

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной

инженерии

Кафедра Инженерной физики

Бегунов Михаил Алексеевич

Получение керамических мишеней оксида циркония стабилизированного  
оксидом иттрия методом горячего прессования

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующий кафедрой ИФ  
Д-р философии (PhD)  
\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов  
« » мая 2021г.

### **ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: «Получение керамических мишеней оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия методом горячего прессования»

по специальности 5В071000 – Материаловедение и технология новых материалов,

Выполнил

Бегунов М.А.

Рецензент:

Научный руководитель:  
Заведующий кафедрой ИФ  
Д-р философии (PhD)  
\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов

« » 2021г.

« » 2021г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной

инженерииКафедра инженерной физики

5B071000 – Материаловедение и технология новых материалов

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой  
ИФД-р философии (PhD)

\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов  
«» мая 2021г.

### **ЗАДАНИЕ**

#### **на выполнение дипломной работы**

Обучающимся: Бегунов Михаил Алексеевич

Тема: Получение керамических мишеней оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия методом горячего прессования.

Утверждена приказами ректора университета 2131-б от 24.11.2020 г .

Срок сдачи законченной работы «24» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: Работа посвящена получению керамических мишеней оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия методом горячего прессования

Краткое содержание дипломной работы:

а) литературный обзор: общие сведения, методы получения, области применения;

б) Получение керамических мишеней оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия методом горячего прессования;

в) анализ полученного образца: исследование физико-химических свойств полученных мишеней.

Рекомендуемая основная литература:

1 Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. / Энергоатомиздат, 1991.-264 с.: ил..

2 Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки: состояние развития и проблемы / International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAEE), 2004 10 (18). — С. 8-14.

3 Суржиков, А.П. Изучение процессов консолидации ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония при

обжиге в интервале температур 1300...1600 °С / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 2 (18). – С. 106–109

- 4 В.В. Сирота, Е.В. Груздева, В.В. Иванисенко Влияние давления прессования на структуру и механические свойства керамики  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  Серия: Математика. Физика. 2012. №11(130). Вып. 27 127.

**ГРАФИК**  
подготовки дипломного проекта

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	01.03.21 – 01.04.21	
Экспериментальная часть	01.04.21 – 20.04.21	
Анализ полученных образцов	20.04.21 – 15.05.21	

**Подписи**

консультантов и нормоконтролёра на законченный дипломный проект с указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Телешева А.Б. доктор phd		

Научный руководитель Бейсенов Р. Е.

Задание приняли к исполнению обучающийся Бегунов М.А.

Дата

«    »                      2021г.

## АҢДАТПА

Зерттеу объектісі:  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , негізіндегі нысандар

Жұмыс мақсаты: YSZ керамикалық нысаналарын ұнтақ қоспасын ыстықтай сығымдау әдісімен алу және алынған нысаналардың нақты бетін термиялық десорбция әдісімен зерттеу.

Жұмыстың өзектілігі: қазіргі уақытта баламалы энергия көздеріне көшу мәселесі өзекті шешімдердің бірі болып отыр. Отын ұяшықтарына арналған қондырғылар артықшылықтардың бірі болып табылады. Отын элементтері бар энергия қондырғыларының негізгі артықшылығы жоғары электр тиімділігі және салыстырмалы қуаттың басқа түрлерінің қондырғыларында қол жетімді емес қоршаған ортаға зиянды заттардың өте төмен шығарындылары болып табылады. Алайда, отын ұяшықтарына арналған қондырғылар дәстүрлі техникалық шешімдерге қарағанда отын ұяшықтарын құруға қажетті элементтердің қымбаттығына және қондырғылардың күрделілігіне байланысты әлі де тиімді емес, бұл олардың жаппай өндірісінің жоқтығын түсіндіреді. Бұл мәселені шешудің бір әдісі-жұқа пленкаларға негізделген отын элементтеріне көшу. Алынған фильмдердің сапасы фильмдерді алу әдісіне де, осы Фильмдер алынған бастапқы элементтерге де байланысты болады. Сондықтан нысана бетінің морфологиясы жақсы, құрамы жағынан біртекті жасалу маңызды болып табылады.

## АННОТАЦИЯ

Объект исследования: мишени на основе  $ZrO_2(Y_2O_3)$ .

Цель работы: получить керамические мишени YSZ методом горячего прессования смеси порошков и исследовать удельную поверхность полученных мишеней методом тепловой десорбции.

Актуальность работы: на данный момент актуально стоит вопрос о переходе на альтернативные источники энергии. Одними из предпочтительных источников являются установки на топливных элементах. Основным достоинством энергоустановок с топливными элементами являются высокий электрический КПД и чрезвычайно низкие выбросы вредных веществ в окружающую среду, недостижимые на установках других типов сопоставимой мощности. Однако установки на топливных элементах пока являются менее выгодными в использовании, чем традиционные технические решения, в связи с высокой стоимостью элементов, необходимых для создания топливных элементов и сложностью самих установок, что объясняет отсутствие их массового производства. Одним из способов решения данной проблемы является переход на топливные элементы, базирующиеся на тонких пленках. Качество получаемых пленок будет зависеть как от способа получения пленок, так и от исходных элементов из которых данные пленки получают. Поэтому важным является создание однородных по своему составу, с хорошей морфологией поверхности мишеней.

## ABSTRACT

Object of research: targets based on  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ .

The purpose of the work: to obtain YSZ ceramic targets by hot pressing a mixture of powders and to study the specific surface area of the obtained targets by thermal desorption.

Relevance of the work: at the moment, the issue of switching to alternative energy sources is relevant. One of the preferred ones is fuel cell installations. The main advantage of power plants with fuel cells is the high electrical efficiency and extremely low emissions of harmful substances into the environment, which are unattainable in other types of installations of comparable capacity. However, fuel cell plants are still less profitable to use than traditional technical solutions, due to the high cost of the elements needed to create fuel cells and the complexity of the plants themselves, which explains the lack of their mass production. One way to solve this problem is to switch to fuel cells based on thin films. The quality of the resulting films will depend both on the method of obtaining the films, and on the initial elements from which these films are obtained. Therefore, it is important to create a homogeneous composition, with a good morphology of the target surface.

## **СОДЕРЖАНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	10
1 Литературный обзор	12
1.1 Общие сведения по топливным элементам	12
1.2 Твердооксидные топливные элементы	16
1.3 Кристаллическая структура твердых электролитов	19
1.4 Конструкция ТОТЭ на тонких пленках	22
1.5 Методы изготовления планарных ТОТЭ на тонких пленках	24
1.6 Метод горячего прессования для создания мишеней	28
2 Экспериментальная часть	32
3 Анализ полученных образцов	35
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	41
<b>ВЫВОДЫ</b>	42
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	43

## ВВЕДЕНИЕ

С начала двадцать первого века в обществе появился запрос на сохранение окружающей среды. Этот запрос оказал значительное влияние на все сферы деятельности человека, что привело к тенденции на снижении использования старых технологий и увеличение внедрений новых научных разработок. Одной из самых значимых областей, где проявляет себя данная тенденция, это энергетика. Именно в этой области сильно влияет запрос на сохранение окружающей среды. Так как использование классических технологий по добыче энергии, а именно технологий на основе процессов горения органического топлива, оказывают отрицательное влияние на окружающую среду, за счет выбросов в атмосферу продуктов горения. Не менее важными составляющей тенденции на отказ от классических технологий является конечность источников органического топлива, а также научно-технический прогресс в области разработки высокоэффективных электрогенерирующих установок, использующих различные возобновляемые источники энергии.

В совокупности эти три главных фактора привели увеличению актуальности разработок, где бы основной темой были новые электрогенерирующие установки и топливо, на котором они могли бы работать.

На данный момент огромное количество работ уже посвящено созданию установок, способных работать на таких классических источниках альтернативной энергии, как кинетическая энергия воды и ветра, электромагнитное излучение солнца, тепловая энергия горячих источников. Не меньшей популярностью пользуются и электроустановки на основе различных топливных элементов, которые в потенциале могут начать повсеместно использоваться.

Главным достоинством энергоустановок с топливными элементами являются высокий электрический КПД (40-60%) [1-3] и чрезвычайно низкие выбросы вредных веществ в окружающую среду, недостижимые на установках других типов сопоставимой мощности.

Однако сейчас электрогенерирующие установки с топливными элементами пока являются менее выгодными в использовании, чем традиционные технические решения, в связи с высокой стоимостью элементов, необходимых для создания топливных элементов и сложностью самих установок, что объясняет отсутствие их массового производства.

При этом электрохимические технологии обладают большим потенциалом технического совершенствования и снижения стоимости. Реализация этого потенциала основана на двух подходах. Первый – это изменение самих установок и создание новых схем работы, что приведет к снижению стоимости установки. Второй подход – изменение топливных элементов с целью создания более действенного и дешёвого топлива [16].

Именно второй подход взят за основу для рассмотрения в данной работе. Огромное количество исследований, научных конференций посвящено

решению именно данной проблемы. В исследованиях к рассмотрению предлагаются различные виды топливных элементов (ТЭ): щелочные ТЭ, ТЭ с протонно-обменной мембраной, ТЭ на основе расплавленного карбоната, твердотельный оксидный ТЭ. Они все имеют различные характеристики и перспективы в использовании, но наиболее оптимальным видится использование твердотельных оксидных ТЭ. Основными преимуществами их будет отсутствие вредных веществ выбрасываемых в атмосферу планеты, при получении электроэнергии и возможность использования продуктов получения энергии в еще одном, дополнительном цикле для получения энергии механическим способом, что потенциально значительно увеличивает КПД установки [15,16].

Как и говорилось ранее, основной задачей является удешевление конечной стоимости создания топливного элемента. Для этого предлагается делать его на основе кристаллического электролита в виде тонкой пленки, а значит важным элементом, потенциально способным решить данную задачу, является создание мишеней, которые будут обеспечивать создание пленок, обладающих наилучшими качествами.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Общие сведения по топливным элементам

Электрохимическая энергетика описывает процессы получения и сохранения электрической энергии с помощью электрохимических методов. Генерация электрической энергии осуществляется путем прямого преобразования химической энергии в энергию электрическую. Электрохимическим методом можно осуществлять преобразование электрической энергии в химическую и таким образом накапливать и сохранять электрическую энергию в химической форме.

