

ХІХ Українська конференція З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

за участю закордонних учених



ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

м. Одеса , 7 - 11 вересня 2014 року

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМІЧНИХ Й ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ

 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Янчевський О.З., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Солопан С.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

e-mail: yancholz@gmail.com

Розвиток сучасних твердо-оксидних паливних комірок (ТОПК) потребує подальшої розробки не тільки об'ємних керамічних, але й плівкових структур, з керованою товщиною покриття [1]. Для практичного використання найбільш поширених ТОПК на основі діоксиду цирконію також необхідно поєднувати стабільність високотемпературної кубічної фази (c-ZrO_2) в інтервалі температур від кімнатних до 1000 °C з високою кисневою провідністю в діапазоні робочих температур (600-800 °C). Шляхом послідовного осадження з водних розчинів ZrOCl_2 , $\text{Sc(NO}_3)_3$, $\text{Y(NO}_3)_3$, $\text{Ce(NO}_3)_3$ розчином NH_4OH були синтезовані нанопорошки наступних складів: $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ (I), $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ (II), $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (III), $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (IV), з яких одержували як керамічні зразки, так і товсті плівки.

Нанорозмірні порошки I-IV під час термообробки демонстрували трансформацію від метастабільної кубічної структури до часткового її розпаду з подальшою стабілізацією однофазної кубічної структури після утворення твердих розчинів. Спінання твердих розчинів I-II при температурах 1390-1400 °C/10-12 год; III-IV - при температурах 1360 -1370 °C/2-4 год дозволило отримати щільну (5,45-5,67 г/см³) кераміку з однофазною c-ZrO_2 структурою. Для одержання товстоплівкових зразків I-IV гомогенізацію суміші оксидний порошок/рідка фаза робили на планетарному млині Pulverisette 7 (Fritsch, Germany). Шляхом добору реагентів рідкої фази, що містила 7 органічних речовин та режимів гомогенізації вдалося отримати стабільні суспензії для синтезу товстих плівок I-IV шляхом лиття стрічок (tape-casting) [2] на приладі Film Applicator and Drying Time Recoder Coatmaster 510 (Erichsen, Germany). Як підкладки використовували полікор. Температура завершення формування плівки становила 1400 °C при витримці 2 год.

Характер мікроструктури плівки та її товщина (12-20 мкм) наведені на рис. 1. Вивчення залежності електричного опору зразків кераміки та плівки від температури $\sigma(T)$ проводили методом комплексного імпедансу з використанням платинових електродів в діапазоні від 1 Гц до 1 МГц. Типовий характер діаграми комплексного імпедансу плівки при різних температурах на прикладі складу II наведений на рис. 2. Загальна провідність при 720-730 °C кераміки та плівок I-IV, співвідношення провідність кераміки/провідність плівки та енергія активації, визначена з графічної залежності $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, наведені в таблиці.

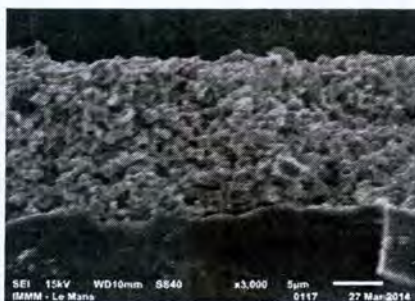


Рис. 1. Мікроструктура (РЕМ) поперечного зрізу відпаленої плівки зразка (I)

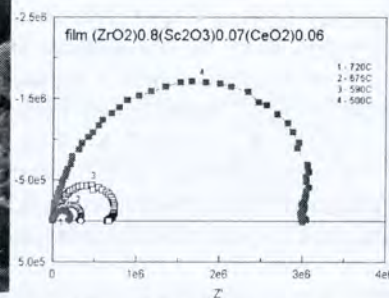


Рис. 2. Діаграми комплексного імпедансу плівки $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ при різних температурах

Номер зразка	$\sigma_{\text{cer}}, \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{film}}, \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{cer}}/\sigma_{\text{film}}$	$E_{\text{акт}}, \text{eV}$
I	$8.4\cdot 10^{-3}$	$1.8\cdot 10^{-3}$	4.6	1.07
II	$11.2\cdot 10^{-3}$	$2.0\cdot 10^{-3}$	5.6	1.16
III	$3.5\cdot 10^{-3}$	$3.5\cdot 10^{-3}$	1.0	1.15
IV	$8.5\cdot 10^{-3}$	$7.2\cdot 10^{-3}$	1.2	1.18

Як видно з наведених даних, провідність кераміки при 720-730 °C зменшується у напрямку: $\sigma_{\text{cer}}(\text{II}) > \sigma_{\text{cer}}(\text{IV}) > \sigma_{\text{cer}}(\text{I}) > \sigma_{\text{cer}}(\text{III})$, в той час як плівок – у напрямку: $\sigma_{\text{film}}(\text{IV}) > \sigma_{\text{film}}(\text{III}) > \sigma_{\text{film}}(\text{II}) > \sigma_{\text{film}}(\text{I})$. Різниця, що спостерігається в залежностях, обумовлена різними режимами спікання кераміки та єдиним режимом спікання товстих плівок: у випадку церієвмісних зразків (I-II) витримка виявляється недостатньою для повного упорядкування твердого розчину; у випадку

залізовмісних зразків (III-IV) упорядкування за рахунок утворення сполук $\text{Y}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ відбувається швидше. При температурах відпалу плівок III-IV на 20-30 °C вище, ніж для відповідної кераміки, провідність плівок наближається до провідності кераміки. Скандієвмісні матеріали демонструють в цілому у 1.5-2 рази вищу провідність, ніж ітрієвмісні. Таким чином, підбираючи склад та технологічні параметри, можливо створювати товсті плівки ТОПК на основі діоксиду цирконію, які майже не поступаються керамічним зразкам.

1. F. Smeacetto, M. Salvo, L. C. Ajitdoss et al. Yttria-stabilized zirconia thin film electrolyte produced by RF sputtering for solid oxide fuel cell applications // Materials letters 64 (2010) 2450-2453.

2. Richard E. Mistler, Eric R. Twine. Tape Casting: Theory and Practice. March 2006. 298 pages.