

PECULIARITIES OF CRYSTAL STRUCTURE FORMATION OF ZrO₂-3 mol.% Y₂O₃ NANOPOWDERS

Konstantinova T.E¹, Doroshkevich A.S., Danilenko I.A., Volkova G.K., Glazunova V.A.,
Voloshin V.N.

A.Galkin Donetsk Physical&Technical institute
72 R. Luxemburg Str., Donetsk 83114 Ukraine

Introduction

Zirconia based nanopowders are one of the source materials for production of fuel cells with a solid oxide electrolyte (SOFC). This use of nanopowders must provide solutions of a number of technological problems connected with the improvement of SOFC operation characteristics. That is why the study of laws governing the crystal structure formation of these nanopowders is one of urgent areas in current research.

In the present paper the peculiarities of crystallization of ZrO₂-3 mol.% Y₂O₃ amorphous powders are studied by X-ray structure analysis (XRSA) and transmitting electron microscopy (TEM) at calcination temperatures of 300-400°C. The comparison of experimental data obtained with the use of these methods and literature data gave us an opportunity to reveal some peculiar features of transformation of morphological and phase composition of the substance at different stages of calcination. We consider them to be an important information for the elucidation of the formation mechanisms of nanocrystal zirconia particles.

Results and discussion.

The powders were synthesized by the method of reverse co-precipitation according to the nitrate technology with the use of a set of physical effects including thermal, ultrasound and microwave ones [1]. The degree of crystallization of calcinated powders and the size of the X-ray coherent scattering area (CSA) were studied by means of X-ray analysis. The CSA size was derived from B_{0,5} half-width of diffraction peaks of (111) plane according to Selyakov-Sherrer formulae. At the time, the structure and morphology of particles and aggregates were studied by TEM with the use of IEM-200A set.

A peculiarity of the crystallite growth was revealed at the initial stage within the whole tested temperature range in studies of crystallization and CSA size depending on the time of calcination.

The analysis of the results has shown that the crystals formed at initial stages of hydroxide calcination are much larger (~135-140 Å) than ones formed at later stages and in completely crystallized ZrO₂ (~100Å).

Table 1.

Characteristics of particle size obtained by XRSA in ZrO₂-3 mol.% Y₂O₃ system at calcination temperature of 350 and 400°C.

Calcination conditions		Proportion of the crystal phase, %	CSA size, Å
T, °C	t, h		
350	1	5	135
350	3	17	126
350	7	100	99
400	0.15	14	140
400	0.35	64	110
400	1.05	100	105

The same behavior was observed also at 300,350 and 400°C up to ~20% crystallization degree. As Table 1 shows, CSA size is about 35% larger at 5% contentment of the crystal phase than in a powder with 100% crystal phase. The form of the diffraction maximum was evidence that primarily grown crystallite were two-dimensional. Independent studies with the use of quasi-elastic light scattering and X-ray phase analysis indicated [2] that large macromolecule were formed initially during peptization of precipitated zirconia in an acidic medium that were compacted at thermal treatment.

According to the classic conception [3], the crystallization starts in those crystallographic directions where maximum gain in the change of the free energy is achieved resulting in selective growth of nucleus facets. In ZrO₂-3 mol.% Y₂O₃ system, crystallization starts near 400°C according to DTA [4]. It is well known that the ordering of hydrogel structure occurs even at 80°C [5]. TEM

¹Tatjana@konstant.fti.ac.donetsk.ua

induces formation of small (~30Å) amorphous primary $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O + H_2O$ particles [6]. According to [7], tetramer complexes arise in amorphous hydroxide structure which are polymerized later. Dehydration occurs during the further thermal treatment followed by gel stratification and formation of separated areas containing groups of particles. The polymerization can be considered to be a consequence of unification of tetramer complexes by means of free hydrogen bonds after dehydration. According to the model described in [8] in agreement with the classical model of plane particle [4], tetramer complexes most likely form plane areas with a determined atomic ordering defining the morphology of forming crystal phase. We believe that it is the polymerization stage when large agglomerates can form by a mechanism similar to the mechanism of oriented growth of the crystal phase. Polymerized particles can change their orientation and geometrical location in a limited angle range under influence of thermal energy. Probably, accretion of tetramer matrixes and formation of a mechanically strong aggregate occurs at a definite location of contacting particles because of lability of the polymer structure. At further thermal treatment, these aggregates consisting of a number of particles crystallize in the form of thin monocrystals observed experimentally. As the hydroxide crystallizes, the ratio of large particles to the total amount of crystal phase reduces resulting in the decrease of the total CSA size.

Similar phenomena were observed in MgO , Al_2O_3 , TiO_2 too.

The suggested model differs from models based on coagulation of amorphous particles by the supposition of probable oriented interaction of primary particles during their polymerization and gel ageing. The general idea is similar to the crystallization model of oriented growth but it is applied to non-crystal objects.

