

PACS numbers: 76.30.Da, 76.30.Lh, 81.07.Wx, 81.16.-c, 81.20.Ka, 81.40.Ef

## Наноразмерные частицы диоксида циркония в условиях температурного воздействия в различных атмосферах

В. В. Бевз

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовано влияние отжига в различных атмосферах на структуру наноразмерных частиц диоксида циркония. Исследованные образцы имели состав  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3 + 0,5\% Cr_2O_3$ . Эксперименты выполнены по двум вариантам. В первом варианте образцы предварительно отжигались на воздухе, а после — в среде водорода. Во втором варианте в водороде отжигали исходные, неотожженные образцы. В первом варианте экспериментов наблюдали уменьшение интенсивностей сигналов ЭПР. Это связано с тем, что водород изменяет локальное окружение ионов хрома, что приводит к перезарядке этих ионов из состояния  $Cr^{5+}$  в состояние  $Cr^{3+}$ . При температурах  $T \leq 150^\circ C$  указанные изменения не наблюдались. Во втором варианте экспериментов появление сигналов ЭПР от ионов хрома было зафиксировано только при  $T \leq 350^\circ C$ . Это связано с тем, что наличие водорода во время отжига образцов препятствует эффективному удалению гидроксильных групп из структуры образцов.

Методом электронного парамагнитного резонансу (ЕПР) досліджено вплив відпалювання у різних атмосферах на структуру нанорозмірних частинок діоксиду цирконію. Досліджені зразки мали склад  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3 + 0,5\% Cr_2O_3$ . Експерименти виконано по двох варіантах. В першому варіанті зразки попередньо відпалювалися на повітрі, а після — у середовищі водню. В другому варіанті у водні відпалювали вихідні, невідпалені зразки. В першому варіанті експериментів спостерігали зменшення інтенсивностей сигналів ЕПР. Це пов'язане з тим, що водень змінює локальне оточення йонів хрому, що призводить до перезарядки цих йонів зі стану  $Cr^{5+}$  у стан  $Cr^{3+}$ . При температурах  $T \leq 150^\circ C$  зазначені зміни не спостерігалися. У другому варіанті експериментів поява сигналів ЕПР від йонів хрому була зафіксована тільки при  $T \leq 350^\circ C$ . Це пов'язане з тим, що наявність водню під час відпалювання зразків перешкоджає ефективному видаленню гідроксильних груп зі структури зразків.

Annealing influence on the lattice structure of nanoscale zirconia particles in different atmospheres is investigated using electron paramagnetic resonance (EPR) method. Composition of the samples under investigation is  $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3 + 0.5\% Cr_2O_3$ . Experiments are carried out in two variants. In the first variant, previously annealed samples are annealed in air and then in hydrogen. In the second variant, initial, non-annealed samples are annealed in hydrogen. In experiments of the first variant, EPR signals decreasing is observed. It is caused by the fact that hydrogen changes local surrounding of chromium ions, with a consequent recharging these ions from  $Cr^{5+}$  to  $Cr^{3+}$  state. For temperatures  $T \leq 150^\circ C$ , these changes are not observed. For the second-variant experiments, EPR signals from chromium ions appear only at  $T \leq 350^\circ C$ . The cause is that the presence of hydrogen during the samples' annealing inhibits effective removal of hydroxyl groups from samples' structure.

**Ключевые слова:** отжиг, водород, дегидроксиляция, перезарядка, ионы.

*(Получено 21 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наноразмерные порошки диоксида циркония находят применение в различных технических изделиях. Одними из таких изделий являются и топливные ячейки — устройства, служащие для преобразования тепловой энергии в электрическую энергию [1, 2]. Топливные ячейки — устройства, работающие при достаточно высоких температурах. Для того чтобы обеспечить их высокое качество и используют наноразмерные порошки при изготовлении данных устройств. Наноразмерные системы во многом отличаются от обычных монокристаллических систем, поэтому изучение их свойств под влиянием различных воздействий представляет значительный технический и научный интерес.

Существует несколько соединений, используемых для материала топливных ячеек. Одним из наиболее часто используемых соединений является диоксид циркония. Известно, что оксид иттрия является специальной примесью, которую вводят для стабилизации наноразмерных порошков диоксида циркония [3]. Оксид хрома может быть введен, поскольку ионы хрома являются хорошим парамагнитным зондом, посредством которого можно судить об изменении кристаллической структуры наноразмерных частиц.

