

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.6.018.42-16

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ИОНОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ
(La, Sr)(Ga, Ge, Mg)O_{3-y}, МОДИФИЦИРОВАННОЙ Bi₂O₃

© 2021 г. Г. М. Калева^{a,*}, Е. Д. Политова^a

^a Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 16.09.2020 г.

После доработки 16.09.2020 г.

Принята к публикации 06.10.2020 г.

Методом твердофазного синтеза получены керамические образцы новых составов (La_{0.8}Sr_{0.2}){[Ga_{0.8-x}(Ge_{0.5}Mg_{0.5})_x]Mg_{0.2}}O_{3-d} ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), модифицированные легкоплавкой добавкой оксида висмута, и изучены их фазообразование, структура, микроструктура и электропроводность. Установлены формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой в образцах с $x = 0-0.6$ и уменьшение объема элементарной ячейки в результате частичного замещения катионов. Выявлено, что керамика характеризуется высокой плотностью, однородной микроструктурой и плотной упаковкой зерен с проявлением эффекта подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания. Изучены температурные зависимости полной электропроводности синтезированных керамических образцов и подтверждены ее высокие значения в области температур вблизи 1000 К.

Ключевые слова: электролиты, ионопроводящая керамика, галлат лантана, структура перовскита, электропроводность

DOI: 10.31857/S004445372107013X

Среди различных типов альтернативных технологий производства энергии наибольший интерес с точки зрения практических применений представляют топливные элементы — электрохимические устройства преобразования химической энергии топлива в электричество. Топливные элементы разрабатываются для стационарных, транспортных и портативных источников питания. Существует много различных типов топливных элементов с рабочей температурой от комнатной до 1300 К, классифицирующихся по типу электролита как щелочные, твердо-полимерные, фосфорнокислотные, работающие на расплаве карбоната и твердооксидные [1].

Среди многообразия различных топливных элементов наиболее перспективны в плане эффективности и экологической безопасности высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с твердооксидным керамическим электролитом, использующие любое газообразное топливо и пригодные для установок различного масштаба. ТОТЭ работают при температурах между 1000 и 1300 К и отличаются целым рядом преимуществ в сравнении со стандартными системами генерации мощности, такими как высокая плотность энергии, высокая эффективность (КПД составляет 40–50% по электричеству,

65–70% — по электричеству для комбинированного цикла ТОТЭ/газовая турбина и 80–90% с регенерацией тепла), низкая эмиссия химических веществ и твердых примесей в атмосферу, способность дополнительно генерировать тепло и электричество, энергоснабжение высокого качества (отсутствие скачков или электрических помех), минимальные потери, инфраструктурное распределение, модульный принцип и топливная гибкость [2].

Ключевыми материалами для ТОТЭ являются твердые электролиты. В системе ТОТЭ электролит играет главную роль в определении рабочей температуры и совместимости электродов. Необходимо, чтобы электролит твердооксидного топливного элемента имел высокую проводимость по кислороду (>0.1 См/см) в широком диапазоне парциального давления кислорода. Для того, чтобы материал был хорошим электролитом, он должен соответствовать множеству аспектов критериев качества. Помимо высокой ионной проводимости, он должен также быть плотным без открытой пористости, химически и структурно стабильным с высоким пределом прочности и стойкости.

В настоящее время известны четыре главных типа систем твердых электролитов: основанные

на стабилизированном диоксиде циркония, допированном оксиде церия CeO_2 , допированном галлате лантана LaGaO_3 и допированном оксиде висмута Bi_2O_3 . В последние десятилетия широко используется в качестве материала электролита стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ). Функционирование ТОТЭ в области высоких рабочих температур приводит к деградации свойств твердого электролита при длительном использовании и порождает целый ряд технологических проблем, связанных с механической нестабильностью, совместимостью электродов и соединительного материала, прочностью топливного элемента, сокращением времени функционирования. С понижением рабочей температуры ионная проводимость YSZ стремительно снижается.

