

УДК 546.831.4:544.018.4

О.З.Янчевский, О.И.Вьюнов, С.А.Солопан, Л.Л.Коваленко, К.Ю.Пунда**ТОЛСТЫЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ИТТРИЯ, СКАНДИЯ, ЦЕРИЯ И ЖЕЛЕЗА**

Методом литья пленок (“tape casting”) синтезированы толстые пленки диоксида циркония, стабилизированного комплексными скандий-, иттрий-, церий- и железосодержащими добавками. Скандийсодержащие пленки в области средних температур 600–700 °С характеризуются достаточно высокой ионной проводимостью, низким уровнем электронной проводимости и могут быть использованы как твердые электролиты для низкотемпературных (600 °С) топливных ячеек.

ВВЕДЕНИЕ. Перспективность создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ, англ. SOFC — solid oxide fuel cells) обусловлена их высокой эффективностью, компактностью и экологичностью [1, 2]. В ТОТЭ за счет энергии химической реакции при переносе ионов O^{2-} от пористого катода через твердый электролит к пористому аноду во внешней цепи возникает электрический ток. В качестве твердого электролита и основы для анода ТОТЭ применяют стабилизированный в широком интервале температур оксидами РЗЭ в кубической симметрии диоксид циркония ($c\text{-ZrO}_2$). Наиболее высокой кислородной проводимостью характеризуются твердые растворы $ZrO_2\text{—}Sc_2O_3$, что позволяет в дальнейшем понизить рабочие температуры ТОТЭ до 600–700 °С [3, 4]. Однако для них, как и для более распространенных систем $ZrO_2\text{—}Y_2O_3$, присуща временная деградация материала [5, 6]. Одним из способов борьбы с деградацией $c\text{-ZrO}_2$ может быть комплексное легирование циркониевой матрицы несколькими стабилизирующими добавками, например, оксидами железа (III) и церия (IV). Проведенные исследования показали, что составы $(ZrO_2)_{0.80}(M_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$ или $Zr_{0.80}M_{0.14}Ce_{0.06}O_{1.93}$ и $(ZrO_2)_{0.90}(M_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ или $Zr_{0.8182}M_{0.1273}Fe_{0.0545}O_{1.9091}$, где $M = Y, Sc$, обеспечивают формирование стабильного в широком диапазоне температур $c\text{-ZrO}_2$ [7–9]. Снижение толщины слоя твердого электролита, переход к пленочным конструкциям снижает омические потери. При этом для пористых электродов ТОТЭ толстые (толщиной 10–50 мкм) пленки могут оказаться предпочтительнее, чем тонкие,

поскольку позволяют обеспечить более надежный контакт на границах электрод—твердый электролит [10]. Одним из наиболее удобных методов получения толстых пленок заданной толщины и пористости является метод литья (“tape casting”).

Цель нашей работы — синтез толстопленочных образцов методом “tape casting” следующих твердых растворов с флюоритоподобной $c\text{-ZrO}_2$ структурой: $(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$ (I), $(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$ (II), $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (III), $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (IV) и исследование их характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения керамики и толстых пленок I–IV вначале были синтезированы нанопорошки из растворов путем двухстадийного осаждения. Разделение осаждения на этапы позволило избежать агломерации частиц осадка и получить мягкие рассыпчатые порошки. В качестве исходных реагентов использовали водные растворы $ZrOCl_2$, $Sc(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ квалификации ч.д.а. и раствор NH_4OH х.ч. На первом этапе при pH 4–4.5 осаждали гидроксид циркония (для составов I, II) или гидроксиды циркония и железа (для III, IV). На втором этапе поднимали pH до 8.5–9.0 и доосаждали гидроксиды: иттрия и церия (для I), скандия и церия (для II), иттрия (для III) или скандия (для IV). Осадки промывали на фильтре бидистиллированной водой для полного удаления ионов Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ и высушивали при 100–110 °С. После этого их подвергали термообработке 2 ч при 600 °С. Образцы исследовали методом количественного рент-

© О.З.Янчевский, О.И.Вьюнов, С.А.Солопан, Л.Л.Коваленко, К.Ю.Пунда, 2015

генофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Внешние стандарты — сертифицированные SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности) [11]. Часть полученных порошков использовали для спекания керамики: порошки подвергали мокрому помолу с добавлением 5 %-го раствора поливинилового спирта, высушивали, гранулировали и прессовали в заготовки диаметром 15 мм и высотой 4–5 мм под давлением 50 МПа. Керамические образцы спекали при температурах 1360–1400 °С и длительности 2–10 ч со скоростью нагрева и остывания 300 °С/ч.