Ранее было установлено, что при последовательном увеличении температуры отжига изменялась интенсивность сигналов ЭПР ионов  $Cr^{5+}$  — от минимальных значений при  $T = 150^\circ C$ , достигала максимальных значений при  $T = 450^\circ C$ , и при дальнейшем увеличении температур отжига до  $1000^\circ C$  происходило уменьшение интенсивности сигналов [4]. При помощи метода протонного магнитного резонанса (ПМР) было показано, что в интервале температур до  $150^\circ C$

из образцов удаляется вода, до 450°C — удаляются гидроксильные группы. Кроме того, в указанном интервале температур имело место значительное уменьшение массы образцов. Поскольку удаление гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  и увеличение интенсивностей спектров ЭПР происходят в одном и том же температурном интервале, то мы сделали вывод, что удаление гидроксильных групп из наноразмерных порошков приводит к появлению ионов  $\text{Cr}^{5+}$ . Дальнейшее увеличение температур отжига приводит к спеканию и укрупнению наноразмерных частиц и вызывает обратный процесс перезарядки ионов хрома из состояния  $\text{Cr}^{5+}$  в состояние  $\text{Cr}^{3+}$ .

При работе топливных ячеек чаще всего используют водород. Физические процессы взаимодействия водорода с материалом топливной ячейки изучены недостаточно. Целью данной работы является исследование изменений структуры наноразмерных порошков диоксида циркония — одного из соединений, используемых для топливных ячеек, в условиях наличия водорода и достаточно высоких температур. Информация о данных изменениях получена при помощи исследования зарядового состояния ионов хрома методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

## 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В данной работе исследованы наноразмерные порошки диоксида циркония с примесями оксида хрома (0,5 процента) и оксида иттрия (3 процента). Исходные образцы представляют собой гидроксиды, которые в процессе отжига становятся оксидами. Для проведения экспериментов подготавливались навески образцов, масса которой для всех экспериментов составляла 50 мг.

Для отжига в атмосфере воздуха образцы помещались в кварцевые трубки и отжигались в трубчатой печи. При отжиге образцов в водороде образцы помещались в лодочки из молибденовой фольги. Водород получался электролитическим путем из бидистиллята воды. Скорость течения водородного потока составляла 5 л/час.

Схематически процесс температурной обработки образцов в водороде можно разделить на три этапа: 1 — время выхода в режим (установление заданной температуры); 2 — выдержка при заданной температуре; 3 — режим охлаждения до комнатной температуры. Для корректного сравнения результатов экспериментов в атмосфере водорода было рассчитано время выхода в режим выдержки при соответствующем значении температуры. Результаты этих расчетов следующие. Для  $T = 250^\circ\text{C}$  время выхода в режим составляет 35 мин.,  $T = 350^\circ\text{C}$  — 49 мин.,  $T = 450^\circ\text{C}$  — 62 мин.,  $T = 550^\circ\text{C}$  — 76 мин.,  $T = 650^\circ\text{C}$  — 90 мин.

Измерения спектров ЭПР произведены при помощи спектрометра Radiopan SE/X-2447 (Польша), который работает в треханти-

**ТАБЛИЦА 1.** Числовые характеристики спектров ЭПР образцов, отожженных в атмосфере воздуха, перед отжигом в атмосфере водорода.

$T, ^\circ\text{C}$	$I_{pp}$ , отн. ед.	$\Delta B_{pp}$ , мТл	$\Delta B(1/2)^+$ , мТл	$\Delta B(1/2)^-$ , мТл
250	$1,48 \cdot 10^{-3}$	3,08	1,31	2,96
450	$1,49 \cdot 10^{-3}$	3,29	1,43	3,48
650	$0,96 \cdot 10^{-3}$	3,22	1,51	3,55
1000	$0,03 \cdot 10^{-3}$	3,21	2,47	3,87

метровом диапазоне длин волн. Величина модуляции магнитного поля составила 0,2 мТл, частота модуляции поля 100 кГц.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования были выполнены по двум вариантам. В первом варианте исходные образцы (гидроксиды) предварительно были подготовлены следующим образом. Сначала образцы сушили в течение 1 часа при  $T = 150^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. Затем образцы в течение 1 часа были отожжены также в атмосфере воздуха при температурах 250, 450, 650 и  $1000^\circ\text{C}$  соответственно, причем, по мере увеличения температуры каждый образец извлекался, соблюдая, таким образом, пошаговый нагрев всех образцов. Во втором варианте исходные образцы (гидроксиды) без предварительной обработки (отжига в атмосфере воздуха) подвергались нагреванию в среде водорода.

