

Влияние размерного эффекта на удельную проводимость частично стабилизированного диоксида циркония

© В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: gencer47@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2008 г.)

Экспериментально в массивной керамике частично стабилизированного диоксида циркония состава $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.01}$ обнаружено увеличение объемной составляющей удельной проводимости в 1.7 раза при уменьшении размера зерна от 600–800 до 200–300 nm. Обнаруженный эффект объясняется влиянием давления, создаваемого силами поверхностного натяжения, которое смещает равновесие к точке полиморфного перехода в кубическую фазу.

Работа выполнена в рамках совместного проекта Сибирского отделения РАН и НАН Украины „Дизайн функциональных материалов для твердооксидных топливных элементов на основе оксида циркония, допированного скандием“.

PACS: 66.30.Dn, 82.47.Ed

1. Введение

Успехи технологии получения наноразмерных порошковых материалов с низкой степенью дисперсности позволили на несколько порядков увеличить удельную проводимость диоксида циркония [1]. В работе [2] теоретически было показано, что рост удельной проводимости при уменьшении размеров кристаллитов должен быть следствием увеличения коэффициента диффузии под давлением, создаваемым внутри кристаллита силами поверхностного натяжения. Другим направлением исследований, нацеленных на повышение удельной проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония, является создание специально легированных соединений. В последнем случае необходимо выделить результаты, полученные для керамического соединения ZrO_2 , стабилизированного окисью скандия (ScSZ), и повышение более чем на порядок удельной проводимости керамики диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3 (YSZ) при дополнительном легировании его окисью алюминия в концентрации около 1 mol.% [3]. В настоящей работе приводятся результаты исследований удельной проводимости керамических материалов на основе частично стабилизированного диоксида циркония (YPSZ), имеющих в синтезированном состоянии различный размер зерна.

2. Образцы и методика эксперимента

В работе исследовалась керамика состава $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.01}$. Мотивацией к выбору данной концентрации оксида алюминия послужили результаты исследований [3], в которых наименьшая величина зернограничной составляющей удельного сопротивления ρ_{gb} была обнаружена для концентрации оксида алюминия около 1 mol.%. Содержание дополни-

тельных примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 и т.д.) в исходном порошке не превышало 0.05 wt.%. Для изготовления образцов использовался порошок с размером кристаллитов 20–30 nm. Образцы перед спеканием компактировались с помощью холодного изостатического прессования давлением 0.6 GPa. Синтез керамики каждого состава осуществлялся в воздушной среде при двух температурах — 1623 и 1873 K, что дало возможность получить керамические образцы со средним размером зерен соответственно 200–300 и 600–800 nm.

Измерение электрических свойств осуществлялось по импедансной методике, позволяющей селективно вкладывать в полное удельное сопротивление ρ_{el} материала его зернограничную ρ_{gb} и объемную ρ_{vol} составляющих.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены зависимости полного удельного сопротивления ρ_{el} , его объемной ρ_{vol} и зернограничной ρ_{gb} составляющих для образцов исследуемого состава, спеченных при температурах 1623 K (рис. 1) и 1873 K (рис. 2). Сравнительный анализ приведенных зависимостей позволяет выделить следующие закономерности для исследуемого интервала температур: 1) удельное сопротивление электролита данного состава имеет меньшее значение для крупнозернистой керамики; 2) зернограничное сопротивление крупнозернистой керамики в 1.3–1.5 раза меньше, чем для керамики, имеющей меньший размер зерна; 3) объемная часть удельного сопротивления мелкозернистой керамики в 1.5–1.7 раза меньше, чем для керамики с более крупным зерном.

Заметное уменьшение зернограничной составляющей удельного сопротивления твердого электролита из частично стабилизированного диоксида циркония достаточно непротиворечиво может быть объяснено снижени-

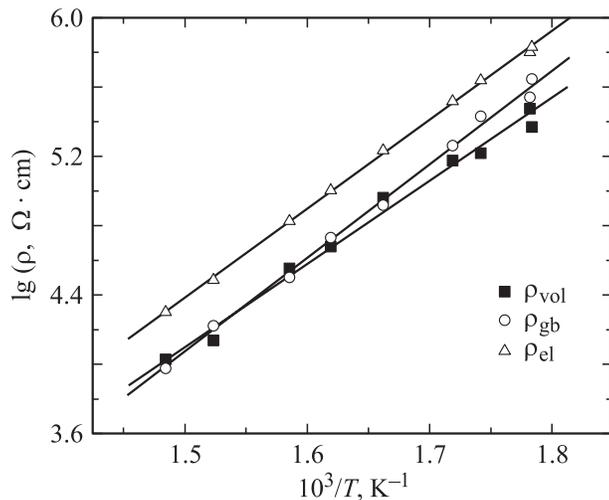


Рис. 1. Температурная зависимость полного удельного сопротивления ρ_{el} , его объемной ρ_{vol} и зернограничной ρ_{gb} частей для образца, спеченного при $T = 1623$ К.

