

УДК 544.6.018.42-16

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОНОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА

© 2017 г. Г. М. Калева*, И. П. Сухарева, А. В. Мосунов, Н. В. Садовская, Е. Д. Политова**

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
105064, Москва, ул. Воронцово Поле, 10, стр. 1, Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

**e-mail: politova@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 07.07.2016 г.

Принята к печати 19.10.2016 г.

Методом твердофазного синтеза получены керамические образцы в системе $(La_{0.8}Sr_{0.2})\{[Ga_{0.8-x}(Si_{0.5}Mg_{0.5})_x]Mg_{0.2}\}O_{3-d}$ (LSGSM) ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) и изучены их фазообразование, структура, микроструктура и электропроводность. Установлено влияние замещения катионов галлия катионами кремния и магния на процесс фазообразования, структуру, микроструктуру и на электропроводность керамик. Установлено формирование однофазных твердых растворов в системе LSGSM при замещении до 10 ат. % катионов галлия катионами кремния и магния. Выявлено, что кремнийсодержащие образцы характеризуются высокой плотностью, оптимальной микроструктурой, плотной упаковкой зерен и высокими значениями электропроводности при высоких температурах.

Ключевые слова: ионопроводящая керамика, галлат лантана, фазообразование, микроструктура, электропроводность, электролиты.

DOI: 10.7868/S0424857017060111

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе галлата лантана $LaGaO_3$ рассматривают как альтернативные материалы электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), функционирующих в области промежуточных температур (IT-SOFC) [1–10]. Гетерозамещенный галлат лантана $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-y}$ (LSGM) представляется наиболее перспективным кандидатом для IT-SOFC электролита ввиду его высокой ионной проводимости в широком диапазоне парциальных давлений кислорода ($1-10^{-22}$ атм) и незначительной электронной проводимости. Ранее нами были изучены особенности кристаллической структуры, электропроводящие и магнитные свойства керамик состава LSGM со структурой перовскита при замещении катионов галлия катионами железа [11, 12]. Были синтезированы однофазные образцы твердых растворов с ромбической структурой во всей области концентраций железа. Показано, что замещение 10 ат. % катионов галлия катионами железа сопровождается повышением кислородно-ионной проводимости более чем в 2 раза в сравнении с оксидом LSGM. При дальнейшем увеличении концентрации Fe повышается также и электронная составляющая проводимости. В образцах состава $(La_{0.9}Sr_{0.1})(Fe_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-y}$

установлено антиферромагнитное упорядочение при температурах ниже 500 К. Выявлен переход от полупроводникового типа проводимости к металлоподобному поведению выше температуры ~ 500 К.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены новые керамические образцы в системе $(La_{0.8}Sr_{0.2})\{[Ga_{0.8-x}(Si_{0.5}Mg_{0.5})_x]Mg_{0.2}\}O_{3-d}$ (LSGSM) ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) и изучены их фазообразование, структура, микроструктура и электропроводность.

Выбор допирующего катиона кремния обусловлен требованиями, предъявляемыми к электролитным материалам для твердооксидных топливных элементов: достижение высоких значений ионной проводимости, оптимальная микроструктура, высокая плотность, снижение содержания примесных фаз и стабильность. Кроме того, большое значение в современных условиях приобретает материальная составляющая технологического процесса получения электролитного материала для ТОТЭ, в частности экономически перспективно использование в процессе синтеза керамики LSGM менее дорогостоящих реактивов, чем оксид галлия Ga_2O_3 . В этом плане синтез новых перовскитоподобных составов на основе галлата лантана с замещением

катионов галлия на катионы кремния обоснован как с экономической точки зрения, так и ввиду предполагаемого повышения стабильности керамических материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы в системе $(La_{0.8}Sr_{0.2})\{[Ga_{0.8-x}(Si_{0.5}Mg_{0.5})_x]Mg_{0.2}\}O_{3-d}$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) получены методом твердофазного синтеза трехкратным отжигом. Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1773 К с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Режимы отжига составляли: $T_1 = 1073$ К (7 ч), $T_2 = 1373$ К (5 ч) и $T_3 = 1723$ –1773 К (2 ч). Температуру третьего отжига варьировали с целью оптимизации процесса высокотемпературного отжига. В качестве исходных реактивов использовали оксиды лантана La_2O_3 (“ч.д.а.”), галлия Ga_2O_3 (“х.ч.”), кремния SiO_2 (“ч.д.а.”) и карбонаты стронция $SrCO_3$ (“ч.д.а.”) и магния $MgCO_3$ (“ч.д.а.”).

