

ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИСПЕРСИОННОГО СОСТАВА ПРЕКУРСОРОВ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

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

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

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

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

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

*e-mail: glasscer@yandex.ru

Аннотация. Золь-гель методом в варианте обратного соосаждения путем варьирования концентраций растворов исходных солей-реагентов синтезированы порошки-прекурсоры итогового состава $9\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}91\text{ZrO}_2$ (мол.%) с различным средним размером агломератов. С помощью комплекса физико-химических методов исследования показано, что механическая прочность Ce-Zr керамики зависит не только от дисперсности прекурсоров, но и от относительного содержания в них церия в виде CeO_2 .

1. Введение

В работе [1] представлены результаты исследования взаимосвязи дисперсности прекурсоров итогового состава керамики $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\text{ZrO}_2$ (мол.%) и механической прочности керамик, синтезированных на основе этих прекурсоров. Исследования проводились с помощью методов ЭМ, РФА, ДСК, лазерной седиментографии и БЭТ. Впервые экспериментально было показано, что с уменьшением размера агломератов в прекурсорах механическая прочность соответствующих этим прекурсорам керамик возрастает. Поскольку до настоящего времени продолжается поиск механически прочных новых оксидных твердых электролитов с анионной проводимостью, позволяющих расширить область их применения по температуре и парциальному давлению кислорода, представляется перспективным провести аналогичное исследование для состава $9\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}91\text{ZrO}_2$ (мол.%), что и явилось целью настоящей работы.

Выбор объекта исследования диктовался высокой температурой плавления Ce_2O_3 – 1920 °С [2-4], близостью радиусов катионов Ce^{3+} и Zr^{4+} – 0.8 и 1.034 Å соответственно [5] и наличием кубических твердых растворов в системах $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [6-8].

2. Экспериментальная часть

Синтез проводился золь-гель методом в варианте обратного соосаждения из растворов. Исходными реагентами являлись соли $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и водный раствор аммиака (х.ч.). Условия получения прекурсоров с разной дисперсностью, а также соотнесение использованных методов исследования с получаемой данным методом информацией и порядок проведения опытов по определению механической прочности (σ) керамических брусков трехточечным методом изгиба при 1000 °С приведены в [1]. Величины σ рассчитывались по соотношению:

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

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

Согласно [4], наиболее устойчивыми оксидами церия являются CeO_2 и Ce_2O_3 , причем в оксидных соединениях церия доля Ce^{4+} увеличивается с уменьшением температуры. В этой связи для порошков-прекурсоров и керамик определено соотношение между содержаниями Ce_2O_3 и CeO_2 с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ESCA-5400, PHI. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось излучение $\text{MgK}\alpha$ с энергией 1253.6 эВ. Энергетическая шкала калибровалась по линии $\text{Au } 4f_{7/2}$ $E_b = 84.0$ эВ. Глубина анализа методом ESCA составляет порядка 50 Å, анализируемая площадь – несколько больше 1 мм в диаметре. Цирконий во всех образцах находился в виде ZrO_2 , церий – в виде Ce_2O_3 и CeO_2 .

3. Результаты и их обсуждение

Методом ТЭМ проведено систематическое исследование влияния концентрации растворов исходных солей на размеры агломератов в прекурсорах. Рис.1 наглядно демонстрирует увеличение размеров агломератов в прекурсорах с увеличением концентрации солей.

