

ЗОЛЬ–ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДНО–ИОНОПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

*Г.Н. Попова, И.К. Горновая, А.В. Устюгов, Н.Н. Лаптев,
Л.А. Чебурина, М.А. Мокрушина*

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Представлены результаты исследования условий синтеза нанодисперсного порошка твердого раствора диоксида циркония, стабилизированного иттрием системы $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ кубической модификации по золь–гель технологии через различные предшественники: ацилаты лимонной, янтарной кислот, гидроксиды, металл–оксалат–целлюлозный комплекс и исследования его физико–химических и электрических свойств. Определен перспективный метод химического синтеза твердого раствора YSZ, обладающего наиболее высокими значениями электропроводности.

Использованы следующие методы исследования: рентгеноструктурный, ИК–спектральный, комплексонометрический, пикнометрический, фильтрационный для исследования физико–химических свойств и 4–зондовый метод для определения электропроводности.

Решение задачи преобразования химической энергии топлива в электрическую требует новых технологий получения морфологически однородных, высокочистых, плотных керамических материалов. Одним из перспективных материалов является диоксид циркония, стабилизированный иттрием, характеризующийся кислородно–ионной проводимостью в широком интервале температур и давлений [1]. Электрофизические свойства твердых растворов системы $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ дают возможность их использования в качестве твердого электролита в ТОТЭ.

Важное значение для формирования нанодисперсной плотной керамики имеют способы синтеза при низких (до 1000 °С) температурах. В таких условиях получается порошкообразный материал со средним размером кристаллитов 10–20 нм, обладающих значительными структурными дефектами и активно спекающихся в плотную керамику.

В последние годы для получения нанодисперсных порошков YSZ применяется золь–гель технология [2, 3].

Целью настоящей работы является выбор перспективного химического метода синтеза нанодисперсного порошка YSZ, спеченная керамика из которого обладает высокими значениями электропроводности.

1. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ YSZ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав задавался соотношением исходных компонентов, которое соответствует стехиометрическому составу $0,9 \text{ ZrO}_2 + 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$, и экспериментально подобранной температурной обработкой предшественников YSZ.

Исходными материалами для получения порошка YSZ служили оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ "ч.", оксид иттрия Y_2O_3 "для люминофоров", лимонная кислота "х. ч.", янтарная кислота "х. ч.", перекристаллизованная щавелевая кислота, водный раствор аммиака, этиловый спирт, активированная целлюлоза.

Синтез YSZ проводился ацилатным, гидроксидным методами и методом пиролиза металл–оксалат–целлюлозного комплекса (МОЦК).

Порошок YSZ ацилатным методом синтезировался совместным осаждением ацилатов циркония и иттрия из 0,2 мольного водного раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ с растворенным в нем Y_2O_3 , взятом в стехиометрическом соотношении, и органических кислот — лимонной и янтарной — при $\text{pH} = 1$; гидроксидным — совместным осаждением гидроксидов из водных растворов солей циркония и иттрия 12,5 %-м водным раствором аммиака при $\text{pH} = 9$ –10 с последующей обработкой изопропиловым спиртом; методом пиролиза МОЦК — осаждением целлюлозно–солевых композиций из водных растворов солей циркония и иттрия с добавлением активированной целлюлозы.

Установление температурно–временного режима обработки порошков, полученных после химического осаждения, проводилось путем контроля состава на разных стадиях обжига: 450, 800 и 900–1000 °С.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН–3 на CoK_α -излучении при напряжении и токе 26–32 кВ и 20–26 мА соответственно, ИК–спектральным анализом идентифицировали вещества с помощью спектрофотометра "Spekord M–80" для оценки существенных примесных промежуточных продуктов синтеза аморфной структуры с рабочей областью 400–4000 cm^{-1} . Содержание оксида иттрия определялось комплексонометрическим методом.