Процессы преобразования химической энергии в энергию электрическую и электрической энергии в химическую энергию происходят при использовании электрохимических элементов. Простейший электрохимический элемент состоит из двух электродов, разделенных проводником второго рода (ионным проводником или электролитом). Электродом называется проводник первого рода, находящийся в контакте с электролитом. На границе между этими двумя проводниками возникает скачок потенциала. Электроды служат базой, где протекают реакции окисления восстановителя (на анодах) и восстановления окислителя (на катодах). Проводником второго рода может быть как жидкое, так и твердое вещество, основным свойством которого является ионная проводимость. Совокупность окислителя, восстановителя и ионного проводника называется электрохимическим элементом, которая можно кратко записать в виде: окислитель | ионный проводник | восстановитель. Вертикальная черта в этой схеме обозначает границу раздела двух фаз [1].

Если вместо электродов, которые расходуются в ходе получения энергии, в элементе применяют не расходующиеся, а реагенты хранят вне элемента и подают в него в процессе получения энергии, то такое устройство называют топливным элементом (ТЭ). В топливных элементах электроды являются проводниками первого рода и катализаторами электрохимических реакций.

В общем, топливный элемент, состоит из анода, катода, ионного проводника, анодных и катодных камер, которые в основном являются частью электродов. На данный момент предложено большое число конструктивных разновидностей ТЭ. Тип ТЭ зависит от назначения, реагента и ионного проводника. Элемент, где электролит может свободно циркулировать и газовыми электродами, обычно не имеет дополнительных устройств, отводящих тепло. В подобных элементах зачастую используются многослойные электроды. В ТЭ с матричными электролитами возможно использование однослойных электродов. В ТЭ с твердыми электролитами электроды могут быть нанесены непосредственно на электролит. Размеры электродов топливных элементов определяются функциональным назначением, напряжением и производимой мощностью ТЭ, а также технологическими возможностями для их изготовления. Геометрическая площадь поверхности электродов в используемых чаще всего находится в пределах от 0,1 до 1 м<sup>2</sup>,

толщина элементов может быть от 0,5 до 5 мм [1-3].

К настоящему моменту учеными было создано огромное число различных ТЭ, которые можно классифицировать по различным признакам: по используемым реагентам и способам их использования; ионным проводникам; температуре и катализаторам. Зачастую названия топливные элементы получают в зависимости от используемых реагентов. По принципу использования реагентов выделяются первичные и регенеративные. К первичным относятся ТЭ, у которых реагенты окисляются и восстанавливаются непосредственно в ТЭ. Продукты реакции после не используются. Продукты реакции регенеративных ТЭ могут быть превращены в регенераторах в исходные окислители и восстановители. По температуре топливные элементы подразделяются на следующие группы: высокотемпературные, среднетемпературные и низкотемпературные. Высокотемпературные ТЭ используются при температурах 500-1000°C, среднетемпературные используются при 100-250°C, низкотемпературные - при температурах до 100°C. В зависимости от температуры подбираются и ионные проводники. В низкотемпературных топливных элементах могут быть использованы водные растворы электролитов, матричные электролиты и ионно-обменные мембраны. Высокой ионной проводимостью обладают растворы щелочей и кислот. Ионными проводниками в высокотемпературных топливных элементах служат либо смесь расплавленных карбонатов ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), либо твердые электролиты, например  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ .

Рассмотрим кратко типы электролитов. Водные растворы электролитов - вследствие электролитической диссоциации таких электролитов как: соли, окислы и основания имеют ионную проводимость. В водных растворах высокой подвижностью обладают ионы водорода и гидроксида, поэтому наилучшую электрическую проводимость имеют растворы сильных щелочей и кислот, поэтому они нашли применение в виде ионных проводников. В растворах щелочей оказываются устойчивыми многие металлы, что позволяет сохранять в целости электроды. Вследствие чего растворы щелочей широко применяются в электрохимических устройствах. Из кислотных электролитов наиболее широкое применение нашли растворы серной кислоты благодаря ее высокой электрической проводимости и невысокой стоимости. Также применяются растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$  и др. К недостаткам кислотных электролитов следует отнести их высокую коррозионную агрессивность. Более предпочтительными оказываются растворы солей за счет своей меньшей коррозионной агрессивности, причем многие из них достаточно недороги.

При обычных условиях вода термодинамически устойчива в узких пределах значений потенциалов. Поэтому при создании элементов с более высокими значениями ЭДС необходимо применение растворителей, устойчивых в более широких пределах. В качестве таких растворителей используются либо органические, либо неорганические растворители. Выбор этих растворителей определяется их устойчивостью и способностью растворять данные электролиты и обеспечивать их ионизацию [1-3].

Расплавленные электролиты – это вещества, которые в твердом состоянии имеют ионное строение. Электрическая проводимость расплавов солей возрастает с увеличением заряда и уменьшением размеров ионов. Удельная электрическая проводимость расплавленных солей при температурах, близких к температурам плавления, на один-два порядка выше электрической проводимости их водных растворов. Электрическая проводимость расплавов возрастает с увеличением температуры [1-3].

Твердыми электролитами называют такие вещества, твердое состояние которых обладает ионной проводимостью. Ионная проводимость таких электролитов связана с наличием ионных дефектов в их кристаллической решетке. Для твердых веществ характерно обладание однополярной проводимостью (анионной или катионной), но также возможно получение веществ со смешанной проводимостью. Все твердые электролиты можно подразделить на несколько основных групп. К первой группе относятся такие электролиты, у которых при нормальных условиях число вакансий в решетке достаточно мало, а энергия необходимая для активации процесса движения ионов достигает высоких значений (50-150 кДж/моль). В качестве примера, можно привести оксид циркония, стабилизированный оксидами иттрия, кальция и других металлов, проводимость которых обеспечивается движением ионов кислорода  $O^{2-}$ . Электрическая проводимость данного типа соединений резко увеличивается при повышении температуры, поэтому такие электролиты могут применяться лишь в тех установках, которые смогут обеспечить достаточно высокие рабочие температуры. Вторая группа твердых электролитов, получившая название "высоко-проводящие твердые электролиты", при относительно не высоких температурах имеет более высокую удельную электрическую проводимость, чем электролиты первого типа, при этом их электрическая проводимость почти не изменяется с повышением температуры и находится в интервале (13-30 кДж/моль). Разупорядоченность одной из подрешеток (как правило, катионной) в кристаллическом состоянии определяет высокую ионную проводимость данного типа соединений.

Еще одной из разновидностей твердых электролитов можно считать ионообменные мембраны, которые называются твердо-полимерными электролитами. Они представляют собой пленки, содержащие иониты, т.е. полимерные материалы, имеющие функциональные группы. В водных растворах функциональные группы диссоциируют на ионы, причем ионы одного знака заряда прочно удерживаются ионитом, а ионы другого знака заряда (противоионы) переходят в раствор. В зависимости от заряда противоионов различают катиониты и аниониты. Противоионы могут замещаться на другие ионы того же знака, менять свое положение равновесия, т.е. обладают определенной подвижностью.

Растворы или расплавы электролитов, находящиеся в порах матрицы (электролитоносителя), называются матричными электролитами. В качестве матрицы используются пористые диафрагмы на основе асбеста, оксида магния,

алюмината лития, целлофана.

## 1.2 Твердооксидные топливные элементы

К ионным проводникам, находящимся в твердом состоянии, относят такие твердые соединения, проводимость которых связана с возможностью движения ионов через них. Этот тип соединений был открыт в конце XIX века, а основные исследования различных устройств на основе твердых электролитов начались в 1960-х годах. Переносчиками заряда в соединениях на основе твердых электролитов могут выступать различные типы ионов. В электролитах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) перенос заряда осуществляется ионами кислорода, которые движутся через диоксид циркония  $ZrO_2$ , стабилизированный оксидом иттрия  $Y_2O_3$  (рисунок 1). Не смотря на то, что системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$  и  $ZrO_2-Yb_2O_3$  обладают более высокой электрической проводимостью, чем проводимость системы на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$ , но в связи с экономическими причинами в ТЭ используются соединения  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ . Проводимость электролитов, основой которых является диоксида циркония, становится достаточной для работы установок в основном при температурах свыше 1173 К. Поэтому рабочим диапазоном температур для установок на ТОТЭ является диапазон 1173-1273 К. Основными достоинствами ТОТЭ можно назвать использование без платиновых катализаторов, меньшая чувствительность к каталитическим ядам, относительно низкие значения электродной поляризации, ток, обладающий достаточно высокой плотностью, отсутствие жидких элементов в конструкции, движения электролита, проблем связанных с затоплением и смачиванием частей конструкции, независимость от перегрузок и недогрузок. Наряду с электроэнергией ТОТЭ позволяют генерировать высокопотенциальную теплоту, которую возможно использовать для работы газовой турбины [1-3].

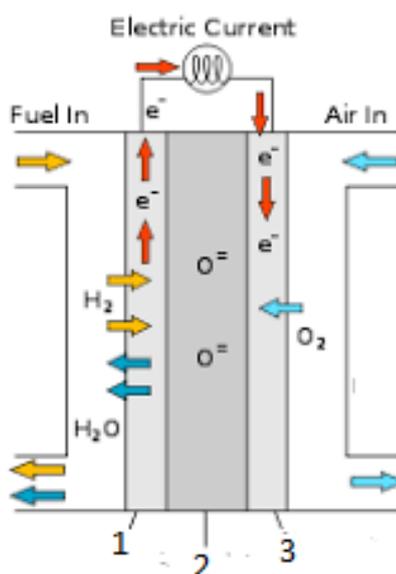
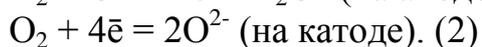
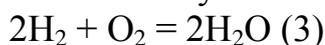


Рисунок 1 - Схема работы топливного элемента. 1) анод; 2) электролит; 3) катод

При использовании ТОТЭ на электродах протекают реакции



В итоге полученная суммарная токообразующая реакция имеет вид



Как было сказано ранее, ионная проводимость стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) связана с образованием пропорционального количества кислородных вакансий в результате зарядовой компенсации примесных атомов. Проводимость имеет максимум при содержании примесных атомов около 8 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а далее уменьшается, несмотря на увеличение количества примеси. Природа уменьшения проводимости еще до конца не ясна в деталях. Эту особенность объясняют влиянием межкристаллитных границ, захватом анионных вакансий катионной стабилизирующей примесью, повышением энергетического барьера для скачка вакансий при связывании их в кластеры и ассоциации [20].

