

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ИЗ НАНОПОРОШКА YSZ

*А.В. Устюгов, А.П. Ткаченко, В.Ф. Чухарев*

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

Приведены результаты исследований твердого электролита YSZ, изготовленного из нанопорошка, спрессованного магнитно-импульсным методом. Определены режимы спекания, позволившие получить электролит, пригодный для ТОТЭ. Достигнуто максимальное значение электропроводности (0,112 См/см) при температуре синтеза 1360 °С.

Изучению нанопорошков с характерным структурным размером зерна менее 100 нм в последнее время уделяется большое внимание [1—8]. Использование нанопорошков позволяет достичь более высоких физических показателей в керамических материалах.

Улучшение свойств материалов объясняется тем, что наноразмерные кристаллиты обладают высокой химической активностью. Поэтому для активации физико-химических процессов требуются значительно меньшие затраты энергии [9]. В частности, спекание нанокерамических спрессованных таблеток проводилось в диапазоне 500—1200 °С [10—14], тогда как спекание микрокерамики происходит при температуре 1550—1700 °С.

Предметом настоящих исследований являлось определение возможности использования YSZ, изготовленного из нанопорошка, в качестве электролита топливных элементов. С этой целью проведено исследование технологии спекания стабилизированного кубического диоксида циркония. За оценочный критерий принималась удельная проводимость полученного электролита.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанопорошок YSZ был получен лазерным испарением мишени YSZ, изготовленной по традиционной керамической технологии. Для спекания нанокерамики использовались диски диаметром 30 мм и толщиной 1,5 мм, спрессованные из порошка YSZ в ИЭФ УрО РАН магнитно-импульсным методом при давлении 1,2 ГПа. При этом относительная плотность составляла ~70 %, а после спекания ~94 % от теоретической.

Спекание прессовок проводилось в окислительной среде в печи с программным управлением при температурах 970—1360 °С. Точность измерения и поддержания температуры была не хуже 1 °С. Нагрев и охлаждение проводились с постоянной скоростью, равной 3 °С/мин. Время выдержки при температурах спекания устанавливалось в диапазоне от 5 до 130 мин. Спеченные прессовки разрезались на образцы размерами 25 × 3 × 1,5 мм, на которых производилось измерение удельной электропроводности 4-зондовым методом.

Для изучения образцов керамик применялись методы количественного фазового и структурного рентгеновского анализа, гидростатический метод для измерения плотности, микроскопия высокого разрешения.

Для сравнения параметров (табл. 1) были изготовлены нанопорошок: *n*-YSZ — методом лазерного испарения и микропорошок *m*-YSZ — по химической технологии на ЧМЗ г. Глазов.

Таблица 1

Параметры исходных порошков

Тип порошка	<i>n</i> -YSZ	<i>m</i> -YSZ
Тип решетки	кубическая	кубическая
Параметр решетки	5,1548	5,1531
Размер кристаллитов, нм	12,0	800,0

Рентгеновские исследования прессовок из нанопорошков свидетельствуют об интенсивной механической активации, которая выражается, во-первых, в дополнительном уширении линий рентгеновской дифракции, связанном с микроискажениями кристаллической решетки порядка  $(1-2) \cdot 10^{-3}$ , и, во-вторых, в фазовых превращениях, протекающих в направлении некоторого увеличения моноклинной фазы. Факт появления моноклинной фазы при прессовании иллюстрируется сравнением дифрактограмм исходного порошка *n*-YSZ (рис. 1, *a*) и таблетки, спрессованной из него (рис. 1, *б*). Подобные изменения в целом способствуют интенсификации последующего процесса спекания. Однако следует отметить, что количество моноклинной фазы может быть различным и не всегда надежно регистрируется на дифрактограммах.

В соответствии с техническими условиями годным является электролит, имеющий удельную электропроводность не менее 0,08 См/см. Для определения режимов, обеспечивающих это требование было проведено 38 экспериментов.

Некоторые режимы термообработки образцов нанокерамики и полученные значения плотности и электропроводности сопоставлены с типичным режимом термообработки микрокерамики, который обеспечивает нормативную электропроводность (табл. 2).

Анализ показывает, что получаемые значения удельной электропроводности 0,037 и 0,06 См/см при температурах спекания 970 и 1100 °С в течении 120 и 130 мин значительно ниже нормативных.

