

03.07.10.19

## Термическое расширение материалов в системе церато-цирконата бария

© Ю.Г. Лягаева<sup>1</sup>, Д.А. Медведев<sup>1</sup>, А.К. Демин<sup>1</sup>, П. Циакарас<sup>1,2</sup>, О.Г. Резницких<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Университет Фессалии, Волос, Греция

E-mail: dmitrymedv@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2014 г.

В окончательной редакции 6 августа 2014 г.)

Исследовано термическое расширение протонпроводящих материалов в системе  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере воздуха. Установлено влияние концентрации циркония и режима измерения (нагрев/охлаждение) на вид зависимостей  $\Delta L/L = f(T)$ , а также определены значения термического коэффициента линейного расширения. Полученные результаты обсуждены с точки зрения структуры материалов и влияния парциального давления паров воды.

Рентгенографические исследования проведены в Центре коллективного пользования „Состав вещества“ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН (№ 12-П-23-2006), РФФИ (№ 13-03-00065-а) и Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001).

### 1. Введение

Высокотемпературные протонные проводники являются уникальными оксидными материалами, поскольку при повышенных температурах наряду с кислородионной проводимостью (которая характерна для большого класса оксидных электролитов) они проявляют протонную в присутствии водородсодержащих компонентов газовой атмосферы, таких как водород, водяные пары, аммиак и др. [1–5]. В литературе достаточно большое внимание уделяется исследованию материалов на основе твердых растворов  $\text{BaCeO}_3\text{–BaZrO}_3$ , которые считаются наиболее перспективными протонными электролитами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [6,7]. На основе проведенных исследований установлены основные закономерности в изменениях структурных, термодинамических и транспортных свойств с ростом содержания циркония ( $x$ ) в  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $M$  — акцепторная примесь, например Y, Sc, Sm и др.) [8–13]. Однако исследования по расширению высокотемпературных протонных проводников, которое определяет возможность их использования совместно с электродами в ТОТЭ, ограничены рядом работ [14–23]. Причем в большинстве этих работ термическое расширение, найденное dilatометрическим или высокотемпературным рентгенофазовым методами, исследовано с точки зрения выявления природы фазовых переходов. С другой стороны, dilatометрические данные могут быть полезны с целью определения уровня термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Близкие значения ТКЛР необходимы для обеспечения хорошего контакта между функциональными материалами и предотвращения растрескивания или отслаивания электродов от электролита в процессе нагрева, охлаждения и термоциклирования ячеек ТОТЭ.

Целью настоящей работы является исследование термического расширения широко изучаемых сложных оксидов системы  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , а также определение влияния концентрации циркония на уровень ТКЛР.

### 2. Экспериментальная часть

Для получения материалов состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, \dots, 0.8$ ) был использован цитрат-нитратный метод сжигания с введением к исходным прекурсорам спекающих добавок  $\text{CuO}$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в количестве 1 wt.%. Полученные порошки синтезировали при  $1150^\circ\text{C}$  в течение 5 h, после чего проводили компактирование методом гидравлического прессования при  $4\text{ ton/cm}^2$  и спекание при  $1450^\circ\text{C}$  в течение 5 h. Использование небольшого количества спекающих добавок позволило получить плотные образцы (выше 94% для  $0 \leq x \leq 0.6$  и около 90% для  $x = 0.7$  и  $0.8$ ) и более корректно исследовать их термическое расширение.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D/MAX-2200, RIGAKU в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов  $20 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Dilatометрические измерения керамических материалов были проведены на Tesatronic TT-80 в воздушной атмосфере в интервале температур  $100\text{–}900^\circ\text{C}$  как в режиме нагрева, так и охлаждения со скоростью  $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Термогравиметрический (ТГ) анализ выполнен в интервале температур  $50\text{–}1000^\circ\text{C}$  в режимах нагрева и охлаждения (скорость  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) на STA 449 F1 Jupiter.

### 3. Результаты и их обсуждение

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что спеченная керамика состава

Значения средних ТКЛР и температуры излома для керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в режиме нагрева на воздухе

$x$		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$T^*$ , °C		620	630	620	575	590	—	—	—	—
ТКЛР, $\alpha_{av} \cdot 10^{-6}$ , K <sup>-1</sup>	$100 - T^*$ , °C	11.6	11.3	11.3	10.8	10.9	9.3	9.1	8.4	8.2
	$T^* - 900$ , °C	8.3	8.4	8.4	8.5	8.5	—	—	—	—

$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  во всем диапазоне изменения концентрации циркония является однофазной (рис. 1). Для образцов с  $x = 0, 0.1$  и  $0.2$  зафиксирована орторомбическая структура типа перовскита, тогда как при большей концентрации циркония происходит стабилизация ромбоэдрической (для  $x = 0.3$ ) или кубической структуры ( $x \geq 0.4$ ). Повышение симметрии с ростом  $x$  подтверждается приближением фактора толерантности Гольдшмидта к единице (он изменяется от 0.935 до 0.987 для  $x = 0$  и 0.8 соответственно) и является следствием размерного фактора, так как

ионный радиус циркония ( $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.720 \text{ \AA}$ ) меньше, чем ионный радиус церия ( $r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.870 \text{ \AA}$ ) [24].

На рис. 2 представлено относительное расширение керамики состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в режиме нагрева. Установлено, что величина относительного расширения материалов уменьшается с ростом  $x$ . Кроме того, для образцов, обогащенных церием, на зависимостях  $\Delta L/L = f(T)$  четко наблюдается излом кривых, тогда как с ростом  $x$  этот излом сглаживается и исчезает. Как отмечено выше, образцы с  $x = 0, 0.1$  и  $0.2$  обладали орторомбической структурой перовскита, при  $x = 0.3$  — ромбоэдрической, а при  $x \geq 0.4$  — кубической. Таким образом, увеличение температуры для Ce-обогащенных материалов приводит к появлению одного ( $R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$ ) или нескольких ( $Pm\bar{3}n \rightarrow R\bar{3}c$ ,  $R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$ ) фазовых переходов, связанных с повышением симметрии структуры [17,22,23].

Значения средних (интегральных) ТКЛР,  $\alpha_{av}$ , были рассчитаны на линейных участках экспериментальных данных и представлены в таблице. Для составов с  $0 \leq x \leq 0.4$  средний ТКЛР практически не изменяется в высокотемпературном интервале. Здесь  $T^*$  — точка излома кривой, определенная методом разности [17,21,22] как максимальная разница между экспериментальными данными и линейным трендом, аппроксимирующим эти данные. Для остальных образцов значения  $\alpha_{av}$  были рассчитаны во всем исследуемом температурном интервале. Тенденция уменьшения среднего ТКЛР с ростом  $x$  в  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  может быть объяснена, как отмечалось, изменениями структуры. Следует отметить также, что тангенс угла наклона зависимости относительного удлинения от температуры для материалов с ромбоэдрической или идеальной кубической решеткой (для  $x \geq 0.3$  или  $x < 0.4$  при  $T > 575\text{--}630^\circ\text{C}$ ) будет меньше, чем для орторомбически искаженных перовскитов (для  $x < 0.3$  при  $T < 575\text{--}630^\circ\text{C}$ ). Последнее заключение высказано на основе анализа полученных нами результатов и литературных данных. Например, в работах [16,25] были исследованы структурные свойства  $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  методом высокотемпературного рентгенофазового анализа. Авторами независимо установлено, что для материалов происходит более слабое температурное изменение псевдокубического объема элементарной ячейки в высокотемпературной области по сравнению с низкотемпературной. Это связано с реализацией в высоко- и низкотемпературных интервалах кубической и орторомбической/ромбоэдрической структур соответственно.

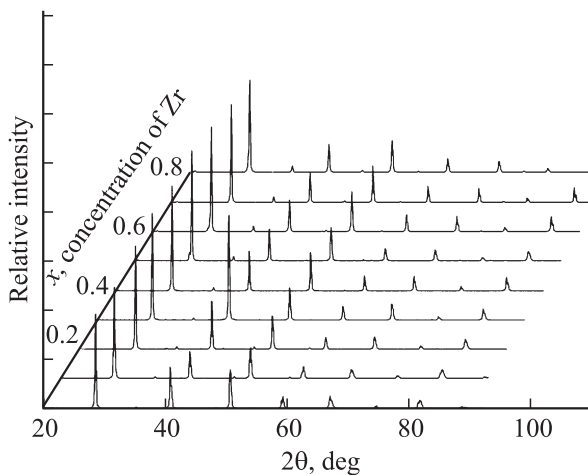


Рис. 1. Рентгенограммы керамики состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

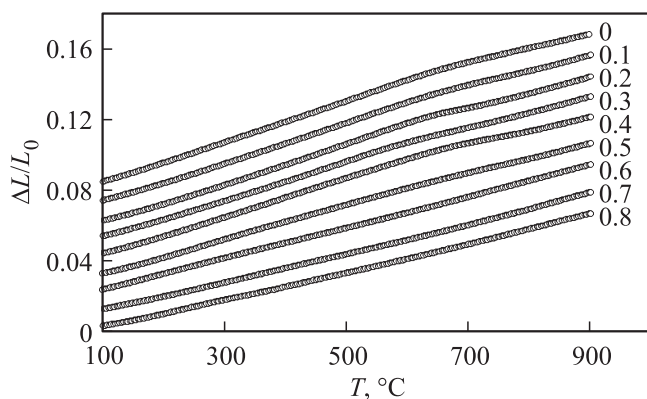
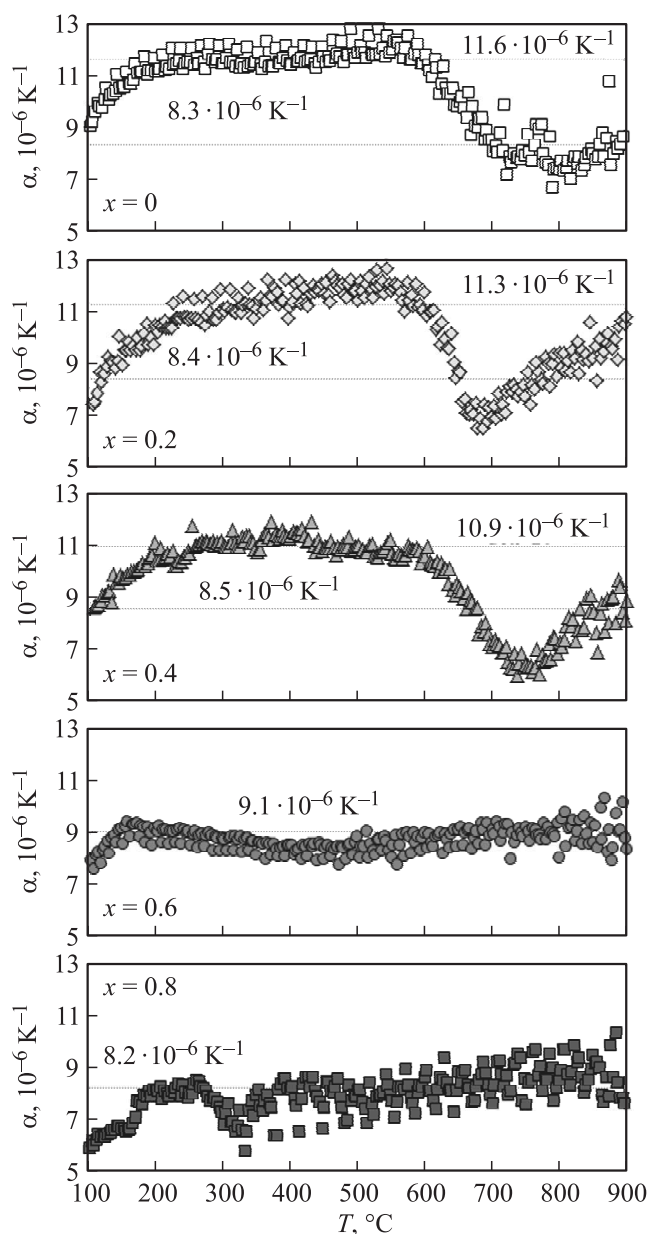


Рис. 2. Температурная зависимость линейного расширения керамики состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе в режиме нагрева. Числа у кривых — значения  $x$ .



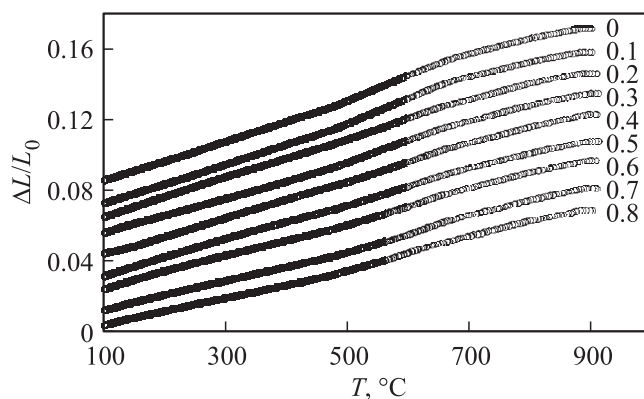
**Рис. 3.** Температурная зависимость ТКЛР керамики состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в режиме нагрева. На графиках также представлены значения средних ТКЛР.

Полученные нами результаты также находят подтверждение в работах [14,26]. Например, Yamanaka et al. [14] установили, что значения  $\alpha_{av}$  для кубического  $\text{BaZrO}_3$  ( $7.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) в  $\sim 1.55$  раза ниже по сравнению с орторомбическим  $\text{BaCeO}_3$  ( $11.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Авторы [26] выявили, что для допированных иттрием оксидов состава  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  средний ТКЛР во влажном воздухе составляет  $11.10 \cdot 10^{-6}$  и  $7.97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно.

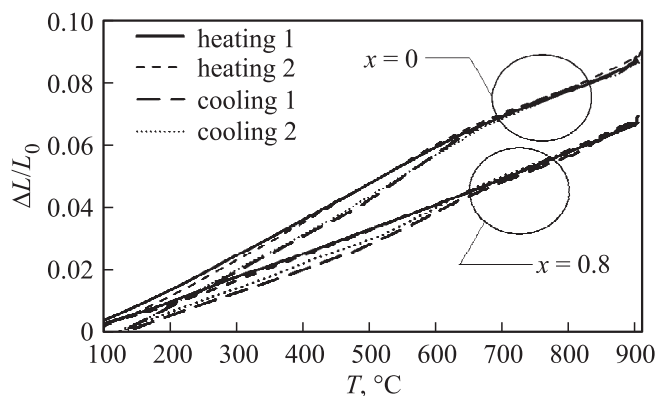
Помимо значений средних ТКЛР, определенных в широких диапазонах температур, представляет интерес выявить тенденции изменения дифференциальных ТКЛР,  $\alpha$ , в зависимости от температуры (рис. 3). Как видно из

графиков, при постепенном нагреве параметр  $\alpha$  увеличивается и в интервале температур  $200\text{--}600^\circ\text{C}$  близок к значениям  $\alpha_{av}$ , рассчитанным для низкотемпературного диапазона; в интервале температур  $550\text{--}800^\circ\text{C}$  для образцов с  $0 \leq x \leq 0.4$  происходит резкое снижение  $\alpha$ , которое связано с реализацией вышеотмеченных фазовых переходов. С дальнейшим ростом температуры величина  $\alpha$  возрастает до уровня  $\alpha_{av}$ , определенного для высокотемпературного интервала, и для  $x = 0.2$  даже превышает уровень среднего ТКЛР. Для цирконийобогащенных образцов ( $x \geq 0.5$ ) при  $T > 200^\circ\text{C}$  значения  $\alpha$  соответствуют  $\alpha_{av}$  и их изменения невелики.

В режиме охлаждения (рис. 4) также наблюдается закономерность уменьшения величины относительного расширения керамики с ростом  $x$ . Однако вид кривых существенно изменяется, и для всех образцов наблюдается четкий излом (сравнение представлено на примере базовых материалов, рис. 5). Связать данный излом с фазовым переходом первого рода (даже при наличии гистерезиса при нагревании и охлаждении) для Zr-обогащенных материалов не представляется возможным, поскольку, например,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  характеризуется кубической структурой во всем исследованном температурном диа-



**Рис. 4.** Температурная зависимость линейного расширения керамики состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе в режиме охлаждения. Числа у кривых — значения  $x$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости изменения линейных размеров  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе в режиме охлаждения и нагрева (два цикла).