Оставшуюся часть порошков составов I–IV после термообработки при 600 °С использовали для получения пленок методом литья на установке Film Applicator and Drying Time Recorder Coatmaster 510 (Erichsen, Germany). Путем подбора компонентов жидкой фазы, которая включала ацетилацетон, изопропанол, полиметилметакрилат, дибутилфталат, дибутилфосфат, галлотаннин, полиэтиленгликоль-4000, исследовали стабильность суспензий “оксидный порошок—жидкая фаза”. Суспензии с содержанием порошка 30 % мас. гомогенизировали на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 в течение 2 ч при скорости вращения 300 об/мин. Скорость нанесения суспензии на подложку из поликора составляла 0.1 мм/с. После высыхания на воздухе пленки подвергали термообработке с различными режимами нагрева и экспозицией 2 ч при 1400 °С.

Микроструктуру пленок и количественного микроанализа элементов изучали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6510 с системой энергодисперсионного анализа (EDX) JED-2201, Япония. Для проведения импедансных исследований в диапазоне 0.1 Гц–32 МГц применяли анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Определение электрической эквивалентной схемы и значений ее компонентов осуществляли при помощи компьютерной программы ZView. Платиновые электроды на образцы наносили методом напыления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При термообработке порошков составов I–IV, полученных осаждением из растворов, согласно данным РФА, рентгеноаморфные формы выше 450 °С начинают переходить в $c\text{-ZrO}_2$ -фазу (рис. 1). Поскольку при 600 °С порошки составов I–IV представ-

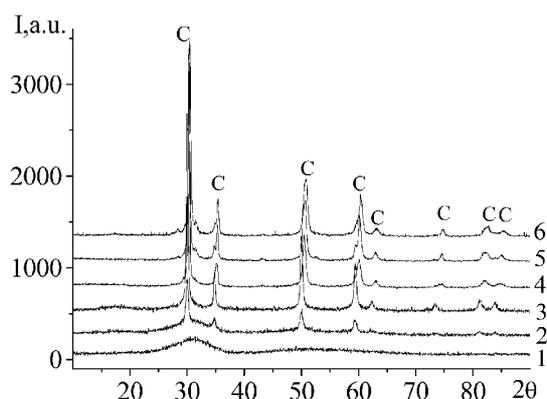


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы осадков после термообработки длительностью 2 ч составов: 1 — I (400 °С); 2 — I (450 °С); 3 — I (600 °С); 4 — II (600 °С); 5 — III (600 °С); 6 — IV (600 °С). С — рефлексы $c\text{-ZrO}_2$ -фазы.

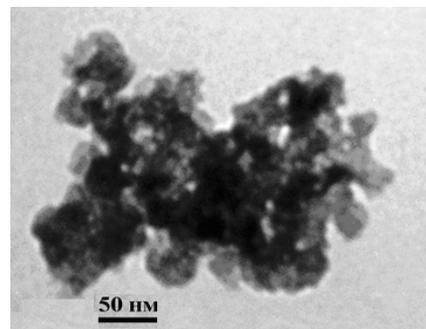


Рис. 2. Фотография частиц порошка $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ (I) после термообработки 2 ч при 600 °С.

