

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КЕРАМИКИ BaCeNdO_3 : И ЕЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, Н.В. Шарова, А.В. Валенцев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Ю.Н. Клещев, В.П. Брусенцов

Российский федеральный ядерный центр —

ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Методом электропроводности проведено исследование старения высокотемпературных твердых электролитов с протонной проводимостью $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$, где $x = 0,06—0,14$ на воздухе и в восстановительных водородсодержащих атмосферах при 700, 800 и 900 °С. На воздухе образцы старелись в общей сложности 2004 часа, а в восстановительной атмосфере — 750 часов. Поведение электропроводности керамики во времени имеет сложный характер и зависит от содержания неодима, температуры и состава газовой фазы. На старение керамики BСN на воздухе существенно влияют пары воды и, по-видимому, неконтролируемые газовые компоненты типа CO_2 . Скорость старения керамики BСN в водородсодержащей атмосфере 4—33 об. % H_2 при 700—900 °С не зависит от концентрации водорода в газовой фазе. Состав с максимальной проводимостью $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ может рассматриваться, как обладающий удовлетворительной устойчивостью к старению.

Твердые электролиты с протонной проводимостью на основе BaCeO_3 , легированном редкоземельным катионом Nd^{3+} , обладают высокой проводимостью и могут применяться в токовых устройствах типа электролизеров или ТЭ. Электролиты BСN синтезируют при температурах не ниже 1450 °С, а эксплуатировать их в токовых устройствах предполагается при рабочих температурах 700—900 °С в течение длительного времени. Следовательно, важным вопросом является устойчивость данных электролитов при вышеприведенных рабочих температурах как в окислительных (воздух), так и в восстановительных водородсодержащих средах.

В процессе старения в твердом электролите могут происходить структурные изменения: распад твердого раствора, образование новых фаз, упорядочение, изменения на границах зерен. Кроме того, возможно протекание процессов, обусловленных химическим взаимодействием материала электролита с компонентами окружающей атмосферы (пары воды, углекислый газ, водород и т. д.). О кинетике этих процессов можно судить по изменению электропроводности, поскольку она является структурно-чувствительной величиной.

Цель данной работы — исследовать методом электропроводности поведение керамики $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ при $x = 0,06—0,14$ в зависимости от времени старения при температурах 700, 800 и 900 °С на воздухе и в водородсодержащих атмосферах.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Изготовление образцов BCN

Исходными материалами для приготовления керамических образцов BCN служили: BaCO_3 ("о.с.ч." 7—4, для оптического стекловарения), CeO_2 (ЦеО–Л) и $\text{NdO}_{1,5}$ (99,989 %).

Расчетные количества веществ смешивались в яшмовой ступке с этиловым спиртом. Смесь прокаливалась при 1100 °С, формовались образцы в виде брусочков длиной 14 мм при давлении 200 МПа, которые спекались при 1450 °С (2 часа). Для трех температур старения были соответственно изготовлены три партии образцов, которые все вместе прошли весь технологический цикл, чтобы иметь одинаковые исходные условия. Образцы после спекания были отшлифованы со всех сторон для придания им правильной формы параллелепипедов и снятия поверхностных слоев. РФА показал, что образцы однофазны и имеют структуру кубического перовскита. Плотность составляла не менее 92 % от теоретической. Открытая пористость, как показало намокание в керосине, отсутствовала.

1.2. Методика измерения сопротивлений

Для характеристики изменения электросопротивления образцов во времени в данной работе используется отношение $(R - R_0)/R_0$, где R — текущее сопротивление образца, R_0 — начальное. Это относительное изменение сопротивления называют величиной или глубиной старения.

Электросопротивление образцов BCN в процессе старения измерялось четырехзондовым методом на постоянном токе. Достоинство четырехзондового метода состоит в том, что он позволяет исключить влияние электродов, которые могут изменять свою электропроводность в процессе длительного эксперимента. Образцы при данной температуре старения стояли в одной ячейке, то есть находились в одинаковых условиях.

