

Высокотемпературные электропроводящие свойства твердых растворов $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$

И. В. Загайнов, С. В. Федоров, Н. В. Лысков, И. В. Кульбакин, О. С. Антонова

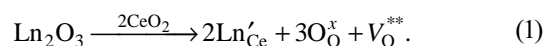
Изучено влияние состава исходных нанокристаллических порошков $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ($x + y + z \leq 0,3$) на электропроводность керамики, спеченной при температуре 1300°C на воздухе. Фазовый состав и микроструктура образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), соответственно. Электропроводность материалов измеряли в области температур $400 - 1000^\circ\text{C}$ на воздухе двумя способами: четырехзондовым методом на постоянном токе и методом импеданс-спектроскопии на переменном токе. Максимальную проводимость в исследованной серии имеет образец $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, который можно рассматривать как перспективный материал для создания на его основе твердого электролита, применяемого в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.

Ключевые слова: диоксид церия, твердый раствор, электропроводность.

Введение

Диоксид церия, допированный оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, гадолиния ($Ce_{1-x}Gd_xO_2$, $0,1 \leq x \leq 0,2$, GDC), известен как один из наиболее перспективных материалов для твердых электролитов, используемых в среднетемпературных ($600 - 900^\circ\text{C}$) твердооксидных топливных элементах (СТ-ТОТЭ) [1, 2]. Интерес разработчиков ТОТЭ к твердым растворам на основе диоксида церия, допированного оксидом гадолиния, обусловлен их высокой ионной проводимостью, низкой энергией активации и хорошей термодинамической стабильностью вплоть до температуры плавления ($> 2300^\circ\text{C}$), по сравнению с ранее предложенными электролитами, такими как YDC (диоксид церия, допированный оксидом иттрия), YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия), YScDC (диоксид церия, допированный оксидами иттрия и скандия) и др. [3 – 7]. При этом установлено, что улучшить электропроводящие свойства GDC возможно несколькими способами, среди которых наиболее эффективным является изовалентное и/или гетеровалентное допирование одним и более катионами металлов [8 – 12]. В общем случае, гетеровалентное допирование диоксида церия оксидами РЗЭ (Ln_2O_3) приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий в

анионной подрешетке, что можно описать следующей квазихимической реакцией:



За счет повышения дефектности анионной подрешетки происходит увеличение ионной (O^{2-}) проводимости, и, следовательно, общей проводимости твердого электролита. Также ранее было показано, что введение изовалентного катиона Ti^{4+} в матрицу CeO_2 уменьшает температуру спекания образцов, полученных по традиционной керамической технологии, от 1700 до $1400 - 1500^\circ\text{C}$ при сохранении или повышении относительной плотности керамики [13, 14]. Другим, на наш взгляд, не менее перспективным способом улучшения электропроводящих свойств GDC является получение высокоплотной керамики на его основе, для изготовления которой в качестве прекурсоров используют порошки нанометрового размера. Известно, что введение нанопорошков для получения высокоплотной керамики обеспечивает снижение температуры ее спекания и повышение термической стабильности. С другой стороны, в [15 – 20] сообщается, что одним из наиболее эффективных способов получения слабоагрегированных порошков нанометрового размера на основе CeO_2 , допированного оксидами металлов, является применение

растворных методов синтеза, в частности, методов “мягкой” химии.

Цель работы — исследование влияния концентрации допантов на высокотемпературные электропроводящие свойства высокоплотной керамики $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ($x+y+z \leq 0,3$), полученной из синтезированных нанопорошков твердых растворов на основе GDC, допированных оксидами циркония и титана.

Экспериментальная часть

Синтез

Нанокристаллические порошки твердых растворов состава $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ($x+y+z \leq 0,3$) были получены методом соосаждения по методике, описанной в работе [21]. Для предотвращения агломерации осаждаемых порошков процесс проводили в условиях ультразвукового воздействия. Для получения высокоплотной керамики синтезированные порошки тщательно перетирали в агатовой ступке со связующим, в качестве которого использовали 5 %-й водный раствор поливинилового спирта (5 масс. %). Затем полученные порошковые смеси компактировали методом изостатического прессования давлением 500 МПа для получения брусков (параллелепипедов). Сформованные образцы подвергали сушке при 100 – 300 °С в течение 2 ч для удаления связующего, затем спекали при температуре 1300 °С в течение 4 ч на воздухе (скорость нагрева и охлаждения печи 5 град./мин).

Получена серия образцов четырех составов: $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, $Gd_{0,05}Zr_{0,1}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, $Gd_{0,05}Zr_{0,05}Ti_{0,1}Ce_{0,8}O_2$, $Gd_{0,1}Zr_{0,1}Ti_{0,1}Ce_{0,7}O_2$.

