

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 185–190

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 185–190

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-185-190>, EDN: LOMYWF

Научная статья

УДК 54.057

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ МАТЕРИАЛОВ ДОПИРОВАННОГО ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА

А. Ю. Строева<sup>1</sup>, В. А. Воротников<sup>1,2</sup>, О. С. Бервицкая<sup>1</sup>, В. А. Ичетовкина<sup>1</sup>, З. Н. Ичетовкин<sup>1,2</sup>,  
А. М. Дувакин<sup>1</sup>, Б. А. Ананченко<sup>1</sup>, А. В. Кузьмин<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

**Строева Анна Юрьевна**, ведущий научный сотрудник, [stroevaanna@yandex.ru](mailto:stroevaanna@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

**Воротников Владимир Андреевич**, <sup>1,2</sup>младший научный сотрудник, [vorotnikov130@mail.ru](mailto:vorotnikov130@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

**Бервицкая Ольга Сергеевна**, старший преподаватель, [bervickaja@rambler.ru](mailto:bervickaja@rambler.ru), <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Ичетовкина Виктория Андреевна**, магистрант, инженер-лаборант, [victoria.ichetovkina@gmail.com](mailto:victoria.ichetovkina@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Ичетовкин Захар Николаевич**, <sup>1</sup>инженер-лаборант, <sup>2</sup>аспирант, [zakhar1030@mail.ru](mailto:zakhar1030@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

**Дувакин Анатолий Михайлович**, магистрант, инженер-лаборант, [tolik.duvakin@mail.ru](mailto:tolik.duvakin@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

**Ананченко Борис Александрович**, руководитель НОЦ «Нанотехнологии», [ba\\_ananchenko@vyatsu.ru](mailto:ba_ananchenko@vyatsu.ru), <https://orcid.org/0000-0002-7975-7828>

**Кузьмин Антон Валериевич**, кандидат химических наук, доцент, <sup>1</sup>заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, <sup>2</sup>старший научный сотрудник, [a.v.kuzmin@yandex.ru](mailto:a.v.kuzmin@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Аннотация.** Для получения электролитных материалов со структурой пироклора требуются высокие температуры синтеза и активные к спеканию порошки, размер частиц которых чем меньше, тем выше плотность получаемых образцов. Синтез высокодисперсных оксидных порошков допированного цирконата лантана осуществлен серией методов с целью установления влияния условий эксперимента на микроструктуру получаемых порошков и керамики.

**Ключевые слова:** пироклоры, цирконат лантана, метод сжигания, ультразвуковое соосаждение, электролиты, микроструктура

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01121.

**Для цитирования:** Строева А. Ю., Воротников В. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Дувакин А. М., Ананченко Б. А., Кузьмин А. В. Влияние методики синтеза на микроструктуру материалов допированного цирконата лантана // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 185–190. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-185-190>, EDN: LOMYWF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### The effect of synthesis technique on the microstructure of doped lanthanum zirconate materials

A. Yu. Stroeveva<sup>1</sup>, V. A. Vorotnikov<sup>1,2</sup>, O. S. Bervitskaya<sup>1</sup>, V. A. Ichetovkina<sup>1</sup>, Z. N. Ichetovkin<sup>1,2</sup>,  
A. M. Duvakin<sup>1</sup>, B. A. Ananchenko<sup>1</sup>, A. V. Kuzmin<sup>1,2</sup>✉

<sup>1</sup>Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences  
18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Anna Y. Stroevea**, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

**Vladimir A. Vorotnikov**, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

**Olga S. Bervitskaya**, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

**Victoria A. Ichetovkina**, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

**Zakhar N. Ichetovkin**, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

**Anatoly M. Duvakin**, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

**Boris A. Ananchenko**, ba\_ananchenko@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7975-7828>

**Anton V. Kuzmin**, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

**Abstract.** High synthesis temperatures and sintering-active powders are required to obtain electrolyte materials with a pyrochlore structure. The smaller the particle size, the higher the density of the resulting samples is. The synthesis of highly dispersed oxide powders of doped lanthanum zirconate was carried out using a series of methods to determine the influence of experimental conditions on the microstructure of the resulting powders and ceramics.