Фазовый состав и структуру керамик изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, Россия, $Cu_{k\alpha}$ -излучение), диэлектрические свойства изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 А (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц. Электроды на образцы керамик

толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH). Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в процессе первого отжига при температуре $T_1 = 1073$ К (7 ч) формируется промежуточная фаза $LaSrGa_3O_7$ (PDF# 86-1839), помимо которой регистрируется небольшое количество непрореагировавших исходных компонентов MgO и La_2O_3 . В образцах системы по мере роста x наблюдается увеличение содержания кремнийсодержащей фазы Sr_3SiO_5 (PDF# 26-0984) и оксида кремния SiO_2 . Фаза со структурой перовскита формируется после отжига при температуре $T_2 = 1373$ К (5 ч). Помимо основной перовскитной фазы в образцах с $x = 0$ регистрируется значительное количество (~50%) посторонних фаз $LaSrGa_3O_7$ и $LaSrGaO_4$ (PDF# 83-1004). Процентное содержание посторонней фазы оценивали по соотношению интенсивностей 100% пиков основной и посторонней фаз соответственно. По мере роста содержания кремния в образцах количество перовскитной фазы последовательно монотонно снижается и преимущественными фазами становятся те, что

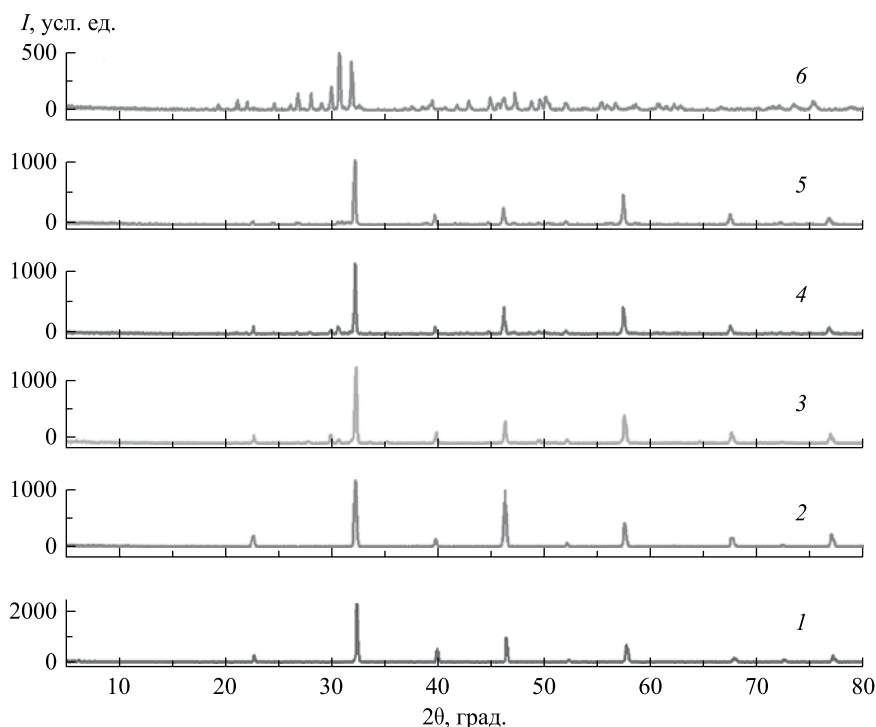


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $(La_{0.8}Sr_{0.2})\{[Ga_{0.8-x}(Si_{0.5}Mg_{0.5})_x]Mg_{0.2}\}O_{3-d}$ с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), $x = 0.8$ (6), полученных при температуре 1773 К (2 ч).

