностей потенциометрических сенсоров в атмосфере аргона и воздуха при различных составах рабочих электродов и концентрациях водорода и  $\text{CO}$ , в которых обнаружена обратимость их реакций на эти газы и их смеси.

#### Индивидуальные газы

Типичные временные зависимости изменения напряжения разомкнутой цепи ( $V_{\text{OC}}$ ) после импульса  $\text{H}_2$  в атмосфере аргона при различных концентрациях показаны на рис. 2. Суммарная потенциалопределяющая реакция в инертной атмосфере (при отсутствии кислорода) может быть записана следующим образом:





**Рис. 2.** (а) Кривые зависимости напряжения разомкнутой цепи сенсоров после импульса водорода в атмосфере аргона (содержание платины 10%) и (б) концентрационные зависимости сигнала, стабилизировавшегося после импульса водорода в аргоне.

При этом концентрационная зависимость стационарного (конечного) напряжения разомкнутой цепи (сигнала потенциометрического сенсора, стабилизированного после химического импульса)  $V_{st}$  в этом случае должна иметь вид уравнения Нернста:

$$V_{st} = V_0 - \frac{RT}{2F} \ln[H_2], \quad (7)$$

где  $V_{st}$  — конечное напряжение разомкнутой цепи сенсора,  $V_0$  в данном случае — это величина  $V_{st}$  при концентрации водорода 1 об. %,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — константа Фарадея.

Чувствительность такого сенсора при 25°C будет равна 30 мВ/дек, что подтверждается данными на рис. 2б. Видно, что линейность наблюдается в области концентрации водорода от 0.1 до 5 об. %. В более низких концентрациях наблюда-

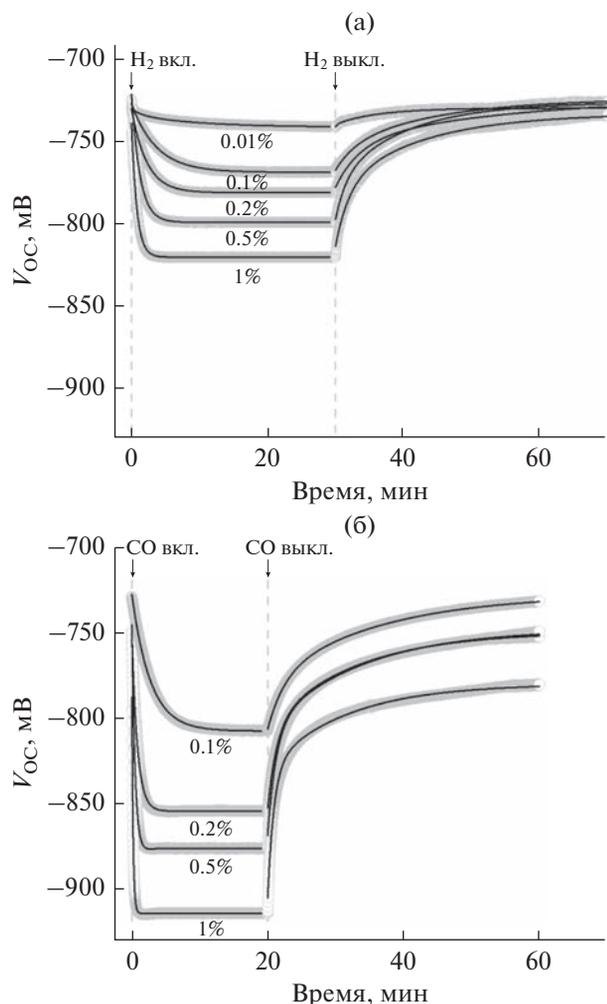
ется резкое снижение величины конечного напряжения разомкнутой цепи, что, по-видимому, связано с присутствием остаточного адсорбированного на поверхности рабочего электрода кислорода, который вносит заметный вклад в установление смешанного потенциала относительно электрода сравнения, участвуя в дополнительной реакции:



Увеличение концентрации водорода в аргоне более 5 об. % может привести к восстановлению диоксида олова. Поэтому измерения сенсоров в таком материалом рабочего электрода проводили до концентрации анализируемого газа не более 2 об. %.

Было исследовано влияние состава рабочего электрода на чувствительность, работоспособность и стабильность газовых сенсоров в воздушной атмосфере (т.е. в присутствии кислорода). Типичные временные зависимости изменения напряжения разомкнутой цепи ( $V_{OC}$ ) после импульса  $H_2$  или  $CO$  при различных концентрациях показаны на рис. 3. Их внешний вид не зависит от типа газа, его концентрации и содержания платины в материале рабочего электрода, меняется только величина конечного напряжения и время его выхода на стационарное значение (время релаксации). Время восстановления (время возврата электрохимической ячейки в исходное состояние) для всех сенсоров составляло порядка 30–40 мин.

Скорость релаксации  $V_{OC}$  зависит от концентрации тестируемого газа (время релаксации уменьшается с увеличением концентрации) и состава рабочего электрода. Расчет времени релаксации (время достижения 90% стабилизированного сигнала)  $t_{90}$  показал, что оно имеет немонотонную зависимость от содержания платины (рис. 4а, 4б). В целом, анализируемый газ не влияет на вид зависимостей: как при определении  $H_2$ , так и при определении  $CO$  наблюдается немонотонные зависимости  $t_{90}$  от содержания платины в материале рабочего электрода. Положение минимума зависит от типа анализируемого газа, и при определении водорода находится при содержании платины 7%, а при определении монооксида углерода — 5%. Скорость отклика таких сенсоров после импульса газа с концентрацией 1 об. % составляет 17 с для  $H_2$  и 27 с для  $CO$ . При такой большой концентрации  $CO$  содержание платины практически не влияет на время отклика. Времена  $t_{90}$  при определении монооксида углерода больше, чем при определении водорода для сенсоров с лучшими составами (рис. 4в). Стоит отметить, что скорость восстановления кислорода по реакции (2) ниже по сравнению с процессом протекания реакции окисления водорода, так как



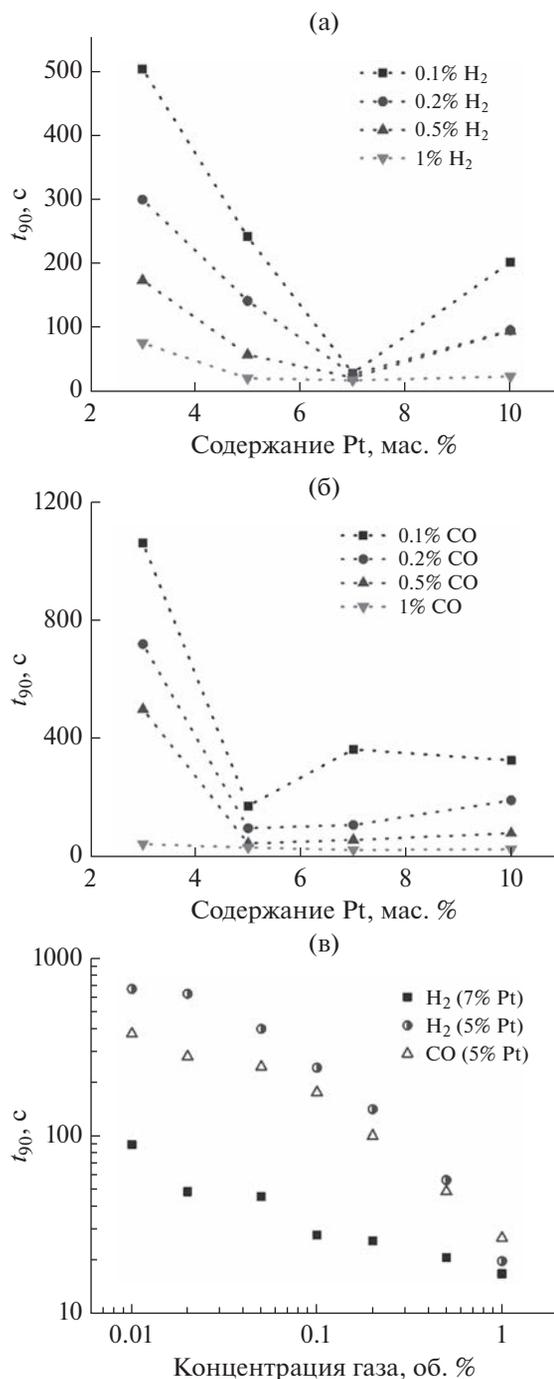
**Рис. 3.** Кривые зависимости напряжения разомкнутой цепи сенсоров: экспериментальные (серые точки) и расчетные кривые по формулам (9), (10) (черные линии). Содержание платины в случае определения водорода 3%, в случае CO – 7%. Концентрация газа показана на кривых.

времена релаксации сенсоров намного выше в атмосфере воздуха, нежели аргона, где времена отклика составляли 1.5–5.6 с при концентрациях H<sub>2</sub> 0.2–2% (рис. 2а).

Отклик сенсора на импульс концентрации активного компонента в окружающей атмосфере хорошо описывается уравнением

$$V_{OC} = (V_{st} - V_{onset}) \exp(-t/\tau) + V_{st}, \quad (9)$$

где  $V_{OC}$  – выходной сигнал потенциометрического датчика за время  $t$  с момента химического импульса,  $V_{st}$  – сигнал потенциометрического датчика, стабилизированный после химического импульса (отклик сенсора),  $V_{onset}$  – сигнал потенциометрического сенсора до химического импульса,  $\tau$  – постоянная времени. Это говорит о том, что в нашем случае процесс релаксации



**Рис. 4.** Зависимости времени отклика сенсоров (время достижения 90% стационарного значения  $V_{OC}$ ) после импульса H<sub>2</sub> (а) и CO (б) от содержания платины в материале рабочего электрода и от концентрации газов (в).

определяется скоростью электрохимической реакции (релаксация будет аналогична релаксации RC-цепи: заряд ↔ разряд двойного электрического слоя через параллельный резистор  $R_F$  [42]) без диффузионного контроля, который можно

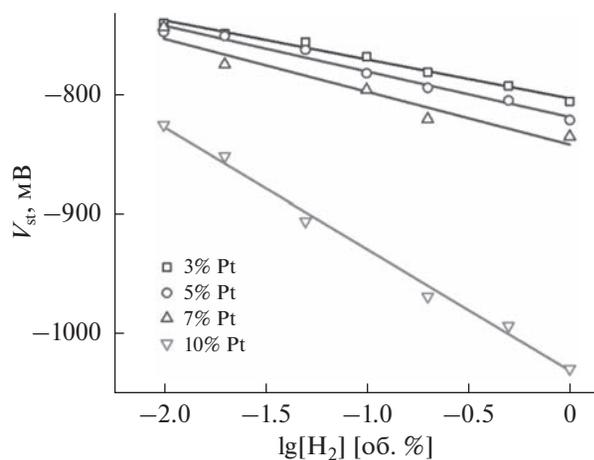


Рис. 5. Концентрационные зависимости сигнала, стабилизировавшегося после импульса водорода в воздухе.

представить в виде так называемой “расширенной экспоненты” [43].

Релаксация  $V_{OC}$  описывалась одной экспонентой для всех исследуемых сенсоров (линии на рис. 3). Постоянные времени коррелируют с данными  $t_{90}$ : независимо от типа газа и его концентрации  $\tau = 0.4t_{90}$ , что хорошо согласуется с результатами работ [14, 19]. Все кривые обратной релаксации можно описать функцией, состоящей из двух экспонент с быстрым ( $\tau_1$ ) и медленным ( $\tau_2$ ) показателями степени:

$$V_{OC} = A_1 \exp(-t/\tau) + A_2 \exp(-t/\tau) + V_{st}, \quad (10)$$

где  $A_1 + A_2 = V_{st} - V_{onset}$ .

Вклад медленного показателя степени не зависит от концентрации и типа тестируемого газа: во всех случаях величина  $A_2/(A_1 + A_2)$  лежит в диапазоне 0.4–0.6. При этом увеличение концентрации газа приводит к уменьшению величины как  $\tau_1$ , так и  $\tau_2$ .

Концентрационные зависимости  $V_{st}$  в исследованном диапазоне концентраций для всех исследованных систем имеют прямолинейный вид (рис. 5):

$$V_{st} = V_0 + k \lg[C], \quad (11)$$

где  $k$  – чувствительность датчиков ( $k$  – величина, на которую изменяется  $V_{st}$  при изменении концентрации определяемого газа в 10 раз),  $V_0$  в нашем случае – значение  $V_{st}$  при концентрации газа 1%. Параметры уравнения (11) показаны на рис. 6.

В случае определения водорода в воздухе величины как  $k$ , так и  $V_0$  экспоненциально увеличиваются с ростом содержания платины до  $102 \pm 4$  мВ/дек и  $1031 \pm 7$  мВ соответственно. При этом чувстви-

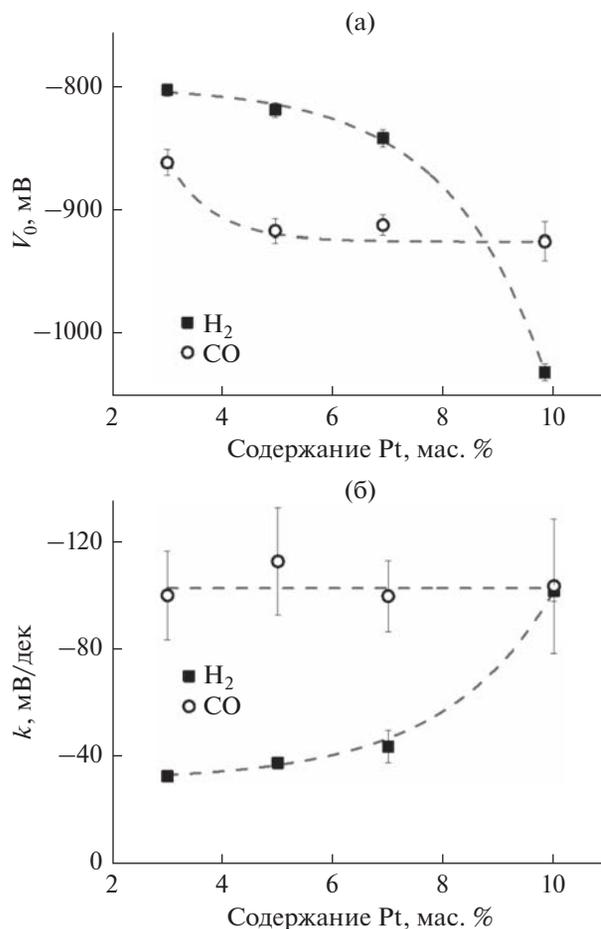


Рис. 6. Зависимости параметров уравнения (3): конечного напряжения разомкнутой цепи при концентрации газа 1% (а) и чувствительности (б) от содержания платины в материале рабочего электрода.

тельность сенсоров с меньшим содержанием Pt в материале рабочего электрода резко снижается до 33–44 мВ/дек. При смене анализируемого газа на монооксид углерода, как и величины  $V_0$  (за исключением самого низкого содержания Pt), чувствительность перестает зависеть от состава рабочего электрода и составляет ~100 мВ/дек для всех исследуемых сенсоров.

#### Смеси $H_2$ и $CO$ в воздухе

При реакции сенсоров на смесь водорода и монооксида углерода временные зависимости напряжения разомкнутой цепи имеют вид, сходный с видом при реакции на водород или CO (рис. 3), который не меняется при изменении концентрации этих газов или платины в составе датчиков. Влияние водорода в составе смеси воздух + CO +  $H_2$  на быстродействие сенсора с оптимальным составом (5 мас. % Pt) приведено на рис. 7. За исключением высокой концентрации газов (1 об. %)

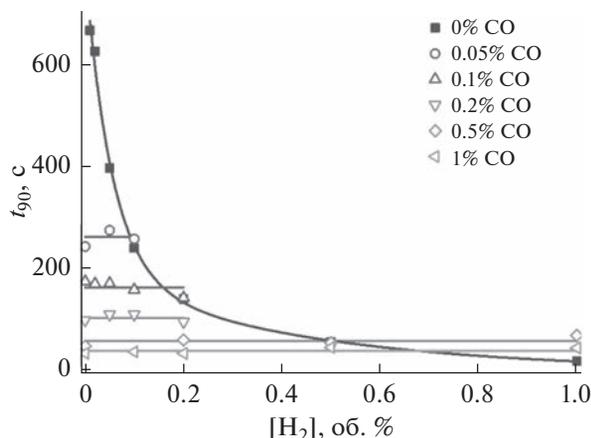


Рис. 7. Зависимость времени реакции сенсоров от концентрации водорода в смеси воздух + CO + H<sub>2</sub> (содержание платины в материале рабочего электрода 5 мас. %).

скорости отклика сенсоров в присутствии обоих газов увеличиваются при появлении CO в смеси и не зависят от концентрации водорода. Так, при 1 об. % монооксида углерода  $t_{90} = 35 \pm 7$  с независимо от содержания водорода в воздушной атмосфере.

