

03,04

Протонная проводимость тонкопленочных композитов пироклор $\text{LaZrO}_{3.5}$ + перовскит LaScO_3

© В.П. Горелов, В.Б. Балакирева

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gorelov@ihte.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025г.

В окончательной редакции 15 мая 2025г.

Принята к публикации 19 мая 2025г.

Разупорядоченность, возникающая на интерфейсных границах разнородных фаз в оксидных композитах, благоприятна для адсорбции воды, следовательно, благоприятна и для появления на этих границах протонной проводимости. Для высокой композитной проводимости необходима развитая сеть межфазных границ, которая реализуется в тонких пленках, синтезированных при низких температурах. Такие тонкопленочные материалы могут оказаться перспективными протонными электролитами для твердооксидных топливных элементов, предназначенных для работы при пониженных температурах.

Модельным объектом для исследования этого эффекта служили композиты „пироклор $\text{LaZrO}_{3.5}$ + перовскит LaScO_3 “ в виде пленок толщиной до 250 nm. Пленки были нанесены на монокристаллические пластинки $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ методом растекания дозированных количеств спиртовых растворов нитратов и исследованы во всем интервале составов от 0 до 100 % LaScO_3 .

Измерения поперечной проводимости пленок методом импеданса в интервале 250–500 °C подтвердили появление максимума проводимости композита 1:1 во влажном воздухе. В сухом воздухе эффект отсутствовал.

Ключевые слова: пленки оксидные, композиты, перовскит LaScO_3 , пироклор $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, импеданс, протонная проводимость.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60936.101-25

1. Введение

Перспективным направлением в развитии распределенной энергетики является разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Высокая эффективность и низкая материалоемкость ТОТЭ может быть достигнута только в конструкциях, в которых применяются пленочные технологии, и такие конструкции активно разрабатываются. Общий тренд в разработке ТОТЭ — снижение рабочих температур. Для пониженных температур (до 600 °C и ниже) перспективны ТОТЭ с протонными оксидными электролитами, которые в этих условиях имеют принципиальные преимущества по сравнению с кислородпроводящими, т.к. энергия активации протонной проводимости существенно меньше кислородной. Кроме того, энергия активации электродных реакций также меньше в случае протонных электролитов.

Однако перспективы создания протонных электролитов с высокой объемной проводимостью для этих условий не кажутся многообещающими, поэтому внимание исследователей привлекают эффекты межзеренной проводимости за счет композитного эффекта [1], в том числе, и в пленках [2–4]. Композитный эффект обусловлен увеличением проводимости двухфазного образца за счет латеральной (вдоль границ зерен) межзеренной проводимости на границе двух фаз и возникает в образце при достижении порога перколяции. Поэтому максимальная его величина должна наблюдаться для объемного со-

отношения фаз 1:1. Вклад латеральной межзеренной проводимости в общую проводимость материала тем больше, чем более развита сеть границ, следовательно, он будет выше в мелкокристаллической структуре.

Высокая разупорядоченность некогерентных или полугогерентных границ, возникающая в случае контакта разнородных фаз, благоприятна для адсорбции воды, следовательно, благоприятна для возникновения протонной проводимости вдоль этих границ [3]. Для формирования таких пленочных электролитов наиболее простым является метод окунания подложки в раствор термически разлагаемых солей (deep coating). Растворный метод не имеет ограничений по количеству компонентов, кроме того, синтез пленок этим методом можно вести при низких температурах порядка 600–800 °C, что позволяет получать нанозеренную пленочную структуру. Авторы обзора [4] отмечают, что плотные нанокристаллические оксидные пленки могут найти применение в качестве электролитов в электрохимических устройствах.

В предлагаемой работе для изучения композитного эффекта в протонной проводимости была выбрана тонкопленочная модельная система, состоящая из двух мелкокристаллических сосуществующих фаз: пироклор $\text{LaZrO}_{3.5}$ + перовскит LaScO_3 . Указанные соединения не допировали, чтобы исключить выделение допантов на границах и выявить влияние именно разупорядоченности границ на протонную проводимость.