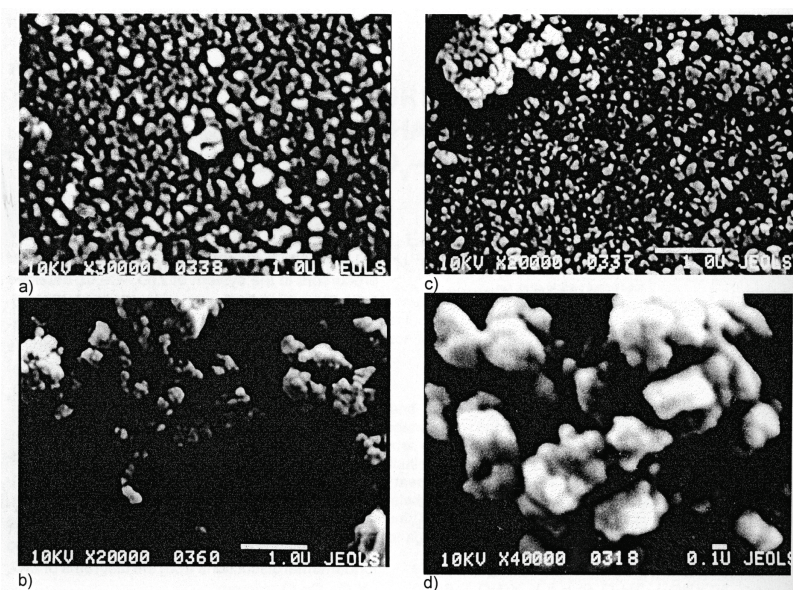


Рис. 1. Микрофотографии прекурсоров итогового состава $9\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-}91\text{ZrO}_2$, полученных при концентрациях растворов исходных солей 0.05M (a), 0.1 M (b), 0.85 (c, d).

С помощью метода лазерной седиментографии получено распределение агломератов по размерам в прекурсорах в зависимости от концентрации растворов солей (Рис. 2).

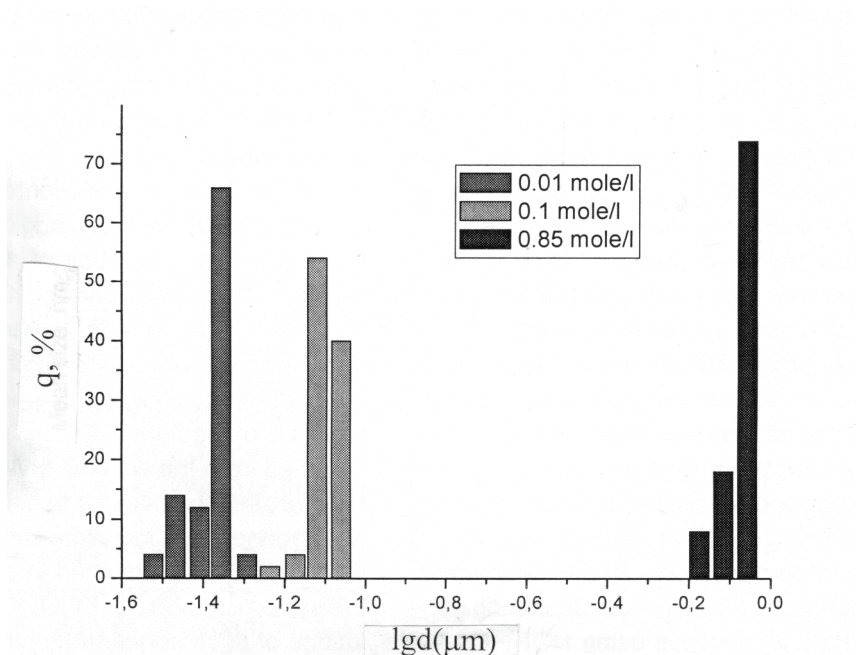


Рис. 2. Распределение по размерам агломератов (q) в прекурсорах итогового состава $9\text{Ce}_2\text{O}_3$ - 91ZrO_2 , полученных из растворов солей разных концентраций.

Рисунок 3 иллюстрирует зависимость среднего размера агломератов в прекурсорах от концентрации растворов солей согласно данным лазерной седиментографии.

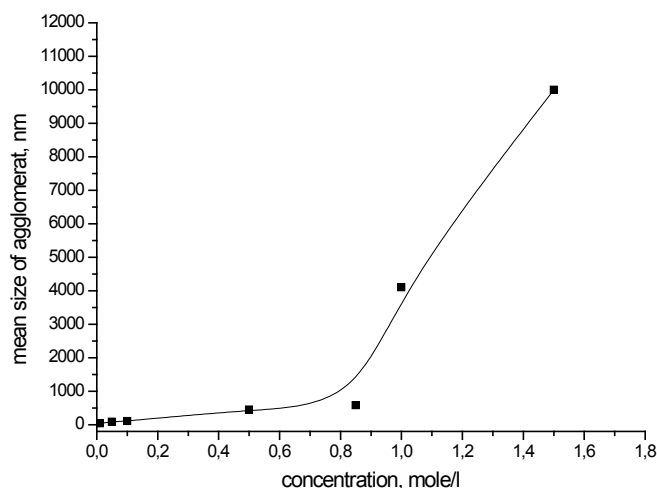


Рис. 3. Зависимость среднего размера агломератов от концентрации исходных солей для прекурсоров итогового состава $9\text{Ce}_2\text{O}_3$ - 91ZrO_2 .

