

## Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария

© Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев<sup>¶</sup>, А.К. Демин, Т.В. Ярославцева, С.В. Плаксин, Н.М. Поротникова

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, Россия

(Получена 25 февраля 2014 г. Принята к печати 11 марта 2014 г.)

Синтезированы образцы  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  твердофазным, цитрат-нитратным методами, а также химическим соосаждением гидроксидов. Установлено, что цитрат-нитратное сжигание является наиболее оптимальным методом, поскольку полученный по нему порошок с последующим синтезом при  $1150^\circ\text{C}$  однофазен, а также характеризуется высокой дисперсностью. Показано, что переход от стандартной керамической к растворным технологиям способствует снижению размеров частиц порошка от  $\sim 680$  нм (твердофазный метод) до 75 нм (цитрат-нитратное сжигание), однако при этом относительная плотность керамики, спеченной при  $1450^\circ\text{C}$ , не превышает 67.4%. Плотная керамика с относительной плотностью 90.2% получена путем совместного использования цитрат-нитратного сжигания и добавления к исходным прекурсорам спекающей добавки  $Co_3O_4$  в количестве 1 мас%.

### 1. Введение

Высокотемпературные протонные материалы обладают уникальными электрическими характеристиками при повышенных температурах ( $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ ), что позволяет использовать их как электролиты для ряда электрохимических устройств, включая водородные сенсоры, реакторы (для получения водорода, аммиака, дегидрирования низших алканов), электролизеры и твердооксидные топливные элементы [1–5]. В настоящее время цирконаты бария являются одним из самых перспективных протонных полупроводников в связи с их высокой химической устойчивостью и ионной (объемной) проводимостью [6–8].

Однако существуют проблемы, препятствующие практическому использованию материалов на основе  $BaZrO_3$  в электрохимических устройствах. Одна из них — высокие температуры спекания (до  $1800^\circ\text{C}$ ) или длительные времена выдержки (до 30 ч), требуемые для формирования плотной керамики [8]. Это приводит не только к высокой стоимости процесса получения материалов, но и часто сопровождается испарением оксида бария в процессе спекания, что в последующем негативно сказывается на уровне протонной проводимости керамики [9–11].

С целью снижения технологических температур применяют растворные методы синтеза (цитрат-нитратный метод, золь-гель технология, соосаждение гидроксидов, оксалатов или карбонатов) [5,12]. Эти методы имеют преимущества относительно стандартного керамического метода, такие как высокая гомогенность продукта, меньший размер частиц получаемых порошков и соответственно их высокая реакционная активность. Снижение температур синтеза и спекания материалов на основе  $BaZrO_3$  может быть реализовано также с помощью использования спекающих добавок (оксидов меди, никеля, кобальта и цинка) в малых количествах [5,13–15].

Снижение технологических температур становится особенно важным в случае создания электрохимических устройств на основе анод- или катод-несущих конструкций, когда температура спекания электролита на основе цирконата бария лимитируется температурой его припекания (как правило, не превышает  $1450^\circ\text{C}$ ) к несущей электродной подложке [5].

В данной работе проведен сравнительный анализ методов синтеза с целью получения плотных образцов состава  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  при сравнительно низкой температуре спекания ( $1450^\circ\text{C}$ ).

### 2. Экспериментальная часть

В представленной работе были получены керамические образцы состава  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  с помощью твердофазного метода (ТМ), цитрат-нитратного синтеза (ЦНС), химического соосаждения гидроксидов (ХСГ), а также метода активного твердофазного спекания (АТС).

В качестве исходных компонентов для ТМ использовали порошки  $BaCO_3$  (х.ч.),  $Y_2O_3$  (х.ч.),  $ZrO_2$  (х.ч.). Для растворных методов синтеза и АТС исходными веществами служили нитраты бария, иттрия и раствор оксонитрата циркония  $ZrO(NO_3)_2$  (х.ч.). Навески начальных прекурсоров проводили с учетом потерь при прокаливании или высушивании.

