

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ BaZrO_3

В.Б. Балакирева, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

В.П. Брусенцов, Ю.Н. Клещёв

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Изучено влияние исходных материалов и технологических параметров на синтез плотной керамики на примере цирконата бария состава $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_3$. Синтезированные при 1700 °С образцы из смеси гидроксида циркония-иттрия и карбоната бария достигают плотности 94—96 % от теоретической.

Проведено сравнительное изучение электропроводности составов $\text{BaZr}_{0,93}\text{M}_{0,07}\text{O}_{3-\alpha}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{In}$) в зависимости от p_{O_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$. По величинам электропроводности эти составы можно расположить в ряд в зависимости от природы легирующего катиона: $\text{Y} > \text{Ho} > \text{Sc} > (\text{Dy}, \text{In}) > \text{Gd}$. На воздухе они являются смешанными ионно-дырочными полупроводниками, число переноса ионов при 800 °С для $\text{BaZr}_{0,93}\text{Y}_{0,07}\text{O}_{3-\alpha}$ равно ~0,16, ионная проводимость — $3,6 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Интерес к высокотемпературным протонным твердым электролитам на основе BaZrO_3 в мире находится на низком уровне. Опубликованных данных по BaZrO_3 -электролитам мало. Это связано с тем, что не было обнаружено составов с удовлетворительной по величине проводимостью. Однако эти электролиты [1] могут оказаться более устойчивыми в химическом и механическом отношении по сравнению с относительно хорошо проводящими протонными электролитами на основе BaCeO_3 .

BaZrO_3 относится к оксидным соединениям с перовскитовой структурой. С кристаллографической точки зрения перовскитовая структура ABO_3 устойчива, если значения толерантного фактора t находятся в интервале $0,8 < t < 1,0$ [2]. При $t=1$ структура перовскита является идеальной и отвечает плотным контактам ионов A и B с ионами кислорода. При других значениях t возникают искажения идеальной структуры [2]. Толерантный фактор $t = (r_a + r_x) / \sqrt{2}(r_b + r_x)$, где r_a, r_b и r_x — ионные радиусы катиона A (в координации 12), катиона B (в координации 6) и аниона X (в нашем случае — кислород) [3]. По Шеннону ионный радиус $\text{Zr}^{4+} = 0,072$ нм, а $\text{Ba}^{2+} = 0,161$ нм и для BaZrO_3 $t = 1,00$ [4]. Таким образом, BaZrO_3 относится к идеальным перовскитовым структурам; параметр ячейки $a = 0,4182$ нм [5].

Легированные цирконаты бария в литературе рассматриваются как кубические перовскиты с параметрами: $a = 0,419$ нм для $\text{BaZr}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ [1], $a = 0,4154$ нм для $\text{BaZr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ [6], $a = 0,4202$ (1) нм для $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ [6].

Цирконаты ШЗЭ (Ca, Sr, Ba) обладают высокой ионной проводимостью при 1000—1600 °С, превышая проводимость твердых электролитов на основе ZrO_2 , легированных кальцием или магнием [7]. Кроме того, цирконаты ШЗЭ, легированные трехвалентными катионами, являются протонными проводниками в водороде при 600—1000 °С. Например, проводимость $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ в водороде при 750 °С составила $2 \cdot 10^{-3}$ См/см [1]. Во влажном воздухе $\text{BaZr}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ имеет проводимость около $8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 750 °С, число переноса протонов 0,15, энергия активации протонной проводимости 0,5 эВ [8]. Методом импеданса во влажном азоте изучены цирконаты бария, легированные иттербием и иттрием [6]. Объемные проводимости $\text{BaZr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ и $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ при 750 °С составили $1,7 \cdot 10^{-4}$ См/см и $6 \cdot 10^{-6}$ См/см соответственно.

Как видно, литературные данные по электропроводности цирконатов бария плохо согласуются между собой. Расхождение в величинах электропроводности достигает 2,5 порядков. Возможно, на величину электропроводности цирконата бария оказывают большое влияние технологические факторы.

