

**Структура и свойства керамических
материалов на основе на $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, $x=0,09-0,10$ для электролитических
мембран ТОТЭ, полученных из порошков
плавленных твердых растворов
аналогичного состава.**

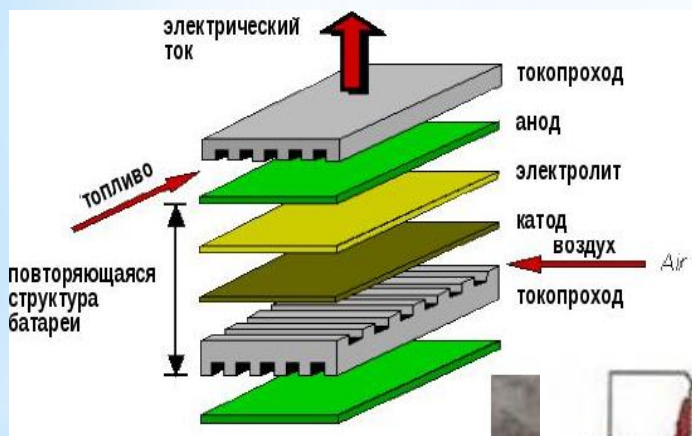
Ломонова Е.Е.

**Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук**



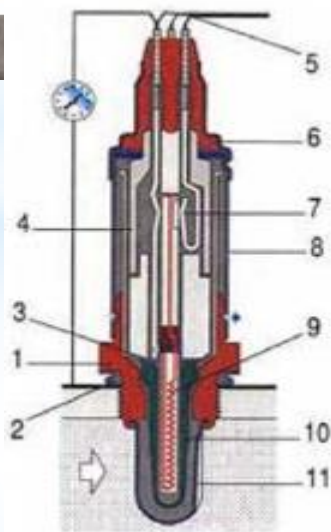
Высокотемпературные электрохимические устройства

Керамика из диоксида циркония применяется для изготовления керамических твердых электролитов, таких как: датчики кислорода в разных средах; кислородные насосы; топливные элементы; высокотемпературные электролизеры;



Керамика $ZrO_2-Y_2O_3$ для трубчатых (а) и планарных (б) датчиков кислорода

Топливный элемент – электрохимическое устройство, преобразующее энергию химической реакции в электрическую



Устройство датчика кислорода

Основные требования к материалу

- * Высокая ионная проводимость ($\sigma_0 > 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и сохранение ее в течение длительного времени при рабочих температурах;
- * Незначительная электронная проводимость при рабочей температуре ячейки;
- * Химическая инертность и механическая совместимость с электродами,
- * Стабильность характеристик как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере.
- * Технологичность изготовления механически прочных и плотных мембран с малой толщиной и большой площадью или изделий сложной формы, обеспечивающая невысокую себестоимость и воспроизводимость заданных характеристик материала;

Материал	Проводимость, См^{-1}		Ссылки
	500°C	700°C	
YSZ	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1568.
ScSZ	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	
YSZ	$8,2 \cdot 10^{-4}$		Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 1602.
ScSZ	$1,6 \cdot 10^{-3}$		
YSZ	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (2001) 345.
YSZ	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	E.D. Wachsman, K.T. Lee, Science 334 (2011) 935.
YSZ	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	Jun Zhang, Christian Lenser, Norbert H. Menzler, Olivier Guillon, Solid State Ionics 344 (2020) 115138
ScSZ	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	
YSZ		$3,0 \cdot 10^{-2}$	J.A. Kilner, M. Burriel, Annu. Rev. Mater. Res. 44 (2014) 365.
*YSZ	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Получено на монокристаллах 9RSZ (R=Y, Sc)
*ScSZ	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	

Проблемы применения $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$:

- транспортные характеристики нестабильны при рабочих температурах из-за сложного фазового состава;
- составы с максимальной проводимостью $\text{ZrO}_2\text{-(10-11)мол.}\% \text{ Sc}_2\text{O}_3$ при нагреве испытывают переход ромбоэдрической фазы в кубическую.

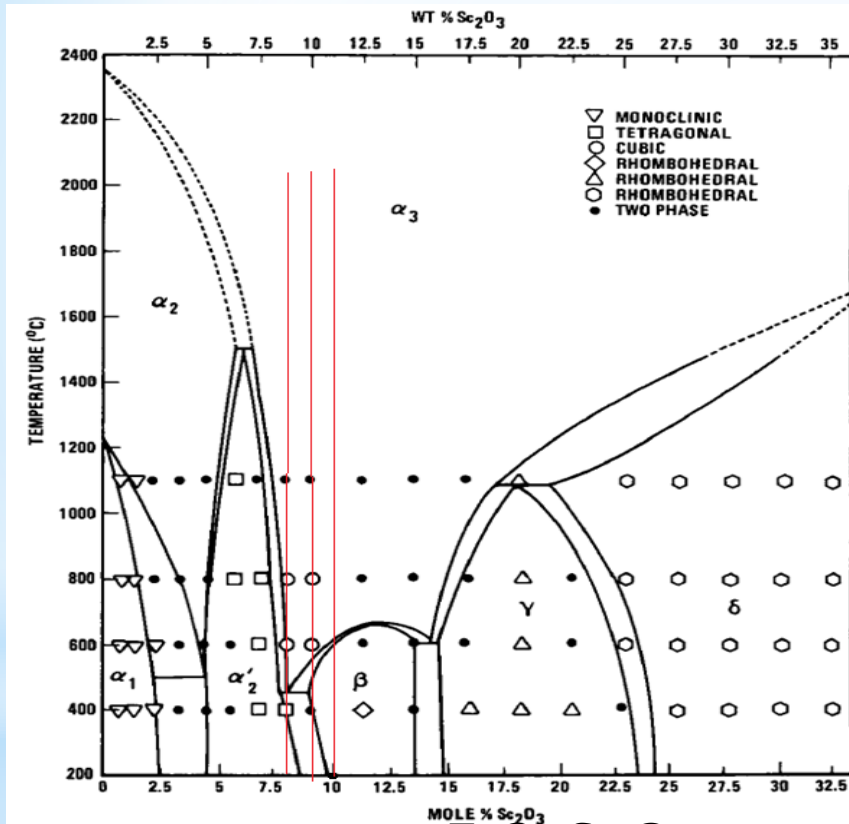


Диаграмма состояния $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$.