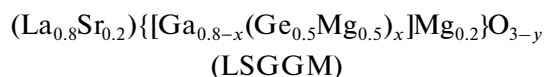
Sr- и Mg-легированный галлат лантана LaGaO_3 , впервые синтезированный в [3], представляется альтернативным перспективным материалом в качестве нового твердого электролита для использования в области промежуточных температур (500–800°C) благодаря его термодинамической стабильности и высокой ионной проводимости в широком диапазоне парциальных давлений кислорода ($1-10^{-22}$ атм). Оксидная ионная проводимость $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ (LSGM) составляет ~ 0.10 См/см при 800°C (что сопоставимо с YSZ при 1000°C). Он имеет незначительную электронную проводимость при температуре ниже 800°C и стабильную производительность в течение длительного времени работы [4]. Эти превосходные электрические и химические свойства, по-видимому, делают его ведущим материалом нового поколения для использования в качестве твердого электролита в ТОТЭ, работающих при температурах вблизи или ниже 800°C [5–7]. Учитывая, что синтез однофазного материала LSGM представляет трудную задачу ввиду частого формирования в процессе твердофазного синтеза вторичных фаз, наличие которых существенно ухудшает электропроводящие свойства керамик, изучалась возможность повышения ионной проводимости керамик путем замещения катионов LSGM катионами переходных металлов [8–10]. Особенности структуры этих соединений обеспечивают их высокую кислородную проводимость в области средних температур, низкие энергии активации проводимости, устойчивость в восстановительных средах, а также возможность изоморфного замещения (допирования) различными элементами, позволяющего модифицировать их транспортные свойства.

Нами также ранее были исследованы особенности кристаллической структуры, электропроводящие и кислородопроводящие свойства керамик составов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-y}$ с

$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}$ и Mn со структурой перовскита [11–13].

Продолжением наших работ по замещению катионов галлия в составе LSGM стало изучение возможностей получения новых составов на основе LSGM при замещении галлия не катионами переходных металлов, а катионами иной валентной группы, в частности катионами кремния и германия [14, 15]. Помимо гетеровалентного замещения катионов известным эффективным подходом к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов является введение добавок оксидов металлов [16, 17]. Кроме того, введение сверхстехиометрических легкоплавких добавок обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики.

Цель данной работы – получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых составов



($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), модифицированных легкоплавкой добавкой оксида висмута (5 мас. %), и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры и электропроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\{[\text{Ga}_{0.8-x}(\text{Ge}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_x]\text{Mg}_{0.2}\}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), допированные оксидом висмута, получали методом твердофазного синтеза многократным отжигом. Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1373 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Режимы отжига образцов LSGM до введения оксида висмута составляли: $T_1 = 973$ К (7 ч), $T_2 = 1073$ К (5 ч), $T_3 = 1273$ К (5 ч), $T_4 = 1373$ К (4.5 ч). В качестве исходных реактивов использовали оксиды лантана La_2O_3 (“ч.д.а.”), галлия Ga_2O_3 (“х.ч.”), германия GeO_2 (“ч.д.а.”), и карбонаты стронция SrCO_3 (“ч.д.а.”) и магния MgCO_3 (“ч.д.а.”). Оксид висмута Bi_2O_3 (“ос. ч.”), температура плавления которого составляет 1098 К, в количестве 5 мас. % добавляли в шихту после синтеза при температуре $T = 1373$ К. Спекание образцов осуществляли двухступенчатым отжигом. Температура первой ступени составляла 1373 К (1 ч), второй – 1673 К (2 ч).

Фазовый состав и структуру керамик изучали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, Россия, CuK_α -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг $0.02^\circ-0.05$ град, выдержка 1–

10 с в интервале углов 5–80 град), электропроводность изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Электроды на образцы керамики толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH). Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в образцах состава LSGGM при отжиге при температурах $T_1 = 973$ К (7 ч) и $T_2 = 1073$ К (7 ч) наблюдается формирование промежуточных фаз $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ и LaSrGaO_4 . В образцах с $x \geq 0.4$ помимо указанных выше фаз формируются фазы Sr_3GeO_5 и $\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, содержание которых увеличивается по мере роста x . При отжиге при температуре $T_3 = 1273$ К (5 ч) отмечено начало формирования фазы со структурой перовскита. В образцах с $x = 0.6$ и 0.8 на данном этапе синтеза перовскитная фаза не формируется.

Фаза LSGM со структурой перовскита формируется в процессе отжига при $T_4 = 1373$ К (4.5 ч) в образцах базового состава и образцах с $x = 0.1$. Помимо основной перовскитной фазы в образцах с $x = 0.1$ регистрируются посторонние фазы $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ и SrGeO_3 . В образцах с $x = 0.2$ содержание перовскитной фазы и указанных выше посторонних фаз сопоставимо, а в образцах с $x \geq 0.4$ преимущественными фазами становятся посторонние фазы $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ и SrGeO_3 , а количество перовскитной фазы последовательно монотонно снижается.