В ЦНС нитраты, взятые в стехиометрическом количестве, растворяли в растворе оксонитрата циркония и затем добавляли смесь лимонной кислоты и глицерина в мольном соотношении продукт:лимонная кислота:глицерин = 0.5 : 0.5 : 1.5. Полученный раствор нагревали до  $80^\circ\text{C}$ , после чего добавляли гидроксид аммония до установления pH раствора на уровне 8–9 и проводили упаривание раствора при  $200^\circ\text{C}$  до момента самовоспламенения полученного остатка и образования высокодисперсного порошка черного цвета.

Для ХСГ нитраты бария и иттрия растворяли в дистиллированной воде и затем добавляли раствор

<sup>¶</sup> E-mail: dmitrymedv@mail.ru

оксонитрата циркония. Полученный раствор нагревали до 80°C, затем добавляли по каплям 10%-й раствор аммиака с постоянным перемешиванием магнитной мешалкой до установления pH среды на уровне 10–11. Осадок, полученный при соосаждении, отделяли от фильтрата и высушивали при 80°C в течение 12 ч.

Для случая активного твердофазного спекания (АТС) использовали ту же технологию, что и в ЦНС, отличающуюся лишь тем, что перед синтезом или спеканием материала добавляли 1 мас%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Все полученные порошки перетирали в агатовой ступке в среде ацетона в течение 40 мин. Фазаобразование в процессе синтеза цирконата бария исследовали ТГ-ДСК анализом на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter® производства фирмы NETZSCH (Германия) на воздухе в интервале температур 20–1400°C [16]. Полноту синтеза порошков  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  оценивали рентгенофазовым анализом (РФА, дифрактометр D/MAX 2200, Rigaku Co. Ltd., Япония) при комнатной температуре [16].

Для порошков, синтезированных при 1150°C, определяли удельную поверхность (анализатор СОРБИ № 4.1 [16]) и затем проводили их компактирование методом гидростатического прессования и спекание при 1450°C в течение 5 ч. Для спеченных образцов определяли усадку и относительную плотность.

### 3. Результаты и обсуждение

Для определения оптимальной методики получения плотной керамики состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  первоначально методом ТГ-ДСК анализа был проведен сравнительный анализ порошков (рис. 1). Установлено, что изменение массы механической смеси оксида иттрия, циркония и карбоната бария (твердофазный метод синтеза) происходит на ~ 3 и 11% в интервале температур 20–200 и 800–1200°C соответственно (рис. 1, a). Первая стадия потери массы связана с удалением адсорбированных веществ с поверхности порошка (главным образом, воды), что подтверждается наличием пика ионного тока, соответствующего газовому компоненту с 18 а.е.м. ( $\text{H}_2\text{O}$ ), а также слабому эндотермическому эффекту на рис. 2. Вторая стадия (800–1200°C) характеризует процесс разложения карбоната бария до соответствующего оксида, причем эта стадия является ступенчатой. Согласно данным работы Орлова и соавт. [17], в указанном интервале температур превращение  $\text{BaCO}_3$  в  $\text{BaO}$  происходит с образованием промежуточных соединений  $(\text{BaCO}_3)_{1-y}(\text{BaO})_y$ , что, по-видимому, наблюдается и в нашем случае. Интерпретация ДСК кривой (рис. 2) затруднена в связи с протекающими параллельно процессами ступенчатого разложения карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  и образования твердого раствора на основе  $\text{BaZrO}_3$ . Общее изменение массы порошков составляет 14.5 мас%, что близко к теоретически рассчитанному значению (13.8 мас%).