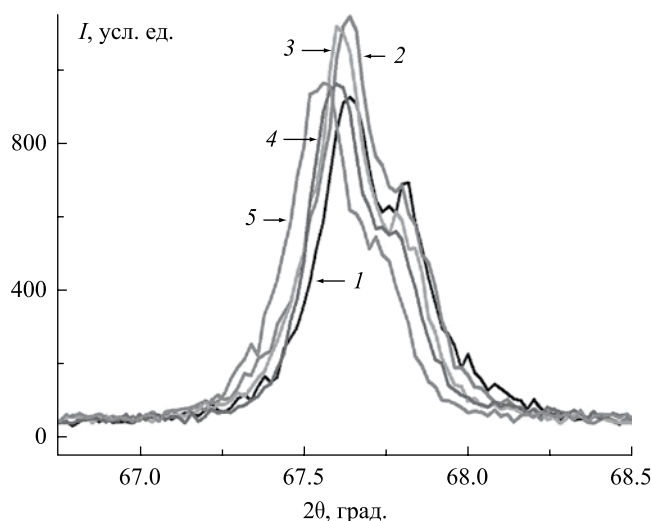


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм с пиками, соответствующими $h^2+k^2+l^2 = 24$, образцов системы $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\{[\text{Ga}_{0.8-x}(\text{Si}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_x]\text{Mg}_{0.2}\}\text{O}_{3-d}$ с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), полученных при температуре 1773 К (2 ч).

указаны выше, и фаза, содержащая кремний. В образцах при полном замещении катионов галлия на катионы кремния и магния перовскитная фаза не формируется, а регистрируется смесь фаз Sr_3SiO_5 , $\text{La}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (PDF# 75-1145) и MgO .

При спекании при $T_3 = 1723$ К во всех образцах с $x = 0-0.6$ формируется основная фаза со структурой перовскита. Небольшое количество посторонней фазы $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ зафиксировано в образцах с $x = 0$ и $x = 0.1$ (ее содержание составляет 13 и 10% соответственно). В образцах с $x = 0.2-0.6$ помимо указанной посторонней фазы формируется кремнийсодержащая фаза $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (PDF# 75-1736), количество которой в образцах с $x = 0.2$; 0.4 и 0.6 составляет 4, 10 и 5% соответственно. Необходимо подчеркнуть, что количество указанной кремнийсодержащей фазы в образцах с $x = 0.6$ сравнимо с таковым в образцах с $x = 0.2$, что может свидетельствовать о замещении части катионов галлия в структуре катионами кремния. Кроме того, отсутствие на дифрактограммах образцов с $x = 0.6$ пиков, соответствующих оксиду магния и иным Mg-содержащим фазам, также подтверждает внедрение части катионов Mg в позиции Ga. В образцах при полном замещении катионов галлия на катионы кремния и магния перовскитная фаза не формируется и после спекания, а регистрируется смесь фаз Sr_3SiO_5 , $\text{La}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ и MgO , что соответствует результатам количественного микроанализа.

При спекании при $T_3 = 1773$ К получены однофазные образцы составов с $x = 0$ и $x = 0.1$ со структурой перовскита (рис. 1). В образцах с $x = 0.2-0.6$ помимо перовскитной фазы формируется

кремнийсодержащая фаза $\text{La}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (PDF# 75-1145), содержание которой увеличивается в образцах по мере роста x . На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов с замещением части катионов галлия на катионы кремния и магния, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с $h^2+k^2+l^2 = 24$ в область меньших углов, что указывает на небольшое увеличение параметров элементарной ячейки в результате замещения катионов Ga на катионы Si и Mg.

Необходимо отметить сравнительно высокую плотность синтезированных модифицированных керамических образцов. Плотность керамики оценивали по результатам измерения усадки. Так, значение усадки модифицированных образцов, полученных при температурах спекания $T_3 = 1723$ К и $T_3 = 1773$ К составило 14.4...15.7% и 16.3...21%, соответственно, в зависимости от значения x . Следует отметить, что исходные немодифицированные образцы состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ характеризуются более низким значением усадки — 13%. Максимальные значения усадки свойственны образцам с $x = 0.1$ и $x = 0.2$. Таким образом, положительным эффектом при частичном замещении катионов галлия на катионы кремния и магния является достижение более высоких значений плотности керамики, что существенно в свете ее практического применения.