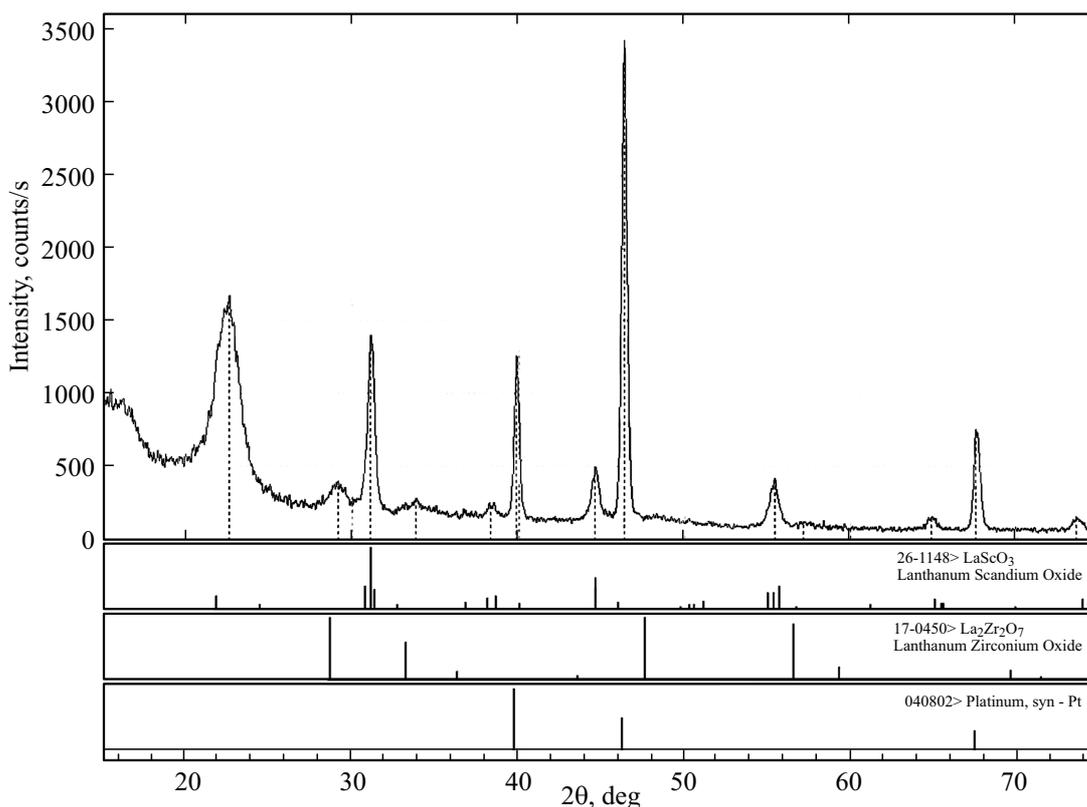


Рис. 1. Дифрактограмма пленочного композита $0.5\text{LaZrO}_{3.5} + 0.5\text{LaScO}_3$, синтезированного при 850°C на платиновой подложке. Приведены штрих-рентгенограммы Pt, LaScO_3 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

2. Методика эксперимента

Исходными материалами для синтеза пленок служили: нитрат циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.), оксид лантана La_2O_3 (ЛаО-Д) и оксид скандия Sc_2O_3 (99.98%). Оксиды лантана и скандия растворяли в азотной кислоте (х. ч.). Прекурсорами для получения пленок служили растворы нитратов в этаноле (концентрации растворов около 0.5 mol.% в пересчете на оксиды). Подложками для осаждения пленок служили монокристаллические пластинки электролита $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (YSZ). Пластинки YSZ, ориентированные в плоскости 111, имели диаметр около 12 mm и толщину около 1.5 mm. Финишную полировку пластинок вели на алмазной пасте с размером зерен 0–1 μm.

Пленки наносили методом растекания дозированного количества титрованного раствора по поверхности прокаленного монокристалла. Финальный контроль толщины пленки осуществлялся оптическим методом на эллипсометре ЛЭФ-3М. Пленки наносили на пластинки YSZ с обеих сторон, синтез проводили при температуре 600°C при скорости нагрева 50°C/h . Термогравиметрия смеси солей, совмещенная с масс-спектрометрией, показала, что этой температуры достаточно для полного разложения солей.

Для достижения нужной толщины пленки операцию нанесения повторяли. Средняя толщина оксидной пленки при одном нанесении составляла около 30 nm. Ито-

говая толщина пленки достигала 250 nm. Эти образцы были использованы для измерения электропроводности.

