

УДК 536.46:548.735

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ В МЕТОДЕ СВС ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИОННЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ

С.Н. Шкерин¹, О.И. Гырдасова², А.В. Никонов³, В.Н. Красильников²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

²Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

³Институт электрофизики УрО РАН

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

shkerin@mail.ru

Аннотация: Методом саморазвивающегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены высокодисперсные однофазные порошки составов: CeO_2 , допированный переходными элементами, твердые электролиты $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ и $La_{0,5}Sr_{0,5}Ga_{0,05}Fe_{0,95}O_{2,85}$. В качестве горючего вещества использованы многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин, а также их смеси в различных соотношениях.

Ключевые слова: твердые электролиты, проводимость, наноматериалы, саморазвивающийся высокотемпературный синтез.

В настоящее время повышенный интерес наблюдается к исследованиям твердофазных процессов с применением ионных твердых электролитов, работающих в широком температурном интервале. Так твердые оксидные электролиты (ТОЭ) на основе галлата лантана $LaGaO_3$ с перовскитоподобной структурой $La_{1-x}A_xGa_{1-y}B_yO_{3-(x+y)/2}$ ($A = Cd, Ca, Sr, Ba$, $B = Mg, Al, Fe$), имеющие ионный, а в случае использования алюминия или железа – смешанный типы проводимости, находят практическое приложение в качестве датчиков кислородной активности, а также твердых оксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Допирование $LaGaO_3$ иновалентными катионами в обеих подрешетках приводит к образованию устойчивых кислородных вакансий, не свойственных структуре чистого галлата лантана. Высокая ионная проводимость соединений данного класса позволяет понизить рабочую температуру ТОТЭ в среднем на 200°C. Максимальная проводимость ранее была установлена у $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,8}$ (~ 1 См/см при температуре 725°C) [2]. Соединения на основе CeO_2 является многофункциональным материалом с широким спектром практических приложений. Особенно значимым является применение соединений на основе диоксида церия в качестве фотокатализаторов процессов окисления токсичных органических примесей [3]. Существующие традиционные керамические методы синтеза однофазной кислородпроводящей керамики с использованием оксидов, карбонатов и

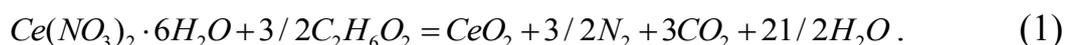
др. солей, предусматривают трудоемкие и энергоемкие стадии измельчения и высокотемпературного синтеза смеси исходных компонентов. При этом чаще всего имеет место неконтролируемый рост кристаллов и, как следствие, помимо химической еще и гранулометрическая неоднородность без того анизотропных зерен керамических материалов, приводящая к невоспроизводимости электрических и магнитных свойств. Лимитирующим фактором, влияющим на размер зерна керамики, является применение высоких температур при спекании. Понижение температуры синтеза возможно при использовании мелкодисперсных исходных порошков материала с размером частиц вплоть до наноразмерной области [4]. Доступной альтернативой твердофазному методу синтеза служит «химический метод» получения керамики, позволяющие повысить однородность продукта за счет смешения компонентов в растворе на молекулярном уровне и сохранения этого уровня на последних стадиях. Получаемые порошки имеют развитую удельную поверхность и, как следствие, активны в процессах твердофазного взаимодействия. Среди наиболее эффективных способов получения высокодисперсных оксидных материалов, описанных в литературе, стоит выделить методы синтеза, основанные на приемах так называемого пиролиза полимерно-солевых композитов (*flash combustion*) с использованием в качестве прекурсоров цитратов заданных элементов, и саморазвивающегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе нитраты металлов – горючее вещество [5]. В качестве горючих веществ обычно применяют твердые органические соединения, например, глицин и мочевины [6]. Интересным вариантом этого способа является использование в качестве горючего вещества этиленгликоля, согласно которому были синтезированы оксиды CeO_2 [7], La_2O_3 , Ga_2O_3 , MgO в нанодисперсном состоянии, а также твердый электролит состава $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ [8, 9]. Этиленгликоль при этом выполняет функцию горючего вещества и растворителя для нитратов металлов. Таким образом, актуальной исследовательской задачей на сегодняшний день остается дальнейший поиск и совершенствование методик, позволяющих синтезировать новый класс ТОЭ в виде наноразмерных порошков, потребность в которых обусловлена необходимостью изготовления газоплотных керамических изделий и тонких пленок [10, 11].

