

ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Лясаева Ю.Г.⁽¹⁾, Медведев Д.А.⁽¹⁾, Филонова Е.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

⁽²⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Церато-цирконаты бария, допированные различными редкоземельными элементами, рассматриваются в качестве одних из наиболее перспективных протонных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Преимущество данных материалов состоит в высокой ионной проводимости и химической стабильности. Известно, что на целевые свойства этих материалов большое влияние оказывает природа и концентрация допантов. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование влияния акцепторного допирования на целевые свойства $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZLn, где Ln=Yb, Y, Gd, Sm, Nd).

Керамические образцы заданного состава получали по цитрат-нитратной технологии с последующим синтезом при 1150°C (5 ч) и спеканием при 1450°C (5 ч). Относительная плотность полученной керамики составила около 95%. Фазовый состав, микроструктура керамики, термические и электрические свойства исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), дилатометрии и 4-зондового метода.

Согласно данным РФА, все образцы однофазны и принадлежат структуре перовскита. Образцы, содержащие Y или Yb, описаны в рамках ромбоэдрической ячейки (пр. гр. R3C), а образцы, содержащие Gd, Sm или Nd, – кубической (пр.гр. Pm3m). РЭМ анализ подтвердил однофазность и низкую пористость образцов. Также определено значение среднего размера зерна, которое увеличивается от 1.4 до 3.2 мкм с ростом ионного радиуса Ln³⁺.

Дилатометрические измерения показали, что для всех образцов, за исключением неодимсодержащего, наблюдается четкий излом кривых. Этот излом может быть связан с фазовыми переходами первого или второго рода, которые присущи материалам на основе BaCeO_3 . Значение среднего ТКЛР, определенного на линейных участках экспериментальных данных, увеличивается с ростом ионного радиуса РЗЭ на 41% в высокотемпературной области и изменяется незначительно (~9%) в низкотемпературной области.

Общая проводимость BCZLn материалов составляет 46, 46, 26, 37 и 36 мСм·см⁻¹ при 900°C на воздухе. Исследование общей проводимости

в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2}) позволило определить парциальные вклады ионной и электронной проводимости. В области высоких p_{O_2} полученные зависимости имеют положительный наклон, что связано с преобладанием вклада электронной проводимости p -типа. С уменьшением парциального давления кислорода концентрация дырочных носителей падает, поэтому закономерно снижается и общая электропроводность образцов. В интервале средних и низких значений p_{O_2} доминирует ионная проводимость. С ростом ионного радиуса допанта наблюдается уменьшение ионной проводимости с 14 до 3 мСм·см⁻¹ при 900°C и увеличение чисел переноса дырок на воздухе с 0.70 до 0.93 при 900°C.

По результатам настоящей работы, иттрий- или иттербий-допированные образцы являются наиболее перспективными в исследованной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00065-а), Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001), а также Совета по грантам Президента Российской Федерации (№ СП-1885.2015.1).

МОДИФИЦИРОВАНИЕ $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ОКСИДОМ МЕДИ: ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лягаева Ю.Г., Антонов Б.Д., Медведев Д.А., Демин Д.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В последнее время особое внимание исследователей привлекают системы на основе $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$ с целью их применения в качестве протонпроводящих электролитов для твердооксидных топливных элементов. Однако для получения газоплотных электролитов требуются высокие температуры спекания (до 1700 °С) даже в случае применения растворных методов синтеза. Эту проблему можно решить путем введения к исходным прекурсорам небольшого количества спекающей добавки (например, оксида меди, никеля или кобальта). Как известно, введение таких оксидов может приводить не только к улучшению спекания электролитных материалов, но и к увеличению уровня электронной проводимости в них. В настоящей работе установлена оптимальная концентрация CuO , позволяющая получать плотные керамические образцы конкретного состава ($BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, BCZY), а также минимизировать электронную проводимость.