

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ

$\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  (M —  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ )

Е. А. Булаева<sup>а</sup>, Ю. А. Лупицкая<sup>б</sup>, Д. А. Калганов<sup>с</sup>

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>а</sup>13735446@mail.ru, <sup>б</sup>lupitskaya@gmail.com, <sup>с</sup>kalganov@csu.ru

Для твёрдых растворов церата бария  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , образующихся путём частичного гетеровалентного замещения ионов  $\text{Ce}^{4+}$  ионами иттрия и редкоземельных металлов (M —  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) при нагревании на воздухе, изучены условия получения. Методом качественного рентгенофазового анализа установлено, что при конечной температуре синтеза 1373 К соединения церата бария кристаллизуются в рамках искажённой структуры типа перовскита. На основании данных рентгенодифракционного анализа определены параметры, характеризующие структуру синтезированных перовскитоподобных фаз. Исследованы керамические свойства (относительная плотность, пористость, размеры зёрен) образцов, спечённых при 1773 К.

**Ключевые слова:** твёрдый раствор, церат бария, гетеровалентное замещение, рентгенодифракционный анализ, перовскитоподобная фаза, керамические свойства.

## Введение

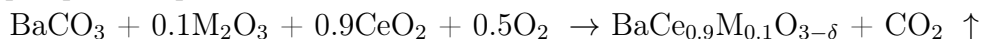
Оксиды семейства ( $\text{ABO}_3$ ) со структурой типа перовскита обладают рядом уникальных физико-химических свойств, что делает их объектами интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Одними из таких свойств являются ионная и протонная проводимость [1] сложных оксидов. К числу типичных представителей протонных проводников относятся цераты бария, которые характеризуются наиболее высокой протонной проводимостью среди широкого круга подобных материалов. Более того, на основе этих соединений могут быть получены твёрдые растворы, обладающие высокой анионной проводимостью [2; 3], механизм ионного транспорта в которых достигается путём частичного замещения ионов  $\text{Ce}^{4+}$  низковалентными катионами ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) в октаэдрических позициях (В-позициях) структуры типа перовскита. В результате гетеровалентного замещения в решётке  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  создаются кислородные вакансии с эффективным зарядом +2, концентрация которых  $\delta = x/2$  определяется уровнем допирования  $x$  [2].

Синтез церата бария и его производных в виде керамических образцов делает возможным создание на их основе твёрдых электролитов, способных работать в топливных элементах на углеводородном топливе в области средних температур, водородных датчиках, электрокаталитических реакторах для водородной сепарации. Такие материалы могут быть получены по технологии золь-гель метода (метод Печини [3; 4]) или по стандартной керамической технологии. В [3] описан цитрат-нитратный метод получения соединений церата бария, который в отличие от других методов синтеза позволяет контролировать стехиометрию состава на молекулярном

уровне. Однако в настоящей работе приведены результаты экспериментов синтеза материалов на основе церата бария, проводимых методом твердофазной реакции, для которых выявлена область существования твёрдых растворов со структурой искажённого перовскита и исследована морфология поверхности керамических образцов различного состава.

## 1. Объекты и методы

Объектами исследований в настоящей работе выступили соединения на основе церата бария, образующиеся в системе  $\text{BaCO}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  ( $\text{M} - \text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) при нагревании на воздухе. Для синтеза поликристаллических образцов  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  методом твердофазной реакции были использованы химически чистые оксиды  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , гидроксид  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , а также карбонат  $\text{BaCO}_3$  квалификации «ч.д.а.». Оксиды редкоземельных металлов  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и гидроксид  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  предварительно подвергали термообработке на воздухе при 1373 К в течение 1 ч, а карбонат бария осушали при 523 К соответственно. Навески исходных компонентов рассчитывали из мольных соотношений твердофазных реакций:



Приготовленные смеси в соответствии с заданными навесками исходных химических реагентов подвергали тщательному перемешиванию в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта в течение 30 мин. Полученную спиртосодержащую шихту прессовали под давлением 50 МПа в виде цилиндрических образцов диаметром 14 мм и толщиной 3–4 мм. Порошки требуемого состава синтезировали на основании данных термогравиметрического анализа (ТГ-анализа). Состав образующихся продуктов реакций рассчитывали по взвешиванию на аналитических весах с точностью до 0.05 мг. Особенности изменения фазового состава синтезированных образцов изучали методом качественного рентгенофазового анализа (РФА) при использовании дифрактометра ДРОН-3 по стандартной методике для поликристаллических порошков в монокроматическом  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от 10 до 80°. Идентификацию образующихся соединений проводили с помощью данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS). Параметры кристаллической решётки перовскитоподобных фаз определяли с помощью данных рентгендифракционного анализа методом Ритвелда. Морфологию поверхности синтезированных керамических образцов церата бария и его производных исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM – 6510.

