ФИЗИКА

УДК 538.911

DOI: 10.21779/2542-0321-2025-40-4-7–17

С. Х. Гаджимагомедов**, *М. Х. Рабаданов, А. Э. Рабаданова, Д. К. Палчаев, Ж. Х. Мурлиева, П. М. Сайпулаев, Ш. П. Фараджев, Р. М. Эмиров, Л. Р. Османова, М. Э. Исхаков

Наноструктурированная керамика на основе цирконата бария: структурные трансформации и свойства

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; *darkusch@mail.ru*

Аннотация. Показана возможность изготовления наноструктурированных керамик на основе цирконата бария ($BaZrO_3$) из нанопорошков с заданными структурными характеристиками. Предварительная термообработка этих нанопорошков, синтезированных золь-гель методом, проведена в течение 30 мин. при температурах 500–900 °С. Установлено формирование в порошках стехиометрической фазы $BaZrO_3$ (Pm-3m, до 90 %) с размером кристаллитов до ~ 22.5 нм. При спекании порошков при 950 °С, доля $BaZrO_3$ в керамике превышает 90 %, а размер кристаллитов не больше 47 нм. Исследования электрических свойств показали частотную зависимость проводимости, характерную для $BaZrO_3$, с насыщением при высоких частотах. Полученные результаты позволяют рассматривать эти материалы для использования в устройствах с заданными характеристиками, в частности в качестве компонентов топливных элементов.

Ключевые слова: нанопорошки, цирконат бария, термообработка, структура, проводимость.

Введение

Исследование новых источников энергии и оптимизация процессов ее преобразования являются фундаментальными задачами современной науки и техники. Рост глобального энергопотребления, пропорциональный росту народонаселения, в совокупности с исчерпанием мировых запасов ископаемого топлива создают реальную угрозу возникновения энергетического кризиса и ухудшения экологической обстановки, что связано с использованием традиционных технологий. Поэтому необходима разработка инновационных подходов к преобразованию энергии, основанных на природоподобных принципах. Наиболее перспективными становятся системы, основанные на преобразовании энергии химических реакций в электрическую [1–4]. К классу таких систем относятся топливные элементы, производящие в виде побочных продуктов воду и газы [2]. Элементы, основанные преимущественно на водородном топливе, демонстрируют высокие показатели эффективности, экологической чистоты и мобильности.

В керамических топливных элементах первого поколения в качестве электролита преимущественно используется диоксид циркония, стабилизированный иттрием. В то же время широкому внедрению данных систем препятствуют такие факторы, как высокая рабочая температура и ограниченная совместимость материалов, что в совокупности снижает их общую производительность [5]. Элементы второго поколения, где в качестве электролита часто применяется легированный самарием диоксид церия, характеризуются более низким температурным режимом работы (порядка 600–700 °С) [6]. Несмотря на это, ионная проводимость таких систем при этих температурах недо-

статочна для достижения значений плотности мощности (≥ 2 Вт/см²), необходимых для коммерциализации технологии [7]. Элементы третьего поколения представляют собой устройства на основе электролитов, модифицированных редкоземельными элементами (Eu, La, Ru, Pr или Ir), с многослойной архитектурой [8]. Несмотря на перспективный рабочий температурный диапазон (450–600 °C), основными проблемами данных систем остаются низкая эксплуатационная стабильность и недостаточный уровень выходных характеристик [9].

Для создания протонопроводящих электролитов наиболее изученными и перспективными являются соединения на основе цирконата бария. Интерес к данному классу материалов обусловлен комплексом характеристик, включающем: высокую химическую стабильность в средах, содержащих CO; повышенную механическую прочность; низкий коэффициент теплового расширения, а также относительно высокую протонную проводимость в диапазоне температур от ~ 400 до ~ 700 °C.

На практике широкое применение этих материалов в топливных элементах ограничивается их тугоплавкостью, чем обусловлены трудности достижения уплотнения, низкая скорость роста зерен и значительное сопротивление границ зерен. Формирование плотной керамики требует применения высоких температур спекания (порядка 1700 °C), что в свою очередь может привести к нарушению однородности по химическому составу. В связи с этим приобретают актуальность работы по снижению температуры и длительности спекания керамик, в частности, путем использования метода искрового плазменного спекания, а также введению легирующих добавок и осуществлению ионного замещения в кристаллической решетке $BaZrO_3$. Особый интерес при этом представляют наноструктурированные материалы на основе цирконатов.

В статье приводятся результаты работы над изготовлением наноструктурированных керамик из нанопорошков на основе $BaZrO_3$ с высокой фазовой однородностью, синтезированных золь-гель методом, а также исследований их структуры и свойств.

