

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ
НА СВОЙСТВА ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{CaZr}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$**

© В. Б. Балакирева, В. П. Горелов*,
В. Г. Пономарева**, 2013

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, balakireva@ihte.uran.ru

**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
ponomareva@solid.nsc.ru

Протонные электролиты перовскитовой структуры $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ имеют довольно высокую объемную проводимость. Например, $\text{CaZr}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ при 800 °С не уступает, по нашим данным, по проводимости известному кислородному электролиту 8YSZ. Однако общая проводимость протонных электролитов остается низкой из-за высокого межзеренного сопротивления, что ставит серьезные препятствия на пути их использования. Задача снижения межзеренного сопротивления требует установления причин, определяющих высокую величину межзеренного сопротивления, т. е. знания конкретной физической модели межзеренных границ (модели интерфейсной проводимости).

Введение спекающих добавок, в частности оксидов железа и алюминия, способствует уплотнению границ зерен, кроме того, в случае введения оксида железа может привести к образованию на этих границах высокопроводящих фаз на основе ферритов кальция и скандия.

Цель данной работы – синтез и исследование протонпроводящего электролита $\text{CaZr}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ (далее CZS5), легированного малыми добавками оксида железа (0,05–1,0 масс.% $\text{FeO}_{1,5}$) или оксида алюминия (0,1–0,3 масс.% Al_2O_3) в качестве сверхстехиометричных добавок.

Исходными материалами для синтеза образцов служили: ZrO_2 (ос. ч.), CaCO_3 (спектрально чист.), $\text{ScO}_{1,5}$ (марка «ОС-99»), Fe_2O_3 (х.ч.), Al_2O_3 (х.ч.). Базовый состав $\text{CaZr} : 5\text{Sc}$ был изготовлен по керамической технологии: расчетные количества исходных материалов смешивали в ступке из стабилизированного ZrO_2 в среде этилового спирта. Спрессованные образцы подвергали двукратному прокаливанию при 1200 °С (1 ч) с промежуточным перетиранием. К готовой однофазной шихте прибавляли расчетные количества оксидов железа или алюминия, снова перетирали, прессовали ($P = 2 \text{ т/см}^2$) и спекали образцы на воздухе при температуре 1600 °С (10 ч) в засыпке из того же состава. Одну часть образцов для сравнения отжигали при 1100 °С, 95 ч.

По данным РФА все исследуемые образцы были однофазными, имели структуру перовскита с орторомбическими искажениями. Отжиг образцов при 1100 °С 95 ч не повлиял ни на структуру, ни на фазовый состав. Геометрическая плотность образцов составляла 96–97 %.

Электропроводность измеряли с помощью импедансметра PARSTAT 2273 SVS в интервале частот до 1 МГц на образцах толщиной 0,8–1,0 мм с платиновыми порошковыми электродами. Измерения проведены на воздухе в

интервале температур 800–200 °С с шагом 50 °С, выдержка при каждой температуре 24 ч. Измерения начинали с температуры 800 °С. Увлажнение воздуха осуществляли циркуляцией его через барботер с температурой воды 25 °С, а осушали ($p_{H_2O} = 40$ Па), пропуская через колонку с цеолитами.