## 2. Результаты и обсуждения

Как следует из данных термогравиметрического анализа, полученных в [3], процесс образования недопированного церата бария протекает в одну стадию, характеризующуюся высокотемпературной областью (1100–1223 К). При этом данные качественного рентгенофазового анализа показали, что конечным продуктом синтеза ( $T=1223$  К) является соединение  $\text{BaCeO}_3$ , имеющее структуру типа перовскита. В настоящей работе на основании данных ТГ-анализа установлено, что изменение массы порошков исходных смесей  $\text{BaCO}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  ( $\text{M} - \text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) завершается при 1423 К (рис. 1).

Поскольку ТГ-анализ проводили в динамическом режиме, температуры синтеза материалов были несколько снижены и составляли 1373 К с выдержкой в течение

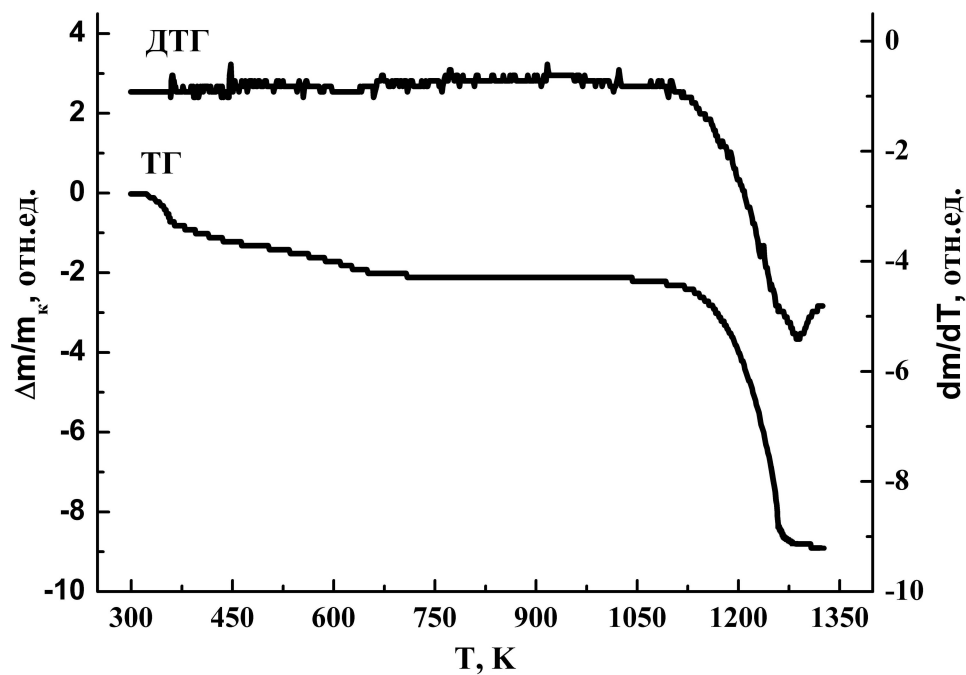


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые термолиза исходной смеси  $[\text{BaCO}_3 + 0.1\text{Y}_2\text{O}_3 + 0.9\text{CeO}_2] n\text{H}_2\text{O}$

3 ч. Результаты РФА для синтезированных образцов  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, рентгенограммы исследуемых соединений содержат одинаковый набор дифракционных максимумов, форма, полуширина и количество которых не изменяются в заданном диапазоне брэгговских углов, что свидетельствует о сохранении типа симметрии решётки образующихся фаз, изоструктурных орторомбическому  $\text{BaCeO}_3$ .

