

Обзорная статья
УДК 548.313.4 + 544.6.018.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.019

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В ДОПИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}$) И $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$) НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ-ЛАНТАНА

Анастасия Вячеславовна Егорова¹, Ксения Геннадьевна Белова², Анжелика Олеговна Бедарькова³, Ирина Евгеньевна Анимица⁴, Наталия Александровна Тарасова⁵

^{1–5}Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

^{1–5}Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

¹anastasia.obrubova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

²ksenia.belova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

³a.o.galisheva@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4346-5644>

⁴irina.animitsa@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

⁵natalia.tarasova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7800-0172>

Аннотация

Обсуждаются особенности протонного транспорта в изовалентно допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана BaLaInO_4 . Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость. Показано, что допирование катионных подрешеток слоистого перовскита BaLaInO_4 ионами Nd^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} позволяет увеличить величину протонной проводимости до ~ 2 порядков величины, а полученные таким методом сложные оксиды являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования в качестве материала электролита протон-проводящего твердооксидного топливного элемента.

Ключевые слова:

слоистый перовскит, кислородно-ионная проводимость, протонная проводимость, водородная энергетика, твердооксидные топливные элементы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда 22-79-10003.

Для цитирования:

Особенности протонного транспорта в допированных перовскитах $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}$) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$) на основе индата бария-лантана / А. В. Егорова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 105–109. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.019

Original article

FEATURES OF PROTON TRANSPORT IN $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}$) AND $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$) DOPED PEROVSKITES BASED ON BARIUM LANTHANUM INDATE

Anastasia V. Egorova¹, Ksenia G. Belova², Anzhelika O. Bedarkova³, Irina E. Animitsa⁴, Nataliia A. Tarasova⁵

^{1–5}Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

^{1–5}Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

¹anastasia.obrubova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

²ksenia.belova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

³a.o.galisheva@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4346-5644>

⁴irina.animitsa@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

⁵natalia.tarasova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7800-0172>

Abstract

The paper discusses the features of proton transport in isovalently doped layered perovskites based on barium-lanthanum indate BaLaInO_4 . The effect of the nature and concentration of the dopant on the unit cell size, water absorption, and proton conductivity was estimated. It is shown that the doping of the cationic sublattices of the layered perovskite BaLaInO_4 with Nd^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} ions makes it possible to increase the proton conductivity up to ~ 2 orders of magnitude, and the complex oxides obtained by this method are promising from the point of view of their further study as a material for a proton-conducting solid oxide electrolyte fuel cell.

Keywords:

layered perovskite, oxygen-ion conductivity, proton conductivity, hydrogen energy, solid oxide fuel cells

Acknowledgments:

the work was supported by Russian Science Foundation (22-79-10003).

For citation:

Features of proton transport in doped perovskites $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_4$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}$) and $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$) based on barium lanthanum indate / A. V. Egorova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 105–109. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.019

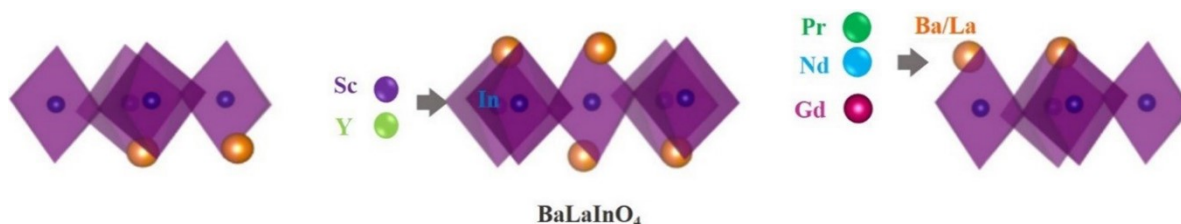
Введение

Экономические и социально-политические вызовы последнего времени превратили водород из вещества, применяющегося в основном в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности и металлургии, в продукт с высоким экспортным потенциалом. На сегодняшний день глобального рынка водорода в привычном понимании этого понятия не существует. Производство водорода осуществляется непосредственно в местах его потребления — в основном на металлургических, химических, нефте- и газоперерабатывающих объектах. Не развита инфраструктура для его транспортировки. Это позволяет говорить о высокой перспективности рынка водорода и важности реализации для России стратегической задачи по его освоению. Очевидно, что, для того чтобы Россия смогла занять ведущее положение на мировом рынке водорода, необходимо формирование собственных технологических компетенций в области водородной энергетики, которые бы включали в том числе разработку и создание инновационных твердооксидных топливных элементов и электролизеров.