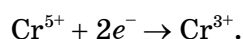
Остановимся подробно на результатах каждого варианта исследований. В первом варианте образцы были предварительно отожжены на воздухе при условиях, указанных выше. Потом образцы несколько дней хранили в кварцевых трубках в комнатных условиях и регистрировали спектры ЭПР. Затем отожгли образцы в атмосфере водорода при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 30 минут и также зарегистрировали спектры ЭПР. Числовые характеристики сигналов ЭПР перед отжигом в водороде и после него приведены в табл. 1 и 2 соответственно. В таблицах введены следующие обозначения:  $I_{pp}$  — пиковая интенсивность сигналов ЭПР;  $\Delta B_{pp}$  — ширина сигнала от пика до пи-

**ТАБЛИЦА 2.** Числовые характеристики спектров ЭПР образцов, отожженных в атмосфере водорода в течение 30 минут при температуре  $250^\circ\text{C}$ .

$T, ^\circ\text{C}$	$I_{pp}$ , отн. ед.	$\Delta B_{pp}$ , мТл	$\Delta B(1/2)^+$ , мТл	$\Delta B(1/2)^-$ , мТл
250	$1,36 \cdot 10^{-3}$	3,18	1,27	3,22
450	$0,04 \cdot 10^{-3}$	3,26	1,48	3,80
650	$0,01 \cdot 10^{-3}$	3,14	0,64	3,59
1000	—	—	—	—

ка;  $\Delta B(S)^+$  — ширина верхнего «крыла» сигнала на половине максимума;  $\Delta B(S)^-$  — ширина нижнего «крыла» сигнала на половине минимума. В таблице 2 прочерки указывают на то, что сигналы отсутствуют или очень слабые. Точность измерения интенсивностей и ширины сигналов ЭПР составляет примерно 5%.

В результате отжига в водороде образцов, предварительно отожженных в атмосфере воздуха, интенсивность сигналов ЭПР уменьшается в несколько раз. Соответственно, количество ионов хрома с зарядовым состоянием  $\text{Cr}^{5+}$  также уменьшается. Таким образом, под влиянием водорода ионы  $\text{Cr}^{5+}$  теряют два электрона, переходя в зарядовое состояние  $\text{Cr}^{3+}$ . Мы считаем, что для наноразмерных систем сигнал ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  уширен до ненаблюдаемости. Иными словами, происходит процесс восстановления ионов  $\text{Cr}^{5+}$ , который можно описать схемой:



Когда же производится повторный отжиг в атмосфере воздуха, ионы хрома захватывают два электрона, то есть происходит процесс окисления ионов хрома.

Следует отметить, что при отжиге образцов, предварительно отожженных на воздухе, в атмосфере водорода в течение короткого промежутка времени (порядка 5 минут) при температуре 150°C значительных изменений в спектрах ЭПР не произошло. Значит, при температурной обработке образцов в водороде важными факторами являются не только значение температуры, но и длительность отжига. Очевидно, при таких условиях водород не может эффективно повлиять на структуру образцов.

Во втором варианте экспериментов исходный образец (без предварительного отжига) был последовательно отожжен при температурах 150, 450 и 650°C соответственно в среде водорода. После каждого отжига производилась регистрация спектров ЭПР. Каких либо сигналов ЭПР зафиксировано не было. В то же время, как было сказано выше, при отжиге образцов по данной схеме в отсутствие водорода приводит к существенному изменению спектров ЭПР, то есть к изменению структуры наноразмерных частиц. Перечисленные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что наличие водорода во время отжига образцов препятствует удалению гидроксильных групп из структуры образцов. Отметим, что образцы перед отжигом в водороде при более высоких температурах (450 и 650°C) были отожжены при  $T = 150^\circ\text{C}$ . Для экспериментов, в которых исходные образцы (гидроксиды) отжигали в водороде при более высоких температурах, ситуация совершенно иная.

В другом эксперименте исходные образцы были отожжены в атмосфере водорода в течение 1 часа при температурах 250, 350, 450, 550, 650°C соответственно, причем каждый образец отжигался при



**Рис. 1.** Спектры ЭПР исходных образцов (гидроксидов), отожженных в течение 1 часа в атмосфере водорода без предварительного отжига на воздухе. Цифры 1 и 2 соответствуют температурам отжига 250°C и 650°C.

каком-то одном значении температуры (в отличие от первого вида экспериментов, в которых отжиги производились с пошаговым увеличением температуры). Таким образом, получили набор из 5 образцов. После отжигов регистрировали спектры ЭПР. Вид сигналов ЭПР для температур отжига 250°C и 650°C показан на рис. 1. Хорошо регистрируемые сигналы имели только образцы, отожженные в водороде при температурах 250°C и 350°C (ширина данных сигналов составляла примерно  $2,65 \pm 0,05$  мТл).