Синтез материалов на основе цирконата бария в виде плотной керамики является трудной задачей и в данной работе этому вопросу уделено значительное внимание.

Обычно для получения плотной керамики из сложных оксидных соединений используется двухстадийная технология. Сначала синтезируется соединение, из него готовится пресс-порошок, а затем формуется и спекается изделие. Эта технология универсальна, поскольку позволяет изготавливать изделия любой степени сложности, в отличие от одностадийной технологии, когда синтез химического соединения и спекание изделия совмещены.

Наиболее подробно двухстадийная технология изготовления образцов $\text{BaZr}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ описана в работе [8]. Исходные BaCO_3 , ZrO_2 и Yb_2O_3 смешивались в шаровой мельнице и смесь прокаливалась несколько часов при 1200—1400 °С. После помола прокаленной смеси прессовались образцы при давлении 200 МПа и спекались на воздухе при 1450—1650 °С 10 часов. Получились однофазные образцы с плотностью 85 % от теоретической.

Технология, близкая к описанной, использована и при синтезе цирконатов бария, легированных Yb и Y [6].

Известно [9, 10], что синтез цирконатов ШЗЭ сопровождается значительным увеличением объема образцов. В общем случае это означает, что коэффициенты диффузии D частиц A и B , способных образовывать соединение, сильно различаются между собой. Например, если $D_A \gg D_B$, то фронт реакции движется в сторону B (эффект Киркендалла), а в частицах образуются поры за счет слияния вакансий (эффект Френкеля). Чем больше различие в коэффициентах диффузии, тем большую пористость может приобретать спекаемый материал. Поэтому для получения плотных образцов при совмещении синтеза и спекания

рекомендуется, в частности, пониженная скорость нагревания в области температур образования цирконатов [10]. Изучение механизмов дефектообразования и диффузии позволило получить плотную керамику из цирконатов кальция и стронция [9]. Однако из BaZrO_3 плотную керамику при совмещении синтеза и спекания получить не удалось. Происходило сильное расширение образцов. Процесс синтеза, по мнению авторов идет, по-видимому, через жидкую фазу из-за образования пероксида бария. Это приводит к сильной неравноплотности изделий, к неравномерным усадкам и трещинам. Отклонения от стехиометрии оказывали влияние на спекание, но не позволили получить плотную керамику.

В настоящей работе была поставлена задача изучить на примере $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ влияние природы исходных материалов и варьирования технологических параметров на плотность керамики, получаемой твердофазным синтезом, а также исследовать электропроводность и оценить ионный перенос в $\text{BaZr}_{0,93}\text{M}_{0,07}\text{O}_{3-\alpha}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{In}$).

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

1.1. Исходные материалы

Исходными материалами для синтеза керамики на основе цирконата бария служили: карбонат бария BaCO_3 , ("о. с. ч." 7—4, для оптического стекловарения), нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и оксалат бария ("ч."); диоксид циркония ZrO_2 ("ч."), оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ("х. ч."), оксинитрат циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ("ч. д. а."), оксиды редкоземельных элементов $\text{RO}_{1,5}$ (содержание основного катиона 99,99 %), оксид индия $\text{InO}_{1,5}$ ("х. ч."), водный раствор аммиака ("х. ч.").

1.2. Измерение электропроводности

Электропроводность образцов измерялась двухэлектродным мостовым методом, с применением генератора прямоугольных импульсов на частоте 70 кГц в интервале температур 373—958 °С при парциальных давлениях кислорода от давления его в атмосферном воздухе до 10^{-11} Па и водяных паров от 0,6 до 3,7 кПа. На торцы образцов наносились электроды из платиновой пасты, которые припекались при 1000 °С в течении 1 часа.

Парциальное давление кислорода в измерительной ячейке изменялось с помощью электрохимического насоса и контролировалось электрохимическим датчиком. Насос и датчик были изготовлены из кислородпроводящего твердого электролита на основе ZrO_2 . Необходимое парциальное давление водяных паров создавалось барботированием газов через воду заданной температуры.