Эксперимент и методика

Нанопорошки состава $BaZrO_3$ были получены золь-гель методом согласно рекомендациям [10]. В качестве исходных реагентов использовались: нитрат бария $Ba(NO_3)_2$, нитрат оксида циркония $ZrO(NO_3)_2$ (чистотой не ниже 99 %) и глицин (CHNO). Глицин добавлялся в стехиометрическом соотношении 2.22 моль на 1 моль целевого материала. Реагенты последовательно вводились в водный раствор объемом 150 мл с равными временными интервалами. Полученный раствор подвергался выпариванию при непрерывном перемешивании. Процесс выпаривания осуществлялся при температурах, не превышающих 350 °C, до момента самопроизвольного воспламенения образующегося геля. Средняя скорость испарения составляла не более 1 мл/мин.

Насыпная плотность нанопорошка, полученного в результате горения, составляла ~ 0.03 г/см³. После синтеза порошок подвергался термической обработке в муфельной печи (Nabertherm LF 15/14) при температурах до 500 °C в течение 30 мин. Скорости нагрева и охлаждения составляли 5 °C/мин. и 3 °C/мин. соответственно.

Исследование распределения агломератов по размерам проводилось на лазерном анализаторе частиц «Wintrac 2000» со следующими характеристиками: диапазон измерений – 0.01–1000 мкм, длины волн лазеров – 405 нм и 632.8 нм, время измерения – < 2 мин., объем циркуляционного контура – 350 мл, погрешность измерений – < 1%. Измерения образцов проводились до и после ультразвуковой обработки в ванне «ODA-LQ20» (40 кГц, до 320 с) при одновременном перемешивании (1000 об/мин.) в коллоидной системе. Размер и распределение частиц в порошках после их предвари-

тельной ультразвуковой обработки (при 40 кГц в течение 8 часов) исследовали методом динамического светорассеяния на лазерном анализаторе «Nanowin» с длиной волны 532 нм. Продолжительность каждого измерения не превышала 5 минут. Погрешность определения размера частиц менее 1 %. После термообработки порошки прессовались под давлением 150 МПа в таблетки диаметром ~ 6 мм и толщиной ~ 1 мм. Спекание образцов проводилось при 950 °C в течение 10 часов со скоростью нагрева 1.5 °C/мин и охлаждения 3 °C/мин (до 100 °C).

Фазовый состав и структура образцов исследовались на рентгеновском дифрактометре «Empyrean (PANalytical, серия 2)» в режиме 2θ с длиной волны CuKα-излучения (λ = 1.5406 Å). Сканирование выполнялось с шагом 0.013° и временем на точку 120 с. Идентификация фаз проводилась по базе данных PDF-2 с использованием программного обеспечения HighScore Plus. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на установке «Ntegra Spectra» с возбуждением диодным лазером (λ = 532 нм) в диапазоне 170–900 $см^{-1}$ при комнатной температуре. Морфология поверхности и элементный анализ изучался с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе ASPEX Express, оснащенном EDX-анализатором OmegaMax. Диэлектрические характеристики измерялись в температурном интервале 20–500 °C и частотном диапазоне 1 кГц – 10 МГц с использованием измерителя импеданса LCR-78110G.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведен процесс самопроизвольного воспламенения геля, завершающий формирование сыпучего порошка. Для полного удаления органических и нитратных остатков и стабилизации кристаллической структуры синтезированные нанопорошки подвергались дополнительной термической обработке в температурном диапазоне 500–900 °C. Это обеспечивало фазовую чистоту цирконата бария, а также улучшение его морфологических характеристик и низкую насыпную плотность. Как видно из рисунка 2, параметры режимов термообработки нанопорошков, кроме температуры выдержки, были одинаковы. Скорости нагрева и охлаждения составляли примерно 5 °C/мин. и 2.5 °C/мин соответственно.

