

ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ZrO_2 ТОПЛИВНЫХ МАЛОГАБАРИТНЫХ ЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРОВ И ДАТЧИКОВ КИСЛОРОДА

Лашнева В.В.*, Дубок В.А., Матвеева Л.А.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03680 Украина

⁽¹⁾ Институт физики полупроводников НАН Украины,
пр. Науки 45, Киев, 03028 Украина

*Факс: 38 (044) 424 2131 E-mail: lashneva@ipms.kiev.ua

Введение

Проблема генерирования электроэнергии с помощью твердоэлектродных керамических топливных элементов относится к числу первостепенных задач современного материаловедения, решение которой позволит увеличить КПД существующих тепловых электростанций более, чем вдвое. Ежегодные затраты передовых стран мира на решение данной проблемы превышают млрд. дол. США. Особенно эта проблема актуальна для Украины из-за ограниченности энергоресурсов, тем более, что по запасам сырья для изготовления твердоэлектродной керамики на основе диоксида циркония (ZrO_2) она занимает одно из ведущих мест в мире.

Практическое применение различных устройств с использованием твердых электролитов на основе ZrO_2 постоянно расширяется: это - высокотемпературные топливные элементы; электрохимические датчики кислорода; устройства для очистки расплавленных сред от кислорода электролизеры для разложения водяного пара; устройства для получения газовых смесей с заданной активностью кислорода и др. В связи с этим повышаются требования к надежности, долговечности, стабильности свойств твердоэлектродной керамики, а также к ее механической прочности и термостойкости.

В системах на основе диоксида циркония максимальной электропроводностью и стабильностью свойств обладает полностью стабилизированный ZrO_2 с концентрацией стабилизирующей добавки, соответствующей на диаграмме состояния нижней границе кубических твердых растворов со структурой флюорита (К- ZrO_2). При стабилизации оксидом иттрия – это 8-10 мол. % Y_2O_3 . Однако термостойкость и механическая прочность такой керамики низки.

Наиболее высокими термостойкостью и прочностью характеризуется тетрагональный ZrO_2 (Т- ZrO_2). Современные технологии позволяют получать керамику на основе

тетрагонального диоксида циркония Т- ZrO_2 , частично стабилизированного 1,5-3,5 мол. % Y_2O_3 , с высокой термостойкостью и прочностью до 2000-2500 МПа, а при введении в него 20 % Al_2O_3 - до 3000 МПа.

В работе была исследована возможность использования диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия без добавки и с добавкой оксидов скандия (Sc_2O_3) и алюминия (Al_2O_3), в качестве твердых электролитов в топливных малогабаритных электрогенераторах и датчиках кислорода. Для чего были синтезированы и исследованы электрофизические свойства образцов ZrO_2 с добавкой Y_2O_3 в количестве от 2 до 6 мол. % и $ZrO_2(8 \text{ мол. \% } Sc_2O_3)+Al_2O_3$.

Результаты и обсуждение

Технология изготовления образцов включала синтез исходных порошков химическими методами; формование заготовок образцов в виде дисков диаметром 25 мм, высотой 4-5 мм методом изостатического прессования в эластичной резиновой оболочке при давлении 450-500 МПа; обжиг 2 ч при температуре 1250-1300 °С и спекание 1 ч в вакууме при температуре 1750-1800 °С. Окислительный отжиг проводили на воздухе при температуре 1300-1350 °С в течение 2 ч с одновременным нанесением платиновых электродов путем вжигания платиновой пасты.

Электропроводность образцов исследовали двухзондовым методом с использованием переменного тока в интервале температур 500-1200 °С в воздухе и в средах с регулируемым парциальным давлением кислорода (P_{O_2}) в интервале от $2 \cdot 10^4$ до 10^{-15} Па в условиях, максимально близких к термодинамическому равновесию с окружающей средой.

Погрешность измерения удельной электропроводности - около 10 %.

Фазовый состав и микроструктуру исследовали с помощью рентгеновского и петрографического анализов по стандартным методикам.

Изготовленные образцы характеризовались однородной, высокоплотной, мелкозернистой микроструктурой со средним размером зерен 5-8 мкм. Пористость составляла $3 \div 5$ %. Фазовый состав – неоднородный. В образцах $ZrO_2(Y_2O_3)$ в зависимости от содержания Y_2O_3 наряду с тетрагональной и кубической фазами присутствовала моноклинная фаза (M- ZrO_2) (табл. 1), а образцы (8 мол.% Sc_2O_3)+ Al_2O_3 представляли собой смесь твердых растворов на основе кубического K- ZrO_2 и α - Al_2O_3 .

