

05.2;05.3;12

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ $\text{BaCeO}_3$ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 220–990 К

© Ю.М.Байков, В.М.Егоров, Н.Ф.Картенко,  
Б.Т.Мелех, Ю.Н.Филин

Последние 10–15 лет в обширном семействе оксидо-перовскитов с особыми физическими и химическими свойствами привлекают внимание протонные проводники на основе цератов бария и стронция в связи с поисками и разработкой альтернативных источников энергии, в частности топливных элементов, а также электролизеров водяного пара, насосов для дозированной перекачки водорода и сенсоров [1]. Данные о структурном типе получаемых по керамической технологии образцов для одного и того же химического соединения ( $\text{BaCeO}_3$  или  $\text{SrCeO}_3$ ) весьма противоречивы: от псевдокубического до ромбического [2–7]. При “in situ” исследовании рамановских спектров и электропроводности были обнаружены признаки фазовых переходов (ФП) в номинально чистых цератах Ba и Sr в интервале температур 300–1100 К [8,9]. В этом же интервале реализуется протонная проводимость, но в допированных цератах. Для более тщательного исследования особенностей температурного поведения протонных проводников на основе цератов необходимы как прямые термодинамические и рентгеноструктурные исследования, так и использование плавленных кристаллических, а не керамических образцов. В нашей работе впервые получены данные о фазовых переходах в кристаллах церата бария, полученных плавлением. Синтез и выращивание кристаллов  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$  и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  проводились методом прямого индукционного плавления в холодном тигеле [10]. Слиток весом 1–1.5 кг по данным рентгенофазового анализа состоял из сросшихся игольчатых кристаллов соответствующих соединений диаметром 1–1.5 мм, длиной 15–25 мм. Цвет кристаллов до отжига — неоднородный черно-оранжево-зеленовато-желтый после отжига на воздухе при 1100 К в течение 4 ч и охлаждения со скоростью 50 град/ч изменился на зеленовато-желтый, прозрачный. Измерения температур плавления цератов бария и стронция в высокотемпературном микроскопе дали величины 2420 и 2400 К соответственно. В таблице приведены данные по параметрам элементарной ячейки церата бария, полученного как методом плавления в настоящей работе, так и

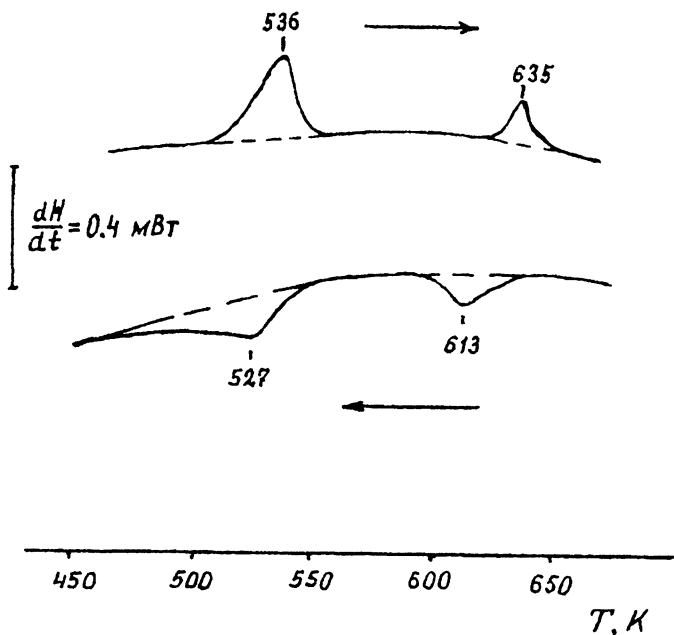
Параметры элементарной ячейки  $\text{BaCeO}_3$  (синтез различными методами)

Метод, температура синтеза, К	Тип структуры	Параметры ячейки, Å			Литература
		a	b	c	
Спекание 1370–1870	Кубический	4.390	—	—	[2]
Спекание 1720–1795	Псевдокубический	4.387	—	—	[3]*
Спекание	Ромбический	8.779	6.214	6.236	[4]
»	»	8.781	6.212	6.235	[6]
»	»	8.774	6.215	6.233	[5]
и отжиг 1620–1670					
Спекание 1520–1820	Кубический (> 770 К)	4.431	—	—	[7]
	Тетрагональный (< 770 К)	4.30	—	3.46	
Плавление	Псевдокубический	4.396	—	—	Настоящая работа
Плавление и отжиг < 470	Ромбический	8.778	6.214	6.234	Та же

\*С увеличением времени отжига — ромбическая.