Величина конечного напряжения ( $V_{st}$ ) также не зависит от содержания водорода в концентрациях, меньших или сравнимых с концентрацией монооксида углерода (рис. 8). Отличия (увеличение  $V_{st}$ ) наблюдаются в области двукратного превышения концентрации H<sub>2</sub>, особенно это заметно для сенсоров с 5 мас. % платины. Кроме того, для исследуемых ячеек присутствие CO в водородно-воздушной смеси приводит к увеличению конечного напряжения разомкнутой цепи. В случае 5% Pt этот эффект более выражен: величина  $V_{st}$  даже при высокой концентрации H<sub>2</sub> в воздухе (1%) меньше, чем для смеси 0.02% H<sub>2</sub> + 0.1% CO.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние содержания платины в материале рабочего электрода на основе платинированного оксида олова, допированного сурьмой, на свойства твердотельных потенциометрических сенсоров на водород и монооксид углерода в воздушной атмосфере. Чувствительность сенсоров на CO не зависит от состава материала рабочего электрода и составляет ~100 мВ/дек, в то время как для водорода эта величина достигается лишь при наибольшем содержании платины 10%. Наибольшее быстродействие при определении водорода показали сенсоры с 7% Pt, а при определении монооксида углерода – 5%. Время отклика таких сенсоров после импульса газа с концентрацией 1 об. % со-

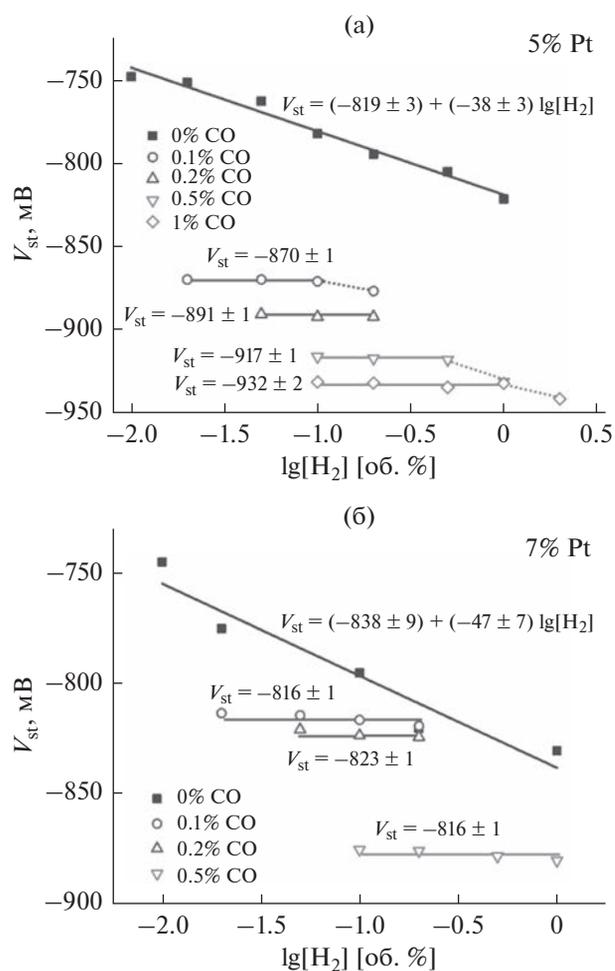


Рис. 8. Зависимость конечного напряжения разомкнутой цепи  $V_{st}$  при реакции на смесь исследуемых газов от концентрации водорода для сенсоров с 5 и 7 мас. % платины в составе рабочего электрода.

ставляет соответственно 17 с для H<sub>2</sub> и 27 с для CO. При одновременном присутствии исследуемых газов в воздушной атмосфере сенсоры показывают стабильность работы при определении CO даже при содержании водорода, сравнимой с концентрацией определяемого газа. Принимая во внимание наличие минимума на зависимостях времен релаксации сенсоров при определении CO в воздухе, оптимальным содержанием платины в исследуемом материале рабочего электрода является 5 мас. %.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5. Работа частично выполнена с использованием оборудования Центра компетенций по технологиям новых и мобильных источников энергии при ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Park, C.O., Fergus, J.W., Miura, N., Park, J., and Choi, A., Solid-state electrochemical gas sensors, *Ionics*, 2009, vol. 15, p. 261.
- Укше, Е., Леонова Л. Потенциометрический водородный сенсор с протонным твердым электролитом. *Электрохимия*. 1992. Т. 28. С. 1427. [Ukshe, E. and Leonova, L., Potentiometric hydrogen sensors with proton conducting solid electrolytes, *Sov. Electrochem.*, 1992, vol. 28, p. 1166.]
- Левченко, А.В., Укше А.Е., Федотова, А.А. Кинетика процессов на границе  $H_3PW_{12}O_{40}/Pt$ ,  $H_2$  в зависимости от содержания платины на электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 776. [Levchenko, A. V., Ukshe, A. E., and Fedotova, A. A., Kinetics of processes occurring at a  $H_3PW_{12}O_{40}/Pt$ ,  $H_2$  interface depending on the platinum content on the electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 726.]
- Goto, T., Hyodo, T., Ueda, T., Kamada, K., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., CO-sensing Properties of potentiometric gas sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and au-loaded metal oxide electrodes, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 166, p. 232.
- Hyodo, T., Goto, T., Ueda, T., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., Potentiometric carbon monoxide sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and Au-loaded  $SnO_2$  electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. B300.
- Hyodo, T., Takamori, M., Goto, T., Ueda, T., and Shimizu, Y., Potentiometric CO sensors using anion-conducting polymer electrolyte: Effects of the kinds of noble metal-loaded metal oxides as sensing-electrode materials on CO-sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019, vol. 287, p. 42.
- Pasierb, P. and Rekas, M., Solid-state potentiometric gas sensors—current status and future trends, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, vol. 13, p. 3.
- Rudnitskaya, A., Gamelas, J.A.F., Evtuguin, D.V., and Legin, A., Studies on the redox turnover of polyoxometalates using potentiometric chemical sensors, *New J. Chem.*, 2012, vol. 36, p. 1036.
- Aricò, A.S., Modica, E., Ferrara, I., and Antonucci, V., CO and  $CO/H_2$  electrooxidation on carbon supported Pt-Ru catalyst in phosphotungstic acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 1998, vol. 28, p. 881.
- Amirinejad, M., Madaeni, S.S., Navarra, M.A., Rafiee, E., and Scrosati, B., Preparation and characterization of phosphotungstic acid-derived salt/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 988.
- Treglazov, I., Leonova, L., Dobrovolsky, Y., Ryabov, A., Vakulenko, A., and Vassiliev, S., Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics, *Sensors Actuators B Chem.*, 2005, vol. 106, p. 164.
- Vakulenko, A., Dobrovolsky, Y., Leonova, L., Karelin, A., Kolesnikova, A., and Bukun, N., Protonic conductivity of neutral and acidic silicotungstates, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 285.
- Добровольский, Ю.А., Левченко, А.В., Леонова, Л.С. Электрохимические сенсоры для анализа водорода в воздухе. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2008. № 2. С. 71. [Dobrovolsky, Yu.A., Levchenko, A.V., and Leonova, L.S., Electrochemical sensors for the analysis of hydrogen in air, *Alternativ. Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2008, no. 12, p. 71.]
- Shmygleva, L.V., Chub, A.V., and Leonova, L.S., Solid-state potentiometric sensors with platinized  $SnO_2(Sb)$  and calixarene/phosphotungstic acid composite electrolyte selective to CO in hydrogen-air atmosphere, *Sensors Actuators B Chem.*, 2021, vol. 349, p. 130823.
- Бельмесов, А.А., Левченко, А.В., Паланкоев, Т.А., Леонова, Л.С., Укше А.Е., Чикин А.И., Букун Н.Г. Электрохимические сенсоры на основе платинированного  $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ . *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 926. [Bel'mesov, A. A., Levchenko, A. V., Palankoev, T. A., Leonova, L. S., Ukshe, A. E., Chikin, A. I., and Bukun, N. G., Electrochemical sensors based on platinized  $Ti_{1-x}Ru_xO_2$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 831.]
- Шмыглева, Л.В., Сангинов, Е.А., Каюмов, Р.Р., Укше, А.Е., Добровольский, Ю.А. Влияние строения каликс[4]арен-пара-сульфоокислоты на ее транспортные свойства. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 540. [Shmygleva, L. V., Sanginov, E. A., Kayumov, R. R., Ukshe, A. E., and Dobrovolskii, Y. A., Effect of the structure of calix[4]arene-para-sulfonic acid on its transport properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 468.]
- Шмыглева, Л.В., Писарева, А.В., Писарев, Р.В., Укше, А.Е., Добровольский, Ю.А. Протонная проводимость каликс[4]арен-пара-сульфоокислот. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 893. [Shmygleva, L.V., Pisareva, A.V., Pisarev, R.V., Ukshe, A. E., and Dobrovolskii, Y. A., Proton conductivity of calix[4]arene-para-sulfonic acids, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 801.]
- Писарева, А.В., Писарев, Р.В., Карелин А.И., Шмыглева, Л.В., Антипин, И.С., Коновалов, А.И., Соловьева, С.Е., Добровольский, Ю.А., Алдошин, С.М. Протонная проводимость каликс[n]арен-пара-сульфоокислот ( $n = 4, 8$ ). *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2012. Т. 61. С. 1877. [Pisareva, A.V., Pisarev, R.V., Karelin, A.I., Shmygleva, L.V., Antipin, I.S., Kononov, A.I., Solovieva, S.E., Dobrovolsky, Y.A., and Aldoshin, S.M., Proton conductivity of calix[n]arene-para-sulfonic acids ( $n = 4, 8$ ), *Russ. Chem. Bull.*, 2012, vol. 61, p. 1892.]
- Leonova, L., Shmygleva, L., Ukshe, A., Levchenko, A., Chub, A., and Dobrovolsky, Y., Solid-state hydrogen sensors based on calixarene—12-phosphotungstic acid composite electrolytes, *Sensors Actuators B Chem.*, 2016, vol. 230, p. 470.
- Formo, E., Peng, Z., Lee, E., Lu, X., Yang, H., and Xia, Y., Direct oxidation of methanol on Pt nanostructures supported on electrospun nanofibers of anatase, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 9970.
- Liu, X., Chen, J., Liu, G., Zhang, L., Zhang, H., and Yi, B., Enhanced long-term durability of proton ex-

- change membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO<sub>2</sub>/C catalysts, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 4098.
22. Chhina, H., Campbell, S., and Kesler, O., Ex situ evaluation of tungsten oxide as a catalyst support for PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. B533.
23. Mahajan, S. and Jagtap, S., Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review, *Appl. Mater. Today*, 2020, vol. 18, p. 100483.
24. Lin, R., Cao, C., Zhang, H., Huang, H., and Ma, J., Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 4648.
25. Miura, N., Kanamaru, K., Shimizu, Y., and Yamazoe, N., Use of oxide electrodes for proton-conductor gas sensor, *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40–41, p. 452.
26. Colomer, M.T. and Jurado, J.R., Structural, microstructural, and electrical transport properties of TiO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> ceramic materials obtained by polymeric sol–gel route, *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, p. 923.
27. Бельмесов, А.А., Баранов, А.А., Левченко, А.В. Анодные электрокатализаторы для топливных элементов на основе Pt/Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 570. [Belmesov, A.A., Baranov, A.A., and Levchenko, A.V., Anodic electrocatalysts for fuel cells based on Pt/Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 493.]
28. Ткачева, Н.С., Надхина, С.Е., Левченко, А.В., Леонова, Л.С., Укше, А.Е. Влияние температуры отжига SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рабочего электрода на чувствительность сенсоров CO<sub>2</sub>. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2011. Т. 11. С. 16. [Tkacheva, N.S., Nadkhina, S.E., Levchenko, A.V., Leonova, L.S., and Ukshe, A.E., Effect of annealing temperature of SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> working electrode on CO<sub>2</sub> sensors sensitivity, *Альтернатив. Энергетика и Экология* (in Russian), 2011, no. 11, p. 16.]
29. Marikuts, A., Rummyantseva, M., and Gaskov, A., Effect of n-type Doping of SnO<sub>2</sub> and ZnO on Surface Sites and Gas Sensing Behaviour, *Procedia Eng.*, 2016, vol. 168, p. 1082.
30. Ozouf, G. and Beauger, C., Niobium- and antimony-doped tin dioxide aerogels as new catalyst supports for PEM fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 2016, vol. 51, p. 5305.
31. Lee, K., Park, I., Cho, Y., Jung, D., Jung, N., Park, H., and Sung, Y., Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for direct alcohol fuel cells, *J. Catal.*, 2008, vol. 258, p. 143.
32. Марикуца, А.В., Воробьева, Н.А., Румянцева, М.Н., Гасков, А.М. Активные центры на поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов ZnO, SnO<sub>2</sub> и газовая чувствительность. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2017. № 10. С. 1728. [Marikutsa, A.V., Vorob'eva, N.A., Rummyantseva, M.N., and Gas'kov, A.M., Active sites on the surface of nanocrystalline semiconductor oxides ZnO and SnO<sub>2</sub> and gas sensitivity, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, p. 1728.]
33. Maizelis, A. and Bairachniy, B., Electrochemical formation of multilayer SnO<sub>2</sub>–Sb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> coating in complex electrolyte, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, vol. 12.
34. Fu, Q., Colmenares Rausseo, L.C., Martinez, U., Dahl, P.I., García Lastra, J.M., Vullum, P.E., Svennum, I.H., and Vegge, T., Effect of Sb segregation on conductance and catalytic activity at Pt/Sb-doped SnO<sub>2</sub> interface: a synergetic computational and experimental study, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 27782.
35. Frolova, L., Lyskov, N., and Dobrovolsky, Y., Nanostructured Pt/SnO<sub>2</sub>–SbO<sub>x</sub>–RuO<sub>2</sub> electrocatalysts for direct alcohol fuel cells, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 92.
36. Вакуленко, А.М., Леонова, Л.С., Укше, Е.А. Влияние монооксида углерода на электрический потенциал контакта платина/12-вольфрамфосфат аммония. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 1496. [Vakulenko, A.M., Leonova, L.S., and Ukshe, E.A., The influence of carbon–monoxide on the electric–potential of a platinum ammonium 12-phosphotungstate contact, *Russ. Electrochem.*, 1993, vol. 29, p. 1310.]
37. Hyodo, T., Goto, T., Takamori, M., Ueda, T., and Shimizu, Y., Effects of Pt loading onto SnO<sub>2</sub> electrodes on CO-sensing properties and mechanism of potentiometric gas sensors utilizing an anion-conducting polymer electrolyte, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019, vol. 300, p. 127041.
38. Wang, Q., Bao, L., Cao, Z., Li, C., Li, X., Liu, F., Sun, P., and Lu, G., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Pt/SnO<sub>2</sub> gas sensor for CO detection, *Chinese Chem. Lett.*, 2020, vol. 31, p. 2029.
39. Matijević, E. and Kerker, M., Influence of Electrolytes on the Light Scattering of Inorganic Compounds. Light Scattering of Phosphotungstic Acids, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, vol. 81, p. 1307.
40. Baranov, A., Leonova, L., Belmesov, A., Domashnev, D., Levchenko, A., Shmygleva, L., Karelin, A., Dremova, N., and Dobrovolsky, Y., Acidic cesium salts of phosphotungstic acid: Morphology, water content and ionic conductivity, *Solid State Ionics*, 2022, vol. 379, p. 115902.
41. Scharff, J.P., Mahjoubi, M., and Perrin, R., Synthesis and acid-base properties of Calix4, Calix6 and Calix8-arene p-sulfonic acids, *New J. Chem.*, 1991, vol. 15, p. 883.
42. Ukshe, A. and Leonova, L., Relaxation of the potential of superionic systems sensible to hydrogen concentration, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 1379.
43. Fouletier, J., Seiner, H., and Kleitz, M., Measurement and regulation of oxygen content in selected gases using solid electrolyte cells. I. Discontinuous use of gauges, *J. Appl. Electrochem.*, 1974, vol. 4, p. 305.

УДК 544.6

## ПРОТОННАЯ И КИСЛОРОД-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ ГАФНАТОВ РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА<sup>1</sup>

© 2023 г. А. В. Шляхтина<sup>а, \*</sup>, Н. В. Лысков<sup>б, с</sup>, И. В. Колбанев<sup>а</sup>, Е. Д. Балдин<sup>а</sup>,  
А. В. Касьянова<sup>д, е</sup>, Д. А. Медведев<sup>д, е</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), Москва, Россия

<sup>б</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>с</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

<sup>д</sup>Институт высокотемпературной электрохимии, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>е</sup>Уральский Федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: annashl@inbox.ru

\*\*e-mail: annash@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

В настоящей работе методом механической активации с последующим высокотемпературным синтезом при 1600°C (3–10 ч) синтезирована высокоплотная керамика  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) и проведено сравнение ее транспортных свойств с твердыми растворами  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ). Общая проводимость керамики исследована на переменном (метод импеданс-спектроскопии) и постоянном токе, а также для  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Sm, Eu$ ) – методом определения общей проводимости в зависимости от парциального давления кислорода. Максимальная кислород-ионная проводимость установлена для  $Gd_2Hf_2O_7$  ( $\sim 1 \times 10^{-3}$  См/см при 700°C), и впервые показано, что ее величина близка к проводимости  $Gd_2Zr_2O_7$  ( $\sim 2 \times 10^{-3}$  См/см при 700°C). Таким образом, гафнат гадолиния может оказаться перспективным материалом для дальнейшего легирования с целью получения высокопроводящих электролитов. Протонная проводимость среди чистых гафнатов РЗЭ достоверно установлена только у  $Nd_2Hf_2O_7$ , однако измерения на переменном токе показали низкотемпературную протонную проводимость до 450°C и для  $Gd_2Hf_2O_7$ . С уменьшением ионного радиуса лантаноида возрастает кислород-ионная проводимость в ряду  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd$ ). Хотя проводимость гафната самария на порядок ниже, чем у  $Gd_2Hf_2O_7$ , он обладает широким диапазоном кислород-ионной проводимости ( $\sim 10^{-18}$ –1 атм при 700, 800°C), а вклад дырочной проводимости на воздухе отсутствует, в отличие от  $Eu_2Hf_2O_7$ . Среди твердых растворов  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ) протонную проводимость  $\sim 8 \times 10^{-5}$  См/см при 700°C показали  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd$ ). С уменьшением ионного радиуса лантаноида протонная проводимость исчезает, а кислород-ионная возрастает.