В настоящей работе с целью получения нанодисперсного CeO_2 , допированного переходными и редкоземельными элементами, а также высокоплотной однофазной керамики составов $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ и $La_{0,5}Sr_{0,5}Ga_{0,05}Fe_{0,95}O_{2,85}$ использован модифицированный метод СВС, основанный на реакциях взаимодействия нитратов соответствующих

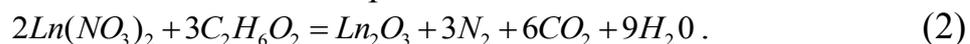
металлов с этиленгликолем и глицерином.

В основе способа получения всех нанопорошков лежит термообработка компактной смеси нитратов металлов и этиленгликоля или глицерина. Подробно методика синтеза $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ изложена в [8, 9]. Участвующие в реакции многоатомные спирты растворяют нитраты при слабом нагревании ($30-50^{\circ}C$) с образованием бесцветного геля. При температуре выше $80^{\circ}C$ начинается экзотермический окислительно-восстановительный процесс взаимодействия образующих гель компонентов, сопровождающийся выделением паров воды и бесцветных газов. Объем образца многократно увеличивается с образованием после окончания реакции рассыпчатой губчатой массы. Продукт реакции перетирали и отжигали в алундовом тигле при $900^{\circ}C$. После перешихтовки образец брикетировали и повышали температуру до $1100^{\circ}C$. Время отжига на каждом этапе составляло 6 часов. Фазовый состав полученных образцов контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku DMAX-2200/PC в CuK_{α} – излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете. Для идентификации возможных примесных фаз использовали «Базу порошковых стандартов – ICDD PDF2 (ICDD, USA, Release 2005). Размер и форму частиц материала определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM5900LV. Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной сорбции паров азота в варианте метода БЭТ на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Удельную массу спеченных образцов оценивали методом гидростатического взвешивания.

В общем виде процесс получения нанопорошков на примере синтеза CeO_2 может быть представлен следующей реакцией:



Для получения допированного диоксида церия были использованы смеси нитратов церия и других редкоземельных d – элементов, например Cr, Mn, Fe, Cu, Zn , а также Al, Ga, In, Bi, Mg . При синтезе наноразмерных твердых растворов замещения состава $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ и $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ лучший результат дает использование в качестве горючего вещества смесей глицерина и этиленгликоля, легко образующим гели с нитратами и реагирующим с ними согласно общей реакции:



С использованием разработанной методики были синтезированы наноразмерные порошки CeO_2 , $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ и $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ с удельной поверхностью ~ 40 м²/г.

Для получения соединений составов $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ и $La_{0,5}Sr_{0,5}Ga_{0,05}Fe_{0,95}O_{2,85}$ использованы варианты с этиленгликолем, глицерином и их смесей. Оптимальные условия синтеза соответствуют взаимодействию стехиометричной смеси нитратов лантана, галлия и магния с этиленгликолем. Нитрат стронция в этих условиях с этиленгликолем не реагирует, однако вследствие экзотермичности реакций (2), нагревание $Sr(NO_3)_2$ в контакте с другими нитратами инициирует его разложение. По данным РФА продуктом СВС взаимодействия нитрата церия и глицерина является CeO_2 с низкой степенью окристаллизованности, на что указывают широкие дифракционные линии (рис. 1а). При повышении температуры до $900^\circ C$ кристалличность образцов увеличивается.