The obtained results reinforce the validity of suggestion that initial stages of crystallization in ZrO_2 can be described with the help of plane

model, which is appropriate for the studied compounds.

References

1. J. Danilenko, T. Konstantinova, N. Pilipenko, A. Dobrikov. Application of physical actions to process of production of zirconia based powder and ceramics // *Ceramics: Getting into the 2000s*, Proc. 9th CIMTEC World Ceramic Congress, Techna, Faenza-Part A, 1999, P. 305-312.
2. Н. Г. Медведкова и др. «Влияние условий синтеза на размер и фазовый состав частиц гидрозоля диоксида циркония» // *Коллоидный журн.* 1993, Т.55, № 5, с.114-118.
3. Б.Хонигман «Рост и форма кристаллов» издательство иностранной литературы, М. 1961г., с.18-35.
4. Livage J., Doi K., Mazieres C. "Nature and Thermal Evolution Of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide" // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. Vol.51, N6. P.349-353.
5. В.Ю. Гаврилов, Г.А. Зенковец, Формирование пористой структуры диоксида циркония на стадии старения геля // *Кинетика и катализ*, том 41, № 5, с. 786-790, (2000).
6. Рябунов Р.А., Криворучко О.П. Основные подходы к развитию катализаторов. Кристаллизация по механизму ориентированного наращивания., // *Известия сибирского отделения академии наук СССР, серия химических наук*, 1982, вып.6, №14, с.28-36.
7. Koji Matsui and Michiharu Ohgai "Formation Mechanism of Hydrous Zirconia Particles Produced by the Hydrolysis of $ZrOCl_2$ Solutions: 111, Kinetics Study for the Nucleation and Processes of Primary particles" // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 84 [10] 2303 – 12 (2001).
8. А.С. Дорошкевич, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, А.А. Добриков, Формирование нанокристаллических частиц в системе ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 , // *ФТВД*, том 12, № 3, С.38-47(2002)..

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$

Константинова Т.Е.², Дорошкевич А.С., Даниленко И.А.,
Волкова Г.К., Глазунова В.А., Волошин В.Н.

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Введение

Порошки на основе диоксида циркония являются одним из базовых материалов для производства топливных элементов с твердым оксидным электролитом (SOFC). Использование нанопорошков в этих технологиях должно обеспечить решение ряда технологических проблем, связанных с повышением эксплуатационных характеристик SOFC. Поэтому, изучение закономерностей формирования кристаллической структуры указанных порошков является в данный момент очень актуальным.

В работе исследованы особенности кристаллизации аморфных порошков состава $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ при температурах прокаливания 300 - 400°C методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и электронной микроскопии (ТЭМ). Сопоставляя экспериментальные данные, полученные при помощи указанных методов и используя имеющиеся в настоящее время литературные данные, удалось выявить некоторые особенности изменения морфологического и фазового состава вещества, имеющие место на различных стадиях отжига, которые, по нашему мнению, являются ценной информацией при выяснении механизмов формирования нанокристаллических частиц диоксида циркония.

Результаты и обсуждение

Порошки были синтезированы методом обратного совместного осаждения по нитратной технологии с применением комплекса физических воздействий, включая термические, ультразвуковые и микроволновые [1]. Методами рентгенографии исследовалась степень закристаллизованности прокаленных порошков и величина областей когерентного рассеивания (ОКР) рентгеновских лучей. Размеры ОКР рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера из полуширины $V_{0.5}$ дифракционных пиков плоскости (111). Одновременно методами электронной микроскопии на приборе JEM – 200A

исследовалась структура и морфология частиц и агрегатов.

При исследовании зависимости кристаллизации и величины ОКР от времени отжига была выявлена особенность роста кристаллитов в их начальной стадии, характерная для всех исследованных температур (табл.1).

Анализ результатов показал, что на начальных стадиях отжига гидроксида образуются более крупные кристаллы (~135-140А), чем те, что формируются на поздних этапах и в полностью закристаллизованном ZrO_2 (~100А).

Таблица 1.

Данные о размерах частиц, полученные методами РСА для системы $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ при отжиге на 350 и 400°C.

Режимы прокаливания		Доля крист. Фазы (%)	Размер ОКР, А
T, °C	t, ч		
350	1	5	135
350	3	17	126
350	7	100	99
400	0.15	14	140
400	0.35	64	110
400	1.05	100	105

Такая закономерность сохраняется при температурах 300, 350 и 400°C до степени кристалличности, соответствующей ~20%. Как видно из таблицы 1, при ~5% содержании кристаллической фазы величина ОКР приблизительно на 35% больше, чем в порошке со 100% содержанием кристаллической фазы. При этом форма дифракционного максимума указывает на то, что первоначально выросшие кристаллиты двумерны. Посредством независимых исследований методами квазиупругого светорассеяния и рентгенофазового анализа установлено [2], что в процессе пептизации свежесаженного диоксида циркония в кислой среде первоначально образуются крупные

²Tatjana@konstant.fti.ac.donetsk.ua

макромолекулы уплотняющиеся в процессе термообработки.

