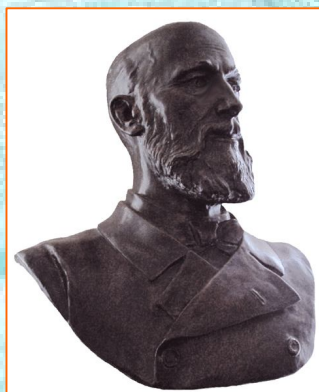
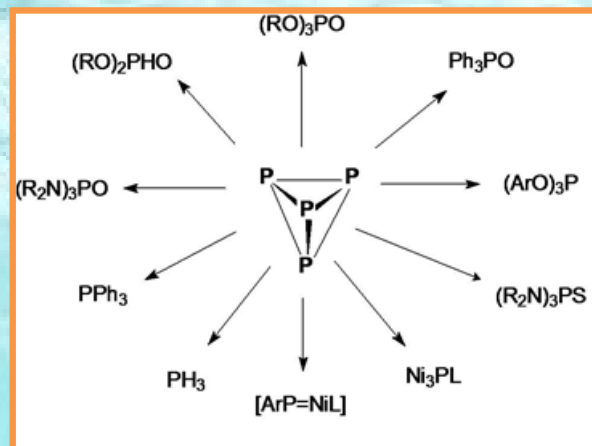


Бутлеровские сообщения

№5, том 58. 2019



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:
Butlerov Communications



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2019 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Институт химии нефти СО РАН,
5. Кемеровский государственный университет,
6. ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие",
7. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
8. Пермская государственная фармацевтическая академия,
9. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
10. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
11. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
12. Самарский государственный технический университет,
13. Самарский государственный университет,
14. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
15. Саратовский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет
17. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
18. Тульский государственный университет,
19. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
20. Челябинский государственный университет,
21. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета.

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 31 мая 2019 г.

Влияние стабилизирующих добавок на электропроводность керамики на основе ZrO_2

© Митюшова^{1,3+} Юлия Александровна, Марков² Алексей Александрович, Денисова³ Эльмира Ивановна, Карташов³ Вадим Викторович и Красиков^{1*} Сергей Анатольевич

¹ Лаборатория высокоэнтропийных сплавов. Институт металлургии УрО РАН. ул. Амундсена, 101. г. Екатеринбург, 620016. Россия. E-mail: mityushova_yulia@mail.ru

² Лаборатория оксидных систем. Институт химии твердого тела УрО РАН. ул. Первомайская, 91. г. Екатеринбург, 620990. Россия.

³ Кафедра редких металлов и наноматериалов «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». ул. Мира, 19. г. Екатеринбург. 620000, Россия

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, керамика, диоксид циркония, стабилизирующая добавка.

Аннотация

Создание твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является одним из перспективных решений проблемы обеспечения электроэнергией. В качестве твердых электролитов в ТОТЭ выгодно использовать стабилизированный диоксид циркония (ZrO_2).

В настоящей работе синтезировали порошки диоксида циркония с добавками оксидов иттрия и скандия ($ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Sc_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$). Из порошков получали керамические образцы для изучения влияния стабилизирующих добавок на электропроводящие свойства диоксида циркония. Добавка оксида иттрия Y_2O_3 в количестве 8 мол. % способствовала образованию твердого кубического раствора диоксида циркония, а оксид скандия Sc_2O_3 повышал прочностные и электропроводящие характеристики материала. Определение электропроводящих характеристик проводили методом импедансной спектроскопии. Предварительно наносили методом печати платиновую пасту, которая при измерениях обеспечивала контакт со всей поверхностью исследуемого образца.

Показано, что добавка оксида иттрия способствует образованию твердого кубического раствора диоксида циркония, а оксид скандия увеличивает прочностные (микротвердость) и электропроводящие характеристики материала. Особый интерес представляет одновременное легирование диоксида циркония оксидами скандия и иттрия. Результаты определения свойств керамических образцов показали, что на увеличение электропроводности в большей степени оказывает влияние добавки Sc_2O_3 по сравнению с добавкой Y_2O_3 . Стабилизация без оксида иттрия приводит к нестабильным значениям электропроводимости со временем. Образец состава $ZrO_2 - 1\%$ мол. $Y_2O_3 - 8\%$ мол. Sc_2O_3 в перспективе имеет возможность быть использован в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах.