Анализ свойств полученной керамики

Исследование фазового состава синтезированных образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3М (CuK_α -излучение). Съемку рентгенограмм осуществляли в интервале 2θ от 10 до 110° с шагом 0,1°.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU. Элементный состав анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 300 (ускоряющее напряжение 5 – 30 кВ).

Относительную плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Электропроводность керамических образцов измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием потенциостата 1285А (Solartron) в режиме нагрева от 400 до 1000 °С на воздухе. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда размером 4 × 4 × 15 мм. Потенциальные контакты формировали на боковой поверхности образцов с помощью платиновой пасты. Организацию токовых контактов осуществляли нанесением платиновой пасты на торцевые поверхности параллелепипеда. После этого образцы сушили при 100°С в течение 1 часа и отжигали при 900 °С в течение 4 ч для полного удаления органической составляющей пасты. В качестве токоподводов была использована платиновая проволока. Кроме того, проводимость керамических образцов была также измерена методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Z-350М (ООО “Элинс”) в интервале температур 400 – 1000 °С на воздухе. Измерения проводили на образцах размером 4 × 4 × 1 мм в частотном диапазоне от 0,1 Гц до 1 МГц при амплитуде переменного тока сигнала 30 мВ. Для измерений использовали двухэлектродную схему подключения. Для обеспечения хорошего контакта между образцом и платиновыми токоподводами на поверхность образца наносили платиновую пасту, после чего образец также сушили при 100 °С в течение 1 ч и отжигали при 900 °С в течение 4 ч.

Результаты и их обсуждение

Относительная плотность полученной при 1300 °С керамики, рассчитанная как отношение плотностей, определенных методом гидростатического взвешивания и из данных РФА на основе параметров ячейки, составляла 94 – 95 % для всех образцов, что сопоставимо с плотностью полученной ранее (состав образца сравнения: $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_2 + 2$ мол.% TiO_2) керамики при 1500 °С [13, 14]. Исследование микроструктуры образцов методом СЭМ (рис. 1) показало, что средний размер зерен керамики был менее 1 мкм. Отсутствие пор на изображениях микроструктуры также подтверждает высокую плотность полученных материалов.

Анализ фазового состава керамики $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$ показал (рис. 2), что помимо основной фазы твердого раствора на основе диоксида церия ($Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$) [21] в составе образца присутствовала фаза $Gd_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора, массовая доля которой не превышала 5 %. Образование фазы $Gd_2Ti_2O_7$ было ожидаемым и согласуется фазовой диаграммой исследуемой системы [22], а также заложенным

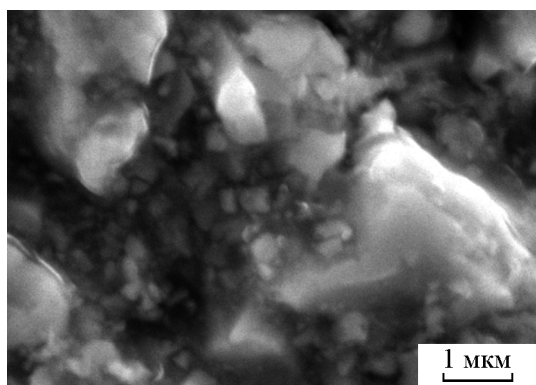


Рис. 1. СЭМ поверхности образца $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$.

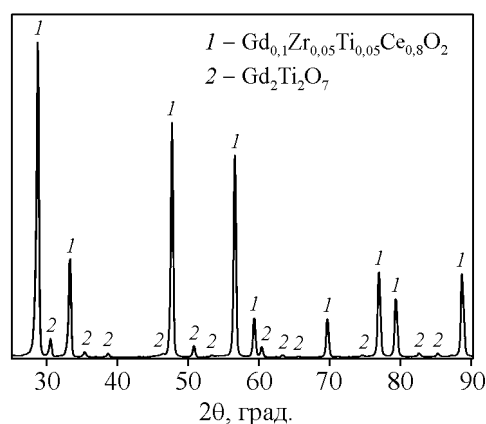


Рис. 2. Дифрактограммы образца $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, спеченного при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