Кроме того, пленки толщиной около 120 nm были синтезированы на платиновой пластинке при температуре 850°C . Они давали более четкую дифракционную картину с узкими линиями. Спиртовые растворы плохо смачивают платину, поэтому ее поверхность предварительно активировали, для чего ее смачивали слабым раствором нитратов в уайт-спирите и прокаливали.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок проводили в скользящем пучке при угле падения 1.5° на дифрактометре Rigaku Dmax 2200 в CuK_α -излучении с монохроматором. Анализ результатов проводили с использованием базы данных JCPDS.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была выполнена на микроскопах MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) и JSM-5900LV (JEOL).

Электропроводность пленок измеряли в поперечном направлении методом импедансной спектроскопии (в диапазоне частот $1\text{--}10^6 \text{ Hz}$) с использованием импедансметра Elinx (Россия) при амплитуде сигнала 30 mV. Измерения проводились на симметричных ячейках с серебряными электродами $\text{Ag}|f|\text{YSZ}|f|\text{Ag}$, где f — исследуемая пленка. Наличие электролита YSZ предотвращает замыкание электродов через возможные дефекты в пленке [5,6]. Серебряные электроды наносили дважды методом окрашивания пастой и припекали при

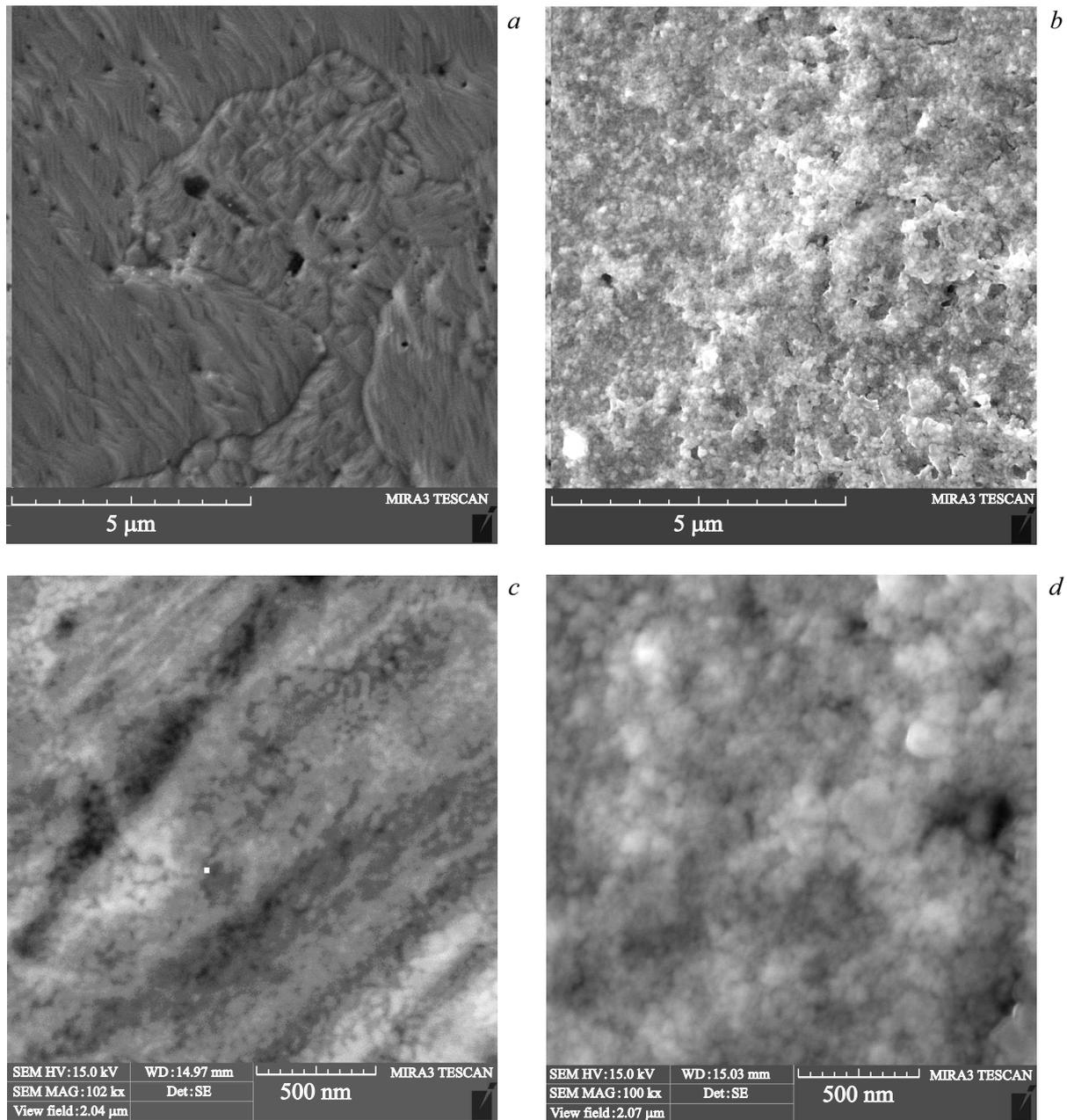


Рис. 2. Изображения пленок $\text{LaZrO}_{3.5}$ (*a, b*) и LaScO_3 (*c, d*) на платине, полученные методом СЭМ: один слой пленки (*a, c*) и десять слоев (*b, d*).

температуре 550°C в течение 0.5 h. Измерения электропроводности проводились в температурном интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$ в атмосфере влажного и сухого воздуха. Проводимость пленок рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 2d[S(R_2 - R_1)]^{-1},$$

где d — толщина пленки, S — площадь электрода, равная диаметру образца, R_2 и R_1 — значения абсцисс, соответствующих правому и левому краю дуги на импедансном спектре, соответствующей вкладу пленки.

Необходимая влажность воздуха обеспечивалась циркуляцией его в замкнутом контуре, содержащем бар-

ботер с контролируемой температурой воды (23°C). Сухую атмосферу создавали циркуляцией воздуха через колонку с цеолитами (остаточное давление водяного пара $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40 \text{ Pa}$, для его измерения использовался гигрометр „Байкал-3М“).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты синтеза пленок

Пленки, полученные на платине, были блестящие, прозрачные и по мере увеличения толщины изменяли