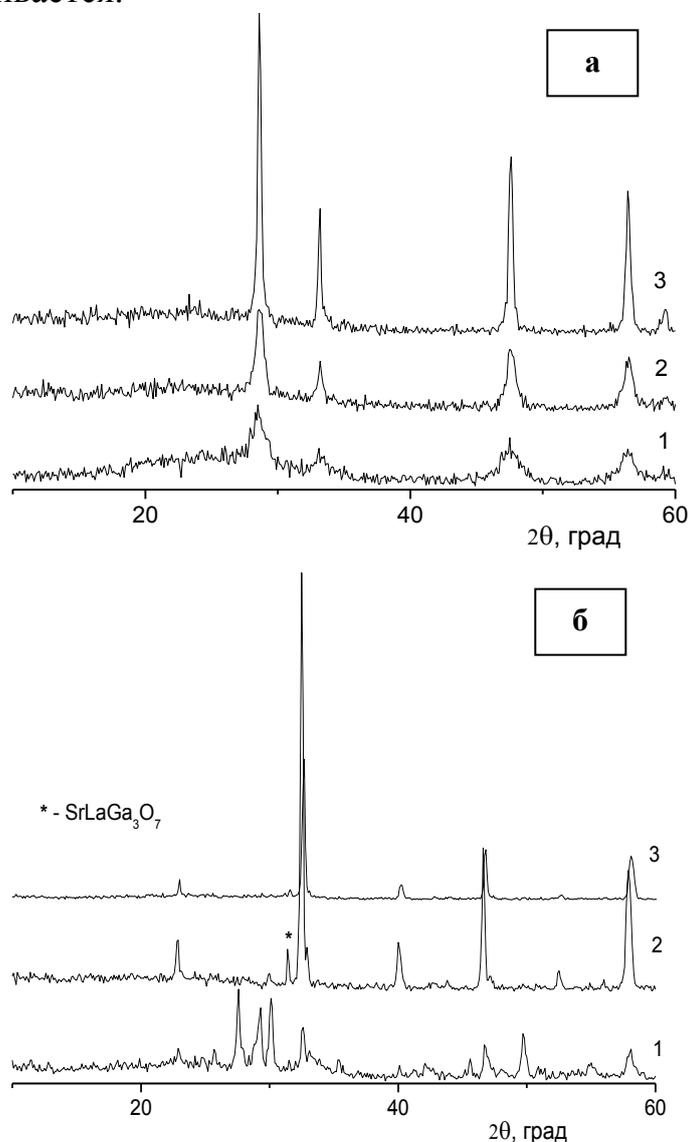


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов СВС реакции (1) и продуктов отжига: а – CeO_2 , (2) – $700^\circ C$, (3) – $900^\circ C$; б – $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, (2) – $900^\circ C$, (3) – $1200^\circ C$

На рис. 1б представлены рентгенограммы непосредственно продукта СВС реакции для образца, соответствующего составу $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, а также продуктов термолиза брикетированного образца при температурах $900^{\circ}C$ и $1200^{\circ}C$ в течение 8 часов. Рентгенограмма образца, отожженного при $900^{\circ}C$, включает линии примесных фаз, основная из которых $SrLaGa_3O_7$. Вследствие повышения температуры интенсивность чужеродных линий значительно понижается. Отжиг образца при $1200^{\circ}C$ после его дополнительного перетира и таблетирования приводит к полному исчезновению линий примесных фаз, и образованию однофазного твердого электролита $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$.