**Ключевые слова:** ТОГЭ, пироклор, кислородная проводимость, протонная проводимость

**DOI:** 10.31857/S0424857023060051, **EDN:** PYGLRR

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы со структурой пироклора  $Ln_2M_2O_7$  ( $Ln_2O_3 + 2MO_2$ ) ( $Ln = La-Lu$ ;  $M = Ti, Zr, Hf$ ) являются привлекательными для создания твердооксидных топливных элементов (ТОГЭ) и термобарьерных покрытий из-за их устойчивости в

окислительно-восстановительных условиях и высокотемпературной стабильности [1–5]. Твердые растворы на основе  $Ln_2M_2O_7$  имеют значительные области гомогенности  $Ln_{2 \pm x}M_{2 \pm x}O_{7 \pm \delta}$ , ширина которых определяется температурой синтеза и характером легирующего оксида ( $Ln_2O_3$  или  $MO_2$ ). Такие твердые растворы являются однофазными материалами со структурой пироклора, согласно дифракционным методам исследования (рентгеноструктурный анализ (РСА), нейтронная

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

дифракция, синхротрон). Проведенные в последнее время исследования областей гомогенности методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и спектроскопии ближнего края рентгеновского поглощения (XANES) в титанатных и цирконатных системах показали их локальную неоднородность [6–8]. Однако явление наноструктурирования твердых растворов, принадлежащих областям широкого изоморфизма  $Ln_{2\pm x}M_{2\pm x}O_{7\pm \delta}$  с изменяющимся соотношением  $Ln/M$  ( $Ln = La-Lu$ ;  $M = Ti, Zr, Hf$ ), в титанатных, цирконатных и гафнатных системах может быть использовано для получения материалов с высокой кислород-ионной проводимостью [6–8]. Структурная неоднородность проявляется в том, что твердые растворы со структурой пироклора, согласно дифракционным методам, представляют собой матрицу пироклора, в которой присутствуют нанодомены флюорита, обнаружить которые можно лишь с использованием спектроскопических методов. А твердые растворы со структурой флюорита, наоборот, представляют собой матрицу флюорита, в которой находятся нанодомены пироклора (“stuffed pyrochlore solid solution”) [6–10]. Кроме этого, иногда наблюдаются явления расслоения на две пироклорные фазы с разными параметрами, что также может способствовать повышению кислород-ионной проводимости [6].

При введении катионов, отличных от катионов решетки пироклора (лантаноида или металла), также формируются однофазные материалы, но предел замещения в каждом случае будет определяться соотношением ионных радиусов, методом синтеза и температурой термообработки, и он, как правило, меньше, чем при легировании собственными катионами решетки [5].

Для электрохимических приложений (ТОТЭ, мембраны для получения кислорода и водорода) цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) являются наиболее перспективными материалами с точки зрения их стабильности в восстановительных условиях, а также отсутствия дырочной проводимости при высоких парциальных давлениях кислорода [11–13]. Следует отметить, что наибольшая величина кислород-ионной проводимости среди чистых цирконатов РЗЭ оказалась у нелегированного  $Gd_2Zr_2O_7$ , которая составляет  $\sim 2 \times 10^{-3}$  См/см при  $700^\circ C$ ,  $(3-7) \times 10^{-5}$  См/см при  $450^\circ C$  и практически не зависит от способа синтеза и продолжительности отжига [2, 14–19]. Среди легированных цирконатов РЗЭ максимальная проводимость обнаружена для литий-допированного  $Gd_2Zr_2O_7$  [16] и для твердого раствора на основе  $(Nd_{2-x}Zr_x)Zr_2O_{7+x/2}$  ( $x = 0.2, 0.4$ ) [8, 20].

Протонная проводимость пироклоров исследуется с 1996 г. Шимура (Shimura) [21] исследовал протонную проводимость сложных оксидов со

структурой пироклора на основе  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd$  и  $Er$ ) и обнаружил, что проводимость  $Ln_2Zr_{1.8}Y_{0.2}O_{7-\delta}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd$  и  $Er$ ) в атмосфере водорода при  $T > 600^\circ C$  сопоставима с протонной проводимостью перовскитов. Влияние легирования позиции La щелочноземельными металлами (Mg, Ca, Sr, Ba) в пироклоре  $La_2Zr_2O_7$  на его протонную проводимость детально изучено [22, 23]. Интересно, что чистый  $La_2Zr_2O_7$  также обладает протонной проводимостью, но величина ее низкая [24]. Наибольшая протонная проводимость была впервые получена при легировании лантановой подрешетки Ca [22]. Проводимость  $(La_{1.97}Ca_{0.03})Zr_2O_{7-\delta}$  между  $600$  и  $700^\circ C$  была определена как  $4 \times 10^{-4}$  См/см [22]. В последние годы данные по протонной проводимости легированных кальцием цирконатов РЗЭ были уточнены и дополнены [25–28]. Протонная проводимость легированных Ca цирконатов РЗЭ во влажном воздухе составила  $7 \times 10^{-4}$  См/см при  $600^\circ C$  для  $(La_{2-x}Ca_x)Zr_2O_{7-\delta}$  ( $x = 0.05$ ),  $\sim 2.5 \times 10^{-4}$  См/см при  $600^\circ C$  для  $(Nd_{2-x}Ca_x)Zr_2O_{7-\delta}$  ( $x = 0.05$ ) и  $7.5 \times 10^{-4}$  См/см при  $600^\circ C$  для  $(Sm_{2-x}Ca_x)Zr_2O_{7-\delta}$  ( $x = 0.05$ ).

Среди титанатов РЗЭ со структурой пироклора протонная проводимость обнаружена для  $Sm_2Ti_2O_7$  при его легировании кальцием в подрешетку самария и при легировании иттрием в подрешетку титана [29]. Аррениусовские зависимости объемной проводимости  $Sm_{1.92}Ca_{0.08}Ti_2O_{7-\delta}$  и  $Sm_2Ti_{1.92}Y_{0.08}O_{7-\delta}$  исследованы в сухой и влажной атмосферах  $O_2$  и  $Ar$ , а также в атмосфере  $D_2O$ . Как и для  $La_2Zr_2O_7$ , легирование подрешетки самария кальцием позволило получить высокую протонную проводимость для  $Sm_{1.92}Ca_{0.08}Ti_2O_{7-\delta} \sim 10^{-4}$  См/см при  $500^\circ C$ . Однако в легированном титанате самария протонная проводимость наблюдается только до  $500^\circ C$ . При более высоких температурах доминирует кислород-ионный характер проводимости. Важно, что практически все титанаты РЗЭ отличаются отсутствием дырочной проводимости при высоких парциальных давлениях кислорода [5].

Гафнаты РЗЭ со структурой пироклора изучали как кислород-ионные проводники [4, 30–35] и материалы для термобарьерных покрытий [36–38] наряду с цирконатами и титанатами РЗЭ со структурой пироклора. С использованием механоактивации смеси оксидов и последующего высокотемпературного отжига при  $1500^\circ C$  синтезированы гафнаты средних и тяжелых РЗЭ  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Yb$ ). Структуру пироклора имели  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Sm, Eu, Gd$ ) с максимальной кислород-ионной проводимостью у  $Gd_2Hf_2O_7 \sim 1.2 \times 10^{-4}$  См/см при  $750^\circ C$  [4]. Гафнаты тяжелых РЗЭ со структурой флюорита имели более низкую кислород-ионную проводи-

**Таблица 1.** Параметр элементарной ячейки чистых гафнатов РЗЭ  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ )

Состав	Параметр $a$ , Å	Условия получения
$La_2Hf_2O_7$	10.775(2)	1600°C, 10 ч
$Nd_2Hf_2O_7$	10.644(2)	1600°C, 10 ч
$Sm_2Hf_2O_7$	10.574(2)	1600°C, 3 ч
$Eu_2Hf_2O_7$	10.542(2)	1600°C, 3 ч
$Gd_2Hf_2O_7$	10.519(1)	1600°C, 4 ч

**Таблица 2.** Параметр элементарной ячейки легированных гафнатов РЗЭ  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ )

Состав	Параметр $a$ , Å	Условия получения
$La_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$	10.786(3)	1600°C, 10 ч
$Nd_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$	10.665(2)	1600°C, 10 ч
$Sm_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$	10.580(1)	1450°C, 4 ч
$Eu_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$	10.497(3)	1600°C, 4 ч

мость, чем гафнаты середины ряда РЗЭ. Наиболее высокую проводимость среди них показали  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Dy, Ho$ ) ( $\sim 2.5 \times 10^{-5}$  См/см при 750°C) [4, 33].

Протонная проводимость впервые была обнаружена среди гафнатов РЗЭ для чистого  $Nd_2Hf_2O_7$  ( $1.25 \times 10^{-6}$  См/см при 700°C) и легированного –  $Nd_2(Hf_{1,9}Nd_{0,1})O_{6,95}$  ( $\sim 1 \times 10^{-4}$  См/см при 700°C) [39], а также сравнительно недавно для  $La_2(Hf_{1,9}La_{0,1})O_{6,95}$  [40].

В настоящей работе была поставлена задача выявить основные тенденции соотношений между кислород-ионной и потенциальной протонной проводимостью в ряду чистых гафнатов РЗЭ  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) со структурой пироклора и в ряду легированных в подрешетку гафния лантаноидом  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керамики проводили с использованием механически активированной смеси оксидов  $La_2O_3$  (99.99% ТУ 48-4-523-90, Россия),  $Nd_2O_3$  (99.9%, Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Ltd.),  $Sm_2O_3$  (99.9%, ТУ 48-4-523-89, Россия),  $Eu_2O_3$  (99.9%, EuO-I, ТУ 48-4-194-72, Россия),  $Gd_2O_3$  (99.9%, GdO-I, ТУ 48-4-200-72, Россия),  $HfO_2$  (Aldrich Cem. Com. Inc. 99%  $HfO_2$ ), взятых в соответствующей пропорции. Отжиг предварительно спрессованных в таблетки по-

рошков (давление 680 МПа) проводили при 1600°C в течение 10 ч для  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd$ ) и  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  ( $Ln = La, Nd$ ), а для  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Sm, Eu, Gd$ ) и  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  ( $Ln = Sm, Eu$ ) при той же температуре 1600 или 1450°C в течение 3–4 ч. Известно, что гафнатные системы с крупными катионами РЗЭ инертны и требуют более высоких температур и большее время для синтеза соединений. Для отжига на воздухе использовали высокотемпературную муфельную печь F46100 (Barnstead International). Тип нагревателей Super Kanthal 33 ( $MoSi_2$ ).

Плотность исследуемых керамик определялась геометрическим методом, а также, в ряде случаев, гидростатическим взвешиванием в толуоле.

Керамику растирали в порошок, который анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М,  $CuK_{\alpha}$ -излучение, диапазон углов  $2\theta = 10^\circ - 75^\circ$ , шаг  $0.1^\circ$ ,  $\tau = 3$  с.

Образцы для импедансных измерений представляли собой таблетки диаметром 8.8–9.6 мм и толщиной 2.0–3.6 мм. В качестве электродов на торцы образцов было нанесено платиновое пористое покрытие. Импедансные измерения ионной проводимости в сухой и влажной воздушных атмосферах были проведены в режиме охлаждения с помощью импедансметра Р-5Х (Elins, Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 500 кГц при амплитуде сигнала 150 мВ в диапазоне температур 100–900°C. Сухая атмосфера создавалась пропусканием воздуха через КОН, а влажная атмосфера – через водяной сатуратор, выдерживаемый при температуре 20°C, что обеспечивало постоянную влажность около 0.023 атм (2.3%  $H_2O$ ). Скорость потока воздуха составляла 130 мл/мин. Для достижения равновесия с водяным паром до измерения электропроводности образец выдерживали при каждой температуре в течение 40 мин. Аппроксимацию данных импеданса выполняли с помощью программы ZView (Scribner Associates Inc., США) [41].

Общая проводимость гафнатов в ряде случаев была измерена также с применением 4-зондового метода на постоянном токе. Измерения проводились с использованием микропроцессорной системы Zirconia-M (Микропроцессорная система Zirconia-M создана на базе ООО “Исследовательские Технологии” (проект Zirconia, Екатеринбург, Россия)) при температурах 500–900°C в сухом воздухе, а также во влажных окислительной и восстановительной атмосферах (воздух, азот). Влажные атмосферы ( $p_{H_2O} = 0.02$  атм) получали пропусканием газов через водяной барботер, термостатированный при температуре 25°C. Кроме того, для оценки ионного и электронного вкладов в общую проводимость была исследована проводимость как функция парциального давления кислорода  $p_{O_2}$  при температурах от 700 до 900°C.

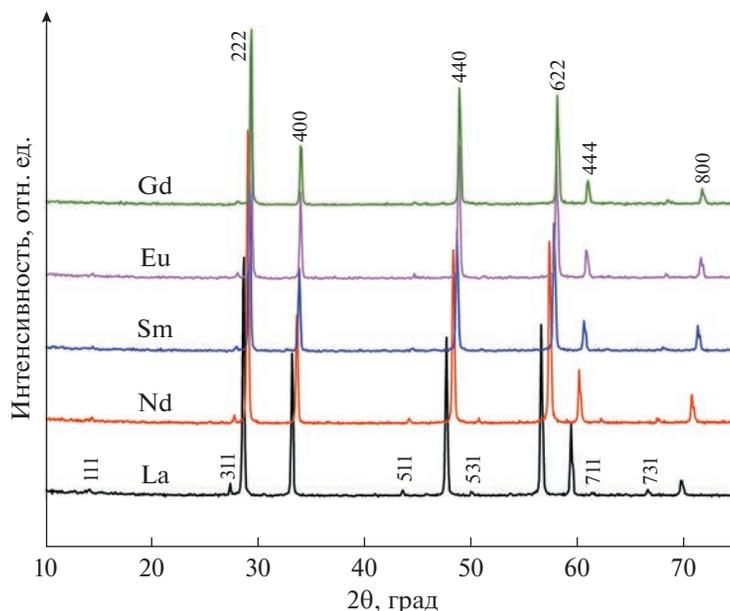


Рис. 1. Дифрактограммы чистых  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ), синтезированных при  $1600^\circ C$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Зависимость параметра решетки гафнатов P3Э от ионного радиуса лантаноида*

На рис. 1 представлены результаты исследования чистых гафнатов P3Э со структурой пирохлора  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) методом РФА. Параметр решетки уменьшается от  $10.775(2)$  Å для  $La_2Hf_2O_7$  до  $10.519(1)$  Å для  $Gd_2Hf_2O_7$ .

На рис. 2 представлены дифрактограммы твердых растворов замещения в подрешетку гафния катионами лантаноида  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ). Параметр решетки постепенно уменьшается от  $10.786(3)$  Å для  $La_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  до  $10.497(3)$  Å для  $Eu_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ . На рис. 3 представлена зависимость параметра решетки от порядкового номера лантаноида для обеих серий гафнатов (чистых и замещенных). Следует обратить внимание на то, что для серии  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) наблюдается практически линейная зависимость. Для серии легированных гафнатов  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ) параметры решетки выше, чем для чистых пирохлоров для всех составов, кроме гафната европия  $Eu_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ . Параметр решетки у него оказался меньше, чем у чистого пирохлора  $Eu_2Hf_2O_7$ . Наблюдаемое явление можно связать с переменной валентностью европия и с неоднозначным его распределением между позициями Eu и Hf в связи с близостью морфотропного перехода пирохлор  $\rightleftharpoons$  флюорит в ряду гафнатов P3Э [42, 43]. Структура пирохлора, согласно [44], формируется при соотношении ионных радиусов  $rA/rB \sim$

$\sim 1.48-1.76$ . Для  $Eu_2Hf_2O_7$  это соотношение равно 1.50. Микушкевич (Mikuškiewicz) [38] после отжига смеси нанопорошков оксидов при  $1350^\circ C$ , 2 ч и давлении 15 МПа получил смесь пирохлора  $Eu_2Hf_2O_7$  и  $Eu(OH)_3$  (~8%). В настоящей работе использование механоактивации и последующего отжига прессовок при  $1600^\circ C$ , 3 ч, обеспечило синтез однофазного пирохлора (сверхструктурные линии (511), (531), (731) хорошо видны на рис. 1).

Теоретическая плотность, рассчитанная из параметров кристаллической решетки, повышается с увеличением массы лантаноида (табл. 3). Синтезированные керамики получились плотными: относительная плотность практически во всех случаях была более 90%. Исключением являлся образец  $Sm_2Hf_2O_7$ , относительная плотность которого составила 82.2%. Возможно, это является следствием недостаточного времени для синтеза гафната самария, в состав которого входят достаточно крупные катионы.

### *Температурные зависимости проводимости гафнатов P3Э $Ln_2Hf_2O_7$ ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ ) в сухом и влажном воздухе на переменном и постоянном токе*

Среди чистых гафнатов P3Э  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ ) максимальную проводимость в сухом и влажном воздухе показал  $Gd_2Hf_2O_7$  (рис. 4а). При  $700^\circ C$  его проводимость, согласно импедансным измерениям, составила  $\sim 1 \times 10^{-3}$  См/см. Согласно работе Лопез-Коты (Lopez-Cota) [4], гафнат гадолиния, синтезированный с использо-

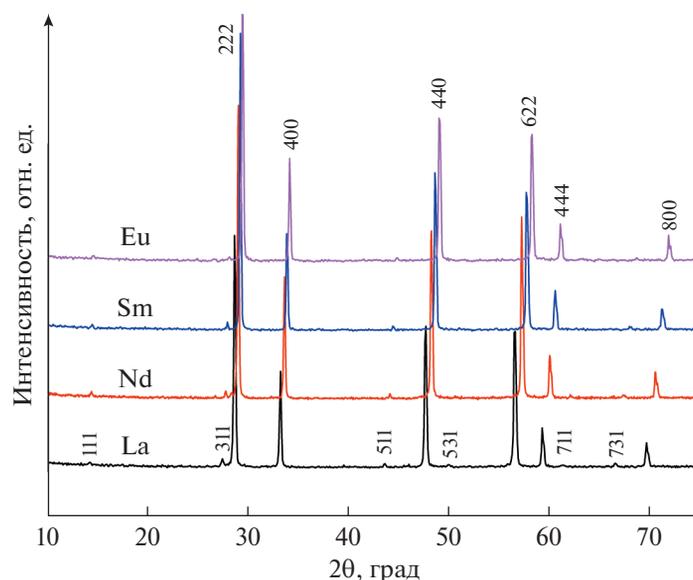


Рис. 2. Дифрактограммы легированных твердых растворов  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ), синтезированных при  $1600^\circ C$ .

