

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТА БАРИЯ

АКТУАЛЬНОСТЬ

Сложные оксиды ABO_3 со структурой типа перовскита, обладающие ионопроводящими свойствами по катионам редкоземельных металлов, анионам кислорода или протонным группировкам являются перспективными керамическими материалами для применения в водородных датчиках, электрокаталитических реакторах для водородной сепарации, а также в качестве электролитов в топливных элементах, работающих на углеводородном топливе в области средних температур. Материалы на основе твердых растворов $BaCe_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ ($Me^{3+} = Y, Pr, Sm, Gd$) являются типичными примерами протонпроводящих оксидов этого класса.



Рис. 4. Фотография стационарной термовесовой установки «Дериватограф Q - 1000»

СТРУКТУРА ТИПА ПЕРОВСКИТА

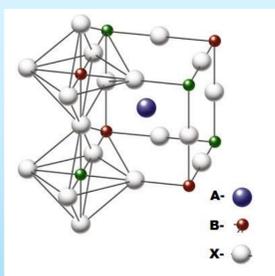


Рис. 1. Элементарная ячейка структуры типа перовскита в полиэдрической интерпретации

В идеальной, неискаженной структуре катионы типа А окружены 12-ю анионами в кубооктаэдрической координации, а катионы типа В окружены 6-ю анионами и находятся в октаэдрической координации. Такая идеальная кристаллическая структура перовскита относится к пространственной группе $Pm-3m$.



Рис. 6. Фотография рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3»

Данные термогравиметрического анализа показывают, что процесс образования соединения церата бария протекает в одну стадию, характеризующуюся высокотемпературной областью (1100 – 1223 К). На дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ, рис. 5, б) исходной смеси в низкотемпературной области (300 – 630 К) фиксируется несколько максимумов незначительной интенсивности, свидетельствующих о протекании процессов дегидратации в системе. В интервале температур 1100 – 1223 К на кривой ДТГ наблюдается интенсивный максимум (рис. 5, б), сопровождающийся резким уменьшением массы образца на термогравиметрической кривой (рис. 5, а), что обусловлено процессом термолитиза, связанного с разложением карбоната бария в системе и образованием конечного продукта реакции.

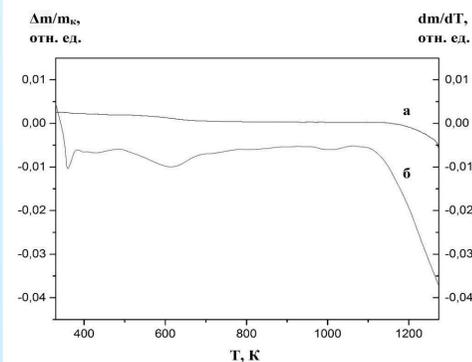


Рис. 5. Термогравиметрическая (а) и дифференциальная термогравиметрическая (б) кривые термолитиза исходной смеси $[BaCO_3 - CeO_2] \cdot nH_2O$

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

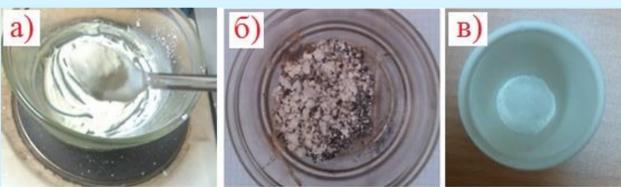


Рис. 2. Стадии цитрат-нитратного метода синтеза твердых растворов церата бария: а) получение нитратов исходных компонентов и получение металлцитратного комплекса; б) получение золи с дальнейшей изотермической выдержкой на воздухе; в) получение кристаллического церата бария, допированного ионами редкоземельных металлов



Рис. 3. Образцы соединений церата бария, полученные путем термической обработки в муфельной печи при температуре 1373 К в системе $BaCO_3 - CeO_2 - Me_2O_3$, где : а) $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$; б) $BaCe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$; в) $BaCe_{0,9}Sm_{0,1}O_{3-\delta}$; г) $BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$. Навески исходных реагентов высокой квалификации чистоты определяли путем взвешивания на аналитических весах второго класса точности. Приготовленные смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта в течение длительного времени.