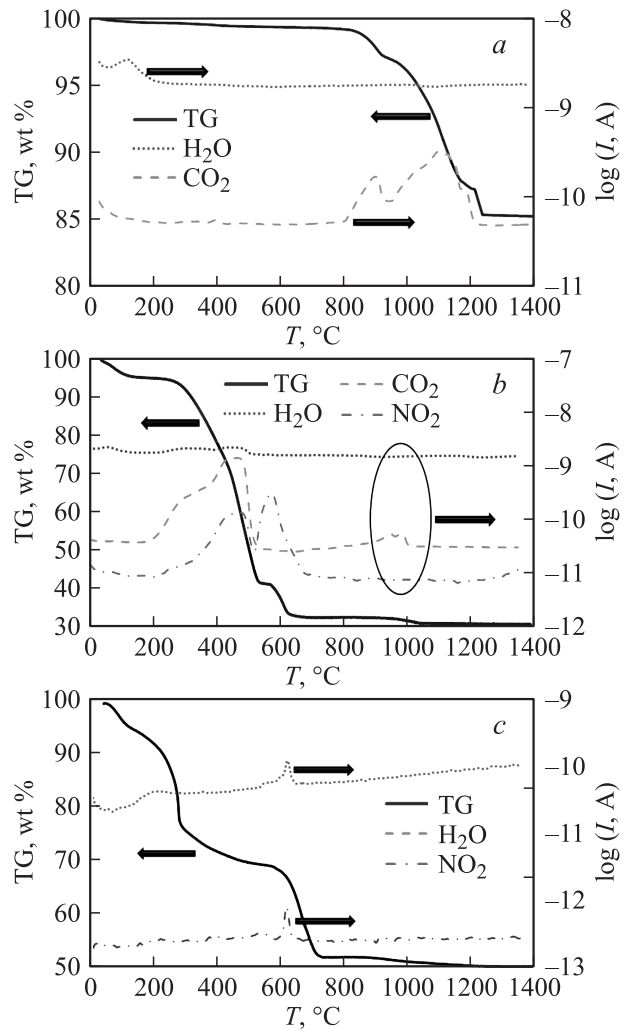


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы и ионных токов для порошка  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученного ТМ (a), ЦНС (b) и ХСГ (c).

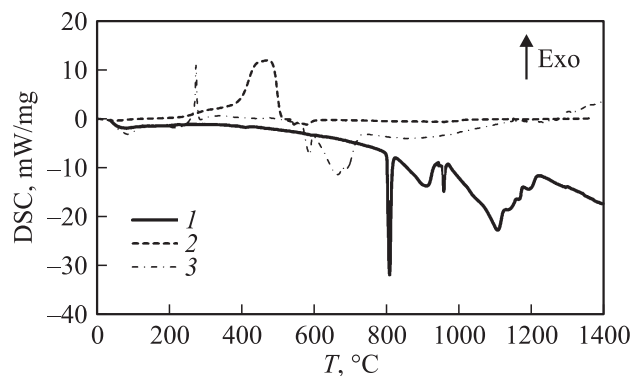


Рис. 2. Кривые ДСК для порошка  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученного ТМ (1), ЦНС (2) и ХСГ (3).

Для порошка, полученного по цитрат-нитратной технологии, зафиксировано наибольшее изменение массы порошка (около 70 мас%, рис. 1, b), связанное с при-

существом в нем большого количества органического остатка или углерода в связи с незавершенностью полного окисления смеси топлив нитрат-группами. Об этом свидетельствует черный цвет полученного продукта. Наибольшее изменение массы порошка происходит ступенчато в интервале 20–650°C вследствие постепенного дожига органических веществ с последующим удалением продуктов окисления ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$ ). Небольшое изменение массы порошка в диапазоне 900–1050°C вызвано разложением карбоната бария, являющегося промежуточным веществом в методах сжигания [17]. Это подтверждается появлением пика ионного тока, соответствующего газовому компоненту с 44 а.е.м. ( $\text{CO}_2$ ). С дальнейшим ростом температуры изменение массы порошка не происходит.