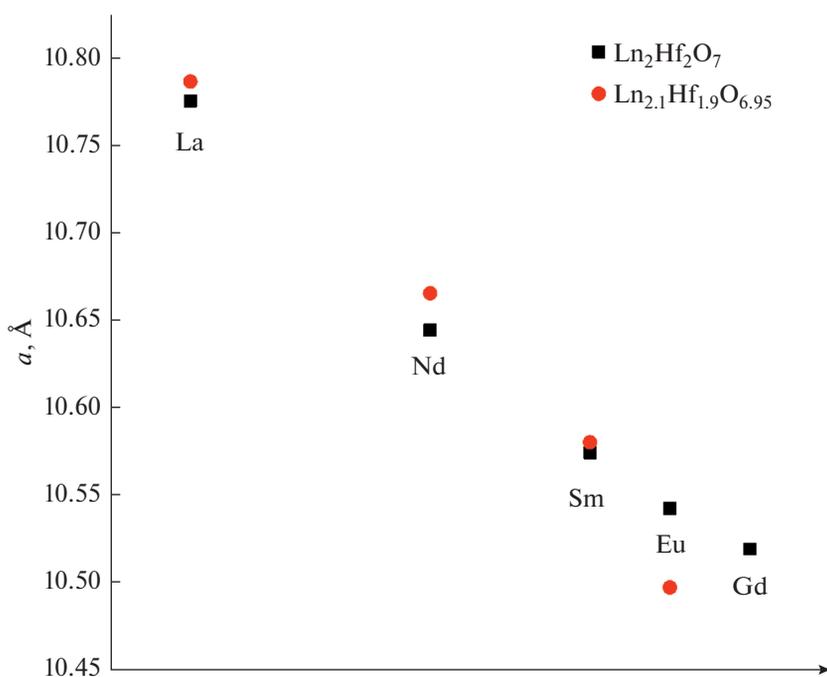


Рис. 3. Зависимость параметра решетки  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) (квадраты) и  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ) (круги) от порядкового номера лантаноида.

ванием механической активации оксидов, имел почти на порядок меньшую кислород-ионную проводимость  $\sim 1.2 \times 10^{-4}$  См/см при  $750^\circ C$ . Следует отметить явное превышение проводимости во влажном воздухе над проводимостью в сухом воздухе в интервале температур  $350\text{--}450^\circ C$ , что может свидетельствовать о наличии протонного

вклада проводимости. При этом энергии активации (табл. 4) в сухом и влажном воздухе минимальны у  $Gd_2Hf_2O_7$ . При температурах выше  $600^\circ C$  проводимость носит кислород-ионный характер с энергией активации  $0.74$  эВ. У европиевого гафната, в отличие от самариевого и гадолиниевого, высокая дырочная составляющая про-

**Таблица 3.** Плотность исследуемых соединений

Состав	Плотность, определенная гидростатическим взвешиванием (толуол), г/см <sup>3</sup>	Геометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная гидростатическая плотность, %	Относительная геометрическая плотность, %
La <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		7.4	7.93		93.3
Nd <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7.85	7.48	8.28	94.8	90.3
Sm <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		7.10	8.65		82.2
Eu <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		8.20	8.76		93.6
Gd <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		7.70	8.94		91.8
La <sub>2,1</sub> Hf <sub>1,9</sub> O <sub>6,95</sub>	7.45	7.27	7.86	94.8	92.5
Nd <sub>2,1</sub> Hf <sub>1,9</sub> O <sub>6,95</sub>	7.44	7.63	8.24	90.4	92.7
Sm <sub>2,1</sub> Hf <sub>1,9</sub> O <sub>6,95</sub>	7.98		8.45	94.4	
Eu <sub>2,1</sub> Hf <sub>1,9</sub> O <sub>6,95</sub>	8.53		8.86	96.9	

**Таблица 4.** Энергия активации чистых гафнатов РЗЭ состава Ln<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Состав Ln <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Атмосфера (воздух)	Область температур, °С	E <sub>a</sub> (±0.01), эВ
Nd	сухой	500–900	1.34
	влажный	500–900	1.21
Sm	сухой	300–600	0.93
		600–900	0.80
	влажный	300–600	0.91
		600–900	0.80
Eu	сухой	400–900	1.06
	влажный	400–900	1.03
Gd	сухой	300–600	0.93
		600–900	0.74
	влажный	300–600	0.89
		600–900	0.74

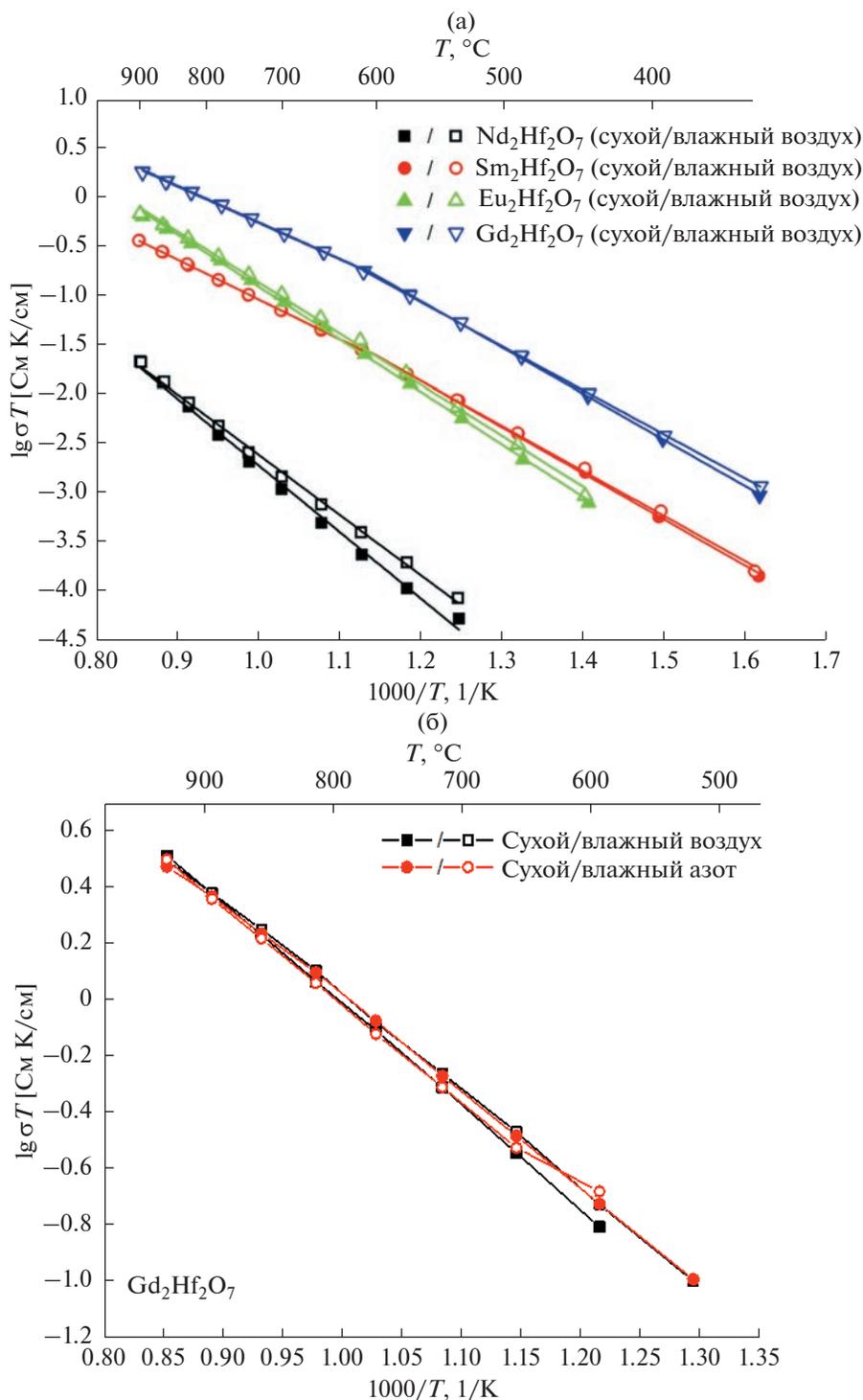
водимости на воздухе, связанная с переменной валентностью катиона европия [34].

Для Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> также были проведены измерения проводимости на постоянном токе в сухой и влажной атмосферах воздуха и азота (рис. 4б). К сожалению, измерения проводились при температурах, превышающих 450°С, и поэтому достоверных данных о протонной проводимости мы не получили. Кислород-ионная проводимость составила 7 × 10<sup>-4</sup> См/см при 700°С. Чуть более низкую проводимость, полученную четырехзондо-

вым методом на постоянном токе, мы связываем с более низкой плотностью таблетки, использованной для этого измерения.

Тем не менее, достаточно высокая величина проводимости, полученная для этого материала, позволяет надеяться, что легирование кальцием может быть успешнее для Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, чем для Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [26].

Для чистых гафнатов европия Eu<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и самария Sm<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> результаты импедансных измерений в сухом и влажном воздухе представлены



**Рис. 4.** (а) Температурная зависимость проводимости чистых  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ ) в сухом (закрытые символы) и влажном воздухе (открытые символы). Измерения проведены методом импедансной спектроскопии. (б) Температурная зависимость проводимости  $Gd_2Hf_2O_7$  в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе и азоте. Измерения проведены четырехзондовым методом на постоянном токе.

на рис. 4а. Для данных сложных оксидов не было обнаружено видимого вклада протонной составляющей проводимости, что совпало с данными измерений на постоянном токе.

Протонную проводимость пироксидов связывают с гидратацией вакансий кислорода в позиции 48f пироксидов. Вакансия кислорода в позиции 48f окружена двумя  $Hf^{4+}$  и двумя  $Ln^{3+}$  катио-

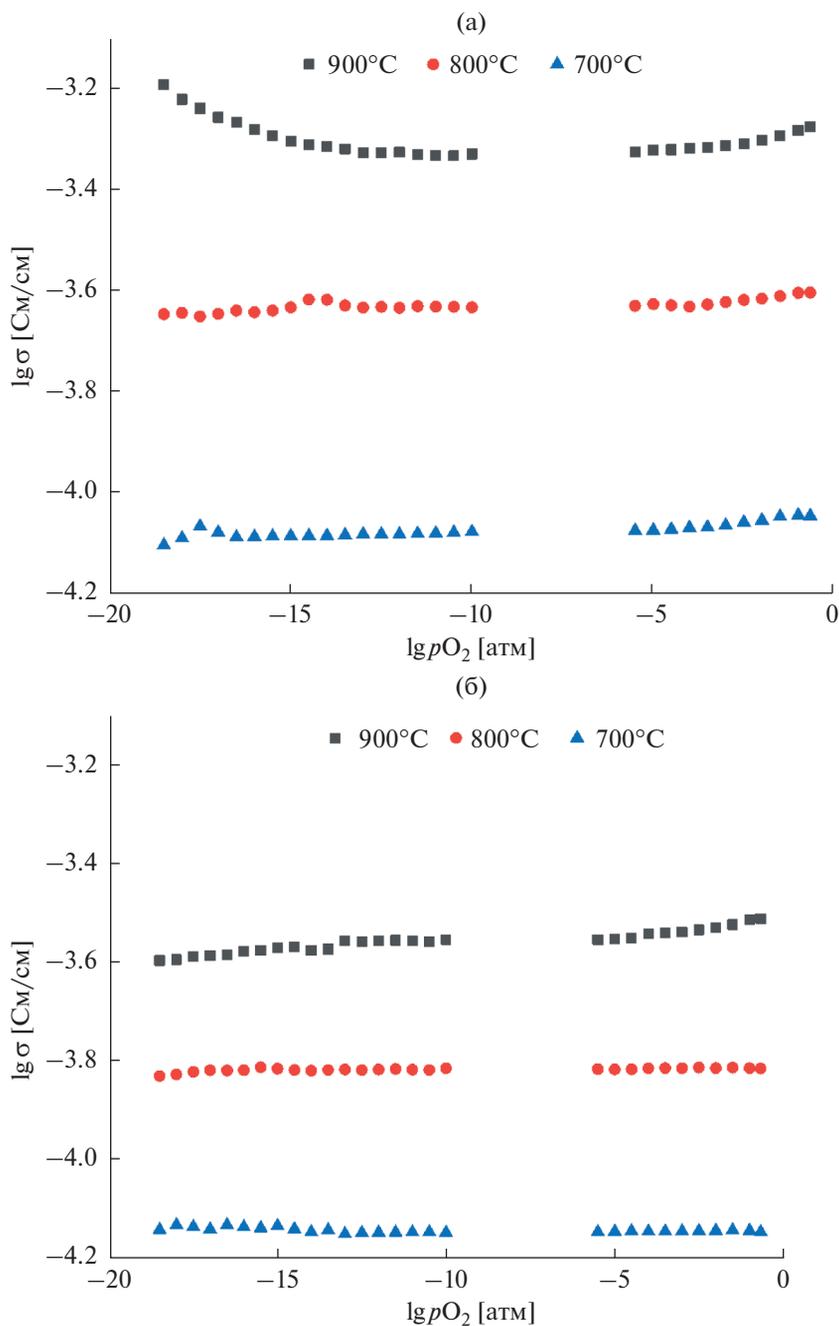
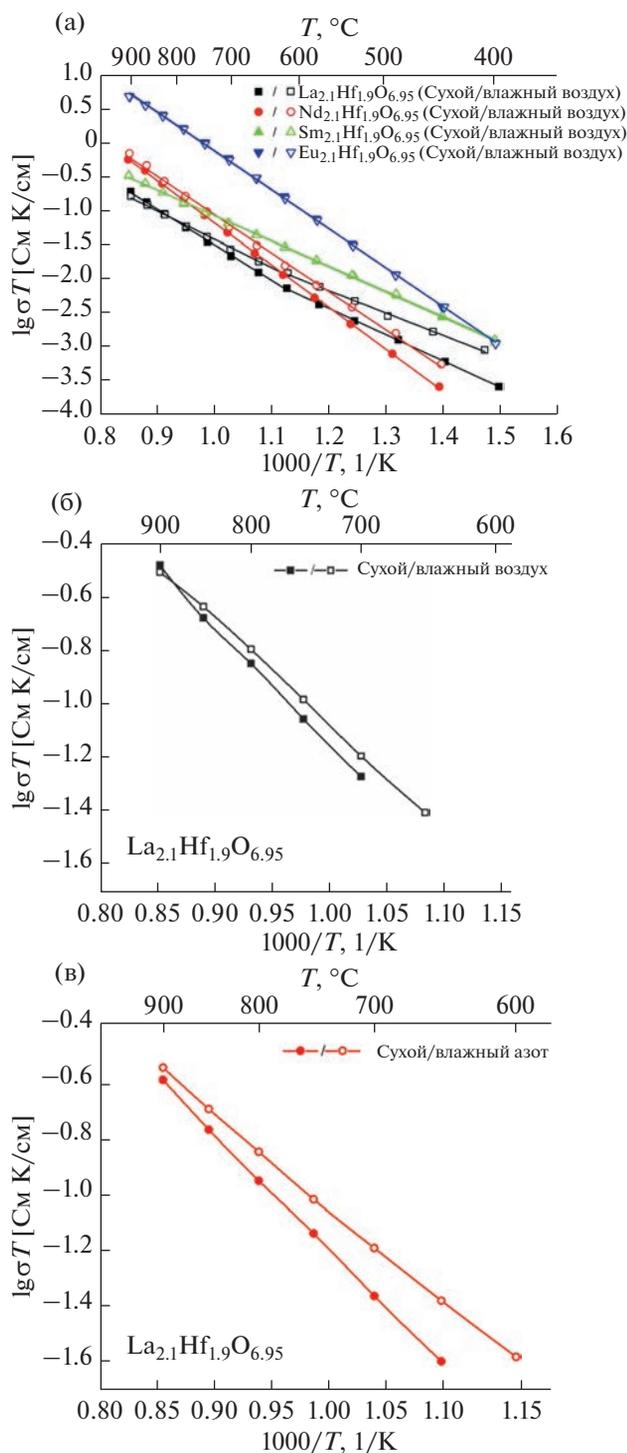


Рис. 5. (а) Общая проводимость  $Eu_2Hf_2O_7$  как функция парциального давления кислорода при различных температурах. (б) Общая проводимость  $Sm_2Hf_2O_7$  как функция парциального давления кислорода при различных температурах.

нами. Степень гидратации вакансии зависит от основности окружающих ее катионов. Основные свойства катионов РЗЭ убывают с уменьшением ионного радиуса от La до Lu. Так, в семействе легированных гафнатов РЗЭ протонная проводимость исчезает по мере ослабления основных свойств катионов РЗЭ.

Для гафнатов европия и самария впервые были получены зависимости общей проводимости от парциального давления кислорода, и эти дан-

ные представлены на рис. 5а, 5б для  $Eu_2Hf_2O_7$  и  $Sm_2Hf_2O_7$  соответственно. Для  $Eu_2Hf_2O_7$  величина общей проводимости при 700°C составляет  $\sim 1 \times 10^{-4}$  См/см, что совпадает со значением, полученным на воздухе методом импедансной спектроскопии. Следует отметить, что для  $Eu_2Hf_2O_7$  характерен постепенный рост дырочной проводимости, начиная с низких парциальных давлений кислорода ( $10^{-12}$  атм) при 700°C (рис. 5а). При 800°C появляется небольшая область чисто



**Рис. 6.** (а) Температурная зависимость проводимости твердых растворов  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La$  [40],  $Nd$  [39],  $Sm$  [34],  $Eu$  [34]) в сухом (закрытые символы) и влажном воздухе (открытые символы). Измерения проведены методом импедансной спектроскопии. (б) Температурная зависимость проводимости  $La_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе. Измерения проведены четырехзондовым методом на постоянном токе. (в) Температурная зависимость проводимости  $La_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) азоте. Измерения проведены четырехзондовым методом на постоянном токе.

ионной проводимости ( $10^{-15}$ – $10^{-5}$  атм). При  $900^\circ\text{C}$  мы видим появление электронной проводимости  $n$ -типа при сохранении той же области кислород-ионной проводимости. Таким образом,  $Eu_2Hf_2O_7$  имеет узкий электролитический домен и значительный вклад дырочной проводимости в окислительных условиях. Значительно более выигрышной выглядит ситуация для  $Sm_2Hf_2O_7$  (рис. 5б). Область чисто ионной проводимости у него  $\sim 10^{-18}$ –1 атм сохраняется при  $700$  и  $800^\circ\text{C}$ , и только при  $900^\circ\text{C}$  наблюдается рост дырочной проводимости в интервале  $10^{-5}$ –1 атм.

Общая проводимость  $Sm_2Hf_2O_7$  составляет  $\sim 7.2 \times 10^{-5}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ , что практически совпадает со значением, полученным на воздухе методом импедансной спектроскопии (рис. 4а). Таким образом,  $Sm_2Hf_2O_7$  представляется подходящим соединением для дальнейшего гетероэпитаксиального легирования с целью увеличения кислород-ионной проводимости.