Согласно классическим представлениям [3], кристаллизация начинается по тем кристаллографическим направлениям, где есть максимальный выигрыш в изменении свободной энергии, что приводит к избирательному росту плоскостей зародыша. Кристаллизация в системе $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ по данным ДТА начинается в области температуры $400^\circ C$ [4]. Как известно, упорядочение структуры гидрогелей происходит уже при $80^\circ C$ [5]. ТЭМ индицирует образование мелких, порядка 30А, аморфных первичных частиц [6] состава $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O + H_2O$. Согласно [7], в аморфной структуре гидроксида возникают тетрамерные комплексы, которые впоследствии полимеризуются. В процессе дальнейшей термообработки происходит дегидратация, сопровождающаяся расщеплением геля на обособленные области, содержащие группы частиц. Можно сказать, что полимеризация является следствием объединения тетрамерных комплексов посредством освободившихся после дегидратации водородных связей. Согласно модели [8], согласующейся с классической моделью плоских частиц [4], тетрамерные комплексы с наибольшей вероятностью формируют плоские области с определенным атомным упорядочением, определяющие морфологию образующейся в дальнейшем кристаллической фазы. Мы считаем, что именно на этапе полимеризации могут образовываться крупные образования по механизму, подобному механизму ориентированного наращивания для кристаллической фазы. Под действием термической энергии полимеризованные частицы могут изменять свою ориентировку и геометрическое расположение в пространстве в небольшом угловом диапазоне. При определенном расположении соприкасающихся частиц из-за лабильности полимерной структуры [6], вероятно, происходит срастание тетрамерных матриц с образованием механически прочного агрегата. В процессе дальнейшей термообработки такие агрегаты, состоящие из нескольких частиц, вероятно, кристаллизуются в виде тонких монокристаллов, наблюдаемых нами экспериментально. По мере увеличения общей закристаллизованности диоксида доля крупных частиц по отношению к общему количеству кристаллической фазы уменьшается, что интерпретируется при обработке результатов как уменьшение общего размера ОКР.

Подобные явления наблюдались также в MgO , Al_2O_3 , TiO_2 .

Представленная модель отличается от моделей, основанных на коагуляции аморфных частиц предположением о возможности направленного взаимодействия первичных частиц на стадии их полимеризации в процессе старения геля. Общая идея созвучна с моделью кристаллизации путем ориентированного наращивания, но отличается тем, что относится к некристаллическим объектам.

Полученные результаты подтверждают справедливость предположений относительно того, что начальные этапы кристаллизации в ZrO_2 могут быть описаны при помощи плоскостной модели и справедливость самой модели для исследуемых соединений.

Литература

1. J. Danilenko, T. Konstantinova, N. Pilipenko, A. Dobrikov. Application of physical actions to process of production of zirconia based powder and ceramics // *Ceramics: Getting into the 2000s*, Proc. 9th CIMTEC World Ceramic Congress, Techna, Faenza-Part A, 1999, P. 305-312.
2. Н. Г. Медведкова и др. «Влияние условий синтеза на размер и фазовый состав частиц гидрозольа диоксида циркония»// *Коллоидный журн.* 1993, Т.55, № 5, с.114-118.
3. Б.Хонигман «Рост и форма кристаллов» издательство иностранной литературы, М. 1961г., с.18-35.
4. Livage J., Doi K., Mazieres C. "Nature and Thermal Evolution Of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide"// *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. Vol.51, N6. P.349-353.
5. В.Ю. Гаврилов, Г.А. Зенковец, Формирование пористой структуры диоксида циркония на стадии старения геля // *Кинетика и катализ*, том 41, № 5, с. 786-790, (2000).
6. Рябунов Р.А., Криворучко О.П. Основные подходы к развитию катализаторов. Кристаллизация по механизму ориентированного наращивания., // *Известия сибирского отделения академии наук СССР*, серия химических наук, 1982, вып.6, №14, с.28-36.
7. Koji Matsui and Michiharu Ohgai "Formation Mechanism of Hydrous Zirconia Particles Produced by the Hydrolysis of $ZrOCl_2$ Solutions: 111, Kinetics Study for the Nucleation and Processes of Primary particles"// *J. Amer. Ceram. Soc.*, 84 [10] 2303 – 12 (2001).
8. А.С. Дорошкевич, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, А.А. Добриков, Формирование нанокристаллических частиц в системе $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$, // *ФТВД*, том 12, № 3, С.38-47(2002).