

РАЗМЕРЫ АГЛОМЕРАТОВ В ПРЕКУРСОРАХ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Y_2O_3 - ZrO_2

**В.Г. Конаков^{1,2*}, С.Н. Голубев², Е.Н. Соловьева^{2,3}, И.Ю. Арчаков^{2,3}, Н.В. Борисова²,
А.В. Шорохов⁴**

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9, Санкт-Петербург,
199034, Россия

²НТИ “Стекло и керамика”, Полюстровский пр. 15 к. 2, Санкт-Петербург, 195221, Россия

³Институт проблем машиноведения РАН, В.О. Большой пр. 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

⁴Смоленское Государственное производственное объединение “Аналитприбор”, ул. Бабушкина 3,
Смоленск, 214031, Россия

*e-mail: glasscer@yandex.ru

Аннотация. Методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения получены порошки-прекурсоры с различным средним размером агломератов в диапазоне 40-12000 нм. С помощью методов БЭТ, лазерной седиментографии, ТЭМ, РФА и ДСК установлена взаимосвязь между дисперсностью прекурсоров и механической прочностью Y-Zr керамик, синтезированных на основе полученных порошков-прекурсоров.

1. Введение

Интерес к нанокерамике на базе ZrO_2 обусловлен повышением ее эксплуатационных характеристик – химической и термической стойкости, механической прочности, вакуумной плотности и др. по сравнению с керамикой, полученной обычно используемыми промышленными способами или методом твердофазного синтеза. Поскольку в большинстве случаев необходимый уровень проводимости в наиболее распространенных флюоритоподобных твердых электролитах на основе ZrO_2 , стабилизированного добавками оксидов Ca, Mg, Y и редкоземельных элементов, достигается при высоких температурах, продолжается поиск аналогов с хорошими прочностными свойствами, позволяющих расширить область их применения по температуре и парциальным давлениям кислорода.

Анализ литературных данных позволил выбрать в качестве метода синтеза золь-гель метод [1]. Метод основан на получении разными способами гелей гидроксидов циркония и легирующих катионов. Эти гели затем подвергаются сушке при 100-200 °C, в результате которой образуются так называемые порошки-прекурсоры, или просто прекурсоры. Порошки-прекурсоры далее подвергаются промежуточной термообработке, прессованию и завершающему обжигу при 1500-1700 °C. Достоинством метода является возможность получения твердых электролитов с контролируемой наномасштабной структурой и более высоким уровнем вышеупомянутых физико-химических свойств.

Цель работы заключалась в проведении оригинальных систематических исследований, направленных на выявление взаимосвязи дисперсности прекурсоров и механической прочности оксидных керамик различного состава, синтезированных на основе этих прекурсоров. Авторам представлялось логичным начать этот цикл с хорошо изученной системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Объектом исследования явился итоговый состав (мол. %) 8 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\text{ZrO}_2$, широко используемый в практике.

Известно, что размер агломератов прекурсора определяет в итоговой керамике как размер кристаллитов, так и размер кристаллических агломератов (зерен) [1]. Кроме того, теоретическое рассмотрение [2, 3] показало, что механическая прочность Y-Zr керамики при 100 °C возрастает от ≈50 до 650 МПа при уменьшении размера зерна от ≈0.43 до 0.20 мкм. Поэтому уже на этапах соосаждения и сушки необходимо снизить степень агломерации частиц.

Для этого следует придерживаться определенных рекомендаций, которые, в общем-то, очевидны [4-5]:

1. вести соосаждение разбавленных растворов солей при избытке раствора осадителя и строгом контроле pH среды. Это приводит к пространственной удаленности друг от друга центров зародышебразования гидроксидов и к снижению их роста и вероятности их слипания в более крупные агломераты;
2. скорость осаждения должна быть минимальной (причины те же, что и в п. 1);
3. растворы при слиянии должны тщательно перемешиваться для достижения однородности по составу;
4. проводить реакцию осаждения при пониженной температуре, так как с понижением температуры уменьшается вероятность образования крупных частиц;
5. после завершения реакции для предотвращения старения геля время нахождения его в маточном растворе должно быть минимальным.

