

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BaCeO_3

Среди известных в настоящее время среднетемпературных твердооксидных электролитов керамические материалы на основе BaCeO_3 со структурой типа перовскита считаются наиболее высоко протонпроводящими и продолжают активно изучаться [1-3]. Появление протонов в структуре сложного оксида определяется наличием кислородных вакансий и водородсодержащей атмосферой, из которой протоны внедряются в решетку в виде гидроксильных групп [1].

Более того, соединения на основе BaCeO_3 обладают высокой анионной проводимостью [1, 3], механизм ионного транспорта в которых достигается при частичном замещении Ce^{4+} катионами низшей валентности M^{3+} в октаэдрических позициях (В - позициях) структуры типа перовскита. В результате гетеровалентного замещения в решетке $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ создаются кислородные вакансии с эффективным зарядом (+2), концентрация которых $\delta = x/2$ определяется уровнем допирования x [1].

Следует отметить, что основными критериями успешного практического применения таких материалов в топливных элементах являются не только ионная/протонная проводимость, но и морфология поверхности керамики, конструкционные свойства которой (относительная плотность, пористость, размеры зерен) в значительной степени зависят от температур синтеза и спекания материалов.

В связи с этим в настоящей работе проведен сравнительный анализ методов синтеза с целью получения однофазных и высокоплотных образцов состава $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M^{3+} - Y, Pr, Nd, Sm, Gd) при сравнительно низких температурах спекания (1423 и 1623 К соответственно).

Для получения керамических материалов на основе BaCeO_3 в работе использовали метод твердофазной реакции (ТР) и цитрат-нитратный синтез (ЦНС).

В качестве исходных компонентов реакционной смеси для ТР использовали химически чистые порошки оксидов CeO_2 , Y_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , гидроксида $\text{Nd}(\text{OH})_3$ и карбоната BaCO_3 квалификации "ч.д.а."

В ЦНС нитраты бария и церия, взятые в стехиометрическом количестве, растворяли в 20 мл и 10 мл дистиллированной воды соответственно. К полученным составам добавляли лимонную кислоту до образования насыщенного раствора. Все растворы смешивали между собой и упаривали при 383 К до воспламенения и горения смеси. Полученную золу прокаливали в муфельной печи при 1173 К в течение 12 часов, после чего спрессовывали под давлением 40 МПа в виде таблеток и вновь подвергали прокаливанию при 1273 и 1373 К соответственно.

Особенности процессов фазообразования при синтезе церата бария и его производных изучали ТГ-ДСК анализом с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH, на воздухе в температурном интервале 297 – 1473 К.

Контроль фазового состава синтезированных образцов после каждой изотермической выдержки осуществляли методом качественного рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, при комнатной температуре. Уточнение кристаллической структуры проводили методом Ритвельда с применением программного комплекса GSAS.

Анализ морфологии поверхности керамических образцов проводили по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе с использованием детектора вторичных электронов (режим SEI) при увеличении $\times 10000$.

Для определения оптимальной методики получения плотной керамики $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с помощью ТГ-ДСК анализа был проведен сравнительный анализ порошков исходных смесей. Так, в [3] показано, что изменение массы состава $[\text{BaCO}_3\text{-}0.9\text{CeO}_2\text{-}0.1\text{Me}_2\text{O}_3]$ $n\text{H}_2\text{O}$ (метод ТР) происходит в высокотемпературной области от 1100 до 1223 К, характеризующейся разложением карбоната бария до соответствующего оксида и образованием твердых растворов на основе BaCeO_3 . При этом изменение массы образцов завершается при 1423 К.

Для порошков, полученных методом ЦНС, в интервале температур от 297 до 923 К наблюдается наибольшее изменение массы образцов (~ 75 мас.%), по-видимому, связанное с наличием в них большого количества органического остатка, вследствие неполного окисления смеси топлива нитрат-группами [2]. Рост температуры в интервале от 1173 до 1323 К сопровождается незначительным изменением массы образцов, свидетельствующим о разложении карбоната бария. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменению массы порошков.

Результаты ТГ анализа позволили заключить, что предпочтительным является метод ЦНС, поскольку изменение массы образцов завершается при более низких температурах, а по данным ДСК анализа выше 1073 К значимых тепловых эффектов не наблюдается [2]. Это может свидетельствовать об образовании твердых растворов на основе BaCeO_3 .

Данные качественного РФА показали, что во всех синтезированных образцах происходит формирование $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 1). Однако на рентгенограммах образцов, полученных методом ТР при 1423 К, наряду с рефлексами основной перовскитной фазы присутствуют максимумы при других углах дифракции, относящиеся к исходным оксидам металлов (рис. 1, б), что указывает на многофазность продуктов синтеза. При этом рентгенограммы порошков, полученных по технологии ЦНС, характеризуются одинаковым набором дифракционных максимумов, форма, полуширина и количество которых не изменяются в заданном диапазоне брэгговских углов (рис. 1, а), что свидетельствует о сохранении типа симметрии решетки образующихся фаз, изоструктурных орторомбическому BaCeO_3 .