Введение

Одним из перспективных решений проблемы обеспечения электроэнергией в настоящее время является создание и широкое использование топливных элементов (ТЭ), вырабатывающих тепло и электроэнергию в результате электрохимической реакции. Перед традиционными источниками энергии топливные элементы обладают рядом преимуществ – это высокие значения КПД и устойчивость рабочих характеристик в широком интервале температур, отсутствие токсичных продуктов выброса и возможность работы на доступном и дешевом топливе.

Среди многообразия топливных элементов отдельный интерес представляют твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), отличительной особенностью которых является самая высокая рабочая температура (450-1000 °С) [1]. В качестве твердых электролитов в ТОТЭ выгодно использовать стабилизированный диоксид циркония. Этот керамический материал характеризуется наличием ионной и отсутствием электронной проводимости, химической инертностью по

отношению к электродам, с которыми диоксид циркония имеет совместимый коэффициент термического расширения [2, 3].

Стабилизацию диоксида циркония в области высоких температур обеспечивают добавки различных оксидов, в том числе добавка оксида иттрия. Так, 8-10 % мол. Y_2O_3 обеспечивают образование стабильного кубического твердого раствора ZrO_2 [4]. Именно такой состав наиболее часто используется для изготовления твердого электролита в ТОТЭ. Однако, существенным недостатком его является невысокая электропроводимость при средней рабочей температуре около 800 °С. Заметно улучшают проводимость диоксида циркония добавки оксида скандия. Но при этом образующаяся кубическая фаза теряет стабильность во всем интервале температур. Высокотемпературный фазовый переход ZrO_2 приводит к тому, что электропроводимость начинает изменяться скачками. В итоге данная система становится механически неустойчивой и практически непригодной для использования в качестве ТОТЭ. Поэтому более перспективным для повышения стабильности твердых растворов является использование комбинированных добавок. Комплексное легирование приводит к химической и тепловой стабильности, повышению электропроводности, подавлению высокотемпературной деградации, улучшению механической прочности и понижению стоимости материала.

В настоящей работе были исследованы керамические материалы на основе ZrO_2 следующих составов: $ZrO_2 - 8\%$ мол. Y_2O_3 , $ZrO_2 - 8\%$ мол. Sc_2O_3 , $ZrO_2 - 4\%$ мол. $Y_2O_3 - 4\%$ мол. Sc_2O_3 , $ZrO_2 - 1\%$ мол. $Y_2O_3 - 8\%$ мол. Sc_2O_3 .

Экспериментальная часть

Технология изготовления керамических образцов включала синтез исходных порошков, который осуществляли обратным соосаждением аммиаком из азотнокислых растворов солей с получением гидроксидов $ZrO(OH)_2 - M(OH)_3$ (где $M = Y, Sc$). Термообработку осадков проводили при температуре 800 °С [5].

Размер и форму частиц оценивали под микроскопом *Olympus GX-71F*. Дифрактограммы порошков снимали на дифрактометре *XPert PRO* в медном излучении с никелевым фильтром на вторичном пучке. Регистратор излучения Pixel с длиной линейки 3.47°. Шаг сканирования – 0.026°. Экспозиция в точке 0.75 с.

Оценку удельной поверхности частиц проводили на приборе *NOVA 1200e* методом адсорбции газов (БЭТ-метод).

Образцы для исследований в виде цилиндров-таблеток диаметром 8 мм и высотой 4.5-5 мм формовали на ручном гидравлическом прессе при давлении 245 МПа. Окислительный обжиг проводили в высокотемпературной печи по режиму: нагрев со скоростью 100-200 °С/ч, выдержка при 1650 °С в течение 10 часов и охлаждение со скоростью нагрева. У спеченных керамических образцов измеряли плотность, микротвердость [6], определяли фазовый состав. Электрофизические свойства изучали методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили двухзондовым способом на переменном токе при частоте в 20 КГц в интервале температур 100-950 °С [7].

Результаты и их обсуждение

Гранулометрический состав. Полученные порошки имели как отдельные частицы, так и спеченные агломераты. Частицы в количестве 20% имели размеры до 5 мкм, на фракцию 5-40 мкм приходилось около 60% частиц, и остальные (~20%) имели размеры от 40 до 80 мкм. Удельная поверхность образцов составила 18-22 м²/г.