После отжига при температуре $T_4 = 1373$ К в шихту добавляли 5 мас. % оксида висмута. Указанное содержание оксида висмута, вводимого в шихту с целью оптимизации условий получения и улучшения электрофизических свойств керамических образцов, было определено в наших работах экспериментальным путем при изучении эффекта варьирования количества сверхстехиометрической добавки на качество керамики и ее свойства. Необходимо подчеркнуть, что именно небольшое количество легкоплавкой добавки (3–5 мас. %), как правило, обеспечивает сохранение стехиометрии состава и позволяет избежать формирования примесных фаз, с одной стороны, и интенсифицирует процесс жидкофазного спекания, с другой стороны, что существенно в свете оптимизации высокотемпературного производ-

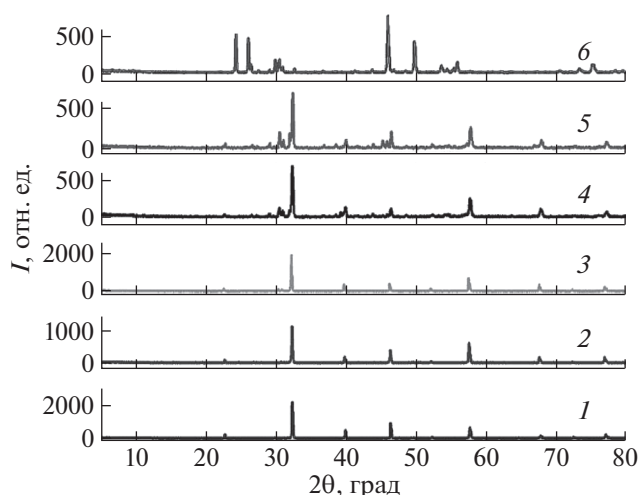


Рис. 1. Дифрактограммы образцов LSGGM с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), $x = 0.8$ (6), модифицированных оксидом висмута.

ственного цикла функциональных керамических материалов, в частности, достигается значительное снижение температуры спекания. Так, однофазные модифицированные оксидом висмута образцы LSGGM получены при температуре спекания на 100 К ниже по сравнению с образцами LSGGM, синтезированными без легкоплавких добавок [15].

По данным рентгенофазового анализа, в результате спекания образцов LSGGM с $x = 0$ –0.6, модифицированных оксидом висмута, при $T_5 = 1373$ К (1 ч) – 1673 К (2 ч) формируется основная фаза со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой (рис. 1). Согласно данным рентгенофазового анализа, однофазные образцы получены при значениях $x = 0, 0.1$ и 0.2. По мере роста значения x помимо основной перовскитной фазы в образцах регистрируется примесная фаза $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм керамики с замещением части катионов галлия катионами германия и магния, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с $h^2 + k^2 + l^2 = 10$ в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении объема псевдокубической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов.

На основании выполненного разложения дифракционных пиков из области углов $2\theta = 32$ –78 град с использованием программы “Profitvz” [18] для каждого образца рассчитаны значения параметра a элементарной ячейки кристаллической структуры образцов системы, и установлено последовательное уменьшение параметра a по мере роста значения x , что наглядно демонстрирует

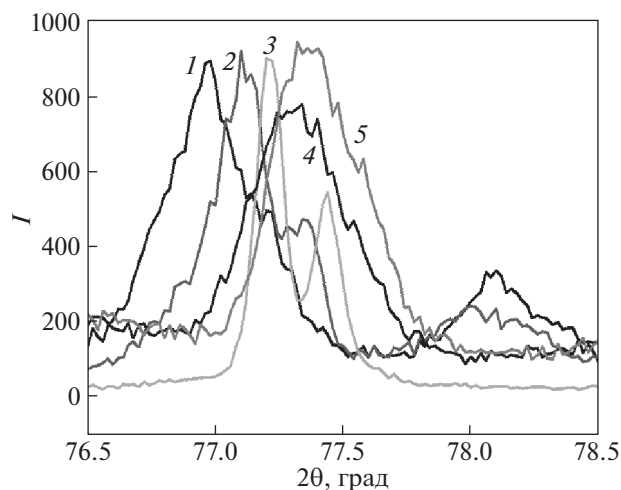


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм с пиками, соответствующими $h^2 + k^2 + l^2 = 10$, образцов LSGGM с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), модифицированных оксидом висмута.

концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки образцов системы (рис. 3).

Представляется существенным отметить влияние легкоплавкой добавки висмута на плотность керамики. Образцы, синтезированные с использованием указанной добавки, характеризуются более высокими значениями плотности по сравнению с немодифицированными образцами. Экспериментальные значения плотности керамики с $x = 0–0.6$ составляют $\rho = 5.2–5.8$ г/см³, что соответствует 92–95% от рентгеновской плотности (рассчитанные значения рентгеновской плотности керамики с $x = 0–0.6$ составляют $\rho = 5.5–6.3$ г/см³). Максимальными значениями плотности характеризуются однофазные образцы с $x = 0.1$ и 0.2 . Таким образом, неоспоримым положительным эффектом при модифицировании керамики и LSGGM сверхстехиометрической добавкой оксида висмута является достижение более высоких значений плотности керамики, что существенно для ее практического применения.