цвет от темно-синего до золотистого. Пленки на монокристаллических подложках YSZ были прозрачные, но бесцветные, что указывает на близость коэффициентов преломления пленки и подложки.

Дифрактограммы композитных пленок, синтезированных при 850°C (рис. 1), подтверждают образование смеси фаз пироксера $\text{LaZrO}_{3.5}$ (LZ) и перовскита LaScO_3 (LS).

Известно [7,8], что линии пироксера не появляются, если синтез $\text{LaZrO}_{3.5}$ ведется через соосаждение гидроксидов при температурах до 900°C . В этом случае упорядоченная структура пироксера не реализуется, присутствуют только линии флюорита. Упорядочению мешает вода, остающаяся в решетке. Появление низкотемпературных метастабильных фаз, инициируемых присутствием воды, в редкоземельных оксидах было подробно изучено Глушковой [9]. Синтез при температурах выше 900°C ведет к удалению воды из оксида и образованию структуры пироксера. Нейтронографические исследования [7] подтверждают это. Однако синтез пленок в наших условиях ведет к образованию пироксера (рис. 1).

Авторы работы [10] отмечают низкую растворимость допанта скандия в керамических образцах пироксера $\text{LaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3.5}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$), синтезированных при 1600°C . Фаза LaScO_3 появлялась в образцах при начальном допировании при $x = 0.05$ [10].

По данным СЭМ, пленки плотно покрывают металлическую поверхность платины даже при однократном нанесении. При этом кристаллики пленки ориентированы в соответствии с ориентацией зерен платины, границы которых хорошо видны. Латеральный размер зерен пленки достигал $50\text{--}100\text{ nm}$ (рис. 2). Пленки, синтезированные при температуре 600°C на монокристаллических подложках YSZ, были рентгеноаморфными, следовательно, размер кристаллитов составлял порядка $5\text{--}10\text{ nm}$.

После десятикратного нанесения пленок ориентация уже не наблюдается, а границы зерен платины не видны (рис. 2, *b, d*).

3.2. Проводимость недопированных пленок LaScO_3 и LaZrO_3

Использование в качестве подложек монокристаллов YSZ, не имеющих границ зерен и соответствующего отклика в импедансном спектре, существенно упрощает анализ результатов.

При низкой температуре (рис. 3, *a*) в импедансном спектре ячейки $\text{Ag}|f|\text{YSZ}|f|\text{Ag}$ можно наблюдать полную дугу, идущую в начало координат, которая является откликом от монокристалла YSZ. При этом в низкочастотной области спектра наблюдается часть дуги от электродного процесса. Этот процесс виден полностью при высоких температурах, но тогда отклик от монокристалла становится виден только частично (рис. 3, *b, c*).