ROBERT RUH and H. J. GARRETT, R. F. DOMAGALA, V. A. PATEL The System Zirconia-Scandia J. Am. Cer.Soc. 1977. Vol. 60, NO. 9-10, 339-403

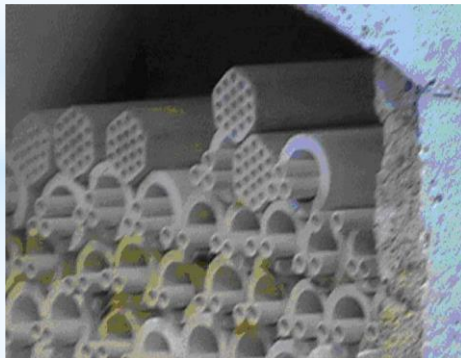
Фазовый состав и микроструктура

образцов ScSZ зависит от условий и метода синтеза:

- ✓ характеристик исходных порошков;
- ✓ температуры синтеза;
- ✓ давление;
- ✓ число ступеней термообработки;
- ✓ скорости изменения температуры во время циклов нагрева/охлаждения, и т. д.

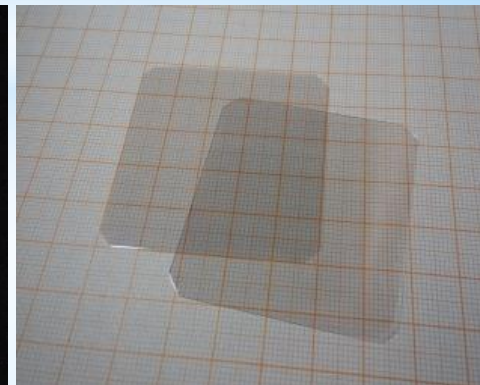
Керамические материалы на основе диоксида циркония.

- ❖ Практически не ограничено изготовление изделий по форме и размерам;
- ❖ Широкий диапазон технологических приемов изготовления.
- ❖ Возможность организации промышленного производства на имеющихся предприятиях;
- ❖ На электрофизические характеристики и стабильность керамики в условиях эксплуатации оказывают влияние множество факторов, связанных с особенностями микроструктуры (размеры зерен, неоднородность распределения компонентов по границам зерен и в их объеме), что в свою очередь зависит от технологии (степени чистоты, дисперсности исходные материалы, методов и режимов синтеза)



Монокристаллы на основе диоксида циркония.

- ❖ не содержат границ зерен и их электропроводность зависит только от исходного состава и условий кристаллизации, в том числе от скоростей роста и охлаждения слитка кристаллов;
- ❖ нет особых требований к гранулометрическому составу исходных порошков, возможен повторный переплав кристаллических отходов;
- ❖ полный и быстрый синтез в расплаве из исходных оксидов, не требующий промежуточных предварительных этапов, на которых возможно загрязнение исходных материалов.
- ❖ Дополнительная очистка от примесей в процессе кристаллизации;
- ❖ высокая технологичность, наличие установок, позволяющих в одном технологическом цикле получать до нескольких сот килограмм кристаллов в течение 24-28 часов;
- ❖ ограничения по размерам и форме, требуется механическая обработка



МЕТОД ПРЯМОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ХОЛОДНОМ КОНТЕЙНЕРЕ

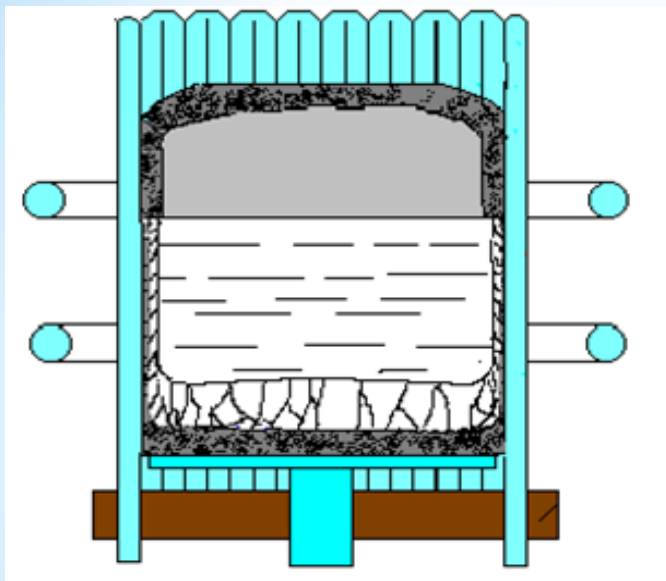
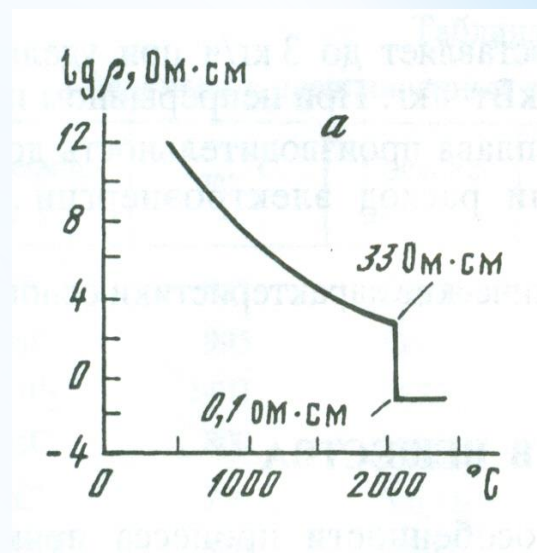