В целом миграция одиночных кислородных вакансий вблизи ионов циркония и примеси представляет собой двухступенчатый процесс, состоящий из формирования „активных“ кислородных вакансий, образующихся при перемещении атома кислорода из окружения циркония в окружение атома примеси, и перескоков ионов кислорода из одной „активной“ вакансии в другую. Соответственно энергия активации вакансии складывается из энергии выхода вакансии из кластера и энергии миграции вакансии, которые имеют по некоторым данным величины  $E_a \sim 0.52 \text{ eV}$  и  $E_m \sim 0.73 \text{ eV}$ . В конечном итоге весь процесс обладает суммарной энергией активации  $E = 1.0\text{--}1.5 \text{ eV}$  [14,20].

Исходя из сказанного ранее, в настоящее время твердооксидные топливные элементы ограничены по своей эффективности несколькими факторами. Основным из этих факторов является внутреннее сопротивление элементов ТОТЭ, которое можно условно разделить на две составляющих. Первое - это омическое сопротивление, вызванное потерями на транспорт ионного и электронного токов. Второе - поляризационное, связанное с протеканием таких реакций как смена типа носителя заряда на электродах ТОТЭ.

Большую часть омических потерь в элементе ТОТЭ составляет сопротивление ионной мембраны твердого электролита. Нижнее предельное значение этого сопротивления определяется удельной проводимостью используемого материала и геометрией выбранного образца. Для снижения этих потерь предлагается использование двух равнозначных подходов. Первым из них является подход на основе применения новых более проводящих материалов, которые могут быть созданы специально для решения данной задачи. Вторым способом снизить сопротивление электролита является уменьшение его толщины.

Стоит отметить, что в конструкции топливного элемента мембрана также

может выполнять функцию несущей части, и механические характеристики мембраны при снижении толщины должны удовлетворять условиям для проведения процесса формирования электродов и работы ТОТЭ. Для снижения омических потерь в таком случае необходимо улучшать электропроводные свойства слоев и межфазных границ электродов. Поляризационная часть внутреннего сопротивления имеет более сложную структуру и зависит от каталитических и диффузионных характеристик электродов.

### 1.3 Кристаллическая структура твердых электролитов

Среди большого многообразия проводников второго рода лишь немногие сложные оксиды могут удовлетворять тем жестким требованиям, которые предъявляются к твердым электролитам для создания ТОТЭ. В основном, такие оксиды содержат катионы большого радиуса, для которых не свойственно проявление большого числа степеней окисления, что позволяет избежать повышения электронной составляющей проводимости. Ионы кислорода в структурах таких оксидов являются подвижными. Таким образом, конечная структура содержит достаточное количество вакансий или каналов обеспечивающих проводимость для создания возможности быстрой миграции носителей заряда, которыми являются ионы кислорода.

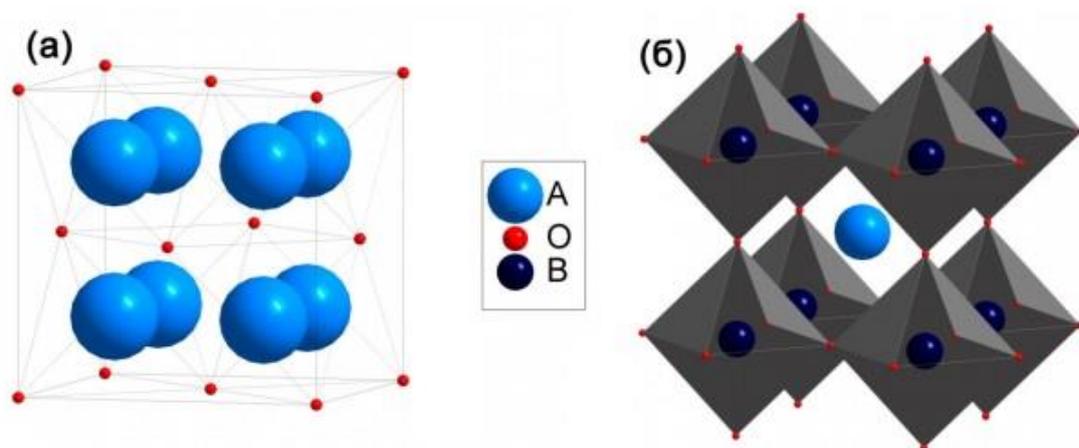


Рисунок 2 - Кристаллические структуры наиболее часто встречающихся твердых электролитов для ТОТЭ: (а) – структурный тип флюорита ( $AO_2$ ); (б) – структурный тип перовскита ( $ABO_3$ ).

Структурный тип флюорита можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, в которой анионы (в рассматриваемой модели это ионы  $O^{2-}$ ) заполняют все тетраэдрические пустоты (Рисунок 2(а)). Яркими представителями твердых электролитов, которые относят к данному структурному типу, являются сложные оксиды на основе  $ZrO_2$  и  $CeO_2$ .

Чистый диоксид циркония  $ZrO_2$ , в зависимости от температуры, существует в трех фазовых состояниях. При комнатной температуре соединение  $ZrO_2$  имеет моноклинную структуру, которая при температуре  $1170^\circ C$  переходит в тетрагональную фазу, при этом имеет место 3–5% усадка материала по объему. При достижении температуры  $2370^\circ C$ , тетрагональная структура переходит в кубическую и остается стабильной вплоть до температуры плавления [13,18].

Именно кубическая структура электролита, обеспечивает наилучший

транспорт ионов кислорода. Кроме того, кубическая структура, благодаря наиболее плотной упаковке кристаллической решетки, приводит к формированию максимально газоплотных пленок, что является весьма важным свойством электролитов ТОТЭ. С целью стабилизации кубической структуры флюорита диоксид циркония дополняют такими соединениями как  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ . По результатам различных исследований следует, что характеристики лучше средних достигаются при дополнении соединения  $ZrO_2$  различными катионами с радиусами близкими к  $Zr^{4+}$   $r = 0.84 \text{ \AA}$ , для примера, оксидом скандия  $Sc^{3+}$   $r = 0.87 \text{ \AA}$ . Такие добавки, помимо стабилизации высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония от комнатной температуры до точки плавления, создают дополнительные кислородные вакансии, которые улучшают электропроводность материала. Максимальная величина ионной проводимости для YSZ достигается при содержании допируемого материала ( $Y_2O_3$ ) в количестве 8–10 мол.% и составляет  $\sim 0,052 \text{ См/см}$ , при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [12,21] при этом кристаллическая структура имеет вид, показанный на Рисунке 3. Более высокую ионную проводимость дают системы из  $ZrO_2$ – $Yb_2O_3$ ,  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$ . Для системы  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$  с содержанием  $Sc_2O_3$  8–10 моль %, при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  значения ионной проводимости достигают  $0,11$ – $0,12 \text{ См/см}$ , а ионная проводимость такой системы как  $5Yb_2O_3$ -  $ZrO_2$  около  $0,06 \text{ См/см}$  при тех же условиях [22]. Однако большинство соединений системы  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$  деградируют с очень высокой скоростью при рабочих температурах ТЭ из-за того, что фазы, формируемые при спекании данной керамики, являются метастабильными [23,24]. К тому же, оксиды  $Sc_2O_3$  и  $Yb_2O_3$  являются достаточно дорогими реагентами, поэтому электролиты на их основе пока коммерчески не выгодны. Поэтому, как и ранее, в настоящее время одним из самых широко распространенных материалов для создания твердых электролитов все также остается состав  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (8 мол. %), (8YSZ) [13,18].

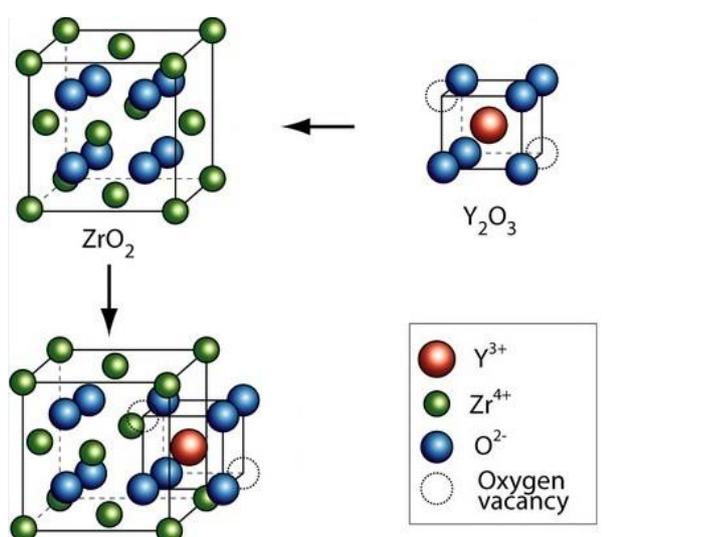


Рисунок 3 - Пример кристаллической структуры  $ZrO_{2,92}(Y_2O_3)_{0,08}$  [17]

Материалами, являющимися альтернативой YSZ, являются соединения на основе оксида церия ( $\text{CeO}_2$ ), имеющие более высокую ионную проводимость, в сравнении с соединениями на основе  $\text{ZrO}_2$  (исключением является  $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ ) [25]. Высокие значения ионной проводимости, которыми обладают данные соединения,  $0,093 \text{ См/см}$ , при  $800^\circ\text{C}$ , делают возможным снижение рабочих температур ТОТЭ. Как и с оксидом циркония, с целью стабилизации структуры, увеличения ионной проводимости, а также формирования оптимальных свойств, оксид церия допируют определенным классом материалов как  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и др. Соединения на основе  $\text{CeO}_2$ , а именно,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO), уже сейчас широко используются в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах. Однако важным недостатком данного материала является наличие электронной проводимости, которая начинает проявляться при температурах близких к  $400^\circ\text{C}$  и увеличивается с ростом температуры [25]. Электронная проводимость появляется в результате восстановления  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ . Этот процесс также сопровождается расширением кристаллической решетки данного материала на  $6\text{--}8\%$ . Такое существенное увеличение объема может привести к разрушению керамики и выходу из строя ТЭ. Проблема, связанная с наличием электронной проводимости, может быть решена за счет увеличения толщины электролита, но при этом необходимо поднимать рабочую температуру ТЭ, или путем нанесения на электролит с анодной стороны защитных слоев, например, YSZ.