Для исходных образцов LSGGM с $x = 0$, модифицированных сверхстехиометрической добавкой оксида висмута, характерна пористая микроструктура (рис. 4а), что соответствует низким значениям плотности. Германийсодержащие образцы со структурой перовскита (с $x = 0.1–0.6$) характеризуются плотной упаковкой зерен, что подтверждается высокими значениями плотности (рис. 4б). Следует отметить, что синтезированной керамике свойственна однородная микроструктура с проявлением эффекта подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания в присутствии легкоплавкой добавки. Кроме того, на микрофотографиях поверхности керамических об-

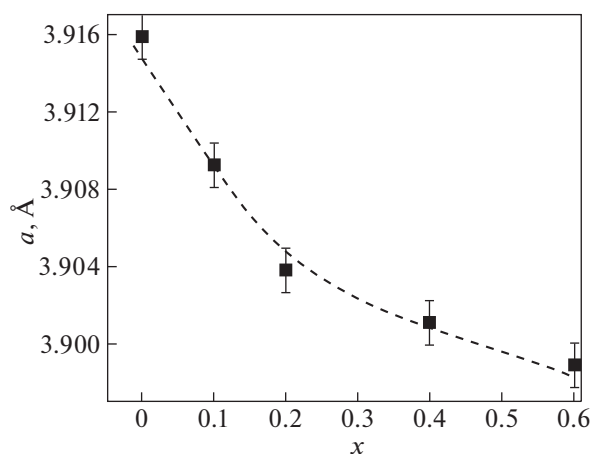


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки образцов LSGGM, модифицированных оксидом висмута.

разцов прослеживается эффект разрастания зерен по мере увеличения содержания германия в образцах (рис. 4в, 4г). Согласно данным количественного микрорентгеноспектрального анализа отдельных кристаллитов керамики, катионы германия входят в решетку основной фазы перовскита.

Данные измерений полной электропроводности синтезированных керамических образцов с $x = 0–0.6$ на переменном токе указывают на типичное активационное поведение аррениусовского типа. Как известно, полная электропроводность является суммой ионной составляющей и электронной составляющей проводимости. Из обзора литературных данных следует, что базовый состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ характеризуется высоким значением ионной проводимости и незначительной электронной проводимостью.

В области высоких температур зависимости электропроводности, снятые на различных частотах, сливаются. В области низких температур электропроводность характеризуется слабой частотной дисперсией. Образцы LSGGM, модифицированные сверхстехиометрической добавкой оксида висмута, с $x = 0–0.4$ характеризуются высокими значениями электропроводности вблизи температуры 1000 К: $\lg \sigma(1000 \text{ К}) = -2.6 \dots -1.6$ [См/см] при частоте измерения 10 кГц (рис. 5). Причем максимальными значениями электропроводности при температуре 1000 К отличаются образцы с $x = 0–0.2$ (рис. 5). Таким образом, однофазные керамические образцы указанных составов, модифицированные оксидом висмута, помимо высокой плотности и оптимальной микроструктуры, характеризуются высокими значениями электропроводности в области высоких температур, что свидетельствует о возможности их использования в качестве перспективных материалов электроли-