Для порошка, полученного методом соосаждения, общее изменение массы составляет ~49% (рис. 1, c) и связано с разложением кристаллогидратов гидроксидов до индивидуальных гидроксидов (I стадия на 33 мас% при 20–600°C), а затем до соответствующих оксидов (II стадия на 16 мас% при 600–1000°C) [18]. Теоретически рассчитанное изменение массы исходных порошков (считая в качестве соосажденных соединений  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) по I и II стадиям составляет около 35 и 10 мас%. Однако в области 600°C зафиксирован рефлекс ионного тока, соответствующего газовому компоненту с 46 а.е.м. ( $\text{NO}_2$ ). Вероятно, в процессе соосаждения в осадок выпали не только гидроксиды, а также некоторое количество оксонитратов или гидроксонитратов, разложение которых приводит к выделению  $\text{NO}_2$ , а также отклонению общего изменения массы порошка на 4% относительного теоретически рассчитанного уровня.

Стоит отметить, что на основании ТГ данных растворные методы являются предпочтительными, поскольку изменение массы порошков заканчивается при более низких температурах, а по данным ДСК анализа (рис. 2) выше 800°C не наблюдается значимых тепловых эффектов, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора на основе  $\text{BaZrO}_3$ .

Для уточнения данных ТГ-ДСК была проведена прокалка порошков при 1050°C (5 ч) и последующая аттестация. РФА показывает, что во всех порошках происходит формирование  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (рис. 3, a). Однако наряду с рефлексами основной перовскитной фазы зафиксированы примесные, которые отнесены к кубической  $(\text{Zr,Y})\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ) фазе на основе тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ , а для твердофазного метода — также к  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и моноклинному  $\text{ZrO}_2$ . Очевидно, что температуры 1050°C недостаточно для формирования однофазных материалов, поэтому исходные порошки прокачивали, но уже при более высокой температуре 1150°C (5 ч). По данным РФА установлено, что порошок, полученный по цитрат-нитратной технологии, является однофазным, тогда как для остальных все еще наблюдается присутствие примесных фаз, но уже с более низкой концентрацией (рис. 3, b).

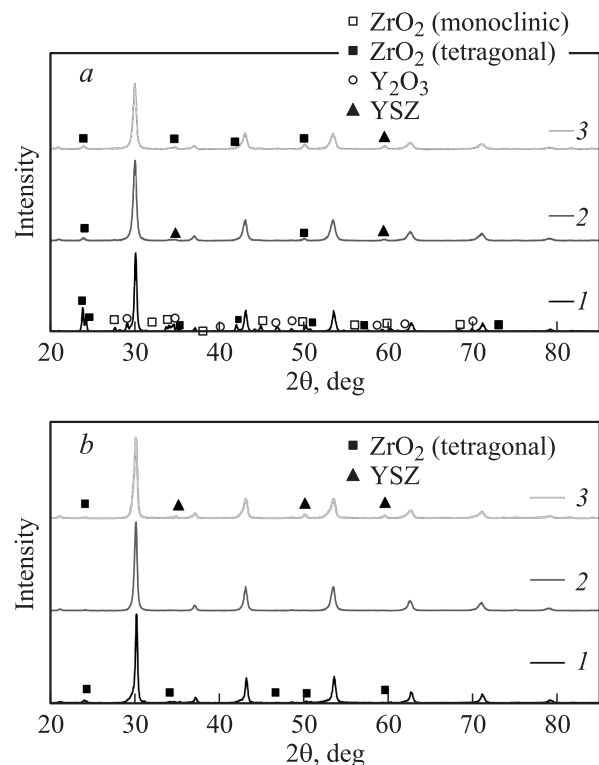


Рис. 3. РФА порошков  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных различными методами: ТМ (1), ЦНС (2) и ХСГ (3). Порошки синтезировали при 1050 (a) и 1150°C (b).

По данным предварительных исследований, в процессе ЦНС происходит формирование порошка с заданным составом, тогда как в процессе ТМ и ХСГ, по-видимому, требуются более высокие температуры синтеза. Однако для предупреждения сильной агломерации порошков, все они были подвергнуты обжигу при 1150°C в течение 5 ч, после чего спрессованы и спечены при 1450°C в течение 5 ч.