К сложным оксидам, соответствующим структурному типу перовскита (Рисунок 2(б)), можно отнести оксиды условно соответствующие формуле  $\text{ABO}_3$ . При этом их структуру можно представить в виде трехмерного каркаса, образованного октаэдрами  $\text{BO}_6$ , которые соединяются друг с другом вершинами; а кубооктаэдрические пустоты в структуре занимают катионы А. В качестве А-катионов, в основном выступают катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, которые обладают низкими зарядовыми потенциалами; их размер сопоставим с размерами иона кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Позиции В занимают катионы, которые образуют октаэдрическое окружение. К структурному типу перовскита относятся такие твердые электролиты на основе галлата лантана как  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM). Легирование состава обусловлено необходимостью создания вакансий в кислородной подрешетке для увеличения ионной проводимости. Как правило, основной легирующей примесью на позиции галлия является Mg, но могут использоваться и небольшие добавки Co, Fe или Ni. Замечено, что галлаты подвержены деградации при высоких температурах ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ), так как происходят существенные изменения фазового состава в поверхностном слое электролита вследствие летучести соединения  $\text{Ga}_2\text{O}$  в атмосфере влажного водорода. В дополнение к этому на поверхности образуются электрохимически неактивные фазы  $\text{La}(\text{OH})_3$  и  $\text{LaSrGaO}_4$ . Применение данного типа электролитов на основе галлата лантана возможно в среднетемпературном интервале  $550\text{--}800^\circ\text{C}$  [13,18].

## 1.4 Конструкция ТОТЭ на тонких пленках

Твердое состояние всех функциональных элементов ТОТЭ позволяет реализовать большое многообразие конструкций, в виде которых может быть представлен итоговый топливный элемент. С точки зрения элемента, являющегося основным несущим элементом, все ТОТЭ подразделяются на элементы с несущим электродом (анодом или катодом) или электролитом (Рисунок 4) [26]

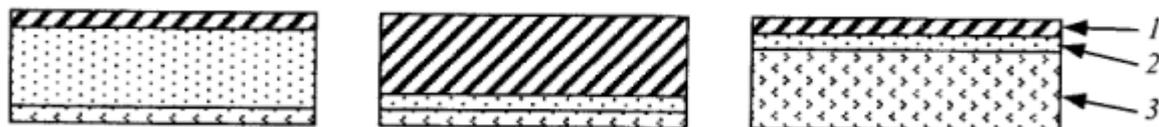


Рисунок 4 - Схема различных конфигураций структуры ТОТЭ (1 – анод; 2 – твердый электролит; 3 – катод): на несущем электролите (слева); на несущем аноде (в центре); на несущем катоде (справа)

Для конструкции с несущим электролитом (Рисунок 4, слева) последний должен иметь толщину не менее 100–150 мкм, которая сможет обеспечить необходимую механическую прочность и жесткость, необходимую для работы ТОТЭ. При такой толщине электролита, как уже говорилось ранее, имеет место быть достаточно большое омическое сопротивление ионному току. Решением данной проблемы служат технологические решения уменьшающие толщину электролита до 10 мкм и менее. Такое требование противоречит технической возможности использования электролита в роли несущей основы. Поэтому в данных технических решениях функции несущего элемента выполняет один из электродов, зачастую этим элементом является анод [10,11]. Такие конструкции ТЭ называются анод- или катод-поддерживающими (Рисунок 4 в центре и справа, соответственно). Также в настоящее время развивается направление ТОТЭ, где несущим элементом является металлическая подложка. В этой конструкции пористая металлическая пластина, которая изготавливается из хромсодержащих нержавеющей сталей, и выполняет несколько ролей: роль несущей основы, на основе которой все остальные слои ТЭ могут быть созданы в виде тонких пленок, и роль токового коллектора. Общая толщина ячейки такой конструкции может составлять менее 100–120 мкм. Несмотря на все успехи в этом направлении, мощности, полученные для ТОТЭ на металлической основе существенно ниже значений мощности для ТЭ на основе электролита или электрода [13,18].

С точки зрения геометрии самой топливной ячейки на сегодняшний день известны такие конфигурации как сегментная трубчатая, трубчатая, планарная, блочная и монолитная. Наиболее часто в разработках реализуются ячейки

трубчатой или планарной геометрии. Они отличаются друг от друга конструкцией отдельных элементов, способом соединения этих элементов в единую структуру, способом организации потока газа [27].

Трубчатый ТОТЭ имеет вид трубок, как следует из их названия. Несущая часть трубка изготавливается из материала одного из электродов или электролита, в зависимости от типа конструкции, и в дальнейшем на нее в виде покрытий наносятся остальные элементы. Такая геометрия ТЭ позволяет упростить процесс нанесения функциональных слоев, и увеличить плотность мощности, уменьшить физические размеры и стоимость.

К общим достоинствам ТОТЭ трубчатого типа можно отнести достаточную простоту в организации потоков газа и обеспечение хорошего токосъема и герметизации. При такой геометрии воздух и топливо изолированы, так как трубки закрыты с одного из концов. Значения максимальной плотности мощности для микро трубчатого ТОТЭ составили 525, 442 и 354 мВт/см<sup>2</sup>, при рабочих температурах 850, 800 и 750 °С [13].

Исходя из технологии изготовления, планарная конструкция ТОТЭ имеет ряд значительных преимуществ, в сравнении с трубчатой конструкцией. В данном случае значительно упрощается процесс нанесения функциональных покрытий, обеспечивается компактность конструкции, а также возможность формирования тонкопленочных структур. Основная же сложность, встречающаяся при создании ТОТЭ планарной конструкции, заключается в трудности обеспечения надежной герметизации газовых пространств [5].

## 1.5 Методы изготовления планарных ТОТЭ на тонких пленках

Огромную роль для характеристик ТОТЭ играет выбор метода его создания, который зависит от геометрии элемента и элементов конструкции, исполняющих роль несущей основы, а также желаемых свойств и характеристик. Для примера при изготовлении анод-поддерживающего элемента процесс начинается с формирования анодной основы, состоящей из двухслойной структуры, где основной слой представляет собой структуру с крупными порами, а так называемый, функциональный слой толщиной в несколько микрон является структурой с более мелкой пористостью и предназначенного для улучшения электрохимических характеристик ТЭ.

При изготовлении ячейки ТЭ основная трудность связана с созданием электролита, так как его свойства в значительной степени определяют характеристики всего ТЭ, о чем уже говорилось ранее. В настоящее время для формирования пленки электролита ТЭ планарной конструкции с несущим электродом используют различные методы, которые включают в себя химическое осаждение из паровой фазы (PVD), напыление конденсацией из газовой фазы (CVD), электрохимическое напыление из паровой фазы (EVD), методы нанесения покрытий путем окунания, золь-гелиевую технологию, струйный пиролиз, плазменное распыление, магнетронное распыление, термическое распыление, импульсное распыление, шликерное литье, пленочное литье, метод трафаретной печати и другие, а также комбинации этих методов [4,7,10,11,13].

Одним из часто применяемых методов для получения пленок является метод лазерного испарения (Pulsed Laser Deposition)[30]. Данный метод основан на использовании монохроматического электромагнитного (лазерного) излучения для воздействия на мишень, что приводит к уносу вещества с ее поверхности. Процесс уноса вещества с поверхности твёрдого тела под воздействием лазерного излучения и возникающего вследствие данного воздействия плазменного факела получил название «лазерная абляция», а плазменный факел называется абляционной лазерной плазмой. Схема процесса осаждения представлена на рисунке 5.



Рисунок 5 Схема импульсного лазерного осаждения

Этот способ получения тонких пленок может проводиться как в условиях сверхвысокого вакуума, так и в контролируемой газовой атмосфере, что является достаточно удобным при получении пленок оксидов, так как процесс проводится в присутствии. В результате воздействия электромагнитного излучения происходит локальный нагрев мишени, что приводит к испарению, абляции, образованию плазмы и даже разрушению мишени. Под воздействием излучения из мишени вылетают атомы, молекулы, электроны, ионы, кластеры, расплавленные макро частицы вещества. К получению капельной фазы приводят такие особенности процесса как нагрев и испарение материала мишени интенсивным лазерным излучением, сопровождающегося неравномерным нагревом материала, взрывным вскипанием в жидкой фазе, расплескиванием расплава, а также конденсацией пара на этапе разлета плазменного факела. Размер получаемых капель и их количество зависят от свойств и структуры материала мишени и режимов воздействия лазерным излучением. Конденсация капельной фазы на подложке способна резко ухудшить морфологию и физико-химические свойства получаемой пленки, поэтому капли могут быть устранены с помощью механических фильтров. Метод импульсного лазерного испарения позволяет получать сверхтонкие пленки вплоть до 0.5 нм, различные многокомпонентные стехиометрические пленки с использованием одной мишени. Импульсное лазерное напыление позволяет в достаточной степени контролировать толщину получаемых пленок по количеству лазерных импульсов.

Микроструктура и состав пленки в значительной степени определяются параметрами, при которых происходит процесс осаждения. К таким параметрам относятся температура подложки, остаточное давление газа в вакуумной камере и другими. Например, при осаждении пленок YSZ, содержание кислорода в оксидной пленке уменьшается при понижении парциального давления

кислорода в камере. При варьировании температуры подложки было зафиксировано, что при осаждении на холодную подложку (при комнатной температуре) образуется аморфная пленка, на горячей ( $600^{\circ}\text{C}$ ) подложке формируется зернистая пленка со столбчатой структурой.

В конечном итоге метод лазерной абляции имеет следующие преимущества высокая степень соответствия катионной стехиометрии получаемых пленок составу материала мишени, что достаточно сложно при использовании других методов и очень важно при осаждении многокомпонентных материалов. Перенасыщение при конденсации продуктами абляции приводит к интенсивному зародышеобразованию на всей поверхности используемой подложки и достаточно высокой степени морфологической однородности получаемой пленки. Также обеспечивается высокая скорость напыления, при этом получая пленки высокой степени кристалличности. И очень важным элементом является почти полное отсутствие загрязнений пленки компонентами материалов камеры и вспомогательных устройств за счет малой ширины луча. К основным недостаткам метода относят малый геометрический размер зоны однородного напыления при абляции в вакууме, обусловленный малым диаметром факела продуктов абляции, а также возможность загрязнения пленки твердыми частицами и каплями расплава материала мишени при высоких скоростях осаждения.

