

05.2;12

## Электрические явления в водородсодержащей гетерогенной системе "палладий–церат стронция –гидрокупрат бария-иттрия"

© Ю.М. Байков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург,

Поступило в Редакцию 11 февраля 2000 г.

Впервые экспериментально определена протонная проводимость гидрокупрата бария-иттрия ( $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ ,  $x \leq 2$ ,  $-0.1 \leq y \leq 0.1$ ), равная  $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  при 470 К. Энергия активации  $-0.6 \text{ eV}$ . Протонная проводимость составляет 0.1% полной на постоянном токе. Протонные проводимости церата стронция ( $\text{H}_z\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ ,  $z < 0.1$ ) и гидрокупрата придают системе "Pd/церат/гидрокупрат/церат/Pd" свойства электрического аккумулятора с ЭДС 0.6–1.2 В.

Необходимым компонентом гетерогенных систем, разрабатываемых для решения задач приоритетного направления развития науки и техники "Водородная энергетика", являются межсоединения, способные осуществить эффективный электрический и/или химический контакты таких разнородных материалов, как электронпроводящие металлогидридные источники водорода и протонпроводящие оксидные мембраны. Однако электрон-протонные проводники, особенно при умеренно высоких температурах (200–400°C), практически неизвестны. Решение испытать в качестве смешанного электрон-протонного проводника гидрокупрат бария-иттрия ( $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ ,  $x \leq 2$ ,  $-0.1 \leq y \leq 0.1$ ) основывалось на обнаруженной автором высокой диффузионной подвижности водорода в этом соединении (коэффициент самодиффузии при 470 К  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [1]), что по соотношению Нернста–Эйнштейна соответствует протонной проводимости порядка  $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Поскольку полная проводимость гидрокупрата при 470 К заметно выше ( $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , электронная,  $p$ -типа [2]), то доля протонной проводимости ожидалась около 10%, но явление как таковое до последнего времени не было обнаружено. Это и послужило первоначальным толчком для проведе-

ния представленных здесь исследований. Принятый способ измерения доли конкретной ионной проводимости известен давно: исследуемый материал (в нашем случае гидроксид) зажимается между слоями твердого электролита, имеющего число переноса соответствующих ионов (протонов) порядка единицы. Роль такого электролита в данной работе выполнял  $\text{H}_z\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ , где  $z < 0.1$  (далее "церат"). В качестве токоподводов был выбран Pd, гидридообразующие свойства которого предполагалось использовать для обеспечения симметрии ячейки при работе с постоянным током. Однако в ходе экспериментов была обнаружена способность ячейки "Pd/церат/гидроксид/церат/Pd" поляризоваться после пропускания постоянного тока и сохранять возникающую электродвижущую силу (э.д.с.) длительное время (сутки и более). Именно поэтому ячейка стала не только инструментом, но и объектом исследования.

Керамические таблетки церата и купрата были изготовлены методом твердотельной реакции соответствующих оксидов. Их размеры — толщина 1 мм и диаметр 10 мм. На токовые стороны таблеток церата наносили палладиевую чернь и поджимали Pd-фольгу. Между таблетками помещали референсные электроды (зонды) в виде тонких проволочек (~ 100 микрон). Цератные таблетки насыщали водородом в парах воды (2.7 кПа, 850 К, 24 h) отдельно, до сборки ячейки. Затем ячейку помещали в замкнутый сосуд, соединенный с системой откачки и подачи различных газов. Гидрирование купрата и Pd производили прямо в измерительном сосуде (27 кПа, 450 К), как в [2].

