

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА SrTiO₃–YSZ

Я. В. Трусова, О. Н. Иванов

*Центр коллективного пользования научным оборудованием
«Диагностика структуры и свойств наноматериалов»,
ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», г. Белгород; trusova@bsu.edu.ru*

Ключевые слова и фразы: импедансометрические исследования; композиционная проводящая керамика; система SrTiO₃–YSZ; энергия активации.

Аннотация: Методом химического осаждения гексаметилентетраминном получена двухфазная керамическая система, состоящая из кубического SrTiO₃ и преимущественно кубического YSZ. С помощью РЭМ и оптической микроскопии изучена микроструктура композита SrTiO₃–YSZ. Электрофизические свойства исследовали от комнатной температуры до 1023 К в диапазоне частот 10⁻²...10⁷ Гц. Установлено, что энергия активации проводимости составляет ~0,5 эВ.

Введение

В связи с растущей потребностью в поиске новых высокоэффективных источников энергии в последние годы внимание ученых и технологов все чаще привлекают твердые электролиты. Называемые также «суперионными проводниками», эти материалы могут обладать сравнимой с расплавами и концентрированными растворами жидких электролитов ионной проводимостью при сохранении прочности и упругости твердого тела [1]. По особенностям строения и механизмам проводимости твердые электролиты разделим на 3 группы: кристаллы со структурным разупорядочением одной из подрешеток (катионной или анионной), вещества с примесной разупорядоченностью и аморфные тела с электроактивной примесью [2]. Твердые электролиты первой и третьей групп обладают высокой проводимостью, однако, примесные электролиты, к которым относятся твердооксидные материалы, в дополнение к относительно хорошим проводящим качествам, как правило, отличаются высокой термической стабильностью и долговечностью.

Материалы с проводимостью по ионам кислорода представляют большой интерес с точки зрения использования в качестве электролитов для твердоотопленных элементов (ТОТЭ), поскольку позволяют получать электрическую энергию непосредственно в результате протекания реакции горения водорода и не образуют нежелательных для атмосферы оксидов углерода. Так, например, в часто используемом в качестве основы для электролита ТОТЭ стабилизированном иттрием оксиде циркония с кубической структурой типа флюорита за счет разупорядочения кислородной подрешетки электропроводность может достигать 10 Ом⁻¹м⁻¹ [3, 4]. Известно [5], что проводимость данного материала достигает максималь-

ных значений при содержании используемого в качестве допанта оксида иттрия порядка 8–9 мольных процентов. Однако, температура, при которой проводимость достигает своих оптимальных значений, как правило, довольно высока и составляет порядка 800...1000 °С. В связи с этим поиск новых ионпроводящих материалов с пониженной температурой протекания процесса преобразования химической энергии в электрическую по-прежнему остается актуальной задачей физического материаловедения.

Исследования последних лет показали перспективность использования в качестве твердого электролита слоистой (условно двумерной) гетероструктуры на основе стабилизированного оксида циркония со структурой флюорита и титаната стронция с кубической решеткой типа перовскита [3, 4]. Было показано, что проводимость двухфазной системы не зависит от толщины слоев, и выдвинуто предположение, что транспорт ионов кислорода осуществляется преимущественно вдоль интерфейса $\text{SrTiO}_3\text{--YSZ}$ и обусловлен сильным разупорядочением кислородной подрешетки вблизи межфазной границы.

Целью настоящей работы было получение, исследование микроструктуры и установление особенностей электропроводности объемного керамического материала системы $\text{SrTiO}_3\text{--YSZ}$.

Получение образцов и методы исследования

Синтез исходного порошка системы $\text{SrTiO}_3\text{--YSZ}$ (мольное соотношение 1:1) осуществляли методом химического осаждения водных растворов солей соответствующих металлов, взятых в стехиометрическом соотношении. В качестве осадителя использовали гексаметиленetetрамин, который, медленно и равномерно гидролизуясь по всему объему раствора, позволяет получать однородные по составу гели. В качестве исходных реагентов использовали $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{COOCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Количество гексаметилентетрамина подбирали таким образом, чтобы значение pH при его полном гидролизе составляло не менее 9,5. Количество уксуснокислого иттрия соответствовало молярной концентрации оксида иттрия ~8 % в оксиде циркония. Полученный гель подвергли старению на воздухе в течение суток, затем промывали в смеси дистиллированной воды с изопропанолом и высушивали при плавном повышении температуры от 50 до 200 °С. Для удаления остатков осадителя и начала формирования необходимого фазового состава смесь отжигали при температуре 700 °С.

Отожженный порошок тщательно перетирали для разрушения образовавшихся при отжиге агломератов. Механоактивированный порошок компактировали при давлении 300 МПа методом холодного изостатического прессования. Спекание заготовки проводили при температуре 1500 °С в течение 5 ч в атмосфере воздуха.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый и структурный анализ исследуемого образца был выполнен с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK α -излучение, Ni-фильтр).