методом спекания при различных температурах [2–7]. Видно, что церат бария может быть синтезирован в виде кубической, ромбической и даже тетрагональной модификации. Плавленные же кристаллы  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  как до, так и после термообработки сохраняли псевдокубический тип структуры, а  $\text{SrCeO}_3$  — ромбический с  $a = 8.587$ ,  $b = 6.012$ ,  $c = 6.148 \text{ Å}$ . Полученные данные позволяют прогнозировать наличие фазовых переходов у чистого  $\text{BaCeO}_3$  и их отсутствие у  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и у  $\text{SrCeO}_3$  в интервале температур 220–990 К.

Результаты измерений в температурном диапазоне 220–990 К тепловых эффектов на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2 показали наличие в образцах  $\text{BaCeO}_3$  эндотермических (при нагревании) и экзотермических (при охлаждении) тепловых эффектов (см. рисунок). Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов  $\text{SrCeO}_3$  и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в темпе-



Кривые нагревания (1) и охлаждения (2) образца BaCeO<sub>3</sub>. Скорость нагревания и охлаждения 10 К/мин.

ратурных областях соответственно 500–990 и 230–720 К не имели заметных аномалий. Как видно из рисунка, эндо- и экзотермические процессы в образцах BaCeO<sub>3</sub> состоят из двух пиков с температурами экстремумов  $T_{\max 1,2}$  и  $T_{\min 1,2}$ . Энтальпии этих процессов не зависят от скорости нагревания или охлаждения и равны  $\Delta H_1 = 0.98$  и  $|\Delta H_2| = 0.33$  кДж/моль соответственно. Наблюдаемая разница между температурами  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  на кривых эндо- и экзотермических процессов, которая изменяется с изменением скорости, может быть связана с гистерезисом фазового перехода и с тепловой инерционностью прибора. Для определения истинных температур фазовых переходов использовалась методика экстраполяции линейной зависимости  $T_{\max, \min}(V^{1/2})$  к нулевой скорости нагревания (охлаждения), которая дает истинные значения температур экстремумов [11]. Оказалось, что для первого пика  $T_{\max 1}^0 = 533 \text{ K}$  и  $T_{\min 1}^0 = 530 \text{ K}$ , а гистерезис составил  $T_{\max 1}^0 - T_{\min 1}^0 = 3 \text{ K}$ . Определить с достаточной степенью точности точки экстремумов второго пика ( $T_{\max 2}$  и  $T_{\min 2}$ ) при низких скоростях для построения зависимости  $T(V^{1/2})$  оказалось затруднительно.

Установленные экспериментально значения энтальпий и температур переходов позволяют рассчитать значения энтропии для каждого из них, которые оказались равными  $\Delta S_1 = 1.85$  и  $\Delta S_2 = 0.52$  Дж/моль·К. Таким образом выполненные исследования доказывают наличие фазового перехода в недопированном церате бария в интервале температур 220–990 К.

Температура 533 К фазового перехода в  $\text{BaCeO}_3$ , определенная с помощью дифференциально сканирующего калориметра близка к таковой по данным [8]. В то же время на полученных зависимостях уверенно фиксируется эндотермический пик при 630 К, который предварительно можно было бы отнести как к структурному фазовому переходу (предположительно тетрагонально-псевдокубическому), так и к релаксационному (кинетическому). Более детальное изучение этого вопроса является предметом дальнейших исследований авторов. Работа частично поддержана Международным научным фондом и Российским фондом фундаментальных исследований (грант NTY300).

#### Список литературы

- [1] *Iwahara H.* // 10th International Conference on Solid State Ionics. 3–8 December 1995, Singapore, Abstracts. P. 4.
- [2] *Келлер Э.К., Година Н.А., Калинина А.М.* // Журн. неорг. хим. 1965, Т. 1. N 11. С. 2256–2260.
- [3] *Roth R.S.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1957. V. 58. N 22. P. 75–88.
- [4] *Mastromonaco M.D., Barbariol J., Cocco A.* // Annali di chimica. 1969. V. 59. N 5. P. 465.
- [5] *Yoshimura M., Nakamura T., Sala T.* // Chemistry Letters. 1973. P. 923–928.
- [6] *Jacobson A.J., Tofield B.C., Fender B.F.F.* // Acta Cryst. 1972. V. B28. N 3. P. 956–961.
- [7] *Preda M., Dinescu R.* // Rev. Roum. Chimie. 1976. V. 21. N 7. P. 1023–1030.
- [8] *Scherban T., Villeneuve R., Abello L., Lucazeau G.* // Solid St. Commun. 1992. V. 84. N 3. P. 341–344.
- [9] *Loridant S., Svebert E., Rotter K., Abello L., Lucazeau G.* // 10th Int. Conf. on Solid State Ionics, 3–8 December 1995, Singapore, Abstracts. P. 529.
- [10] *Филин Ю.Н., Карпенко Н.Ф., Мелех В.Т. и др.* // IV Всесоюз. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Новосибирск, 1987. Тезисы. С. 135.
- [11] *Miers K.* // Europ. Polym. J. 1974. V. 10. P. 911–916.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
25 марта 1996 г.