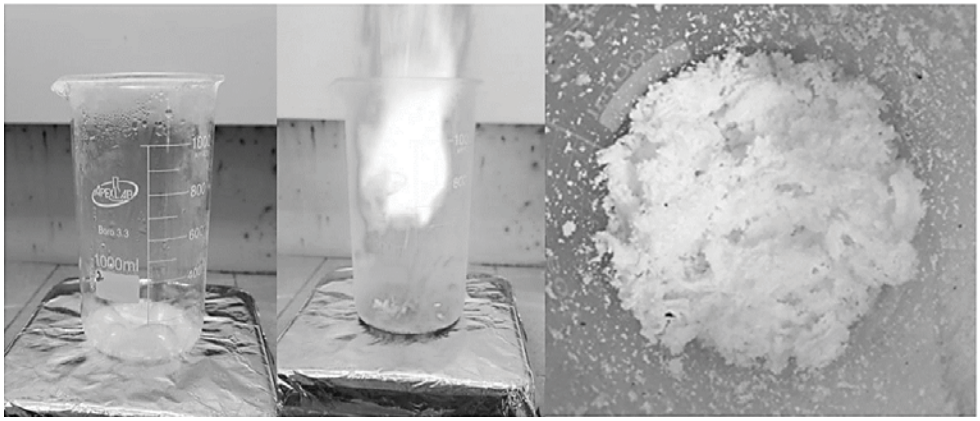


Рис. 1. Процесс образования золя и горения геля

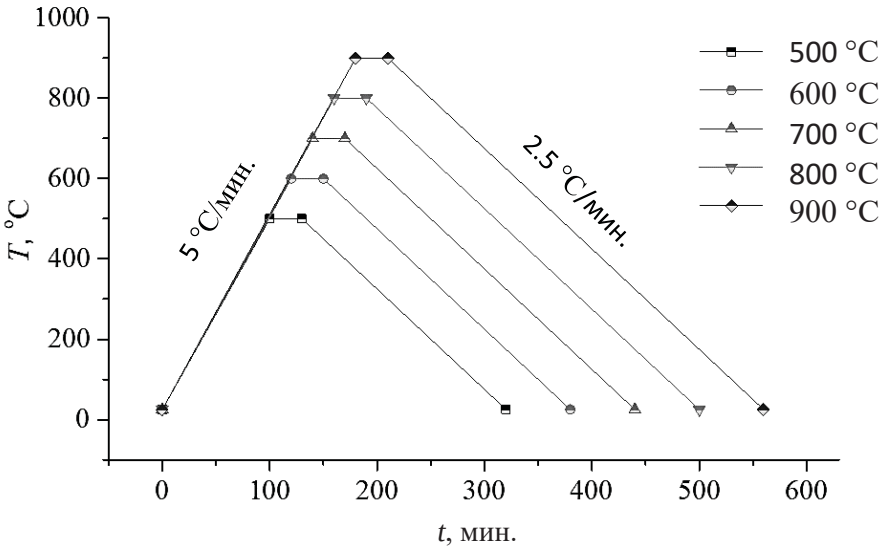


Рис. 2. Зависимость температуры обработки нанопорошков от времени

В результате оптимизации были установлены следующие режимы термообработки:

Режим № 1: Нагрев до 500 °C (1 ч 40 мин), изотермическая выдержка 30 мин, охлаждение до ~ 25 °C (3 ч 10 мин).

Режим № 2: Нагрев до 600 °C (2 ч), изотермическая выдержка 30 мин., охлаждение до ~ 25 °C (3 ч 50 мин).

Режим № 3: Нагрев до 700 °C (2 ч 20 мин), изотермическая выдержка 30 мин, охлаждение до ~ 25 °C (4 ч 30 мин).

Режим № 4: Нагрев до 800 °C (2 ч 40 мин), изотермическая выдержка 30 мин, охлаждение до ~ 25 °C (5 ч 10 мин).

Режим № 5: Нагрев до 900 °C (3 ч), изотермическая выдержка 30 мин, охлаждение до ~ 25 °C (5 ч 50 мин).

У полученных порошков $BaZrO_3$ крайне низкая насыпная плотность ($\gamma_н$). После синтеза нанопорошка (исходного) она составляет ~ 0.0276 г/см³. Проведенная термическая обработка агломерированных порошков, как и ожидалось, не привела к существенной рекристаллизации и увеличению $\gamma_н$. Например, у термообработанных при ~ 500 °C (в течение 30 минут) порошков наблюдалось незначительное изменение насыпной плотности ($\gamma_н \approx 0.025$ г/см³). Как у исходного, так и обработанного по режиму № 1 порошка, сохраняется выраженная агломерация частиц. На рисунке 3 представлены гистограммы распределения размеров и объемное распределение агломератов соответственно для исходного нанопорошка $BaZrO_3$.

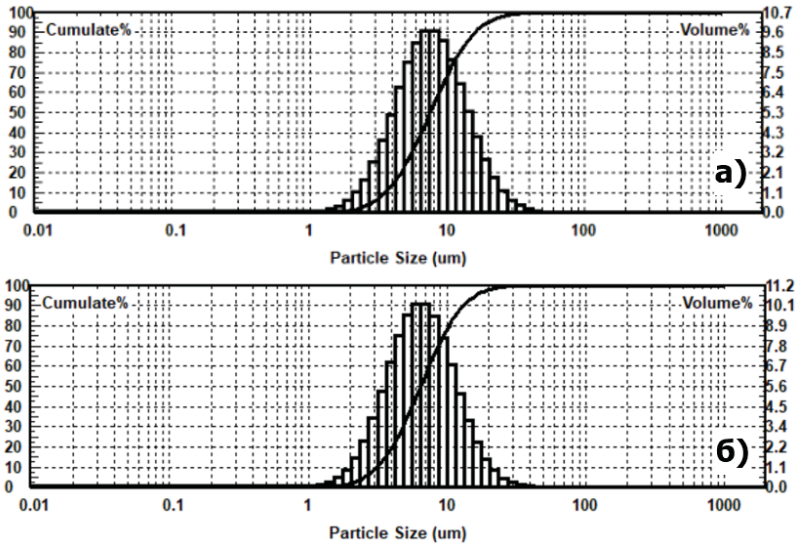


Рис. 3. Гистограммы распределения агломератов для порошка $BaZrO_3$ до (а) и после УЗ-обработки (б)

На рисунке 4 представлены зависимости значений D_{10}, D_{50} и D_{90}, соответствующих 10-му, 50-му и 90-му процентилям объемного распределения частиц по размеру, среднего размера D_{AV} и удельная площадь поверхности агломерата (S/V, т. е. приведенная на единицу объема) от времени.