При старении образцов вне ячейки для измерения сопротивления электролита применялся мост с генератором прямоугольных импульсов (частота следования импульсов 70 кГц) в качестве источника питания. Схема моста с генератором прямоугольных импульсов позволяет исключить влияние электродов [1].

Электроды (серебряные или платиновые) наносились на торцевые поверхности образцов и припекались при температуре старения.

1.3. Методика старения на воздухе

При старении на воздухе при 700 и 800 °С обе партии образцов, завернутые в платиновую фольгу, выдерживались заданное время в печи. По истечении этого времени образцы вынимались, припекались серебряные электроды при температуре старения (1 час) и замерялось сопротивление мостом. Затем электроды счищались, образцы вновь заворачивались в фольгу и ставились на дальнейшее старение.

При 700 °С замеры сопротивления были проведены после 21, 95, 428 и 1004 часов от начала старения; при 800 °С — после 48, 432 и 1000 часов. Погрешность поддержания температуры ± 5 °С.

При 900 °С образцы старились в непрерывном режиме без выключения печи в ячейке для измерения сопротивлений четырехзондовым методом.

1.4. Методика старения в водородсодержащей атмосфере

В водородсодержащей атмосфере образцы старились в непрерывном режиме без выключения печи при всех температурах 700, 800, 900 °С в ячейках для измерения сопротивления четырехзондовым методом.

Водородсодержащую атмосферу с необходимым p_{O_2} создавали кислородными электрохимическими насосами, а контролировали кислородными электрохимическими датчиками, изготовленными из твердого электролита на основе диоксида циркония. Циркуляция газа в замкнутом газовом контуре осуществлялась микронасосом. Газ насыщался водяным паром в барботере при температуре воды 20—22 °С.

Первые 500 часов образцы выдерживались в водородсодержащей атмосфере при $p_{O_2} = 10^{-15}$ атм (900 °С), 10^{-17} атм (800 °С) и $10^{-19,5}$ атм (700 °С), что соответствует содержанию водорода в газе около 4 об. %. Следующие 250 часов образцы выдерживались при большей концентрации водорода в газе (33 об. % H_2). Соответственно, парциальные давления кислорода уменьшились до $p_{O_2} = 10^{-19}$ атм (900 °С), 10^{-21} атм (800 °С), 10^{-23} атм (700 °С). Изменение состава атмосферы было произведено без выключения печи.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Старение на воздухе при естественной влажности

Начальный этап старения при 700 °С на воздухе в течение первых 428 часов характеризуется уменьшением электросопротивления образцов (рис. 1).

Последующая 576-часовая выдержка привела к возрастанию сопротивления всех образцов на 10—20 % от исходного значения. Максимальное старение через 1004 часа наблюдается у образца с $x = 0,14$ Nd, минимальное — у образцов с $x = 0,06$ Nd (рис. 2). РФА показал, что после окончания старения все образцы однофазны и имеют кубическую структуру перовскита, как до старения.

При 800 °С начальный участок уменьшения сопротивления, который наблюдался при 700 °С, практически отсутствовал — все образцы увеличивают электросопротивление со временем (рис. 3).

Лишь для образцов, содержащих $x = 0,06$ и $0,08$ Nd, отмечено уменьшение сопротивления на начальном участке, но длина этого участка резко сократилась. Глубина старения заметно увеличивается с увеличением содержания неодима по сравнению с таковой при 700 °С. По-прежнему максимальную глубину старения, достигающую 50 %, имеет образец с $x = 0,14$ Nd, а минимальную — $x = 0,06$ Nd (см. рис. 2, 3).