По результатам анализа установлено (рис. 1), что система состоит из двух основных фаз: титаната стронция SrTiO_3 с примитивной кубической структурой (пространственная группа симметрии $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) и оксида циркония ZrO_2 с гранецентрированной кубической (пространственная группа симметрии $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) структурой. На дифрактограмме также присутствуют рефлексы от оксида циркония тетрагональной модификации (пространственная группа P42/nmc). Наличие двух различных модификаций оксида циркония может быть связано с локальным перераспре-

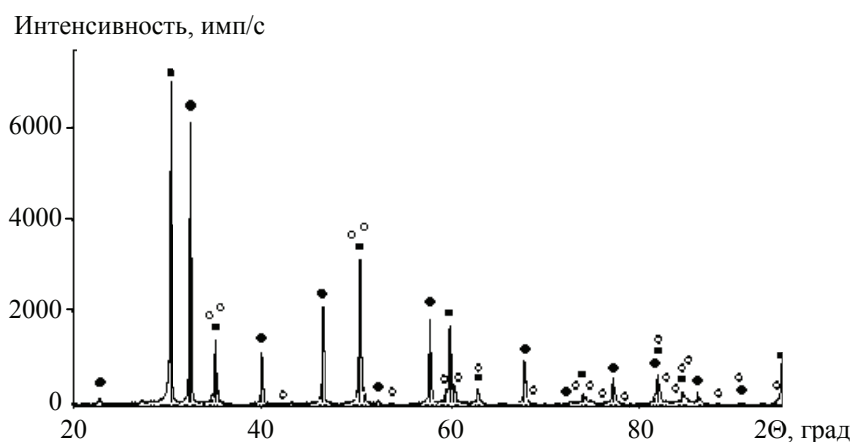


Рис. 1. Дифрактограмма спеченного образца $\text{SrTiO}_3\text{-YSZ}$:
 ● – SrTiO_3 Pm3m; ■ – ZrO_2 Fm3m; ○ – Zr_2 P42/nmc

делением иттрия в материале в процессе высокотемпературного отжига. Как и предполагалось, весь иттрий вошел в структуру оксида циркония, поэтому на дифрактограмме отсутствуют пики содержащих итрий фаз. Существенно, что исследуемый образец не содержит оксида циркония нежелательной моноклинной модификации, следовательно, метод химического осаждения можно считать более пригодным для получения данной системы, нежели стандартный керамический метод, использованный нами ранее [6].

В дополнение к структурному анализу методом внутреннего стандарта по Чангу [7 – 8] было определено процентное соотношение фаз. Данный метод предназначен для полуквантитативного рентгеновского анализа смесей, когда необходимо быстро оценить состав исследуемого образца со средней точностью. Установлено, что керамическая система содержит ~48 % SrTiO_3 , остальное – оксид циркония кубической и тетрагональной модификаций. С учетом погрешности метода можно считать, что стехиометрия состава композиционной керамической системы $\text{SrTiO}_3\text{-YSZ}$ соответствует расчетным значениям.

Анализ микроструктуры

Для изучения особенностей микроструктуры полученного образца использовали метод растровой электронной микроскопии (микроскоп Quanta 200 3D).

На рис. 2 показано изображение поверхности образца, полученное в режиме фазового контраста. С использованием метода энергодисперсионного анализа,

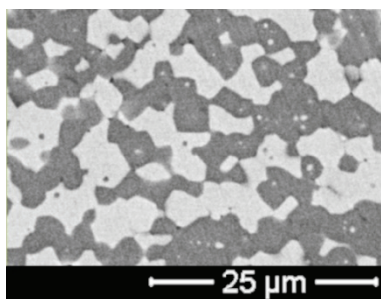


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности образца $\text{SrTiO}_3\text{-YSZ}$ в режиме фазового контраста

позволяющего локально исследовать элементный состав материала, было установлено, что светло-серые области (см. рис. 2) соответствуют оксиду циркония, а темно-серые – титанату стронция. При этом в светло-серых областях обнаружено незначительное количество титана, а в темно-серых областях – циркония, что можно объяснить высокой степенью электронного сродства атомов этих двух металлов и, как следствие, их способностью замещать друг друга.