Микроструктуру модифицированной керамики изучали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Сравнительный анализ поверхности немодифицированных и кремнийсодержащих образцов показал существенные различия в микроструктуре образцов. Так, образцы исходного состава демонстрируют неоднородную микроструктуру. На снимках поверхности отражены массивы крупных бесформенных зерен размерами 20–30 мкм и мелкозернистые области, состоящие из круглых зерен диаметром 5–6 мкм.

Кремнийсодержащие образцы с $x = 0.1$ и 0.2 характеризуются однородной микроструктурой с зернами кубической формы (рис. 3а, б). При этом следует отметить эффект подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания в процессе высокотемпературной обработки. Микроструктура такой керамики, имеющей наибольшую плотность, характеризуется плотной упаковкой зерен. Средний размер зерен составляет ~10 мкм в образцах с $x = 0.1$ и ~8 мкм в образцах с $x = 0.2$ (рис. 3а, б). Кроме того, следует отметить, что на поверхности образцов с $x = 0.4$ отчетливо выделяются длинные прямоугольные зерна в форме шпал размерами $(4-5) \times (40-50)$ мкм, катионный состав которых соответствует кремнийсодержащей фазе $\text{La}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, согласно результатам количественного микроанализа (МРСА) (рис. 3в). Указанная посторонняя фаза идентифицирована также методом РФА. Важно подчеркнуть, что катионный