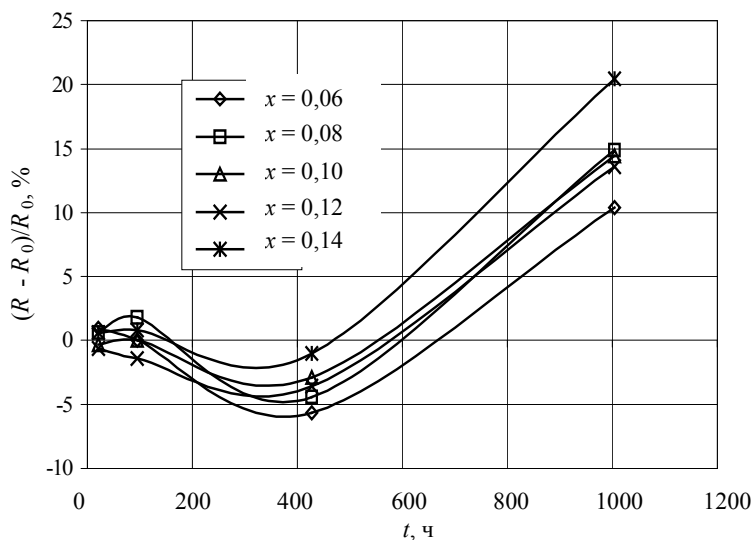


Рис. 1. Зависимость глубины старения составов $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ от времени старения при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе с естественной влажностью

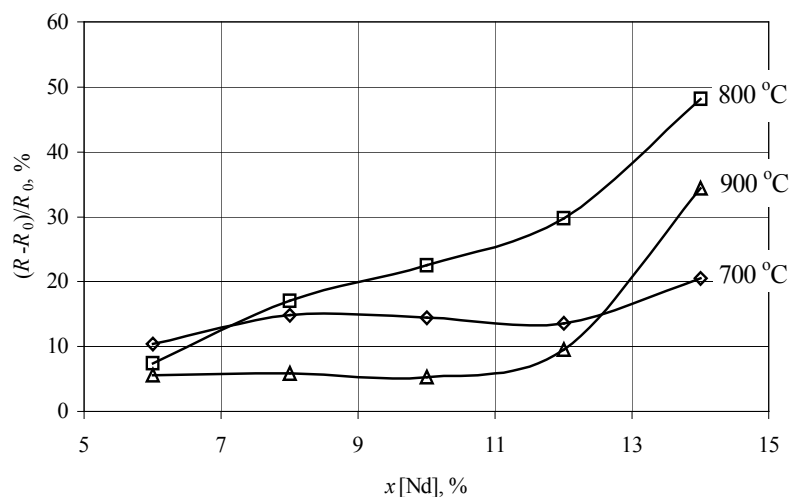


Рис. 2. Концентрационная зависимость глубины старения составов BCN на воздухе с естественной влажностью при температурах 700 , 800 и $900\text{ }^\circ\text{C}$ после 1004 часов

При $900\text{ }^\circ\text{C}$, как и при $800\text{ }^\circ\text{C}$, все образцы также увеличивают сопротивление во времени (рис. 4), однако глубина старения заметно меньше: через 1004 часа для образцов с $x = 0,06\text{--}0,12$ Nd глубина старения составляет $6\text{--}9\%$ и только для $x = 0,14$ Nd глубина старения резко увеличивается до 34% (см. рис. 2, 4).

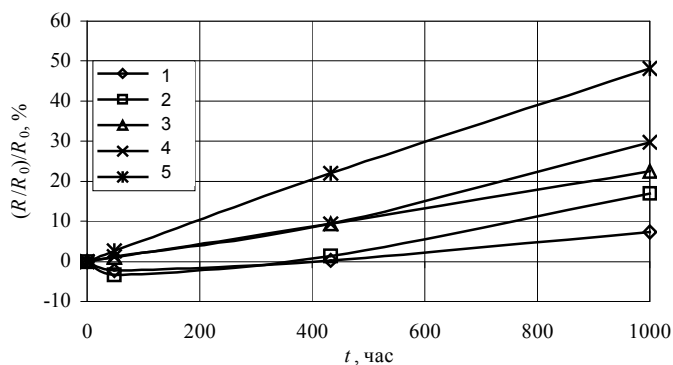


Рис. 3. Зависимость глубины старения составов $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha_x}$ от времени старения при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе с естественной влажностью

