

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

***ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА
ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ***



*«Водень в альтернативній
енергетиці та новітніх
технологіях»*

НАУКОВА ЗВІТНА СЕСІЯ



**Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича
НАН України**

Тези доповідей та програма сесії

7 ГРУДНЯ 2011року

Київ

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

***ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА (ЦКП)
НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ***

***«Водень в альтернативній
енергетиці та новітніх
технологіях»***

НАУКОВА ЗВІТНА СЕСІЯ

Тези доповідей та програма сесії

7 грудня 2011 року

Київ

ЕЛЕКТРОЛІТНІ ТА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600°C) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ, СТАБІЛІЗОВАНОГО КОМПЛЕКСНИМИ СКАНДІЄВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ

Білоус А.Г., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Янчевський О.З., Іваницький В.П.⁽¹⁾

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
03680, Київ-142, пр. Палладіна 32/34, belous@ionc.kiev.ua

⁽¹⁾ Інститут мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененко НАН України,
03680, Київ-142, пр. Палладіна 34

Скандієвмісні тверді розчини на основі диоксиду цирконію завдяки високій провідності можуть використовуватися як електродні матеріали для паливних комірок зі зниженими робочими температурами, порівняно з ітрієвими. Проте, крім високої вартості скандію, не вирішеною є проблема стабілізації цих об'єктів. Часткова заміна скандію залізом з утворенням твердих розчинів $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{x-y}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ може одночасно знизити собівартість виготовлення електродних матеріалів та підвищити їх стабільність. Крім того, науковий інтерес викликає з'ясування механізму стабілізації кубічної високопровідної фази диоксиду цирконію (с-ZrO₂) при низьких температурах.

Тверді розчини $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-y}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ отримували шляхом послідовного осадження з розчинів, який дозволяє одержати слабоагломеровані частки. Методом рентгенофазового аналізу встановлено межі стабілізації кубічної фази твердих розчинів $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{x-y}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$. Часткова заміна скандію залізом ($y = 0.02 - 0.04$) забезпечує повну стабілізацію кубічної фази після термообробки при $T \geq 1810$ К, яка зберігається при низьких температурах. Для подальшого з'ясування механізму стабілізації с-ZrO₂ були проведені дослідження Мёсбауеровських спектрів (МС) зразку $y = 0.04$, синтезованого при різних температурах, що забезпечують неповну та повну стабілізацію с-ZrO₂. Порівняльний аналіз МС виявив п'ять різноінтенсивних дублетів, які зв'язані з резонансним поглинанням γ -квантів на ядрах високоспінових октаедрично-координованих іонів Fe³⁺. Це дало нам підстави записати твердий розчин в досліджуваній системі у вигляді $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-2y}(\text{ScFeO}_3)_{2y}$ і зв'язати чотири дублети в МС однофазного с-ZrO₂ з двома нееквівалентними кристалографічними позиціями іонів Fe³⁺. При цьому, кожен з катіонів Fe³⁺ може мати по два нееквівалентних оточення у найближчій катіонній сфері. Додатковий (п'ятий) дублет, найвірогідніше, пов'язаний із резонансним поглинанням Fe³⁺ у структурі моноклінної фази m-ZrO₂. Кристалічна структура ScFeO₃ може бути представлена як похідна від флюоритоподібної (CaF₂), де координація Ca²⁺ знижується від 8 до 6 для катіонів Sc³⁺ та Fe³⁺, а дві незайняті позиції O²⁻ спричиняють лише слабку деформацію кубічної структури, що не відображається на макроструктурі високотемпературного с-ZrO₂.

Роль заліза виявляється у зв'язуванні іонів скандію й утворенні найближчого октаедричного кисневого оточення. Це підвищує ефективність Sc₂O₃ як стабілізатора у присутності Fe₂O₃ в 1,5-2 рази. Утворення ScFeO₃ перешкоджає сегрегації Sc₂O₃ до границі зерен та деградації високотемпературної фази с-ZrO₂. Одержані результати розширюють уяву про механізм стабілізації високопровідної фази с-ZrO₂ як одного з основних елементів для паливних комірок зі зниженими робочими температурами. Іонна провідність отриманих твердих розчинів $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-y}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ суттєво (в 5 разів) вища за провідність аналогічних $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10-y}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ (див. рис.).

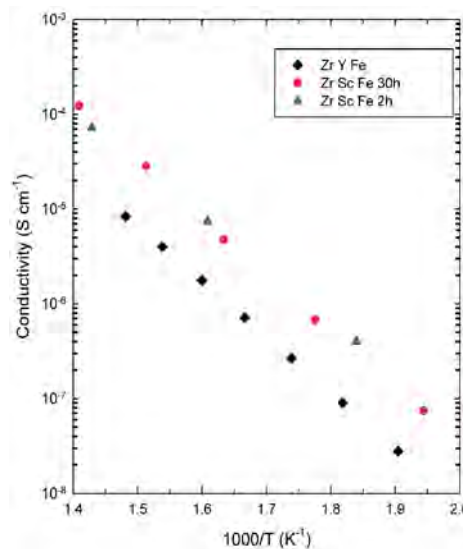


Рис. Порівняльна іонна провідність після термообробки при 1650-1670 К зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10-y}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ (чорний ромб), $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-y}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ протягом 30 год. (червоний круг) і 2 год. (синій трикутник).