При  $T_{\text{спек}} = 1160$  °С уже при выдержке 20 мин достигаются требуемые значения удельной электропроводности (0,08—0,087 См/см), при этом плотность составляет 5,51—5,7 г/см<sup>3</sup>. Увеличение времени спекания до 50 мин не приводит к существенным изменениям электропроводности (0,08—0,087 См/см) и плотности (5,59—5,83 г/см<sup>3</sup>), оставляя их в тех же пределах.

При повышении температуры спекания до 1220 и 1300 °С наблюдается увеличение как удельной электропроводности, так и плотности.

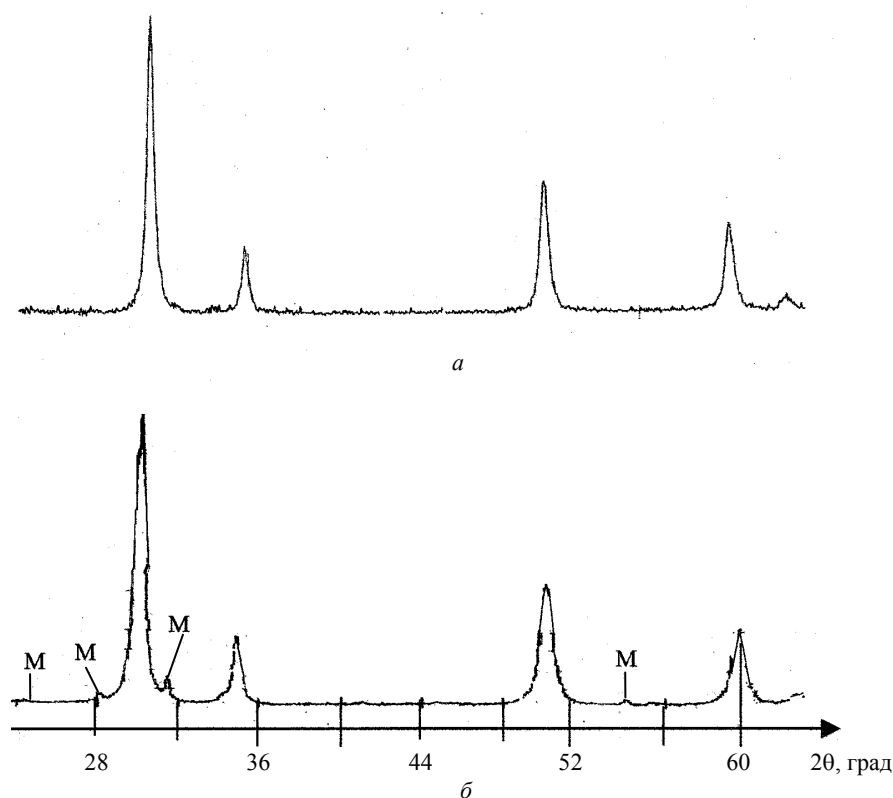


Рис. 1. Дифрактограммы  $n$ -YSZ:

$a$  — исходного порошка,  $b$  — порошка после магнитно-импульсного прессования, М — линии моноклинной фазы

При температуре спекания  $1360\text{ }^{\circ}\text{C}$  получены максимальные значения электропроводности ( $0,112\text{ См/см}$ ) и близкие к максимальным значения плотности ( $5,84\text{ г/см}^3$ ).

Следует отметить, что четкой зависимости как плотности, так и удельной электропроводности от времени спекания не наблюдается. Так, при  $T_{\text{спек}} = 1360\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдержке 30 мин получены максимальное значение электропроводности ( $0,112\text{ См/см}$ ) и достаточно высокая плотность ( $5,82\text{ г/см}^3$ ), увеличение времени выдержки до одного часа при высокой плотности ( $5,84\text{ г/см}^3$ ) дает относительно низкое значение электропроводности ( $0,082\text{ См/см}$ ). Возможная причина этого — локальные неоднородности в объеме  $n$ -YSZ.

Таким образом, минимальными режимами, при которых получена нормативная удельная электропроводность, для  $n$ -YSZ является режим спекания  $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении 20 мин, что значительно ниже режимов спекания для  $m$ -YSZ ( $1550\text{—}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 60 мин).