Для определения электропроводности нанопорошки YSZ, полученные по золь–гель технологии, компактировались магнитно–импульсным способом при давлении 1,2 ГПа в диски $\varnothing 30$ мм, $h = 1$ мм, спекались при 1400 °С в течение 1 ч. Из дисков вырезались образцы необходимой конфигурации и 4–зондовым методом определялась их электропроводность.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали данные РСА и РФА (табл. 1) порошки YSZ, полученные ацилатным методом с лимонной и янтарной кислотами и методом пиролиза МОЦК при 450–470 °С, гидроксидным методом при 900 °С, являются твердыми растворами псевдокубической модификации. Сильное уширение и незначительная интенсивность дифракционных максимумов (рис. 1, I, в) связаны с высокой дисперсностью индивидуальных частиц (кристаллитов) и большой степенью

несовершенства кристаллической решетки. Последующий нагрев до 970 и 1100 °С в течение 5 мин (рис. 1, II, III) и до 1000 °С в течение 1 ч (табл. 1) приводит к увеличению размеров кристаллитов в 2—4 раза и к повышению степени совершенства кристаллической решетки. Сравнительный анализ ширины дифракционных отражений от плоскостей 220 α исследованных порошков (ВНИИТФ — золь-гель технология и ИЭФ — метод лазерного испарения) позволил рассчитать размеры индивидуальных частиц. Средний размер кристаллитов, полученных химическим синтезом, составляет 7—8 нм после прокаливании при температуре 450—470 °С.

Рентгенофазовый и ИК-спектральный анализы показали, что материал, полученный при 1000 °С, соответствует однофазной системе ZrO₂—Y₂O₃ и существенных примесей промежуточных продуктов синтеза в нем не обнаружено.

При повышении температуры от 450—470 до 1000 °С (см. табл. 1) пикнометрическая плотность порошков увеличивается от 3,5 до 5,9 г/см³. Самая высокая плотность у порошков, синтезированных методом пиролиза МОЦК, составляет при температуре 450 и 900—1000 °С 4,6 и 5,9 г/см³ соответственно. Удельная поверхность при повышении температуры падает приблизительно на порядок, соответственно растет размер агрегатов от 1—2 до 17 мкм. Самым меньшим размером обладают агрегаты порошка, полученного методом пиролиза МОЦК, — (1—2) мкм при 470 °С (время синтеза 5 ч) и 8 мкм при 1000 °С (время синтеза 6 мин).

Таблица 1

**Физико-химические свойства порошков YSZ (0,9 ZrO₂ + 0,1 Y₂O₃)
в зависимости от метода синтеза и температурной обработки**

Метод синтеза	Условия синтеза			A, °С/ч	Фазовый состав	ρ , г/см ³	$S_{уд}$, см ² /г	$\Delta_{кр}$, нм	$\Delta_{агр}$, мкм
	pH	$T_{сint}$, °С	$T_{суш}$, °С						
Ацилатный с лимонной кислотой	1	90	240	450/4	кубический	4,2	4800	7,6	3
				800/2	твердый	5,3	2700	10,2	4
				1000/1	раствор	5,6	620	14,9	17
Ацилатный с янтарной кислотой	1	90	240	450/4	кубический	4,2	6200	6,7	2
				800/2	твердый	5,2	3700	9,1	4
				1000/1	раствор	5,7	630	13,2	17
Гидроксидный	9	90	110	470/5	аморфный	3,5	4200		4
				900/1	кубический	5,6	630		17
Пиролиз МОЦК	1	Комнатная	110	470/5	кубический	4,6	11000	7,5	1—2
				900/1	твердый	5,9	1400	15,7	7
				1000/0,1	раствор	5,9	1270	27	8

Примечание. pH — показатель концентрации ионов водорода; $T_{сint}$ — температура синтеза; $T_{суш}$ — температура сушки; A — режим обработки порошков; ρ — плотность пикнометрическая; $S_{уд}$ — удельная поверхность; $\Delta_{кр}$ — средний размер кристаллитов; $\Delta_{агр}$ — средний размер агрегатов.

