

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

***ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА
ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ***



*«Водень в альтернативній
енергетиці та новітніх
технологіях»*

НАУКОВА ЗВІТНА СЕСІЯ



Тези доповідей та програма сесії

13 ГРУДНЯ 2012року

Київ

**ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА
НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ
«ВОДЕНЬ В АЛЬТЕРНАТИВНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ ТА
НОВІТНІХ ТЕХНОЛОГІЯХ»**

**Голова Наукової ради програми –
академік НАН України Скороход В.В.**

**Заступник Голови Наукової ради –
чл.-кор НАН України Солонін Ю.М.**

***ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ ЗВІТНОЇ СЕСІЇ ЦКП
«ВОДЕНЬ В АЛЬТЕРНАТИВНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ ТА НОВІТНІХ
ТЕХНОЛОГІЯХ»***

**Голова комітету –
член-кореспондент НАН України Солонін Ю.М.**

Члени комітету

І.І. Білан, к.ф.-м.н.;

**О.Г. Єршова,
секретар робочої групи, к.т.н.;**

Л.І. Чернишев, к.т.н.;

Т.В.Гудименко, гол.програм.;

Л.О. Ковальова

В.І. Семенцов.

ЕЛЕКТРОЛИТНІ ТА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600°C) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ: СИНТЕЗ СЛАБКОАГЛОМЕРОВАНИХ ОСАДІВ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ, СТАБІЛІЗОВАНОГО КОМПЛЕКСНИМИ СКАНДІЄВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ

Білоус А.Г., Янчевський О.З., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л.

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

За звітний період нами було синтезовано нанопорошки, кераміка і проведено дослідження електрофізичних властивостей оксиду цирконію, стабілізованого оксидами скандію і заліза в області середніх температур (500-600°C). Також було проведено порівняльний аналіз структурних особливостей і електрофізичних властивостей систем $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (**I**) і $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (**II**).

Синтез нанопорошків проводили шляхом послідовного осадження із водних розчинів. В якості вихідних реагентів використовували ZrCl_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ і NH_4OH . Знайдено оптимальні величини рН осадження для кожного етапу, які забезпечують утворення «м'яких», легко фільтруємих осадів. Було показано, що висушені осадки $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Sc}(\text{OH})_3\text{-Fe}(\text{OH})_3$ формують дворівневу, починаючи з нижчого рівня фрактальну структуру типу $\text{M} \rightarrow \text{S}$; для системи $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Y}(\text{OH})_3$ характерна в таких же умовах трирівнева фрактальна структура $\text{M} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{M}$ [1].

Розраховані згідно формули Шеррера середні розміри часток прекурсорів системи **I** при 873K становили 22-25 нм. Хоча Fe_2O_3 може частково розчинятися у кристалічній решітці ZrO_2 , але стабілізатором його високотемпературних модифікацій не являється. В той же час в потрібних системах оксид заліза може стабілізувати кубічну модифікацію оксиду цирконію (**c-ZrO₂**), однак концентраційні та температурні умови стабілізації для систем **I** і **II** істотно різняться. В системі **I** існування **c-ZrO₂** без оксиду заліза зберігається лише у вузькому інтервалі температур 1420-1500K і з подальшим підвищенням їх супроводжується розпадом до ромбоєдричної $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ (**r-ZrO₂**) та моноклінної (**m-ZrO₂**) фаз. В той же час система **II** може зберігати структуру **c-ZrO₂** у широкому інтервалі температур (однак при зберіганні зразків відбувається часова деградація, обумовлена мартенситним переходом до **m-ZrO₂**). Збільшення вмісту оксиду залізу до 3-4 мол.% в системі **II** до 1473K спочатку супроводжується дестабілізацією, а при подальшому підвищенні температури термообробки до 1673-1700K – повною стабілізацією **c-ZrO₂** без часової деградації. Для системи **I** стабілізація **c-ZrO₂** спостерігається після термообробки при більш високих температурах (>1800K) при вмісту оксиду заліза 2-4 мол.%. Незважаючи на зменшення вмісту Sc_2O_3 , Y_2O_3 за рахунок їх часткової заміни Fe_2O_3 , появи тетрагональної модифікації оксиду цирконію не спостерігається.

Стабілізація **c-ZrO₂** в системах **I** і **II** відбувається за рахунок утворення сполук ScFeO_3 , YFeO_3 , які розчиняються у ZrO_2 , але перешкоджають сегрегації Sc^{3+} (Y^{3+}) до границь зерен. При цьому іони Sc^{3+} (Y^{3+}), як і іони Fe^{3+} , мають найближче октаєдричне кисневе оточення [2].

Розміри зерен в кераміці, одержаної на основі синтезованих наночастинок досягали декількох мікрон і не залежать від часу спікання. Однак, час спікання значно впливає на величину іонної провідності. Показано, що в системі **I**, на відміну від **II**, опір границь зерен незначний, що забезпечує більш високу іонну провідність. Крім того, вклад електронної провідності у загальну іонну провідність в області робочих температур (773-873K) не перевищував 1%.

Для зниження високих температур стабілізації скандійвмісного оксиду цирконію, розміру зерен кераміки та часу термообробки показана перспективність легування ZrO_2 оксидами скандію, заліза, церію, міді та попередньою взаємодією Sc_2O_3 та Fe_2O_3 між собою.

1. K.V. Kravchuk, Yu. P. Gornov, O.V. Pashkova, O.I. V'yunov, S.D. Nesin, A.G. Belous. Effect of synthesis conditions on the fractal structure of yttrium-stabilized zirconium dioxide. // Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 2557–2561.
2. O. Z. Yanchevskii, E. V. Pashkova, V. P. Ivanitskii, and A. G. Belous. Mössbauer and X-Ray Diffraction Studies of Cubic $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ Solid Solutions // Inorganic Materials, 48 № 6 (2012) 607–612.