Относительная плотность керамики  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  для трех методов синтеза значительно не изменяется и находится в интервале 56.9–67.4%. При этом усадка керамики также низка и не превышает 5%. Полученный результат не является новым (см. таблицу, [19–28]) и может быть объяснен поверхностными кинетическими затруднениями, поскольку цирконий выступает в качестве ингибитора роста зерен [5,15]. При этом даже существенное уменьшение размеров частиц порошка приводит к повышению относительной плотности керамики с 56.9% ( $D_{qv} = 678$  нм, ТМ, синтез при 1150°C) лишь до 67.4% ( $D_{qv} = 75$  нм, ЦНС, синтез при 1150°C).

Из приведенных данных становится очевидно, что решение проблемы получения плотной керамики на основе цирконата бария не может быть обеспечено с применением методов мягкой химии (цитрат-нитратный метод, золь-гель технологии, соосаждение гидроксидов, карбонатов и оксалатов, а также др.) [19–24]. Более традиционным путем является существенное повышение тем-

Технологические параметры синтеза и спекания керамики  $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ , а также ее относительная плотность

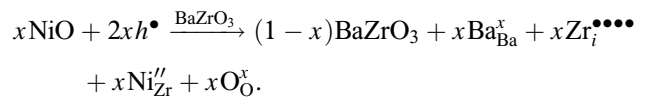
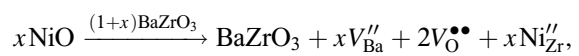
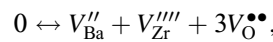
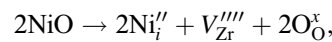
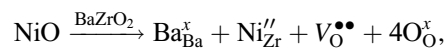
x	Метод синтеза	$T_{\text{sunf}}$ , °C/время, ч	$D_{qu}$ , нм	$T_s$ , °C/время, ч	$\rho_{\text{отн}}$ , %	Источник
0.2	ТМ	1150/5	678	1450/5	56.9	Настоящая работа
0.2	ЦНС	1150/5	75	1450/5	67.4	» »
0.2	ХСГ	1150/5	321	1450/5	62.5	» »
0.2+1 мас% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ЦНС	1150/5	—	1450/5	90.2	» »
0.1	ХСГ+ТМ	—	—	1600/3	80	[6]
0.2	Золь-гель	1000/5	50	1500/5	65.7	[19]
0.2	» »	1100/5	—	1600/8	80	[20]
0.2	» »	1000/12	—	1400/10	78.3	[21]
0.1	Распылительный пиролиз	1000/48	95	1600/6	74	[22]
0	ЦНС	—	30–50	1650/2	99	[23]
0	ХСГ	80/—	150	1650/13	98	[24]
0.2	ТМ	—	—	1700/—	92	[25]
0.1	» »	1250/10	100	1715/30	96	[26]
0.1	» »	1200/10	—	1720/20	91	[27]
0.1	» »	1400/10	—	1720/20	91	[27]
0.05	Метод Печини	1250/40	—	1800/200	95.9	[28]
0.1	ХСГ+ТМ	1200/—	—	1850/1	99.7	[6]
0.1	ТМ	1200/10	—	2200/—	98	[27]
0.1	ТМ	1400/10	—	2200/—	98	[27]

пературы спекания керамики вплоть до 2200°C [27,29] с жестким контролем химического состава (в особенности — концентрации бария) полученной при этом керамики. Однако, как было отмечено ранее, это связано с высокими энергозатратами.