Средний размер зерен, пористость и процентное содержание фаз определяли металло-

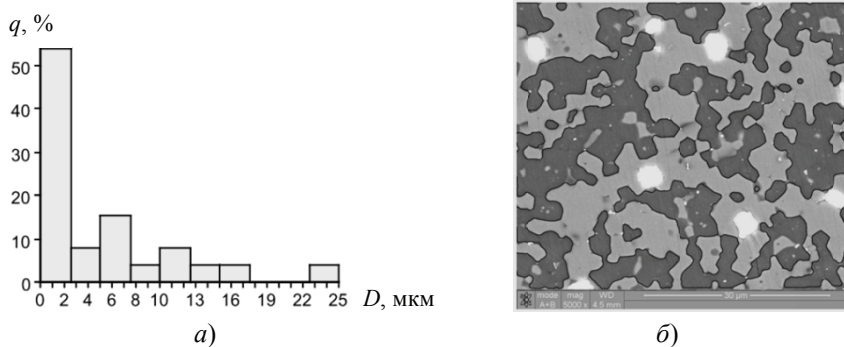


Рис. 3. Гистограмма распределения зерен SrTiO_3 по размерам (а), полученная металлографическим методом по изображению поверхности образца (б)

графическим методом [9] в программе SIAMS Photolab по изображениям поверхности образца, полученным с помощью растрового электронного микроскопа. На рисунке 3, б, в качестве примера показано изображение, по которому находили гистограмму распределения зерен титаната стронция (темно-серые области) по размерам (поры выделены белым цветом). На рисунке 3, а видно, что наибольшее количество зерен q (более 50 %) имеет размер D до 2 мкм.

Средний размер зерен составил чуть больше 2 мкм, а общее объемное содержание фазы титаната стронция, рассчитанное по площади сечения, дало значение $\sim 47\%$ (рис. 3, а). Аналогичным образом были произведены расчеты для оксида циркония, в котором средний размер зерна составил около 2 мкм, а общее содержание фазы – 45 % от исследуемой площади. Пористость полученного двухфазного материала составила порядка 8 %.

Исследование электропроводности

Удельную электропроводность σ исследуемых образцов измеряли по двухточечной схеме с помощью высокотемпературного импедансометрического спектрометра Concept 43 (Novocontrol, Германия) при переменном напряжении амплитудой 1 В в диапазоне частот $10^{-2} \dots 10^7$ Гц. Температуру образца изменяли от комнатной до 1030 К со скоростью 1 К/мин. Образец для исследования имел форму диска диаметром $\sim 8,08$ мм и толщиной $\sim 1,06$ мм.

Было установлено, что в интервале температур от комнатной до ~ 650 К удельная электропроводность слабо зависит как от температуры, так и от измерительной частоты. Выше температуры ~ 650 К удельная электропроводность резко возрастает при увеличении температуры, причем скорость возрастания σ сильно зависит от измерительной частоты (рис. 4, а). Результаты подробного анализа температурных и частотных зависимостей удельной электропроводности будут представлены в отдельной статье.

Известно, что зависимость $\sigma(T)$ для диэлектриков подчиняется выражению [10]

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (1)$$

где σ_0 – коэффициент, зависящий от свойств материала и типа проводимости, См/м; k – постоянная Больцмана, эВ/К; E_a – энергия активации проводимости, эВ; T – абсолютная температура, К.

В соответствии с выражением (1) экспериментальные зависимости $\sigma(T)$ перестраивали в так называемых аррениусовских (рис. 4, б) координатах $\ln \sigma = f(1/T)$.

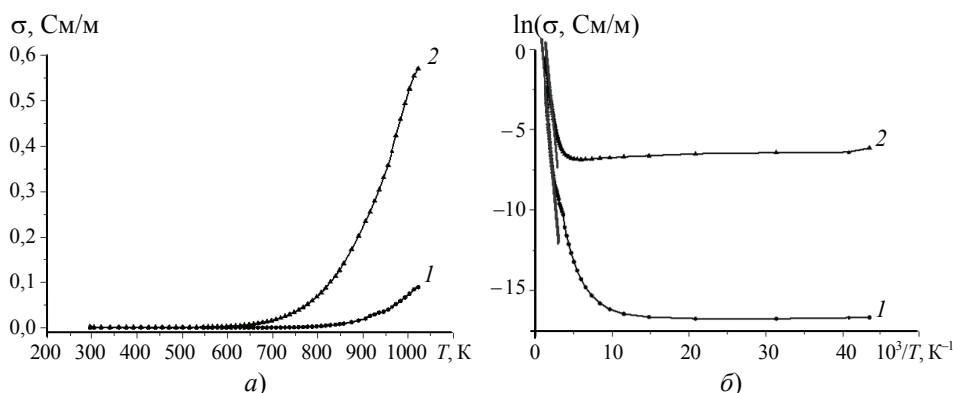


Рис. 4. Температурная зависимость действительной части удельной электропроводности в координатах $(\sigma; T)$ (а) и в аррениусовских координатах (б) при измерительных частотах 1 (1) и 5 (2) МГц

Видно, что зависимость $\ln \sigma = f(1/T)$ выше температуры ~ 650 К является линейной. Из угла наклона линейной зависимости (прямые линии на рис. 4, б) была сделана оценка энергии активации проводимости, давшая значение $\sim 0,5$ эВ. Необходимо заметить, что сделанная оценка гораздо ниже, чем полученные в работах [3] и [4] значения, что позволяет предположить, что исследуемый материал в случае оптимизации состава и микроструктуры будет обладать достаточно высокой электропроводностью при более низких температурах, чем традиционный оксид циркония.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 14.132.21.1735.