Кроме того, в качестве дополнительного внешнего воздействия можно использовать ультразвуковую обработку реакционной смеси непосредственно в процессе соосаждения и поверхностно активные вещества, препятствующие слипанию частиц. Однако эти дополнительные методы не являются универсальными.

2. Экспериментальная часть

В качестве метода синтеза был избран метод золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения из растворов.

Исходными реагентами являлись $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и водный раствор аммиака (х.ч.). Диапазон исследованных концентраций солей составлял 0.01-1.2 М. Сначала приготавливались водные растворы указанных солей заданной концентрации, которые брались в соотношениях, необходимых для получения итогового состава из расчета получения 0.1 моля конечного продукта. Смешанные растворы тщательно перемешивались. Затем смесь солей по каплям со скоростью 20 мл/ч добавлялась в 1.25 М раствор аммиака, объем которого в десять раз превышал объем раствора смешанных солей, что позволяло поддерживать постоянное значение pH в интервале 9-10. Процесс соосаждения проходил при 0 °C в ледяной бане при непрерывном перемешивании реагентов многолопастной механической мешалкой.

По окончании синтеза образовавшийся гель интенсивно перемешивали в течение 10 мин., после чего фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр МФФИ-2Г (фторопласт Ф-42 на композитной основе) со средним размером пор ~250 нм и промывали дистиллированной водой до тех пор, пока pH фильтрата не становился нейтральным. Затем гель сушился под давлением, для чего тонкий слой геля помещали между двумя гладкими инертными поверхностями, сдавливали их под нагрузкой

5 кг/см² и термообрабатывали при 150 °С. Такой метод сушки ограничивает объемный рост агломератов. Приведенные ниже условия проведения синтеза прекурсоров являются оптимальными. Оптимальной концентрацией солей признана децимолярная, позволяющая 1) избежать неудобств, связанных с использованием слишком больших объемов растворов реагентов и длительным временем синтеза смешанных гелей; 2) получать прекурсоры со средним размером агломератов ≈ 100-140 нм [6].

Для каждой концентрации солей часть полученного порошка-прекурсора подвергалась исследованию методами

- дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в режиме дифференциального термического анализа (калориметр Netzsch DSC 404C) - для определения температур и типа фазовых превращений (эндо, экзо);
- рентгенофазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, излучение Cu-K_α (1.54 Å), которое получалось при использовании разницы потенциалов в 30 кВ и тока в 30 мА – для установления фазового состава;
- снятия изотерм адсорбции-десорбции с помощью анализатора Quantachrome Nova 1200e при температуре жидкого азота (77,35 К) с использованием азота в качестве адсорбируемого вещества - для определения удельной площади поверхности прекурсоров по теории БЭТ и оценки размеров агломератов в них;
- лазерной седиментографии (прибор Horiba, модель LA-950, с использованием ультразвука для кавитационного разрушения агломератов) - для установления распределения по размерам агломератов в прекурсорах;
- электронной микроскопии (TEM) с помощью электронного микроскопа JEOL JEM 3000F с ускоряющим напряжением 300 кВ - для определения размеров агломератов в прекурсорах.

Другая часть прекурсора прокаливалась при 550 °С, затем формовалась в стальных прессформах в бруски под давлением 45 атм без связок. Бруски помещались в оболочку из латекса, затем подвергались гидростатическому сжатию при 1500 атм и завершающему двухчасовому отжигу при 1600 °С. Механическая прочность керамических брусков определялась трехточечным методом изгиба при 1000 °С (часто используемая температура эксплуатации керамики), которая рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{5 \cdot L \cdot a}{2h \cdot b} \text{ (МПа)},$$

где L , h , b – длина, высота, ширина бруска в мм соответственно, a – величина приложенного усилия, измеряемого динамометром.

3. Результаты и их обсуждение

Методами БЭТ, ТЭМ, лазерной седиментографии, ДСК было проведено систематическое исследование влияния концентраций солей на размеры агломератов в прекурсорах 0,08Y₂O₃-0,92ZrO₂ и на температуры кристаллизации прекурсоров (см. таблицу и рис. 1). Удельная площадь поверхности агломератов в прекурсорах по методу БЭТ рассчитывалась с использованием соотношения:

$$S_{БЭТ} = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{CS}}{M \cdot m},$$

где N – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ молекул/моль), M – молекулярный вес азота, $A_{CS} = 16.2$ (Å)² - площадь поперечного сечения монослоя азота $A_{CS} = 16.2$ (Å)². При этом

полагается, что сорбированный монослой азота имеет гексагональную упаковку, находится в состоянии, идентичном состоянию азота в объеме жидкого азота, включая его плотность, m – навеска прекурсора.