Другим способом создания тонких пленок и при этом наиболее изученным и отработанным являются порошковые технологии: трафаретная печать, электрофоретическое осаждение и др. Несмотря на то, экономическая целесообразность данного типа методов создания при массовом производстве является достаточно спорной, они остаются наиболее эффективными для изготовления надежных и долговечных элементов. Порошковые технологии включают в себя стадии приготовления порошков, их смесей или химических соединений, формования и спекания. Спекания происходит в два этапа: утильный отжиг и высокотемпературное спекание. Температура спекания циркониевой керамики, как правило, составляет  $1200\text{--}1600^{\circ}\text{C}$  при длительности процесса 4–16 часов [13].

В использовании данного способа имеет несколько недостатков. Ими являются большая длительность процессов спекания, высокая температура спекания, сложность, а в некоторых случаях невозможность, создания тонких пленок с толщиной от 1 до 10 мкм без появления проколов, трещин и других дефектов[28]. Это ограничивает применение порошковых методов в разработках направленных на снижение рабочих температур за счет минимизации толщин основных функциональных слоев ТОТЭ. Однако необходимость снизить рабочие температуры ТОТЭ и повысить их эффективность заставляет разработчиков модернизировать процессы изготовления не только пленки электролита, но и анодного и катодного слоев.

В пример методом трафаретной печати был сформирован слой YSZ электролита толщиной 10 мкм[29]. При этом плотность мощности, измеренная при  $800^{\circ}\text{C}$ , составила около  $0,58\text{ Вт/см}^2$ . Снижение температуры процессов

изготовления слоев ТОТЭ (электролита и электродов) может быть достигнуто за счет использования нано-дисперсных порошков. Применение такого типа порошков, в отличие от микронных, позволяет снизить температуру спекания до 1100–1250°C за счет того, что процесс спекания компактов из слабо агрегированных нано-порошков протекает значительно интенсивней. Пониженная температура процесса делает возможным совместное спекание многослойной структуры ТОТЭ без значительного твердофазного взаимодействия между отдельными слоями на границах их раздела.

Несмотря на все успехи, порошковые методы являются весьма длительными и энергозатратными, а температуры формирования основных функциональных слоев остаются достаточно высокими (выше 1000°C). Поэтому зачастую на основе порошковой металлургии не создаются сами тонкие пленки, а создаются мишени, которые используются в дальнейшем для создания тонких пленок. Одним из самых перспективных способов создания подобных деталей является метод горячего прессования.

## 1.6 Метод горячего прессования для создания мишеней

Методом горячего прессования называют такой метод формования порошковых материалов, который обеспечивает получение готовых изделий с минимальными различиями плотности по объёму образца. Данная технология заключается в прессовании готовых изделий с применением комбинированного воздействия нескольких типов, а именно высокого давления, высокой температуры и обеспечения вакуумной среды, из порошков различных тугоплавких [31].

Одной из особенностей данного метода получения изделий из порошковых материалов являются то, что выдержка при горячем прессовании занимает меньший промежуток времени, чем при обычном спекании. Если для обычного спекания характерна выдержка в течение нескольких часов, то при горячем формовании процесс может быть завершён в течение часа.

Изделия из порошков, которые невозможно формовать или спекать обычными способами, также можно получить, используя метод горячего. Из-за деформации внешней силой и нагрева, увеличивающего подвижность атомов, в процессе горячего прессования увеличивается контакт между частицами изделия. Это обеспечивает возможность получения материалов обладающих определенной плотностью. Увеличение давления для улучшения свойств материала возможно лишь до определенной границы, после достижения этой границы свойства материала перестают изменяться. Температура определяет величину давления, при котором достигается постоянство свойств. Увеличение температуры понижает значение давления, которое необходимо приложить при формировании материала. Использование высоких температур формирования позволяет использовать давление, составляющее 0,1–0,2 от давления необходимого при холодном формовании [31].

Преимущественно процесс горячего прессования осуществляется с использованием различных видов гидравлических прессов. Прессование происходит в двух типах пресс-форм. Первые изготавливаются из жаропрочных сплавов и используются для прессования при относительно низких температурах (до 1000°C). Второй тип пресс-форм изготавливается из графита и обеспечивает возможность для высокотемпературного прессования (Рисунок 6).

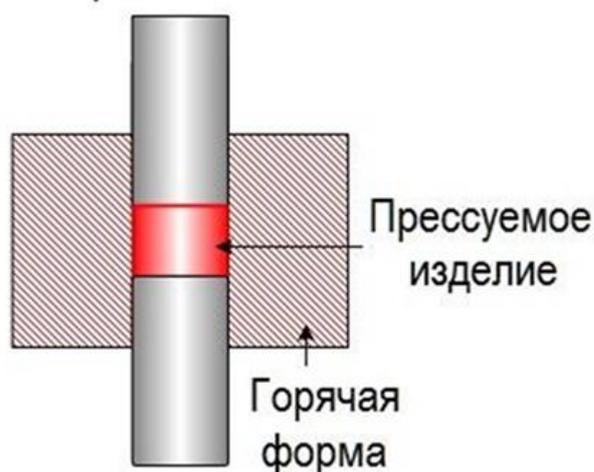


Рисунок 6 Схема Горячего прессования

В процессе горячего прессования совмещаются этапы формования заготовки и ее спекания при нагреве изделия в пресс-форме до температуры, которая позволит реализовать пластические свойства материала. Процесс прессования можно условно подразделить на три основных этапа. В первый этап реализует процесс сдвига и относительного скольжения частиц, что дает до 90 % от максимальной плотности. Второй этап связан с граничным скольжением частиц и объёмными деформациями, происходящими в образце. Третий этап обеспечивается только за счет объёмных (упругих) деформаций [31].

Способ приложения и снятия нагрузки в процессе горячего прессования играет важную роль. Способ, где до процесса формирования изделия порошок предварительно быстро нагревают, является более целесообразным. Условия удаления адсорбированных порошком газов в случае применения данной методики улучшаются, что повышает плотность конечного изделия. Снимать нагрузку рекомендуется только после полного остывания спрессованного порошка. Это позволит уменьшить потерю плотности из-за упругого взаимодействия частиц в образце, но при этом увеличивается время необходимое на производство изделий.

В конечном итоге метод горячего прессования (ГП) обеспечивает возможность одновременного высокотемпературного (до 2000 °С) нагрева, при производстве изделий сложной формы и большой массы, и формирования под воздействием приложенного давления в размере 100—200 МПа [6, 9, 19].

Спекание это основная технологическая операция в процессе создания материалов с оптимальной зернистой и гетерофазной структурой. Микроструктура спеченного образца зависит не только от характеристик исходного порошка и микроструктуры сырой формовки, но и от процессов массопереноса при спекании. Порошки размером порядка 10 нм спекаются в  $10^6$ — $10^8$  раз быстрее, чем порошки микронного размера. Для получения

плотных образцов керамики необходимо обеспечить узкое распределение частиц по размерам. Достижению высокой плотности будет способствовать использование порошков определенных фракций, что позволит эффективно упаковывать мелкие частицы в пустотах между более крупными частицами. Такие плотные микроструктуры характеризуются повышенной спекаемостью и незначительным ростом зерна. Исследования процессов спекания поли и монокристаллических порошков  $ZrO_2$  с 0; 3; 10 мол. %  $Y_2O_3$  показали, что образцы, состоящие из поликристаллических частиц, спекаются до более высокой плотности, чем образцы из частиц монокристаллических [19]. Однако, полученные разными способами порошки на основе  $ZrO_2$ , как правило, агломерированы. Степень агломерации различается от способа получения порошков. Агломераты подразделяются на частично спеченные и группы частиц, соединенные под действием сил Ван-дер-Ваальса, которые легко разрушающиеся под нагрузкой. Поэтому спекаемость порошков на основе  $ZrO_2$  определяет характеристики их агломератов. Предпочтительным является использование порошков с менее плотными и прочными агломератами. Однородная упаковка таких агломератов способствует гомогенной упаковке частиц в заготовке и уплотнению ее при спекании практически до теоретической плотности. При использовании более плотных агломератов получают образцы, содержащие локальные уплотненные участки с остаточной пористостью [19].

Исследование влияния давления прессования агломерированных порошков на основе  $ZrO_2$  на их спекаемость, показало, что плотность спеченных образцов уменьшается с увеличением плотности прессовки, ввиду того, что при спекании развиваются трещины. Выделяются три основных стадии спекания  $ZrO_2(Y_2O_3)$ : образование перешейка между частицами и интенсивная усадка; появление и рост трещин, рост пор и зерен, увеличение усадки; замедление усадки и стабилизация пор [6,7,19]. Для нанокристаллического порошка  $ZrO_2$  кривая усадки образца из сдвинута на 300 К в сторону более низких температур по сравнению с образцами из крупнозернистого диоксида циркония. Активная усадка материалов из УДП диоксида циркония начинается при температуре 1100°C, крупнозернистого при 1200°C, заканчивается при 1500°C и 1750°C соответственно. Оптимальные температуры спекания прессовок из  $ZrO_2$  определяются взаимосвязанными процессами: образованием перешейков и усадкой, появлением трещин и ростом пор; закрытием пор и образованием изолированных пор, что является следствием роста зерен.

С повышением температуры спекания в керамике на основе  $ZrO_2$  происходят процессы разуплотнения. Предлагаются различные версии механизма этого процесса. Одни исследователи связывают это явление с ростом зерна при спекании и протекающим в материале процессом слияния пор при повышенной температуре. Другие для объяснения процессов разуплотнения при спекании порошков  $ZrO_2$  привлекают следующую теорию, согласно которой высоко координированные поры должны увеличиваться в

размере для понижения свободной энергии системы [18]. Также на уменьшение плотности образцов керамики влияет и увеличение времени изотермической выдержки материала при оптимальной температуре. Например, плотность образцов состава  $ZrO_2$  3мол.% $Y_2O_3$  резко уменьшается с увеличением времени выдержки от 4 до 6 часов при оптимальной температуре спекания  $1400^\circ C$  из-за роста зерен [6,7,8,19].

## 2 Экспериментальная часть

Получение мишеней осуществлялось на основе научно-технической базе лаборатории ЭПР спектроскопии имени Ю.В. Горелкенского

Для получения мишеней использовались порошки  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  подготовленные компанией Shanghai Xinglu Chemical Tech Co с чистотой порошков 99.9% и размером 50 нм, показанные на рисунке 7.