В качестве альтернативы возможно применение метода активного твердофазного спекания, заключающегося в добавлении к исходным порошкам малых количеств спекающих добавок (например, некоторых оксидов 3d-элементов, таких как меди, кобальта, никеля или цинка) [5,9–11,15]. В частности, в [15] авторы рассматривали влияние  $MO_x$  ( $M = Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, In, Ti, Nb, Ta, Cr, W, Ag, Bi, Pd$ ) на усадку и относительную плотность  $BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  керамики, спеченной при 1450°C в течение 12 ч. На основе визуальной оценки изменения размеров образцов и измерения их относительной плотности все исследуемые оксиды были разделены на три группы. В первую группу входили оксиды элементов, обладающих степенью окисления +2 (в стабильном состоянии) и близким к цирконию ионным радиусом (CoO, NiO, ZnO и CuO). Введение 5 мол% этих оксидов способствовало сильной усадке керамики  $BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  и формированию образцов с относительной плотностью 90% и более (за исключением оксида цинка). Во вторую группу входили элементы с переменной степенью окисления и отличным от циркония ионным радиусом ( $Fe_2O_3, MnO_2$ ). Образцы с этими добавками характеризовались небольшой усадкой и низкой относительной плотностью (57–62%). Третью группу составляли остальные оксиды элементов, выступающих по отношению к цирконию как изовалентные или донорные примеси и(или) обладающих сильно отличным от него ионным радиусом. Введение этих добавок не из-

меняло или даже уменьшало относительную плотность спеченной керамики.

По мнению авторов [15], причины, заключающиеся в значительном улучшении уплотнения керамики при введении спекающих добавок первой группы, связаны с образованием большого количества различных сортов точечных дефектов (приведено на примере оксида никеля):



Наличие вакансионных узлов в анионной и катионных подрешетках, а также межузельных и электронных дефектов благоприятно для образования твердого раствора заданного состава при сравнительно низких температурах синтеза (1250°C) и газоплотной керамики при 1450°C. Стоит отметить, что оксиды добавлены к базовому материалу не в качестве допантов, однако, вследствие близких ионных радиусов они имеют тенденцию к замещению циркония. Поэтому в процессе синтеза наряду с фазой на основе  $BaCeO_3$  формируется высокодефектная и активная фаза на основе  $BaZrO_3$ , а в процессе спекания — однофазный материал  $BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  с высокой плотностью [15].

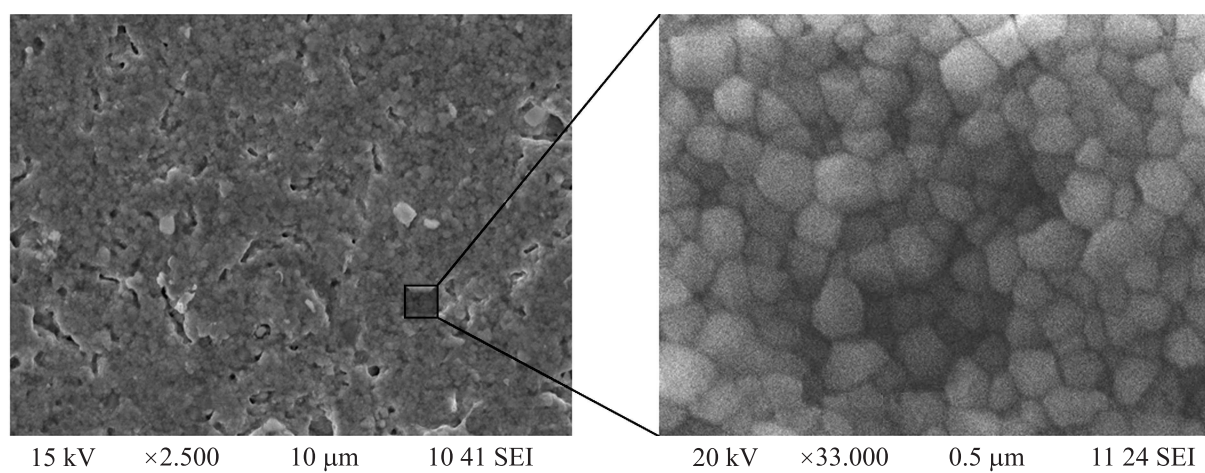


Рис. 4. Микроструктура однофазной керамики  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta+1}$  мас%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученной АТС и спеченной при  $1450^\circ\text{C}$ .