Схема технологического узла
для прямого ВЧ-плавления в
холодном тигле



Температурная зависимость
удельного электросопротивления
оксида алюминия

Основные преимущества метода

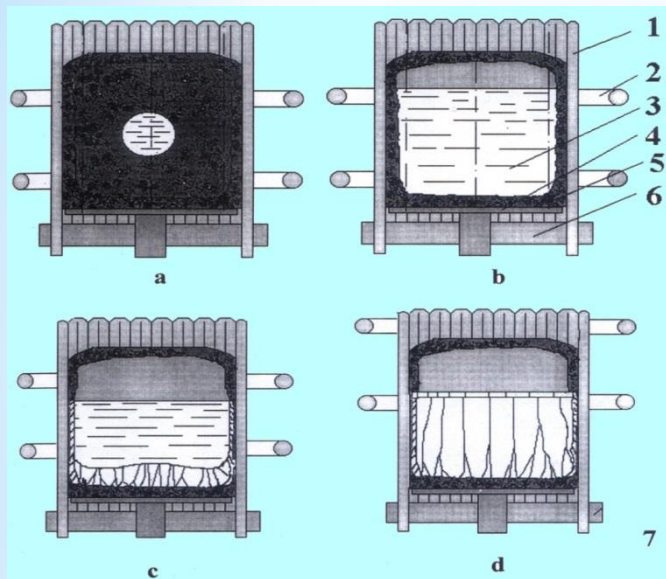
Отсутствие ограничений по температуре (до 3000°C)

Отсутствие контакта с материалом тигля

Отсутствие требований к гранулометрическому составу исходных материалов

Возможность переплавки кристаллических отходов

Метод направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева



1 - стенки холодного контейнера; 2 - индуктор; 3 - расплав;
4 - охлаждаемое дно; 5 - гарнissage; 6 - изолирующее кольцо



Установка

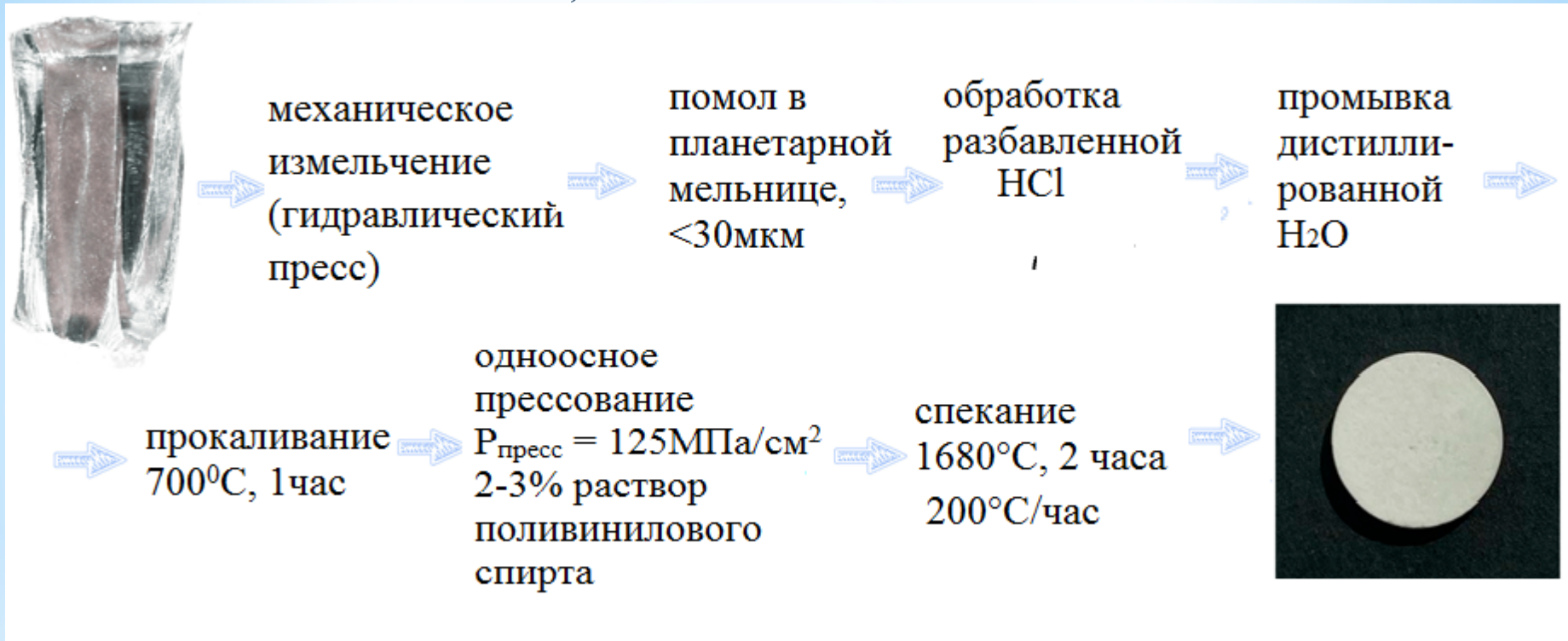
«Кристалл-407»