Таблица 1. Фазовый состав образцов $ZrO_2(Y_2O_3)$ в зависимости от содержания Y_2O_3 .

Y_2O_3 , мол. %	Фазовый состав образцов $ZrO_2(Y_2O_3)$, %		
	T- ZrO_2	M- ZrO_2	K- ZrO_2
2,5	80	20	-
3,5	40	50	10
4,5	20	-	80
6,0	10	-	90

Результаты измерения температурной зависимости удельной электропроводности (σ) исследованных материалов в воздухе представлены в табл. 2, а в средах с регулируемым P_{O_2} – в табл. 3.

Таблица 2. Температурная зависимость удельной электропроводности керамики на основе ZrO_2 в воздухе.

T, $^{\circ}C$	σ керамики на основе ZrO_2 , $Om^{-1}.m^{-1}$				
	Содержание Y_2O_3 , мол. %:				Добавка $Sc_2O_3+Al_2O_3$
	2	3	4,5	6	
550	0,05		0,14	0,2	0,02
600	0,09		0,25	0,4	0,04
780	0,5		1,27	1,7	0,25
840	0,76		2,0	2,5	0,4
900	1,1	2,5	2,89	3,6	
1060	2,4	4,6	6,25	7,7	
1150	3,6	5,8	9,08	10,5	

Таблица 3. Изотермы электропроводности $ZrO_2(6 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$, в зависимости от P_{O_2} .

T, $^{\circ}C$	$\sigma ZrO_2(6 \text{ мол. \% } Y_2O_3), Om^{-1}.m^{-1}$, при $P_{O_2}(Па)$:				
	$4 \cdot 10^4$	1	10^{-5}	10^{-10}	10^{-15}
550	0,2	0,17	0,17	0,13	0,13
630	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
760	1,72	1,34	1,34	1,34	1,34
935	2,94	2,63	2,1	2,1	

Полученные температурные зависимости удельной электропроводности показывают, что по мере увеличения содержания Y_2O_3 в ZrO_2 электропроводность керамики растет. Наиболее высокие значения электропроводности наблюдаются у образцов $ZrO_2(4,5 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$ и $ZrO_2(6 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$. Их электропроводность

сравнима с наиболее электропроводными составами твердых растворов в системах $ZrO_2+Y_2O_3$, ZrO_2+CaO с большим содержанием стабилизирующего оксида. Указанные образцы характеризуются высоким содержанием кубической фазы, а также присутствием тетрагональной фазы (табл.1), что повышает их электропроводность и механические характеристики.

Наиболее низкая электропроводность отмечается у состава $ZrO_2(8 \text{ мол. \% } Sc_2O_3)+Al_2O_3$.

Температурные зависимости удельной электропроводности образцов в координатах $\lg \sigma - 1/T$ аппроксимируются одной или двумя прямыми. Энергии активации проводимости, вычисленные по наклону этих зависимостей, составляют для $ZrO_2(2-6 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$ 0,5-0,6 эВ в высокотемпературной области и 0,8-1,0 эВ в низкотемпературной, а для $ZrO_2(8 \text{ мол. \% } Sc_2O_3)+Al_2O_3$ - соответственно 0,7 эВ и 1,5 эВ.

Из анализа зависимостей проводимости образцов от P_{O_2} при T_{const} видно, что их электропроводность в указанном интервале температур и парциальных давлений кислорода практически не зависит от P_{O_2} , что свидетельствует о ее чисто ионном характере.

Для изучения стабильности электрических характеристик исследовали проводимость образцов до и после циклической термической обработки: нагревание, выдержка 4 ч при $1350^{\circ}C$, охлаждение. Количество циклов – 25.

Установлено, что у $ZrO_2(4,5-6 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$ после выдержки в общей сложности 100 ч при $1350^{\circ}C$ электрические характеристики практически не изменяются, что свидетельствует о высокой стабильности их свойств. У образцов $ZrO_2(2,5-4 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$ после указанной термообработки проводимость возросла примерно на 40-50 %.

Датчики с твердым электролитом на основе керамики $ZrO_2(4,5 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$ использовались для определения раскисленности расплавов стали, а с твердым электролитом на основе керамики $ZrO_2(8 \text{ мол. \% } Sc_2O_3)+Al_2O_3$ успешно прошли предварительные технические испытания в системах диагностики топливоиспользующего оборудования для разработки методики контроля полноты сгорания топлива.

Выводы

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, в качестве твердоэлектролитного элемента в ряде высокотемпературных химических устройств.