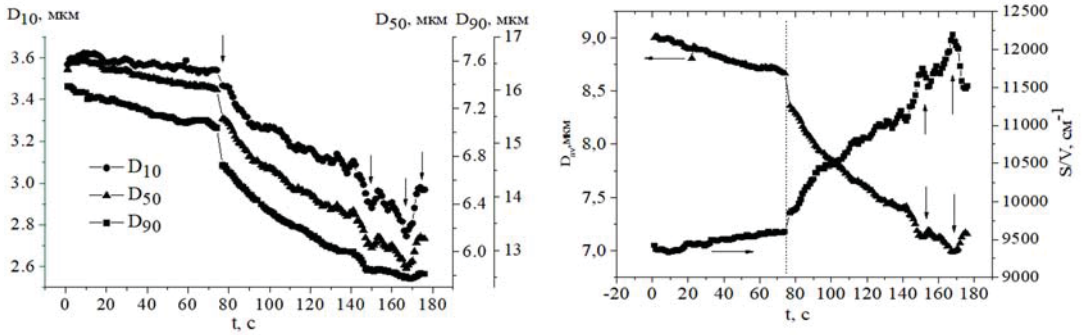


Рис. 4. Зависимости величин D_{10}, D_{50}, D_{90}, D_{AV} и S/V от времени для порошка $BaZrO_3$ после синтеза

На всех зависимостях наблюдается выраженный скачок в окрестности ~ 74 с, обусловленный кратковременным воздействием ультразвуковой обработки. Включение диспергатора (Wintrac 2000) привело к снижению значений D_{10}, D_{50} и D_{90}, однако полного разрушения агломератов не произошло. Средний размер агломератов уменьшился с ~ 9.0 до ~ 7.5 мкм, а удельная поверхность (S/V) возросла незначительно – с ~ 9423.5 до ~ 10869.4 см²/см³. Исходный порошок $BaZrO_3$ после синтеза отдельно подвергался ультразвуковому диспергированию в водной среде продолжительностью до 8 часов. Анализ распределения частиц по размерам выполнялся методом динамического светорассеяния на анализаторе Nanowin. Согласно полученным данным (рис. 5) значения процентилей объемного распределения составили: $D_{10} \approx 72$ нм, $D_{50} \approx 158$ нм, $D_{90} \approx 346$ нм, а средний размер D_{AV} равен 290 нм.

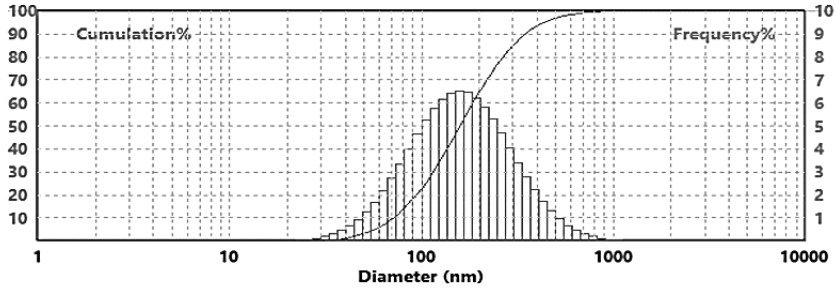


Рис. 5. Гистограммы распределения агломератов для синтезированного порошка $BaZrO_3$ и кумулянтное распределение

На рисунке 6 представлены фрагменты микроструктуры различного разрешения нанопорошка $BaZrO_3$, полученного после термообработки по режиму № 1 (500 °С, 30 мин). Как видно, порошок состоит из рыхлых хлопьевидных агломератов наночастиц, между которыми встречаются более плотные зернистые образования, сформировавшиеся в процессе рекристаллизации. На отдельных участках фиксируются структуры размером порядка 200–300 нм. ЭДС-анализ областей А и № 1 (рис. 6) показывает, что состав соответствует стехиометрии основных элементов.