1.3. Определение теоретической и геометрической плотностей керамики

Теоретическая (рентгеновская) плотность образцов состава $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ рассчитывалась в предположении, что при замещении циркония на трехвалентный иттрий в кристаллической решетке образуются кислородные вакансии.

Этому предположению соответствует написание формулы твердого электролита, приведенной выше. Тогда (для объема элементарной ячейки, найденной в эксперименте)

$$d_T = \frac{nM}{NV} = (6,166 \pm 0,005) \text{ г/см}^3,$$

где n — число формульных единиц $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (в данном случае $n = 1$);

M — молекулярная масса формульной единицы (275,51);

N — число Авогадро;

V — объем элементарной ячейки $(74,21 \pm 0,02) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$.

Реальная плотность синтезированных образцов определялась как геометрическая, то есть как отношение массы образца к его геометрическому объему.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Исследование технологии синтеза на примере состава $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

Наиболее простая технология получения твердых электролитов на основе BaZrO_3 — смешение карбоната бария BaCO_3 с оксидами циркония и оксидами добавок с последующим предварительным прокаливанием смеси, помолом ее и спеканием сформованных образцов (метод двухстадийного изготовления керамики).

Было изучено влияние температуры предварительной прокалики шихты, приготовленной из смеси BaCO_3 , ZrO_2 и $\text{YO}_{1,5}$, на плотность образцов после обжига. Прокалику шихты вели при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1450 °С в течение 1 часа.

Прокаленная шихта растиралась для сравнения двумя способами: всухую и со спиртом. Образцы, спрессованные из растертой шихты, спекались при 1530 °С в течении 1,5 часа.

Эксперимент показал, что после предварительной прокалики шихты при 1100 °С материал становится однофазным: РФА не регистрирует линий исходных компонентов, присутствуют только линии цирконата бария. Тем не менее прессовки из порошков, прокаленных при 1200 и при 1300 °С, сильно увеличиваются в объеме после конечного обжига при 1530 °С. Лишь при предварительных температурах 1400, 1450 °С этот процесс прекращается. Одновременно практически прекращаются потери массы образцов после обжига.

Однако порошки, прокаленные при 1400 и 1450 °С, естественно, имеют низкую активность к спеканию: максимальная плотность образцов после обжига при 1530 °С составила 4,3 г/см³ (70 % от теоретической) при усадке 1—1,5 %. Обжиги, проведенные с различными скоростями нагрева, 80 и 400 °С /ч, дают одинаковый результат.

Очевидно, что при данных исходных материалах требуются значительно более высокие температуры спекания образцов. Действительно, спекание при 1700 °С в вакуумной печи (в засыпке из того же материала и в тиглях из стабилизированного ZrO_2) позволило увеличить плотность образцов, но только до 82 % от теоретической.

Известно, что взаимодействие компонентов в форме гидроксидов резко снижает температуру твердофазной реакции. В частности, это широко используется в синтезе материалов на основе ZrO_2 . Однако провести количественное соосаждение компонентов твердого электролита на основе $BaZrO_3$ в форме гидроксидов трудно из-за высокой растворимости гидроксида бария в воде. Поэтому было решено проверить технологию, при которой сначала цирконий с иттрием соосаждают в виде гидроксидов (ГЦИ), а затем ГЦИ смешивают с солями бария [$Ba(NO_3)_2$, BaC_2O_4 , $BaCO_3$]. Гидроксид циркония, в свою очередь, получают из оксихлорида и оксинитрата циркония, чтобы проверить влияние предыстории гидроксидов на плотность керамики.

Нитрат бария, как и оксалат бария, смешивался с ГЦИ в ступке со спиртом. РФА показал, что уже после прокаливания при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, материал становится однофазным. Порошок, растертый после нагрева до $800\text{ }^\circ\text{C}$, предварительно прокаливался при различных температурах: 1000 , 1100 , 1200 и $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1 час).