В импедансном спектре между откликами от монокристалла и электрода наблюдается четкий минимум, если

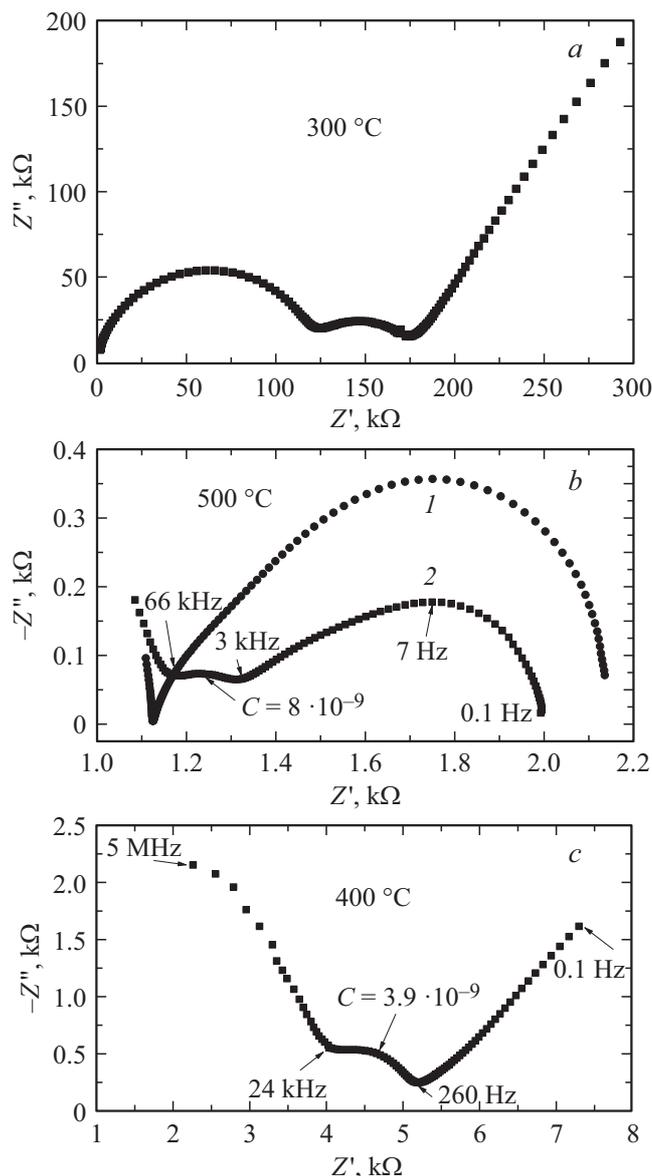


Рис. 3. Импедансные спектры ячеек $\text{Ag}|f|\text{YSZ}|f|\text{Ag}$: *a*) с пленкой LS при 300°C ; *b*) без пленки (1) и с пленкой LS (2) при 500°C ; *c*) с пленкой LZ при температуре 400°C .

пленка отсутствует, (рис. 3, *b*, кривая 1). При наличии пленки, которая разделяет монокристалл и электрод, на месте минимума появляется дуга, которая является откликом от пленки (рис. 3). Соответствующие значения емкости C приведены в поле рис. 3, *b, c*.

Чтобы проверить индифферентность подложки, было проведено сравнение проводимостей десятислойных пленок LaScO_3 , синтезированных на монокристаллах при 600°C (в течение 10 h) и при 1100°C (в течение 10 h). Измерения показали, что значения проводимости этих пленок совпадают при энергии активации, равной $1.44 \pm 0.02\text{ eV}$ (рис. 4). Это совпадение величин проводимости подтверждает слабое взаимодействие пленки LS с подложкой YSZ при 1100°C , тем более, при 600°C .

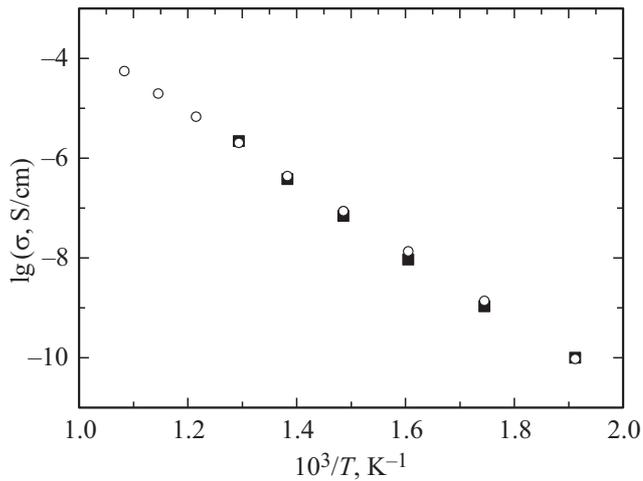
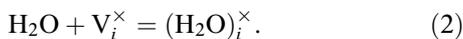
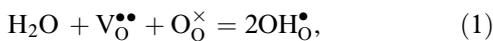