Таблица 2

## Режимы термообработки образцов и их свойства

№ режима спекания	Температура спекания, °С	Время спекания, мин	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная электропроводность, См/см
1	970	120	4,37	0,037
2	1100	130	5,62	0,060
3	1160	50	5,66	0,080
4	1160	20	5,67	0,080
5	1160	50	5,59	0,080
6	1160	20	5,51	0,083
7	1160	20	5,69	0,086
8	1160	20	5,75	0,087
9	1160	50	5,83	0,087
10	1220	30	5,72	0,085
11	1220	5	5,84	0,090
12	1220	20	5,85	0,096
13	1300	60	5,80	0,089
14	1300	120	5,76	0,092
15	1360	60	5,84	0,082
16	1360	120	5,80	0,100
17	1360	30	5,82	0,112
<i>m</i> -YSZ	1550—1650	60	5,60	0,080

Дифрактограммы *n*-YSZ исходного порошка и спеченного при разных температурах показывает, что с повышением температуры спекания наблюдается уменьшение ширины дифракционных линий, а при  $T = 1300$  °С появляются двойные линии на больших углах (происходит разделение дублетов  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ ), что свидетельствует о росте кристаллитов и совершенствовании кристаллической решетки (рис. 2).

Как говорилось выше, при повышении температуры спекания наблюдается рост удельной электропроводности, при этом значительно увеличиваются размеры кристаллитов

Определение размеров кристаллитов проводились для керамики *n*-YSZ, спеченной при температурах 970, 1100 и 1300 °С в течение 5 мин, 1, 3, 6 и 24 ч. При этом размер кристаллита  $L$ , Å, определялся по формуле Селякова — Шеррера

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $\lambda$  — длина волны используемого рентгеновского излучения, Å;

$\beta$  — расширение линии, рад;

$\theta$  — угол, град;

$k$  — коэффициент, зависящий от формы кристалла.

Величина  $\beta$  измеряется на уровне половины высоты максимума линии и определяется как разность между шириной линий исследуемого образца и эталона. Для более точных расчетов используется так называемое распределение Гаусса.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} . \quad (1)$$

Как видно из формулы (1), чем меньше разность  $\beta$ , тем больше возможная ошибка в измерении. В качестве исследуемых образцов использовались обрезки со шлифованных дисков спеченной керамики. Для измерений была выбрана рентгеновская линия с межплоскостным расстоянием  $d = 1,818 \text{ \AA}$ .

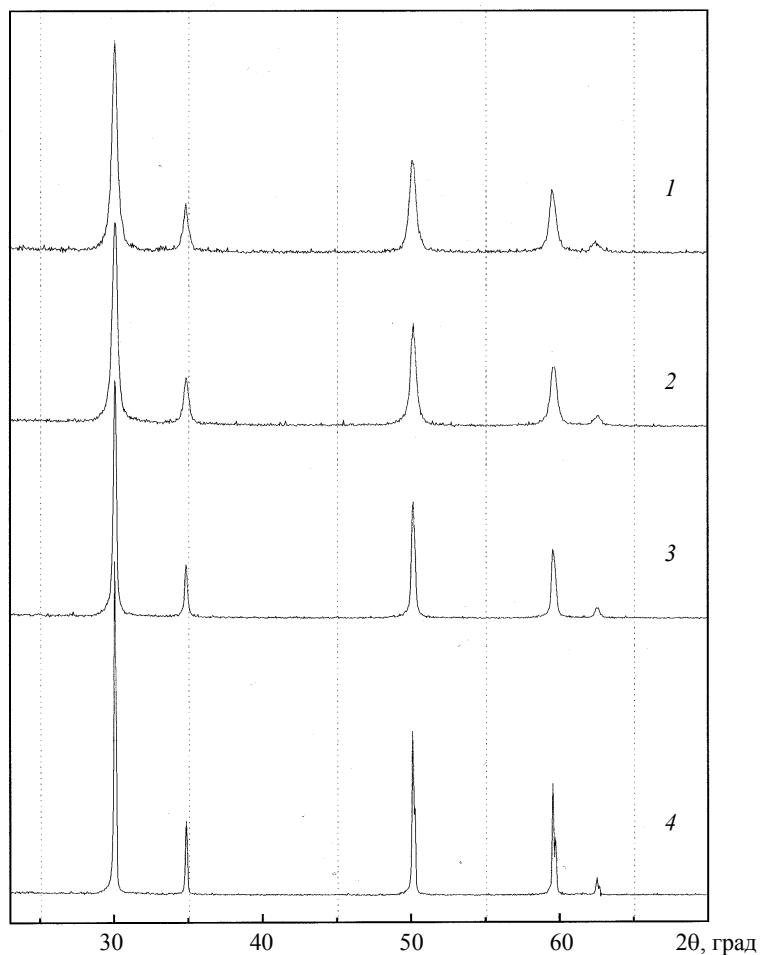


Рис. 2. Дифрактограммы  $n$ -YSZ, полученного способом лазерного испарения:

- 1 — исходный порошок;
- 2 — пластина, спеченная при 970 °С в течении 5 мин;
- 3 — пластина, спеченная при 1100 °С в течении 5 мин;
- 4 — пластина, спеченная при 1300 °С в течении 5 мин

Полученные размеры кристаллитов  $n$ -YSZ (нм) при температурах спекания 970 и 1100 °С в зависимости от времени выдержки (табл. 3). Показали четкую тенденцию к росту кристаллитов с увеличением температуры и времени выдержки (табл. 3). Однако при  $T = 970$  °С скорость роста не высока: с 27 нм при 5-минутной выдержке увеличивается до ~42 нм при 24-часовой. А при 1100 °С уже при выдержке 5 мин размер кристаллитов больше, чем при 970 °С при выдержке 24 ч (рис. 3). При температурах больших 1200 °С практически невозможно по уширению линий оценить их размер, по-видимому, это значительно больше 150 нм. Как упоминалось выше, исходя из формулы (1), чем меньше уширение линии, тем больше возможная ошибка. И, следовательно, возможна значительная погрешность при измерении кристаллитов с размерами  $> 100$  нм.

Таблица 3

Размеры кристаллитов  $L$ , нм

Температура спекания, °С	Время выдержки				
	5 мин	1 ч	3 ч	6 ч	24 ч
970 °С	27	27,5	28,6	32,1	42
1100 °С	49	65,5	105	121	$> 150$

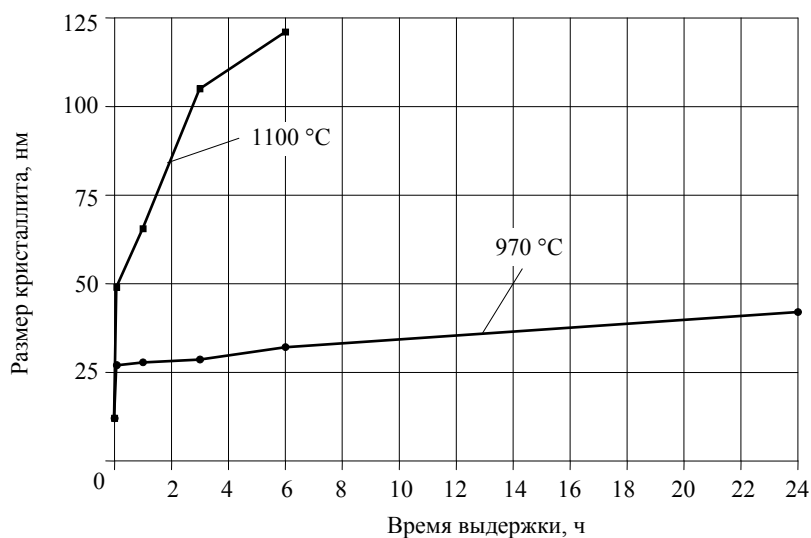


Рис. 3. Динамика роста кристаллитов в зависимости от температуры и времени

Сравнение физико-химических свойств керамик с различным содержанием  $Y_2O_3$  показывает, что микротвердость  $n$ -YSZ значительно увеличивается (с 400 до 690 кгс/мм<sup>2</sup>) при повышении температуры спекания с 970 до 1100 °С, а при температуре спекания 1300 °С она увеличивается только на 30 кгс/мм<sup>2</sup>, но остается несколько ниже микротвердости  $m$ -YSZ (табл. 4).

Таблица 4

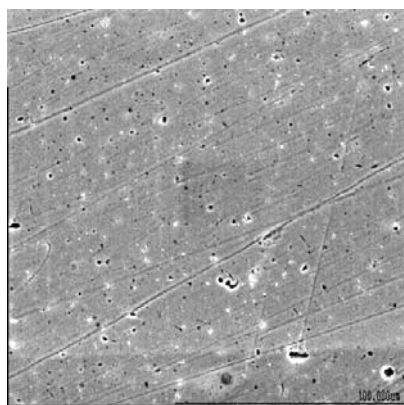
## Некоторые физико-химические свойства образцов керамик