лены $c\text{-ZrO}_2$ -фазой, состоят из слабоагломерированных частиц размером 40–150 нм (рис. 2), данные объекты были выбраны для дальнейшего синтеза толстых пленок и керамики. Качество пленок, получаемых методом литья, зависит и от состава суспензии, и от режимов термообработки высушенной суспензии, а пиролиз полимерных сетей, создаваемых связкой в объеме пленки, — от природы связки и ее количества. При создании суспензий на основе стабилизированного ZrO_2 как связки и пластификатора обычно используют полиэтиленгликоль (ПЭГ) — неиногенное поверхностно-активное вещество с низкой температурой стеклования [12]. В то же время на качество пленок заметное влияние может оказывать и степень полимеризации связки [13]. Принимая во внимание перспективность добавок производной галовой кислоты для снижения вязкости суспензий [14], мы изучили замену традиционной

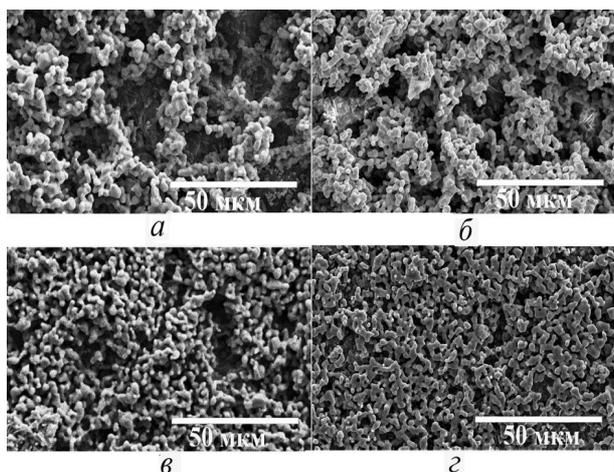


Рис. 3. Фотографии поверхности пленок $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ после термообработки при 1000°C , где в состав суспензии входил полиэтиленгликоль (а, б) или гидротаннин (в, г). Скорость нагрева от 20 до 500°C равна $30^\circ\text{C}/\text{ч}$ (а, в); сверхбыстрый нагрев (термоудар) — от 20 до 500°C (б, г).

связки PEG-4000 галотаннином. Наши исследования показали, что так можно получить значительно более плотные пленки (рис. 3). Это объясняется особенностями сорбции и последующим в процессе пиролиза блокированием поверхностей частиц при промежуточных температурах, что влияет на рост и агрегацию частиц. Как правило, процесс удаления органических добавок из необожженной пленки практически полностью завершается к 500°C [15].

На примере пленки $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ при 100°C установлено, что скорость нагрева $30^\circ\text{C}/\text{ч}$ от 20 до 500°C приводит к фор-

мированию пленок с более рыхлой структурой, независимо от выбора связки. В то же время сверхбыстрый нагрев (термоудар) от 20 до 500°C позволил заметно повысить плотность пленок (рис. 3). Это свидетельствует о том, что спекание и укрупнение наночастиц происходит на этапе нагрева. Принимая во внимание конкуренцию механизмов спекания нанопорошков в разных температурных зонах, для получения плотных пленок мы выбрали режимы термообработки, включающие термоудар на этапе пиролиза (до 500°C) и последующий медленный ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$) нагрев до завершающей температуры синтеза (1400°C).

На рис. 4 приведены фотографии профиля и поверхности синтезированных пленок составов, полученные с помощью электронного микроскопа. Как видно из рисунка, Се-содержащие пленки имеют большую толщину (15–20 мкм) по сравнению с Fe-содержащими (10–12 мкм). Различия в морфологии пленок Y- и Sc-содержащих стабилизированных твердых растворов диоксида циркония незначительны. Размер зерен, образующих пленки, также отличается: от 0.5–1.5 мкм (Се-содержащие пленки) до 2–3 мкм (Fe-содержащие пленки). Последний факт может указывать на то, что оптимальная температура синтеза Fe-содержащих пленок, вероятно, несколько ниже, чем 1400°C .

Согласно результатам энергодисперсионной спектроскопии (рис. 5), в спектрах каждой из пленок фиксируются отражения излучений K_{α} , L_{α} и L_{β} -серий элементов исходного состава [16]. Количественный микроанализ элементов показал в образцах наличие алюминия, что обусловлено