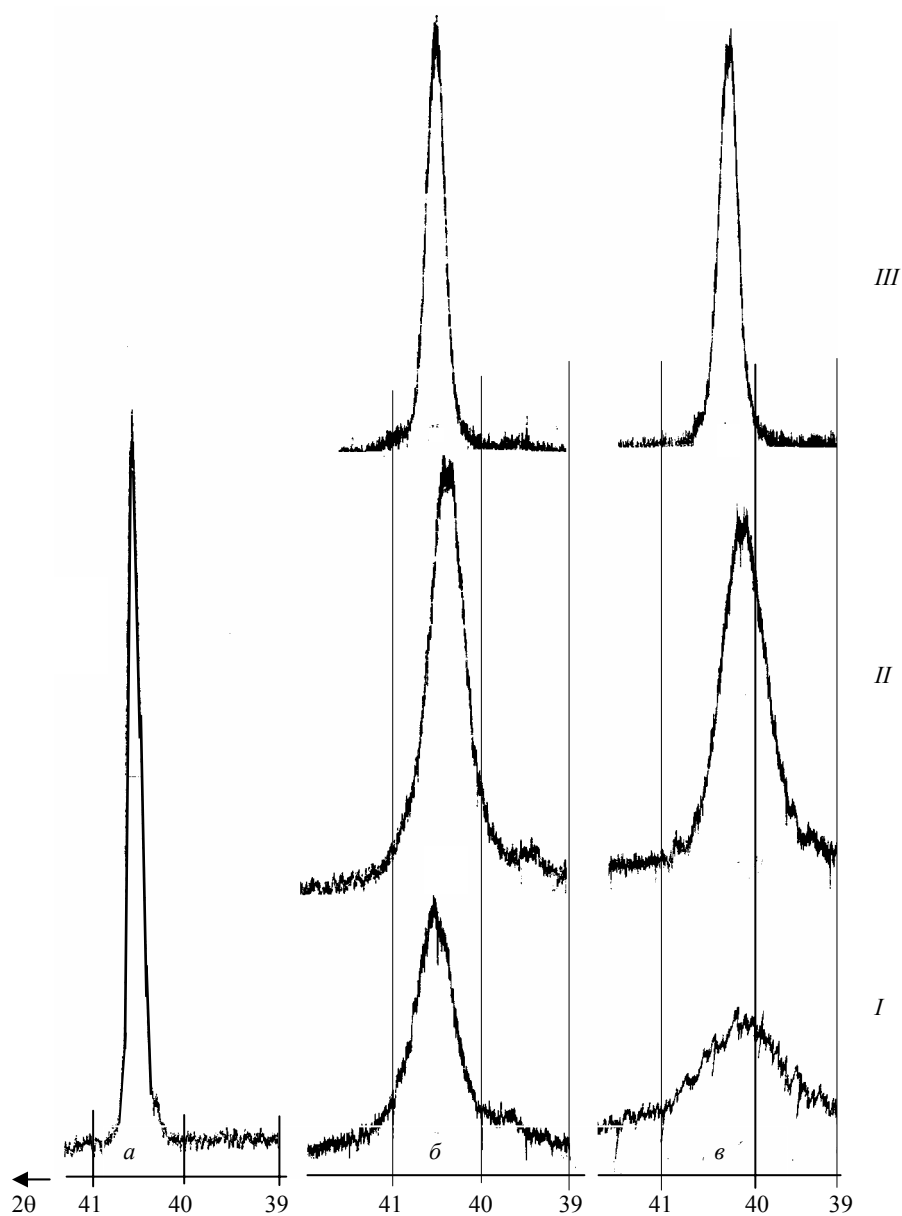


Рис. 1. Дифрактограммы от плоскостей 200α эталона (а) и *n*-YSZ порошков, полученных в ИЭФ (б) и ВНИИТФ (в), в исходном состоянии (I) и после спекания при $T = 970$ °C (II) и $T = 1100$ °C в течение 5 мин (III)

Содержание Y_2O_3 , установленное комплексонометрическим методом, соответствует 17 масс. %.