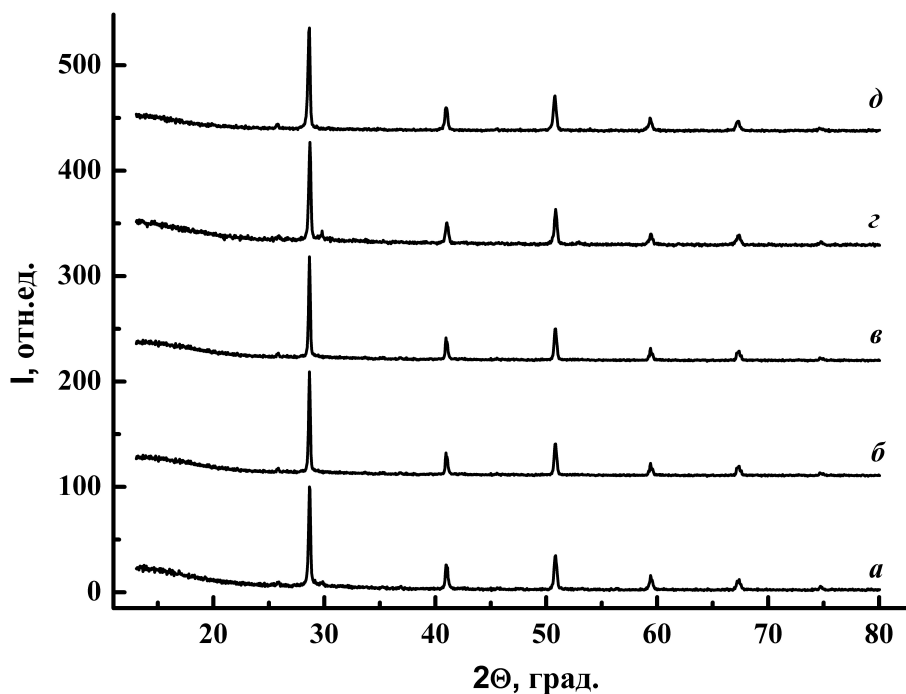


Рис. 2. Дифрактограммы образцов  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных в результате термообработки при 1373 К: а)  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; б)  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; в)  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; г)  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; д)  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Уточнение параметров кристаллической решётки для соединений церата бария, как было отмечено выше, проводили методом Ритвельда с помощью программного комплекса GSAS. 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 (рис. 3).

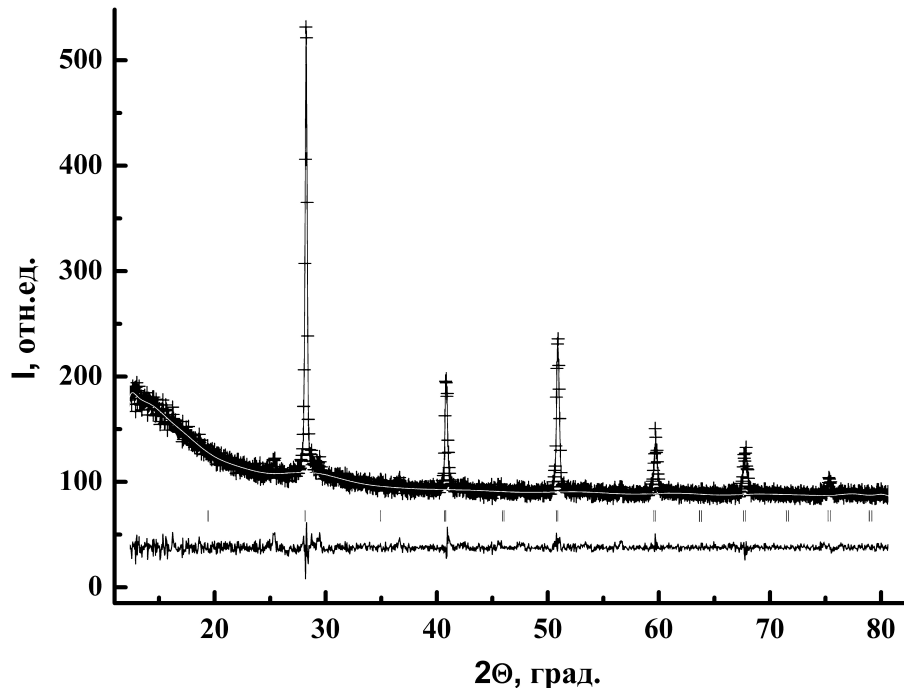


Рис. 3. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы фазы состава  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Значения ионных радиусов допанта, параметра, объёма элементарной ячейки для фаз  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Состав фазы	$\text{M}^{3+}$	$r$ , Å	$a$ , Å	$V_a$ Å <sup>3</sup>
$\text{BaCeO}_3$	—	—	4,377	83,855
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Y	0.87	4.372	83.568
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Pr	1.02	4.409	85.708
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Nd	0.99	4.403	85.358
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Sm	0.97	4.397	85.010
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Gd	0.94	4.396	84.952

Анализ рентгендифракционных данных позволил заключить, что для псевдокубических фаз значения параметра  $a$  и объёма  $V_a$  элементарной ячейки напрямую зависят от величины ионного радиуса допанта (см. таблицу).

Так, частичное гетеровалентное замещение ионов  $\text{Ce}^{4+}$  ионами иттрия и редкоземельных металлов ( $\text{M} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ )

в фазах  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  приводит к монотонному возрастанию параметра  $a$  и объёма  $V_a$  элементарной ячейки соответственно (см. таблицу). Наблюдаемое увеличение структурных параметров, по-видимому, приводит к искажению кристаллической решётки, что способствует образованию кислородных вакансий, а следовательно, и росту анионной проводимости в синтезированных соединениях.

Керамические образцы, изготовленные в виде таблеток, получали путём изостатического прессования порошков с последующим спеканием при 1773 К в течение 3 ч (рис. 4). В зависимости от состава все исследуемые материалы обладают достаточно высокой относительной плотностью (91.2–95.6 %). Для качественной оценки микроструктуры поверхности спечённой керамики были определены размеры частиц и вычислен их средний размер, который составил 2.7 мкм. Следует отметить, что такие материалы характеризуются высокой термодинамической и кинетической

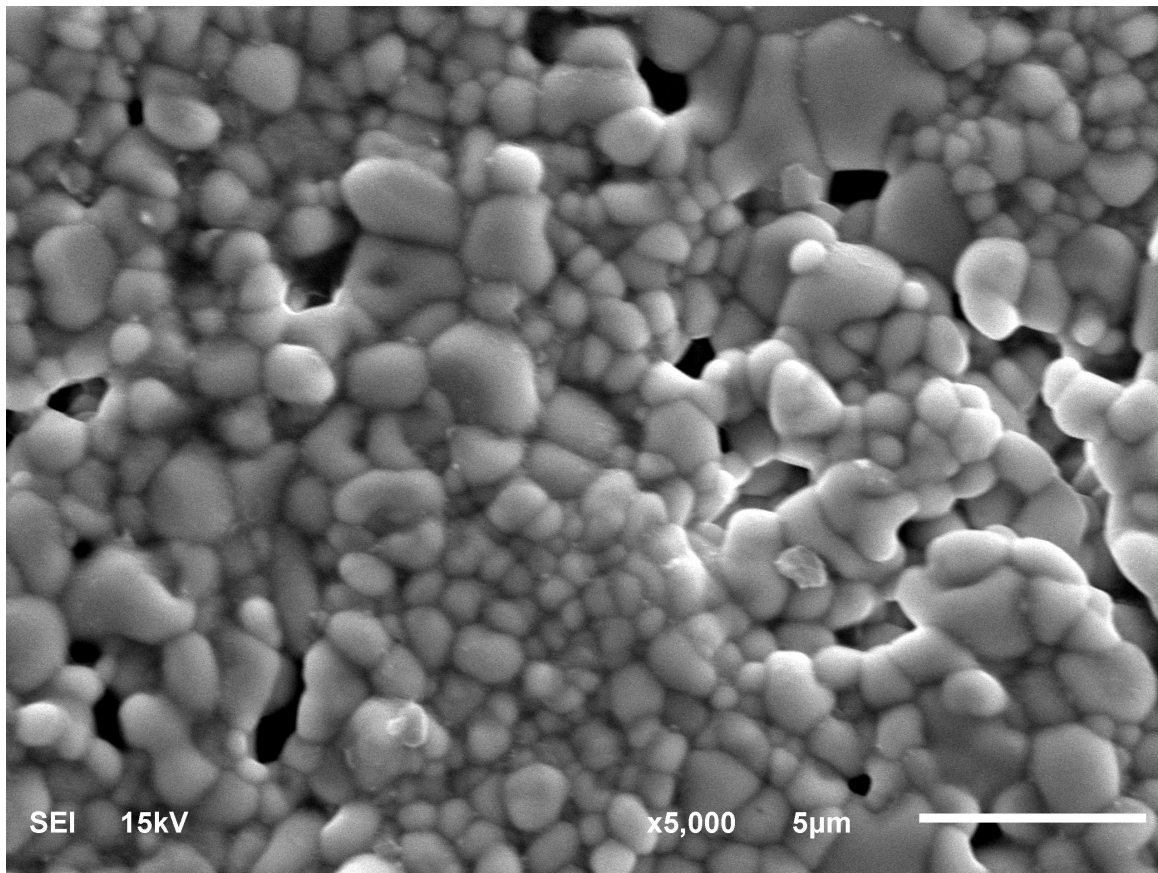


Рис. 4. Микрофотография поверхности образца  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , спечённого при 1773 К

устойчивостью, что позволяет считать их перспективными твёрдыми электролитами для IT-SOFC.