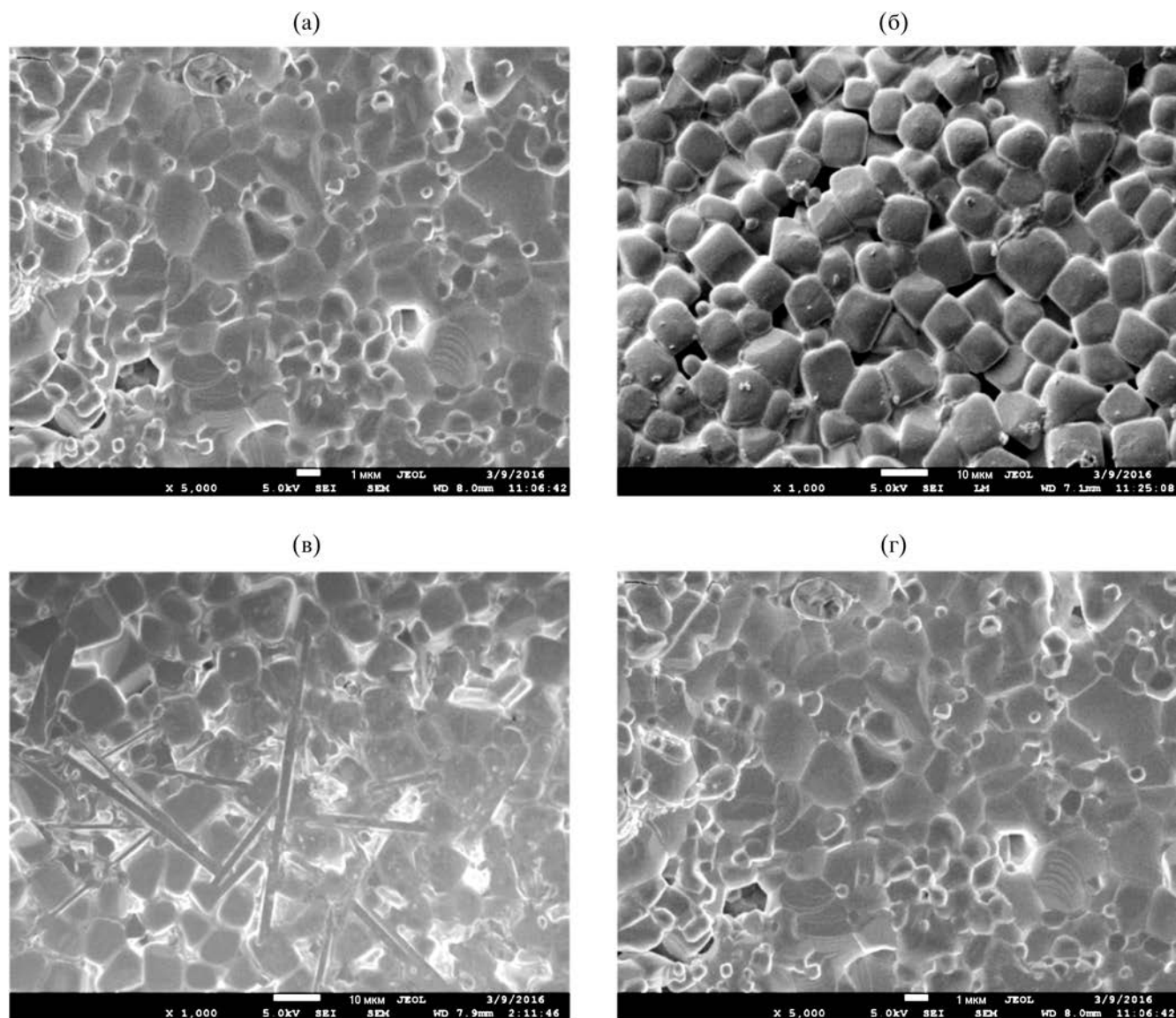


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов системы $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\{[\text{Ga}_{0.8-x}(\text{Si}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_x]\text{Mg}_{0.2}\}\text{O}_{3-d}$ с $x = 0.1$ (а), $x = 0.2$ (б), $x = 0.4$ (в), $x = 0.8$ (г), полученных при температуре 1773 К (2 ч).

состав зерен кубической формы, составляющих массив основной фазы со структурой перовскита, в пределах допустимой погрешности соответствует заложенному стехиометрическому составу. Полученные данные МРСА отдельных зерен подтверждают наличие катионов кремния в зернах основной перовскитной фазы.

Отсутствие микротрещин и пор в такой керамике свидетельствует о целесообразности частичного замещения катионов галлия на катионы кремния и магния с целью получения высококачественной высокоплотной ионопроводящей керамики.

Микроструктура керамики с $x = 0.8$ отражает ее многофазность. Зерна неоднородны по форме и размеру (рис. 3г). Наряду с крупными зернами многоугольной формы размерами 3–5 мкм

наблюдаются мелкие зерна округлой формы, диаметр которых варьируется от 0.3 до 1 мкм. Керамические образцы с $x = 0.8$, в отличие от образцов с $x = 0.1$ и $x = 0.2$, не содержат перовскитной фазы и характеризуются наличием микротрещин и низкой плотностью, что указывает на нецелесообразность полного замещения катионов галлия на катионы кремния и магния.

На рис. 4 и 5 представлены температурные зависимости полной электропроводности отдельных синтезированных керамических образцов. В области высоких температур кривые электропроводности, снятые на различных частотах, сливаются. В области низких температур электропроводность характеризуется слабой частотной дисперсией. Образцы характеризуются вы-

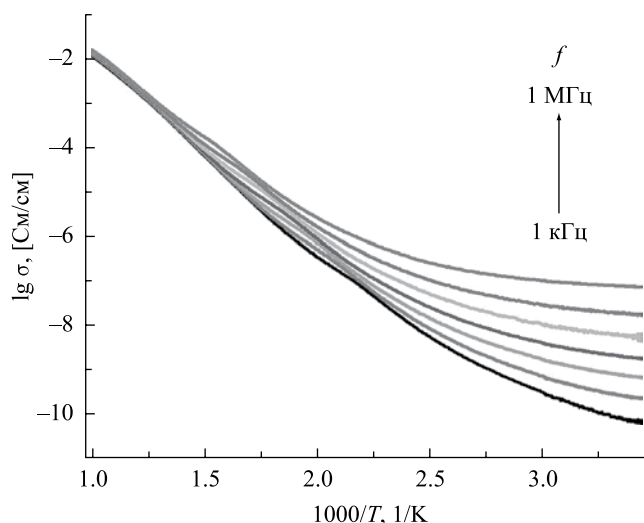


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности образца $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-d}$, полученного при температуре 1773 К (2 ч), измеренные на частотах $f = 1, 3, 10, 30, 100, 300$ кГц и 1 МГц.