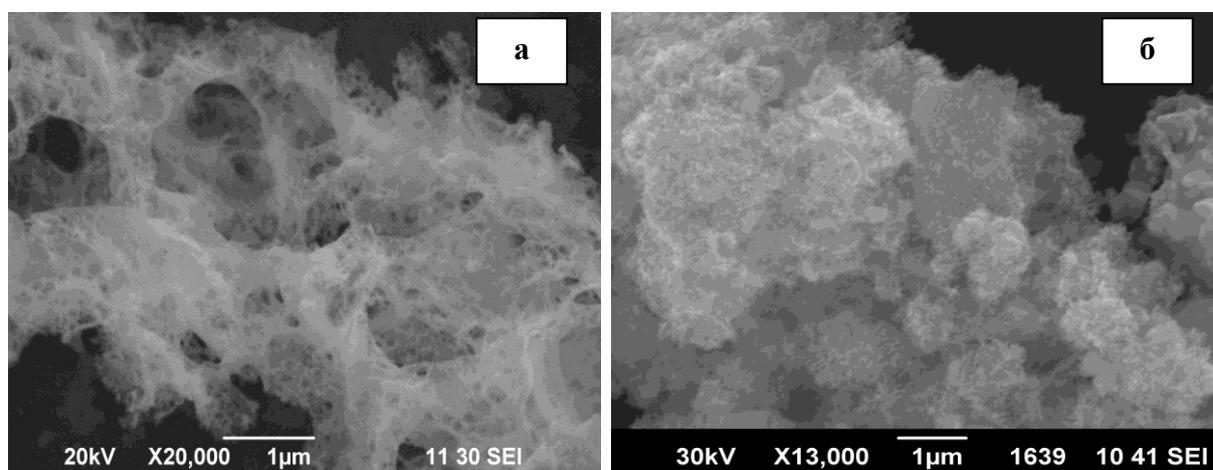


Рис. 2. РЭМ изображение продуктов СВС реакции: а – CeO_2 , б – $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) продукты реакции (1) и (2) имеют высокопористое губчатое строение и представляют собой агломерат из наночастиц (см. рис. 2), удельная поверхность $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ составляет $96,8 \text{ м}^2/\text{г}$, CeO_2 – $98,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

РЭМ снимок на рис. 3а демонстрирует поверхность таблетки образца $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, приготовленной отжигом продукта СВС реакции с использованием этиленгликоля при $1250^{\circ}C$ в течение 8 часов. На поверхности таблетки не наблюдается трещин и пор, экспериментальное значение плотности полученной керамики составляет 96% от теоретической величины ($6,68 \text{ г}/\text{см}^3$), рассчитанной из рентгеновских данных. Таблетка, полученная СВС процессом с глицерином и отожженная при той же температуре имеет менее плотную поверхность, на снимке (см. рис. 3б) видно наличие пор до $0,5 \text{ мкм}$.

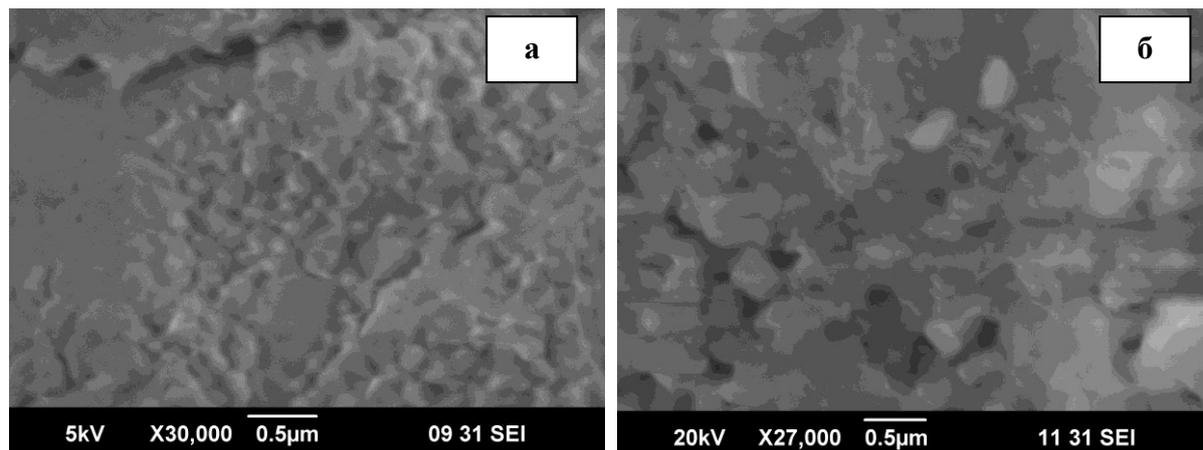


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности таблеток $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, полученных с использованием: а – этиленгликоля; б – глицерина

На образцах твердых электролитов $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, синтезированных твердофазным способом и методом СВС с этиленгликолем, исследована проводимость керамики, изготовленной методом магнитно-импульсного прессования, и ее изменение с течением времени. Отмечено, что проводимость СВС-керамики имеет более высокие значения по сравнению с твердофазными образцами. При изотермической выдержке образца ($700^{\circ}C$ в течение 1 года) наблюдается увеличение сопротивления образца из СВС порошка $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ на 18%. Процесс старения связан нами с изменением сопротивления границ зерен, в то время как проводимость объема зерна остается неизменной [12].