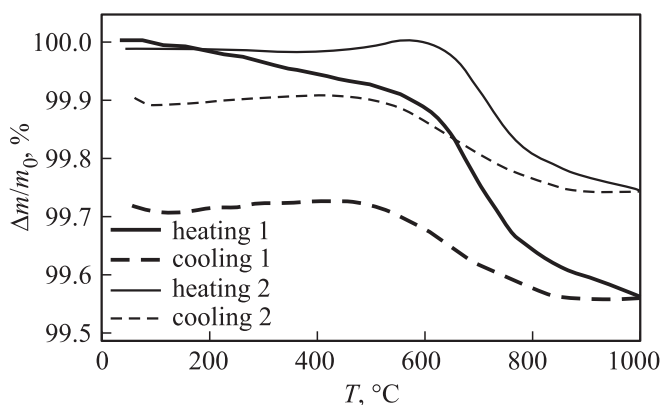


Рис. 6. Термогравиметрические данные для образца  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе в режимах нагрева и охлаждения (два цикла).

пазоне. В недавних работах [15,19,26] также было обнаружено несовпадение (гистерезис) температурных зависимостей изменения параметров элементарной ячейки для  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при нагреве и охлаждении. Авторы объяснили полученные результаты с точки зрения локальных структурных изменений, возникающих под влиянием гидратации/дегидратации образцов. Будучи протонными проводниками, эти материалы способны обратимо поглощать водяной пар из воздуха с образованием протонных дефектов  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{O}_\text{O}^x + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{OH}_\text{O}^\bullet$ . Возникновение протонных дефектов в структуре приводит к расширению кристаллической решетки (и керамики в целом), так как этот процесс можно рассматривать как заполнение вакансий анионной подрешетки ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) кислородом воды с последующим формированием протонов  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  [2]. При этом кинетика гидратации/дегидратации в режимах охлаждения/нагрева отличается, что и приводит к наблюдаемым различиям в низкотемпературном диапазоне (рис. 5). Следует отметить, что гистерезис наблюдается и для второго цикла измерений, что свидетельствует о высказанном предположении относительно обратимости процесса и воспроизводимости.

Для подтверждения гидратации/дегидратации протонпроводящих материалов нами был проведен ТГ-анализ в воздушной атмосфере (данные представлены для керамики  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , рис. 6). Показано, что в первом цикле измерений происходит уменьшение образца на 0.44 wt.% в процессе нагрева, связанное с десорбцией воды из кристаллической решетки, и затем ее увеличение на 0.17 wt.% при охлаждении, обусловленное обратимой сорбцией паров воды из окружающего воздуха. Во втором цикле измерений эти величины составили 0.25 и 0.16 wt.% соответственно. Как видно, гистерезис обнаруживается также в термогравиметрических исследованиях. Однако различия в изменении массы образца при нагреве и охлаждении во втором цикле измерений меньше, чем в первом, что соответствует данным рис. 5. Такое поведение связано, как отмечено выше, с кинетическими причинами.

Кроме того, авторы работ [20,21], напрямую исследовав изотермическое (химическое) расширение керамики  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  от парциального давления паров воды ( $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ), подтвердили сильное влияние образующихся протонов  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  на структуру керамики. По их результатам изменение  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  от 40 до 2650 Па (при  $T = \text{const}$ ) способно оказывать на линейные размеры материалов такое же воздействие, как вариация температуры на 20–50°C.

Отметим, что средний ТКЛР для протонных электролитов  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  изменяется от  $11.6 \cdot 10^{-6}$  до  $8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и эти значения близки к таковым для кислородионных электролитов на основе оксида циркония, оксида церия и галлата лантана-стронция (см., например, табл. 2 в [27]). При этом уровень средних ТКЛР большинства электродных материалов [6,27] оказывается выше  $(13-14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Поэтому подбор химически и термически совместимых электродных материалов с электролитами  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  является важной практической задачей.

#### 4. Заключение

В настоящей работе получены керамические образцы состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и dilatометрическим методом изучено их термическое поведение в зависимости от концентрации циркония и режима измерения. Установлено, что для Се-обогащенных образцов на зависимостях линейного расширения в режиме нагрева наблюдается излом, который сглаживается и исчезает с увеличением концентрации циркония. Выявлена общая тенденция уменьшения ТКЛР образцов с ростом  $x$  в  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , что связано со структурными факторами (замещение элемента с большим ионным радиусом меньшим и увеличение симметрии элементарной ячейки перовскита). С увеличением  $x$  значение среднего ТКЛР в воздушной атмосфере уменьшается с  $11.6 \cdot 10^{-6}$  до  $8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Определено, что существует гистерезис линейного расширения при нагреве и охлаждении. Для Zr-обогащенных материалов, обладающих кубической структурой во всем исследованном температурном диапазоне, этот гистерезис может быть связан с заторможенной кинетикой сорбции/десорбции паров воды, влияющих на линейные размеры керамики. Для Се-обогащенных образцов гистерезис хода температурных зависимостей линейного расширения при нагреве и охлаждении можно к тому же объяснить наличием фазовых переходов.