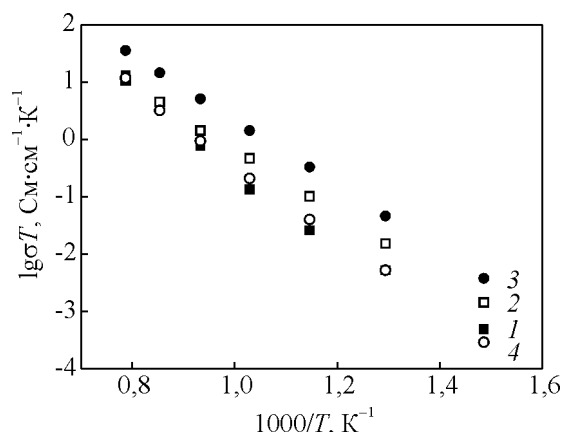


Рис. 3. Температурная зависимость общей электропроводности образцов: 1 – $Gd_{0,05}Zr_{0,1}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, $E_a = 1,24\text{ эВ}$; 2 – $Gd_{0,05}Zr_{0,05}Ti_{0,1}Ce_{0,8}O_2$, $E_a = 1,10\text{ эВ}$; 3 – $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, $E_a = 1,12\text{ эВ}$; 4 – $Gd_{0,1}Zr_{0,1}Ti_{0,1}Ce_{0,7}O_2$, $E_a = 1,28\text{ эВ}$; измеренная четырехзондовым методом на воздухе.

“большим” количеством титана. Согласно литературным данным ее присутствие вызывает уплотнение керамики [13, 23].

На рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности твердых растворов $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ($x+y+z \leq 0,3$) в аррениусовских координатах ($\lg \sigma T - 1000/T$). Полученные зависимости имеют термоактивационный характер и могут быть описаны с помощью уравнения Аррениуса – Френкеля:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура. Величина кажущейся энергии активации (E_a), рассчитанная по уравнению (2), составила $1,2 \pm 0,1\text{ эВ}$, что согласуется с данными для энергии активации прыжкового механизма переноса кислорода, полученными другими авторами для схожих систем [7, 13, 14]. Среди исследованных материалов наибольшей проводимостью обладал состав $Gd_{0,1}Ti_{0,05}Zr_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, содержащий большую долю Gd по сравнению с другими системами. Величина проводимости при $900\text{ }^\circ\text{C}$ составила 10^{-2} См/см , что на порядок ниже значения электропроводности системы $0,98Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2 + 0,02TiO_2$ ($\sim 0,1\text{ См/см}$) [13, 14]. Причиной снижения электропроводности является присутствие низкопроводящей фазы $Gd_2Ti_2O_7$, которая локализуется, в основном, по границам зерен керамики, уменьшая тем самым количество проводящих каналов. При этом было отмечено, что значение электропроводности для недопированного GDC при температурах до $700\text{ }^\circ\text{C}$ значительно ниже по сравнению с электропроводностью твердого раствора GDC, допированного TiO_2 . В случае последнего в области температур до $700\text{ }^\circ\text{C}$ вклад сопротивления границ зерен становится пренебрежимо мал, и общая электропроводность, в основном, определяется вкладом объемной составляющей проводимости [23, 24]. Следует отметить, что за счет снижения температуры спекания керамики от 1500 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$, ее производство будет менее энергоемким, что обеспечит экономическую выгоду по сравнению с технологией, предложенной в упомянутых выше работах. Кроме того, для компактирования полученных материалов не использовали дорогостоящие связующие материалы.

Помимо постоянноточковых измерений электропроводности, образцы дополнительно были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 4 представлен типичный импедансный спектр керамического образца $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$ на воздухе. Спектр представляет собой совокупность

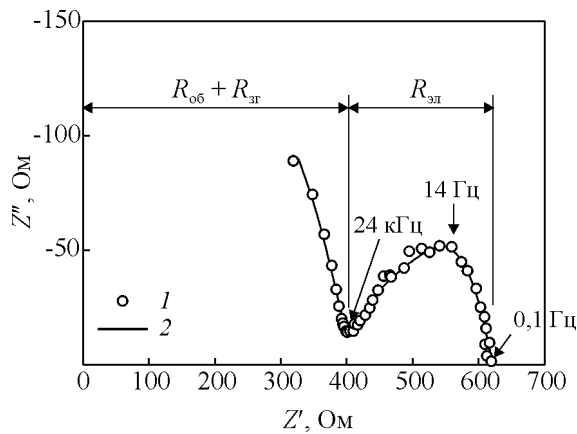


Рис. 4. Импедансный спектр образца $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$ при 700 °С на воздухе: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