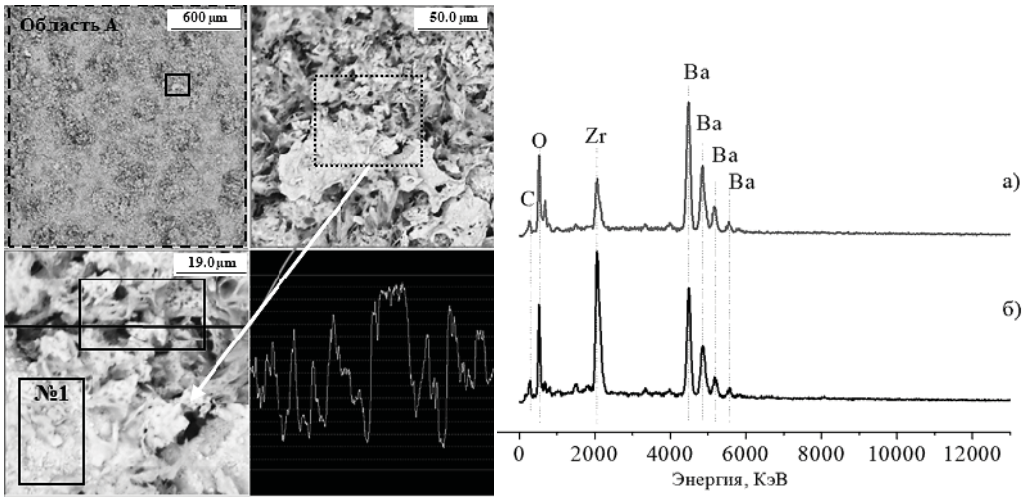


Рис. 6. Морфология порошка $BaZrO_3$, обработанного по режиму № 1 при различном разрешении; профиль вдоль выделенной линии. Элементный состав по областям № 1 (а) и А (б)

Установлено следующее содержание основных элементов: Ba – 28.1 %, Zr – 20.3 %, O – 50.1 % и C – 1.5 % (для области А); Ba – 41.5 %, Zr – 8.1 %, O – 49.3 % и C – 1.0 % (для области № 1). Таким образом, более плотные агрегаты (~ 100 мкм) характеризуются повышенным содержанием бария (в ~ 1.5 раза выше) и сниженным содержанием циркония (в ~ 2.5 раза ниже). Наличие незначительного количества углерода сви-

детельствует о том, что данные включения не являются карбидами, хотя рентгенофазовый анализ показывает присутствие небольшой доли карбида бария.

На рисунке 7 представлены микрофотографии керамики $BaZrO_3$, изготовленной из порошка, прошедшего обработку по режиму № 1. Спекание выполнялось при 950 °C в течение 10 ч. Полученные образцы керамики обладают плотностью ~ 3.8 г/см³. Наличие однородно распределённых наночастиц в исходном порошке позволило сформовать керамику без применения дополнительных связующих, что согласуется с выводами авторов работы [11].

Элементный анализ областей № 1 и № 2 (рис. 7) подтверждает соответствие состава формуле $BaZrO_3$. Содержание элементов составляет: для № 1 – Ba 38.3 %, Zr 19.4 %, O 42.3 %; для № 2 – Ba 38.3 %, Zr 18.9 %, O 42.8 %. По сравнению с порошком, прошедшим обработку по режиму № 1, концентрация кислорода слегка снижена, тогда как содержание бария соответствует среднему уровню.

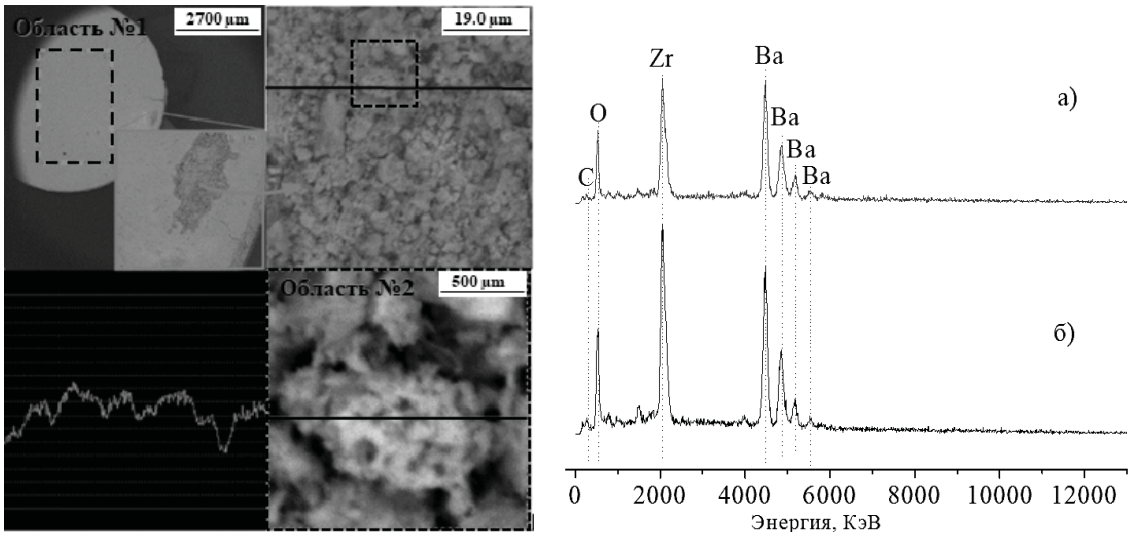


Рис. 7. Морфология (при различных увеличениях) керамики $BaZrO_3$ после спекания. Элементный состав этой керамики по областям № 1 (б) и № 2 (а)