Исследование поведения чистого гафната неоландима  $Nd_2Hf_2O_7$  методом импедансной спектроскопии показало наличие протонного вклада, в отличие от  $La_2Hf_2O_7$ , проявляющего диэлектрические свойства [39, 40].

Таким образом, протонная проводимость в ряду чистых гафнатов со структурой пироклора обнаружена достоверно только у  $Nd_2Hf_2O_7$ , тогда как у  $Gd_2Hf_2O_7$  присутствие протонной составляющей ниже  $440^\circ\text{C}$  требует дальнейших доказательств.

*Температурные зависимости проводимости гафнатов РЗЭ  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ) в сухом и влажном воздухе на переменном и постоянном токе*

На рис. 6а представлены температурные зависимости проводимости, измеренной методом импедансной спектроскопии, в сухом и влажном воздухе для  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu$ ). Учитывая высокую плотность образцов с лантаном и неодимом [39, 40], можно уверенно полагать наличие протонного вклада для  $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  ( $Ln = La, Nd$ ) твердых растворов крупных РЗЭ катионов. Для  $La_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$  дополнительно были проведены измерения проводимости на постоянном токе в сухой и влажной атмосферах воздуха и азота (рис. 6б, 6в). Оказалось, что в данном случае, в отличие от ранее исследованных чистых гафнатов РЗЭ, наблюдается превышение проводимости в обеих влажных атмосферах относительно сухих, причем разница между проводимостями выше в азоте, чем на воздухе. Действительно, на воздухе вакансии кислорода, число которых увеличивается за счет легирования, за-

**Таблица 5.** Энергия активации легированных гафнатов РЗЭ состава  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$ 

Состав $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$	Атмосфера, (воздух)	Область температур, °С	$E_a (\pm 0.01)$ , эВ
La	сухой	400–600	0.77
		600–900	1.04
	влажный	400–600	0.66
		600–900	0.82
Nd	сухой	450–900	1.23
	влажный	450–900	1.12
Sm	сухой	400–900	0.74
	влажный	400–900	0.74
Eu	сухой	400–900	1.14
	влажный	400–900	1.14

действованы в кислородном и протонном переносе. В азотной атмосфере все вакансии заняты в протонном переносе, поэтому разница больше в азоте, чем на воздухе. Протонный вклад сохраняется вплоть до  $750^\circ\text{C}$ , согласно импедансным измерениям для  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  ( $Ln = \text{La}, \text{Nd}$ ).

Величина энергии активации (табл. 4, 5) для протонной проводимости ниже у твердого раствора  $Nd_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$ , чем у чистого  $Nd_2Hf_2O_7$ , и составляет 1.12 против 1.21 эВ соответственно. Твердые растворы  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  ( $Ln = \text{Sm}, \text{Eu}$ ) демонстрируют кислород-ионную проводимость. Протонный вклад у них отсутствует. Энергия активации проводимости у  $Sm_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  (0.74 эВ) ниже, чем у чистого  $Sm_2Hf_2O_7$  (0.80 эВ), что говорит в пользу увеличения кислород-ионной проводимости при введении вакансий. Следует отметить некоторое выпадение самариевых образцов в обеих сериях гафнатов из общей тенденции поведения исследованных образцов. Такое поведение, по-видимому, связано с отсутствием вклада протонной проводимости в общую ионную проводимость. Для  $Eu_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  (1.14 эВ) и  $Eu_2Hf_2O_7$  (1.03 эВ) мы наблюдаем другую тенденцию. Несмотря на введение дополнительных вакансий, присутствие катионов европия, легко меняющих свою валентность при температурах  $\sim 800\text{--}900^\circ\text{C}$ , а также возможное его вхождение не только в позицию гафния, усложняет общую картину проводимости. Вместе с тем, повышенная проводимость легированного европиевого образ-

ца по сравнению с нелегированным аналогом европия во всем исследованном интервале температур может быть обусловлена влиянием (увеличением) вклада электронной проводимости за счет возможности изменения степени окисления европия от +3 до +2.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы методом механической активации с последующим высокотемпературным отжигом синтезированы чистые гафнаты РЗЭ  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Проведено исследование транспортных свойств полученных керамик и проведен сравнительный анализ проводимостей чистых и допированных гафнатов РЗЭ  $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$  ( $Ln = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ). Наибольшей кислород-ионной проводимостью обладал гафнат гадолиния  $Gd_2Hf_2O_7$  ( $\sim 1 \times 10^{-3}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ ), и впервые доказано двумя методами измерения на переменном и постоянном токе, что ее величина близка к проводимости  $Gd_2Zr_2O_7$  ( $\sim 2 \times 10^{-3}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ ). Протонная проводимость среди чистых гафнатов была установлена лишь у  $Nd_2Hf_2O_7$  во всем исследованном интервале температур и у  $Gd_2Hf_2O_7$  при температурах меньших  $450^\circ\text{C}$ . Однако наличие протонной проводимости для гафната гадолиния подтверждается только импедансными измерениями. Продemonстрировано, что в ряду  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) кислород-ионная проводимость возрас-

тает с уменьшением ионного радиуса лантаноида. Измерения проводимости в зависимости от парциального давления кислорода показали, что  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  обладает широким интервалом кислород-ионной проводимости ( $\sim 10^{-18}$ –1 атм при 700, 800°C), а вклад дырочной проводимости на воздухе у него отсутствует, в отличие от  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . Легирование лантаноидом в подрешетку гафния привело к увеличению общей проводимости гафнатов лантана, неодима и европия. Среди твердых растворов  $\text{Ln}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) протонная проводимость  $\sim 8 \times 10^{-5}$  См/см при 700°C была обнаружена у  $\text{Ln}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). При уменьшении ионного радиуса протонная проводимость исчезает в случае  $\text{Ln}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ), а кислород-ионная возрастает.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер №122040500071-0). Исследование проводимости материалов частично выполнено в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Diaz-Guillen, J.A., Fuentes, A.F., Diaz-Guillen, M.R., Almanza, J.M., Santamaria, J., and Leon, C., The effect of homovalent A-site substitutions on the ionic conductivity of pyrochlore-type  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *J. Power Sources*, 2009, vol. 186, no. 2, p. 349.
- Yamamura, H., Nishino, H., Kakinuma, K., and Nomura, K., Electrical conductivity anomaly around fluorite-pyrochlore phase boundary, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 359.
- Vassen, R., Cao, X., Tietz, F., Basu, D., and Stover, D., Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, p. 2023.
- Lopez-Cota, F.A., Cepeda-Sanchez, N.M., Diaz-Guillen, J.A., Dura, O.J., Lopez de la Torre, M.A., Maczka, M., Ptak, M., and Fuentes, A.F., Electrical and thermophysical properties of mechanochemically obtained lanthanide hafnates, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, p. 1. <https://doi.org/10.1111/jace.14712>
- Шляхтина, А.В., Щербакова, Л.Г. Новые твердые электролиты в семействе пирохлоров. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 3. [Shlyakhtina, A.V. and Shcherbakova, L.G., New solid electrolytes of the pyrochlore family, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 1.] <https://doi.org/10.1134/S1023193512010144>
- Mullens, B.G., Zhang, Z., Avdeev, M., Brand, H.E.A., Cowie, B.C.C., Muzquiz, M.S., and Kennedy, B.J., Effect of long and short-range disorder on the oxygen ionic conductivity of  $\text{Tm}_2(\text{Tm}_{2-x}\text{Tm}_x)\text{O}_{7-x/2}$  “stuffed” pyrochlores, *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, p. 4517. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03363>
- Mullens, B.G., Zhang, Z., Avdeev, M., Brand, H.E.A., Cowie, B.C.C., Muzquiz, M.S., and Kennedy, B.J., Average and local ordering of  $\text{Yb}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Yb}_x)\text{O}_{7-x/2}$  ‘stuffed’ pyrochlores: The development of a robust structural model, *J. Solid State Chem.*, 2021, vol. 302, p. 122412. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122412>
- Lyskov, N.V., Shchegolikhin, A.N., Stolbov, D.N., Kolbanov, I.V., Gomes, E., Abrantes, J.C.C., and Shlyakhtina, A.V., Study of oxygen-ion conductivity and luminescence in the  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$  system: impact of local heterogeneity, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 403, p. 139632.
- Shlyakhtina, A.V., Belov, D.A., Karyagina, O.K., and Shcherbakova, L.G., Ordering processes in  $\text{Ln}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$ ): The role of thermal history, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 479, p. 6.
- Шляхтина, А.В., Белов, Д.А., Стефанович, С.Ю., Щербакова, Л.Г. Явления наноструктурирования в кислородпроводящих сложных оксидах тяжелых РЗЭ. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 661. [Shlyakhtina, A.V., Belov, D.A., Stefanovich, S.Y., and Shcherbakova, L.G., Nanostructuring phenomena in oxygen-conducting complex oxides of heavy REE, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 620.]
- Zvonareva, I., Fu, X.-Z., Medvedev, D., and Shao, Z., Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes, *Energy Environ. Sci.*, 2022, vol. 15, p. 439. <https://doi.org/10.1039/D1EE03109K>
- Medvedev, D.A., Current drawbacks of proton-conducting ceramic materials: How to overcome them for real electrochemical purposes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2021, vol. 32, p. 100549. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100549>
- Kasyanova, A.V., Radenko, A.O., Lyagaeva, Y.G., and Medvedev, D.A., Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures, *Membr. and Membr. Technol.*, 2021, vol. 3, p. 73. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020050>
- Hagiwara, T., Yamamura, H., and Nishino, H., Relationship between oxide-ion conductivity and ordering of oxygen vacancy in the  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  and  $\text{Eu}$ ) system using high temperature XRD, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 2011, vol. 8, p. 051020.
- Xia, X.L., Gao, S., Liu, Z.G., and Ouyang, J.H., The influence of pentavalent Nb substitution for Zr on electrical property of oxide-ion conductor  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Electrochim. Acta.*, 2010, vol. 55, no. 19, p. 5301.

16. Anokhina, I.A., Animitsa, I.E., Voronin, V.I., Vykhodets, V.B., Kurennykh, T.E., Molchanova, N.G., Vylkov, A.I., Dedyukhin, A.E., and Zaikov, Y.P., The structure and electrical properties of lithium doped pyrochlore  $Gd_2Zr_2O_7$ , *Ceram. Intern.*, 2021, vol. 47, p. 1949.
17. Sharma, S.K., Mohanty, H.S., Pradhan, D.K., Kumar, A., Shukla, V.K., Singh, F., and Kulriya, P.K., Structural, dielectric and electrical properties of pyrochlore-type  $Gd_2Zr_2O_7$  ceramic, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020, vol. 31, p. 21959.
18. Шляхтина, А.В., Горшков, Н.В., Колбанев, И.В., Шефер, К.И., Касьянова, А.В., Медведев, Д.А. Электрические свойства  $Gd_2Zr_2O_7$ , допированного бериллием. *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 11. С. 1253. [Shlyakhtina, A.V., Gorshkov, N.V., Kolbanev, I.V., Shefer, K.I., Kasyanova, A.V., and Medvedev, D.A., Electrical properties of  $Gd_2Zr_2O_7$  doped with beryllium, *Neorgan. materialy* (in Russian), 2021, vol. 57, no. 11, p. 1253.]  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21110117>
19. Liu, Z.G., Gao, S., Ouyang, J.H., and Xia, X.L., Influence of  $MoO_3$  doping on structure and electrical conductivity of defect fluorite-type  $Gd_2Zr_2O_7$ , *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 506, p. 868.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.101>
20. Anithakumari, P., Grover, V., Nandi, C., Bhattacharyya, K., and Tyagi, A.K., Utilizing non-stoichiometry in  $Nd_2Zr_2O_7$  pyrochlore: exploring superior ionic conductors, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 97566.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA08722A>
21. Shimura, T., Komori, M., and Iwahara, H., Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86, p. 685.
22. Omata, T. and Otsuka-Yao-Matsuo, S., Electrical properties of proton-conducting  $Ca^{2+}$ -doped  $La_2Zr_2O_7$  with a pyrochlore-type structure, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. 252.
23. Omata, T., Ikeda, K., Tokashiki, R., and Otsuka-Yao-Matsuo, S., Proton solubility for  $La_2Zr_2O_7$  with a pyrochlore structure doped with a series of alkaline-earth ions, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 167, p. 389.
24. Labrincha, J.A., Frade, J.R., and Marques, F.M.B., Protonic conduction in  $La_2Zr_2O_7$  – based pyrochlore materials, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 99, p. 33.
25. Antonova, E.P., Farlenkov, A.S., Tropin, E.S., Eremin, V.A., Khodimchuk, A.V., and Ananiev, M.V., Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 306, p. 112.
26. Shlyakhtina, A.V., Abrantes, J.C.C., Gomes, E., Lyskov, N.V., Konysheva, E.Yu., Chernyak, S.A., Kharitonova, E.P., Karyagina, O.K., Kolbanev, I.V., and Shcherbakova, L.G., Evolution of oxygen-ion and proton conductivity in Ca doped  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln = Sm, Gd$ ), located near pyrochlore – fluorite phase boundary, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 2452.
27. Eurenus, K.E.J., Ahlberg, E., and Knee, C.S., Role of B-site ion on proton conduction in acceptor-doped  $Sm_2B_2O_7 - \delta$  ( $B = Ti, Sn, Zr$  and  $Ce$ ) pyrochlores and C-type compounds, *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, p. 3946.  
<https://doi.org/10.1039/c0dt01347a>
28. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Konysheva, E.Yu., Chernyak, S.A., Kolbanev, I.V., Vorobieva, G.A., and Shcherbakova, L.G., Gas-tight proton-conducting  $Nd_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.05$ ) ceramics, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1475.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04574-6>
29. Eurenus, K.E.J., Ahlberg, E., Ahmed, I., Eriksson, S.G., and Knee, C.S., Investigation of proton conductivity in  $Sm_{1.92}Ca_{0.08}Ti_2O_{7-\delta}$  and  $Sm_2Ti_{1.92}Y_{0.08}O_{7-\delta}$  pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, p. 148.
30. Kiruthika, G.V.M., Govindan Kutty, K.V., and Varadaraju, U.V., Effect of aliovalent ion substitution on the oxide ion conductivity in rare-earth pyrohafnates  $RE_{2-x}Sr_xHf_2O_{7-\delta}$  and  $RE_2Hf_{2-x}Al_xO_{7-\delta}$  ( $RE = Gd$  and  $Nd$ ;  $x = 0, 0.1, \text{ and } 0.2$ ), *Solid State Ionics*, 1998, vol. 110, p. 335.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00140-4)
31. Cepeda-Sanchez, N.M., Dias-Guillen, J.A., Macka, M., Amador, U., and Fuentes, A., Mechanochemical synthesis, crystal structure and ion conduction in the  $Gd_2Hf_{2-x}Ti_xO_7$  system, *J. Mater. Sci.*, 2017, vol. 52, p. 11933.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1037-2>
32. Cepeda-Sanchez, N.M., Fuentes, A.F., Lopez-Cota, F.A., Rodrigues-Reyes, M., and Dias-Guillen, J.A., Mechanochemical synthesis and electrical properties of  $Gd_2Hf_{2-x}Zr_xO_7$  solid electrolytes for their use in SOFC's, *J. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 45, p. 1231.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-015-0828-x>
33. Sardar, S., Kale, G., and Ghadiri, M., Microstructure and impedance spectroscopy of high density holmium hafnate ( $Ho_2Hf_2O_7$ ) from nanoparticulate compacts, *Mater. Sci. Eng. B*, 2021, vol. 265, p. 114989.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114989>
34. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Shchegolikhin, A.N., Kolbanev, I.V., Chernyak, S.A., and Konysheva, E.Yu., Valence state of europium and samarium in  $Ln_2Hf_2O_7$  ( $Ln = Eu, Sm$ ) based in oxygen-ion conductors, *Ceram. Internat.*, 2021, vol. 47, p. 26898. doi.org/  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.099>
35. Rejith, R.S., Sam Solomon, Influence of pyrochlore domains on the structure and electrical properties  $Gd_{2-x}Dy_xZr_{1.5}Hf_{0.5}O_7$  energy materials, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 855, p. 157291.
36. Mikuškievicz, M., Migas, D., and Moskal, G., Synthesis and thermal properties of zirconate, hafnate and cerate of samarium, *Surface & Coatings Technol.*, 2018, vol. 354, p. 66.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096>
37. Matovic, B., Maletaskic, J., Bucevac, D., Zagorac, J., Fajar, M., Yoshida, K., and Yano, T., Synthesis, characterization and sintering of  $Gd_2Hf_2O_7$  powders synthesized by solid state displacement reaction at low temperature, *Ceram. Internat.*, 2018, vol. 44, p. 16972.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.138>

38. Mikuškievicz, M., Moskal, G., Migas, D., and Stopyr, M., Thermal diffusivity characterization of europium zirconate, cerate and hafnate, *Ceram. Internat.*, 2019, vol. 45, p. 2760.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.301>
39. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Shchegolikhin, A.N., Chernyak, S.A., Knotko, A.V., Kolbanev, I.V., and Shcherbakova, L.G., Structure evolution, ionic and proton conductivity of solid solutions based on  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , *Ceram. Internat.*, 2020, vol. 46, p. 17383.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.029>
40. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Nikiforova, G.E., Kasyanova, A.V., Vorobieva, G.A., Kolbanev, I.V., Stolbov, D.N., and Medvedev, D.A., Proton conductivity of  $\text{La}_2(\text{Hf}_{2-x}\text{La}_x)\text{O}_{7-x/2}$  “stuffed” pyrochlores, *Appl. Sci.*, 2022, vol. 12, p. 4342.  
<https://doi.org/10.3390/app12094342>
41. ZView (Scribner Associates Inc., USA).
42. Shlyakhtina, A.V. and Pigalskiy, K.S., Tolerance factor as the basic criterion in searching for promising oxygen-ion and proton conductors among  $\text{Ln}_{2-x}\text{D}_x\text{M}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{D} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ;  $x = 0, 0.1$ )  $3+/4+$  pyrochlores, *Mater. Res. Bull.*, 2019, vol. 116, p. 72.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.021>
43. Kreller, C.R. and Uberuaga, B.P., The role of cation ordering and disordering on mass transport in complex oxides, *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, 2021, vol. 25, p. 100899.  
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100899>
44. Subramanian, M.A., Aravamudan, G., and Subba Rao, G.V., Oxide pyrochlores—a review, *Progress. Solid State Chem.*, 1983, vol. 15, p. 55.  
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)

УДК 544.6.018.

## ИННОВАЦИОННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОСУШКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА<sup>1</sup>

© 2023 г. Л. А. Пунтусова<sup>a</sup>, \*, Д. Ю. Корнилов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ООО “Научно-Производственное Объединение “Графеника”, Москва, Россия

\*e-mail: lyusya0912@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

В настоящей работе рассмотрен материал на основе оксида графена как сорбент для апротонных растворителей в неводных электролитах, содержащих литиевую соль. Рассмотрены три способа получения конечного материала, различающиеся объемом и количеством пор. Изучено влияние таких исходных параметров гидрогеля, как рН и концентрация твердого вещества. А также построены зависимости адсорбционной емкости сорбента от его пористости. Определена возможность осушения литиевых электролитов новым сорбентом и сравнение с коммерческими молекулярными ситами.

**Ключевые слова:** оксид графена, химический источник тока, инновационный сорбент для литиевых источников тока, электролиты с литиевыми солями

**DOI:** 10.31857/S042485702306004X, **EDN:** PYEJGA

### ВВЕДЕНИЕ

Выпускаемые современной промышленностью литиевые химические источники тока (ХИТ) представляет собой герметично упакованные разнополярные электроды, разделенные диэлектрическим сепаратором и пропитанные раствором электролита. Электролит, отвечающий за перенос энергии внутри литиевого ХИТ, должен обладать рядом параметров: широким окном электрохимической стабильности и температурным диапазоном существования жидкой фазы, быть инертным ко всем элементам конструкции системы и не содержать примесей. Известно, что для неводных электролитов ХИТ наибольшее внимание уделяется содержанию влаги, поскольку разложение воды начинается при напряжении 1.23 В, а рабочее напряжение литиевых химических источников тока лежит в диапазоне напряжений от 2 до 4 В, также наличие следовых количеств влаги в системе катализирует протекание различных паразитных реакций, приводящих к деградации системы [1]. Содержание влаги в электролитах на основе апротонных растворителей допускается менее 20 ppm, при более высоком содержании влаги вклад в электрохимические характеристики ХИТ становится огромен

[2]. В связи с чем, процесс приготовления электролита является очень ответственным, поскольку все работы должны проводиться в среде высококислородного аргона с использованием осушенных сольвентов и литиевых солей. Для снижения содержания влаги в составе готового электролита производится обработка раствора цеолитами. При этом соли с катионом лития вступают в обменную реакцию с молекулярными ситами, и происходит обеднение электролита, приводящее к снижению электропроводности, что требует корректирующего введения катионов лития [3]. Таким образом, процесс осушения готового электролита имеет ряд ограничений и технологических трудностей.

В настоящей работе предлагается использовать аэрогель оксид графена в качестве осушителя, который при нормальных условиях способен сорбировать до 20% воды от собственной массы [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графена (ОГ) получали модифицированным методом Хаммерса из графита Asbury Carbons 3775 (США) путем его окисления и эксфолиации по методике, описанной в [5, 6], рН гидрогеля ОГ изменяли титрованием 1-молярным раствором гидроксида лития.

Осушитель на основе ОГ получали двумя способами: 1 – сублимационной сушкой из гидроге-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

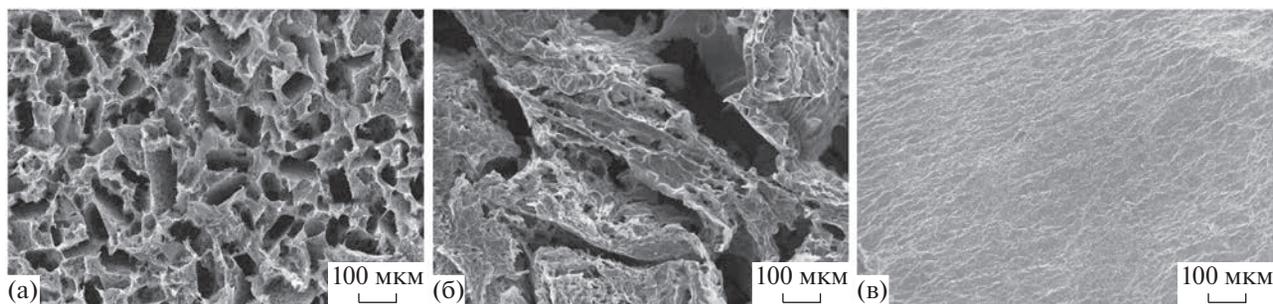


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии структуры поверхности образцов оксида графена: образец 1 (а), образец 2 (б) и образец 3 (в).

ля ОГ и 2 – сушкой при нормальных условиях из дисперсии ОГ. Получение осушителя с помощью сублимационной сушки проводили в двух режимах: кристаллизация слоя гидрогеля при температуре  $-70^{\circ}\text{C}$  (режим 1) и при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$  (режим 2) с последующей сублимационной сушкой. Сублимационная сушка ВСГ-5, “СХ Техника” (Россия) проводилась в диапазоне давлений от 30 до 50 Па с нагревом полок сублиматора до  $55^{\circ}\text{C}$ . Сушка при нормальных условиях проводилась при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  и давлении 101.3 кПа. Исследуемый материал после сублимационной сушки – пена, после сушки при нормальных условиях – пленка. Исходную толщину слоя контролировали с помощью автоматической машины для нанесения и сушки пленок MRX-TMH250 (Китай).

Изучали также влияние пористости осушителя на его адсорбционную емкость. В исследовании использовали пористость материала из ОГ 20, 40, 60 и 80% и, исходя из необходимой пористости, теоретически рассчитывали толщину образца. Толщину образца изменяли с помощью прокатки MRX-JS200 (Китай), контролировав полученную толщину с помощью микрометра. Готовый продукт из ОГ (пену/пленку) сушили при температуре плюс  $100^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 бар в течение 19 ч, после чего материал переносили в атмосферу аргона для дальнейших измерений.

Способность материала из ОГ сорбировать воду из апротонных растворителей (пропиленкарбонат (PC)) или электролитов на их основе измеряли с помощью кулонометрического титрования по Карлу Фишеру до осушки материалом из ОГ и после. Измеряли влажность растворителя–электролита, затем осушитель из ОГ известной массы погружали в заданный объем растворителя–электролита и выдерживали в течение 3 дней и затем измеряли влажность раствора. Эффективность осушения электролитов (LP-30 составом 1 M  $\text{LiPF}_6$  + DEC:EC) на основе литиевых солей контролировали по электропроводности электролитов до и после осушения. Электропровод-

ность растворов измеряли с помощью кондуктометра “Эксперт-002” (Россия). Измерения электропроводности электролита проводили при комнатной температуре, после чего проводили осушку электролита и измеряли электропроводность электролита при той же температуре. По разнице электропроводности можно судить о концентрации ионогенов в электролите, так как за счет их сорбции на поверхность сорбента или взаимодействия с ним происходит уменьшение количества анионов–катионов в растворе.

Структуру образцов на основе ОГ изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SUPRA 40 Carl Zeiss (Германия). Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных и обратном рассеянных электронах составляло 1–10 кВ.

Для сравнения использовали коммерческий осушитель – цеолит Molecular siebe KA 3A производства AppliChem GmbH (Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура материала.** Гидрогель на основе ОГ нанесли слоем толщиной 700 мкм на тефлоновую подложку и удаляли влагу сублимационной или обычной сушкой, получая аэрогель или пленку из ОГ соответственно. Условия получения аэрогеля из ОГ варьировались, а именно температура кристаллизации материала составляла  $-70^{\circ}\text{C}$  (рис. 1, образец 1) и  $-10^{\circ}\text{C}$  (образец 2) с последующей сублимационной сушкой с одинаковыми параметрами, а пленки из ОГ получали путем сушки дисперсии ОГ при  $60^{\circ}\text{C}$  (образец 3). Так, по микрофотографиям СЭМ (рис. 1) исследуемых образцов можно наблюдать различие в размерах пор и их количестве. Площадь активной поверхности, способной сорбировать воду, напрямую зависит от размера пор и их количества. Осушителем с предположительно наиболее активной площадью поверхности является образец 1 согласно СЭМ.

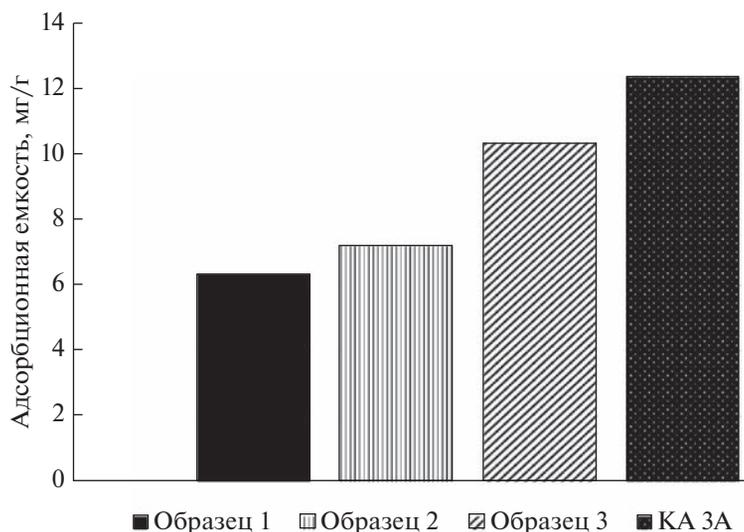


Рис. 2. Адсорбционная способность ОГ, полученного разными способами.

Исследование влияния параметров материала из ОГ на его адсорбционную способность представлено ниже.

**Параметры сушки.** Для исследования влияния способа получения осушителя на основе ОГ на его адсорбционную способность был взят материал с массовой долей ОГ равной 3% и рН 3. Получение аэрогелей методом сублимационной

сушки проводили при варьировании условий изготовления, а именно температуры заморозки материала при минус 70°C (образец 1) и минус 10°C (образец 2), а также получены пленки из ОГ путем сушки суспензии ОГ при 60°C (образец 3).

Адсорбционную способность осушителя на основе ОГ вычисляли по формуле:

$$AC = \frac{\text{Влажность РС} - \text{Влажность (РС + ОГ)}}{1000m_{\text{ОГ}}} m_{\text{РС}},$$

где AC – адсорбционная способность ОГ, ppm (мг [H<sub>2</sub>O]/г [ОГ]); влажность РС – влажность исходного РС, ppm; влажность (РС + ОГ) – влажность РС после осушения ОГ, ppm;  $m_{\text{РС}}$  – масса РС, г;  $m_{\text{ОГ}}$  – масса ОГ, г.

Исследование показало, что материал на основе ОГ способен сорбировать влагу из апротонного растворителя (РС), но при этом имеет адсорбционную емкость ниже, чем у цеолита типа КА 3А на 20–50%. Поскольку материал на основе ОГ обладает свойствами осушителя органических растворителей, дальнейшие исследования были направлены на его оптимизацию.

**Концентрация исходной суспензии.** Для определения оптимальной концентрации гидрогеля на основе ОГ получали аэрогель в двух режимах с помощью сублимационной сушки с массовым содержанием ОГ равным 3 и 1.5%. Для определения оптимальной концентрации исходного гидрогеля использовали рН 3. Образцы были прокатаны до разной пористости 20, 40, 60 и 80%, которые выдерживали в РС в течение 72 ч и измеряли его влажность до и после осушки материалом на основе ОГ.

По результатам эксперимента определено, что пористость материала не влияет на адсорбционную способность осушителя на основе ОГ (см. рис. 3). Однако адсорбционная емкость материала на основе ОГ зависит от концентрации ОГ в исходном гидрогеле. Возможно, повышенная ад-

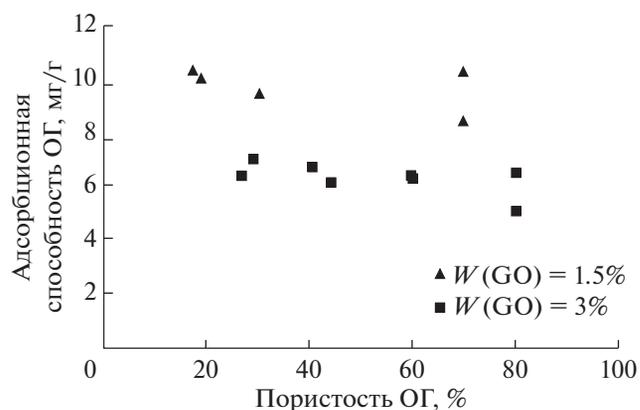


Рис. 3. Адсорбционная способность ОГ для аэрогеля с разной пористостью и различной концентрацией ОГ в суспензии.

**Таблица 1.** Адсорбционная способность ОГ для материала из ОГ, полученных разными способами из суспензии на основе ОГ с рН, равном 3 и 7 соответственно

Материал	Способ получения	Средняя адсорбционная способность, мг/г	
		Массовая доля ОГ в гидрогеле, %	
		1.5	3
Кислый гель рН 3	Способ 1	9.7	6.4
	Способ 2	10.5	7.2
	Способ 3	18.4	10.3
Щелочной гель рН 7	Способ 1	14.0	30.9
	Способ 2	14.5	27.9
	Способ 3	0.6	-1.7
КА 3А		12.4	

сорбционная способность материала из ОГ связана с наиболее эффективным расщеплением ОГ при сублимационной сушке гидрогеля с меньшим содержанием ОГ.

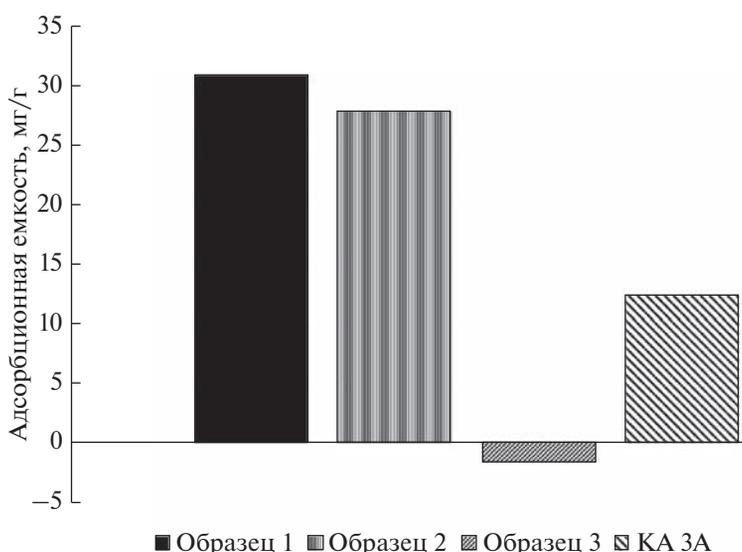
**Влияние рН.** Для определения оптимального рН гидрогеля на основе ОГ исследовали пленки и гели, полученные способами, описанными выше. Для исследования использовали исходную суспензию с рН 3 и 7 соответственно. Гидрогель, полученный из сухого ОГ, имеет рН 3, и для получения рН 7 проводили титрование 1-молярным раствором гидроксида лития.

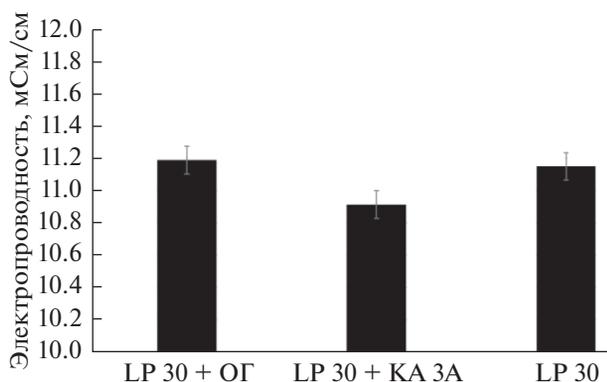
Сорбционную способность материала на основе ОГ рассчитывали по формуле, приведенной выше. Наивысшую адсорбционную способность имеет аэрогель на основе ОГ, полученный с помощью сублимационной сушки при температуре минус 70°C из гидрогеля с массовой долей ОГ,

равной 3% и с рН 7 (см. табл. 1). При этом превышая адсорбционную способность цеолита более чем в 2 раза.

Измерение адсорбционной емкости материала из ОГ показало, что он способен сорбировать воду из органических апротонных растворителей в 2.2–2.5 раза эффективнее, чем молекулярные сита КА 3А при тех же условиях (рис. 4). Опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод о том, что адсорбционная емкость материала из ОГ зависит от его площади поверхности.

Материал на основе ОГ, согласно исследованиям, способен выступать в качестве осушителя апротонных растворителей в 2 раза эффективнее молекулярных сит. Использование молекулярных сит для осушки электролитов с литиевыми солями невозможно из-за протекания ионообменных реакций. Сорбция воды при нормальных

**Рис. 4.** Сравнение адсорбционных емкостей материалов при осушении пропиленкарбоната.



**Рис. 5.** Изменение электропроводности раствора электролита при  $T = 25^\circ\text{C}$  после выдержки аэрогеля из оксида графена и молекулярных сит КА 3А.

условиях ( $T = 25^\circ\text{C}$  и  $P = 101.3$  кПа) из воздуха на ОГ проходит за счет образования водородных связей с кислородом карбонильных и эпоксидных групп. Однако в данной работе наиболее эффективным оказался сорбент, где все группы были заблокированы гидроксидом лития, что говорит об ином механизме сорбции влаги из раствора. Полученным материалом осушали электролит марки LP-30 (1 M  $\text{LiPF}_6 + \text{DEC:EC}$ ). Для анализа производилось измерение электропроводности раствора электролита до вымачивания в нем материала из ОГ и после (рис. 5). По результатам измерения видно, что после трех дней выдержки в растворе электролита аэрогели из ОГ не снижают электропроводность (отклонение лежит в пределах статистической ошибки) электролита. Это говорит о том, что концентрация раствора не изменилась после сушки данным сорбентом, однако необходимо произвести ряд экспериментов для подтверждения полученных результатов. В случае применения молекулярных сит КА 3А наблюдается снижение электропроводности электролита на 2%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам исследования установлено, что аэрогели из ОГ могут быть применены в качестве сорбента влаги из апротонных органических растворителей и являются в 2.5 раза

более эффективным осушителем по сравнению с молекулярными ситами марки КА 3А. Кроме того, существенным преимуществом аэрогелей из ОГ является возможность производить осушение растворов электролитов без снижения уровня электропроводности.