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

186 В.Г. Конаков, С.Н. Голубев, Е.Н. Соловьева, И.Ю. Арчаков, Н.В. Борисова, А.В. Шорохов претерпевает незначительные изменения. Увеличение концентрации растворов 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 рис. 4 и 5 представлены термограммы прекурсоров, синтезированных с использованием 0.1 М растворов солей и прокаленных при 200 и 1500 °С.

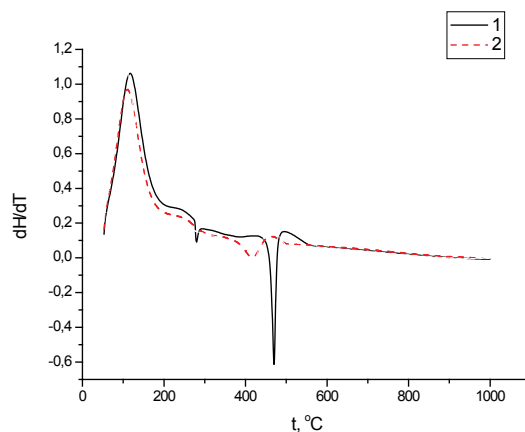


Рис. 4. Термограммы прекурсоров $8Y_2O_3-92ZrO_2$ (1) и $9Ce_2O_3-91ZrO_2$ (2) после часового прокаливания при 200 °С.

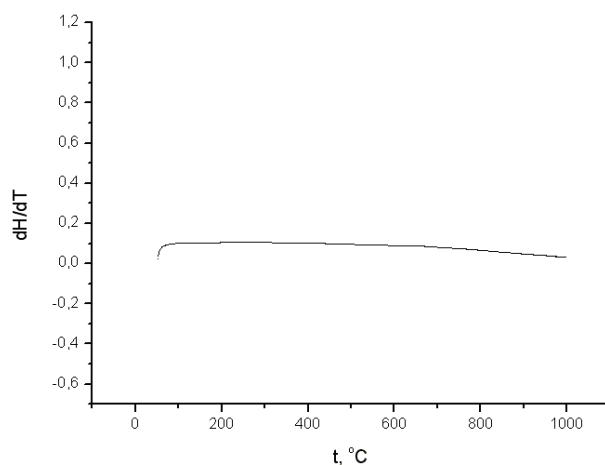


Рис. 5. Термограмма прекурсора $9Ce_2O_3-91ZrO_2$ после часового прокаливания при 1500 °С.

На термограммах порошков-прекурсоров, термообработанных при 200 °С, наблюдаются эндотермический эффект в районе 120 °С и экзотермические – в области 300-500 °С. Первый относится к продолжающемуся процессу удаления слабо связанной с каркасом дисперсионной воды, а вторые - к одновременному прохождению процессов кристаллизации и удалению структурно-связанной воды [6]. Термограмма прекурсора, термообработанного при 1500 °С, свидетельствует о завершении процессов дегидратации и кристаллизации. Согласно данным РФА (Рис. 6), прекурсоры

рентгеноаморфны, но наличие слабо выраженных пиков в районе 30° (местоположение наиболее интенсивных рефлексов для кристаллических твердых растворов) свидетельствует о наличии в них кристаллической фазы, возможно, твердого раствора. Как после кальцинации (600°C), так и после окончательного отжига при 1600°C образцы представляли собой тетрагональный твердый раствор. Для идентификации дифрактограмм использовалась картотека PDF [9].