Для создания долговечных и высокоэффективных устройств такого типа требуются также поиск и исследование перспективных материалов, обладающих комплексом функциональных свойств. В качестве материала электролита в таких устройствах выступают протонные проводники. Мировым научным сообществом ведутся активные исследования протон-проводящей керамики, относящейся к различным структурным классам, и рассматриваются возможности ее практического применения [1–7]. Классическими материалами, исследованными в качестве протон-проводящих матриц на протяжении последних сорока лет, являются цераты и цирконаты бария, которые имеют структуру перовскита [8–12]. Однако несколько лет назад была показана принципиальная возможность протонного переноса в слоистых перовскитах $AA'BO_4$, таких как $SrLaInO_4$, $BaLaInO_4$, $BaLaNdO_4$ [13]. Было показано, что введение гетеровалентного допанта позволяет увеличить величину проводимости, в том числе протонной, до $\sim 1,5$ порядка величины. В настоящей работе проанализированы особенности протонного транспорта в изовалентно допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана $BaLaInO_4$. Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость.

Обсуждение

Все изовалентно допированные образцы $BaLa_{0,9}Nd_{0,1}InO_4$ [14], $BaLa_{0,9}Gd_{0,1}InO_4$ [15], $BaLa_{0,9}Pr_{0,1}InO_4$ [16], $BaLaIn_{0,9}Sc_{0,1}O_4$ [17], $BaLaIn_{0,9}Y_{0,1}O_4$ [18] были получены методом твердофазного синтеза, однофазность доказана методом рентгенографического анализа. На рисунке приведена структура матричного состава $BaLaInO_4$ и схема изовалентного допирования.



Структура матричного образца $BaLaInO_4$ и схема изовалентного допирования

Независимо от соотношения радиусов ионов матричной фазы и ионов-допантов, для всех образцов наблюдалось увеличение параметра a элементарной ячейки, что свидетельствует о расширении межслоевого пространства в структуре слоистого перовскита. Наиболее вероятной причиной данного эффекта является появление в одной подрешетке ионов с различной электроотрицательностью. Вследствие этого неизбежно происходит перераспределение электронной плотности и изменение эффективных зарядов на атомах, что приводит к изменению энергии и длины связей металл — кислород. Соответственно, изменение параметров решетки при допировании может не иметь прямой зависимости от размера допанта. Это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая тенденция увеличения параметра решетки связана с появлением дополнительных эффектов отталкивания ионов разной природы в одной подрешетке.

Для материалов с классической перовскитной структурой $ABO_{3-\delta}$ возможность диссоциативного поглощения воды из газовой фазы зависит от количества кислородных вакансий в структуре и в общем случае определяется величиной δ . Однако для слоистых перовскитов $AA'BO_4$ этот процесс обеспечивается внедрением кислородно-водородных групп в межслоевое пространство. При этом величина водопоглощения для гетеровалентно допированных сложных оксидов на основе $BaLaInO_4$ не зависит от концентрации кислородных вакансий в структуре, а определяется объемом элементарной ячейки образца [13]. Для изовалентно допированных сложных оксидов величина водопоглощения также хорошо коррелирует со значением объема элементарной ячейки, а именно возрастает с увеличением ее объема и, соответственно, межслоевого пространства. Следует отметить, что если для классических акцепторно допированных перовскитов степень гидратации не превышает $\sim 0,2$ моль на формульную единицу вещества, то для допированных слоистых перовскитов эта величина возрастает вплоть до ~ 2 моль. Иными словами, структура слоистого перовскита позволяет аккумулировать на порядок больше протонных носителей заряда по сравнению со структурой классического перовскита. Это является значимым фактором, поскольку в общем случае величина протонной проводимости будет тем больше, чем больше будет концентрация протонов и их подвижность.