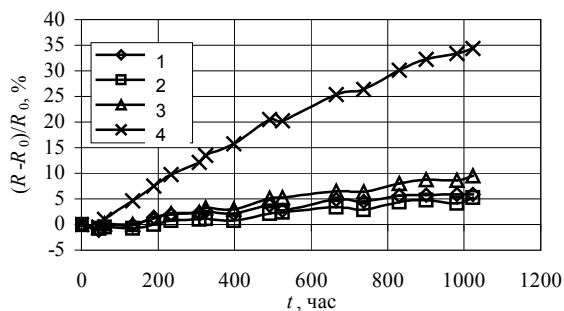


Рис. 4. Зависимость глубины старения составов $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha_x}$ от времени старения при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе с естественной влажностью

2.2. Старение на воздухе при повышенной влажности

Был проведен опыт по влиянию более высокой влажности воздуха по сравнению с естественной на старение образцов при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Для этого через 1023 часа выдержки на воздухе с естественной влажностью, т. е. при открытом доступе к образцам воздуха лабораторного помещения, газовый контур ячейки был замкнут и в него включены побудитель расхода с барботером. Температура воды в барботере соответствовала комнатной $20\text{--}22\text{ }^\circ\text{C}$.

Ход старения образцов после этого резко изменился (рис. 5).

У всех образцов, за исключением образца с $x = 0,14\text{ Nd}$, сопротивление стало уменьшаться; у образца с $x = 0,14\text{ Nd}$ уменьшилась скорость возрастания сопротивления (на рис. 5 приведены кривые старения только для образцов, содержащих $x = 0,06$, $x = 0,10$ и $x = 0,14\text{ Nd}$). Выдержка при этих условиях продолжалась 577 часов. После этого сопротивление образцов, содержащих $x = 0,08$ и $x = 0,10\text{ Nd}$, почти вернулось к исходному значению, а для $x = 0,06\text{ Nd}$ стало меньше исходного.

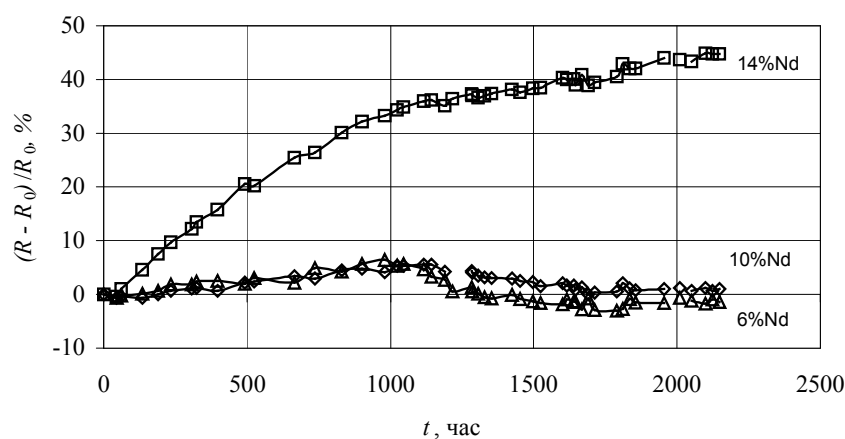


Рис. 5. Зависимость глубины старения составов BCN, содержащих $x = 0,06$, $0,10$ и $0,14$ Nd от времени старения при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе до 1023 часов — в атмосфере воздуха при естественной влажности; от 1023 до 1524 часов — циркуляция воздуха в замкнутой ячейке при температуре воды в барботере $20\text{—}22\text{ }^{\circ}\text{C}$; от 1524 до 2148 часов — продувка через ячейку комнатного воздуха при температуре воды в барботере $20\text{—}22\text{ }^{\circ}\text{C}$

Затем газовый контур был снова разомкнут и в ячейку начал поступать увлажненный в барботере воздух из комнаты, т. е. влажность его осталась неизменной, но в ячейку, кроме водяного пара, стали поступать другие неконтролируемые компоненты атмосферы, например, углекислый газ. При разомкнутом газовом контуре ячейка была выдержана 548 ч. Ход старения снова изменился: для образцов с содержанием неодима $x = 0,06\text{—}0,10\text{ }%$ сопротивление в пределах погрешности эксперимента осталось постоянным, а для $x = 0,12$ и $0,14$ Nd сопротивление снова стало возрастать.