Рис. 4. Политермы проводимости в сухом воздухе пленок LaScO_3 , синтезированных на монокристаллах YSZ при температурах 600 °C (темные квадраты) и 1100 °C (светлые кружки).

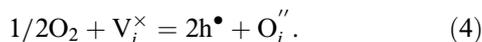
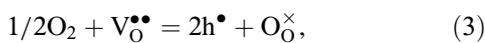
Кроме того, оно указывает на завершенность реакции синтеза при 600 °C. Ясно, что размеры зерен в пленках, синтезированных при 600 и 1100 °C, существенно различаются, и совпадение проводимостей указывает на малое сопротивление границ зерен в недопированных образцах LaScO_3 . Последнее было ранее установлено и на керамических образцах LaScO_3 [11].

Проводимость пленки недопированного перовскита LaScO_3 во влажном воздухе ниже, чем в сухом (рис. 5), как и для объемной проводимости керамических образцов недопированного LaScO_3 [12].

Отклик объемной проводимости недопированного LaScO_3 на изменение влажности предполагает наличие высокой собственной разупорядоченности, позволяющей растворять в заметном количестве водяной пар, например, в результате реакции (1) с вакансиями кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ или реакции (2) с участием межузлий V_i^{\times} :



Высокая растворимость $\text{LaZrO}_{3.5}$ в LaScO_3 (см. ниже, рис. 6), и образование в ходе реакции межузельного кислорода указывают на более высокую вероятность протекания реакции (2). В любом случае, реакции (1) и (2) ведут к уменьшению проводимости p -типа, которая является преобладающей в недопированном LaScO_3 [11,12], из-за уменьшения растворимости кислорода в результате конкурирующих реакций (3) и (4):



В отличие от орторомбического перовскита LS, проводимость пленки недопированного кубического пироксидов LZ от влажности воздуха практически не зависит

(рис. 5). Следовательно, водяной пар слабо взаимодействует как с объемом LZ, несмотря на наличие крупных анионных межузлий, так и с межзеренными границами. В результате, в пироксиде LZ не реализуется ни объемная, ни латеральная межзеренная протонная проводимость. Этот вывод согласуется с данными о низкой растворимости водяного пара даже в акцепторно допированных пироксидов, например, в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrO}_{3.5-\alpha}$ [13] и $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_2\text{O}_{7-\delta}$ [10]. По данным работы [10], растворимость водяного пара (в среде влажного аргона, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0312 \text{ atm}$) даже при 200 и 400 °C составляла не более 1/3 от номинально возможной величины. Такое поведение, вероятно, объясняется полной упорядоченностью кислородных вакансий в структуре пироксидов LZ вплоть до температуры 1070 K, согласно данным нейтронографии [14]. Тем не менее, проводимость пленки кубического пироксидов $\text{LaZrO}_{3.5}$ на порядок выше про-

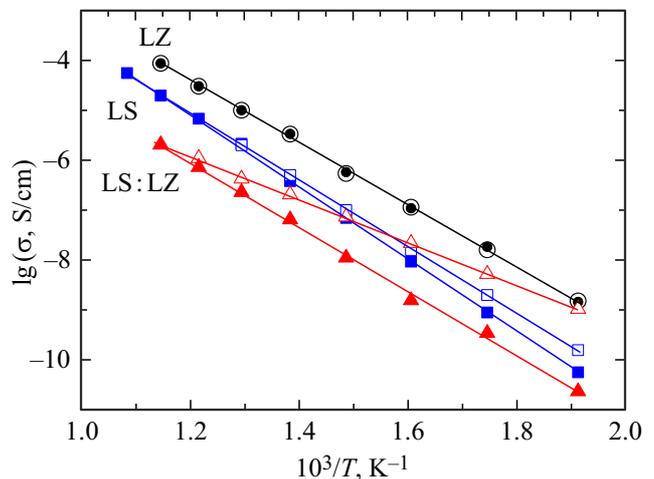


Рис. 5. Политермы проводимости пленок LaScO_3 (квадраты), $\text{LaZrO}_{3.5}$ (кружки), и их смеси 1:1 (треугольники) в сухом (темные символы) и влажном (светлые символы) воздухе.