Для проверки этой теории нами был использован метод ЦНС с его модификацией путем добавления перед синтезом или спеканием оксида кобальта в количестве 1 мас%. Оказалось, что введение  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оказывает существенное влияние на плотность и усадку керамики. Причем определяющую роль играет момент добавления спекающей добавки. Так, при добавлении оксида кобальта перед спеканием (к синтезированному порошку) происходит увеличение относительной плотности керамики до 82.3% и ее усадки до 11.5%. Эти параметры становятся еще выше (90.2 и 16.3% соответственно) в случае добавления оксида кобальта к исходным прекурсорам (перед цитрат-нитратным сжиганием), что подтверждает активацию цирконата уже в процессе синтеза. Стоит отметить, что введение оксида кобальта может вызывать образование жидкой фазы (например, за счет  $\text{BaO-CoO}$  эвтектики) [5,30], появление которой также способствует уплотнению зерен керамики и активации к спеканию. Совместное использование ЦНС и введение спекающей добавки в небольшом количестве приводит к формированию однофазной керамики, характеризующейся средним размером зерен 0.25 мкм и наличием небольшого количества пор (рис. 4). Открытая пористость, определенная гидростатическим взвешиванием в керосине, составила около 4%; из этого следует, что на замкнутые (закрытые) поры приходится примерно 6%.

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведена попытка получения плотной керамики  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при  $1450^\circ\text{C}$ , используя твердофазный и растворные методы синтеза. Показано, что для твердофазного метода синтеза относительная плотность спеченной керамики составляет 56.9%, тогда как применение технологии соосаждения гидроксидов или цитрат-нитратного сжигания приводит лишь к слабому увеличению относительной плотности, равной 62.5 и 67.4% соответственно, несмотря на использование

наноразмерных порошков (75 нм для ЦНС). Нами получены более плотные образцы при совместном использовании цитрат-нитратного метода синтеза и добавления спекающей добавки ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Причем момент введения этого оксида к материалу значимо сказывается на физических свойствах конечной керамики: добавление  $\text{Co}_3\text{O}_4$  перед спеканием приводит к формированию образца с относительной плотностью 82.3%, а перед синтезом — плотной керамики с 90.2%.

Данная работа выполнена при частичной поддержке правительства РФ (договор № 14.Z50.31.0001), РФФИ (грант № 13-03-00065) и молодежных проектов УрО РАН (№ 14-3-НП-19).

Аттестация порошков и керамики выполнена в ЦКП „Состав вещества“ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

#### Список литературы

- [1] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster. *Chem. Rev.*, **104**, 4637 (2004).
- [2] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 4355 (2010).
- [3] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa. *Adv. Mater.*, **24**, 195 (2012).
- [4] E.C. Camilo de Souza, R. Muccillo. *J. Mater. Res.*, **13** (3), 385 (2010).
- [5] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Podias, A. Demin, P. Tsiakaras. *Prog. Mater. Sci.*, **60**, 72 (2014).
- [6] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева. *Электрохимия*, **45** (4), 507 (2009) [*V.P. Gorelov, V.B. Balakireva. Rus. J. Electrochem.*, **45** (4), 476 (2009)].
- [7] Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, В.И. Цидильковский. *Электрохимия*, **46** (7), 792 (2010) [*E.P. Antonova, I.Yu. Yaroslavtsev, D.I. Bronin, V.B. Balakireva, V.P. Gorelov, V.I. Tsidi'l'kovskii. Rus. J. Electrochem.*, **46** (7), 741 (2010)].