Исходя из этих экспериментов, можно предположить, что увеличение влажности воздуха способствует возрастанию проводимости при старении, а наличие CO_2 — уменьшению проводимости.

2.3. Старение в водородсодержащих атмосферах

В восстановительной атмосфере при всех температурах образцы старились первые 500 ч при содержании водорода в газовой фазе около 4 об. %, затем содержание водорода было увеличено до 33 об. %, и образцы выдерживались еще 195 ч. Однако изменение концентрации водорода почти на порядок величины (от 4 до 33 об. %) не повлияло на ход временных зависимостей сопротивления.

При $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение всего времени старения наблюдалось практически линейное увеличение сопротивления всех образцов. Типичный вид этой зависимости (рис. 6) приведен для состава BCN, содержащего $x = 0,10$ Nd.

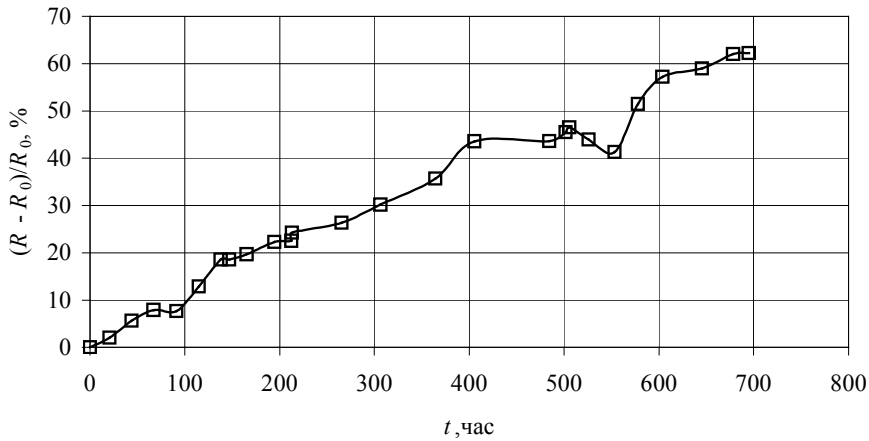


Рис. 6. Зависимость глубины старения составов $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ от времени в восстановительной атмосфере при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (первые 500 ч — 4 об. % H_2 , далее — 33 об. % H_2)

Глубина старения твердых электролитов BCN возрастает с увеличением концентрации неодима (рис. 7).

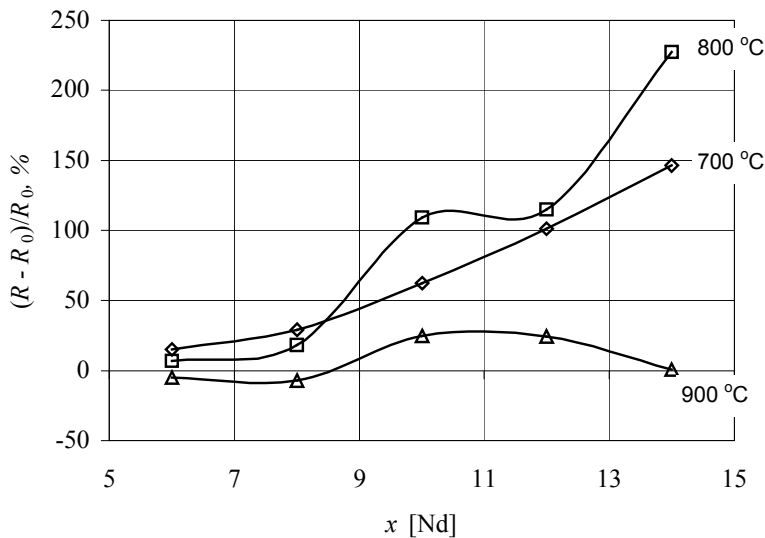


Рис. 7. Концентрационная зависимость глубины старения составов BCN после 750 ч старения в водородсодержащей атмосфере при температурах 700 , 800 и $900\text{ }^\circ\text{C}$

При $800\text{ }^\circ\text{C}$ поведение керамики BCN такое же, как при $700\text{ }^\circ\text{C}$, то есть сопротивление всех образцов увеличивается со временем. Однако составы, содержащие $x = 0,06$ — $0,08\text{ Nd}$, имеют меньшую глубину старения, чем при $700\text{ }^\circ\text{C}$.