Рисунок 7 - Используемые порошки.

На основе данных порошков была создана смесь  $ZrO_2(Y_2O_3)$  для двух образцов с содержанием  $Y_2O_3$  равным 8.7 мол.%. Так как для соединений на основе  $ZrO_2$  стабилизированных  $Y_2O_3$  допустимым коридором является 8-10%, то было принято решение делать мишени на основе данной смеси.

Молярную концентрацию рассчитывали путем перехода от молярных долей ( $C_{\text{мол.}}$ ) к массовым долям ( $C_{\text{мас.}}$ ), используя формула 4, чтобы вычислить массовые проценты, а затем обратный переход от  $C_{\text{мас.}}$  к  $C_{\text{мол.}}$  по формуле 5 для проверки молярных процентов в полученной смеси.

$$C_{\text{мас.}}(ZrO_2) = \frac{M(ZrO_2) \cdot C_{\text{мол.}}(ZrO_2)}{[M(ZrO_2) \cdot C_{\text{мол.}}(ZrO_2) + M(Y_2O_3) \cdot C_{\text{мол.}}(Y_2O_3)]} \quad (4)$$

$$C_{\text{мол.}}(ZrO_2) = \frac{\frac{C_{\text{мас.}}(ZrO_2)}{M(ZrO_2)}}{\left[ \frac{C_{\text{мас.}}(ZrO_2)}{M(ZrO_2)} + \frac{C_{\text{мас.}}(Y_2O_3)}{M(Y_2O_3)} \right]} \quad (5)$$

Следующий шаг в работе со смесью проводился на установке высокотемпературного прессы OXY-GON FR210-25T (Рисунок 8), предназначенной для проведения таких операций как: отжиг, горячее прессование, закалка, плавление, спекание.



Рисунок 8 - Высокотемпературный пресс.

Горячее прессование полученных смесей порошков проходило в графитовой форме под давлением 147 МПа.

Дальнейшая работа была проведена с использованием трубчатой CVD печи (Рисунок 9), где проводилась вторичная тепловая обработка, которая заключалась в нагреве и выдержке полученных мишеней.



Рисунок 9 - Трубчатая CVD печь

Нагрев образца проводился со средней скоростью 7.5 °С/мин.

Выдержка осуществлялась при 1000°С в течение 1,5 часов для первого образца и 3 часов для второго образца.

Скорость охлаждения от 1000°С до 500°С составляла 10°С/мин. Дальнейшее охлаждение происходило вместе с установкой.

По завершению всех процессов мишени имели вид, показанный на рисунке 10.

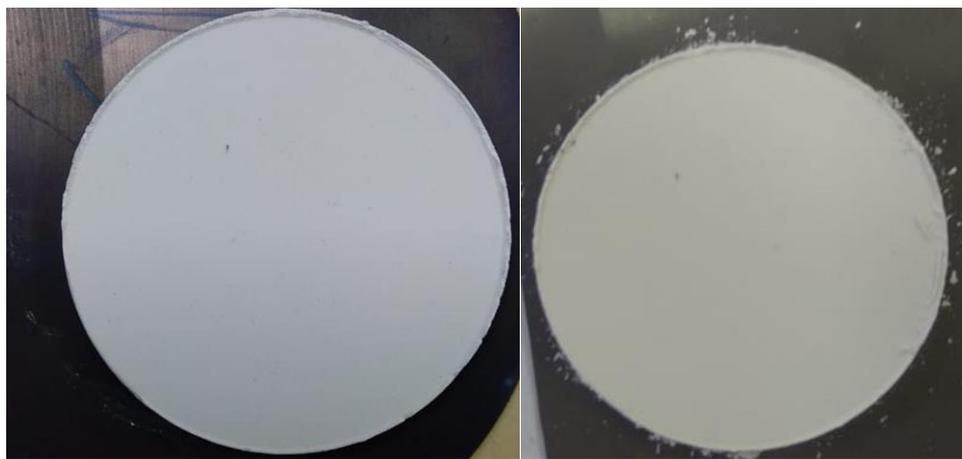


Рисунок 10 - Полученные образцы мишеней.

### 3 Анализ полученных образцов

Исследования образцов проводилось на аппарате СОРБОМЕТР-М (Рисунок 11) предназначенном для определения величины удельной поверхности пористых веществ и материалов методом тепловой десорбции газа (азота) методом БЭТ.



Рисунок 11 -. СОРБОМЕТР-М

Из результатов, полученных на данном приборе, следует, что удельная поверхность для образца, проходившего выдержку в течение 1,5 часов, составляет  $3.73 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для образца, проходившего выдержку в течение 3 часов, удельная поверхность составляет  $3.68 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Дополнительное исследование осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе «JEOL» JSM-6490LA (Рисунок 12). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – это тип исследования, который позволяет получить изображение поверхности с очень высоким увеличением. В данном случае СЭМ позволяет посмотреть наличие дефектов, выходящих на поверхность образца



Рисунок 12 Сканирующий электронный микроскоп.

Результатом сканирования поверхности стали изображения, приведенные на рисунках 13,14,15,16. Наблюдается шероховатая поверхность с рельефной и неоднородной поверхностью. Видно, что за счет приложенного давления смесь порошков достаточно крепко упакована, но также явно наблюдается недостаточно высокая температура спекания образца и частиц порошка между собой.

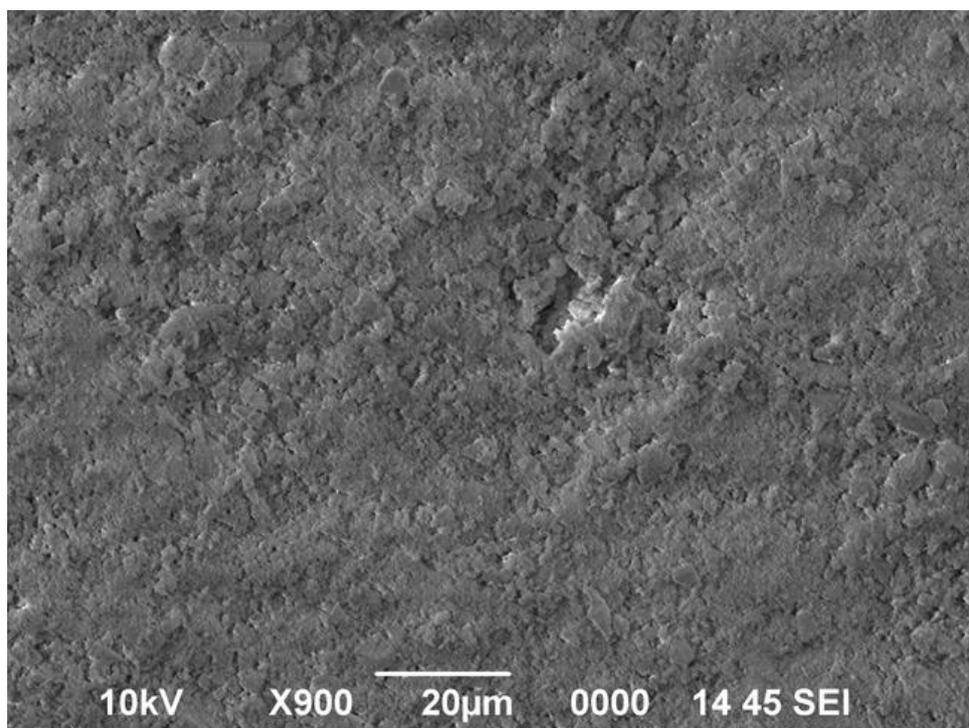


Рисунок 13 Результаты сканирующей электронной микроскопии.

