На правах рукописи

Глухарев Артем Геннадьевич

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Конаков Владимир Геннадьевич
Официальные оппоненты:	Поваров Владимир Глебович доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», Центр коллективного пользования, ведущий научный сотрудник
	Виноградов Александр Валентинович доктор химических наук, доцент федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Химико-биологический кластер, директор
Ведущая	Общество с ограниченной ответственностью «Научно-
организация	технический центр «DANOT»

Защита состоится 31 марта 2021 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.230.07 на созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета),

http://technolog.edu.ru/university/dissovet/autoreferats/file/8070-...html

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, тел. (812)494-93-75, факс: (812) 712-77-91, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан

Учёный секретарь Диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

Г

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Кубические твёрдые растворы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (yttria stabilized zirconia - YSZ), благодаря комплексу уникальных свойств - высоким значениям проводимости ионов кислорода в сочетании с химической и термической стабильностью, находят широкое применение и активно используются в качестве материала твёрдых электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), в датчиках полноты сгорания топлива двигателей внутреннего сгорания (т.н. лямбда зонды) и тепловых котельных, а также в чёрной и цветной металлургии и стекольной промышленности в качестве датчика парциального давления кислорода.

Несмотря на все перечисленные достоинства, YSZ обладает рядом недостатков, поэтому продолжается активный поиск новых кислородных проводников и модификации уже существующих. В первую очередь это связано с недостаточной проводимостью при низких температурах и медленной деградацией при высоких температурах вследствие продолжающегося роста зёрен, рекристаллизации и взаимодействия с материалами анода и катода, что является главным сдерживающим фактором в создании нового поколения электрохимических устройств с увеличенным сроком службы.

Одним из перспективных путей развития твёрдых электролитов является создание композитов с улучшенными характеристиками. В настоящее время графен – двумерная аллотропная модификация углерода, а также различные его производные благодаря комплексу рекордных электрических и механических характеристик, превосходящих все другие вещества, активно предлагаются в качестве модифицирующего компонента при создании композитов для широкого круга материалов: полупроводников с небольшой шириной запрещённой зоны для солнечных элементов и сенсоров, фотокатализаторов, суперконденсаторов, конструкционных керамик и многих других.

Степень её разработанности. Несмотря на довольно большое количество имеющихся работ, они в подавляющем большинстве случаев фокусируются на тетрагональной модификации ZrO₂ и механических характеристиках полученных композитов. При этом исследования электрических характеристик, в том числе при высокой температуре, фрагментарны или

вовсе отсутствуют. Это в особенности справедливо для кубической модификации диоксида циркония, для которого характерна ионная проводимость.

Изучение композитов YSZ-графен представляет интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Во-первых, установление вкладов каждого из компонентов в суммарную электропроводность в системах, сочетающих трёхмерный ионный и двумерный электронный проводник в объёмном материале и построение соответствующей модели, поможет раскрыть характер переноса заряда в подобных системах. Вовторых, подобные смешанные проводники могут быть перспективны в т.н. кислородных насосах, гальванических элементах, способных при подаче через них электрического тока переносить ионы кислорода через керамическую мембрану, и, таким образом, создавать необходимое парциальное давление последнего в атмосфере, контактирующей с мембраной. В-третьих, интересно влияние на микроструктуру керамической матрицы. Графен, являясь двумерную структуру, может выступать в качестве агента, полностью покрывающего частицы керамики, формируя защитный слой по типу ядро-оболочка, что может лимитировать рост зёрен в процессе спекания и оказывать существенное влияние на конечные характеристики получаемого материала.

Цели и задачи. Определение роли двумерного электронного проводника – графена – в изменениях микроструктуры и физико-химических свойств трёхмерного ионного проводника – YSZ при создании композитных керамик, а также изучение влияния условий спекания порошков-прекурсоров на проводимость полученных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) сравнение различных графеновых производных, их методов получения и свойств. Выбор оптимального производного для создания композитов с YSZ;

2) разработка метода расчёта оптимальной добавки графена на основе распределения углеродной фазы в композитной шихте, необходимой для получения вакуумноплотной композитной нанокерамики на основе диоксида циркония;

3) синтез порошка-прекурсора керамики золь-гель методом в варианте обратного соосаждения с последующей криохимической сушкой. Введение

графенового производного на разных этапах получения порошкапрекурсора;

 спекание порошков-прекурсоров различными методами: на воздухе, в вакууме, в закрытом объёме без доступа кислорода (гарнисажный метод синтеза), методом искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS);

5) характеризация фазового состава полученных образцов, определение состояния углеродной фазы и керамической матрицы;

6) определение электрохимических характеристик керамики исследуемых составов методом импедансной спектроскопии. Подбор условий проведения эксперимента. Поиск взаимосвязи между структурой керамики и электрохимическими характеристиками.