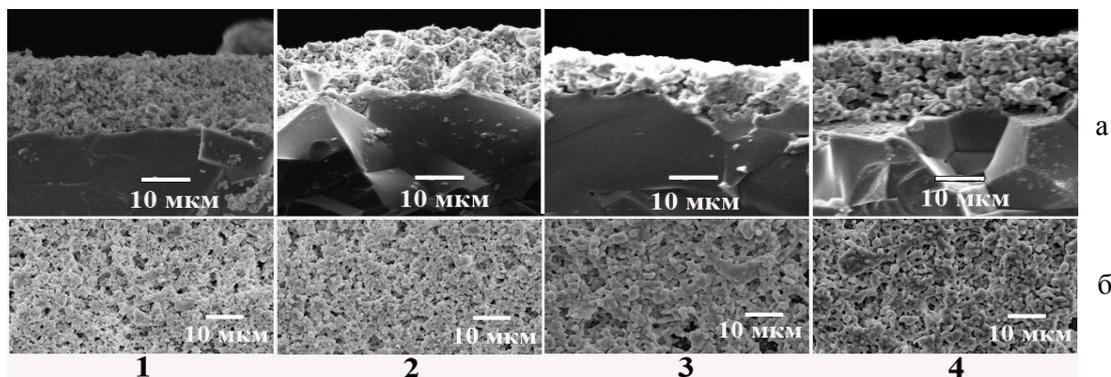


Рис. 4. Фотографии профиля (а) и поверхности (б) пленок: 1 — $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$; 2 — $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$; 3 — $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$; 4 — $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$. Условия анализа: термоудар от 20 до 500°C , равномерный нагрев со скоростью 1 град/мин от 500 до 1400°C , экспозиция 2 ч при 1400°C .

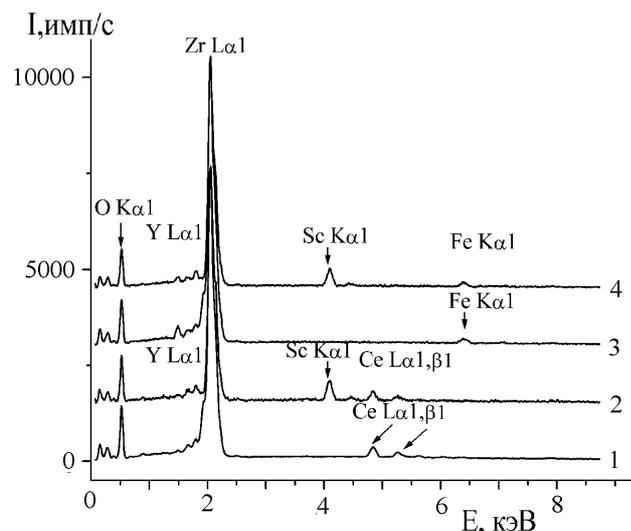


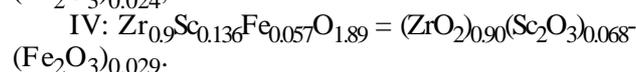
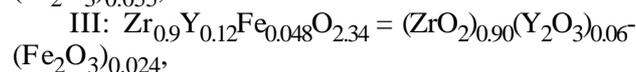
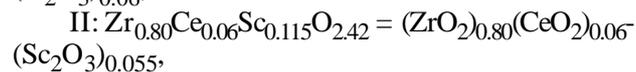
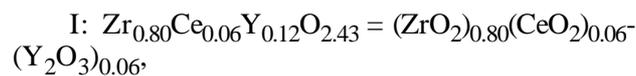
Рис. 5. Характеристические энергодисперсионные спектры рентгеновского излучения синтезированных пленок (номера спектров соответствуют формулам пленок на рис. 4).

излучением подложки из Al_2O_3 и открытыми порами (табл. 1). Прямое и откорректированное (без учета вклада подложки) содержание и мольные доли элементов синтезированных пленок приведены в табл. 1. На основании этих данных получены следующие химические формулы состава пленок:

Т а б л и ц а 1

Прямые и откорректированные (без учета Al_2O_3) данные количественного микроанализа энергодисперсионной спектроскопии по содержанию элементов в пленках

Номинальный состав пленки	Содержание элементов, % мас.						
	O	Al	Y	Zr	Ce	Fe	Se
$(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	29.0	0.15	8.10	56.09	6.47	—	—
$(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	25.88	0.32	—	62.05	7.25	—	5.54
$(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	29.48	1.15	7.68	59.74	—	1.95	—
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	25.6	0.59	—	66.4	—	2.49	4.92
Откорректированное содержание элементов, % мас./мол.дол.							
$(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	28.88	—	8.15	56.45	6.51	—	—
	1.88	—	0.09	0.62	0.047	—	—
$(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$	25.2	—	—	62.2	7.30	—	5.49
	1.568	—	—	0.68	0.11	—	0.12
$(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	28.24	—	7.95	61.84	—	2.02	—
	1.765	—	0.089	0.678	—	0.036	—
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$	24.9	—	—	67.6	—	2.54	5.00
	1.556	—	—	0.741	—	0.045	0.112



С учетом погрешностей энергодисперсионного метода анализа (1 % для тяжелых элементов) можно считать, что состав пленок близок к заданному.