Основные результаты измерений, демонстрирующие суть явления проводимости ячейки в целом и ее частей, представлены в таблице. До гидрирования купрата сопротивление ячейки в целом при 470 К трудно поддавалось измерению, что связано с низкой электронной проводимостью церата ( $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [3]), а его протонная проводимость была заблокирована купратом. По мере гидрирования последнего ситуация изменялась и по достижению содержания водорода в купрате  $x = 1.8$  сопротивление ячейки в целом упало на два порядка. Сопротивление купратного слоя, измеренное отдельно с помощью референсных электродов, в результате гидрирования увеличилось почти на пять порядков и составило 100 Ω. Это полностью согласуется с падением проводимости купрата при гидрировании, изученным детально в [2]. В то же время сопротивление купратного слоя, измеренное по падению напряжения на нем и величине сквозного тока, протекающего

Сопротивление ячейки в целом и парциальные сопротивления цератных и купратных слоев ячейки электронному и протонному переносу заряда до и после гидрирования ( $k\Omega$ )

Носитель заряда	Слой		Ячейка
	цератный	купратный	
	До гидрирования		
Электроны	$> 25\ 000$	$10^{-5}$	$> 25\ 000$
Протоны	200	$\infty$	
	После гидрирования		
Электроны	25 000	0.1	
Протоны	200	100	300

через всю ячейку, составило  $100\ k\Omega$ . Эти результаты наиболее просто объясняются возникновением при интеркаляции водорода в купратный слой протонной проводимости в нем, и тем самым создания сквозной протонной проводимости через ячейку, заблокированной до процедуры гидрирования чисто электронным проводником  $YBa_2Cu_3O_7$ . Таким образом, проводимость купратного слоя, "работающего" в составе ячейки, логично отнести к протонной составляющей проводимости гидроксидата. При  $470\ K$  она составляет  $10^{-6}\ S \cdot cm^{-1}$ , что ниже величины, оцененной по коэффициенту диффузии (см. выше). Полная проводимость купратного слоя, измеренная без цератных слоев, блокирующих электронный ток, составила соответственно  $10^{-3}\ S \cdot cm^{-1}$ . Значит, протонная проводимость не превышает  $0.1\ \%$  полной на постоянном токе.

Явление поляризации ячейки в целом, обнаруженное при длительном пропускании постоянного тока, оказалось неожиданным, так как изначально ячейка была симметрична, тем более что гидрированный Pd должен был, по замыслу, поддерживать эту симметрию, являясь источником протонов на аноде и их приемником на катоде. Однако на вводах ячейки возникала э.д.с. по величине около  $1\ V$ , сохраняющаяся в ряде случаев не менее  $100\ h$  практически неизменной. Знак этой э.д.с. можно было изменить путем поляризации током обратного направления; э.д.с. ячейки, поляризованной в парах воды в области  $470\ K$  составляла

0.8–1 V, а в атмосфере кислорода (или воздушной смеси) до 1.2 V. Газовая среда, в которой находилась ячейка, определяла не только величину возникающей э. д. с., но и ее стабильность в бестоковом режиме; э. д. с. ячейки, находящейся под давлением водяных паров в пределах 0.2–2.5 kPa, сохраняется много суток. В то же время в атмосфере H<sub>2</sub> или O<sub>2</sub> (или воздух) возникшая при поляризации э. д. с. ячейки спадает при 470 K по величине до 100 mV за несколько часов. Детальный механизм этого взаимодействия и возможность использовать чувствительность ячейки к составу газовой среды для создания химических сенсоров изучается.

Разрядные токи образующегося аккумулятора через нагрузку или в режиме "короткого замыкания" определяются внутренним сопротивлением цератных слоев и в наших опытах составляли десятки наноампер при 470 K. Повышение рабочей температуры и использование более проводящих цератов (например, BaCe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) должно обеспечить переход к токам микроамперного уровня при напряжении порядка 1 V, что может представить практический интерес.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ "Водород в перовскитах", грант 97–03–33466а.

## Список литературы

- [1] Байков Ю.М. // Ж. неорганич. хим. 1998. Т. 43. № 2. С. 192–195.
- [2] Байков Ю.М., Никитин С.Е., Степанов Ю.П. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 5. С. 823–828.
- [3] Kreuer K.D. // Chem. Mat. 1996. V. 8. N 3. P. 610–641.