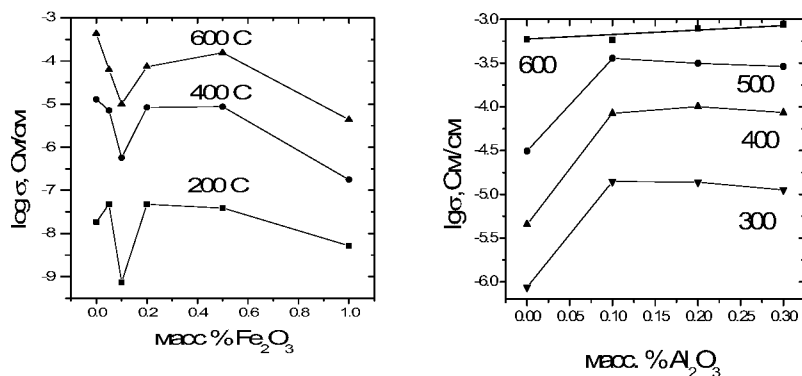


Рис. 1. Изотермы суммарной и зернограницной проводимости $CaZr_{0,95}Sc_{0,05}O_{3-x}$ с добавками оксидов железа и алюминия при разных температурах во влажном воздухе ($t_{H_2O} = 25$ °С)

На изотермах исследуемой системы CZS5+ Fe_2O_3 при температурах 200–600 °С наблюдается острый минимум при 0,1 масс.% Fe_2O_3 (см. рис. 1). Эффект уменьшения проводимости при введении малых добавок оксида железа очень существенный – приблизительно 2 порядка величины. При дальнейшем увеличении концентрации Fe_2O_3 значение электропроводности проходит через размытый максимум около 0,5 масс.% Fe_2O_3 при 600 °С. Высказано предположение, что эти эффекты обусловлены совокупным влиянием заместительного вытеснения скандия из перовскитовой структуры вводимым железом и образованием ферритов кальция и скандия. При этом вытесненный оксид скандия размещается на границах зерен, ухудшая их проводимость, а последующее образование ферритов увеличивает проводимость.

Влияние добавок Al_2O_3 на электропроводность CZS5

В отличие от оксида железа, введение малых добавок Al_2O_3 в базисное соединение CZS5 приводит к увеличению суммарной и зернограницной проводимостей тем большему, чем ниже температура. Так, введение 0,1 масс.% Al_2O_3 приводит к увеличению электропроводности при 300 °С более чем на порядок. При дальнейшем увеличении концентрации Al_2O_3 электропроводность слабо изменяется. Предположено, что увеличение электропроводности при введении оксида алюминия обусловлено уплотнением границ зерен, что приводит к увеличению интерфейсной проводимости.

Старение образцов CZS + Fe_2O_3 при 700 °С

Старение при пониженных температурах способствует образованию граничных фаз, влияющих на проводимость образцов. Образцы CZS5 + 0,05 масс.% Fe_2O_3 и CZS5 + 1,0 масс.% Fe_2O_3 выдерживались при 700 °С в течение 292 ч. Для образца, содержащего 1 масс.% Fe_2O_3 межзеренная проводимость практически не изменилась за все время выдержки, а объемная

незначительно возросла (3–5 %) и при дальнейшей выдержке оставалась неизменной. Для образца, содержащего 0,05 масс.% Fe_2O_3 , объемная проводимость возросла в первые 118 ч на 17 %, оставаясь далее неизменной, а межзеренная проводимость уменьшалась в течение всего времени выдержки на те же 17 %.

Старение образцов CZS5 + 0,1–0,3 масс.% Al_2O_3 при 400 °С

Образцы этих составов выдерживали при температуре 400 °С в течение 310 ч во влажном воздухе. За первые 90 ч зернограницная проводимость увеличилась почти в два раза и далее практически не менялась.

Заключение

Введение нестехиометрических добавок Al_2O_3 в базисное соединение $\text{CaZr}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$ приводит к увеличению суммарной и зернограницной проводимостей, вероятно, за счет уплотнения границ зерен. Добавки Fe_2O_3 не привели к уменьшению межзеренного сопротивления, наблюдается острый минимум при 0,1 масс.% Fe_2O_3 . Высказано предположение, что этот эффект обусловлен совокупным влиянием заместительного вытеснения скандия из перовскитовой структуры вводимым железом и образованием ферритов кальция и скандия.

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН № 12-С-3-1016 «Интерфейсная проводимость в твердых электролитах для топливных элементов», а также при частичной поддержке РФФИ грант № 11-08-00401.