Зная величины $S_{БЭТ}$ и предполагая, что частицы в агломератах имеют сферическую форму и структуру моноклинной модификации ZrO_2 можно оценить размер агломератов ($d_{БЭТ}$) в зависимости от концентрации исходных солей по следующему соотношению:

$$d_{БЭТ} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{\rho \cdot S_{БЭТ}},$$

где ρ – плотность моноклинной формы $ZrO_2=5560 \text{ г/м}^3$.

Таблица. Зависимость среднего размера агломератов в прекурсорах $0.08Y_2O_3-0.92ZrO_2$ и температуры их кристаллизации от концентрации солей.

Концентрация, М	Средний размер агломератов($d_{БЭТ}$), нм	Уд. площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Температура кристаллизации, °C
0.01	42	140.15	429
0.05	58	97.4	444
0.1	96	62.1	474
0.4	510	14.0	639
0.6	815	13.8	675
0.8	2400	11.4	685
1.2	1000	-	727

Из таблицы следует, что дисперсность прекурсоров возрастает с понижением концентрации солей, а температура кристаллизации понижается. Рисунок 1 наглядно демонстрирует увеличение размеров агломератов с увеличением концентрации исходных солей, причем на рис.1с видно, что агломераты образуются из частиц с размером ≈ 60 нм.

Как видно из приведенных результатов, для исследованных прекурсоров вплоть до концентрации солей ≈ 0.6 М увеличение среднего размера агломератов происходит плавно, причем при низких концентрациях солей средний размер агломератов претерпевает незначительные изменения. Увеличение концентрации солей более 0.6 М приводит к резкому росту среднего размера агломератов. Вероятно, при таких концентрациях в растворе образуется большое количество зародышей, которые, увеличиваясь в размере, способствуют быстрому формированию крупных агрегатов.

На термограмме порошка-прекурсора, термообработанного при 200 °C, наблюдаются эндотермический эффект в районе 100 °C и экзотермический – в области ≈ 500 °C. Первый относится к продолжающемуся процессу удаления слабо связанной с каркасом дисперсионной воды, а второй - к одновременному прохождению процессов кристаллизации и удаления структурно-связанной воды [6]. Термограмма прекурсора, термообработанных при 1500 °C, иллюстрирует завершение процессов дегидратации и кристаллизации. Согласно данным РФА, прекурсоры рентгеноаморфны, но наличие слабо выраженных пиков в районе 30° (местоположение наиболее интенсивных рефлексов для кристаллических твердых растворов) свидетельствует о появлении кристаллической фазы. Как после кальцинации, так и после окончательного отжига

72 В.Г. Конаков, С.Н. Голубев, Е.Н. Соловьева, И.Ю. Арчаков, Н.В. Борисова, А.В. Шорохов
при 1600 °С образцы представляли собой кубические твердые растворы. Для идентификации дифрактограмм использовалась картотека PDF [7].