Рис. 10. Фотография энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра «ARL QUANT'X»



Рис. 11. Фотография измерителя «RLC Aktakom AM-3028»

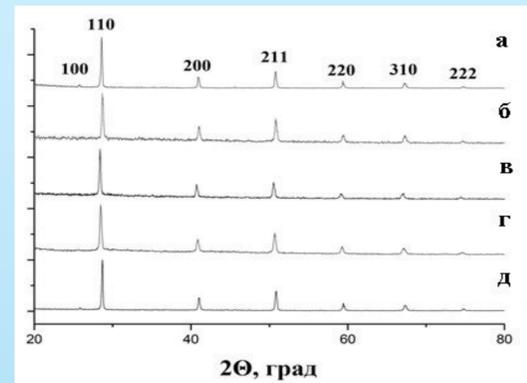


Рис. 7. Рентгенограммы твердых растворов пространственной группы симметрии $Pm-3m$: а) – $BaCeO_3$; б) – $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$; в) – $BaCe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$; г) – $BaCe_{0,9}Sm_{0,1}O_{3-\delta}$; д) – $BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$

Рентгенограммы образцов (рис. 7), содержат одинаковый набор дифракционных максимумов, количество, форма и полуширина которых не изменяются для заданного интервала углов съемки. Результаты проведенного анализа расчетной, экспериментальной и разностной рентгеновских дифрактограмм методом Ритвельда показывают хорошее согласие структуры соединений церата бария пространственной группы симметрии $Pm-3m$ (рис. 8).

Для фаз, изоморфных перовскиту, установлено, что с увеличением ионного радиуса допанта фактор толерантности τ линейно уменьшается (рис. 9, а), а параметр a и объем V элементарной ячейки монотонно возрастают (рис. 9, б, табл. 1).

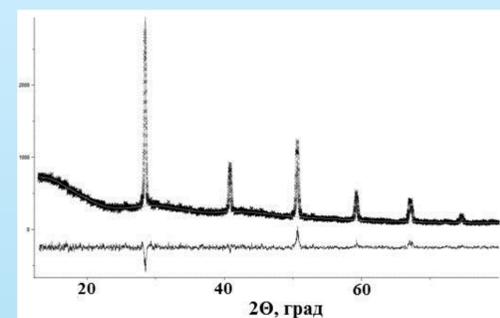


Рис. 8. Расчетная, экспериментальная и разностная рентгеновские дифрактограммы состава $BaCeO_3$

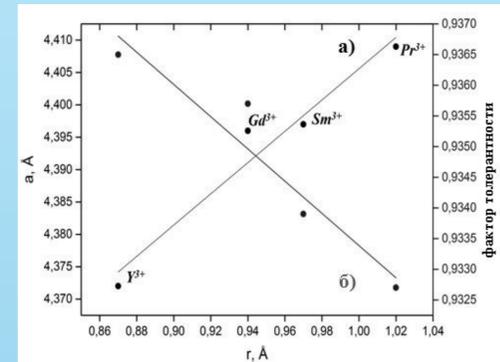


Рис. 9. Зависимости параметра a элементарной ячейки (а) и фактора толерантности τ (б) от величины ионного радиуса в фазах состава $BaCe_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$

Таблица 1. Значения ионных радиусов, параметра, объема элементарной ячейки, удельной ионной проводимости, величины энергии активации для фаз состава $BaCeO_3$ и $BaCe_{0,9}Me_{0,1}O_{3-\delta}$ ($Me^{3+} = Y, Pr, Sm, Gd$)

Электролит	Me^{3+}	$r, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\sigma, \text{ См/см}$	$E, \text{ эВ}$	$T, \text{ К}$
$BaCeO_3$	-	-	4.377	83.855	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.53	625 – 889
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Y	0.87	4.372	83.568	$2.2 \cdot 10^{-4}$	0.48	714 – 833
$BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$	Gd	0.94	4.396	84.952	$8.1 \cdot 10^{-4}$	0.46	617 – 746
$BaCe_{0,9}Sm_{0,1}O_{3-\delta}$	Sm	0.97	4.397	85.010	-	-	-
$BaCe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	1.02	4.409	85.708	-	-	-

Таблица 2. Температуры особых точек ($T, \text{ К}$) соединений на основе церата бария

$BaCeO_3$			$BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$			$BaCe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$			$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$		
T_0	T_k	T	T_0	T_k	T	T_0	T_k	T	T_0	T_k	T
540*	630**	-	337	649	493	426	548	487	423	543	483
540*	658**	1160***	-	-	-	571	802	686	592	749	670
560*	673**	1173***	694	1120	907	852	1103	977	762	1093	927
-	-	-	1118	1215	1167	1103	1228	1165	1094	1224	1159

* – B. Melekh, V. Egorov, et al. Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped $BaCeO_3$, $SrCeO_3$ prepared by inductive melting, Solid State Ionics. 97(1), (1997).

** – A. Hoffmann. Xaminations of compounds with Perovskite structure, J. Phys. Chem. (1935).

*** – K. Knight. Structural phase transitions in $BaCeO_3$, Solid State Ionics. 74(3), (1994).

Е.А. Булаева, Д.А. Калганов, Ю.А. Лупицкая
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»

e-mail 13735446@mail.ru

Авторы выражают особую благодарность оргкомитету за оказанную финансовую поддержку участников конференции