Изучение рентгенофазового состава пленок подтверждает, что твердые растворы на основе диоксида циркония кристаллизуются в фазе c - ZrO_2 , однако для железосодержащих пленок наблюдается ≈ 1 – 1.5 % мол. моноклинной m - ZrO_2 -фазы (рис. 6).

На основании результатов исследований комплексного импеданса рассчитаны проводимости пленок и керамики, построены аррениусовские температурные зависимости проводимости (рис. 7). Как видно из рисунка, проводимость пленок при $700^\circ C$ в 2.5–3 раза меньше, чем аналогичных керамических образцов. В то же время энергия активации проводимости пленок меньше, чем керамики (табл. 2). По этой причине, как видно из температурных зависимостей

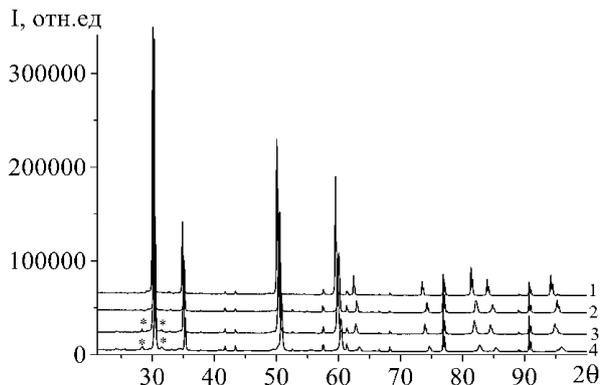


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных пленок: * — рефлексы $m\text{-ZrO}_2$ -фазы (здесь и на рис. 7 номера спектров соответствуют формулам пленок на рис. 4).

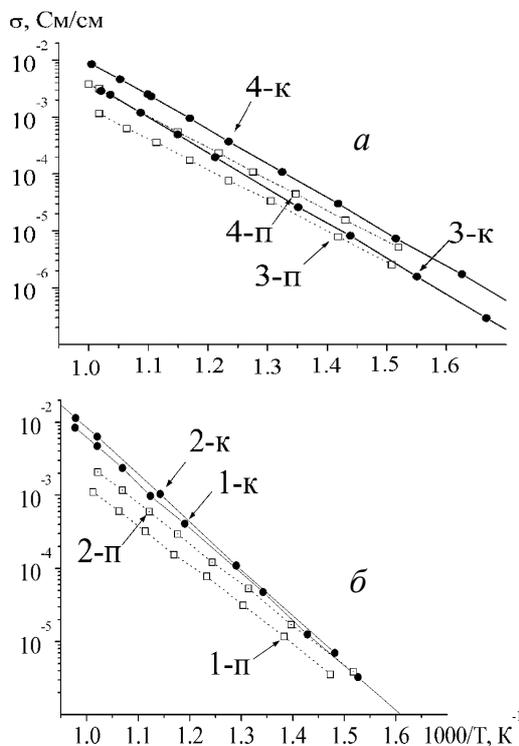


Рис. 7. Аррениусовские зависимости общей проводимости пленок (п) и керамики (к) от температуры: *a* — железо-, *б* — церийсодержащие образцы.

проводимостей, разница в проводимости пленок и керамики с понижением температуры сокращается. Скандийсодержащие пленки характеризуются более высокой проводимостью, чем иттриевые. Интересно отметить, что комплексное легирование подрешетки циркония железом, несмотря на следовые количества моноклинной фазы, обеспечи-

Т а б л и ц а 2

Энергия активации проводимости пленок и керамики составов I–IV

Состав	$E_{ак}$, эВ	
	Керамика	Пленка
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$	1.29	1.14
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$	1.34	1.17
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	1.28	1.15
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	1.25	1.17

вает несколько большую проводимость пленок, чем в случае церийсодержащих кубических пленок. Поскольку такого различия в проводимости керамики не наблюдается, вероятно, эта особенность может быть связана с большей плотностью железосодержащих пленок в сравнении с церийсодержащими.