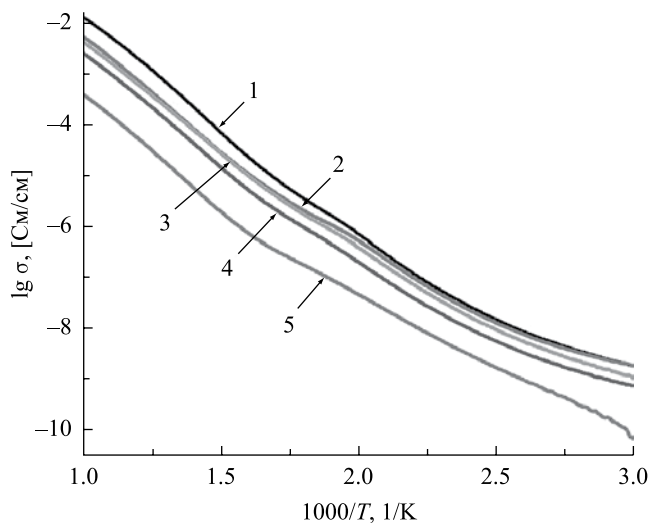


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности образцов системы $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\{[\text{Ga}_{0.8-x}(\text{Si}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_x]\text{Mg}_{0.2}\}\text{O}_{3-d}$ с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), полученных при температуре 1773 К (2 ч), измеренные на частоте $f = 10$ кГц.

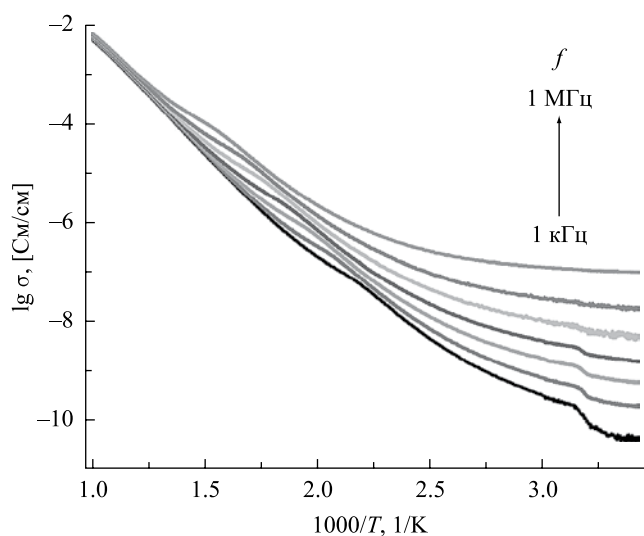


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности образца $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\{[\text{Ga}_{0.7}(\text{Si}_{0.05}\text{Mg}_{0.05})]\text{Mg}_{0.2}\}\text{O}_{3-d}$, полученного при температуре 1773 К (2 ч), измеренные на частотах $f = 1, 3, 10, 30, 100, 300$ кГц и 1 МГц.

сокими значениями электропроводности вблизи температуры 1000 К: $\lg\sigma(1000 \text{ К}) = -(3.4-1.9)$ [Cm/cm] при частоте измерения 10 кГц (рис. 6). При комнатной температуре $\lg\sigma(300 \text{ К}) = -(9.5-9.1)$ [Cm/cm] при частоте измерения 10 кГц (рис. 6). По мере увеличения x — роста содержания кремния и магния в образцах — значение электропроводности последовательно снижается менее, чем на порядок при изменении значения x от 0 до 0.4, и на полтора порядка — при изменении x от 0 до 0.6 (рис. 6).