Образцы, спрессованные из этих порошков, спекались на воздухе при $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность образцов возрастала с увеличением температуры предварительного прокаливания, но величины плотностей были очень низкие и не превосходили 52 % от теоретической. При этом отмечались значительные потери массы, достигающие 7 %. Потери возрастали с увеличением температуры предварительного прокаливания. Технология признана неудовлетворительной.

В следующем методе, при использовании карбоната бария, навески ГЦИ и $BaCO_3$ смешивались в ступке со спиртом, сушились при $200\text{ }^\circ\text{C}$ 1 час, и предварительно прокаливались при различных температурах от 1000 до $1400\text{ }^\circ\text{C}$. После обжига образцов на воздухе при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 1 часа образцы достигали максимальной плотности 70 % от теоретической для шихты, прошедшей предварительный синтез при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. РФА показал, что спеченные образцы $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ однофазные и имеют кубическую структуру типа перовскита с параметром решетки $a = (0,42023 \pm 0,00006)$ нм. Образцы, прошедшие последующий обжиг при $1700\text{ }^\circ\text{C}$, достигали плотности $5,8\text{—}5,9\text{ г/см}^3$, или 94—96 % от теоретической.

Использование оксалата бария в смеси с ГЦИ оказалось неэффективным, т. к. разложение BaC_2O_4 протекает через образование карбоната бария.

Все образцы твердых электролитов на основе $BaZrO_3$ после трех месяцев пребывания на воздухе в комнатных условиях никаких видимых изменений не претерпели. Это относится как к пористым, так и к плотным образцам.

2.2. Измерения электропроводности

Для сравнительного исследования влияния на свойства $BaZrO_3$ были выбраны шесть добавок. Пять из них — РЗЭ (Sc, Y, Ho, Dy, Gd) — были выбраны по принципу охвата необходимого интервала ионных радиусов, от самого малого (Sc^{3+}) до относительно большого (Gd^{3+}), для которых в разных оксидных системах могут наблюдаться высокие величины проводимостей. Кроме того, в качестве

добавки был опробован оксид индия. Известно, что для CaZrO_3 , легированного $\text{InO}_{1,5}$, наблюдается самая высокая проводимость среди цирконатов кальция [11].

Для измерения электропроводности использовались две серии образцов, изготовленных в виде брусочков. Одна серия образцов имела отношение длины l к площади поперечного сечения S от $1,1 \text{ см}^{-1}$ (для образца с добавкой гадолиния) до $3,5 \text{ см}^{-1}$ (для прочих). Другая серия имела l/S около 12 см^{-1} . Электропроводности образцов, величины которых не выходили за возможности измерительного моста, совпадали в пределах 5—10 %, т. е. в пределах погрешности измерений, включающей погрешность измерения геометрических размеров.

Температурные зависимости электропроводности составов $\text{BaZr}_{0,93}\text{R}_{0,07}\text{O}_{3-\alpha}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{In}$) в координатах Аррениуса могут рассматриваться как линейные (рис. 1).

Для образца с добавкой иттрия наблюдается уменьшение энергии активации с понижением температуры. Видно (рис. 1), что из всех составов наибольшей электропроводностью на воздухе обладает состав, легированный иттрием. Все составы по величине электропроводности можно расположить в ряд: $\text{Y} > \text{Sc} > (\text{Dy}, \text{In}) > \text{Gd}$. Из этого ряда видно, что простой зависимости величины электропроводности от размера примесного иона нет.