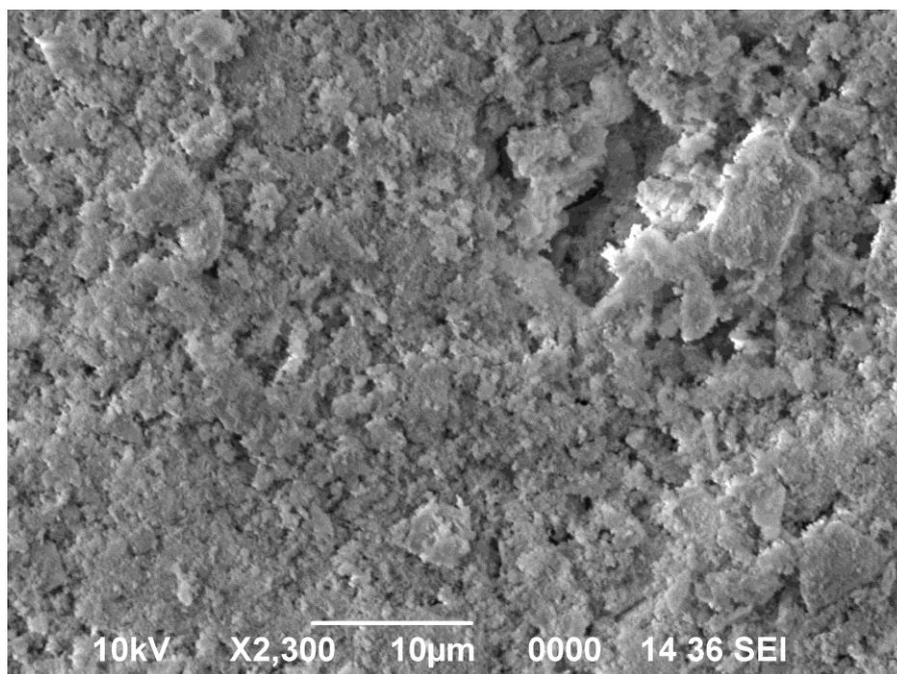


Рисунок 14 Результаты сканирующей электронной микроскопии

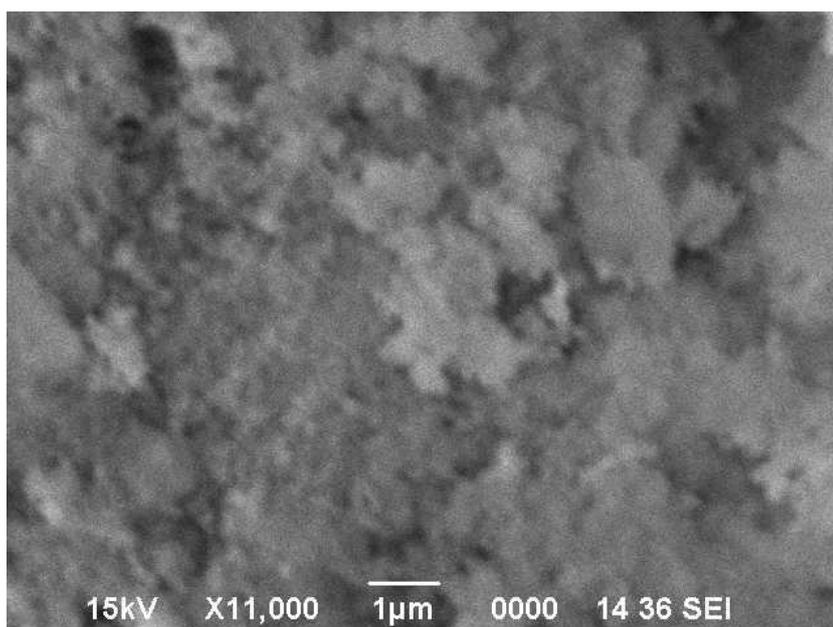


Рисунок 15 Результаты сканирующей электронной микроскопии

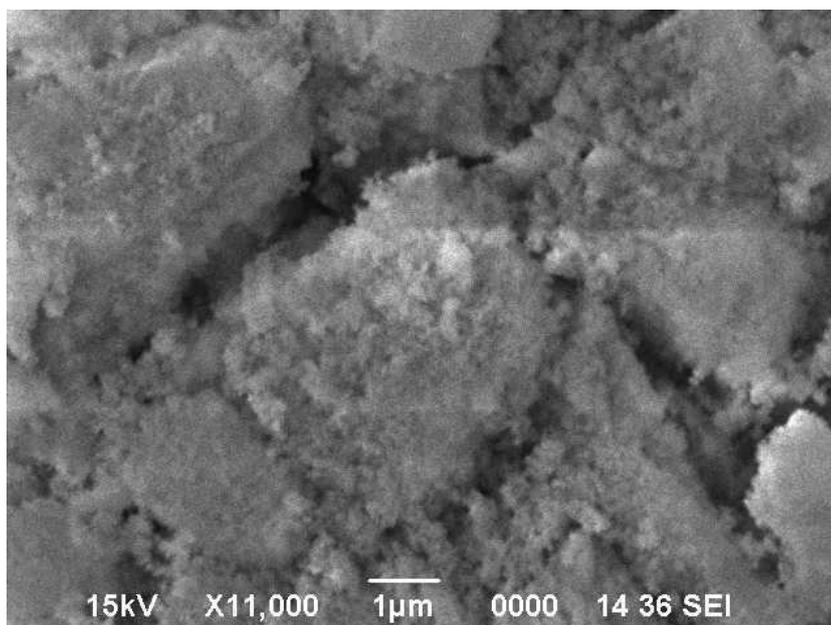


Рисунок 16 Результаты сканирующей электронной микроскопии

Последним этапом исследования образцов стал рентгеноструктурный анализ. Данный метод анализа дает возможность определить атомную структуру вещества, тип кристаллической ячейки, размеры и ее форму. Результаты проведенного исследования приведены на рисунке 17.

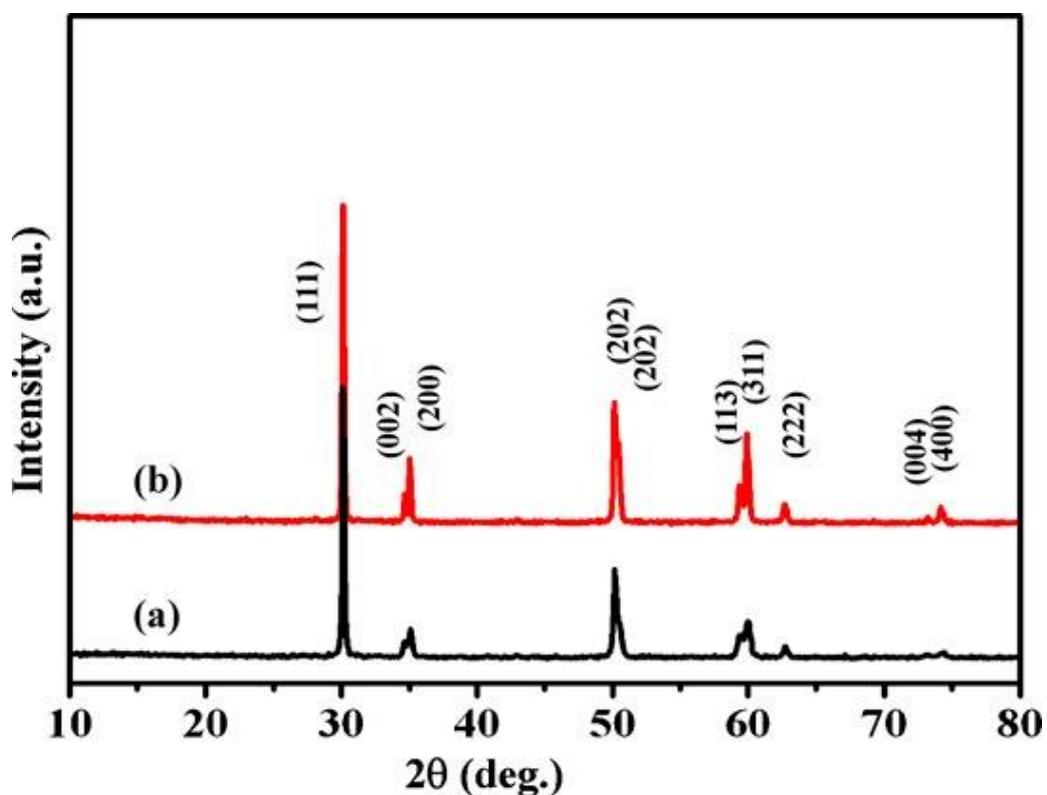


Рисунок 17 Результаты рентгеноструктурного анализа образцов, выдержанных 3 часа (b) и 1,5 часа (a)

Дополнительно к вышеприведенным исследованиям была проведена проверка состава образцов с помощью ЭДС приставки к сканирующему электронному микроскопу. Результаты этих исследований приведены на рисунке 18,19.

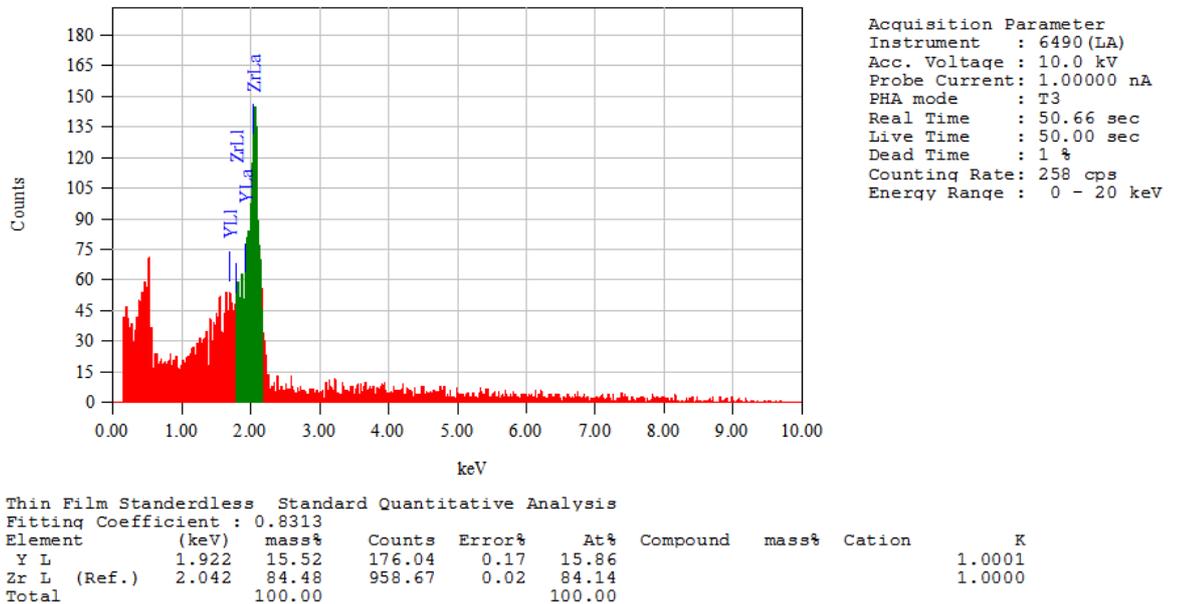


Рисунок 18 Результаты исследования на массовый процент вещества образца, выдержанного в течение 1,5 часов.

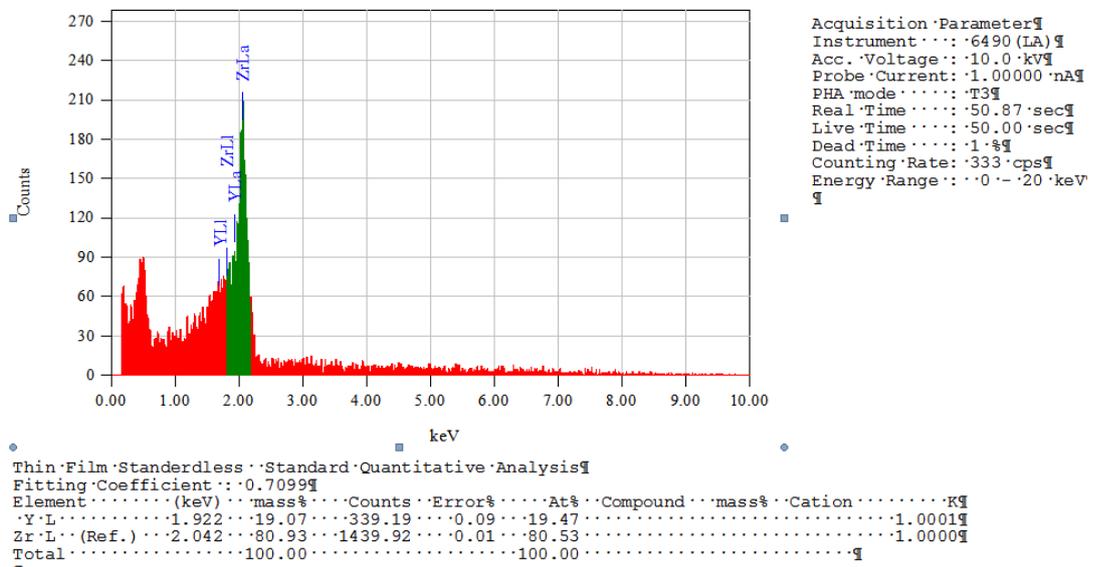


Рисунок 19 Результаты исследования на массовый процент вещества образца, выдержанного в течение 3 часов.