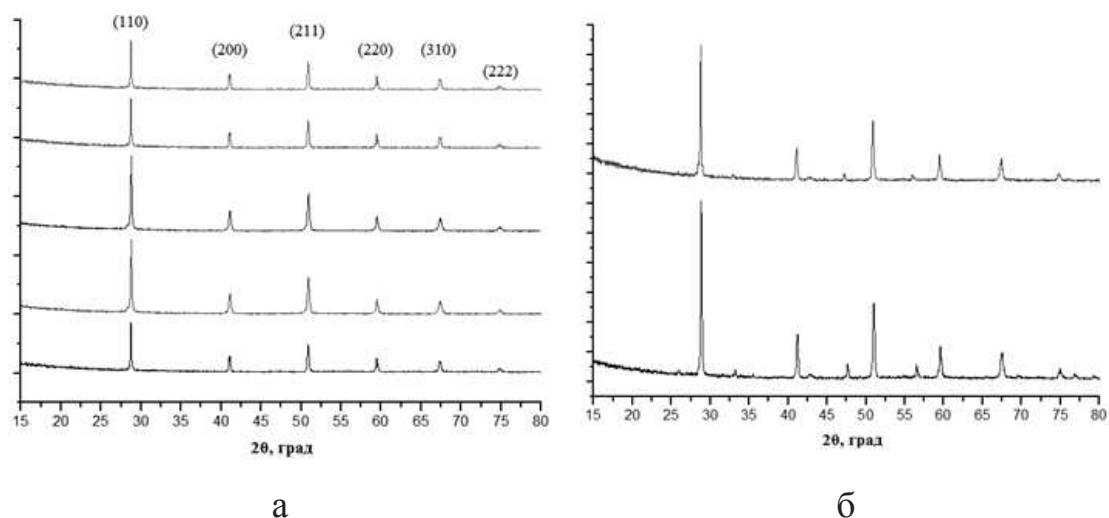
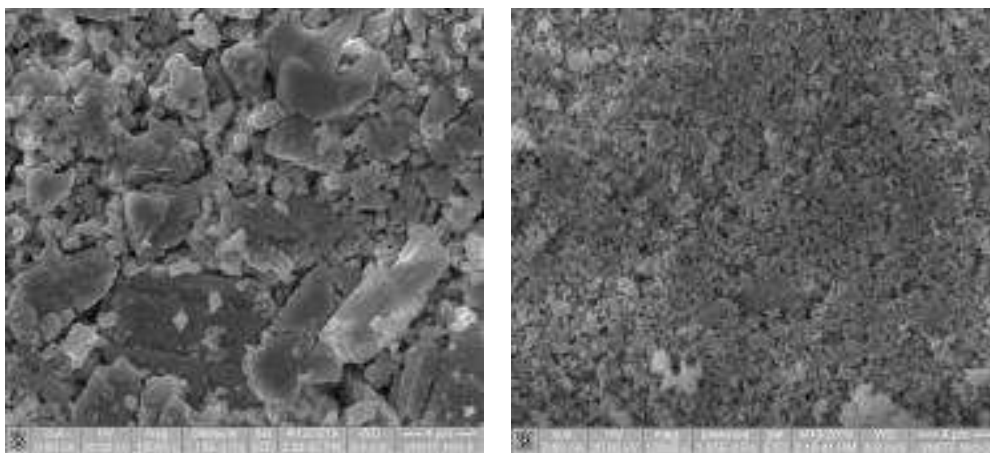


Рисунок – 1. Рентгенограммы образцов $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных различными методами: а – метод ЦНС; б – метод ТР (1423 К)

На основании данных рентгендифракционного анализа методом Ритвельда для соединений $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных ЦНС, проведено уточнение параметров кристаллической решетки. Согласно [3] сходимость теоретических кривых с экспериментальными данными оценивали Брэгг- и структурными факторами, которые не

превосходили 1.64 и 2.10 для структуры типа перовскита с орторомбическим искажением.

Анализ морфологии поверхности образцов позволил выявить слабую связанность частиц и определить размер зерен (0.9 - 3.6 мкм) (рис. 2, а) для соединений, полученных методом ТР. При этом установлено, что материалы, полученные по технологии ЦНС, характеризуются высокой гомогенностью и имеют частицы меньшего размера (~ 0.4 мкм) (рис. 2, б).



а

б

Рисунок 2 – Изображения микроструктуры поверхности образцов $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных различными методами: а – метод ТР (1423 К); б – метод ЦНС

Для исследуемых составов, полученных различными методами, определены относительная плотность и открытая пористость при 1423 и 1623 К соответственно. Показано, что после отжига при 1623 К относительная плотность всех керамических материалов увеличивается. Так, наибольшей относительной плотностью обладают составы $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученные методом ЦНС. При этом открытая пористость образцов, исключение составляет $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученный методом ТР, уменьшается. Увеличение открытой пористости на ($\sim 2\%$) в образце $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, по-видимому, связано с наличием дефектов в структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1 Medvedev, D. BaCeO_3 : Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina et al. // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 60. – pp. 72–129.

2 Лягаева, Ю.Г. Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин,

Т.В. Ярославцева, С.В. Плаксин, Н.М. Поротникова // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – Вып. 10. – С. 1388–1393.

3 Filonenko, E.M. Ceramic materials based on $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cell / E.M. Filonenko, Yu.A. Lupitskaya, Kalganov D.A. // Materials Research Proceedings. – 2018. – No. 9. – pp. 157–161.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00269