Список литературы

1. Гуревич, Ю. Я. Проблемы теории твердых электролитов / Ю. Я. Гуревич, А. К. Иванов-Шиц, Ю. И. Харкац // Успехи химии. – 1981. – № 11. – С. 1960 – 1993.
2. Чеботин, В. Н. Электрохимия твердых электролитов / В. Н. Чеботин, М. В. Перфильев. – М.: Химия, 1978. – 313 с.
3. Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial $ZrO_2:Y_2O_3/SrTiO_3$ Heterostructures / J. Garsia-Barriocanal [et al.] // Chem. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 10. – P.676 – 680.
4. Origin of Colossal Ionic Conductivity in Oxide Multilayers: Interface Induced Sublattice Disorder / Timothy J. Pennycook [et al.] // Physical Review Letters. – 2010. – P. 115901-1 – 115901-4.
5. Ormerod, R. M. Solidoxidefuelcells / R. M. Ormerod // ChemSocRev – 2003. – Vol. 32, № 1. – P. 17 – 28.
6. Трусова, Я. В. Диэлектрические свойства композиционной керамики системы $ZrO_2-SrTiO_3$ / Я. В. Трусова, О. Н. Иванов // Альтернатив. энергетика и экология. – 2012. – № 12. – С. 24 – 28.
7. Chung, F. H. A New X-ray Diffraction Method for Quantitative Multicomponent Analysis / F. H. Chung // Advances in X-ray Analysis. – 1973. – Vol. 17. – P. 106 – 115.
8. Hubbard, C.R. The Reference Intensity ratio for Computer Simulated Powder Patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans // J. Appl. Cryst. – 1976. – Vol. 9. – P. 169.
9. Moskal, G. The Porosity Assessment of Thermal Barrier Coatings Obtained by APS Method / G. Moskal // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – № 20 – P. 483 – 486.
10. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.

Structure and Electrical Properties of Bulk SrTiO₃–YSZ Composite Ceramic

Ya. V. Trusova, O. N. Ivayov

Joint Research Centre “Diagnostics of Structure and Properties of Nanomaterials”,
Belgorod State National Research University, Belgorod; trusova@bsu.edu.ru

Key words and phrases: activation energy; composite conductive ceramic; impedance spectroscopy; SrTiO₃–YSZ system.

Abstract: Method of chemical deposition with hexamethylenetetramine was used for preparing a two-phase system consisting of cubic SrTiO₃ and mostly cubic YSZ. Microstructure of SrTiO₃–YSZ composite was investigated using SEM and optical microscopy. Electrophysical properties were studied from room temperature to 1023 K in frequency range from 10⁻² to 10⁷ Hz. It was found that activation energy of conductivity equals ~0,5 eV.

Struktur und elektrische Eigenschaften des räumlichen keramischen Verbundwerkstoffes SrTiO₃–YSZ

Zusammenfassung: Von der Methode des chemischen Fällens von Hexamethylenetetramine ist das zweiphasige keramische System, das aus kubischen SrTiO₃ und vorzugsweise kubische YSZ besteht, erhalten. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und der optischen Mikroskopie ist die Mikrostruktur des Verbundwerkstoffes SrTiO₃–YSZ erlernt. Die elektrophysikalischen Eigenschaften wurden von der Zimmertemperatur bis zu 1023 K im Frequenzbereich von 10⁻² bis zu 10⁷ Gz. untersucht. Es ist bestimmt, dass die Energie der Aktivierung der Leitungsfähigkeit ~ 0,5 eV bildet.

Structure et propriétés électriques du composite céramique volumineux SrTiO₃–YSZ

Résumé: Par la méthode de la précipitation chimique par hexamethylenetetramine est obtenu le système céramique à deux phases se composant de SrTiO₃ cubique et de YSZ cubique de préférence. Est obtenue la microstructure du composite SrTiO₃–YSZ. Les propriétés électrophysiques sont étudiées à partir de la température ordinaire jusqu'à 1023 K dans une gamme des fréquences de 10⁻² jusqu'à 10⁷ Hz. Est établi que l'énergie de l'activation de la conductibilité est ~0,5 эВ.

Авторы: *Трусова Яна Вячеславовна* – аспирант, инженер центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов»; *Иванов Олег Николаевич* – доктор физико-математических наук, директор центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород.

Рецензент: *Красильников Владимир Владимирович* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород.