Materials Physics and Mechanics 14 (2012) 1-10 Received: February 15, 2012

РАЗМЕРЫ АГЛОМЕРАТОВ В ПРЕКУРСОРАХ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Y_2O_3-ZrO_2, Ce_2O_3-ZrO_2 И Ce_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2

В.Г. Конаков[1,2,3*], С.Н. Голубев[2], Е.Н. Соловьева[2,3], И.Ю. Арчаков[2,3], Н.В. Борисова[2], А.В. Шорохов[4]

[1]Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия;

[2]НТЦ “Стекло и керамика”, Санкт-Петербург, Россия

[3]Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

[4] Смоленское Государственное производственное объединение “Аналитприбор”, Смоленск, 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, ДСК и рентгеновского фотоэлектронного анализа установлена взаимосвязь между размерами агломератов в прекурсорах, механической прочностью керамик, синтезированных на основе полученных порошков-прекурсоров, и содержанием Ce^{3+} и Ce^{4+} в прекурсорах и керамиках.

1. Введение

До настоящего времени продолжается поиск механически прочных новых оксидных материалов с анионной проводимостью. Хорошо известно, что наноструктурированная оксидная керамика на базе ZrO_2 обладает повышенными физико-химическими свойствами (химической и термической стойкостью, механической прочностью, вакуумной плотностью и др.) по сравнению с керамикой, полученной обычно используемыми промышленными способами или методом твердофазного синтеза.

Анализ литературных данных позволил выбрать в качестве объектов исследования следующие составы твердых электролитов (здесь и далее в мол. долях) $0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$, $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$, $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$, а 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 наномасштабной структурой и более высоким уровнем вышеупомянутых физико-химических свойств.

Цель работы заключалась в обобщении оригинальных систематических исследований, проведенных авторами и направленных на выявление взаимосвязи дисперсности прекурсоров и механической прочности вышеуказанной керамики.

© 2012, Institute of Problems of Mechanical Engineering

Известно, что размер агломератов прекурсора определяет в итоговой керамике как размер кристаллитов, так и размер кристаллических агломератов (зерен) [1]. Так, в [2,3] на примере Y-Zr керамики на основе теоретического рассмотрения было показано, что ее механическая прочность при 100 °C возрастает от ≈50 до 650 MPa при уменьшении размера зерна от ≈0.43 до 0.20 μm. 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 зародышеобразования 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 сливании должны тщательно перемешиваться для достижения однородности по составу;
4. проводить реакцию осаждения при пониженной температуре, т.к. 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 следующие соли: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.) и водный раствор аммиака (х.ч.). Диапазоны исследованных концентраций солей составляли 0.01-1.2 M (итоговый состав $0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$) и 0.01-1.6 M (итоговые составы $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$ и $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$). Сначала приготовлялись водные растворы указанных солей заданной концентрации, которые брались в соотношениях, необходимых для получения итоговых составов 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 M 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/см^2 и термообрабатывали при 150 °C. Такой метод сушки ограничивает объемный рост агломератов. Приведенные ниже условия проведения синтеза прекурсоров являются оптимальными. Они представляют собой результат кропотливого исследования, проведенного в [6].

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

- дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в режиме дифференциального термического анализа (калориметр Netczh 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 °C, 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 °C. Механическая прочность керамических брусков определялась трехточечным методом изгиба при 1000 °C (часто используемая температура эксплуатации керамики), которая рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{5 \cdot L \cdot a}{2h \cdot b} (MPa), \qquad (1)$$

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

Порошки и керамики, содержащие Ce_2O_3, анализировались с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ESCA-5400, PHI. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось излучение MgK_α с энергией 1253.6 эВ. Энергетическая шкала калибровалась по линии Au $4f_{7/2}$ E_b= 84.0 eV. 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, иттрий – в основном в виде Y_2O_3 с небольшой добавкой, скорее всего отвечающей нестехиометрическому оксиду $YO_{1.5-x}$, церий – в виде Ce_2O_3 и CeO_2 и, возможно, небольшом количестве $Ce(OH)_3$. Для образцов итоговых составов $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$ и $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$ (порошки-прекурсоры и керамики) определено соотношение между содержаниями Ce_2O_3 и CeO_2.

3. Результаты и их обсуждение

Методами БЭТ, ТЭМ, лазерной седиментографии, ДСК было проведено систематическое исследование влияния концентраций солей на размеры агломератов в прекурсорах $0{,}08Y_2O_3$-$0{,}92ZrO_2$ и на температуры кристаллизации прекурсоров (Таблица 1, Рис. 1). Удельная площадь поверхности агломератов в прекурсорах по методу БЭТ рассчитывалась с использованием соотношения

$$S_{\acute{A}\acute{Y}\grave{O}} = \frac{W_{m\cdot} \cdot N \cdot A_{CS}}{M \cdot m}, \qquad (2)$$

где N – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ молекул/моль), m – навеска прекурсора, 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.

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

$$d_{\acute{A}\acute{Y}\grave{O}} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{\rho \cdot S_{\acute{A}\acute{Y}\grave{O}}}, \qquad (3)$$

где ρ – плотность моноклинной формы ZrO_2=5560 г/м^3.

Таблица 1. Зависимость среднего размера агломератов в прекурсорах $0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$ и температуры их кристаллизации от концентрации солей.

Концентрация, *M*	Средний размер агломератов($d_{БЭТ}$), нм	Уд. площадь поверхности, м^2/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 1 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.

Аналогичные результаты получены и для церий-содержащих прекурсоров (Рис. 2). На Рис. 3 на примере прекурсоров итогового состава $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$ представлено распределение агломератов по размерам в зависимости от концентрации исходных солей.

Таблица 1 и Рисунок 4 суммируют результаты по зависимостям среднего размера агломератов в прекурсорах исследованных составов от концентрации солей согласно данным лазерной седиментографии.

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 Рис. 5 и 6 представлены термограммы прекурсоров, синтезированных с использованием 0.1 М растворов солей и прокаленных при 200 и 1500 °С.

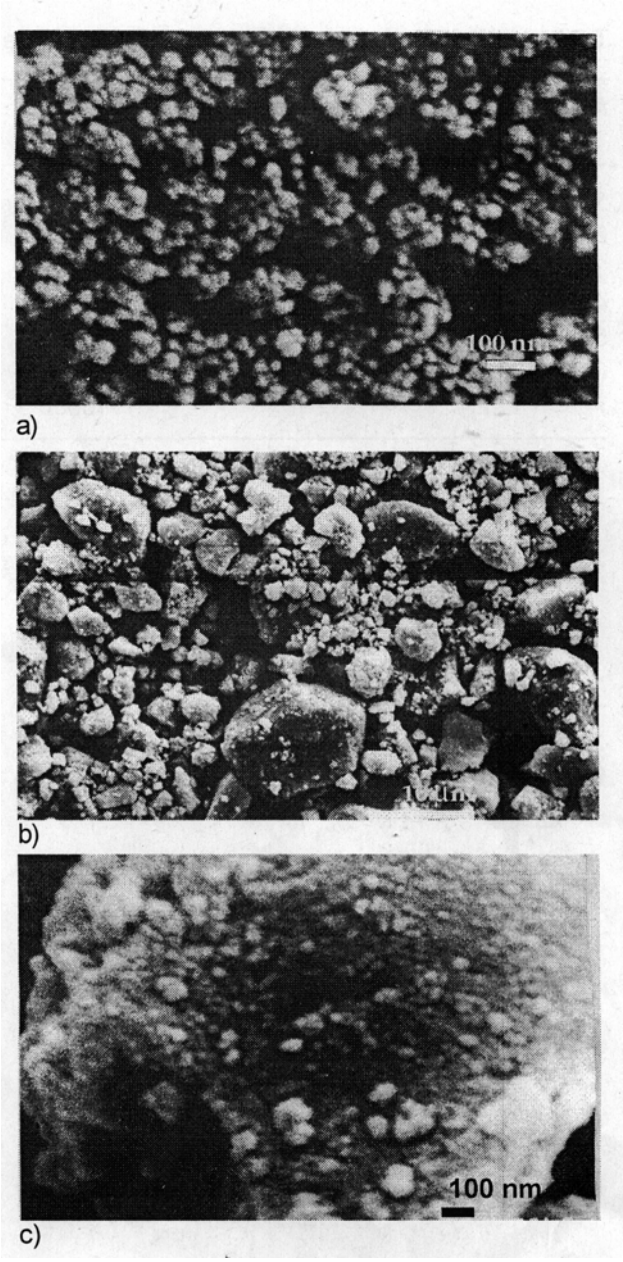

Рис. 1. Микрофотографии прекурсоров итогового состава $0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$, полученных при концентрациях исходных солей 0.01М (a), 1.2 М (b), 0.05 (c).

На термограммах порошков-прекурсоров, термообработанных при 200 °С, наблюдаются эндотермические эффекты в районе 100 °С и экзотермические – в области 400-500 °С. Первые свидетельствуют о продолжающемся процессе удаления как слабо связанной с каркасом дисперсионной воды, так и структурно-связанной воды, а вторые - об одновременном прохождении процессов кристаллизации и удалении структурно-связанной воды [6]. Термограммы прекурсоров, термообработанных при 1500 °С, свидетельствуют о завершении 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) указывает на возможное появление в них кристаллической фазы. Как после кальцинации, так и после окончательного отжига при 1600 образцы представляли собой кубические ($0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$ и $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$) и тетрагональный ($0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$) твердые растворы. Для идентификации дифрактограмм использовалась картотека PDF [7].

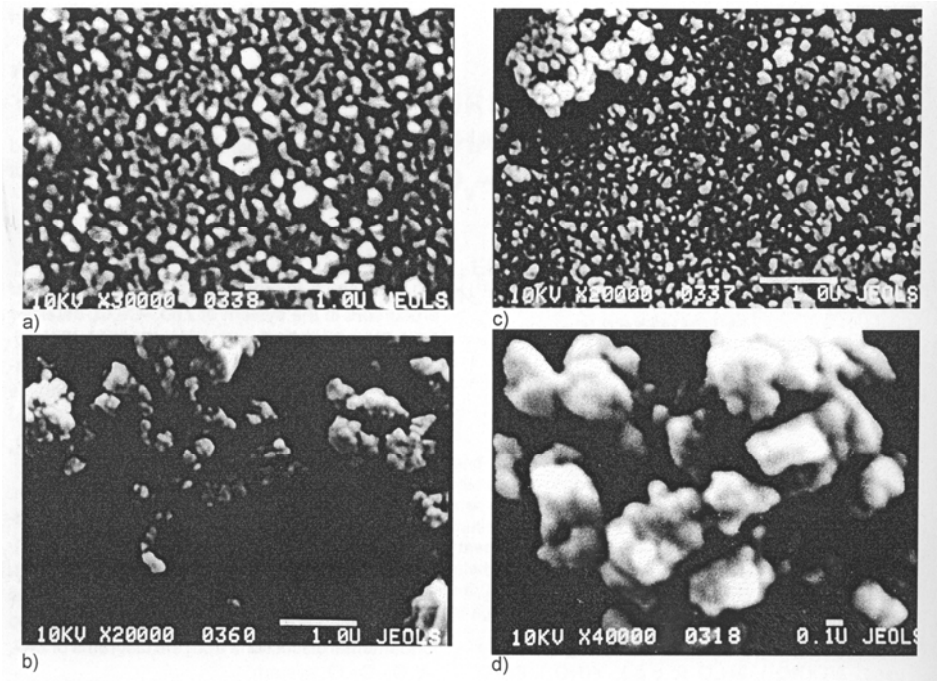

Рис. 2. Микрофотографии прекурсоров итогового состава $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$, полученных при концентрациях исходных солей 0.05 М (a), 0.1 М (b), 0.85 М(c, d).

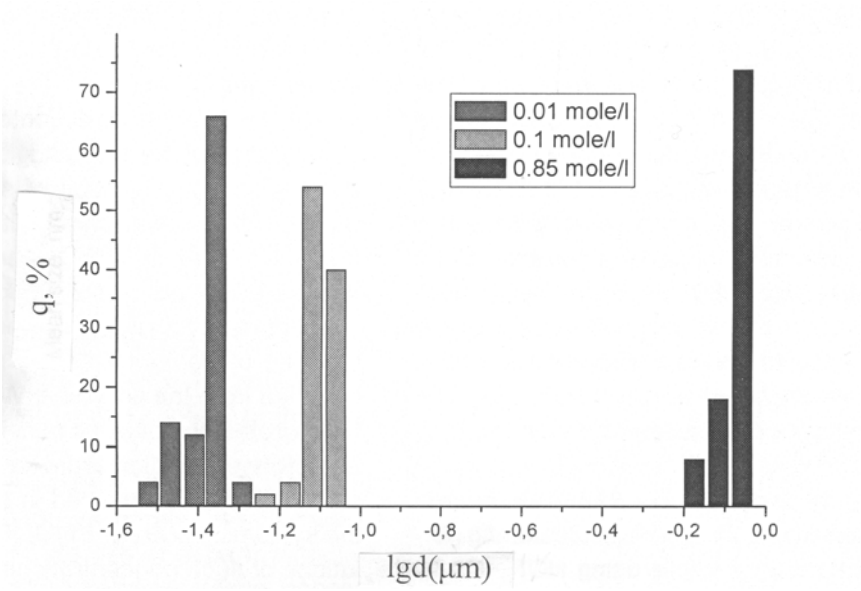

Рис. 3. Распределение по размерам агломератов (*q*) в прекурсорах итогового состава $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$, полученных из растворов солей разных концентраций.

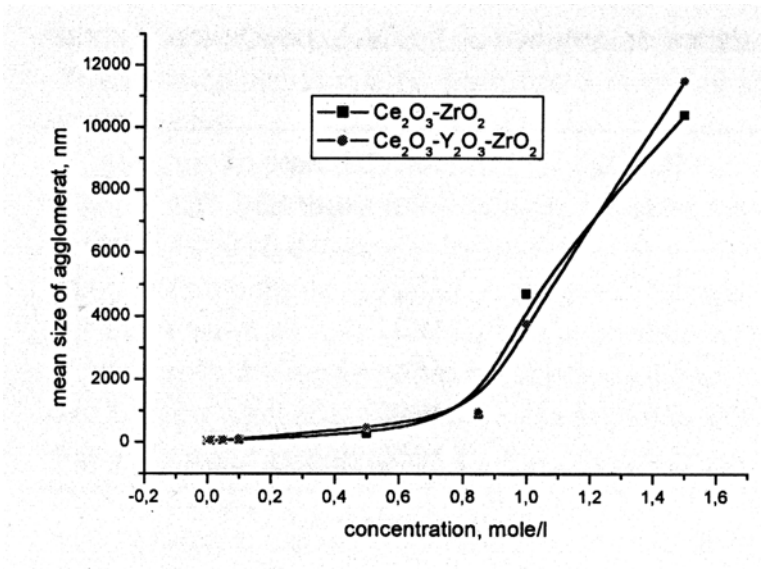

Рис. 4. Зависимость среднего размера агломератов от концентрации исходных солей для прекурсоров итоговых составов $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$ и $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$.

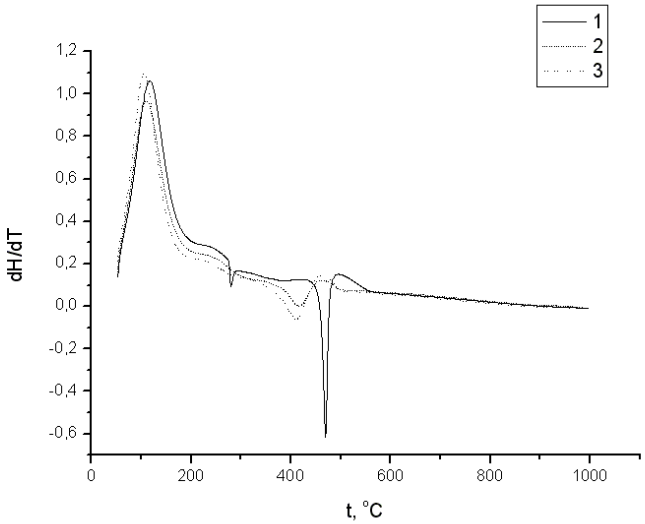

Рис. 5. Термограммы прекурсоров $0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$ (1) $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$ (2) и $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$ (3) после часового прокаливания при 200 ˚С

Результаты исследования механической прочности исследованных керамик представлены на Рис. 7. С увеличением размера агломератов в прекурсорах механическая прочность керамик уменьшается. В то время, как для керамик на базе систем Y_2O_3-ZrO_2 и Ce_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2 она практически не зависит от размеров агломератов в диапазоне ≈30-300 нм, для Ce-Zr керамики наблюдается наибольшее значение механической прочности при размерах агломератов порядка 100 нм. Мы предположили, что наличие максимума на зависимостях $\sigma=f(d)$ для этой керамики

связано с изменением степени окисления Ce в зависимости от температуры и размеров агломератов в порошках и керамике. Подтверждением этому предположению служат результаты, полученные методом рентгеновского фотоэлектронного анализа (Таблица 2).

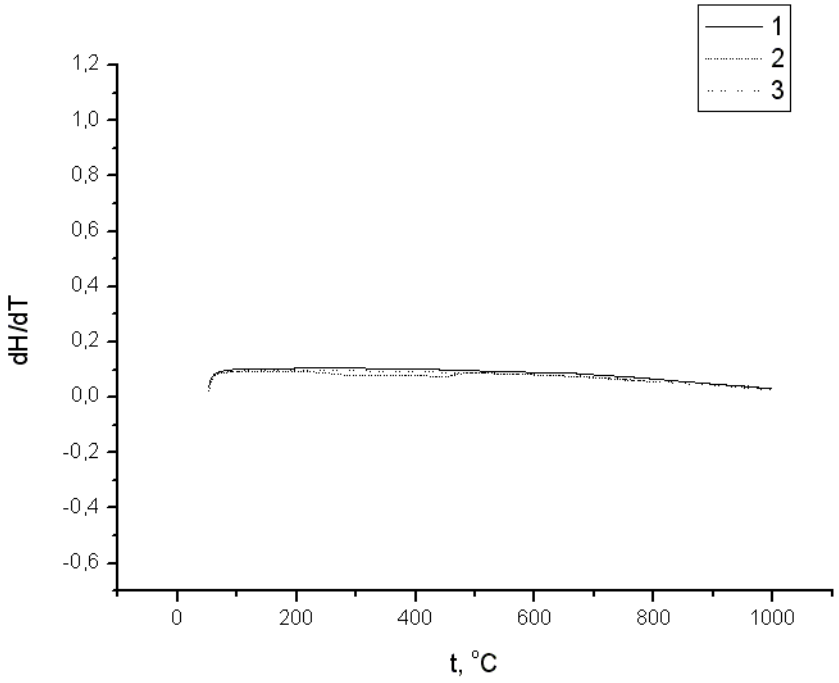

Рис. 6. Термограммы прекурсоров $0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$ (1) $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$ (2) и $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$ (3) после часового прокаливания при 1500 ˚C

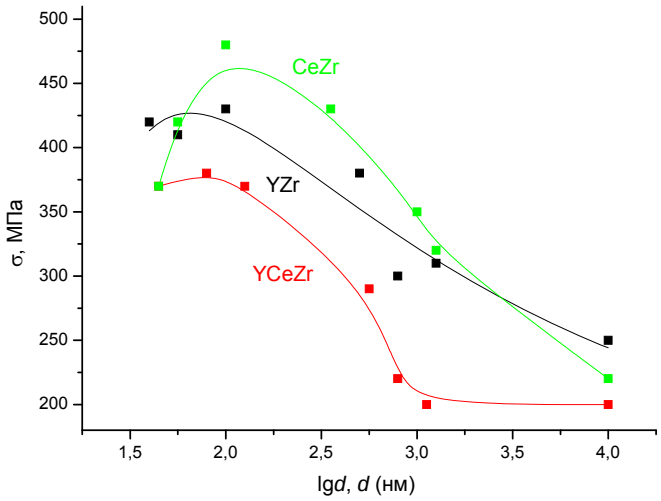

Рис. 7. Механическая прочность (σ) при 1000 °C в зависимости от среднего размера агломератов в прекурсорах (*d*).

Таблица 2. Содержание Ce_2O_3 и CeO_2 по данным ESCA в порошках и керамиках итогового состава $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$.

Размеры агломератов, нм	Вид образца	Содержание Ce_2O_3, %	Содержание CeO_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 2 видно, что содержание CeO_2 в порошках увеличивается с уменьшением размеров агломератов и уменьшением температуры термообработки. Для керамики сохраняется тенденция увеличения содержания CeO_2 с уменьшением размера агломератов в прекурсорах.

Для керамик на базе систем Y_2O_3-ZrO_2 и Ce_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2 на зависимостях $\sigma=f(d)$ не наблюдается экстремумов, что, по нашему мнению, для второй системы связано с уменьшением содержания Ce_2O_3 и стабилизирующим эффектом Y_2O_3.

4. Заключение

В настоящем сообщении показано, что, чем меньше размер агломератов в прекурсорах итоговых составов $0.08Y_2O_3$-$0.92ZrO_2$, $0.09Ce_2O_3$-$0.91ZrO_2$ и $0.06Ce_2O_3$-$0.06Y_2O_3$-$0.88ZrO_2$, тем больше механическая прочность полученных на их основе керамик. Наилучшими прочностными свойствами обладают керамики, полученные из прекурсоров со средним размером агломератов ≈30-100 нм. Для церий содержащих керамик, синтезированных из прекурсоров со средним размером агломератов 30-400 нм установлено влияние относительного содержания CeO_2 в порошках на механическую прочность керамик. Соотношение CeO_2/Ce_2O_3 уменьшается с увеличением дисперсности и температуры термообработки прекурсоров.

Работа выполнена при 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 Y_2O_3-ZrO_2, Ce_2O_3-ZrO_2 и Ce_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2* (Кандидатская диссертация. СПбГУ, кафедра физической химии, 2009).
[7] *Powder Diffraction File (PDF-2).* Release 2007.

AGGLOMERATE SIZE IN PRECURSORS AND MECHANICAL STRENGTH OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON Y_2O_3-ZrO_2, Ce_2O_3-ZrO_2 AND Ce_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2 SYSTEMS

V.G. Konakov[1,2*], S.N. Golubev[2], E.N. Solovyeva[2,3], I.Yu. Archakov[2,3], N.V. Borisova[2], A.V. Shorokhov[4]

[1]St. Petersburg State University, Russia

[2]Scientific and Technical Center "Glass and Ceramics", St. Petersburg, Russia

[3]Institute of Problems of Mechanical Engineering, St. Petersburg, Russia

[4]Federal State Unitary Enterprise Smolensk Production Association "ANALITPRIBOR", Smolensk, Russia

*e-mail: glasscer@yandex.ru

Abstract. Precursor powders with controlled average agglomerate size in the range of 40-12000 nm were synthesized using the reverse precipitation sol-gel. The correlation between the agglomerate size and mechanical strength of the final ceramics synthesized from these precursor powders and the content of Ce^{3+} and Ce^{4+} in the precursors was studied using BET, XRD, TEM, PSD, and DSC methods.

References

[1] I.M. Vasserman, *Chemical precipitation from solutions* (Nauka, Leningrad, 1980), in Russian.
[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 tekhnicheskaya keramica* **1** (1996) 5, in Russian.
[5] E.S. Lukin // *Ogneupory i tekhnicheskaya keramica* **2** (1996) 9, in Russian.
[6] A.V. Shorokhov, *The size of the particles in the precursor powders and physical-chemical properties of the oxygen sensors based on Y_2O_3-ZrO_2, Ce_2O_3-ZrO_2 и Ce_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2 system* (PhD Thesis, St. Petersburg State University, St. Petersburg 2009), in Russian.
[7] *Powder Diffraction File (PDF-2).* Release 2007.