

У. Гржонка, М. Андреїшук, В.Г. Верещак, М. Левандовська, О.В. Шевченко,  
К. Кужидловський, О.Д. Васильєв

## СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ СТАБІЛІЗОВАНОГО СКАНДІЄМ(III) ТА ЦЕРІЄМ(IV) ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

Варшавська політехніка, м. Варшава, Польща

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ

Методами рентгенівського фазового аналізу, ПЕМ і СЕМ мікроскопії та лазерного седиментаційного аналізу досліджено структурні особливості нанорозмірних порошків стабілізованого Скандієм(III) і Церієм(IV) діоксиду цирконію, одержаних методом сумісного осадження і гідротермального синтезу.

### Вступ

Нанорозмірні порошки стабілізованого діоксиду цирконію широко застосовуються, як матеріал для твердих електролітів в твердотільних оксидних паливних комірках (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell). Це обумовлено їх високою кисневою іонною провідністю і хорошою хімічною стійкістю при умовах роботи SOFC [1]. В якості стабілізаторів кубічної структури діоксиду цирконію, що застосовується для виготовлення твердих електролітів, використовують рідкісноземельні елементи, і в першу чергу, Ітрій(III), Скандій(III) та Церій(IV). Тверді електроліти на основі порошків діоксиду цирконію стабілізованого Скандієм(III), порівняно з Ітрієм(III), мають низку переваг, пов'язаних з їх більш високою іонною провідністю та експлуатаційними характеристиками, при температурах роботи в твердотільних оксидних паливних комірках (SOFC) (600–800°C) [2–5].

Сучасною тенденцією в розробленні та використанні твердофазних порошкових матеріалів, у тому числі і діоксиду цирконію, є одержання їх в нанорозмірному стані, коли розмір первинних часточок не перевищує 100 нм [6]. З цим пов'язана і різноманітність методів, в основному препаративних, одержання цирконієвих матеріалів на основі діоксиду цирконію: цитратний метод [7,8] темплатний синтез [3], метод розпилювального сушіння [9], спалювання [10] та золь-гель процес [11]. Однак, найбільше практичне значення для одержання нанорозмірних порошків стабілізованого діоксиду цирконію має метод сумісного осадження [12] та гідротермального синтезу [13].

Метою даної роботи було вивчити методами рентгено-фазового аналізу, ПЕМ і СЕМ мікроскопії та лазерного седиментаційного аналізу структурних особливостей нанорозмірних порошків стабілізованого Скандієм(III) і Церієм(IV) діоксиду цирконію одержаних методами сумісного оса-

дження та гідротермального синтезу.

### Об'єкти і методи досліджень

Вихідні порошки стабілізованого діоксиду цирконію складу  $Zr_{0,91}Sc_{0,08}Ce_{0,01}O_{0,945}$  були одержані методом сумісного осадження за методикою [12]. При цьому було досліджено два зразки, один з яких (зразок II) був одержаний з застосуванням методики азеотропного зневоднення вихідних осадів [13]. Такого ж складу порошки були одержані методом гідротермального синтезу за методикою [14]. Мікроструктура порошків досліджувалась за допомогою скануючого і просвічуючого мікроскопа (СПЕМ, Hitachi HD-2700, 200 kV). Рентгенівські спектри отримували на дифрактометрі Philips 1830 PW для кутового діапазону  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $140^\circ$ . Розмір зерен був обрахований методом Вільямса-Хола зі спектрів XRD та досліджень СПЕМ зображень, з застосуванням комп'ютерної програми “MicroMeter”. Розмір порошкових агломератів був визначений за допомогою лазерного аналізатора Horiba LA-950.

### Результати досліджень і їх обговорення

#### Фазовий склад

Дослідження фазового складу порошків діоксиду цирконію, одержаних методом осадження (рис. 1,а та 1,б) показали, що вони мають решітку кубічної структури. Порошки діоксиду цирконію одержані методом гідротермального синтезу мають в своєму складі дві кристалічні структури кубічну і моноклінну (рис. 1,в). Кількість моноклінної фази в гідротермальних порошках складає 25–30%.

Наявність моноклінної фази в порошках одержаних гідротермальним синтезом обумовлено тим, що в гідротермальних умовах порушуються умови рівномірного (одночасного) осадження цирконію(IV) і Скандію(III). Тобто в гідротермальних умовах не можливо створити фізико-хімічні умови для одночасного осадження Цир-

конію(IV) і Скандію(III), що є необхідною умовою для високогомогеного розподілення стабілізуючої добавки в матриці гідроксиду цирконію, і як наслідок, одержання кубічних твердих розчинів (стабілізації кубічної структури) діоксиду цирконію.