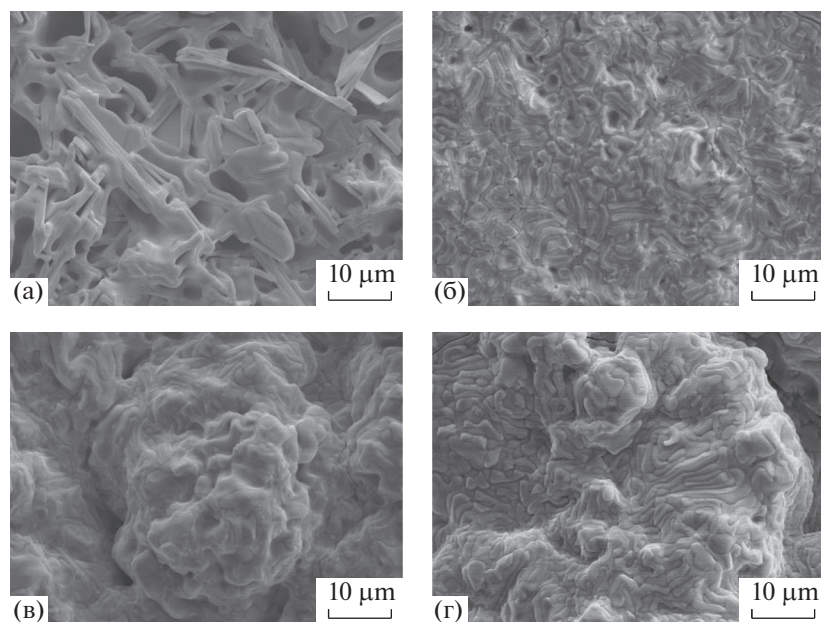


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов LSGGM с $x = 0$ (а), $x = 0.2$ (б), $x = 0.4$ (в) и $x = 0.6$ (г), модифицированных оксидом висмута.

тов для твердооксидных топливных элементов. При комнатной температуре $\lg \sigma$ (300 K), [См/см] = -9 при частоте измерения 10 кГц для синтезированных образцов. По мере увеличения x — роста содержания германия и магния в образцах LSGSM — значение электропроводности при температуре 1000 K последовательно уменьшается на два порядка при изменении x от 0 до 0.6 (рис. 5).

Таким образом, синтезированы керамические образцы составов $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Ge,Mg})\text{O}_{3-y}$, модифицированные легкоплавкой добавкой оксида висмута. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой в образцах с $x = 0-0.6$ и уменьшение объема элементарной ячейки в результате частичного замещения катионов. Показано, что керамика характеризуется однородной микроструктурой с проявлением эффекта подплавления границ зерен, отражающего факт жидкофазного механизма спекания. Выявлено, что отдельные модифицированные образцы характеризуются высокой плотностью, плотной упаковкой зерен и высокими значениями электропроводности при высоких температурах, что указывает на возможность их использования в качестве перспективных материалов электролитов для твердооксидных топливных элементов.

Авторы выражают благодарность Н.В. Садовской (ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований образцов и А.В. Мосунову

(МГУ им. М.В. Ломоносова) за измерения электропроводности керамических образцов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме № 45.22 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (AAAA-A18-118012390045-2).

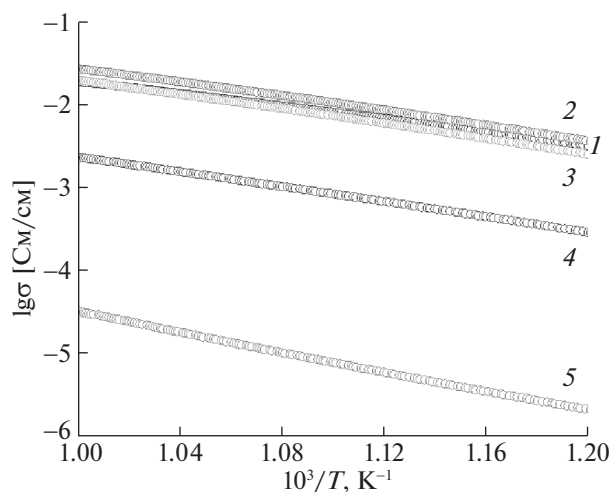


Рис. 5. Температурные зависимости полной электропроводности образцов LSGGM с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), модифицированных оксидом висмута, измеренные на частоте $f = 10$ кГц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин Н.В.* Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Изд-во МЭИ, 2005. 280 с.
2. *Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A.* // J. Austral. Ceram. Soc. 2014. V. 50. № 1. P. 23.
3. *Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3801.
4. *Datta P., Majewski P., Aldinger F.* // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 102. P. 240.
5. *Huang K., Tichy R.S., Goodenough J.B.* // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 2576.
6. *Ishihara T., Honda M., Shibayama T. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3177.
7. *Biswal R., Biswas K.* // Intern. Journal of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 509.
8. *Bouhard D., Sun L., Gitzhofer F., and Brisard G.* // Journal of Thermal Spray Technology. 2006. V. 15(1). P. 37.
9. *Khorkounov B., Nafe H.* // Ionics 2006. V. 12. P. 191.
10. *Adolf F., Sandow K.-P., Hartung R. et al.* // Ionics. 1999. V. 5. P. 109.
11. *Politova E.D., Aleksandrovsii V.V., Kaleva G.M. et al.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1779.
12. *Политова Е.Д., Логинов Б.А., Калева Г.М. и др.* // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 888.
13. *Иванов С.А., Калева Г.М., Мосунов А.В. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 69.
14. *Калева Г.М., Сухарева И.П., Мосунов А.В. и др.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 89.
15. *Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Политова Е.Д.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 775.
16. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
17. *Бельшева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др.* // Там же. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
18. *Журов В.В., Иванов С.А.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 2. С. 239.