Для всех образцов $BaLa_{0,9}Nd_{0,1}InO_4$ [14], $BaLa_{0,9}Gd_{0,1}InO_4$ [15], $BaLa_{0,9}Pr_{0,1}InO_4$ [16], $BaLaIn_{0,9}Sc_{0,1}O_4$ [17], $BaLaIn_{0,9}Y_{0,1}O_4$ [18] методом импедансной спектроскопии были получены значения электропроводности, вычленен вклад объемной составляющей проводимости. Измерения проводились при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды в газовой фазе, что позволило выделить парциальные вклады проводимостей — электронную, кислородно-ионную и протонную. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что как недопированный, так и допированные сложные оксиды во влажном воздухе при температурах ниже 400°C являются протонными проводниками с долей протонного переноса $\sim 95\%$. Расчет значений подвижности протонных носителей заряда показывает, что они возрастают для допированных образцов по сравнению с недопированным. Как проводимость, так и подвижность протонов увеличиваются с увеличением параметра решетки для всех изовалентно допированных образцов. Иными словами, увеличение значений протонной проводимости обеспечивается не только изменением концентрации протонов при допировании, но и увеличением их подвижности. Очевидно, что это увеличение подвижности связано с расширением межслоевого пространства (параметра решетки), облегчающего перенос протонов.

Таким образом, можно сделать вывод, что механизм допирования не влияет на возможность поглощения воды сложными оксидами на основе $BaLaInO_4$. Наиболее значимым фактором, определяющим степень водопоглощения и величину электропроводности, является объем элементарной ячейки слоистого перовскита. Это позволяет говорить о том, что метод изовалентного допирования может быть применен для получения новой усовершенствованной протон-проводящей керамики, которая может быть использована в качестве электролитического материала в различных устройствах преобразования энергии, в том числе в протон-проводящих твердооксидных топливных элементах.

Выводы

В работе проведен сопоставительный анализ физико-химических свойств, в том числе протонной проводимости, в изовалентно допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана $BaLaInO_4$. Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость. Показано, что допирование катионных подрешеток слоистого перовскита $BaLaInO_4$ ионами Nd^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} позволяет увеличить величину протонной проводимости до ~ 2 порядков величины, при этом увеличение протонной проводимости обеспечивается не только увеличением концентрации протонов, но и увеличением их подвижности. Увеличение подвижности обусловлено расширением межслоевого пространства, что облегчает транспорт протонов. Полученные методом изовалентного допирования сложные оксиды являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования в качестве материала электролита протон-проводящего твердооксидного топливного элемента.

Список источников

1. Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage // *Applied Physics Reviews*. 2020. V. 7.
2. Colombari Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches // *Solid State Ionics*. 2019. V. 334. P. 125–144.
3. Medvedev D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44, № 49. P. 26711–26740.
4. Shim J.H. Ceramics breakthrough // *Nature Energy*. 2018. V. 3. P. 168–169.
5. Meng, Y., Gao, J., Zhao, Z., et al. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 9291–9312.
6. Kim, J., Sengodan, S., Kim, S., et al. Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 109. P. 606–618.
7. Hossain S., Abdalla A. M., Jamain S. N. B., et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells // *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 76. P. 750–764.
8. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., Maeda, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. // *Solid State Ion.* 1981. V. 3–4, P. 359–363.
9. Iwahara H., Uchida H., Maeda N. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes // *J. Power Sources*. 1982. V. 7. P. 293–301.
10. Iwahara, H., Uchida, H., Tanaka, S. High temperature type proton conductors based on SrCeO_3 and its application to solid electrolyte fuel cells // *Solid State Ion.* 1983. V. 9–10. P. 1021–1025.
11. Irvine J. et al. Roadmap on inorganic perovskites for energy applications // *J. Phys. Energy*. 2021. V. 3. P. 031502.
12. Hossain M. K., Chanda R., El-Denglawey A., et al. Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: A review // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 23725–23748.
13. Tarasova N., Animitsa I. Materials $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ with Ruddlesden-Popper Structure for Electrochemical Applications: Relationship between Ion (Oxygen-Ion, Proton) Conductivity, Water Uptake, and Structural Changes // *Materials*. 2022. V. 15. P. 114.
14. Tarasova N., Bedarkova A. Advanced proton-conducting ceramics based on layered perovskite BaLaInO_4 for energy conversion technologies and devices // *Materials*. 2022. V. 15. P. 6841.
15. Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Proton transport in the gadolinium-doped layered perovskite BaLaInO_4 // *Materials*. 2022. V. 15. P. 7351.
16. Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Novel Pr-Doped BaLaInO_4 Ceramic Material with Layered Structure for Proton-Conducting Electrochemical Devices // *Applied Sciences*. 2023. V. 13. P. 1328.
17. Tarasova N. A., Galisheva A. O., Animitsa, I. E. Lebedeva E. L. Oxygen-Ion and Proton Transport in Sc-Doped Layered Perovskite BaLaInO_4 // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021. V. 57. P. 1008–1014.
18. Tarasova N., Galisheva A., Animitsa I., et al. Novel proton-conducting layered perovskite based on BaLaInO_4 with two different cations in B-sublattice: Synthesis, hydration, ionic (O^{2-} , H^+) conductivity // *International journal of hydrogen energy*. 2022. V. 47. P. 1897–18982.