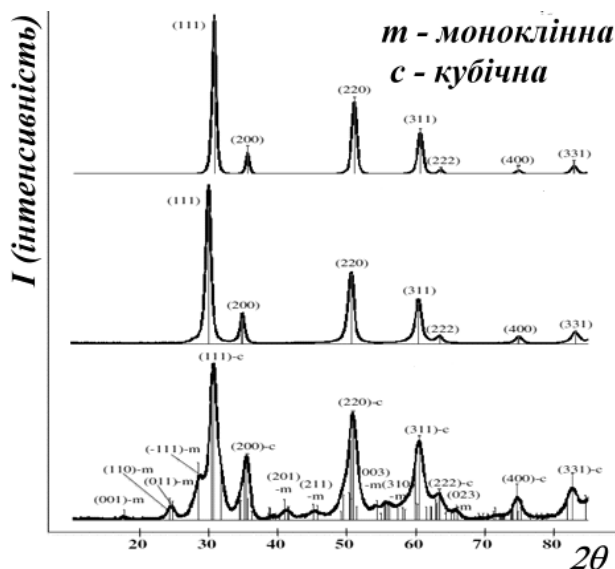


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми порошоків складу  $Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O_{0.945}$ , одержаних: а, б – сумісним осадженням: а – зразок I; б – зразок II; в – гідротермальним синтезом

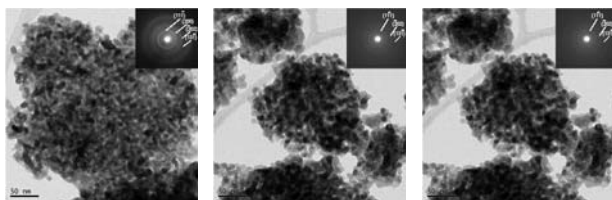


Рис. 2. Світлопильні СПЕМ зображення порошоків складу  $Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O_{0.945}$ , одержаних: а, б – сумісним осадженням: а – зразок I; б – зразок II; в – гідротермальним синтезом

#### Мікроструктура порошоків

Як видно з наведених на рис. 2 світлопильних СПЕМ знімків, досліджувані порошки мають бідисперсну структуру. Первинні частинки розміром 10–13 нм складаються в агрегати фрактальної структури. Розмір агрегатів залежить від умов одержання порошоків. Так при видаленні вологи з осаджених гідроксидів методом азеотропної дистиляції (зразок II) розмір агрегатів складає 50–200 нм, в той час, як в звичайних умовах зневоднення розмір агрегатів збільшується і складає 150–400 нм. Розмір первинних часток порошоків, одержаних гідротермальним синтезом, співпадає з розмірами первинних часток другого зразка. Розмір агрегатів складає 100–400 нм. Розмір первинних часток для всіх зразків, обрхований методом Вільямса-Хола з аналізу XRD спектрів (профіль лінії (111)) співпадають з даними високороздільної СПЕМ (рис. 3). Порівняльні результати вимірювань наведені в таблиці.

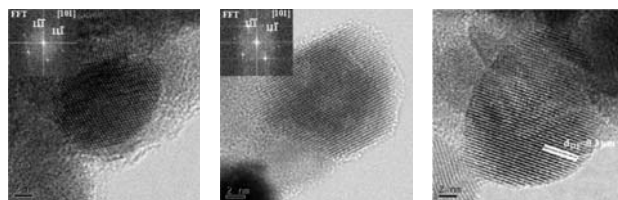
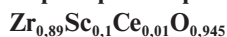


Рис. 3. Високороздільні СПЕМ та дифракційні зображення порошоків складу  $Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O_{0.945}$ , одержаних: а,б – сумісним осадженням: а – зразок I; б – зразок II; в – гідротермальним синтезом

#### Розмір агломератів

Розмір агломератів досліджуваних порошоків був визначений з даних лазерного седиментаційного аналізу (рис. 4). Аналіз отриманих даних показав, що гідротермальні порошки стабілізованого Скандієм(III) діоксиду цирконію проявляють найбільшу схильність до агрегації. Середній розмір агрегатів складає 3,3 мкм. Розмір агрегатів порошоків одержаних сумісним осадженням складає відповідно 2,2 мкм (зразок I) і 2,0 мкм (зразок II).