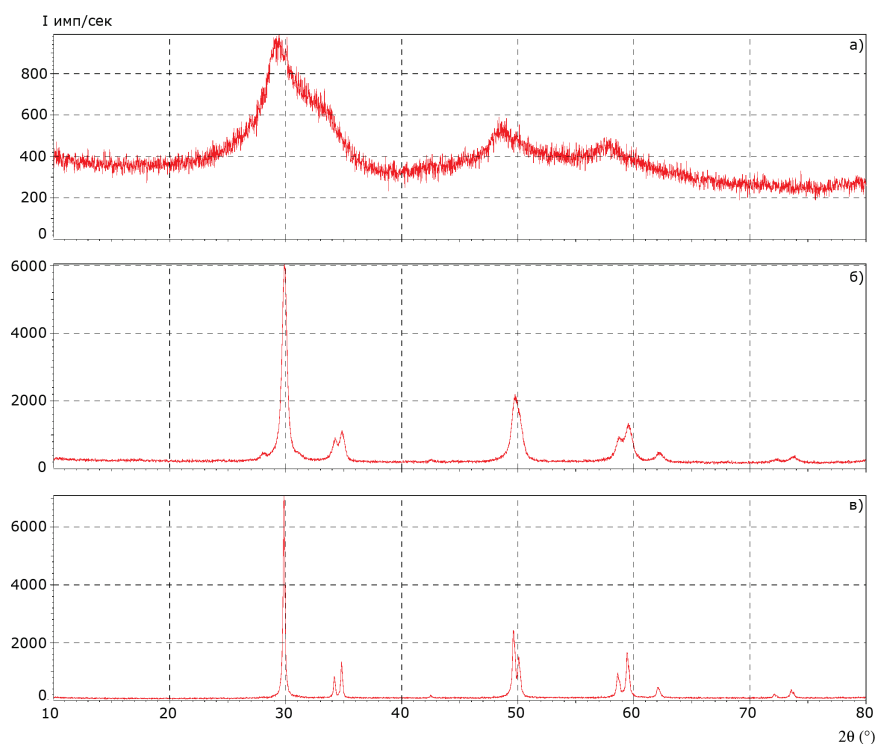


Рис. 6. Дифрактограммы Ce-Zr образцов после сушки под давлением 5 кг/см^2 при 120°C (а), после термообработок при 600°C (б) и 1000°C (в).

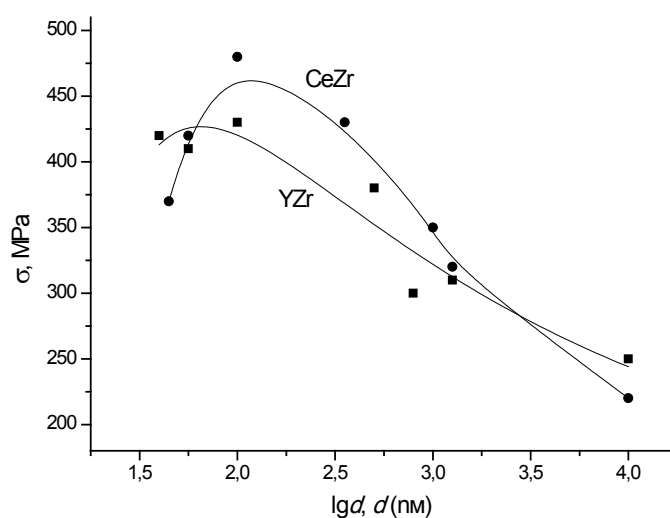


Рис. 7. Механическая прочность (σ) при 1000°C в зависимости от среднего размера агломератов в прекурсорах (d).

Результаты исследования механической прочности исследованных керамик представлены на Рис. 7.

Зависимость $\sigma=f(d)$ имеет S-образную форму. В то время, как для керамик на базе системы $Y_2O_3-ZrO_2$ σ практически не зависит от размеров агломератов в диапазоне $\approx 30-300$ нм, для Се-Zr керамики в этой области при размерах агломератов порядка 100 нм наблюдается наибольшее значение механической прочности. Мы предположили, что наличие максимума на зависимостях $\sigma=f(d)$ для этой керамики связано с изменением степени окисления Се в зависимости от температуры и размеров агломератов.

Подтверждением этому предположению служат результаты, полученные методом рентгеновского фотоэлектронного анализа (Таблица 1).

Таблица 1. Содержание Se_2O_3 и SeO_2 по данным ESCA в порошках и керамиках итогового состава $0.09Se_2O_3-0.91ZrO_2$.