**Keywords:** pyrochlores, lanthanum zirconate, combustion method, ultrasonic co-deposition, electrolytes, microstructure

**Acknowledgments.** The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-23-01121.

**For citation:** Stroevea A. Yu., Vorotnikov V. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Duvakin A. M., Ananchenko B. A., Kuzmin A. V. The effect of synthesis technique on the microstructure of doped lanthanum zirconate materials. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 185–190 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-185-190>, EDN: LOMYWF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln – р. з. э.) со структурой пирохлора отличаются рядом привлекательных свойств, основные из которых – это высокие ионная проводимость и химическая устойчивость, что позволяет рассматривать их в качестве электролитов для различных электрохимических устройств [1, 2]. Пирохлорам свойственно структурное разупорядочение на границах зерен, где экспериментально подтверждена сегрегация допанта, например  $\text{Ca}^{2+}$  [3]. Создание мелкозернистой керамики может способствовать увеличению доли зернограничного переноса ионов и модификации общей проводимости допированных пирохлоров. Поэтому популярно получение нанокристаллической и субмикронной керамики на основе цирконатов р. з. э., в частности  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [4, 5].

На сегодняшний день наиболее распространены химические и механохимические методы получения высокодисперсных порошков. Среди химических методов син-

теза наиболее популярны методы сжигания и осаждения благодаря хорошей масштабируемости и воспроизводимости [6, 7]. В [8] описываются ультразвуковые воздействия при синтезе оксидных порошков для диспергирования или подачи раствора при осаждении. Предпочтительно получать порошки не только хорошей дисперсии, но и с узким распределением по размерам, что способствует получению высокоплотных образцов, снижает необходимые температуры получения керамики, предотвращает аномальный рост зерен на стадии высокотемпературного спекания [9].

Цель данной работы – установление влияния метода синтеза на микроструктуру получаемых порошков и керамики  $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  (LCZ).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза LCZ методами, описанными в данной статье, использовали следующие прекурсоры: оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  и циркония (IV) ок-

синитрат дигидрат  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , все реактивы квалификации «х. ч.». Оксид лантана и карбонат кальция переводили в раствор нитратов при взаимодействии с азотной кислотой. К полученной смеси добавляли расчетное количество водного раствора  $ZrO(NO_3)_2$  точной концентрации.

В случае метода ультразвукового распыления применяли аппарат «Туман-Н» УЗР-0.1/44-ОСВ (ООО «Центр Ультразвуковых Технологий», Россия). Ультразвуковое диспергирование осуществляли аппаратом «Волна-М» УЗТА-1/22-ОМ (ООО «Центр Ультразвуковых Технологий», Россия). Помол порошков осуществляли в планетарной шаровой мельнице РМ 100 (Retsch GmbH, Германия). Гидротермальный синтез проводили в автоклаве при температуре 200°C, выдержка 12 ч с использованием тех же прекурсоров, без этапа взаимодействия с азотной кислотой. Рентгенофазовый анализ порошков измельченной керамики проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в  $CuK\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\theta$  от 20° до 80° со скоростью сканирования 1°/мин и шаг сканирования 0.02°. Исследования микроструктуры осуществляли с использованием микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония). Фактическую плотность образцов определяли относительно рентгенографической согласно ГОСТу 2409-2014.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для получения электролитных материалов со структурой пироклора требуются высокие температуры синтеза и активные к спеканию порошки, размер частиц которых чем меньше, тем выше плотность керамики. Для синтеза высокодисперсных порошкообразных оксидных материалов, способствующих получению высокоплотной мелкозернистой керамики цирконата лантана, была применена экспериментальная серия методов. Общее во всех методах – это растворная стадия процесса, способствующая гомогенизации смеси катионов, для осуществления которой готовили оксидообразующий раствор (приготовление