<u>Научная новизна.</u> Впервые предложена многостадийная методика получения композитов YSZ-rGO: выбран тип добавки графена и определён оптимальный этап её введения, а также рассчитаны составы для получения нужных свойств в конечном материале.

С помощью методов рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии показано, что главным фактором, влияющим на состояние углерода в системе и проводимость, является выбранный метод спекания. С помощью метода СЭМ показано, что при спекании на воздухе небольшие добавки графена способны значительно улучшать микроструктуру.

Определено, что с помощью метода искрового плазменного спекания возможно получить образцы со смешанной электрон-кислородной проводимостью (образец состава YSZ+2 мас. % rGO – S2).

Впервые показано, что даже при небольших температурах имеет место термоэволюция фазового состава и микроструктуры, приводящая к изменению свойств.

Теоретическая и практическая значимость работы. Керамика состава YSZ-0.25 мас. % rGO, спечённая на воздухе, может быть использована в качестве твёрдых электролитов ТОТЭ и кислородных сенсорах, работающих при температурах 200-1800 °C. Керамика состава YSZ-2 мас. % rGO перспективна в качестве анодов и катодов нового поколения для ТОТЭ. <u>Методология и методы исследования.</u> Использованные методы включают в себя методы рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, синхронного термического анализа, лазерной дифракции для определения размера частиц, адсорбции десорбции N₂ с расчётом по методу БЭТ для определения удельной площади поверхности и метода электрохимического импеданса для определения проводимости при различных температурах.

Положения, выносимые на защиту.

- 1. метод расчёта оптимального количества восстановленного оксида графена (rGO) для получения композитов типа «ядро-оболочка»
- 2. условия спекания (атмосфера, режим и т.д.) порошка-прекурсора, а не тот этап, на котором вводится добавка rGO, являются ключевыми факторами, влияющими на состояние углерода, микроструктуру керамики и её свойства
- 3. Восстановленный оксид графена располагается в межзёренных границах керамики и не достигает состояния фазового равновесия в течение синтеза и имеет тенденцию к агломерации и сегрегации
- 4. даже при выгорании на воздухе rGO способен оказывать влияние на электрические характеристики системы, меняя соотношение между зёренной и межзёренной компонентами проводимости
- 5. для образцов керамики, спечённых методом SPS, показано, что при достижении 2 мас. % rGO возникает смешанная электрон— кислородная проводимость

<u>Степень достоверности и апробация результатов</u>. Высокая степень достоверности полученных результатов определяется используемым комплексом современного исследовательского и аналитического оборудования и методик обработки результатов.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 8 международных конференциях: 12th Conference for Young Scientists in Ceramics, 18-21 октября 2017 года, г. Нови-Сад, Сербия; EUROMAT 2017, 17 – 22 сентября, 2017, г. Салоники, Греция; Кластер конференций, Международный симпозиум «Умные материалы», 1-6 июля 2018 года, г. Суздаль (2 доклада); XVI CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, 16-20 июня 2019 года, г. Турин, Италия; XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 19-23 июня 2019 года, Санкт-Петербург, Россия; THE INTERNATIONAL CONFERENCE "ADVANCED MATERIALS WEEK", 17-21 сентября 2019 года, Санкт-Петербург, Россия; 13th Conference for Young Scientists in

Сегатіся, 15-19 октября 2019 года, г. Нови-Сад, Сербия; Electroceramics XVII, 24-28 августа 2020 года, г. Дармштадт, Германия (онлайн участие) Результаты представлены в 11 публикациях, среди которых 3 статьи, рецензируемые в базах данных Web of Science и Scopus и 8 тезисов докладов конференций.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, степень её разработанности, научная новизна, формулируются цели и задачи работы и положения, выносимые на защиту, даётся информация о выбранных методах исследования.

Первая глава содержит обзор литературы и состоит из 5 разделов. В первом и втором разделе дана краткая характеристика диоксида циркония и твёрдых растворов на его основе, рассмотрены структуры и способы их формирования. Особое внимание уделено механизму возникновения ионной проводимости за счет кислородных вакансий и факторам, влияющим на эту характеристику. В третьем разделе рассмотрены методы получения керамики. Четвёртый раздел посвящён структуре, свойствам и методам синтеза графена и его производных. В пятом разделе подробно рассмотрены способы получения композитов диоксид циркония-графен, а также влияние последнего на электрические И механические характеристики полученных материалов.