Возможность применения аэрогеля на основе ОГ в качестве осушителя апротонных растворителей и электролитов для литий-ионных аккумуляторов не была представлена ранее. Необходимо обратиться к исследованию механизма сорбции влаги оксидом графена отдельную исследовательскую работу с вниманием к вопросам о возможности регенерации осушителя на основе ОГ и его экономической оценке.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jansta, J., Dousek, F.P., and Riha, J., Electrochemical systems for galvanic cells in organic aprotic solvents. Quantitative evaluation of electrochemical effects of trace water in KPF6 – propylene carbonate electrolyte, *Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 1973, vol. 44, p. 263.
2. Астахов, М.В., Пунтусова, Л.А., Галимзянов, Р.Р., Кречетов, И.С., Лисицын, А.В., Свириденкова, Н.В., Стаханова, С.В. Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при повышенных температурах. *Бутлеров. сообщ.* 2020. Т. 61. № 1. С. 67.
3. Bradley, D., Williams, G., and Lawton, M., Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants, *Amer. Chem. Soc.*, 2010.
4. Zhao, C., Ma, L., You, J., Qu, F., and Priestley, Rodney D., EDTA- and amine-functionalized graphene oxide as sorbents for Ni(II) removal, *Desalinat. and Water Treatment*, 2016, vol. 57, p. 8942.
5. Ткачев, С.В., Буслаева, Е.Ю., Наумкин, А.В., Котова, С.Л., Лауре, И.В., Губин, С.П. Графен, полученный восстановлением оксида графена. *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 909.
6. Kornilov, D.Y. and Gubin, S.P., Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, p. 1965. <https://doi.org/10.1134/S0036023620130021>

УДК 541.136/.136.88

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА С ТВЕРДО-РАСПЛАВНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ И ПОРИСТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{--Bi}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ КИСЛОРОДА<sup>1</sup>

© 2023 г. П. Е. Дергачева<sup>а, \*</sup>, С. В. Федоров<sup>а</sup>, В. В. Белоусов<sup>а</sup>, А. А. Коновалов<sup>а</sup>, В. В. Артемов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*e-mail: pdergacheva@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 31.07.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Изготовлена симметричная электрохимическая ячейка “пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  | твердо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  | пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ”. С помощью методов импедансной спектроскопии и кулоновольюметрии измерены омическое и поляризационное сопротивления ячейки, фарадеевская эффективность и поток кислорода, которые при 740°C составили 0.046 и 0.077 Ом см<sup>2</sup>, 97% и  $5 \times 10^{-7}$  моль см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> соответственно. Установлено влияние смачивания поверхности пористых электродов на поляризационное сопротивление. Отмечены перспективы использования электродного  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и электролитного  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  материалов в электрохимических генераторах кислорода.

**Ключевые слова:** электрохимический генератор кислорода, электролит, электрод, смачивание, импеданс

DOI: 10.31857/S0424857023060038, EDN: PXYIJO

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционно для выделения кислорода из воздуха используют технологии криогенной ректификации и короткоциклового адсорбции. Адсорбционная технология более экономична и проста, но обеспечивает недостаточную чистоту кислорода <95% [1, 2]. Для производства более чистого кислорода используется энергозатратная криогенная технология [3]. В последнее время внимание исследователей привлекают электрохимические генераторы кислорода (ЭГК) из-за их низкой энергоемкости, простоты конструкции и возможности генерирования высокочистого кислорода (>99.99%) [4–7]. Принцип работы ячейки ЭГК схематично показан на рис. 1 [8, 9]. Электрохимическая ячейка состоит из ион-проводящего электролита и электрон-проводящих электродов. Предварительно ячейка нагревается до рабочей температуры (600–900°C) и через нее пропускается электрический ток. При этом на катоде про-

исходит восстановление кислорода. Ионы кислорода мигрируют через электролит и окисляются на аноде.

Как правило, в ЭГК используются керамические электролиты на основе оксида церия, легированного оксидами самария (SDC) или гадолиния (GDC) [10–12], оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) [13–15], и оксида висмута, стабилизированного оксидами иттрия (YSB), эрбия (ESB) или других редкоземельных элементов, например диспрозия и вольфрама (DWSB) [5, 6, 16, 17]. Однако эти электролиты имеют недостаточно высокую ионную проводимость (0.01–0.4 См/см при 650–800°C [18, 19]). Максимальную же проводимость по ионам кислорода ~2 См/см при 740°C демонстрирует керамический электролит  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [19]. Однако его применение затруднено из-за того, что полиморфное превращение  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  при 730°C [20], происходящее при нагревании исходного газоплотного керамического материала  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , сопровождается значительным увеличением объема (11%) этого материала и появлением в

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

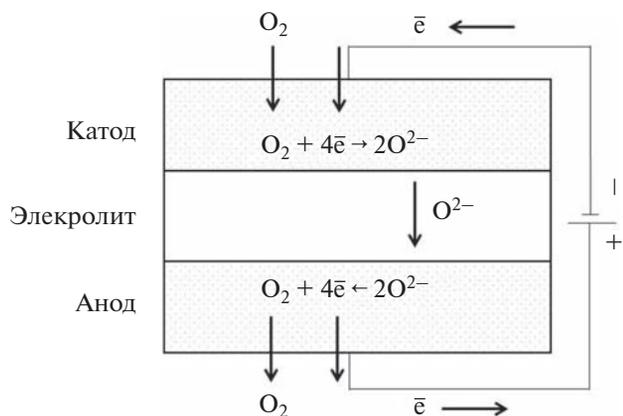


Рис. 1. Принцип работы ЭГК.

нем микротрещин. В результате керамический электролит  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  теряет газоплотность. Эта проблема обычно решается стабилизацией фазы  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , но при этом почти на порядок величины уменьшается ионная проводимость стабилизированного электролита [5, 6, 16, 17]. Выход предложен в работе [21], где сообщается о твердо-расплавном композитном электролите  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}0.2 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  (соответствует составу  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}1.3 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  на фазовой диаграмме (рис. 2), в котором удалось сохранить высокую ионную проводимость чистого  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , а также обеспечить газоплотность и, следовательно, высокую селективность. При  $740^\circ\text{C}$  этот электролит состоит из ион-проводящих твердых зерен  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и ион-проводящих межзеренных жидких каналов из  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}1.4 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}8.5 \text{ мол. \% } \text{V}_2\text{O}_3$ ). Такая жидкоканальная зернограничная структура обеспечивает электролиту не только газоплотность и высокую ионную проводимость, но и механическую пластичность, что позволяет преодолеть проблему термической совместимости электролита с электродными материалами. Таким образом, твердо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}0.2 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$  может быть успешно применен в ЭГК.

Другой не менее важной задачей является поиск и разработка химически совместимых с электролитом электродных материалов с низким поляризационным сопротивлением границы электрод/электролит. Поляризационное сопротивление часто обусловлено недостаточной скоростью окислительно-восстановительных реакций кислорода, протекающих на трехфазной границе газ/электрод/электролит, в частности, из-за недостаточного количества активных центров на этой границе. Увеличение скорости реакций возможно путем подбора электродного материала с высокой электронной проводимостью и каталитической

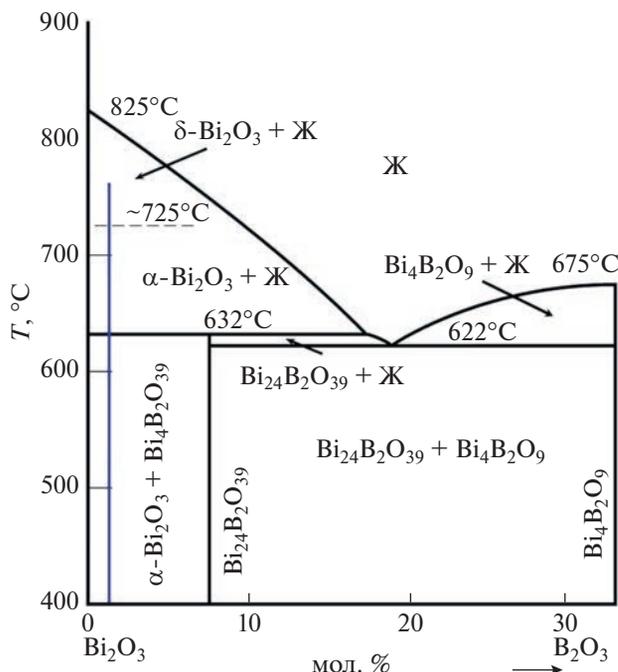


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}\text{V}_2\text{O}_3$  [22].

активностью. В качестве электродных материалов предложены рутенаты висмута  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора и  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.3}$  (или  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ) со структурой типа  $\text{KSbO}_3$  [23], которые химически совместимы с электролитами на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при высокой температуре. На воздухе  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.3}$  необратимо превращается в  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  при  $975^\circ\text{C}$ . Эти электродные материалы демонстрируют высокую электронную проводимость ( $\sim 380 \text{ См/см}$  при  $740^\circ\text{C}$ ) и каталитическую активность по отношению к окислительно-восстановительным реакциям кислорода. Кроме того, введение  $\sim 37 \text{ мас. \%}$  ионного проводника  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.2}$  в электродный материал  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  приводит к повышению количества активных центров, за счет увеличения общей длины трехфазной границы газ/электрод/электролит, и тем самым снижает поляризационное сопротивление [24]. В этой связи, в качестве электродного материала симметричной электрохимической ячейки нами выбран композит  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{—}35 \text{ мас. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Данная работа направлена на изготовление симметричной электрохимической ячейки “пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{—}35 \text{ мас. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3$ |твёрдо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}0.2 \text{ мас. \% } \text{V}_2\text{O}_3$ |пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{—}35 \text{ мас. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3$ ” и исследование ее электрохимических свойств (импеданс, фарадеевская эффективность, селективность и др.), а также исследование фазового состава и микроструктуры электродных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композитный электролит  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  получали в два этапа. На первом этапе порошки  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и  $\text{H}_3\text{VO}_3$  (“ос. ч.”) в мольном соотношении 6 : 1 измельчали и смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, Германия) с добавлением изопропилового спирта в течение 30 мин со скоростью вращения барабанов 250 об./мин. Полученную смесь сушили при 80°C в течение 4 ч для удаления спирта и обжигали на воздухе при 600°C в течение 20 ч с формированием силленитной фазы  $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ . На втором этапе порошки  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и  $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$  смешивали в соотношении  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ –17 мас. %  $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$  в планетарной мельнице со скоростью 150 об./мин в течение 1 ч и холодным одноосным прессованием (100 МПа) получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм (для исследования импеданса), диаметром 20 мм (для измерения потока кислорода и селективности электролита). Затем образцы обжигали в печи при 600°C в течение 10 ч и шлифовали с двух сторон с помощью алмазных дисков до толщины 0.5 мм.

Пористые электроды  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  получали в две стадии с использованием метода выгорающей добавки. Для синтеза  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  смешивали порошки  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и  $\text{RuO}_2$  (“ос. ч.”) в мольных долях 1 : 2 в планетарной мельнице с добавлением изопропилового спирта в течение 30 мин со скоростью вращения барабанов 250 об./мин. Полученную смесь сушили при 80°C в течение 4 ч и обжигали на воздухе при 750°C в течение 20 ч. Далее порошки  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”) и рисовый крахмал (5 мас. % от общей смеси) смешивали в планетарной мельнице по аналогичной методике. Полученную смесь сушили при комнатной температуре и прессовали при 100 МПа в цилиндры диаметром 10 мм (для исследования импеданса), диаметром 20 мм (для измерения потока кислорода и селективности электролита). Затем их обжигали в печи при 720°C в течение 10 ч с промежуточной выдержкой при 400°C в течение 2 ч, формируя пористость за счет выгорания крахмала. Образцы шлифовали до толщины 0.5 мм на алмазных дисках.

Электроды  $\text{Vi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  упруго прижимали к противоположным сторонам электролита  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , формируя симметричные ячейки генератора кислорода “электрод|электролит|электрод”.

Измерение потока кислорода через полученную ячейку проводили кулоновольюметрическим методом с использованием хроматографа Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Мета-хром”, Россия) и потенциостата 1285А (Solartron, Великобритания). Одна сторона образца контактировала с воздухом, другая – герметично соединя-

лась с торцом кварцевой трубки, через которую продувался газ-носитель гелий марки “А” (99.995%) со скоростью 10 мл/мин. Исследуемую ячейку нагревали до температуры 740°C и пропускали постоянный ток 0.05–0.8 А. В качестве токоподводов использовали Ag-проволоку, токосъемными контактами выступали платиновые сетки, плотно прижатые к электродам. Полученную газовую смесь направляли в хроматограф и определяли экспериментальное значение потока кислорода ( $j_{\text{ex}}$ ), проникшего через образец по формуле

$$j_{\text{ex}} = \frac{Y}{S} k \beta V_M^{-1}, \quad (1)$$

где  $Y$  – площадь пика на хроматограмме, характеризующая концентрацию кислорода, генерируемого ячейкой [мВ с],  $S$  – площадь рабочей поверхности образца [см<sup>2</sup>],  $k$  – калибровочный коэффициент по кислороду для распределительной колонки [мВ<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>],  $\beta$  – расход газа-носителя [см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup>],  $V_M$  – молярный объем газа при нормальных условиях [см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup>].

В соответствии с законами электролиза Фарадея теоретическое значение переносимого потока кислорода ( $j_{\text{th}}$ ) определяется как

$$j_{\text{th}} = \frac{i}{4F}, \quad (2)$$

где  $i$  – плотность тока [А м<sup>-2</sup>],  $F$  – постоянная Фарадея [Кл моль<sup>-1</sup>].

Фарадеевскую эффективность электрохимической ячейки ( $FE$ ) оценивали по формуле

$$FE = \frac{j_{\text{ex}}}{j_{\text{th}}} \times 100\%. \quad (3)$$

Селективность ячейки определяли по отношению концентраций кислорода к азоту в полученной газовой смеси.

Импеданс полученных симметричных ячеек измеряли с помощью импедансметра Z-350М (ООО “ЭЛИНС”, Россия) при 740°C в течение 5 ч по двухэлектродной схеме. В качестве токоподводов использовали Ag-проволоку, токосъемными контактами выступали платиновые сетки, плотно прижатые к электродам. Диапазон частот переменного тока составил от 4 кГц до 0.1 Гц при амплитуде сигнала 30 мВ. Спектры импеданса были проанализированы с помощью программы ZView (Scribner Associates, США).

Микроструктуру поверхности поперечного шлифа электродов до и после проведения измерений импеданса ячейки при 740°C исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7401F (Jeol, Япония) в режиме обратно-рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Объемную долю пор в электродах определяли по РЭМ-изображениям методом Де-

лесса с помощью программного обеспечения Analysis 5.0 (Olympus, Япония).

Фазовый состав электродных материалов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF-2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости потока кислорода и фарадеевской эффективности ячейки от плотности тока представлены на рис. 3. Поток кислорода возрастает линейно с увеличением плотности тока до  $0.2 \text{ А/см}^2$  и соответствует теоретическому значению ( $j_{\text{th}}$ ), рассчитанному по формуле (2). Фарадеевская эффективность ячейки при  $0.2 \text{ А/см}^2$  составляет  $\sim 97\%$ , а поток кислорода —  $5 \times 10^{-7}$  моль  $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . При дальнейшем повышении плотности тока поток кислорода отклоняется от линейной зависимости. Подобная зависимость была получена в работе [5]. Авторы связывают уменьшение потока кислорода и фарадеевской эффективности ячейки с частичным разложением электролита YSB при плотности тока более  $0.2 \text{ А/см}^2$ .

Концентрация кислорода в полученной газовой смеси возрастает с увеличением плотности тока, а содержание азота остается практически постоянным и составляет  $0.01\%$ . Наличие азота обусловлено натеканием воздуха через соединительные элементы установки. Чистота генерируемого кислорода возрастает с увеличением плотности тока и составляет  $>99.9\%$ . Межзеренные жидкие каналы обеспечивают композиту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0.2 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3$  газоплотность и высокую селективность ( $>10^3$ ) по кислороду.