- ❖ Электрическая мощность - 60 кВт
- ❖ Частота электромагнитного поля - 5.28 МГц
- ❖ Диаметр холодного тигля - 130 мм
- ❖ Масса расплава – 4-6 кг
- ❖ Рабочая атмосфера – воздух,

а - стартовое плавление; б - гомогенизация расплава; с - процесс роста кристаллов;
д - полная кристаллизация объема расплава



СХЕМА ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ИЗ КРИСТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НАПРАВЛЕННОЙ

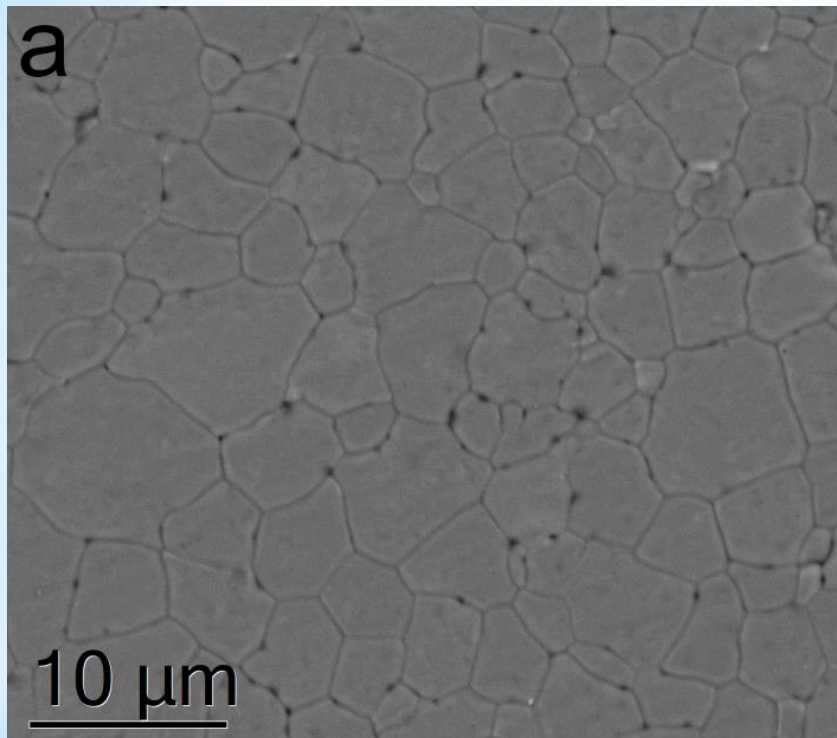


D=11mm, h=2mm

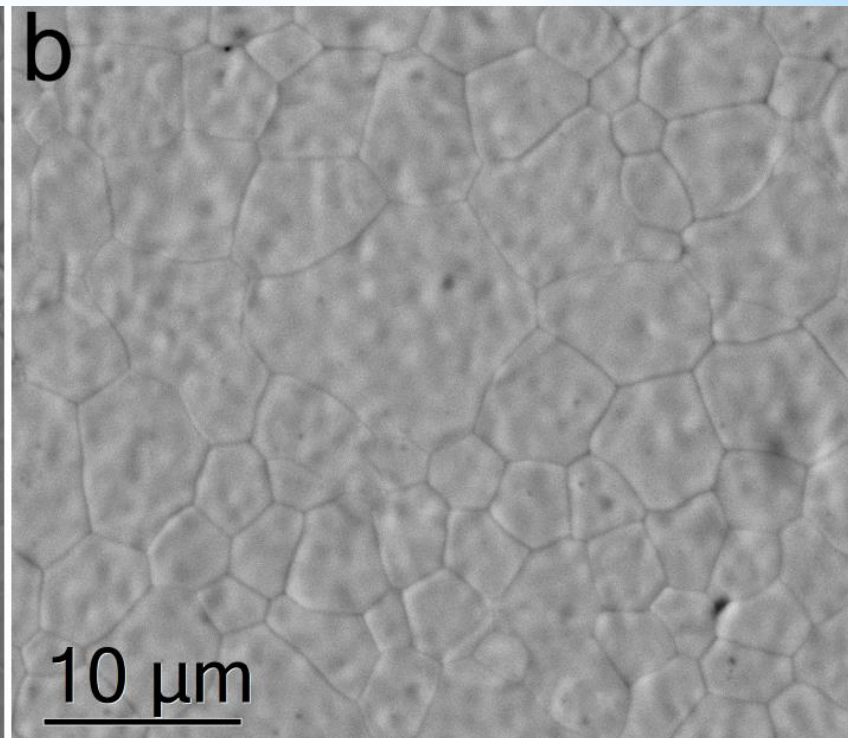
Состав	Удельная поверхность порошков, см²/г	Плотность г/см²		
		кристаллов	керамики	%
9ScSZ	~4550	5.78	5,09	88
10ScSZ	~5280	4,97	5.76	86

МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИКИ

9Sc_{0,1}EuSZ



10Sc_{0,1}EuSZ

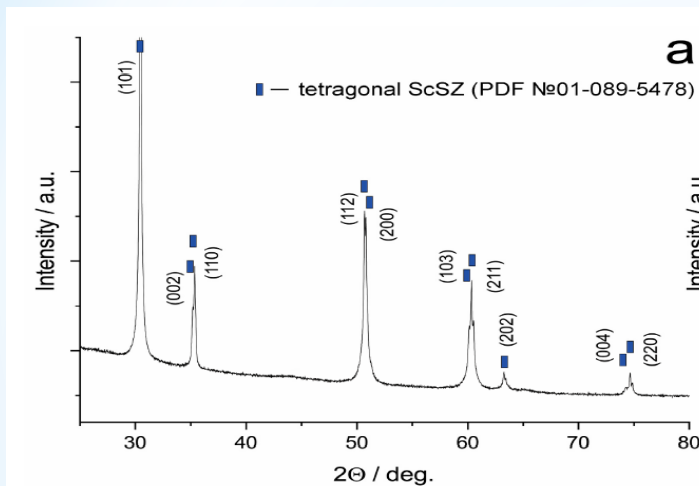


Средний размер зерен в керамических образцах обоих составов близок и составляет от 3 до 20 мкм. В образцах присутствует небольшое число пор на стыках зерен размерами менее 1 мкм

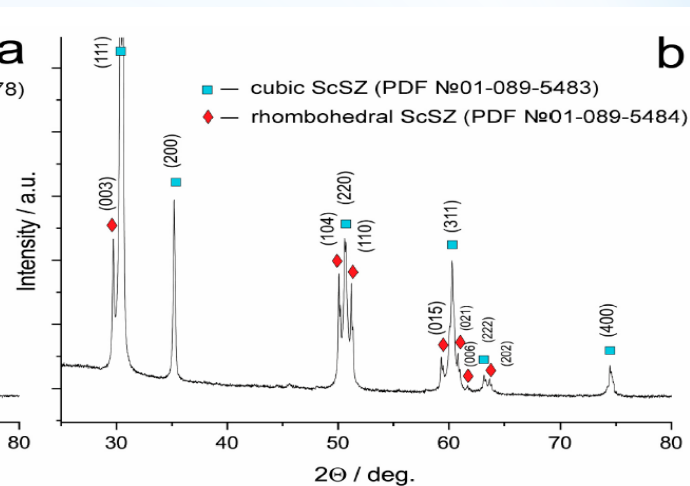
Исследование методом энергодисперсионного анализа в объеме зерна и на границах зерен не удалось обнаружить наличие посторонних примесей