Рентгено-фазовый анализ (РФА) порошков. Идентификацию фаз кубического ZrO_2 проводили по линиям в углах $2\theta = 30.6^\circ, 35.5^\circ, 60.5^\circ$ и 85.75° ; тетрагонального – в углах $2\theta = 32.2^\circ, 34.5^\circ$ и 35.34° ; моноклинного – в углах $2\theta = 28.26^\circ, 31.56^\circ$. У образца $ZrO_2 - 8\%$ мол. Y_2O_3 сформировалась высокотемпературная кубическая фаза (100%) с параметрами решетки $a = 5.134 \text{ \AA}$. Фазовый состав порошков $ZrO_2 - 8\%$ мол. Sc_2O_3 ($a = 3.596 \text{ \AA}, b = 5.132 \text{ \AA}$) и $ZrO_2 - 4\%$ мол. $Y_2O_3 - 4\%$ мол. Sc_2O_3 ($a = 3.608 \text{ \AA}, b = 5.132 \text{ \AA}$) представлен в основном тетрагональной фазой (94-98%) с небольшим количеством фазы моноклинной (2-6%). В порошках состава $ZrO_2 - 1\%$ мол. $Y_2O_3 - 8\%$ мол. Sc_2O_3 ($a = 3.607 \text{ \AA}, b = 5.132 \text{ \AA}$) присутствует лишь тетрагональная фаза. Можно полагать, что формирование высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония происходит преимущественно за счет добавки оксида иттрия. Дифрактограммы порошков представлены на рис. 1.

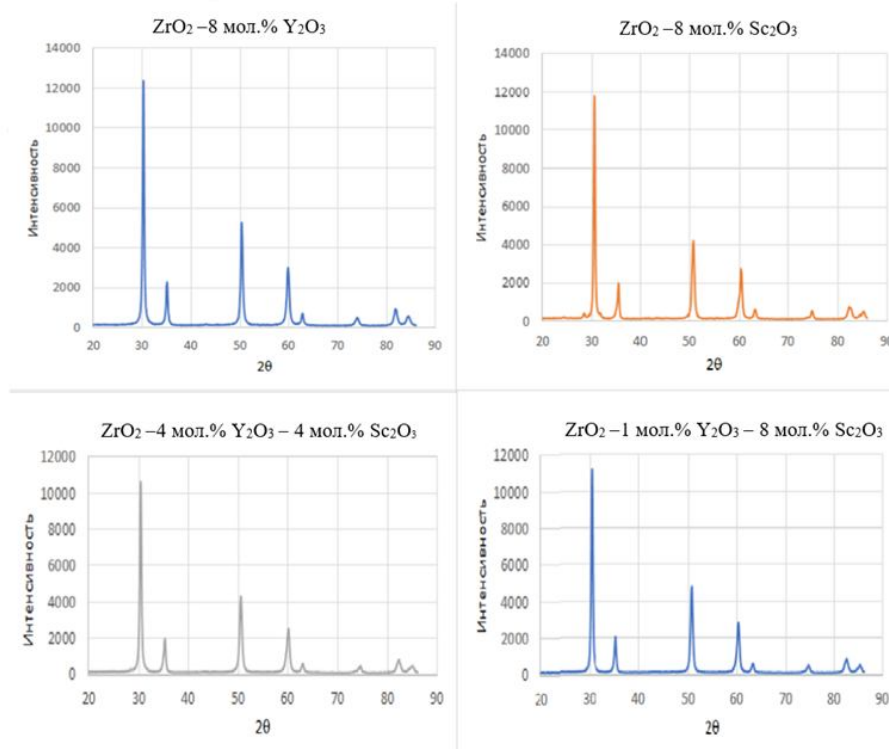


Рис. 1. Дифрактограммы порошков

Результаты измерения *эффективной плотности* и *микротвердости* керамических образцов представлены в табл. 1.

Табл. 1. Плотность и микротвердость керамических образцов

Состав образцов	Микротвердость, ГПа	Плотность, г/см ³
ZrO_2 – 8 % мол. Y_2O_3	9.14	5.15
ZrO_2 – 8 % мол. Sc_2O_3	12.86	5.28
ZrO_2 – 4 % мол. Y_2O_3 – 4 % мол. Sc_2O_3	10.77	5.22
ZrO_2 – 1 % мол. Y_2O_3 – 8 % мол. Sc_2O_3	14.17	5.39

Как показали полученные данные (табл. 1), добавка 8 % мол. Sc_2O_3 в большей степени приводит к увеличению плотности и микротвердости твердого раствора ZrO_2 по сравнению с добавкой 8 % мол. Y_2O_3 . Увеличение количества Sc_2O_3 от 4 до 8 % мол. также приводит к росту плотности и микротвердости. В тоже время увеличение содержания Y_2O_3 снижает микротвердость и плотность. При совместном введении добавок наиболее твердым и плотным оказался образец ZrO_2 – 1 % мол. Y_2O_3 – 8 % мол. Sc_2O_3 , который является предпочтительным для использования в твердооксидных топливных элементах, где одним из требований к материалу электролита для обеспечения газонепроницаемости является высокая плотность.