#### Список литературы

- [1] Ph. Colomban. Fuel Cells **13**, 6 (2012).
- [2] K.D. Kreuer. Annu. Rev. Mater. Res. **33**, 333 (2003).
- [3] L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam. Chem. Soc. Rev. **39**, 4370 (2010).

- [4] А.Г. Козлов, А.Н. Удод. Перспективные материалы **1**, 35 (2007).
- [5] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M.S. Islam. Chem. Rev. **104**, 4637 (2004).
- [6] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras. Prog. Mater. Sci. **72**, 60 (2014).
- [7] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa. Adv. Mater. **24**, 195 (2012).
- [8] M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Nunez. J. Eur. Ceram. Soc. **36**, 1553 (2014).
- [9] S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo, S. Boldrini, L. Malavasi, R. Gerbasi. J. Mater. Chem. **18**, 5120 (2008).
- [10] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao. J. Power Sources **193**, 400 (2009).
- [11] P. Sawant, S. Varma, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj. Int. J. Hydr. Energy **37**, 3848 (2012).
- [12] S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W.G. Coors. Int. J. Hydr. Energy **37**, 7954 (2012).
- [13] R. Kannan, S. Gill, N. Maffei, V. Thangadurai. J. Electrochem. Soc. **160**, F18 (2013).
- [14] S. Yamanaka, M. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, S.-I. Kobayashi, K. Kurosaki. J. Alloys Comp. **359**, 109 (2003).
- [15] C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H. Takeuchi, M. Majima, T. Uda. J. Am. Ceram. Soc. **96**, 879 (2013).
- [16] C.-S. Tu, R.R. Chien, V.H. Schmidt, S.C. Lee, C.-C. Huang. J. Phys.: Cond. Matter. **24**, 155403 (2012).
- [17] S. Yamaguchi, N. Yamada. Solid State Ionics. **162–163**, 23 (2003).
- [18] A.V. Kuzmin, V.P. Gorelov, B.T. Melekh, M. Glerup, F.W. Poulsen. Solid State Ionics **162–163**, 13 (2003).
- [19] D. Han, K. Shinoda, T. Uda. J. Am. Ceram. Soc. **97**, 643 (2014).
- [20] В.П. Горелов, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев. Электрохимия **49**, 1021 (2013). [V.P. Gorelov, V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh, V.B. Balakireva, A.V. Kuz'min, M.V. Ananiev. Russ. J. Electrochem. **49**, 915 (2013)].
- [21] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин, С.В. Плаксин. Неорган. материалы **50**, 535 (2014). [V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, A.V. Kuz'min, S.V. Plaksin. Inorg. Mater. **50**, 449 (2014)].
- [22] А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, Е.Г. Ваганов, И.В. Корзун, В.А. Казанцев, Т.И. Аксенова, И.В. Хромушин. Электрохимия **41**, 620 (2005). [A.V. Kuz'min, V.P. Gorelov, E.G. Vaganov, I.V. Korzun, V.A. Kazantsev, T.I. Aksenova, I.V. Khromushin. Russ. J. Electrochem. **41**, 544 (2005)].
- [23] А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, Н.В. Шарова, В.Б. Балакирева. Электрохимия. **39**, 506 (2003). [A.V. Kuz'min, V.P. Gorelov, N.V. Sharova, V.B. Balakireva. Russ. J. Electrochem. **39**, 454 (2003)].
- [24] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
- [25] L. Malavasi, C. Tealdi, C. Ritter, V. Pomjakushin, F. Gozzo, Y. Diaz-Fernandez. Chem. Mater. **23**, 1323 (2011).
- [26] A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, C.S. Kneese, T. Grande. J. Am. Ceram. Soc. **97**, 2654 (2014).
- [27] E.V. Tsipis, V.V. Kharton. J. Solid State Electrochem. **12**, 1039 (2008).