Рентгенодифракционные исследования керамики и кристаллов после помола

9Sc0.1EuSZ

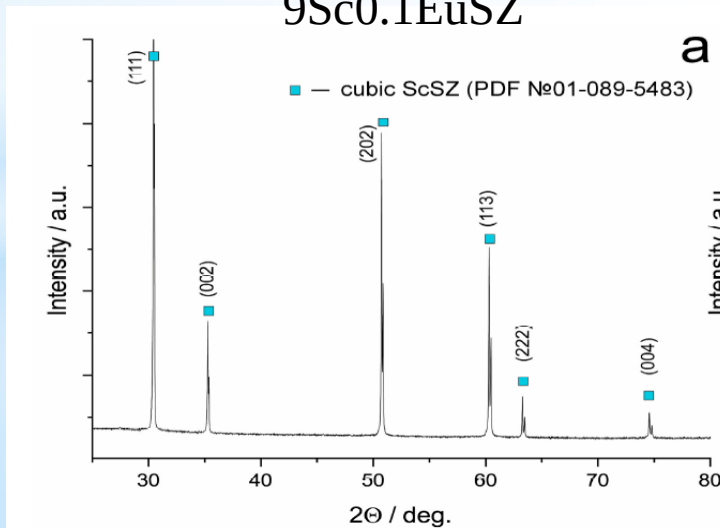


10Sc0.1EuSZ

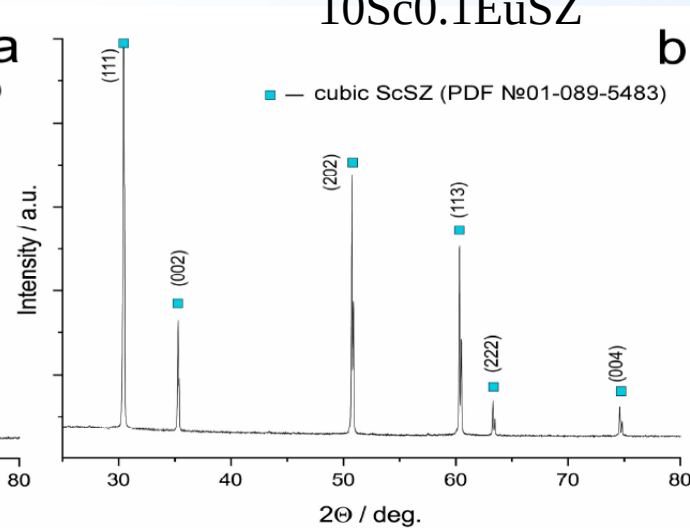


керамики

9Sc0.1EuSZ



10Sc0.1EuSZ



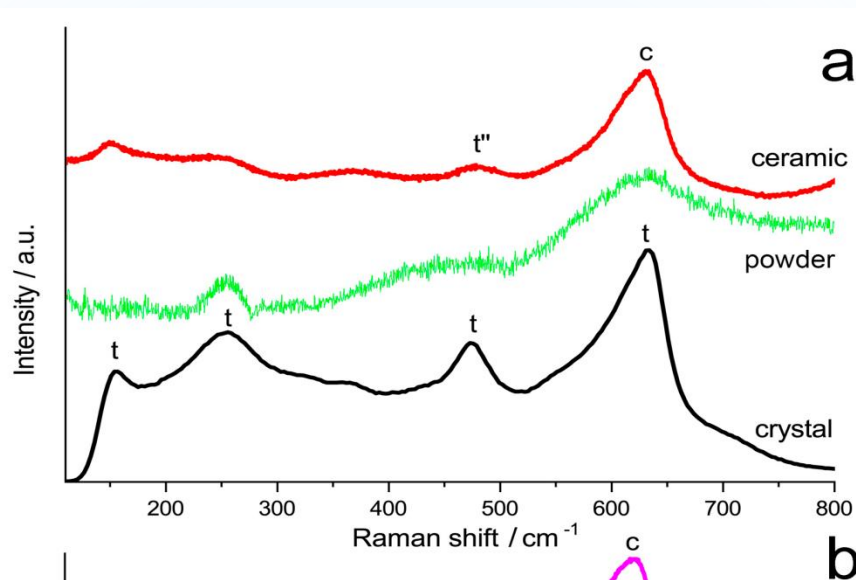
ФАЗОВЫЕ СОСТАВЫ И ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ И $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$

Образец	Фазовый состав*	Пространственная группа симметрии	Параметры решетки
			a, c, Å
Кристалл $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$	t	$P4_2/nmc$	a = 3,595(1) c = 5,122(1)
Керамика $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$	c	$Fm\bar{3}m$	a = 5,086
Кристалл $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$	c	$Fm\bar{3}m$	a = 5,091(1)
	r	$R\bar{3}m$	a = 3,562(1) c = 9,010(2)
Керамика $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$	c	$Fm\bar{3}m$	a = 5,087

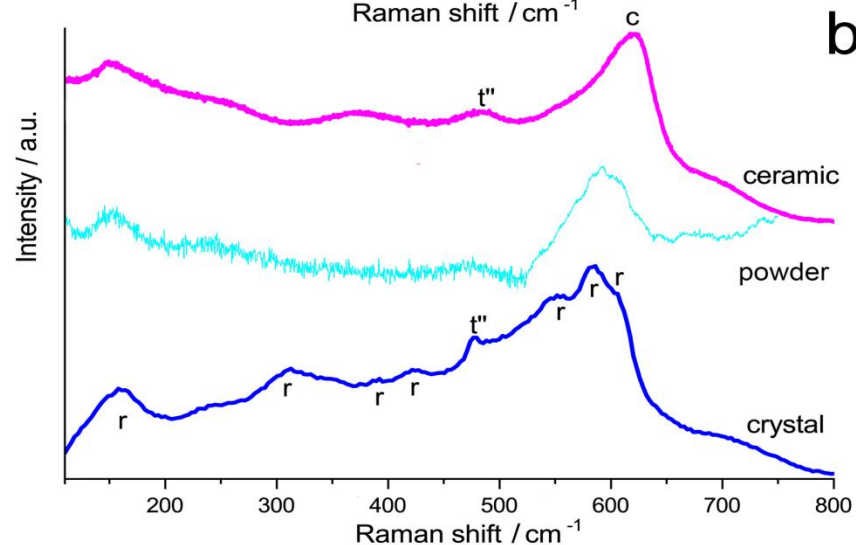
c – кубическая фаза; t – тетрагональная фаза; r – ромбоэдрическая фаза