Во второй главе приведено описание выбранных методик: золь-гель синтеза порошка-прекурсора керамики в варианте обратного соосаждения, метода окисления-восстановления для получения восстановленного оксида графена и процедуры перемешивания компонентов, а также прессования и спекания для получения готовой керамики, в том числе условия спекания на воздухе, в вакууме, в гарнисаже (закрытом объёме без доступа кислорода) и искрового плазменного спекания.

В качестве объекта исследования была выбрана система $92ZrO_2-8Y_2O_3$ (мол. %) + х мас. % rGO (х = 0, 0.25, 0.5(0.6), 1, 2). При исследовании введения графена на стадии осаждения геля из-за гидрофобности rGO был заменён на GO.

В этой же главе даны краткие характеристики экспериментальных методов, использованных в работе, включающих в себя методы рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии, сканирующей

электронной микроскопии, синхронного термического анализа, лазерной дифракции для определения размера частиц, адсорбции-десорбции N₂ с расчётом по методу БЭТ для определения удельной площади поверхности и метода электрохимического импеданса для определения проводимости при различных температурах.

Таблица 1. Расчёт значений добавки rGO в композиты с учётом разных параметров. *S_{rGO MW}* – удельная площадь поверхности восстановленного оксида графена, полученного микроволновым расслаиванием, *S_{rGO therm}* - удельная площадь поверхности восстановленного оксида графена, полученного термическим

N⁰	Метод расчёта	Используем ое значение площади поверхности YSZ	Взятый для расчёта параметр графена	Значение параметр а	Рассчитанна я добавка rGO, масс. %
1	По Эксперименталь но измеренным плошалям		Теоретическа я <i>S</i> _{графена}	2360 м ² /г	5,1
2			S _{rGO MW}	463 м²/г	29.1
3		135 м ² /г	$S_{rGO\ therm}$	600-700 ^2/г	19.3-22.5
4	поверхности YSZ (по методу BET)		Теоретическа я поверхностн ая плотность графена	0.77 мг/м ²	10.4
5			Теоретическа я <i>S</i> _{графена}	2360 м ² /г	~0.15
6	По модели, основанной на распределении частиц YSZ по размерам	анной на 4-5 м /г анной на 4-5 м /г ц YSZ по мерам	S _{rGO MW}	463 м²/г	~0.87
7			$S_{rGO\ therm}$	600-700 ^2/г	0.6-0.8
8			Теоретическа я поверхностн ая плотность графена	0.77 мг/м ²	~0,3

расслаиванием

В третьей главе на основании полученных экспериментальных данных проводится исследование влияния графена, введённого на разных этапах золь-гель синтеза на свойства порошка-прекурсора керамики и выработка оптимальной методики получения керамических композитов «YSZ-графен». По совокупности характеристик и сложности получения в качестве графеновой добавки был выбран восстановленный оксид графена (rGO).

В первом разделе на основании различных имеющихся в литературе поверхностных характеристик компонентов было рассчитано необходимое количество графена для равномерного покрытия всех частиц YSZ одним слоем (табл. 1). Были получены 2 сильно различающиеся серии результатов: 5-30 мас. % и 0.15-0.8 мас. %. Из-за особенностей расчёта по методу ВЕТ первая из серий является завышенной, поэтому конечные составы были ограничены 2 мас. % гGO.

Таблица 2. Пронумерованные исследуемые составы с указанием количества введённого GO и условий введения.

N⁰	Добавка GO, мас. %	Способ добавки	N⁰	Добавка GO, мас. %	Способ сушки
1	0	-	6	0.25	Лиофильная
2	1	В итоговый	7	0.5	сушка
		гель.			
3	0,5	В итоговый	8	0.25	Сушка в
		гель.			жидком
4	0,5	В раствор	9	0.5	азоте
		солей.			
5	0,5	В осадитель.			

Во втором разделе рассматривается влияние введения GO на температуры фазовых переходов, микроструктуру, размеры частиц, а также состояние углеродной добавки. Соответствующие составы представлены в таблице 2.