При отжиге исходных образцов в водороде на процессы перезарядки ионов хрома (а значит и локального окружения ионов хрома) действуют два фактора: температурное воздействие и наличие водородной среды. Сравним числовые данные для исходных образцов, отожженных при  $T = 250^\circ\text{C}$  и  $T = 350^\circ\text{C}$  на воздухе и в водороде, приведенные в табл. 3. Здесь 250 air и 350 air соответствуют эксперименту, в котором образцы отжигались на воздухе; 250 H<sub>2</sub> и 350 H<sub>2</sub> — эксперименты, в которых образцы отжигались в водороде (без предварительного отжига на воздухе). Остальные обозначения те же, что и для предыдущих таблиц. Проанализировав данные табл.

**ТАБЛИЦА 3.** Сравнительные данные сигналов ЭПР для температур отжига 250°C и 350°C.

$T, ^\circ\text{C}$	$I_{pp}$ , отн. ед.	$\Delta B_{pp}$ , мТл	$\Delta B(1/2)^+$ , мТл	$\Delta B(1/2)^-$ , мТл
250 air	$0,64 \cdot 10^{-3}$	3,39	2,05	3,30
250 H <sub>2</sub>	$0,40 \cdot 10^{-3}$	2,59	1,34	3,04
350 air	$0,64 \cdot 10^{-3}$	3,57	1,96	3,12
350 H <sub>2</sub>	$0,18 \cdot 10^{-3}$	2,68	1,52	2,95

3, можно сделать следующие выводы. Образцы, отожженные на воздухе при указанных температурах, имеют примерно одинаковые параметры, в то время как у образцов исходных (гидроксидов), отожженных в водороде параметры существенно различаются. Так интенсивность сигнала для  $T = 350^\circ\text{C}$  значительно меньше интенсивности для  $T = 250^\circ\text{C}$ ; параметры ширины более узкие, за исключением параметра  $\Delta B(S)^-$ , который остается примерно одинаковым.

Ранее было установлено, что в результате отжига образцов на воздухе возникают внутренние механические напряжения, которые являются нестабильными, поскольку по прошествии времени исчезают [4, 5]. Для ситуации с образцами, отожженными в среде водорода, оказывается, что наличие воздействия фактора водорода вместе с фактором температуры приводит к уменьшению внутренних напряжений, возникающих в результате отжига. Однако уменьшение внутренних напряжений происходит не во всех направлениях, поскольку высоко полевая компонента спектров ЭПР образцов, отожженных в водороде, практически такая же, как и для образцов, отожженных на воздухе.

Из приведенных выше экспериментальных фактов можно сделать вывод, что до температуры отжига  $T = 350^\circ\text{C}$  доминирует фактор температуры. При дальнейшем увеличении температуры отжига образцов (исходные образцы, гидроксиды) в водороде  $T > 350^\circ\text{C}$  сигналы ЭПР не наблюдаются. Мы считаем, что это связано с тем, что при указанных значениях температуры над фактором температуры (который обуславливает дегидроксиляцию образцов, а значит и перезарядку ионов хрома в состояние  $\text{Cr}^{5+}$ ) преобладает фактор наличия водорода. Однако следует отметить, что и в том, и в другом случае следует учитывать оба фактора.

## ВЫВОДЫ

Отжиг наноразмерных частиц в среде водорода увеличивает связь гидроксильных групп со структурой наноразмерных частиц. На изменение локального окружения ионов хрома влияет и наличие водородной среды, и температура. До температуры отжига  $T = 350^\circ\text{C}$  доминирует фактор температуры, а при температурах  $T > 350^\circ\text{C}$  — преобладает фактор водорода. Кроме того, отжиг образцов в атмосфере водорода существенно замедляет процессы дегидроксиляции. Отжиг образцов в водороде приводит к уменьшению внутренних механических напряжений, однако, не во всех направлениях.

Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении материалов для технических устройств, работающих на основе диоксида циркония. В частности, интерес представляют физические процессы, происходящие при изготовлении и эксплуатации

топливных ячеек.

Автор выражает благодарность А. Б. Брику и И. П. Быкову за оказанную помощь при написании данной работы.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скундин, *Электрохимия*, **39**, № 9: 1027 (2003).
2. О. М. Дудник, Г. В. Мухопад, С. В. Онищенко, *Энергетика и электрификация*, № 4: 38 (2001).
3. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова, *Наука та інновації*, **1**, № 3: 76 (2005).
4. И. П. Быков, А. Б. Брик, М. Д. Глинчук, В. В. Бевз, Т. Е. Константинова, *Физика твердого тела*, **49**: 1189 (2007).
5. А. Б. Брик, М. Д. Глинчук, И. П. Быков, В. В. Бевз, Т. Е. Константинова, *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 68 (2006).