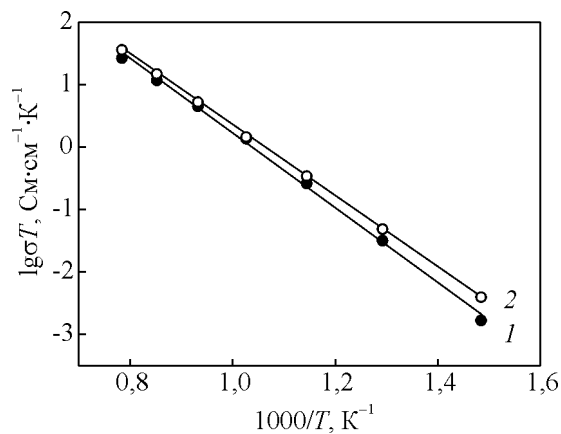


Рис. 5. Зависимости удельной электропроводности $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, измеренной методами: 1 – импедансным, 2 – четырехзондовым, на воздухе. 1 – $E_a = 1,19$ эВ, 2 – $E_a = 1,12$ эВ.

двух основных составляющих. Первая составляющая соответствует общему сопротивлению керамики (сумма объемного ($R_{об}$) и зернограничного ($R_{зг}$) сопротивлений), а вторая — электродному поляризации сопротивлению ($R_{эл}$). Величину общего сопротивления образца определяли по величине отсечки высокочастотной (~10 кГц – 1 МГц) дуги окружности на действительную ось сопротивлений. Удельную электропроводность (σ) керамики рассчитывали, исходя из общего сопротивления образца и его геометрических размеров. На рис. 5 представлены температурные зависимости удельной электропроводности $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, измеренные импедансным (1) и четырехзондовым (2) методами, в аррениусовских координатах ($\lg \sigma T - 1000/T$). Зависимости имеют термоактивационный характер. Величина кажущейся энергии активации (E_a)

проводимости составила 1,12 и 1,19 эВ, соответственно. Как видно из представленного рисунка, наблюдается хорошая корреляция между экспериментальными данными, полученными различными электрохимическими методами, что подтверждает достоверность измеренных электропроводящих характеристик материалов.

Выводы

Получена плотная керамика из нанокристаллических порошков состава $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ($x + y + z \leq 0,3$), спеченная при температуре 1300 °С на воздухе.

Установлено, что оптимальным составом исходных прекурсоров является $Gd_{0,1}Zr_{0,05}Ti_{0,05}Ce_{0,8}O_2$, величина проводимости которого достигает 13 мСм/см при 900 °С на воздухе.

References

1. Steele B.C.H., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, v. 414, pp. 345 – 352.
2. Kilner J.A., Burriel M. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, 2014, v. 44, pp. 365 – 393.
3. Yang C.-C.T., Wei W.-C.J., Roosen A. Electrical conductivity and microstructures of $La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3 - 8$ mol% yttria-stabilized zirconia. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, v. 81, pp. 134 – 142.
4. Steele B.C.H. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*, 2000, v. 129, pp. 95 – 110.
5. Kharton V.V., Figueiredo F.M., Navarro L., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Viskup A.P., Carneiro A., Marques F.M.B., Frade J.R. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2001, v. 36, pp. 1105 – 1117.
6. Wang W.G., Mogensen M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ionics*, 2005, v. 176, pp. 457 – 462.
7. Avila-Paredes H.J., Choi K., Chen C.-T., Kim S. Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: A space-charge analysis. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, v. 19, pp. 4837 – 4842.
8. Srivastava M., Kumar K., Jaiswal N., Singh N.K., Kumar D., Parkash O. Enhanced ionic conductivity of co-doped ceria solid solutions and applications in IT-SOFCs. *Ceramics International*, 2014, v. 40, pp. 10901 – 10906.
9. Singh N., Singh P., Kumar D., Parkash O. Electrical conductivity of undoped, singly doped, and co-doped ceria. *Ionics*, 2012, v. 18, pp. 127 – 134.
10. Wang F.-Y., Chen S., Cheng S. Gd^{3+} and Sm^{3+} co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 2004, v. 6, pp. 743 – 746.