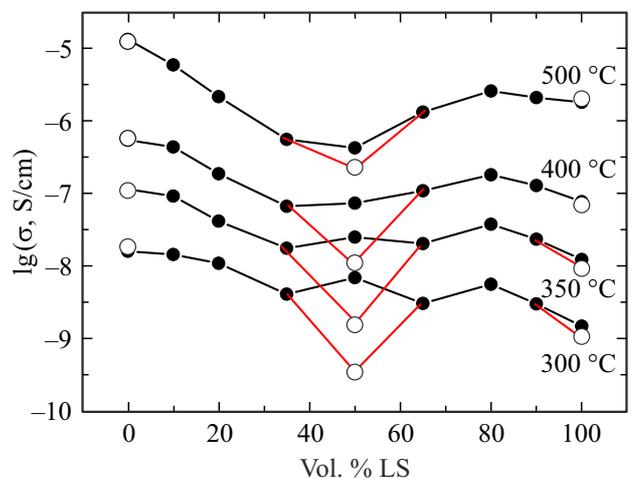


Рис. 6. Изотермы проводимости композитных пленок пироксидов $\text{LaZrO}_{3.5}$ +перовскит LaScO_3 во влажном (темные кружки) и в сухом (светлые кружки) воздухе.

водимости пленки орторомбического LaScO_3 , несмотря на высокую разупорядоченность последнего (рис. 6).

3.3. Проводимость композитных пленок $\text{LaZrO}_{3.5} + \text{LaScO}_3$

В принципе, при синтезе композитов $\text{LaZrO}_{3.5} + \text{LaScO}_3$ должна образовываться смесь не чистых соединений, а твердых растворов на их основе из-за обмена катионами скандия и циркония. На основе пироксидов возникнет твердый раствор $\text{LaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3.5-x/2}$, акцепторно допированный скандием, а на основе перовскита — твердый раствор $\text{LaSc}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3+y/2}$, донорно допированный цирконием. Чтобы отделить эффект взаимного допирования от композитного эффекта, были синтезированы пленки девяти составов во всем интервале объемных соотношений от 0 до 100 % LS и измерена их электропроводность.

Как указывалось выше, по данным работы Han et al. [10], растворимость скандия в пироксиде $\text{LaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3.5-x/2}$ при 1600°C не превышала $x = 0.05$. В нашей работе синтез проходил при температуре на 1000°C ниже, и растворимость скандия должна быть существенно ниже. Действительно, акцепторное допирование пироксидов скандием не привело к увеличению его проводимости (рис. 6).

В отличие от $\text{LaZrO}_{3.5}$, перовскит LaScO_3 растворяет в себе значительное количество циркония, в результате чего на изотермах проводимости появляется максимум при содержании LS, равном 80 vol.% (рис. 6). Донорное допирование $\text{LaSc}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3+y/2}$ цирконием ведет к образованию межзернового кислорода, блокирующего растворение водяного пара.

В сухом воздухе в двухфазной области наблюдается глубокий минимум при составе 1:1 (рис. 6). Во влажном воздухе в этой же области ожидаемого композитного эффекта наблюдается значительное повышение проводимости и тем большее, чем ниже температура.

3.4. Обсуждение результатов

В двухфазной области LZ + LS проводимости образцов не должны быть ниже проводимости каждой из фаз. Если же это наблюдается (рис. 6), то причина уменьшения кроется в наличии сопротивления межзерновых границ. В двухфазном образце имеются два типа межзерновых границ — гомофазные (между зернами одной фазы) и гетерофазные (между зернами разных фаз). А так как проводимость композитов LZ + LS достигает минимума при объемном соотношении фаз 1:1, то очевидно, что за уменьшение проводимости отвечают в основном именно гетерофазные границы. Наиболее вероятная причина этого — появление барьерного слоя как для электронных носителей, так и для ионов кислорода при контакте акцепторно допированного пироксидов $\text{LaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3.5-x/2}$ с донорно допированным перовскитом $\text{LaSc}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3+y/2}$. Даже появление небольшой протонной проводимости в пироксиде во влажной атмосфере ситуацию не изменит, так как донорно допированный

перовскит LS протонной проводимостью не обладает, и в контакте с пироксидом LZ этот перенос будет заблокирован. Следовательно, положительный композитный эффект, наблюдаемый во влажной атмосфере в области состава LZ:LS = 1:1, может реализоваться только за счет латеральной межзерновой протонной проводимости вследствие адсорбции воды на разупорядоченных гетерофазных границах. Вне области композитного состава 1:1 латеральная проводимость пленок не проявляется, указывая на разрыв линий тока, т.е. наблюдается порог перколяции (рис. 6). Существенное уменьшение композитного эффекта при 500°C указывает, что эффект реализуется за счет физической адсорбции воды на границах.