- [8] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. Электрохимия, **46** (8), 948 (2010) [V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, A.V. Kuz'min. Rus. J. Electrochem., **46** (8), 890 (2010)].
- [9] P. Babilo, S.M. Haile. J. Am. Chem. Soc., **88**, 2362 (2005).
- [10] S. Tao, J.T.S. Irvine. J. Sol. St. Chem., **180**, 3493 (2007).
- [11] J. Tong, D. Clark, L. Bernau, M. Sanders, R. O'Hayre. J. Mater. Chem., **20**, 6333 (2010).
- [12] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu. Progr. Mater. Sci., **57**, 804 (2012).
- [13] J. Tong, D. Clark, M. Hoban, R. O'Hayre. Sol. St. Ionics, **181**, 496 (2010).
- [14] P. Babilo, T. Uda, S.M. Haile. J. Mater. Res., **22**, 1322 (2007).
- [15] S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre. Sol. St. Ionics, **253**, 201 (2013).
- [16] [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=228](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=228)
- [17] А.В. Орлов, О.А. Шляхтин, А.Л. Винокуров, А.В. Кнотко, Ю.Д. Третьяков. Неорг. матер., **41** (11), 1354 (2005) [A.V. Orlov, O.A. Shlyakhtin, A.L. Vinokurov, A.V. Knotko, Yu. D. Tret'yakov. Inorg. Mater., **41** (11), 1194 (2005)].
- [18] J.S.S.J. Ketzial, D. Radhika, A.S. Nesaraj. Int. J. Ind. Chem., **4**, 18 (2013).
- [19] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao. J. Power Sources, **193**, 400 (2009).
- [20] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa. Sol. St. Ionics, **179**, 558 (2008).
- [21] P. Sawant, S. Varma, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj. Int. J. Hydr. Energy, **37**, 3848 (2012).
- [22] P.I. Dahl, H.L. Lein, Y. Yu, J. Tolchard, T. Grande, M.-A. Einarsrud, C.N. Kjøseth, T. Norby, R. Haugrud. Sol. St. Ionics, **182**, 32 (2011).
- [23] H.P. Kumar, C. Vijayakumar, C.N. George, S. Solomon, R. Jose, J.K. Thomas, J. Koshy. J. Alloys Compd., **458**, 528 (2008).
- [24] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen. J. Eur. Ceram. Soc., **29**, 1457 (2009).
- [25] K.D. Kreuer, St. Adams, W.W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier. Sol. St. Ionics, **145**, 295 (2001).
- [26] T. Schober, H.G. Bohn. Sol. St. Ionics, **127**, 351 (2000).
- [27] S.B.C. Duval, P. Holtappels, U.F. Vogt, E. Pomjakushina, K. Conder, U. Stimming, T. Graule. Sol. St. Ionics, **178**, 1437 (2007).
- [28] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami. Sol. St. Ionics, **177**, 2381 (2006).
- [29] L. Bi, E. Traversa. J. Mater. Res, **29**, 1 (2014).
- [30] S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, G.L. Bychkov, V.P. Plakhty, A.S. Shestak, A.G. Soldatov, A. Podlesnyak, K. Conder, M. Baran, W.R. Flavell, A. Furrer. J. Cryst. Growth, **275**, 120 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

## Preparation features of dense ceramic based on barium zirconate

Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, T.V. Yaroslavtseva, S.V. Plaksin, N.M. Porotnikova

Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Science, 620990 Yekaterinburg, Russia

**Abstract** In the present work the  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  samples were synthesized by traditional ceramic, citrate-nitrate methods as well as co-precipitation of hydroxides. Among them, the citrate-nitrate combustion method was found to be the optimal one because the obtained powder, calcined at  $1150^\circ\text{C}$ , is single-phase and characterized by high dispersion. It is shown that the transition from traditional ceramic technology to wet chemical ones promotes the decrease of the powder particle size from  $\sim 680$  nm (ceramic method) to  $75$  nm (citrate-nitrate combustion). However, at the same time the relative densities of the samples, sintered at  $1450^\circ\text{C}$ , do not exceed the 67% of the theoretical value. Dense ceramics with relative density of 90.2% were obtained by combination of the citrate-nitrate method and the addition of 1 wt.%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as a sintering aid to initial precursors.