References

1. Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage. *Applied Physics Reviews*, 2020, vol. 7.
2. Colombari Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 334, pp.125–144.
3. Medvedev D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 49, pp. 26711–26740.
4. Shim J. H. Ceramics breakthrough. *Nature Energy*, 2018, vol. 3, pp.168–169.
5. Meng, Y., Gao, J., Zhao, Z. et al. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 54, pp. 9291–9312.
6. Kim, J., Sengodan, S., Kim, S., et al. Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, vol. 109, pp. 606–618.
7. Hossain S., Abdalla A. M., Jamain S. N. B., et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, vol. 76, pp. 750–764.
8. Iwahara H., Esaka T., Uchida H., Maeda N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ion*, 1981, vol. 3–4, pp. 359–363.
9. Iwahara H., Uchida H., Maeda N. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes. *J. Power Sources*, 1982, vol. 7, pp. 293–301.

10. Iwahara, H., Uchida, H., Tanaka, S. High temperature type proton conductors based on SrCeO_3 and its application to solid electrolyte fuel cells. *Solid State Ion.*, 1983, vol. 9–10, pp. 1021–1025.
11. Irvine J. et al. Roadmap on inorganic perovskites for energy applications. *J. Phys. Energy*, 2021, vol. 3, pp. 031502.
12. Hossain M. K., Chanda R., El-Denglawey A., et al. Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: A review. *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, pp. 23725–23748.
13. Tarasova N., Animitsa I. Materials $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ with Ruddlesden-Popper Structure for Electrochemical Applications: Relationship between Ion (Oxygen-Ion, Proton) Conductivity, Water Uptake, and Structural Changes. *Materials*, 2022, vol. 15, pp. 114.
14. Tarasova N., Bedarkova A. Advanced proton-conducting ceramics based on layered perovskite BaLaInO_4 for energy conversion technologies and devices. *Materials*, 2022, 15, 6841.
15. Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Proton transport in the gadolinium-doped layered perovskite BaLaInO_4 . *Materials*, 2022, vol. 15, pp. 7351.
16. Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Novel Pr-Doped BaLaInO_4 Ceramic Material with Layered Structure for Proton-Conducting Electrochemical Devices. *Applied Sciences*, 2023, vol. 13, pp. 1328.
17. Tarasova N. A., Galisheva A. O., Animitsa I. E., Lebedeva E. L. Oxygen-Ion and Proton Transport in Sc-Doped Layered Perovskite BaLaInO_4 . *Russian Journal of Electrochemistry*, 2021, vol. 57, pp. 1008–1014.
18. Tarasova N., Galisheva A., Animitsa I., et al. Novel proton-conducting layered perovskite based on BaLaInO_4 with two different cations in B-sublattice: Synthesis, hydration, ionic (O^{2+} , H^+) conductivity. *International journal of hydrogen energy*, 2022, vol. 47, pp. 1897–18982.

Информация об авторах

А. В. Егорова — младший научный сотрудник;

К. Г. Белова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

А. О. Бедарькова — аспирант, младший научный сотрудник;

И. Е. Анимита — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник;

Н. А. Тарасова — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. V. Egorova — Junior Researcher;

K. G. Belova — PhD (Chemistry), Researcher;

A. O. Bedarkova — Graduate Student, Junior Researcher;

I. E. Animitsa — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher;

N. A. Tarasova — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.