Размеры агломератов, нм	Вид образца	Содержание Se_2O_3 , %	Содержание SeO_2 , %	Температура термообработки, °C
≈ 100	Порошок	5	95	200
≈ 100	Порошок	20	80	550
100-400	Порошок	35	65	550
100-400	Керамика	75	25	1600
>400	Керамика	90	10	1600

Из таблицы видно, что содержание SeO_2 в порошках увеличивается с увеличением размеров агломератов и уменьшением температуры термообработки. Для керамики сохраняется тенденция увеличения содержания SeO_2 с увеличением размера агломератов в прекурсорах. При этом механическая прочность возрастает.

4. Заключение

В настоящем сообщении показано, что зависимость механической прочности Се-Zr керамик от среднего размера агломератов в прекурсорах имеет S-образную форму. В области 30-400 нм находится максимум, отвечающий среднему размеру агломератов порядка 100 нм и наибольшему относительному содержанию Се в виде SeO_2 , которое в прекурсорах и керамиках уменьшается с увеличением дисперсности прекурсоров и увеличением температуры их термообработки.

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

Литература

- [1] В.Г. Конаков, С.Н. Голубев, Е.Н. Соловьева, И.Ю. Арчаков, Н.В. Борисова, А.В. Шорохов // *Физика и механика материалов* **11** (2011) 68.
- [2] П. Кофстад, *Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводности в простых окислах металлов* (Мир, Москва, 1975).
- [3] Б.В. Некрасов, *Основы общей химии* (Химия, Москва, 1969).
- [4] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов, *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 2.* (Наука, Ленинград, 1970).
- [5] К. Дей, Д. Селбин, *Теоретическая неорганическая химия* (Химия, Москва, 1969).
- [6] Я.В. Ключаров, В.И. Страхов // *Огнеупоры* **1** (1970) 40.

- [7] В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева, *Справочник. Вып. 4.* (Наука, Ленинград, 1974).
- [8] В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева, *Справочник. Вып. 1.* (Наука, Ленинград, 1969).
- [9] *Powder Diffraction File (PDF-2)*. Release 2007.

CORRELATION BETWEEN THE PRECURSOR DISPERSITY AND MECHANICAL STRENGTH OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON Ce_2O_3 - 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

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

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

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

⁴ Federal State Unitary Enterprise Smolensk Production Association "ANALITPRIBOR", Babushkina 3,
Smolensk, 214031, Russia

* e-mail: glasscer@yandex.ru

Abstract. Precursor powders with the final $9\text{Ce}_2\text{O}_3$ - 91ZrO_2 (mol.%) composition were synthesized using the reverse precipitation sol-gel method varying the concentrations of the solutions of the initial salt reagents. A set of physical and chemical investigation approaches shows that the mechanical strength of Ce-Zr ceramics depends both on precursor dispersity and on CeO_2 content.

References

- [1] V.G. Konakov, S.N. Golubev, E.N. Solovyeva, I.Yu. Archakov, N.V. Borisova, A.V. Shorokhov // *Mater. Phys. Mech.* **11** (2011) 68.
- [2] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides* (Krieger Pub Co, 1983).
- [3] B.V. Nekrasov, *General Chemistry* (Chemistry, Moscow, 1969).
- [4] N.A. Toropov, V.P. Barzakovsky, I.A. Bon'dar, Yu. P. Udalov, *Phase Diagrams for Silicate Systems, Handbook, 2-d Ed.* (Nauka, Leningrad, 1970).
- [5] K. Dei, D. Selbin, *Theoretical inorganic chemistry* (Chemistry, Moscow, 1969).
- [6] Ya. V. Klucharov, V.I. Strakhov // *Ogneupory* **1** (1970) 40.
- [7] V.P. Barzakovsky, V.V. Lapin, A.I. Boikova, N.N. Kutzeva, *Handbook, Part 4* (Nauka, Leningrad, 1974).
- [8] V.P. Barzakovsky, V.V. Lapin, A.I. Boikova, N.N. Kutzeva, *Handbook, Part 1* (Nauka, Leningrad, 1969).
- [9] *Powder Diffraction File (PDF-2)*. Release 2007.