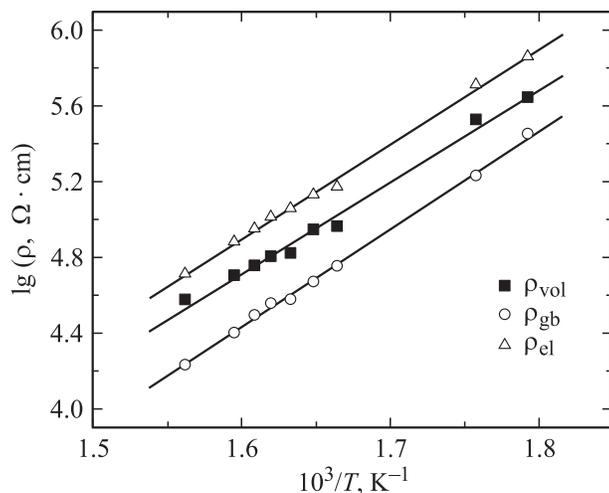


Рис. 2. Температурная зависимость полного удельного сопротивления ρ_{el} , его объемной ρ_{vol} и зернограничной ρ_{gb} частей для образца, спеченного при $T = 1873$ К.

ем роли границ при росте кристаллитов, определяемым увеличением температуры синтеза (в данном случае средний размер зерна увеличивается примерно в 3 раза).

Наибольший интерес вызывает эффект уменьшения объемной составляющей ρ_{vol} удельного сопротивления электролита при снижении среднего размера зерен. Уменьшение размера зерна R приводит к усилению роли поверхностной энергии γ , что выражается в росте гидростатического давления внутри зерна, равного $2\gamma/R$.

Оценки величины гидростатического давления внутри зерен показывают, что при характерном значении поверхностной энергии $\gamma = 50$ Н/м [2] оно составляет для крупнозернистой и мелкозернистой керамики соответственно 0.14 и 0.50 ГПа. Принимая во внимание относительно невысокое значение давления полиморфного

перехода из моноклинной фазы в структуру с решеткой флюорита $P_0 = 4$ ГПа, можно предположить, что состояние частично стабилизированной 5 mol.% Y_2O_3 керамики ZrO_2 с более мелким зерном будет находиться существенно ближе к точке полиморфного перехода, при которой на концентрационной зависимости удельной проводимости наблюдается максимум [4].

Увеличение давления внутри кристаллита будет означать реализацию полиморфного перехода при меньшем количестве стабилизирующей примеси, что приведет к появлению „мягких“ мод колебаний, способствующих активизации диффузионных процессов. Последнее означает, что удельная проводимость кристаллита будет увеличиваться. Следует подчеркнуть, что данный механизм увеличения объемной составляющей удельной проводимости диоксида циркония имеет свои ограничения: существует некоторый критический размер кристаллита R_0 , когда при $R < R_0$ величина давления станет заметно выше давления полиморфного перехода $P > P_0$, что приведет к „подавлению“ активационных процессов, в том числе диффузионного движения ионов кислорода.

Представляется необходимым подчеркнуть роль легирования керамики YPSZ оксидом алюминия Al_2O_3 . Как было показано в работе [5] методом рентгеновской дифракции, в YPSZ (3 mol.% Y_2O_3 + 0.4 mol.% Al_2O_3) ионы алюминия сегрегируют в большеугловые границы, и их распределение в глубь кристаллита практически не зависит от температуры синтеза. Используемые в работе [5] температуры синтеза были аналогичны нашим. В малоугловых границах между тетрагональной и кубической фазами ионы алюминия не обнаруживаются. Последним, по-видимому, можно объяснить меньшее значение зернограничной составляющей удельного сопротивления в образцах, спеченных при более высоких температурах.

Объемная составляющая удельного сопротивления заметно отличается от характерного для монокристаллов значения не будет вследствие малости давления, создаваемого силами поверхностного натяжения внутри зерен крупного размера [2].

Авторы считают своим долгом выразить признательность А.Д. Васильеву за содействие, оказанное при изготовлении образцов.

Список литературы

- [1] I. Kosacki, H.U. Anderson. *Ionic* **6**, 294 (2000).
- [2] М.Д. Глинчук, П.И. Быков, Б. Хилчер. *ФТТ* **48**, 2079 (2006).
- [3] A.J. Feighery, J.T.S. Irvine. *Solid State Ionics* **121**, 209 (1999).
- [4] Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер, Ю.М. Нейумин. *Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. Металлургия, М.* (1985). С. 42.
- [5] K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, M. Ohai. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1401 (2001).