Спектры импеданса симметричной ячейки (рис. 4) состоят из двух дуг окружностей: высокочастотной и низкочастотной. Сплошной линией показана аппроксимация годографа импеданса, построенная согласно представленной эквивалентной схеме (рис. 4д). Поляризационное сопро-

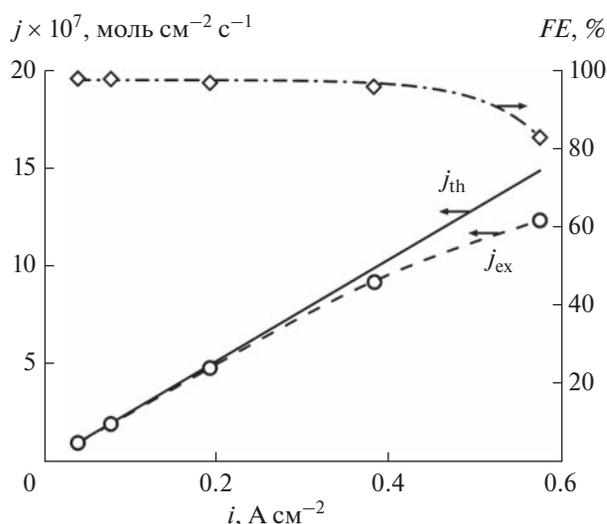


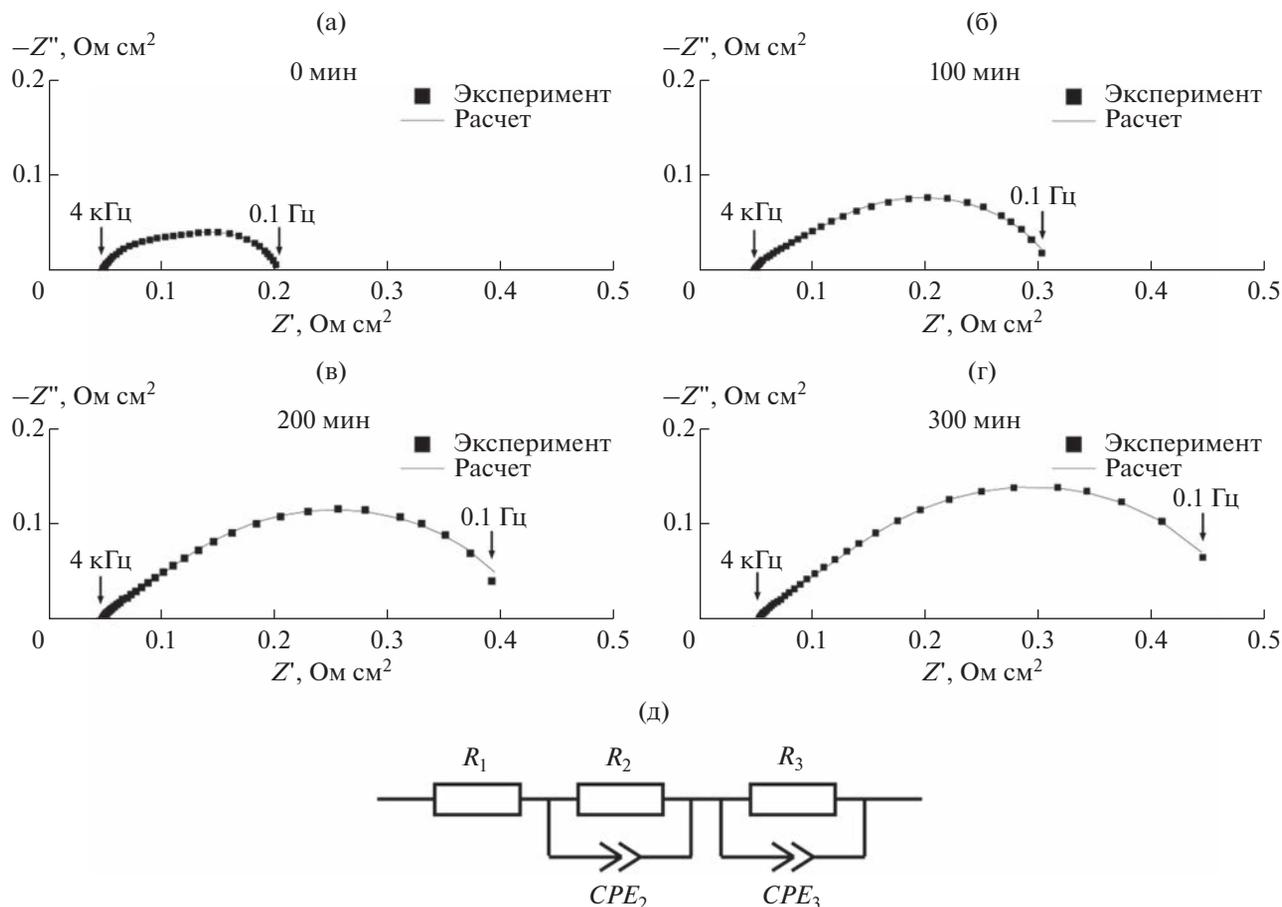
Рис. 3. Зависимость потока кислорода ( $j$ ) и фарадеевской эффективности ( $FE$ ) от плотности тока ( $i$ ) при  $740^\circ\text{C}$ .

тивление электрода ( $R_p$ ) определяли как половину суммы сопротивлений  $R_2$  и  $R_3$ , которые соответствуют ширине оснований высокочастотной и низкочастотной дуг импеданса, нормированных на площадь. Общее сопротивление ячейки ( $R_t$ ) складывается из омического сопротивления элемента ЭГК ( $R_1$ ), которое определяется пересечением высокочастотной дуги годографа импеданса с осью абсцисс, и общего поляризационного сопротивления ( $R_p$ ).

В начальный момент времени  $R_t$  ячейки составило  $0.2 \text{ Ом см}^2$ ,  $R_1$  —  $0.046 \text{ Ом см}^2$ , а  $R_p$  —  $0.077 \text{ Ом см}^2$  (рис. 4а), что ниже, чем у известных аналогов (табл. 1). При последующих измерениях импеданса (рис. 4б–4г) омическое сопротивление и высокочастотная дуга практически не изменяются со временем, а низкочастотная дуга заметно возрастает, что соответствует увеличению поляризационного сопротивления электрода  $R_p$  и общего сопротивления ячейки  $R_t$ . После 100 мин ис-

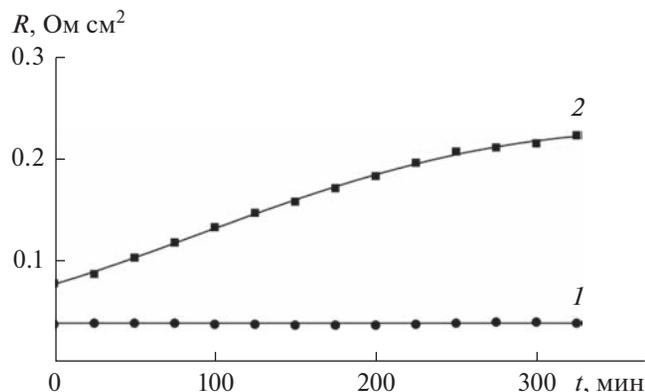
Таблица 1. Омическое ( $R_1$ ) и поляризационное ( $R_p$ ) сопротивления симметричной ячейки “ $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $35 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ – $0.2 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3$ ” в сравнении с известными аналогами

Материал электролита	Материал электрода	$R_1$ , Ом $\text{см}^2$	$R_p$ , Ом $\text{см}^2$	$T$ , $^\circ\text{C}$	Литература
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0.2 \text{ мас. \% B}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $35 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$	0.046	0.077	740	Настоящая работа
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ – $\text{Ag}$	0.86	0.01	700	[12]
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5})_{0.98}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$	$\text{Bi}_{1.71}\text{Nb}_{0.25}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$ – $\text{Ag}$	0.79	1.56	600	[5]
$(\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5})_{0.98}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ – $(\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5})_{0.98}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3+\delta}$	0.76	0.43	600	[5]
$\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$	$\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ – $\delta$	0.3	0.45	650	[17]



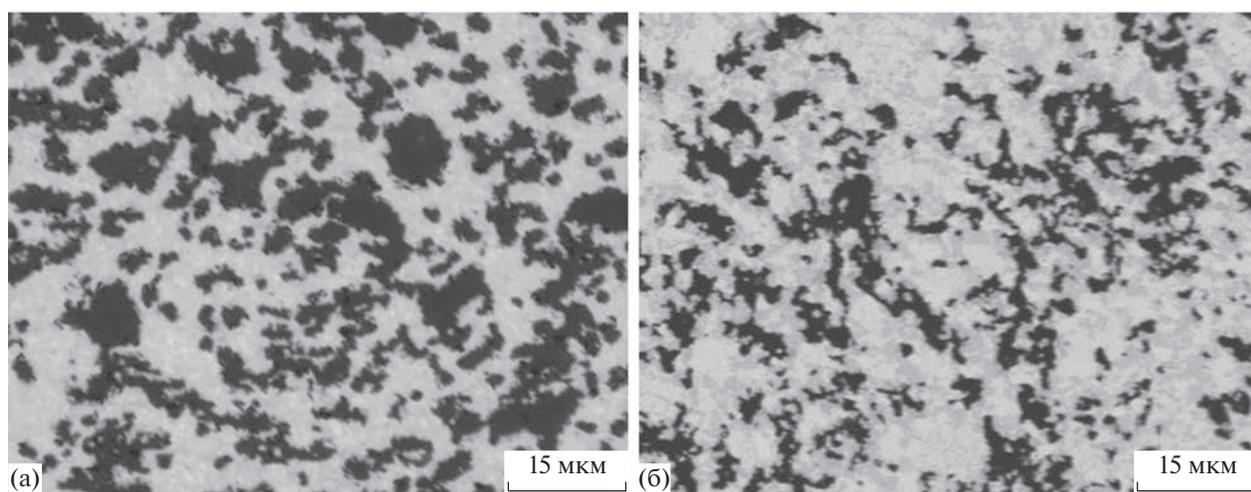
**Рис. 4.** Спектры импеданса ячейки при 740°C в начальный момент времени (а), через 100 (б), 200 (в) и 300 мин (г). Эквивалентная схема ячейки, включающая резисторы  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  и элементы постоянной фазы  $CPE_2$ ,  $CPE_3$  (д).

питаний  $R_p$  ячейки составило 0.13 Ом см<sup>2</sup>, после 200 мин – 0.18 Ом см<sup>2</sup>, после 300 мин – 0.22 Ом см<sup>2</sup>. Таким образом, в течение пятичасового функционирования ячейки  $R_p$  увеличилось в 2.9 раз (рис. 5).

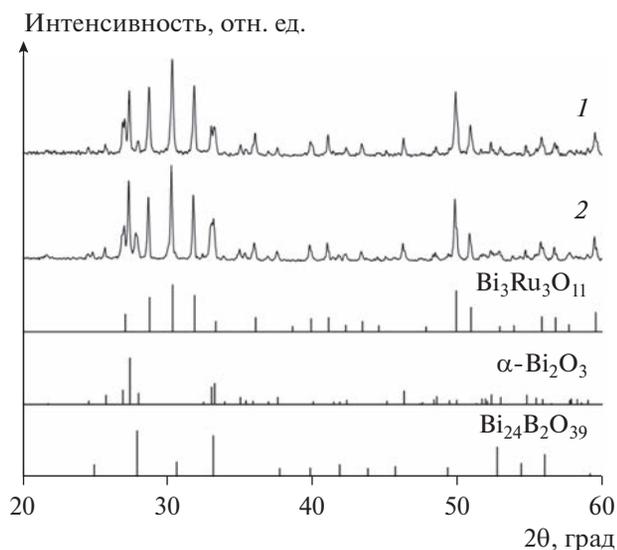


**Рис. 5.** Временная зависимость омического (1) и поляризационного (2) сопротивлений при 740°C.

На рис. 6 представлена микроструктура электродного материала  $Bi_3Ru_3O_{11}$ –35 мас. %  $Bi_2O_3$  до и после проведения измерения импеданса ячейки. Исходный материал имеет однородную структуру и содержит серую ( $Bi_3Ru_3O_{11}$ ), светлую ( $Bi_2O_3$ ) и темную (поры) структурные составляющие. Однако микроструктура этого материала претерпевает существенные изменения в процессе измерений. Так, пористость исходного электродного материала после пятичасовых измерений при 740°C уменьшилась в 2 раза от 40 до 20%. Кроме того, заметно увеличилось количество светлой структурной составляющей, которая содержит  $Bi_2O_3$  и  $Bi_{24}V_2O_{39}$ . Согласно данным РФА (рис. 7), электродный материал до испытаний состоял из двух фаз:  $Bi_3Ru_3O_{11}$  ( $Pn\bar{3}$ , PDF # 520271) и  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  ( $P2_1/c$ , PDF # 710465). После пятичасовых измерений в контакте с расплавно-оксидным электролитом  $Bi_2O_3$ –0.2 мас. %  $B_2O_3$ , в электродном материале присутствует третья фаза со структурой силленита –  $Bi_{24}V_2O_{39}$  (I, PDF # 290227).



**Рис. 6.** РЭМ-изображение поперечного шлифа электрода  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до (а) и после (б) измерения временной зависимости импеданса при  $740^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Рентгенограммы материала электродов до (1) и после (2) измерения импеданса и штрих-диаграммы соединений  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ .

Таким образом, полученные экспериментальные результаты указывают на то, что жидкая фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –1.4 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в составе электролита смачивает поверхность пористых электродов  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , которая при охлаждении от  $740^\circ\text{C}$  до комнатной температуры практически полностью кристаллизуется в  $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ , что согласуется с диаграммой состояния  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{V}_2\text{O}_5$ , представленной на рис. 2. По-видимому, смачивание понижает количество активных центров на трехфазной границе газ/электрод/электролит, где протекают окислительно-восстановительные реакции кислорода. В результате возрастает поляризационное сопротивление.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлена симметричная ячейка “пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ |твердо-расплавный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ |пористый электрод  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ –35 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ” и измерены ее электрохимические характеристики. Газоплотный электролит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –0.2 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  с жидкоканальной зернограничной структурой показал достаточно высокую селективность по кислороду (чистота полученного кислорода – 99.92%). Производительность электрохимической ячейки с толщиной электролита 0.5 мм и плотностью тока  $0.2 \text{ A cm}^{-2}$  составила  $5 \times 10^{-7}$  моль  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  при  $740^\circ\text{C}$ . Обнаружено смачивание поверхности пористых электродных материалов жидкой фазой, что приводит к снижению пористости от 40 до 20% и возрастанию поляризационного сопротивления от 0.077 до 0.22 Ом  $\text{cm}^2$  в течение 5 ч. Ячейка показала достаточно высокие электрохимические характеристики, но для стабилизации ее функционирования необходимо разработать каталитически активные по отношению к окислительно-восстановительным реакциям кислорода ингибиторы смачивания электродов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН № 075-00715-22-00. Растровая электронная микроскопия выполнялась В.В. Артемовым в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Akulinin, E., Golubyatnikov, O., Dvoretzky, D., and Dvoretzky, S., Optimization and analysis of pressure swing adsorption process for oxygen production from air under uncertainty, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2020, vol. 26, no. 1, p. 89.
- Santos, J.C., Cruz, P., Regala, T., Magalhaes, F.D., and Mendes, A., High-purity oxygen production by pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol. 46, no. 2, p. 591.
- Allam, R. J., Improved oxygen production technologies, *Energy Procedia*, 2009, vol. 1, no. 1, p. 461.
- Wang, M., Nowicki, K.M., and Irvine, J.T.S., A Novel Solid Oxide Electrochemical Oxygen Pump for Oxygen Therapy, *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, no. 6, p. 064509.
- Tsai, J.T., Wang, S.F., Hsu, Y.F., and Jasinski, P., Effects of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  and Ag electrodes on bismuth-oxide-based low-temperature solid electrolyte oxygen generators, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, no. 1, p. 1132.
- Wang, S.F., Chen, Y.W., and Hsu, Y.F., Honeycomb oxygen-generator with doped bismuth-oxide-based electrolyte and Ag electrode, *J. Electroceramics*, 2020, vol. 44, no. 1, p. 104.
- Chen, Y.W., Liu, Y.-X., Wang, S.F., and Devasenathipathy, R., Characteristics of Honeycomb-Type Oxygen Generator with Electrolyte Based on Doped Bismuth Oxide, *J. Electron. Mater.*, 2018, vol. 47, no. 7, p. 3639.
- Dyer, P.N., Richards, R.E., Russek, S.L., and Taylor, D.M., Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, *Solid State Ion.*, 2000, vol. 134, no. 1-2, p. 21.
- Badwal, S.P.S. and Ciacchi, F.T., Ceramic membrane technologies for oxygen separation, *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, no. 12–13, p. 993.
- Jiang, D., Bu, X., Sun, B., Lin, G., Zhao, H., Cai, Y., and Fang, L., Experimental study on ceramic membrane technology for onboard oxygen generation, *Chinese J. Aeronaut.*, 2016, vol. 29, no. 4, p. 863.
- Meixner, D.L., Brengel, D.D., Henderson, B.T., Abbaro, J.M., Wilson, M.A., Taylor, D.M., and Cutler, R.A., Electrochemical oxygen separation using solid electrolyte ion transport membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 9, p. D132.
- Zhou, W., Shao, Z., Ran, R., Chen, Z., Zeng, P., Gu, H., Jin W., and Xu, N., High performance electrode for electrochemical oxygen generator cell based on solid electrolyte ion transport membrane, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 22, p. 6297.
- Pham, A.Q. and Glass, R.S., Oxygen pumping characteristics of yttria-stabilized-zirconia, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, no. 18, p. 2699.
- Спирин, А.В., Никонов, А.В., Липилин, А.С., Паранин, С.Н., Иванов, В.В., Хрустов, В. Р., Валенцев, А.В., Крутиков, В.И. Электрохимический элемент с твердооксидным электролитом и кислородный насос на его основе. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 608. [Spirin, A.V. Nikonov, A.V., Lipilin, A.S., Pararin, S.N., Ivanov, V.V., Khrustov, V.R., Valentsev A.V., and Krutikov, V.I., Electrochemical cell with solid oxide electrolyte and oxygen pump thereof, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 569.]
- Yuan, D. and Kröger, F.A., Stabilized zirconia as an oxygen pump, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, no. 5, p. 594.
- Park, J.Y. and Wachsman, E.D., Lower temperature electrolytic reduction of  $\text{CO}_2$  to  $\text{O}_2$  and CO with high-conductivity solid oxide bilayer electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 8, p. A1654.
- Hong, T., Fang, S., Zhao, M., Chen, F., Zhang, H., Wang, S., and Brinkman, K.S., An intermediate-temperature oxygen transport membrane based on rare-earth doped Bismuth Oxide  $\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04}\text{Bi}_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 4, p. F347.
- Inaba, H. and Tagawa, H., Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ion.*, 1996, vol. 83, nos. 1–2, p. 1.
- Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Näfe, H., and Aldinger, F., Bismuth based oxide electrolytes—structure and ionic conductivity, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 19, no. 10, p. 1801.
- Жук, П.П., Вечер, А.А., Самохвал, В.В. Кислородные проводники на основе оксида висмута. Вестник БГУ. Сер. 2. 1984. № 1. С. 8. [Zhuk, P.P., Vecher, A.A., and Samokhval, V.V., Oxygen conductors based on bismuth oxide, *Vestnik BGU. Ser. 2* (in Russian), 1984, no. 1, p. 8.]
- Belousov, V.V. and Fedorov, S.V., A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, no. 3, p. 565.
- Levin, E.M. and McDaniel, C.L., The System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, vol. 45, no. 8, p. 355.
- Esposito, V., Luong, B.H., Di Bartolomeo, E., Wachsman, E.D., and Traversa, E., Applicability of  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  pyrochlore electrodes for ESB and BIMEVOX electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 12, p. A2232.
- Jaiswal, A., Hu, C.T., and Wachsman, E.D., Bismuth ruthenate-stabilized bismuth oxide composite cathodes for IT-SOFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 10, p. B1088.