На рисунке 8 приведены дифрактограммы нанопорошков до и после термообработки при 500 °C. Все рентгеновские профили относятся к структуре $BaZrO_3$ с пространственной группой Pm-3m. Вместе с тем в области углов $2\theta \approx 23–30°$ фиксируются рефлексы, соответствующие BaC_2. По данным фазового анализа, содержание $BaZrO_3$ составляет приблизительно 87 % в исходном порошке и около 90 % после нагрева до 500 °C. Средние размеры кристаллитов, рассчитанные по формуле Дебая–Шеррера [12], составляют ~ 22.5 нм (исходное состояние) и ~ 21.5 нм (после обработки).

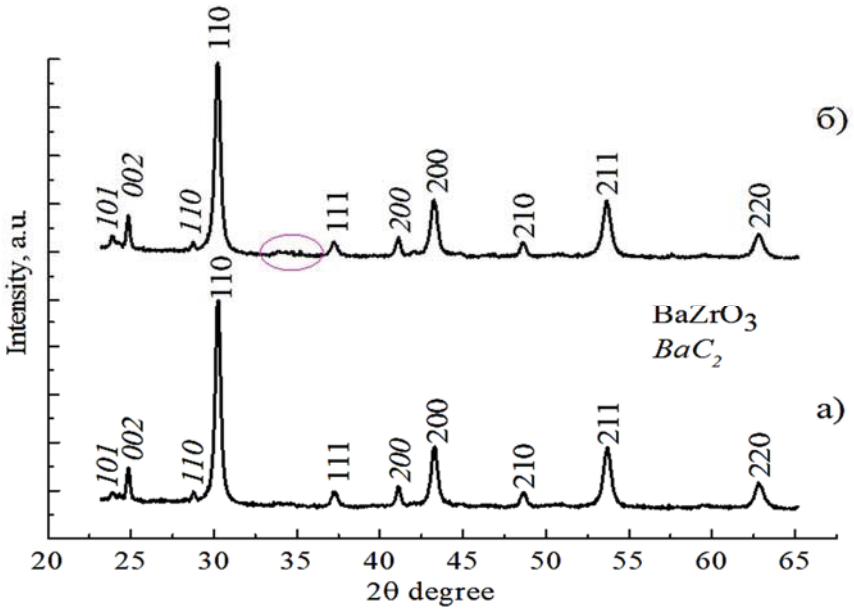


Рис. 8. Дифрактограммы нанопорошков $BaZrO_3$ до (а) и после (б) термообработки (режим № 1)

Обобщённые результаты рентгеноструктурного анализа порошков, обработанных в диапазоне температур 500–900 °C (режимы № 1–5), приведены в таблице 2. Основная фаза $BaZrO_3$ (Pm-3m) сохраняется во всём температурном диапазоне. Максимальная доля $BaZrO_3$ (~ 89 %) достигается при обработке при 500 °C; при дальнейшем повышении температуры наблюдается незначительный рост содержания вторичной фазы BaC_2.

Таблица 2. Результаты исследования структуры порошков

Название	**2Θ**	**CosΘ**	**β**	**β rad**	**d**	**Фаза**	**Фаза**
						BZO	BaC_2
1 исходный	30,21	0,965449894	0,366	0,006387905	22,48102041	87 %	13 %
1_500	30,20	0,965472631	0,383	0,006684611	21,4826624	89 %	11 %
1_600	30,19	0,965495361	0,385	0,006719518	21,37056104	84 %	16 %
1_700	30,21	0,965449894	0,391	0,006824237	21,04361502	84 %	16 %
1_800	30,19	0,965495361	0,398	0,00694641	20,67252764	85 %	15 %
1_900	30,20	0,965472631	0,398	0,00694641	20,67301432	85 %	15 %

На рисунке 9 представлена дифрактограмма керамики $BaZrO_3$, структура которой относится к пространственной группе Pm-3m. Образец, спечённый в один этап, практически однофазный; слабые дополнительные пики, вероятнее всего, принадлежат BaC_2 или небольшому количеству $BaCO_3$. Содержание вторичных фаз оценивается не выше ~ 10 %.