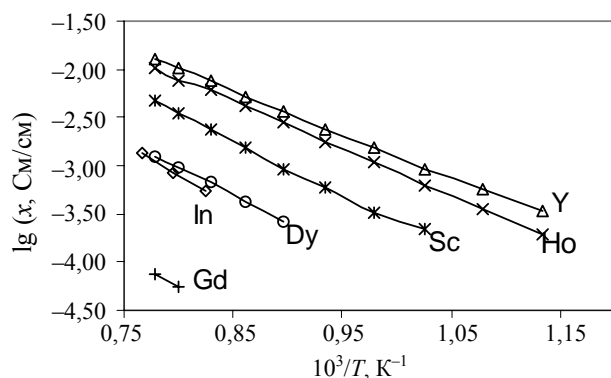


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности $\text{BaZr}_{0,93}\text{R}_{0,07}\text{O}_{3-\alpha}$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{In}$) на воздухе, насыщенном водяным паром при $23,5^\circ\text{C}$

Чтобы оценить величину ионной проводимости исследуемых материалов, были измерены электропроводности образцов $\text{BaZr}_{0,93}\text{R}_{0,07}\text{O}_{3-\alpha}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Sc}, \text{Dy}$) в зависимости от p_{O_2} . Эксперимент показал, что с понижением p_{O_2} электропроводность всех образцов уменьшается. Это указывает на то, что в окислительных условиях в данных материалах присутствует значительная доля дырочной проводимости.

В восстановительных атмосферах электропроводность не зависит от p_{O_2} (рис. 2), что характерно для ионной проводимости. Как и на воздухе, величины ионной проводимости составляют тот же ряд: $\text{Y} > \text{Ho} > \text{Sc} > \text{Dy}$ (табл. 1).

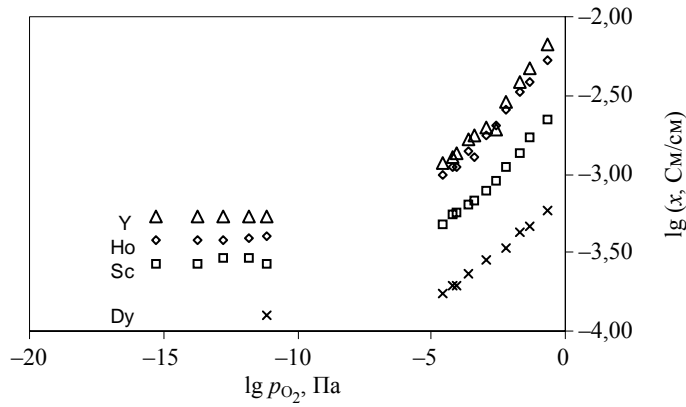


Рис. 2. Зависимость электропроводности $BaZr_{0,93}R_{0,07}O_{3-\alpha}$ ($R = Sc, Y, Dy, Ho$) от парциального давления кислорода при 921 °C

Таблица 1

Электропроводность $BaZr_{0,93}R_{0,07}O_{3-\alpha}$ (10^{-4} См/см) при различных температурах в восстановительной атмосфере

T, °C	R			
	Y	Ho	Sc	Dy
977	4,7	3,8	3,0	1,8
887	4,3	3,1	2,2	—
797	3,6	2,3	1,6	—

Сравнивая значения ионной проводимости в восстановительной атмосфере (табл. 1, рис. 3) с общей проводимостью на воздухе, можно оценить долю ионной проводимости на воздухе (табл. 2).

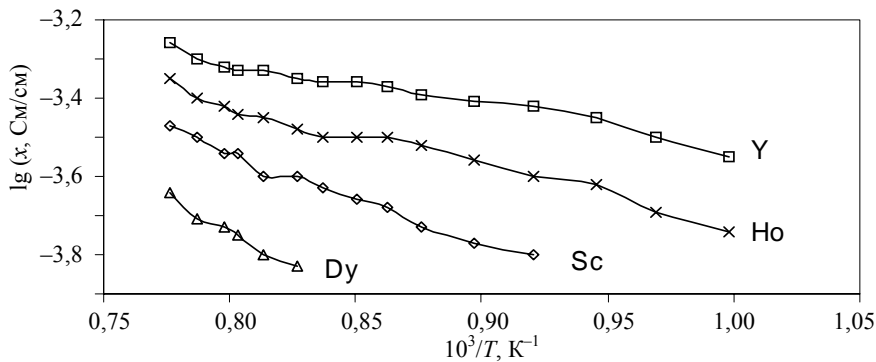


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности $BaZr_{0,93}R_{0,07}O_3$ в восстановительной атмосфере

Таблица 2

Доля ионной проводимости (%) образцов $BaZr_{0,93}R_{0,07}O_{3-\alpha}$ на воздухе при различных температурах

T, °C	R			
	Y	Ho	Sc	Dy
977	4,6	4,9	8,6	19,0
887	8,3	7,6	15,0	—
797	15,6	13,0	27,0	—

Доля ионной проводимости возрастает с уменьшением температуры и уменьшением проводимости материала.