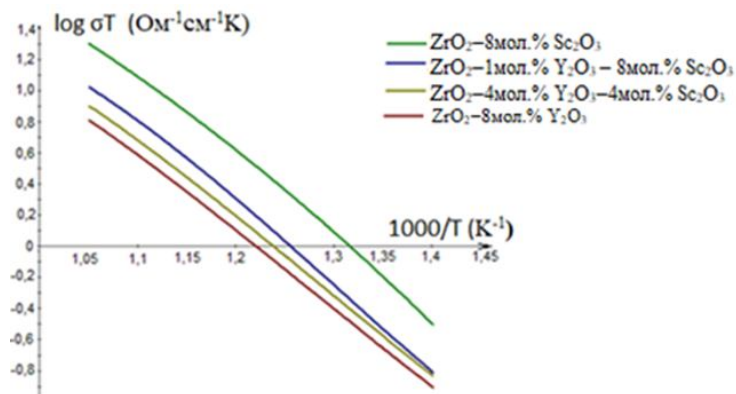


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности образцов

Рентгенофазовый анализ керамических материалов показал, что все они независимо от количества стабилизирующей добавки состояли из высокотемпературной кубической фазы, на формирование которой оказала основное влияние температура спекания (1650 °C) и время выдержки (10 часов).

Температурные зависимости проводимости образцов Zr–Y–Sc (рис. 2), построены в координатах Аррениуса ($\log \sigma - 1/T$).

Энергии активации проводимостей рассчитаны по тангенсу угла наклона зависимостей электропроводности от обратной температуры.

Результаты измерений электропроводности (табл. 2) оказались сопоставимы с данными других исследователей [8-10] и подтвердили, что образец ZrO₂ – 8 % мол. Sc₂O₃ показал самые высокие значения проводимости.

Табл. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности керамики на основе ZrO₂

T, K	Электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹			
	ZrO ₂ – 8 % мол. Y ₂ O ₃	ZrO ₂ – 8 % мол. Sc ₂ O ₃	ZrO ₂ – 4 % мол. Y ₂ O ₃ – 4 % мол. Sc ₂ O ₃	ZrO ₂ – 1 % мол. Y ₂ O ₃ – 8 % мол. Sc ₂ O ₃
823	0.13	0.43	0.16	0.21
973	0.83	2.55	1.03	1.36
1073	1.77	5.19	2.16	2.59
1173	2.86	8.31	3.43	3.51
E _a , эВ	1.05	0.98	1.01	0.99

С увеличением содержания Y₂O₃ в ZrO₂ проводимость заметно снижается (увеличивается энергия активации). Одной из причин может служить разные значения ионных радиусов катионов-заместителей. Ионный радиус Sc составляет по Шеннону 1.06 Å, который соизмерим с ионным радиусом Zr (1.02 Å) [11]. В этом случае замещение иона циркония на ион скандия сопровождается увеличением расстояния между атомами металлов. Замещение цирконий на иттрий, радиус которого составляет 1.14 Å, сопровождается уменьшением свободного пространства, что приводит к увеличению сопротивления материала.

Заключение

Результаты проведенных исследований электропроводности показали, что наиболее предпочтительной стабилизирующей добавкой, повышающей электропроводность диоксида циркония, является оксид скандия.

Выводы

1. Результаты определения свойств керамических образцов показали, что на увеличение электропроводности в большей степени оказывает влияние добавки 8 % мол. Sc₂O₃ по сравнению с добавкой 8 % мол. Y₂O₃. Согласно экспериментальным данным стабилизация без оксида иттрия приводит к нестабильным значениям электропроводности со временем.
2. Полученные керамические материалы в перспективе могут быть использованы в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах.

Благодарности

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Литература

- [1] Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия. 1978. 312с.
- [2] Жилина Е.М., Агафонов С.Н., Русских А.С., Жидовинова С.В., Ченцов В.П., Красиков С.А. Взаимодействие алюминия с многокомпонентной оксидной системой, содержащей цирконий, титан, кремний, железо. *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т.51. №7. С.55-60. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/17-51-7-55; [E.M. Zhilina, S.N. Agafonov, A.S. Russkih, S.V. Zhidovinova, V.P. Chentsov, and S.A. Krasikov. Aluminium interaction with multicomponent oxide system consisting of zirconium, titanium, silicon, iron. *Butlerov Communications*. 2017. Vol.51. No.7. P.55-60. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/17-51-7-55]
- [3] Жилина Е.М., Красиков С.А., Агафонов С.Н., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Термодинамические и кинетические особенности совместного алюминотермического восстановления титана и циркония из оксидов. *Бутлеровские сообщения*. 2016. Т.45. №1. С.130-135. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/16-45-1-

- ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 105-109 130; [E.M. Zhilina, S.A. Krasikov, S.N. Agafonov, L.B. Vedmid, and S.V. Zhidovinova. Thermodynamic and kinetic peculiarities of joint aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Butlerov Communications*. **2016**. Vol.45. No.1. P.130-135. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/16-45-1-130]
- [4] Рутман Ю.С., Торопов С.Ю., Плинер и др. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: *Металлургия*. **1985**. 137с.
- [5] V.V. Kartashov, É.I. Denisova, A.V. Vlasov, D.K. Aleshin, A.A. Blinnichev. High-strength ceramic based on zirconium dioxide: Preparation and properties. *Refractories and Industrial Ceramics*. **2010**. Vol.51. Iss.2. P.104-106.
- [6] Обабков Н.В., Шак А.В., Афонин Ю.Д. Общее материаловедение. *Лабораторный практикум. Издательство Уральского университета, Екатеринбург*. **2015**. 97с.
- [7] Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С. Высокотемпературный электролиз газов: Научное издание. Отв. ред. С. В. Карпачев; АН СССР. Урал. отделение. Ин-т электрохимии. М.: *Наука*. **1988**. 230с.
- [8] Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: *Химия*. **1978**. С.312.
- [9] Иванов В.В., Шкерин С.Н., Липилин А.С., Никонов А.В., Хрустов В.Р., Ремпель Ал. А. Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна керамики в субмикронном диапазоне. *Электрохимическая энергетика*. **2010**. Т.10. №1. С.3-10.
- [10] Ломонова Е.Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония: *Дис. канд. техн. наук. М.* **2001**. 349с.
- [11] Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: *Диалог-МГУ*. **2000**. 291с.
[http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/bazanov/glava2\(3\).pdf](http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/bazanov/glava2(3).pdf)

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-01/19-58-5-105

The Digital Object Identifier – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/19-58-5-105>

Effect of a stabilizing additive on the electroconductivity of ZrO_2 -based ceramics

© Yulia A. Mityushova,^{1,2+} Alexey A. Markov,² Elmira I. Denisova,³
Vadim V. Kartashov,³ and Sergey A. Krasikov^{1*}

¹Laboratory of High Entropy Alloys. Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Amundsen St., 101. Ekaterinburg, 620016. Russia. E-mail: mityushova yulia@mail.ru

²Laboratory of Oxide Systems. Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences. Pervomaiskaya St., 91. Ekaterinburg, 620990. Russia.

³Department of the Rare-metals and Nanomaterials. FTI UrFU. Mira St., 19. Ekaterinburg, 620000. Russia.

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: solid oxide fuel cell, ceramics, zirconium dioxide, stabilizing additive.

Abstract

The creation of solid oxide fuel cells (SOFC) is one of the promising solutions to the problem of electricity supply. It is advantageous to use stabilized zirconium dioxide (ZrO_2) as solid electrolytes in SOFC.

In this paper, zirconium dioxide powders with additives of yttrium and scandium oxides (ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Sc_2O_3 and ZrO_2 - Y_2O_3 - Sc_2O_3) were synthesized. Ceramic samples were obtained from the powders to study the effect of stabilizing additives on the conductive properties of zirconium dioxide. The addition of yttrium oxide Y_2O_3 in an amount of 8 mol. % contributed to the formation of a solid cubic solution of zirconium dioxide, and scandium oxide Sc_2O_3 increased the strength and conductive characteristics of the material. The definition of the conductive characteristics was carried out by impedance spectroscopy. Platinum paste was preliminarily applied by printing, which, when measured, ensured contact with the entire surface of the sample under study.

It is shown that the addition of yttrium oxide contributes to the formation of a solid cubic solution of zirconium dioxide, and scandium oxide increases the strength (microhardness) and conductive characteristics of the material. Of interest is the simultaneous alloying of zirconium dioxide with scandium and yttrium oxides. The results of determining the properties of ceramic samples showed that the increase in electrical conductivity is more influenced by the addition of Sc_2O_3 compared with the addition of Y_2O_3 . Stabilization without yttrium oxide leads to unstable conductivity values over time. A sample of ZrO_2 – 1 mol%. – Y_2O_3 – 8 % mol. Sc_2O_3 has the potential to be used as an electrolyte in solid oxide fuel cells.