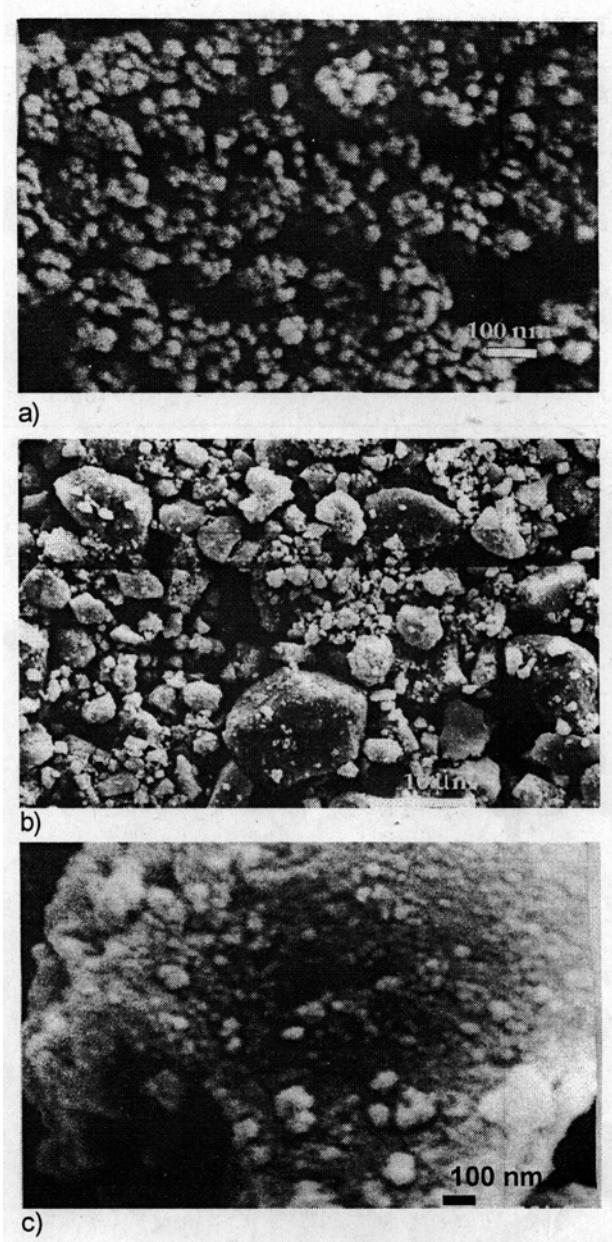


Рис. 1. Микрофотографии прекурсоров итогового состава $0.08\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.92\text{ZrO}_2$, полученных при концентрациях исходных солей 0.01М (а), 1.2 М (б), 0.05 (с).

На рис. 2 и 3 представлены термограммы прекурсоров, синтезированных с использованием 0.1 М растворов солей и прокаленных при 200 и 1500 °С.

Результаты исследования механической прочности исследованных керамик представлены на рис. 4. С увеличением размера агломератов в прекурсорах механическая прочность керамик уменьшается.

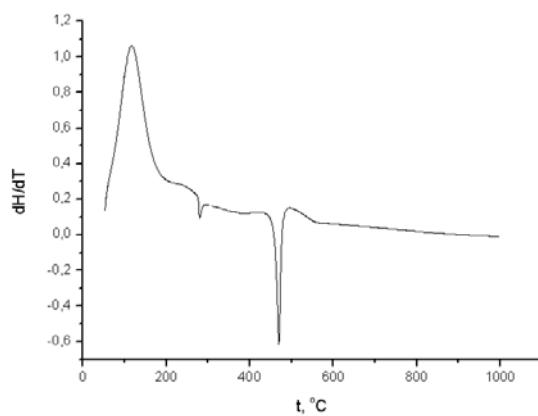


Рис. 2. Термограмма прекурсора итогового состава $0.08\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.92\text{ZrO}_2$, синтезированного с использованием 0.1 М растворов солей, после часового прокаливания при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

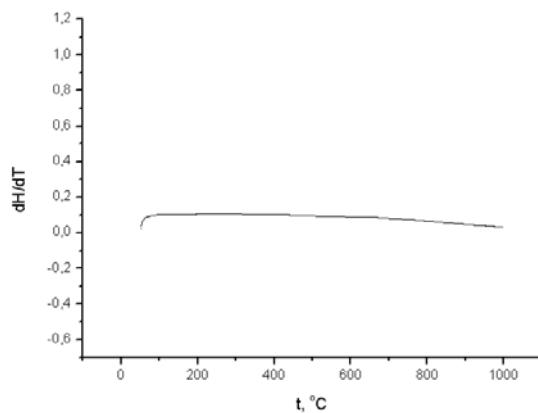


Рис. 3. Термограммы прекурсора итогового состава $0.08\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.92\text{ZrO}_2$, синтезированного с использованием 0.1 М растворов солей, после часового прокаливания при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