При $900\text{ }^\circ\text{C}$ в поведении образцов, выдерживавшихся в восстановительной атмосфере, появились особенности: образцы, содержащие $x = 0,06$ и $0,08\text{ Nd}$ стали

уменьшать сопротивление со временем, в то время как образцы, содержащие $x = 0,10$ и $0,12$ Nd продолжали увеличивать сопротивление, а сопротивление образца, содержащего $x = 0,14$ Nd, оставалось неизменным. Такое поведение образцов наводит на мысль, что между $x = 0,08$ и $0,10$ Nd на диаграмме состояния этой системы имеется фазовая граница, разделяющая перовскито-подобные твердые растворы.

2.4. Изменения в керамике BCN после старения в водородсодержащих атмосферах

После завершения старения в водородсодержащих атмосферах образцы были вынуты из ячеек и осмотрены. Образцы не имели значительных видимых изменений с наружной стороны. Керамика по-прежнему имела черный цвет, как в окислительной атмосфере, но керамический блеск, наблюдавшийся до старения, потускнел. Однако при шлифовке образцов оказалось, что черный цвет имеет только поверхность образцов. Внутри образцы приобрели светло-голубой цвет, характерный для оксида неодима. Толщина черного поверхностного слоя колеблется даже для одного образца, достигая 100 мкм. Микронзондовые исследования (САМЕВАХ) этого слоя не выявили нарушений состава. Существование аналогичного черного слоя отмечалось и в литературе [2]. Его существование приписывается кислородной поверхностной нестехиометрии.

РФА образцов после старения был проведен, как внешней поверхности, так и внутренних частей образцов. Внутренние части, обнажавшиеся после грубой шлифовки, затем полировали на алмазных пастах, чтобы снизить механические напряжения.

Дифрактограммы, снятые с внутренних частей, показали, что все образцы однофазны и имеют структуру кубического перовскита. Никаких дополнительных линий не наблюдается, но линии слегка уширены по сравнению с линиями, снятыми с нешлифованной поверхности, возможно из-за остаточных механических напряжений после шлифовки. Зависимость параметра кристаллической решетки от содержания неодима нелинейна (рис. 8, кривая 1).

Дифрактограммы, снятые с нешлифованной поверхности, содержат кроме линий кубического перовскита слабые неидентифицированные дополнительные линии. Интенсивность дополнительных линий с составом образцов не коррелирует. Эти линии могут быть связаны с поверхностным загрязнением образца или с изменением поверхности, обусловленным взаимодействием с газовой фазой. Параметры решетки, вычисленные по этим дифрактограммам, значительно меньше, чем параметры внутренних частей образцов, но поведение их от состава имеет тот же вид (рис. 8, кривая 2). Различие параметров кристаллической решетки для поверхности и объема образцов указывает на различие их состава.

Исследования внутреннего состава образцов с помощью электронного микронзонда САМЕВАХ (эталоном сравнения служили BaSO_4 и твердый раствор $0,95\text{CeO}_2 + 0,05\text{Nd}_2\text{O}_3$) показали, что все составы можно рассматривать как однофазные с колебаниями в отдельных участках содержания Nd в пределах изменения $x \pm 0,01$ заданного состава Nd, например, $x = 0,06—0,01$. Исключение

составляют образцы, содержащие $x = 0,10$ и $0,12$, старившиеся при $900\text{ }^\circ\text{C}$: при $x = 0,10$ наблюдаются редкие включения второй фазы, максимальный состав которой может быть представлен как $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\alpha}$, где $x = 0,22\text{--}0,28$. Для образца с $x = 0,12$ содержание этой фазы становится значительным. Однако образец с содержанием Nd $x = 0,14$ остался однофазным.