11. Zheng Y., Shi Y., Gu H., Gao L., Chen H., Guo L. La and Ca co-doped ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs, *Materials Research Bulletin*, 2009, v. 44, pp. 1717 – 1721.
12. Sha X., Lu Z., Huang X., Miao J., Ding Z., Xin X., Su W. Study on La and Y co-doped ceria-based electrolyte materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, v. 428, pp. 59 – 64.
13. Pikalova E.Yu., Maragou V.I., Demin A.K., Murashkina A.A., Tsiakaras P.E. Synthesis and electrophysical properties of $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ($x = 0 - 0.06$) solid-state solutions. *Solid State Ionics*, 2008, v. 179, pp. 1557 – 1561.
14. Sal'nikov V.V., Pikalova E.Yu., Proshina A.V., Pankratov A.A. Effect of sintering temperature on microstructure, electric and optical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 2 \text{ mol } \% \text{TiO}_2$. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, no. 5, pp. 548 – 553.
15. Trusova E.A., Vokhmintsev K.V., Zagaynov I.V. Wet-chemistry processing of powdery raw material for high-tech ceramics. *Nanoscale Research Letters*, 2012, v. 7, no. 58.
16. Lapa C.M., Figueiredo F.M.L.R., Marques F.M.B., de Souza D.P.F. Electrical properties of sub-micrometric ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics*, 2012, v. 225, pp. 424 – 427.
17. Oksuzomer M.A.F., Donmez G., Saribopa V., Altinbekiz T.G. Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ($\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method. *Ceramics International*, 2013, v. 39, pp. 7305 – 7315.
18. Huang K., Goodenough J.B. Synthesis and electrical properties of dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, v. 81, pp. 357 – 362.
19. Sin A., Dubitsky Yu., Zaopo A., Arico A.S., Gullo L., La Rosa D., Siracusano S., Antonucci V., Oliva C., Ballabio O. Preparation and sintering of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ nanopowders and their electrochemical EPR characterization. *Solid State Ionics*, 2004, v. 175, pp. 361 – 366.
20. Perez-Coll D., Nunez P., Frade J.R., Abrantes J.C.C. Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors. *Electrochimica Acta*, 2003, v. 48, pp. 1551 – 1557.
21. Zagaynov I.V. Sonochemical synthesis of mesoporous $\text{Gd}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ solid solution. *Ceramics International*, 2015, v. 41, pp. 8730 – 8734.
22. Waring J.L., Schneider S.J., *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, 1965, v. 69, pp. 255 – 261.
23. Liou S.S., Worrell W.L. Electrical properties of novel mixed-conducting oxides. *Applied Physics A*, 1989, v. 49, pp. 25 – 31.
24. Jurado J.R. Present several items on ceria-based ceramic electrolytes: synthesis, additive effects, reactivity and electrochemical behavior. *Journal of Materials Science*, 2001, v. 36, pp. 1133 – 1139.

Статья поступила в редакцию 29.07.2015 г.

Загайнов Игорь Валерьевич — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области разработки катализаторов экологического назначения. E-mail: igorscience@gmail.com.*

Федоров Сергей Васильевич — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области химии твердого тела. E-mail: fedserv@rambler.ru.*

Лысков Николай Викторович — *Институт проблем химической физики РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии твердого тела. E-mail: lyskov@icp.ac.ru.*

Кульбакин Игорь Валерьевич — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области химии новых функциональных керамических и композиционных материалов, неорганического мембранного материаловедения. E-mail: ivkulbakin@mail.ru.*

Антонова Ольга Станиславовна — *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, младший научный сотрудник, специалист в области химии новых неорганических функциональных и наноразмерных материалов. E-mail: osantonova@yandex.ru.*

High-temperature electrical conductivity of $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ solid solutions

I. V. Zagaynov, S. V. Fedorov, N. V. Lyskov, I. V. Kulbakin, O. S. Antonova

The influence of the composition of the initial nanocrystalline powders of $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ($x + y + z \leq 0.3$) on electrical conductivity of ceramics, sintered at 1300°C in air, was investigated. The phase composition and microstructure of the samples were studied by XRD and SEM, respectively. The electrical conductivity of these materials was measured by four-probe DC technique and AC impedance spectroscopy in the temperature range of 400 – 1000 °C in air. It was shown that the optimal composition of initial precursors was $Gd_{0.1}Zr_{0.05}Ti_{0.05}Ce_{0.8}O_2$, which can be used as a solid electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.

Keywords: ceria, solid solution, electrical conductivity.

Zagaynov Igor — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, PhD, research assistant, specialist in the design of catalysts for environmental application. E-mail: igorscience@gmail.com.

Fedorov Sergey — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, PhD, senior staff scientist, Specialist in solid state chemistry. E-mail: fedserv@rambler.ru.

Lyskov Nikolay — Institute of Problems of Chemical Physics, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, PhD, senior staff scientist, specialist in solid state chemistry. E-mail: lyskov@icp.ac.ru.

Kulbakin Igor — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, PhD, research assistant, specialist in chemistry of new functional ceramic and composite materials, inorganic membrane materials science. E-mail: ivkulbakin@mail.ru.

Antonova Olga — A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, research assistant, specialist in chemistry of new inorganic functional and nanosized materials. E-mail: osantonova@yandex.ru.