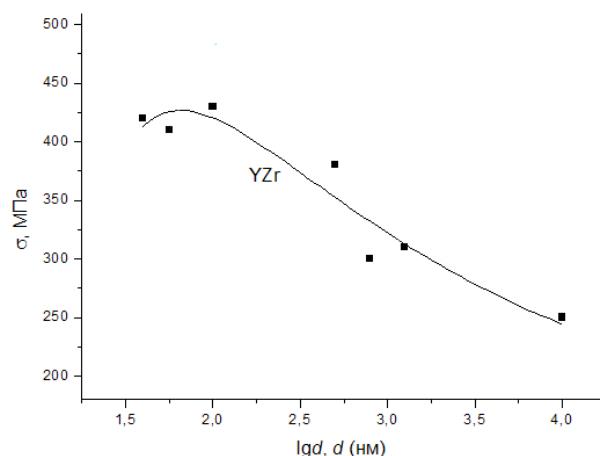


Рис. 4. Механическая прочность (σ) Y-Zr керамики при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от среднего размера агломератов в прекурсорах (d).

4. Заключение

В настоящем сообщении показано, что, чем меньше размер агломератов в прекурсорах итогового состава $0.08\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.92\text{ZrO}_2$, тем больше механическая прочность полученных на их основе керамик. Наилучшими прочностными свойствами обладают керамики, полученные из прекурсоров со средним размером агломератов $\approx 30\text{-}100$ нм.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт 14.740.11.0353).

Литература

- [1] И.М. Вассерман, *Химическое осаждение из растворов* (Наука, Л., 1980).
- [2] R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics* (Mag. Electr., UK, 1986).
- [3] R.P. Ingel, I.D. Lewis // *J. Amer. Ceram. Soc.* **69** (1986) 325.
- [4] Е.С.Лукин // *Огнеупоры и техн. керамика* **1** (1996) 5.
- [5] Е.С. Лукин // *Огнеупоры и техн. керамика* **2** (1996) 9.
- [6] А.В. Шорохов, *Размеры частиц прекурсоров и физико-химические свойства кислородных датчиков на основе систем $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.* Кандидатская диссертация (кафедра физической химии СПбГУ, Санкт-Петербург, 2009).
- [7] *Powder Diffraction File (PDF-2), Release 2007.*

AGGLOMERATE SIZE IN PRECURSORS AND MECHANICAL STRENGTH OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ SYSTEM

V.G. Konakov^{1,2*}, S.N. Golubev², E.N. Solovyeva^{2,3}, I.Yu. Archakov^{2,3}, N.V. Borisova²,
A.V. Shorokhov⁴

¹St. Petersburg State University, Universitetskaia 7-9, 199034, Russia

²Scientific and Technical Center “Glass and Ceramics”, Polustrovski 15 k. 2, St. Petersburg, 195221, Russia

³Institute of Problems of Mechanical Engineering, V.O. Bolshoi pr. 61, St. Petersburg, 199178, Russia

⁴Federal State Unitary Enterprise Smolensk Production Association “ANALITPRIBOR”, Babushkina 3,

Smolensk, 214031, Russia

*e-mail: glasscer@yandex.ru

Abstract. Precursor powders with the average agglomerate size of 40-1200 nm were synthesized using the reverse co-precipitation version of sol-gel method. The dependence of the mechanical strength of Y-Zr ceramics on the precursor dispersity has been studied using BET, laser PSD (particle size distribution), TEM, XRD, and DSC methods.

References

- [1] I.M. Vasserman, Chemical precipitation from solutions (Nauka, Leningrad, 1980).
- [2] R. Stevens, *Zirconia and zirconia ceramics* (Mag. Electr., UK, 1986).

- [3] R.P. Ingel, I.D. Lewis // J. Amer. Ceram. Soc. **69** (1986) 325.
- [4] E.S. Lukin // Ogneupory i Technicheskaya Keramica **1** (1996) 5.
- [5] E.S. Lukin // Ogneupory i Technicheskaya Keramica **2** (1996) 9.
- [6] A.V. Shorokhov, *The size of particles in precursors ans physical-chemical properties of oxygen sensors based on Y_2O_3 - ZrO_2 , Ce_2O_3 - ZrO_2 and Ce_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 systems*. Ph.D. thesis (Chair of Physical Chemistry of St. Petersburg State University, St. Petersburg, 2009).
- [7] Powder Diffraction File (PDF-2), Release 2007.