описано выше). Далее применяли различные методы синтеза. При осуществлении гидротермального метода варьировали такие параметры прохождения реакции, как температура, длительность процесса и рН. В условиях лабораторного эксперимента данный способ имел наименьший выход продукта. В случае метода сжигания экспериментировали с видом «топлива» (глицин, глицерин, лимонная кислота, их смеси) и его количеством. Наиболее эффективным методом получения высокодисперсных порошков выбран метод «медленного» сжигания (около 12 ч при температуре 130°C) с добавлением трехкратного количества лимонной кислоты по отношению к массе получаемого оксида. Анализ всех экспериментов по получению плотных образцов керамики цирконата лантана привел к созданию «комбинированных» методов синтеза. Например, после осуществления реакции сжигания порошки ставили на декарбонизационный отжиг, после чего их подвергали либо ультразвуковому диспергированию, либо размолу в планетарной шаровой мельнице – такая комбинация методов позволяла получать хорошие результаты по плотности получаемой керамики. Метод ультразвукового диспергирования осуществляли в разных режимах (мощность, время, состав дисперсионной среды). Показано, что наилучшую развитую поверхность демонстрируют порошки при обработке небольшими порциями, например, 5 г в 100 мл среды, дисперсионная среда – бутанол. Отработаны методы применения высокоэнергетического размолу при варьировании его длительности, соотношения количества помольных шаров к обрабатываемому порошку, размера помольных шаров. Исследовано, что наибольшее влияние на плотность получаемой керамики LCZ дает применение помолу в течение 3 ч при использовании помольных шаров диаметром 3 мм в соотношении 10:1 к массе порошка, с частотой вращения 300 об./мин, в среде изопропилового спирта. Разработана методика ультразвукового распыления с применением различных растворов осадителей

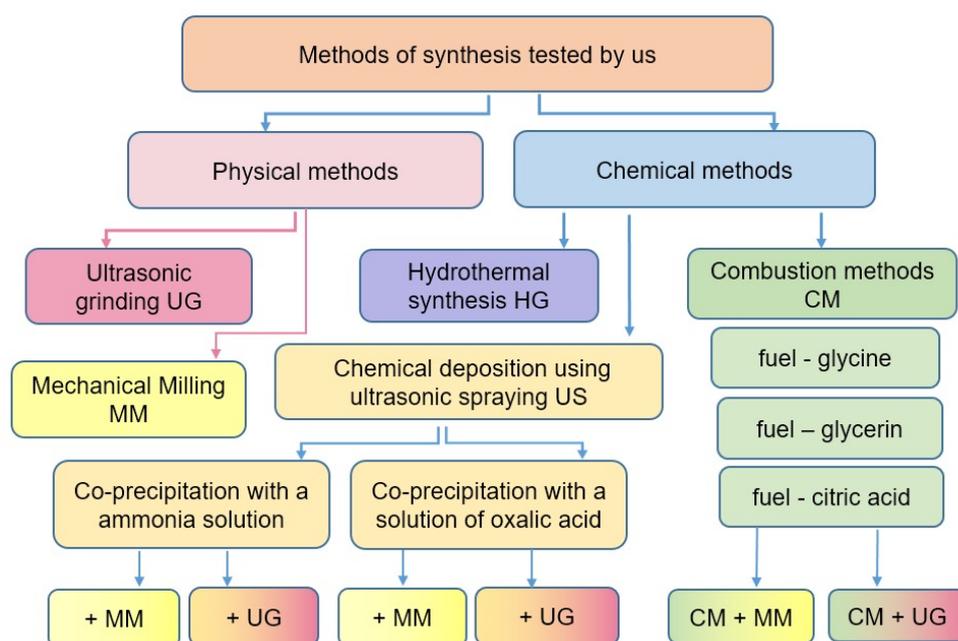


Рис. 1. Схема примененных методов синтеза и их комбинирования (цвет онлайн)  
 Fig. 1. The scheme of the applied synthesis methods and their combination (color online)

и режимов пыления (концентрация раствора, скорость). Были определены эффективные режимы, обеспечивающие наибольшую дисперсность частиц, – применение раствора 3–5 мас.% в пересчете на оксиды, скорость распыления не более 50 мл в минуту, осадитель – 8-9%-ный раствор щавелевой кислоты. Полученные таким образом порошки также подвергали ультразвуковому диспергированию, либо размолу в планетарной мельнице в эффективных режимах доизмельчения частиц. Метод ультразвукового распыления при осаждении в комбинации с применением помола оказался наиболее перспективным для дальнейшего изучения и позволил получить высокодисперсные порошки и керамику высокой плотности (98% относительно теоретической). Перечисленные методы синтеза и реализованные комбинации методов отображены схематично на рис. 1.

Структура порошкообразных материалов, полученных комбинированными методами, соответствовала однофазным материалам уже при температуре отжига 800°C. При применении гидротермального метода синтеза формирование фазы пирохлора, да-

же после отжига при температуре 1200°C, полностью не завершалось, на рентгенограммах присутствовали пики, соответствующие исходным веществам. Твердофазный способ синтеза, осуществленный нами для сравнения процесса фазообразования, демонстрировал, что реакция формирования однофазных пирохлоров не проходит полностью даже при температуре 1500°C (рис. 2).