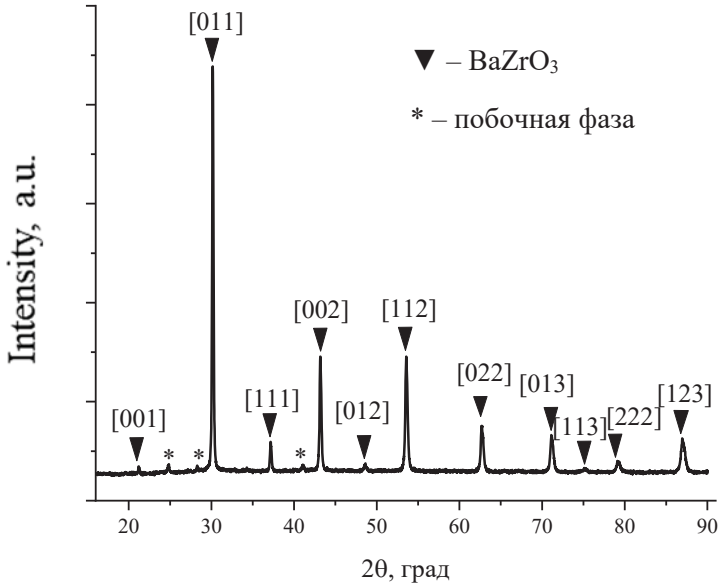


Рис. 9. Дифрактограмма керамики $BaZrO_3$, спеченной при 950 °С в течение 10 часов

Электрические свойства исследовались на образце в виде плоского конденсатора толщиной ~ 1 мм и диаметром ~ 6 мм с контактами из серебросодержащей пасты. На рисунке 10 приведена частотная зависимость проводимости керамики $BaZrO_3$ при 25 °С.

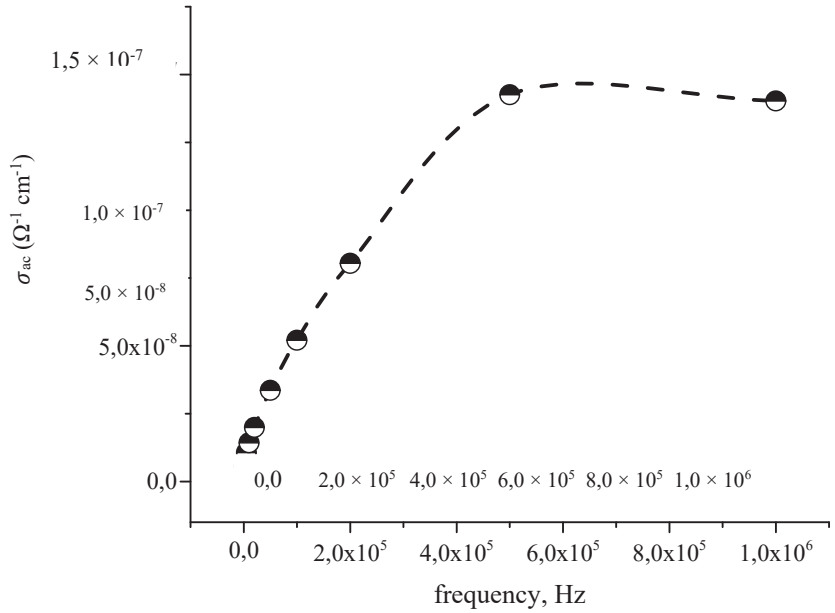


Рис. 10. Частотная зависимость проводимости керамики $BaZrO_3$

Наблюдается характерный для таких структур рост проводимости с повышением частоты, которая насыщается при частотах выше 500 кГц.

Исследованные материалы демонстрируют свойства, открывающие перспективы их применения в устройствах с заданными параметрами, в том числе в качестве ключевых компонентов топливных элементов. Разработанный метод получения порошков

$BaZrO_3$ и керамик из них, основанный на компактировании термообработанных порошков с максимальным содержанием основной фазы и заданной дисперсностью, позволяет преодолеть проблемы неоднородности конечных продуктов, аномального роста зерен и плохого спекания.

Заключение

Нанопорошки $BaZrO_3$ были синтезированы золь-гель методом с последующей термообработкой в течение 30 минут при температурах 500, 600, 700, 800 и 900 °C. После синтеза порошки представляли собой агломераты наночастиц с насыпной плотностью ~ 0.0276 г/см³. Для всех образцов была идентифицирована фаза $BaZrO_3$ с пространственной группой Pm-3m. Доля фазы $BaZrO_3$ в исходном порошке составляла ~ 87%, а после термообработки при 500 °C она возрастала до ~ 90 %. Размер кристаллитов в исходном порошке составлял ~ 22.5 нм, после обработки при 500 °C ~ 21.5 нм, а после спекания керамики – примерно 47 нм. Частотная зависимость проводимости керамик $BaZrO_3$ демонстрирует характерный рост с повышением частоты и ее насыщение выше 500 кГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание FZNZ-2025-0003).