Тип керамики	Режимы спекания	Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Количество Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , вес %
<i>n</i> -YSZ	$T = 970\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 5\text{ мин}$	400	16,5—17,0
	$T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 5\text{ мин}$	690	
	$T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 5\text{ мин}$	719	
<i>m</i> -YSZ	$T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 60\text{ мин}$	763,6	16,0

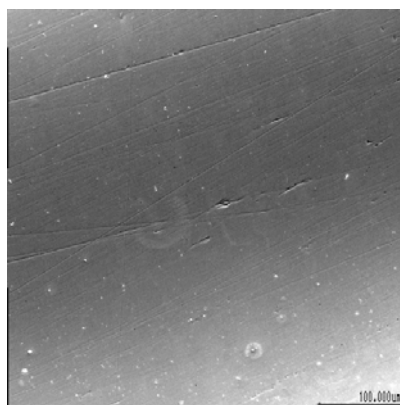
Примечание. Фазовый состав керамики — кубический.

Керамика YSZ из нанопорошка, полученного методом лазерного испарения, спрессованная магнитно-импульсным методом, имеет более совершенную структуру (рис. 4, б), чем керамика изготовленная по шликерной технологии (рис. 4, а).

Структура электролита YSZ, изготовленного из микропорошка (см. рис. 4, а), более пористая, чем структура *n*-YSZ (см. рис. 4, б). Микроструктура электролита, полученного по новой технологии, значительно совершеннее, чем структура керамики, изготовленной по традиционной технологии.



а



б

Рис. 4. Структура полированной поверхности керамики YSZ, изготовленной:

а — из микропорошка; б — из нанопорошка

## 2. ВЫВОДЫ

1. Определены режимы спекания, позволяющие получить электролит, который может быть использован при создании ТОТЭ.
2. Твердый электролит с нормативной удельной электропроводностью получается уже при температуре 1160 °С и выдержке 20 мин.

3. Твердый электролит, имеющий наноразмер кристаллитов менее 100 нм, после спекания имеет худшую удельную электропроводность, чем электролит с кристаллитами более 100 нм.

### ССЫЛКИ

1. Abrams R. Production and Analysis of Radioactive Aerosols, CH3629. — University of Chicago, Chicago, Illinois. — 1946.
2. Kariotis F.G., Fish B.R. An Exploding Wire Aerosol Generator // J. Col. Science. — 1961. — 17. — P. 155—161.
3. Joncich M.J. and Ren D.G. Synthesis of Inorganic Binary Compounds Using Exploding Wire Techniques in Exploding Wires // Plenum Press / Edited by W.G. Chace, H.K. Moore. — N.Y. — 1964. — Vol. 3. — P. 353—359.
4. Joncich M.J., Vaughn J.W. and Knutsen B.F. Preparation of Metal Nitrides by the Exploding Wire Techniques, Canad // J. Chemistry. — 1966. — 44. — P. 137—142.
5. Couchman J.C., Thesis Ph.D. Texas Christian University // Foort Worth. — 1965.
6. Cook E. and Siegel B. Reactions of SF<sub>6</sub> with Exploding Metals // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1967. — 29. — P. 2739—2743.
7. Weber F.N. and Shear D.D. Exploding Wire Particle Size by Light Scattering Measurement // J. Appl. Phys. — 1969. — Vol. 40, № 9. — P. 3854—3856.
8. Johnson R.L. and Siegel B. A Chemical Reactor Utilizing Successive Multiple EEW // Rev. Sci. Instr. — 1970. — Vol. 41, № 6. — P. 854—859.
9. Siegel R.W. Nanostructured Materials Mind over Matter // NanoStructured Materials. — 1994. — Vol. 4, № 1. — P. 121—138.
10. Nieman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W. // J. Mater. Res. 6, 1012 (1991).
11. Guermazi M., Hufner H.J., Hahn H., Averback R.S. // J. Amer. Cer. Soc. — 74, 2672 (1991).
12. Averback R.S., Hofler H.J., Hahn H., Logas J.C. Sintering and Grain Growth in nanocrystalline Ceramics.
13. Department of Materials Science and Engineering University of Illinois at Urbana-Champaign Urbana, IL, 61801 // Nanostructured materials. — 1992. — Vol. 1. — P. 173—178,
14. Ramamoorthy R., Viswanath R.N., Ramasamy S. Synthesis and Study of Nanostructured Ytria Stabilized Zirconia. — Department of Nuclear Physics, University of Madras, Guindy Campus, Madras-600 025. — INDIA, 1995.

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