## Заключение

Таким образом, для соединений церата бария, образующихся путём частичного гетеровалентного замещения  $\text{Ce}^{4+}$  ионами низковалентных металлов ( $\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) в системе  $\text{BaCO}_3\text{--M}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$  при нагревании на воздухе, изучены условия получения. Проведённый анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что твёрдые растворы  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  кристаллизуются в рамках структуры типа перовскита, характеризующейся орторомбическим искажением (пространственная группа *Pmcn*). С помощью растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности керамических материалов различного состава, определена относительная плотность и вычислен средний размер зёрен.

## Список литературы

1. **Amsif, M.** Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conductors / M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales [et al.] // Journal of Power Sources. — 2011. — Vol. 196. — P. 3461–3469.
2. **Medvedev, D.**  $\text{BaCeO}_3$ : Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina [et al.] // Progress in Materials Science. — 2014. — Vol. 60. — P. 72–129.
3. **Лупицкая, Ю. А.** Синтез и ионная проводимость в соединениях церата бария при частичном замещении ионов церия на ионы редкоземельных металлов /

Ю. А. Лупицкая, Е. М. Филоненко, Д. А. Калганов // Вестн. Челяб. гос. ун-та. — 2015. — № 22 (377). Физика. Вып. 21. — С. 143–147.

4. **Tai, L. W.** Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors / L. W. Tai, P. A. Lessing // Journal of Materials Research. — 1992. — Vol. 7. — P. 502–510.

*Поступила в редакцию 17.02.2018*

*После переработки 18.03.2018*

#### Сведения об авторах

**Булаева Елена Александровна**, студентка физического факультета, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия; e-mail:13735446@mail.ru.

**Лупицкая Юлия Александровна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия; e-mail: lupitskaya@gmail.com.

**Калганов Дмитрий Александрович**, преподаватель кафедры радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия; e-mail: kalganov@csu.ru.

**CERAMIC MATERIALS BASED ON COMPOUNDS****BaCe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M — Y<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>)****E.A. Bulaeva<sup>a</sup>, Yu.A. Lupitskaya<sup>b</sup>, D.A. Kalganov<sup>c</sup>***Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia*<sup>a</sup>13735446@mail.ru, <sup>b</sup>lupitskaya@gmail.com, <sup>c</sup>kalganov@csu.ru

For barium cerate solid solutions BaCe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, realised by partial heterovalent substitution of Ce<sup>4+</sup> ions by ions of yttrium and rare-earth metals (M — Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) upon heating in air, the conditions for obtaining are studied. By the method of qualitative X-ray diffraction analysis, it was established that at a final synthesis temperature of 1373 K barium cerate compounds crystallize within the distorted perovskite-type structure. On the basis of X-ray diffraction analysis, parameters characterizing the structure of synthesized perovskite-like phases were determined. The ceramic properties (relative density, porosity, grain size) of the samples sintered at 1773 K were studied.

**Keywords:** *solid solution, barium cerate, heterovalent substitution, X-ray diffraction analysis, perovskite-like phase, ceramics.*

**References**

1. **Amsif M., Marrero-Lopez D., Ruiz-Morales J.C. [et al.]**. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of BaCe<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> proton conductors. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 7, pp. 3461–3469.
2. **Medvedev D., Murashkina A. [et al.]**. BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 60, pp. 72–129.
3. **Lupitskaya Yu.A., Filonenko E.M., Kalganov D.A.** Sintez i ionnaya provodimost' v soyedineniyakh tserata bariya pri chastichnom zameshchenii ionov tseriya na iony redkozemel'nykh metallov [Synthesis and ionic conductivity of compounds with partial substitution of cerium by rare-earth ions in barium cerate]. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Chelyabinsk State University], 2015, no. 22 (377), pp. 143–147. (In Russ.).
4. **Tai L.W., Lessing P.A.** Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors. *Journal of Materials Research*, 1992, vol. 7, pp. 502–510.

*Accepted article received 17.02.2018**Corrections received 18.03.2018*