Проведенное исследование показало, что использование многоатомных спиртов в качестве горючего вещества (восстановителя) в методе саморазвивающегося высокотемпературного синтеза позволяет получить активные к спеканию высокодисперсные порошки разнообразного состава с размером зерна порядка 100 нм при температурах минимум на $200^{\circ}C$ ниже, чем в известных ранее методиках. Порошки могут служить для приготовления высокоплотных образцов керамики, а так же в виде пленочных покрытий на инертных подложках.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ (проект № 10-08-00127-а).

Библиографический список:

1. **Feng, M.** A superior oxide-ion electrolyte / M. Feng, J.B. Goodenough // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1994. – V. 31. – № 8-9. – P. 663-672.
2. **Ishihara, T.** Oxide ion conductivity in doped Ga based perovskite type oxide / T. Ishihara, H. Matsuda, M. A. Bustam, Y. Takita // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86-88. – Part 1. – P. 197-201.

3. **Khan, S.B.** Exploration of CeO_2 nanoparticles as a chemi-sensor and photo-catalyst for environmental applications / S.B. Khan, M. Faisal, M.M. Rahman, A. Jamal // *Science of the Total Environment*. – 2011. – V. 409. – № 15. – P. 2987-2992.
4. **Djurado, E.** Second phases in doped lanthanum gallate perovskites / E. Djurado, M. Labeau // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1998. – V. 18. – № 10. – P. 1397-1404.
5. **Mangalaraja, R.V.** Direct current resistivity studies of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ prepared through flash combustion and citrate-gel decomposition techniques / R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F.D. Gnanam // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57. – № 18. – P. 2662-2665.
6. **Krsmanović, R.** Structural characterization and luminescence properties of nanostructured lanthanide-doped Sc_2O_3 prepared by propellant synthesis / R. Krsmanović, O.I. Lebedev, A. Speghini, M. Bettinelli, S. Polizzi and G. Van Tendeloo // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – № 11. – P. 2805-2812.
7. **Chen, W.** Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO_2 -based powders via ethylene glycol-nitrate process / W. Chen, F. Li, J. Yu // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – № 1. – P. 57-62.
8. **Пат. 2387052 Российская Федерация, МПК Н01М8/00.** Способ получения кислородопроводящей керамики на основе галлата лантана / А.А. Корнева, В.Н. Красильников, С.Н. Шкерин, О.И. Гырдадова, А. С. Липилин, А.В. Никонов, А.А. Ремпель; заявитель и патентообладатель Институт электрофизики Уральского отделения РАН. – № 2009100723/09; опубл. 20.04.2010.
9. **Красильников, В.Н.** Получение однофазного твердого электролита $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}$ методом самораспространяющегося синтеза / В.Н. Красильников, С.Н. Шкерин, О.И. Гырдадова, А.А. Корнева, А.В. Никонов, А.С. Липилин // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56. – № 7. – С. 1059-1063.
10. **Mathews, T.** Fabrication of $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}$ thin films by pulsed laser ablation / T. Mathews, P. Manoravi, M. P. Antony, J. R. Sellar, B. C. Muddle // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – № 1-4. – P. 397-402.
11. **Pelosato, R.** Preparation and characterisation of supported $La_{0,83}Sr_{0,17}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,83}$ thick films for application in IT-SOFCs / R. Pelosato, I. Natali Sora, V. Ferrari, G. Dotelli, C. M. Mari // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – № 1-4. – P. 87-92.
12. **Шкерин, С. Н.** Изменение электропроводности твердого электролита $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ при длительных выдержках / С.Н. Шкерин, Д.И. Бронин, Н.А. Калашникова, С.М. Бересенев // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40. – № 4. – С. 504-508.