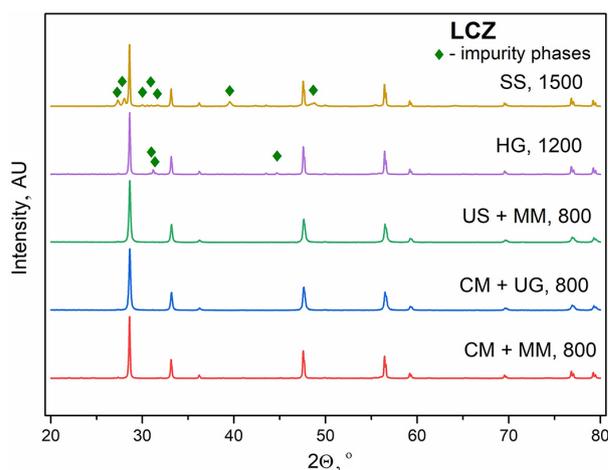


Рис. 2. РФА порошков LCZ, полученных разными методами (цвет онлайн)  
 Fig. 2. XRF of LCZ powders obtained by different methods (color online)

Результаты измерений методом лазерной дифракции получаемых порошков при применении различных методов синтеза и отжига при 800°C показали, что комбинированными методами достигаются удельные площади поверхности порошков до 100000 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>, что соответствует наноразмерным материалам.

На рис. 3 приведены РЭМ изображения порошков, полученных комбинированным методом ультразвукового осаждения и высокоэнергетического помола, спеченные при различных температурах. Спекание при 850°C в течение 24 ч позволяет получить однофазные материалы со средним размером зерен менее 100 нм. Спекание при 1100°C

в течение 24 ч приводит к заметному росту зерен до 200–300 нм, а при 1300°C в течение 5 ч – к дальнейшему росту зерен до 400–500 нм.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, исследованы процессы получения наноразмерных порошков при варьировании методик синтеза керамики LCZ. Для достижения максимальной усадки и получения нанокристаллической керамики при пониженных температурах использовалось комбинирование следующих методов: «медленное» цитрат-нитратное сжигание и, после предварительного прокалывания, дополнительное ультразвуковое диспергирование