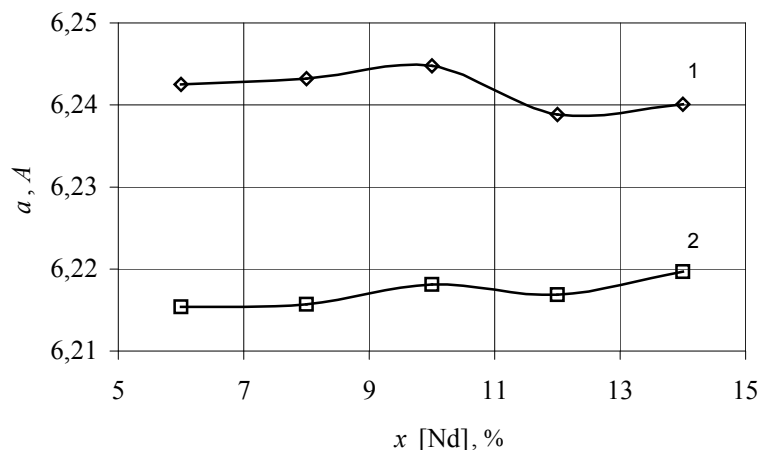


Рис. 8. Зависимость параметра кристаллической решетки BСN от концентрации неодама после 750 часов старения в водородсодержащей атмосфере при $900\text{ }^\circ\text{C}$:

1 — параметры внутренних частей образца; 2 — параметры поверхности образца

Такое поведение образцов, отжигавшихся при $900\text{ }^\circ\text{C}$, хорошо коррелирует с поведением сопротивления при старении. Действительно, образцы, в которых вторая фаза микрондомом не обнаруживается, уменьшают сопротивление при старении ($x = 0,06$ и $0,08$) или сопротивление при старении не изменяется ($x = 0,14$). Образцы с $x = 0,10$ и $0,12$, в которых появилась вторая фаза, наоборот, увеличивают сопротивление при старении.

Следует отметить, что, в отличие от прямого метода исследования — электронного микроскопа и микронзонда, РФА не обнаруживает вторую фазу в образцах, содержащих $x = 0,10$ и $0,12$ Nd. Это, вероятно, связано с близостью структур обеих фаз, вследствие чего линии этих фаз накладываются друг на друга. Но зависимость параметра кристаллической решетки от содержания неодама испытывает разрыв между $x = 0,10$ и $0,12$ Nd (см. рис. 8), указывая на изменение фазового состава.

3. ВЫВОДЫ

1. Исследована стабильность протонных твердых электролитов BСN, содержащих $x = 0,06$; $0,08$; $0,10$; $0,12$ и $0,14$ Nd, на воздухе (2148 ч) и в водородсодержащих атмосферах (750 ч) при температурах 700 , 800 и $900\text{ }^\circ\text{C}$.

2. На старение керамики BСN на воздухе существенно влияют, по-видимому, пары воды и неконтролируемые газовые компоненты типа CO_2 .
3. Скорость старения керамики BСN в водородсодержащей атмосфере 4—33 об. % H_2 при 700—900 °С не зависит от концентрации водорода в газовой фазе.
4. Старение в водородсодержащей атмосфере при 700 и 800 °С показало, что все составы практически линейно от времени увеличивают сопротивление, глубина старения увеличивается с увеличением содержания неодима. При 900 °С увеличивают сопротивление только составы с $x = 0,10$ и $0,12$ Nd, в которых микрорентгеновский анализ после завершения экспериментов по старению обнаружил появление фазы $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ ($x = 0,22—0,28$).

ССЫЛКИ

1. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. — М.: МГУ, 1965. — 104 с.
2. Bonanos N., Ellis B., Knight K.S., Mahmood M.N. Ionic Conductivity of Gadolinium-Doped Barium Cerate Perovskites // Solid State Ionics. — 1989. — Vol. 35. — P. 179—188.

Работа финансирована Институтом исследования электрической энергии, г. Пало-Альто, США, контракт № WO 8062-10