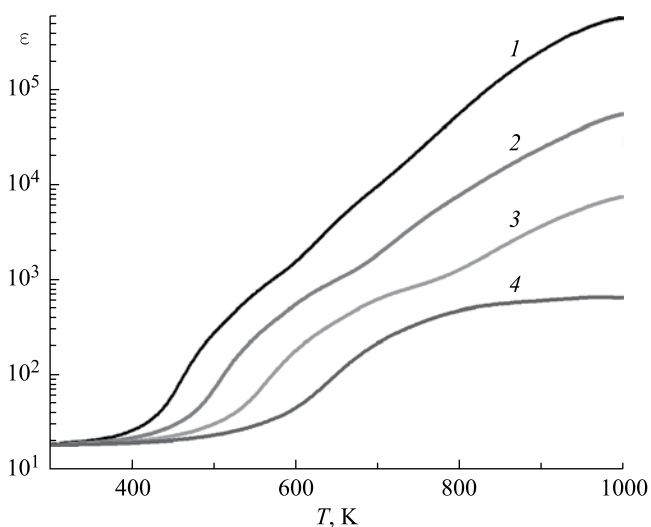


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ образца $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\{[\text{Ga}_{0.7}(\text{Si}_{0.05}\text{Mg}_{0.05})]\text{Mg}_{0.2}\}\text{O}_{3-d}$, полученного при температуре 1773 К (2 ч), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3) и 1 МГц (4).

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь прослеживается проявление релаксационных процессов, заключающееся в сдвиге максимумов в сторону более высоких температур при увеличении частоты измерения (рис. 7, 8). Природа эффектов диэлектрической релаксации связана с наличием вакансий в подрешетке кислорода и формированием в процессе ионного транспорта диполей, релаксирующих в переменном электрическом поле.

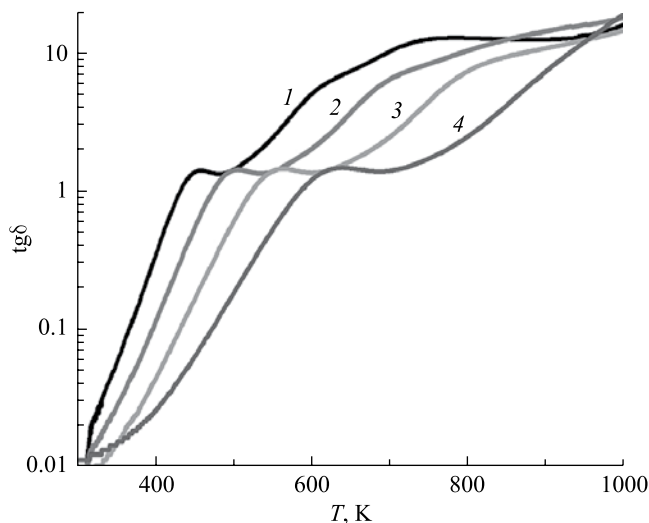


Рис. 8. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ образца $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\{[\text{Ga}_{0.7}(\text{Si}_{0.05}\text{Mg}_{0.05})]\text{Mg}_{0.2}\}\text{O}_{3-d}$, полученного при температуре 1773 К (2 ч), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 кГц (3) и 1 МГц (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено формирование однофазных твердых растворов в системе LSGSM при замещении до 10 ат. % катионов галлия катионами кремния и магния. Выявлено, что кремнийсодержащие образцы характеризуются высокой плотностью, оптимальной микроструктурой, плотной упаковкой зерен и высокими значениями электропроводности при высоких температурах, что указывает на возможность их использования в качестве перспективных материалов электролитов для твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-03-00581).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishihara T., Honda M., Shibayama T., Minami H., Nishiguchi H., Takita Y.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3177.
2. *Huang K., Tichy R.S., Goodenough J.B.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 2576.
3. *Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A.* // J. Australian Ceram. Soc. 2014. V. 50. P. 23.
4. *Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3801.
5. *Biswal R., Biswas K.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 509.
6. *Majewski P., Rozumek M., Tas C.A., Aldinger F.* // J. Electroceramics. 2002. V. 8. P. 65.
7. *Datta P., Majewski P., Aldinger F.* // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 102. P. 240.
8. *Kuguoglu R.S., Altincekic T.G., Ozdemir H., Oksuzomer M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 16733.
9. *Cong L., He T., Ji Y., Guan P., Huang Y., Su W.* // J. Alloys Comp. 2003. V. 348. P. 325.
10. *Lee D., Han J.-H., Chun Y., Song R.-H., Shin D.R.* // J. Power Sources. 2007. V. 166. P. 35.
11. *Иванов С.А., Калева Г.М., Александровский В.В., Политова Е.Д., Эрикссон С.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 241.
12. *Politova E.D., Aleksandrovskii V.V., Kaleva G.M., Mosenov A.V., Suvorkin S.V., Zaitsev S.V., Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1779.