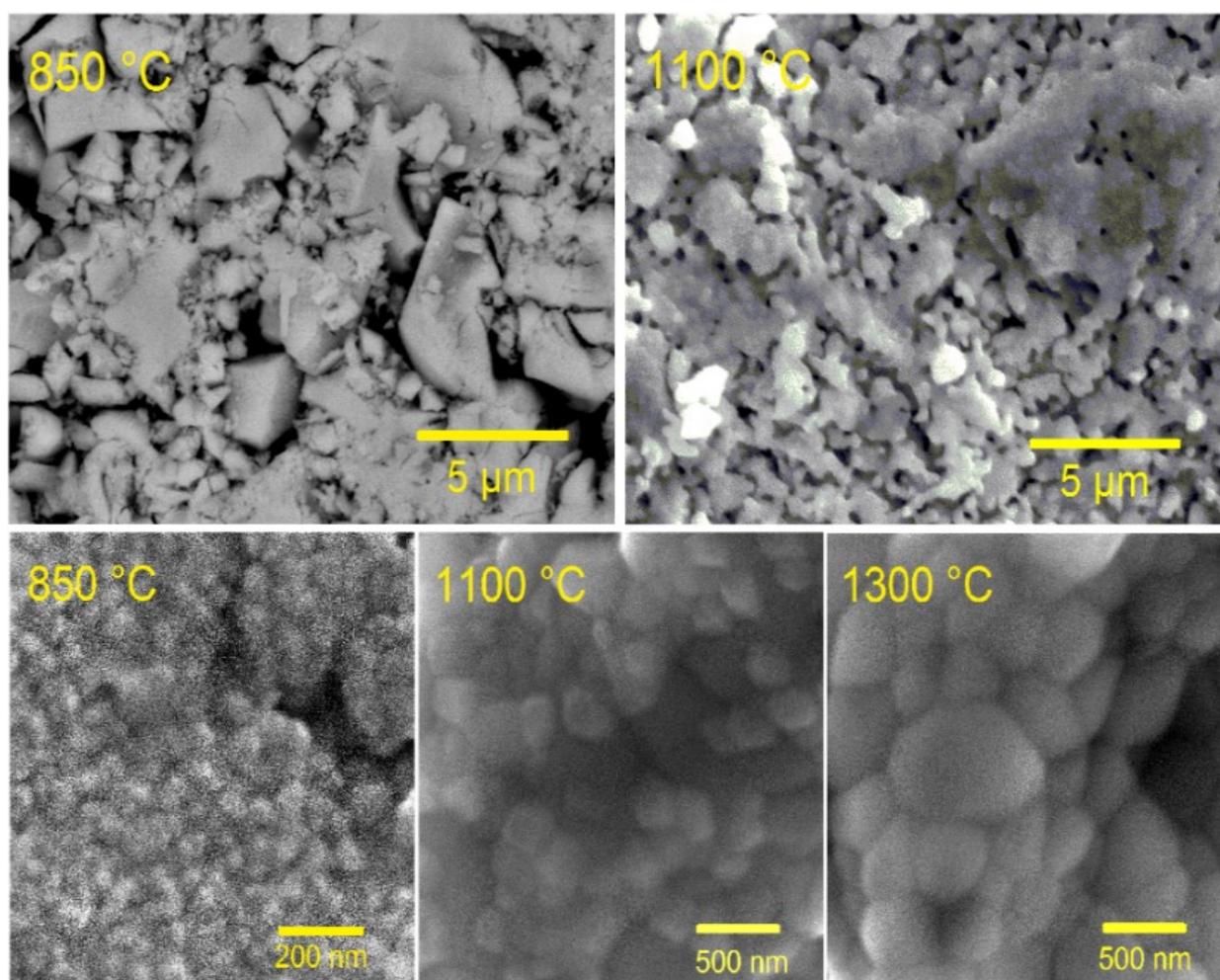


Рис. 3. РЭМ изображения керамики после спекания при 850, 1100 и 1300°C

Fig. 3. SEM images of ceramics after sintering at 850, 1100 and 1300°C

или длительный помол порошка малыми порциями, либо и то и другое. Предложенная в данной работе технология получения цир-

конатов лантана может использоваться при производстве порошков с заданной микроструктурой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Huo D., Baldinozzi G., Simeone D., Khodja H., Surblé S. Grain size-dependent electrical properties of  $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$  as potential Proton Ceramic Fuel Cell electrolyte. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 298, pp. 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.019>
2. Anantharaman A. P., Dasari H. P. Potential of pyrochlore structure materials in solid oxide fuel cell applications. *Ceramics Int.*, 2021, vol. 47, iss. 4, pp. 4367–4388. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.012>
3. Vorotnikov V. A., Belyakov S. A., Ivanov A. V., Novikova Y. V., Stroeve A. Y., Grebenev V. V., Khmelenin D. N., Emelyanova O. V., Plekhanov M. S., Kuzmin A. V. Equilibrium of intrinsic and impurity point defects in Ca-doped  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2024, vol. 15, pp. 65–79. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2024-15-1-65-79>
4. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 813, article no. 152221. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152221>
5. Omata T., Ikeda K., Tokashiki R., Otsuka-Yao-Matsuo S. Proton solubility for  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  with a pyrochlore structure doped with a series of alkaline-earth ions. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 167, pp. 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.015>
6. Kuzmin A. V., Stroeve A. Y., Gorelov V. P., Novikova Y. V., Lesnichyova A. S., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V. Synthesis and characterization of dense proton-conducting  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$  ceramics. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, iss. 2, pp. 1130–1138. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.041>
7. Hachem K., Ansari M. J., Saleh R. O., Kzar H. H., Al-Gazally M. E., Altimari U. S., Hussein S. A., Mohammed H. T., Hammid A. T., Kianfar E. Methods of Chemical Synthesis in the Synthesis of Nanomaterial and Nanoparticles by the Chemical Deposition Method: A Review. *Bionanoscience*, 2022, vol. 12, pp. 1032–1057. <https://doi.org/10.1007/s12668-022-00996-w>
8. Suslick K., Price G. Application of Ultrasound to Materials Chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, vol. 29, pp. 295–326. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.295>
9. Nandiyanto A. B. D., Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Adv. Powder Technol.*, 2011, vol. 22, iss. 1, pp. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2010.09.011>

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 18.11.2024; принята к публикации 18.11.2024  
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 18.11.2024; accepted for publication 18.11.2024