#### Характерні розміри структурних складових нанорозмірних порошоків стабілізованого діоксиду цирконію складу



Метод синтезу	Розмір агломератів за даними лазерного седиментаційного аналізу	Розмір первинних часточок за X-променевим методом Williamsa-Holla	Розмір первинних часточок за даними аналізу СПЕМ зображень "MicroMeter"
Сумісне осадження, зразок I	2,0 мкм	11 нм	13 нм
Сумісне осадження, зразок II	2,3 мкм	12 нм	11 нм
Гідротермальний синтез	3,3 мкм	–	13 нм

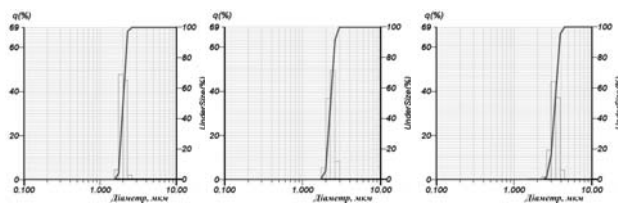


Рис. 4. Седиментограми порошоків складу  $Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O_{0.945}$  одержаних: а, б – сумісним осадженням: а – зразок І; б – зразок ІІ; в – гідротермальним синтезом

### Висновки

Встановлено, що порошки, стабілізованого Скандієм(III) і Церієм(IV) діоксиду цирконію, одержані методом сумісного осадження та гідротермальним синтезом мають різний фазовий склад. Порошки одержані сумісним осадженням мають кубічну кристалічну структуру. Порошки одержані гідротермальним синтезом мають у своєму складі до 30% моноклінної фази. Порошки одержані, як методом сумісного осадження так і гідротермальним синтезом мають бідисперсну структуру і являють собою фрактальні агрегати 50–300 нм з розміром первинних часток 10–13 нм.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Stability of  $Sc_2O_3$  and  $CeO_2$  co-doped  $ZrO_2$  Electrolyte during the operation of Solid Oxide* / Shimazu M., Isobe T., Ando S. et al // *Fuel Cells. Solid State Ionics.* – 2011. – Vol. – 182. – P.120-126.
2. *Preparation and conductivity of ternary Scandia-stabilized zirconia* / Abbas H.A., Argiris C., Kilo M. et al // *Solid State Ionics.* – 2011. – Vol.184. – P.6-9.
3. *Costa G.C., Mucillo R. Comparative studies on properties of Scandia-stabilized zirconia synthesized by the polymeric precursor and the polyacrylamide techniques* // *J. of Alloys and Compounds.* – 2010. – Vol.503. – P.474-479.
4. *Ionic conductivity ageing investigation of 1Ce10ScSZ in different partial pressures of oxygen* / S. Oma., A. Belda, A. Escardino, O. Bonanos // *Solid State Ionics.* – 2011. – Vol.184.

– P.2-5.

5. *Phase stability and sintering behavior of 10 mol.%  $Sc_2O_3$ -1 mol.%  $CeO_2$ - $ZrO_2$  ceramics* / Yarmolenko, S., Sankar, J., Bernier, N., et al // *J. of Fuel Cell Science and Technology.* – 2009. – Vol.6. – P.207-212.

6. *Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic concepts and microstructure* // *Acta Mater.* – 2000. – Vol.48. – № 1. – P.1-29.

7. *Lei Z., Zhu Q. Low temperature processing of dense nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) ceramics* // *Solid State Ionics.* – 2005. – Vol.176. – P.2791-2797.

7. *Phase transition and electric al conductivity of scandia-stabilized zirconia prepared by spark plasma sintering process* / Okamoto M., Akimune Y., Furuya K. et al. // *Solid State Ionics.* – 2005. – Vol.176. – P.675-680.

8. *Lee D., Lee I., Jeon Y., Song R. Characterization of Scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC* // *Solid State Ionics.* – 2005. – Vol.176. – P.1021-1025.

9. *Structural evolution of Sc-containing zirconia electrolytes* / F.Tietz, W. Fischer, T.Hauber, G.Mariotto // *Solid State Ionics.* 1997. Vol.100. P.289-295.

10. *Lei Z., Zhu Q., Zhang S. Nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) powders prepared by a glycine-nitrate solution combustion route* // *Journal of the European Ceramic Society.* 2006. Vol.26. P.397-401.

11. *Development of high-performance electrolyte In SOFC* / Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, O. Yamamoto // *Solid State Ionics.* –1994. –Vol.72. – P.271-275.

12. *Синтез нанодисперсных порошков диоксида циркония стабилизированного скандием* / Верещак В.Г., Носов К.Н., Баскевич А.С., и др. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2007. – № 5. – С.80-84.

13. *Vereschak V.G, Nikolenko N.V. and Nosov N.V. Nanocrystalline powders system  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$  for solid-state combustion cells* / *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. NATO Science Series.* – II. Mathematics, Physics and Chemistry. – 2008. – Vol.202. – P.317-321.

14. *Гидротермальний синтез ультрадисперсных порошков диоксида циркония* / А.В. Шевченко, А.К. Рубан, Е.В. Дудник, В.А. Мельникова // *Порошковая металлургия.* – 1997. – № 7/8. – С.74-80.

Надійшла до редакції 30.01.2013