Литература

1. Rasaki, S. A. A review of current performance of rare earth metal-doped barium zirconate perovskite: The promising electrode and electrolyte material for the protonic ceramic fuel cells / S. A. Rasaki, C. Liu , C. Lao, Z. Chen // Progress in Solid State Chemistry. 2021. Vol. 63. – P. 100325.

2. Zhu, L. High performance anion exchange membrane fuel cells enabled by fluoropoly(olefin) membranes / L. Zhu, X. Peng, S.-L. Shang, M. T. Kwasny, T. J. Zimudzi, X. Yu, et al. // Advanced Functional Materials. 2019. Vol. 29. – P. 1902059.

3. Putilov, L. P. Theoretical modeling of the gas humidification effect on the characteristics of proton ceramic fuel cells / L. P. Putilov, A. K. Demin, V. I. Tsidilkovski, P. Tsiakaras // Applied Energy. 2019. Vol. 242. – Pp. 1448–1459.

4. Inoue, S. Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskite-structure iron oxides / S. Inoue, M. Kawai, N. Ichikawa, H. Kageyama, W. Paulus, Y. Shimakawa // Nature Chemistry. 2010. Vol. 2. – Pp. 213–217.

5. Piva, R. H. Compatibility analyses of BICUVOX.10 as a cathode in yttria-stabilized zirconia electrolytes for usage in solid oxide fuel cells / R. H. Piva, D. H. Piva, M. T. Souza, M. R. Morelli // Materials Research. 2014. Vol. 17. – Pp. 1173–1179.

6. Anwar, M. Effects of some rare earth and carbonate-based co-dopants on structural and electrical properties of samarium doped ceria (SDC) electrolytes for solid oxide fuel cells / M. Anwar, Z. S. Khan, K. Mustafa, A. Rana // International Journal of Modern Physics B. 2015. Vol. 29. – P. 1550179.

7. Wang, C. Inkjet printing infiltration of Ni-Gd:CeO_2 anodes for low temperature solid oxide fuel cells / C. Wang, R. I. Tomov, T. B. Mitchell-Williams, R. V. Kumar, B. A. Glowacki // Journal of Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 47. – Pp. 1227–1238.

8. Chen, Y. H. $(La, Pr)_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-delta}Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-delta}$ composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Y. H. Chen, Q. W. Gu, D. Tian, Y. Z. Ding, X. Y. Lu, W. L. Yu, et al. // Ceramics International. 2014. Vol. 39. – Pp. 13665–13670.

9. Duan, C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, et al. // Science. 2015. Vol. 349. – Pp. 1321–1326.

10. Патент №2808853. Получение наноструктурированных материалов на основе $BaZrO_3$. Дата опубликования: 05.12.2023. Бюл. № 34.

11. Debye, P. X-ray interference produced by irregularly oriented particles (III) x-rays / P. Debye, P. Scherrer // Physikalische Zeitschrift. 1917. Vol. 18. – Pp. 291–301.

12. Manju, P. Synthesis and characterization of $BaZrO_3$ nanoparticles by citrate-nitrate sol-gel auto-combustion technique: Systematic study for the formation of dense $BaZrO_3$ ceramics / P. Manju, M. R. Ajith, D. Jaiswal-Nagaraj // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39, № 13. – Pp. 3756–3767.

Поступила в редакцию 28 ноября 2025 г.
Принята 10 декабря 2025 г.

UDC 538.911

DOI: 10.21779/2542-0321-2025-40-4-7–17

Nanostructured Barium Zirconate-Based Ceramics: Structural Transformations and Properties

S. Kh. Gadzhimagomedov*, M. Kh. Rabadanov, A. E. Rabadanova, D. K. Palchaev, Zh. Kh. Murlieva, P. M. Saypulaev, Sh. P. Faradzhev, R. M. Emirov, L. R. Osmanova, M. E. Iskhakov

*Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; *darkusch@mail.ru*

Abstract. The possibility of producing nanostructured barium zirconate ($BaZrO_3$)-based ceramics from nanopowders with predetermined structural characteristics is demonstrated. The preliminary heat treatment of $BaZrO_3$ nanopowders synthesized by the sol-gel method was carried out for 30 minutes at temperatures of 500–900 °C. The formation of a stoichiometric $BaZrO_3$ phase (Pm-3m, up to 90%) with a crystallite size of up to ~22.5 nm was established. After sintering at 950 °C, the ceramics exhibited a phase fraction above 90% and crystallite sizes not exceeding ~47 nm. A frequency-dependent conductivity typical of $BaZrO_3$, with saturation at high frequencies, was observed. The obtained results make it possible to consider these materials for use in devices with specified characteristics, in particular as components of fuel cells.

Keywords: nanopowders, barium zirconate, heat treatment, structure, conductivity.

Received 28 November, 2025
Accepted 10 December, 2025