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС

9Sc0.1EuSZ

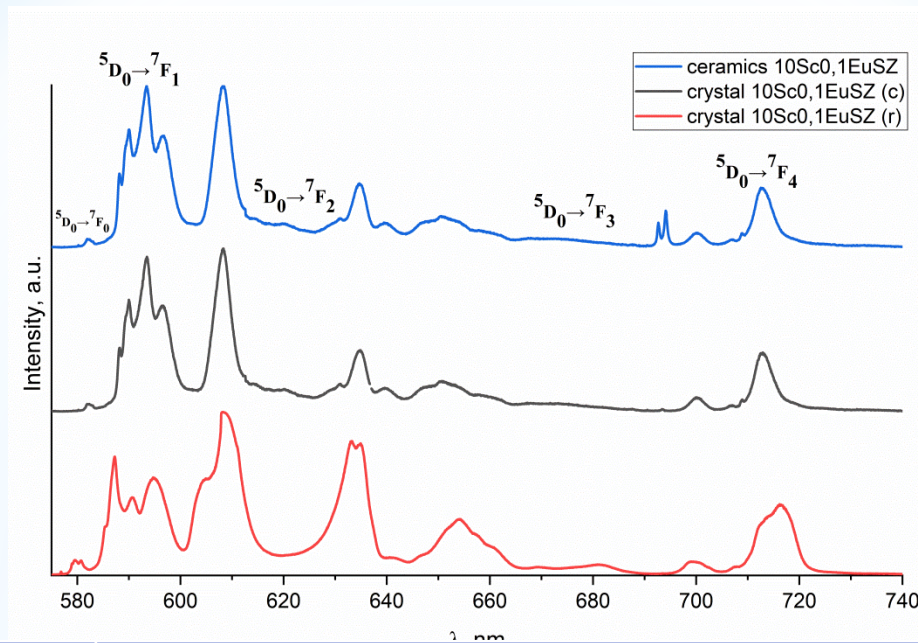


10Sc0.1EuSZ



Локальная структура

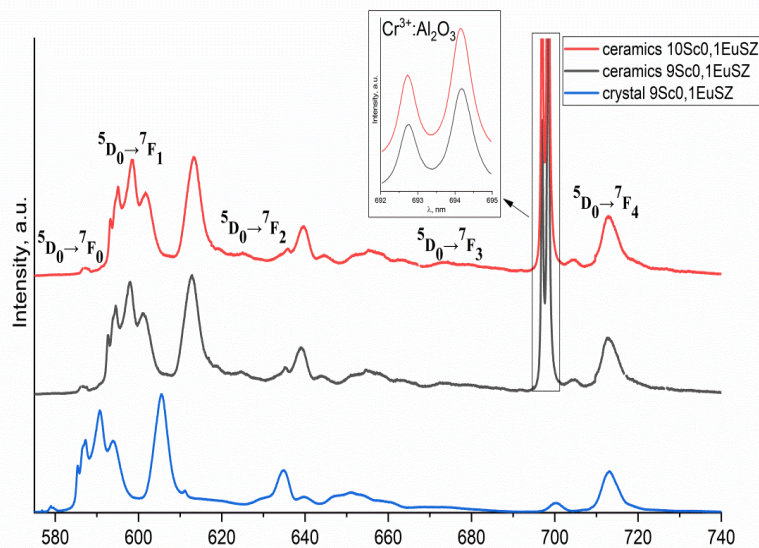
Спектры люминесценции



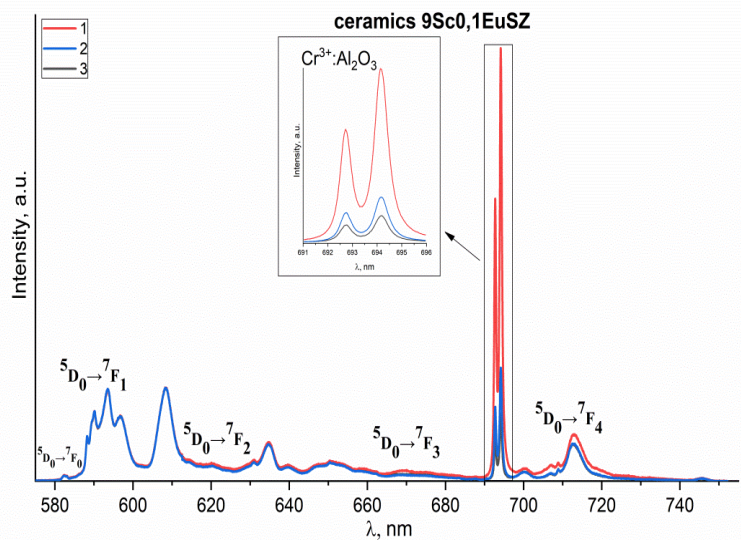
$\lambda_{exc.} = 532 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$

Тип центра	λ, nm	Описание центра
I	585.5 603	Катион R^{3+} , который имеет одну кислородную вакансию в первой координационной сфере. Координационное число $KЧ_{R^{3+}} = 7$. Точечная симметрия центра - тригональная (C_{3v}).
II	586.6; 587.3 606	Кислородная вакансия в первой координационной сфере отсутствуют, но присутствуют во второй. Координационное число $KЧ_{R^{3+}} = 8$. Точечная симметрия центра - C_1 .
III	593,8, 598,2 580,4	Две кислородные вакансии расположены в первой координационной сфере R^{3+} . $KЧ_{R^{3+}} = 6$. Две кислородные вакансии расположены по диагонали грани куба. Точечная симметрия центра - C_2 .
IV	590.8	Кислородные вакансии расположены в дальних координационных сферах R^{3+} . $KЧ_{R^{3+}} = 8$. Точечная симметрия наиболее высокая по сравнению с оптическими центрами I и II. Точечная симметрия центра - D_{2d} .

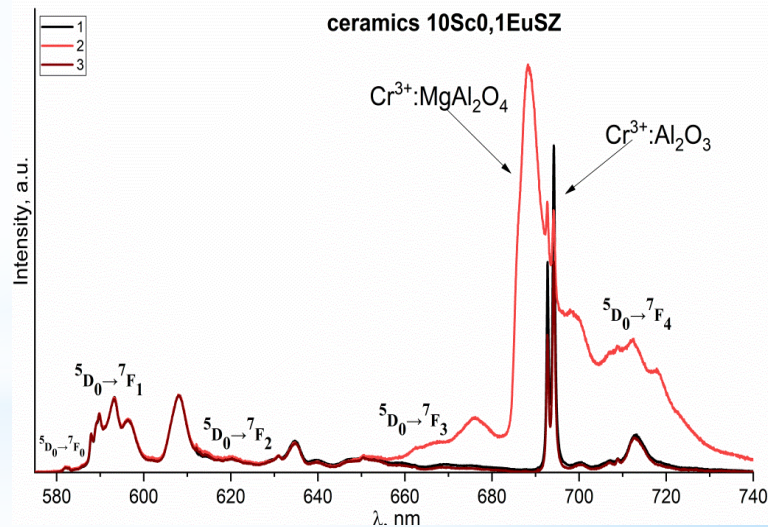
ПРИМЕСИ, ОБНАРУЖЕННЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ.