4. Заключение

Методом импеданса исследована поперечная проводимость тонкопленочных композитов „пироксид $\text{LaZrO}_{3.5}$ + перовскит LaScO_3 “, осажденных раствором методом на монокристаллических подложках YSZ в интервале составов от 0 до 100 % LaScO_3 . Исследованиями, проведенными в атмосферах сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40 \text{ Pa}$) и влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2500 \text{ Pa}$) воздуха в интервале температур $250\text{--}500^\circ\text{C}$ установлено:

- взаимодействие исходных недопированных композитных фаз при синтезе ведет к слабому акцепторному допированию пироксидов $\text{LaZrO}_{3.5}$ скандием и донорному допированию перовскита $\text{LaSc}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ цирконием, достигающему $x \geq 0.2$;
- барьер, возникающий на гетерофазных границах между допированными фазами $\text{LaZrO}_{3.5}$ и LaScO_3 , затрудняет перенос через интерфейсную границу всех носителей тока, что ведет к образованию глубокого минимума проводимости в двухфазной области в сухом воздухе;
- во влажной атмосфере на фоне указанного минимума проводимости наблюдается максимум в области составов $\text{LaZrO}_{3.5}:\text{LaScO}_3 = 1:1$, указывающий на существование композитного эффекта для латеральной (вдоль гетерофазных границ зерен) протонной проводимости, обусловленной адсорбцией на них водяного пара. Эффект может быть положен в основу синтеза низкотемпературных протонных электролитов.

Благодарности

Использовано оборудование центра коллективного пользования ЦКП „Состав вещества“ (Shared Access Center „Composition of Compounds“) ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарят А.А. Панкратова за проведение электронной микроскопии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.Ф. Уваров. Композиционные твердые электролиты. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2008). 258 с.
- [2] B. Zhang. *Mater. Sci. Technol.* **33**, 15, 1728 (2017).
- [3] Y. Meng, J. Gao, Z. Zhao, J. Amoroso, J. Tong, K.S. Brinkman. *J. Mater. Sci.* **54**, 9291 (2019).
- [4] J. Gu, L. Jiang, S.A. Ismail, H. Guo, A.D. Han. *Adv. Mater. Interfaces* **10**, 2201764 (2023).
- [5] L.A. Dunyushkina, S.V. Smirnov, S.V. Plaksin, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov. *Ionics* **19**, 1715 (2013).
- [6] L.A. Dunyushkina, S.V. Smirnov, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 18385 (2014).
- [7] П.С. Савченков, Е.А. Горемычкин, В.В. Попов, Б.Л. Шапир, П.А. Борисова, А.А. Ястребцев, Б.Р. Гайнанов, М.П. Краснов, А.П. Менушенков, П.А. Алексеев. Письма в ЖЭТФ **108**, 8, 563 (2018).
- [8] H. Chen, Ya. Gao, H. Luo, Sh. Tao. *J. Therm. Spray Technol.* **20**, 6, 1201 (2011).
- [9] В.Б. Глушкова. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1967). 133 с.
- [10] A.D. Han, K. Kojima, M. Majima, T. Uda. *J. Electrochem. Soc.* **161**, 10, 977 (2014).
- [11] В.П. Горелов, А.Ю. Строева. *Электрохимия* **48**, 10, 1044 (2012).
- [12] А.Ю. Строева, В.П. Горелов. *Электрохимия* **48**, 11, 1184 (2012).
- [13] E.P. Antonova, A.S. Farlenkov, E.S. Tropin, V.A. Eremin, A.V. Khodimchuk, M.V. Ananyev. *Solid State Ion.* **306**, 112 (2017).
- [14] T. Hagiwara, K. Nomura, H. Yamamura. *Solid State Ion.* **262**, 551 (2014).

Редактор Е.Ю. Флегонтова