3. ВЫВОДЫ

1. Изучены различные варианты технологии синтеза керамики на основе $BaZrO_3$. Метод твердофазного синтеза, использующий в качестве исходных материалов карбонат бария и соосажденный гидроксид циркония–иттрия, позволил получить керамику с плотностью 94–96 % от теоретической после обжига при 1700 °C.
2. Проведены исследования электропроводности в окислительных и восстановительных атмосферах твердых электролитов $BaZr_{0,93}R_{0,07}O_{3-\alpha}$ (R = Sc, Y, Dy, Ho, Gd, In) и $BaPr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ при различных температурах. Наибольшей проводимостью обладает состав, легированный иттрием.
3. В окислительных условиях изученные материалы обладают смешанной дырочно–ионной проводимостью, в восстановительных — электропроводность не зависит от p_{O_2} , что характерно для ионной проводимости.

ССЫЛКИ

1. Iwahara H., Yajima T., Hibino T., Ozaki K., Suzuki H. Protonic Conduction in Calcium, Strontium and Barium Zirconates // Solid State Ionics. — 1993. — Vol. 61. — P. 271.
2. Резницкий Л.А., Гузей А.С. Термодинамические свойства титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов // Успехи химии. — 1978. — Т. 47, вып. 2. — С. 177—211.
3. Matsui T. Thermodynamic Properties of Ternary Barium Oxides // Thermochemica Acta. — 1995. — Vol. 253. — P. 155—165.
4. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // ЖНХ. — 1991. — Т. 36, № 12. — С. 3015—3073.
5. Шевченко А.В., Зайцева З.А., Лопато Л.М., Герасимюк Г.И. Цирконаты и гафнаты щелочноземельных элементов // Неорганические материалы. — 1983. — Т. 19, № 12. — С. 2059—2062.

6. Slade R.C.T., Flint S.D., Singh N. Investigation of Protonic Conduction in Yb- and Y-doped Barium Zirconates // *Solid State Ionics*. — 1995. — Vol. 82, № 3—4. — P. 135—141.
7. Pandit S.S., Weyl A., Janke D. High-Temperature Ionic and Electronic Conduction in Zirconate and Hafnate Compounds // *Solid State Ionics*. — 1994. — Vol. 69, № 2. — P. 93—99.
8. Mitsui A., Miyayama M., Yanagida H. Evaluation of the Activation Energy for Proton Conduction in Perovskite-Type Oxides // *Solid State Ionics*. — 1987. — Vol. 22, № 2—3. — P. 213—217.
9. Бакунов В.С., Беляков А.В., Джигайло Н.Т., Попильский Р.Я. О возможности получения плотной керамики из цирконатов щелочноземельных металлов при совмещении синтеза и спекания // *Химия и химич. технология силикатных материалов*. Тр. химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. — М., 1983. — Вып. 128. — С. 67—71.
10. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Под ред. Д.Н. Полубояринова, Р.Я. Попильского. — М.: Металлургия, 1977. — 304 с.
11. Kurita N., Fukatsu N., Ito K., Ohashi T. Protonic Conduction Domain of Indium Doped Calcium Zirconate // *J. Electrochem. Soc.* — 1995. — Vol. 42, № 5. — P. 1552—1559.

Работа опубликована в журнале "Неорганические материалы", 2001, Т. 37, № 5, С. 636—640.

Работа финансирована Институтом исследования электрической энергии, г. Пало-Альто, США, контракт № WO 8308-02.