Спектры люминесценции керамик 9Sc_{0.1}EuSZ и 10Sc_{0.1}EuSZ и монокристалла 9Sc_{0.1}EuSZ, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм, T = 300 К; на вставке – линии люминесценции ионов Cr³⁺ в Al₂O₃ для перехода $^2E \rightarrow ^4A_2$

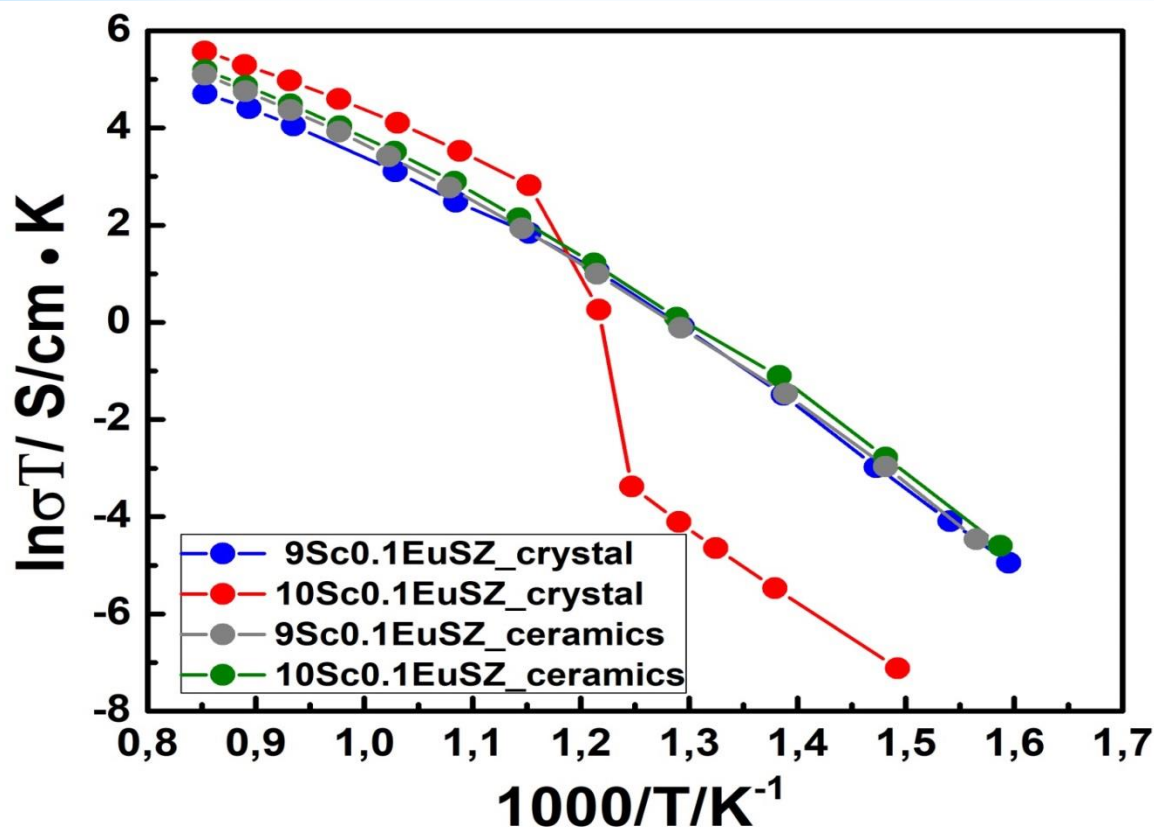


Спектры люминесценции зарегистрированные с различных областей керамики 9Sc_{0.1}EuSZ, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм, T = 300 К



Спектры люминесценции зарегистрированные с различных областей керамики 10Sc_{0.1}EuSZ, $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм, T = 300 К

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,09;0,10$)



Температурная зависимость проводимости исследуемых керамических образцов и исходных кристаллов твердых растворов 10Sc0,1EuSZ и 9Sc0,1EuSZ

Образцы		Удельная электропроводность, S/cm		
		900 °C	550 °C	480 °C
10Sc0,1EuSZ	кристалл	0,197	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$
	керамика	0,153	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
9Sc0,1EuSZ	кристалл	0,119	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	керамика	0,139	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$

ВЫВОДЫ

1. Получена керамика на основе диоксида циркония $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ путем измельчения кристаллов твердых растворов аналогичного состава и спекания на воздухе при температуре 1680°C после одноосного прессования при давлении $125\text{МПа}/\text{см}^2$.
2. Показано, что фазовый состав кристаллов $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и порошков из них отличается от фазового состава керамических образцов соответствующих составов: керамики $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ являются однофазными и характеризуются псевдокубической структурой фазы t'' с близкими значениями параметра кристаллической решетки $5,086\text{ \AA}$ и $5,087\text{ \AA}$, соответственно. Исходные кристаллы $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и порошки – тетрагональные, а кристаллы $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и порошки – содержат ромбоэдрическую и кубическую фазы.
3. Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов керамических образцов $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ не выявили существенных различий в локальной структуре по отношению к монокристаллам.
4. В керамиках $9\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ и $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$ методом оптической спектроскопии обнаружено присутствие неконтролируемых примесей $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$, связанных с технологическими условиями их синтеза.
5. Керамические образцы $9\text{Sc}_{0,1}\text{Eu SZ}$ сравнимы по удельной электропроводности с кристаллами, и даже слегка выше в высокотемпературной области.
6. Электропроводность керамики $10\text{Sc}_{0,1}\text{Eu SZ}$ в диапазоне температур $700\text{-}900^\circ\text{C}$ немного ниже, чем у исходных кристаллов. Но при температурах $530\text{-}500^\circ\text{C}$ выше удельной электропроводности кристаллов в 4-10 раз, а при 480°C почти в 40 раз.
7. Керамика $10\text{Sc}_{0,1}\text{EuSZ}$, полученная из плавленных материалов, обладающая повышенными транспортными характеристиками в среднем диапазоне температур $\sim 500^\circ\text{C}$, может быть использована в качестве электролитических мембран в электрохимических устройствах.