По данным физико–химических характеристик и определенным температурам начала кристаллизации порошков YSZ экспериментально были подобраны оптимальные режимы термообработки порошков на воздухе (табл. 2).

Таблица 2

**Режимы термообработки порошков,
полученных разными методами химического синтеза**

Метод синтеза YSZ	Условия температурной обработки, °С/ч	Фазовый состав	Плотность пикнометрическая, г/см ³	Средний размер кристаллитов, нм
Пиролиз МОЦК	500/5	Кубический твердый раствор	4,6	9
Пиролиз МОЦК	950/1	То же	5,9	17
Ацилатный с лимонной кислотой	300/3 600/2 800/0,3	»	5,3	15
Ацилатный с янтарной кислотой	480/5 800/2	»	5,5	13
Гидроксидный	970/1	»	5,6	17

Электрические характеристики при 900 и 950 °С керамики, полученной из порошков YSZ по золь–гель технологии, для сравнения с электрическими характеристиками керамики, полученной из порошка YSZ методом лазерного испарения и микрокерамики (эталон), полученной по традиционной керамической технологии (ЧМЗ, г. Глазов) были определены при 900 и 950 °С.

Таблица 3

Удельная электропроводность, измеренная при температуре 900 и 950 °С

Метод синтеза порошка	Удельная электропроводность, См/см	
	900 °С	950 °С
Метод пиролиза МОЦК при $t = 950$ °С	0,05	0,06
	0,08	0,11
	0,07	0,11
Ацилатный метод с лимонной кислотой	0,06	0,07
Ацилатный метод с янтарной кислотой	0,03	0,04
	0,03	0,04
Смесь порошков в соотношении 85 : 15 (масс. %), синтезированных методом пиролиза МОЦК и гидроксидным методом соответственно	0,08	0,10
Образец, изготовленный в ИЭФ из порошка YSZ	0,08	0,10
Эталон	0,06	0,08

По данным табл. 3 видно, что при рабочей температуре ТОТЭ, составляющей $T = 900$ °С, удельная электропроводность керамики YSZ, изготовленной из порошка, синтезированного химическим методом пиролиза МОЦК, и его смеси с порошком, синтезированным гидроксидным методом в соотношении 85:15 масс. % соответственно, сопоставима с электропроводностью эталона и нанокерамики, синтезированной в Институте Электрофизики УрО РАН (ИЭФ УрО РАН).

3. ВЫВОДЫ

По золь–гель технологии синтезирован нанокристаллический диоксид циркония, стабилизированный иттрием с заданной степенью стабилизации (10 мол. % Y_2O_3) и дисперсностью 10–20 нм. Удельная электропроводность электролита, изготовленного из порошка YSZ, синтезированного методом пиролиза МОЦК, составляет 0,06–0,08 См/см при рабочей температуре 900 °С и сопоставима с удельной электропроводностью электролита (0,08 См/см), изготовленного из порошка YSZ, полученного методом лазерного испарения.

Изготовление нанодисперсных порошков YSZ с использованием золь–гель технологии является перспективным методом получения исходного материала с приемлемыми физико–химическими и электрическими характеристиками для электролита ТОТЭ.

ССЫЛКИ

1. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. и др. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. — М.: Металлургия, 1985. — 135 с.
2. Соловьева Л.В., Башмаков И.А., Новиков В.П. и др. Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31, № 12. — С. 1557—1559.
3. Панова Т.И., Малышева С.М., Дроздова И.А. и др. // ЖПХ. — 1995. — Т. 68, вып. 8. — С. 1385—1386.

Работа финансирована Международным научно–техническим центром, проект № 483.