В результате лучшие синтезированные нами пленки имеют при 700°C проводимость, Cm/cm : $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ — $2.4 \cdot 10^{-3}$; $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ и при 600°C : $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{CeO}_2)_{0.06}$ — $4 \cdot 10^{-4}$; $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ — $5.6 \cdot 10^{-4}$.

Наличие в составе твердых растворов ионов Ce^{4+} , Fe^{3+} , способных переходить в более низкую степень окисления, позволяет допускать возможность возникновения в таких твердых электролитах нежелательной электронной проводимости. Однако ранее нами было установлено, что и для церий-, и для железосодержащих керамических образцов электронная проводимость составляет $\leq 0.1\%$ общей проводимости в широком интервале парциальных давлений кислорода [8].

Таким образом, синтезированные методом литья толстые пленки диоксида циркония, стабилизированного комплексными скандийсодержащими добавками, характеризуются низким уровнем электронной проводимости, а также достаточно высокой ионной проводимостью в области средних температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$, и могут быть использованы как твердые электролиты для низкотемпературных (600°C) топливных ячеек.

РЕЗЮМЕ. Методом лиття (“tape casting”) синтезовано товсті плівки діоксиду цирконію, стабілізованого комплексними скандій-, ітрій-, церій- і залізовмісними добавками. Скандійвмісні плівки в області середніх температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$ характеризуються до-

силь високою іонною провідністю, низьким рівнем електронної провідності та можуть бути використані як тверді електроліти для низькотемпературних (600 °C) паливних комірок.

SUMMARY. Thick films of stabilized dioxide zirconium, stabilized by complex scandium-, yttrium-, cerium-, iron dopants were synthesized by tape casting method. Scandium-containing films are characterized by a sufficiently high ionic conductivity, low electronic conductivity, and can be used as solid electrolytes for low temperature (600 °C) fuel cells.

ЛИТЕРАТУРА

1. O'Hayre R., Cha S.-W., Colella W., Prinz F.B. Fuel Cell Fundamentals. First ed. -New York: John Wiley & Sons, 2006.
2. EG&G technical service. I. Science Applications International Corporation. Fuel Cell Handbook. Sixth ed. -West Virginia: US Department of Energy, 2002.
3. Xu G., Zhang Y., Liao C., Yan C. // Solid State Commun. -2002. -**121**, № 1. -P. 45—49.
4. Striker D.W., Carlson W.G. // J. Amer. Ceram. Soc. -1965. -**48**, № 6. -P. 286—289.
5. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 3—4. -P. 261—268.
6. Nomura K., Mizutani Y., Kawai M. et al. // Ibid. -2000. -**132**, № 3—4. -P. 235—239.
7. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii V.P. // J. Materials Science. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
8. Bohnke O., Gunes V., Kravchuk K.V. et al. // Solid State Ionics. -2014. -**262**. -P. 517—521.
9. Янчевський О.З., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Солопан С.О. // XIX Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних вчених. -Одеса, 7—11 вересня 2014.
10. Pat. US 8067129 B2 S. -Publ. 29.11.2011.
11. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991. -P. 1—4.
12. Vasantha Kumari K.G., Sasidharan K., Sapna M., Natarajan R. // Bull. Materials. Science. -2005. -**28**, № 2. -P. 103—108.
13. Tasic N., Brankovic Z., Marinkovic -Stanojevic Z., Brankovic G. // Science of Sintering. -2012. -**44**. -P. 365—372.
14. Zurcher S., Graule T. // J. Europ. Ceram. Soc. -2005. -**25**. -P. 863—873.
15. Salam L.A., Matthews R.D., Robertson H. // Ibid. -2000. -**20**. -P. 335—345.
16. Handbook of X-Ray Spectrometry. Second Ed. / Revised and Expanded R.E. Van Grieken, A.A. Marcowicz. -New York, 2001.

Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.01.2014