На основании полученных данных можно сделать следующие предположения:

Первое – в зависимости от времени выдержки наблюдается уменьшение удельной поверхности образца, что согласуется с теоретическими представлениями, о которых сообщается в работе [6].

С другой стороны технические недочеты в процессе создания мишеней могли привести к их дефектам, что также могло отразиться на достаточно высокой удельной поверхности образцов, поэтому время выдержки может быть не главным фактором, отвечающим за изменение удельной поверхности.

Второе - так как данные образцы имеют пористость порядка  $4 \text{ м}^2/\text{г}$ , а результаты СЭМ показывают отсутствие таких дефектов как сквозные поры и трещины, можно предположить, что основная удельная поверхность образцов связана с наличием пор. Следовательно, применение данных мишеней для дальнейшего использования в процессе осаждения тонких пленок на основе YSZ методом импульсного лазерного распыления, может уменьшить эффективность получаемых пленок. Это связано с тем, что в процессе импульсного лазерного распыления мишени, с поверхностного слоя будут распыляться не только отдельные атомы, но и связанные частицы, различного размера. А так как исходный образец за счет высокой пористости будет иметь не однородную структуру, то это может привести к изменению стехиометрического состава получаемой пленки или появлению дефектов.

Высокие значения удельной поверхности могут быть обусловлены технической возможностью, предоставляемой лабораторным оборудованием, не учетом таких факторов как: скорость нагрева и увеличения давления во время прессования мишени, скорости охлаждения мишени после завершения прессования, проведение термической обработки в два этапа.

Третье – результаты рентгеноструктурного анализа показали, что структура образцов соответствует структуре оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия[32], с решеткой кубической формы. Но также наличествуют небольшие пики, соответствующие тетрагональной фазе, что может свидетельствовать о не полной стабилизации образца.

Четвертое – результаты ЭДС анализа с помощью приставки к сканирующему электронному микроскопу показали, что молярные доли, рассчитанные по формуле 5, отличаются от тех, что имеются у готовых образцов. По результатам анализа видно, что  $S_{\text{мол.}}(\text{Y}_2\text{O}_3)$  равна 9,08% и 11,36% для первого и второго образца соответственно. Данные результаты могут свидетельствовать, о потерях вещества в процессе создания мишени и неоднородности распределения частиц иттрия в образцах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время, человечество нацелено на переход на альтернативные источники энергии, что привело к появлению значительного количества работ, где рассматриваются как способы получения энергии новыми путями, так и способы удешевления цены единицы энергии получаемой уже известными путями. Данная работа относится именно ко второму типу, так как конечной целью, к которой должна была бы привести работа, было бы удешевления способов получения тонких пленок на основе YSZ.

Результатом данной работы стало получение мишеней YSZ методом горячего прессования порошка на материально-технической базе ТОО «Физико-технический институт». Была проведена подготовка навески нанодисперсного порошка оксида иттрия и оксида циркония. Стехиометрия навески рассчитывалась по формулам 5 и 6, приведенным в работе Смешанный порошок помещался в графитовую пресс-форму, предназначенную для горячего прессования, и спекался под давлением 147 МПа. В результате были получены две мишени из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, 9YSZ и 11YSZ

СЭМ анализ показал, что отсутствуют видимые дефекты и трещины, но наблюдается шероховатая поверхность с наличием пор. Шероховатость поверхности предлагается в дальнейшем устранить полировкой, что возможно даст положительный эффект при создании тонких пленок, на основе данных мишеней. Метод тепловой десорбции показал, что во внутренней структуре спеченного образца присутствуют поры.

Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы имеют структуру соответствующую диоксиду циркония, стабилизированного оксидом иттрия в кубической фазе, с наличием вкраплений тетрагональной фазы.

Дополнительный анализ при использовании ЭДС приставки к сканирующему электронному микроскопу показал, что итоговый молярный состав отличается от рассчитанного теоретически. Это может быть связано с ошибками эксперимента, качеством перемешивания вещества в процессе создания мишеней, не учетом массовых потерь при создании мишени.

Основная научная ценность данной работы, заключается в том, что была освоена предложенная методика получения мишеней для тонкопленочных технологий нанесения, проведены исследования полученных мишеней. В дальнейшем данные результаты могут помочь в совершенствовании и улучшения качества получения мишеней, обладающих техническими характеристиками лучше тех, что были получены в ходе эксперимента.

## **ВЫВОДЫ**

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы. Предложенная методика по получению мишеней не учитывает всех факторов, которые определяют качество получаемой мишени. Возможно проведение дополнительных исследований для выявления неучтенных факторов, что в дальнейшем будет способствовать улучшению методики по получению мишеней и соответственно увеличению их качества

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. / Энергоатомиздат, 1991.- 264 с.: ил.
- 2 Коровин Н.В. Электрохимические энергоустановки: состояние и перспективы применения / Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1,№4. С.5-13
- 3 Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки: состояние развития и проблемы / International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJАЕЕ), 2004 10 (18). — С. 8-14.
- 4 Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. // Наука, 1993. – 187 с
- 5 Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин // М.: Физматлит, 2008. – 456 с.
- 6 Суржиков, А.П. Изучение процессов консолидации ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония при обжиге в интервале температур 1300...1600 °С / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 2 (18). – С. 106–109.
- 7 Дудник, Е.В. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В. Дудник, З.А. Зайцева, А.В. Шевченко [и др.] // Порошковая металлургия. – 1995. – № 5 – 6. – С. 43-49.
- 8 Порозова С., Кульметьева В.Б., Гуров А.А., Вохмянин Д.С. Термомеханический анализ как инструмент оптимизации режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония. / Новые огнеупоры. 2013;1(8):15-19
- 9 В.В. Сирота, Е.В. Груздева, В.В. Иванисенко Влияние давления прессования на структуру и механические свойства керамики  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  Серия: Математика. Физика. 2012. №11(130). Вып. 27 127
- 10 Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Л.А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015. – 126 с
- 11 Ищенко Аркадий Владимирович. Исследование микроструктуры материалов катодов, анодов и электролитов твердооксидных топливных элементов методом просвечивающей электронной микроскопии: диссертация кандидата Химических наук: 02.00.04 / ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2017
- 12 Агаркова Е.А., Борик М.А., Бублик В.Т., Волкова Т.В., Кулебякин А.В., Курицина И.Е., Ларина Н.А., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Табачкова Н.Ю. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов  $ZrO_2—Y_2O_3$  и  $ZrO_2—Gd_2O_3$ . Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018;21(3):156-165.
- 13 Шипилова Анна Викторовна Структура и свойства тонких пленок

ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, формируемых методом магнетронного распыления / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // библиотечный фонд ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

14 Заводинский В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / Физика твердого тела, 2004, том 46, вып. 3

15 С.И. Бредихин Комплексный подход к разработке батарей твердооксидных топливных элементов / С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Н.В. Деменева, Г.М. Елисеева, Д.В. Матвеев, Ю.С. Федотов, Д.В. Яловенко // The Sixth All-Russian conference "Fuel Cells and Power Plants based on them" pp. 113-115

16 Кашин А.М., Голодницкий А.Э. Энергетические установки с высокотемпературными топливными элементами – пути повышения эффективности. / The Sixth All-Russian conference "Fuel Cells and Power Plants based on them" pp. 140-142

17 Farshihaghro E. Pyrolysis of Ytria Stabilized Zirconia and its Characterization: дис. – UC Riverside, 2013.

18 Смирнов Сергей Валерьевич Керамические материалы на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания / ИМЕТ РАН: <http://www.imet.ac.ru/>

19 Федоренко Надежда Юрьевна Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / библиотека института химии силикатов им И.В. Гребенщикова РАН

20 Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А. Концентрационная и температурная зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония / Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 9 С. 1732-1735

21 . Badwal, S. P. S. Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells / S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi // Ionics. – 2000. – Vol. 6 (1). – P. 1–21

22 Badwal, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 143. – P. 39–46. 167

23. Ciacchi, F.T. The system Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: Phase characterisation by XRD, TEM and optical microscopy / F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, J. Drennan // Journal of European Ceramic Society. – 1991. – Vol. 7. – P. 185–195.

24. Badwal, S. P. S. An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9 mol% (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–ZrO<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / S.P.S Badwal, F.T Ciacchi, S Rajendran, J Drennan // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 109. – P. 167–186

25 Badwal, S. P. S. Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells / S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi // Ionics. – 2000. – Vol. 6 (1). – P. 1–21

- 26 Minh, N. Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications / N. Q. Minh // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 174. – P. 271–277
- 27 Singhal, S. C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military application / S. C. Singhal // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 152–153. – P. 405–410.
- 28 Will, J. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells / J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol.131. – P. 79–96
- 29 Zhang, Y. Fabrication and performance test of solid oxide fuel cells with screen-printed yttria-stabilized zirconia electrolyte membranes / Y. Zhang, Z. Lü, X. Huang, M. An, B. Wei, W. Su // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 15 (11–12). – P. 2661–2665.
- 30 Heirothm S. Microstructure and electrical conductivity of YSZ thin films prepared by pulsed laser deposition / S. Heiroth · Th. Lippert · A.Wokaun · M. Dobeli // *Applied Physics A*. –2008. – Vol. 93. – P. 639–643.
- 31 М.С. Домашева, С.П. Веретельник Процесс горячего прессования металлических порошков как перспективная ресурсосберегающая технология / «Экологические проблемы индустриальных мегаполисов» — 2010 / VII международная научно-практическая конференция. — Донецьк: ДонНТУ — 2010.
- 32 Rodaev, V.V.; Razlivalova, S.S.; Tyurin, A.I.; Zhigachev, A.O.; Golovin, Y.I. Microstructure and Phase Composition of Yttria-Stabilized Zirconia Nanofibers Prepared by High-Temperature Calcination of Electrospun Zirconium Acetylacetonate/Yttrium Nitrate/Polyacrylonitrile Fibers. *Fibers* **2019**, 7, 82. <https://doi.org/10.3390/fib7100082>