Согласно данным рамановской спектроскопии, для образцов 4-5 спектры соответствуют чистому GO, в то время как для образцов 2-3 практически не удалось обнаружить его присутствие после синтеза, их спектры практически



Рисунок 1 Кривые ДСК для образцов YSZ-0,5 мас. % GO (добавка в осадитель), высушенных лиофильно и «под нагрузкой» и чистого YSZ, высушенного лиофильно

не отличались от спектра чистого YSZ (образец 1). при добавке в готовый гель GO не встраивается в сетку YSZ, поэтому компоненты н е связываются прочно, не перемешиваются полностью и в результате центрифугирования разделяются.

Для исследования влияния GO на температуры фазовых переходов для всех образцов был проведён синхронный термический анализ. Добавка GO приводит к суммарному уменьшению воды в исходном образце после сушки с ~30 до ~20% и смещению максимумов пиков дегидратации в область более высоких температур, в том числе и для образцов 2-3, для которых после синтеза углерод обнаружен не был. При этом значительного влияния ни на температуры, ни на энтальпии кристаллизации YSZ не обнаружено, в пределах погрешности для всех образцов она составила ~455°С. Таким образом, поведение добавки GO сильно зависит от кислотности среды основном оказывает геля И в влияние на

адсорбированную воду, при этом практически не влияет на структурно связанную воду и процесс кристаллизации образца. Во многих работах показано, что сушка гелей может оказывать не меньшее влияние, чем процесс получения, поэтому в третьем разделе исследовано влияние этого процесса на свойства и структуру композитов YSZ-графен. На первом этапе сравнивались термические (сушка под нагрузкой) и криохимические (лиофильная сушка) способы дегидратации гелей (рис. 1). Отчётливо видно, что при лиофильной сушке происходит более полное удаление несвязанной адсорбированной воды. С другой стороны, экзотермический пик, отвечающий кристаллизации намного менее выражен и смещён в более высокотемпературную область, то есть GO в некоторой степени способен препятствовать кристаллизации. Также зафиксировано изменение морфологии получаемых частиц (образцы 6-9) для обоих методов сушки: по сравнению с традиционной губчатой трёхмерной каркасной структурой были получены отдельные агломераты частиц, причём для образцов, подвергнутых лиофильной обработке, более характерна игольчатая структура частиц, в то время как для образцов, высушенных в жидком азоте, более характерной является губчатая структура. Предполагается, что графеновая добавка проявляет криопротекторные свойства и встраивается между слоями порошка-прекурсора, вызывая наблюдаемые изменения. Тем не менее, существенного влияния на такие характеристики, как суммарная площадь поверхности, состояние углеродной добавки, распределения размеров частиц, кристалличность и другие обнаружено не было. Таким образом, добавка на стадии осаждения гелей и их сушки по сравнению с методами спекания (что будет показано далее) не оказывает существенного влияния и может не рассматриваться при получении композитов YSZ-rGO.

<u>В четвёртой главе</u> проведено исследование фазового состава и стабильности графеновой добавки при различных режимах спекания композитных порошков-прекурсоров. В первом разделе приведены результаты анализа рамановских спектров и микроструктуры образцов, полученных методом совместного помола компонентов в планетарной мельнице, который был выбран в качестве стандартного и использовался в дальнейшем в работе для получения порошков-прекурсоров. Для всех составов на спектрах был зафиксирован чёткий сигнал, соответствующий

rGO; по отсутствию одного из характерных индивидуального для rGO пиков был также сделан вывол 0 подтверждении формировании частиц типа «ядро-оболочка». Микроструктура всех образцов была представлена типичными агломератами С широким распределением по размерам, характерными для YSZ. Лля подтверждения формирования кубического твёрдого раствора был проведён

рентгенофазовый анализ образцов (рис. 2). Все пики соответствуют кубическому YSZ.

Таким образом,



Рисунок 2 Рентгенограммы композитного порошка-прекурсора YSZ-2.5 мас. % гGO; образца керамики, спечённого на воздухе с 2.5 мас. % гGO (A2.5); образца с 0.25 мас. % гGO, спечённого в вакууме (V1); образца с 2 мас. % гGO, спечённого методом SPS; образца с 2 мас. %

показано, что выбранный метод помола готовых компонентов в планетарной мельнице позволяет получать гомогенные и хорошо сформированные композиты YSZ-rGO, которые подходят для спекания и получения композитной керамики.

Далее рассматривается фазовый состав композитной керамики. Независимо от метода спекания и количества введённой добавки rGO все образцы оказались соответствующими кубическому твёрдому раствору YSZ; сигнал



Рисунок 3 Рамановские спектры (а) серий керамик А и V и (г) серии керамики S; (б) визуальное изображение тёмных краплений для образца A2.5 и (г) образца S1

от углеродной фазы при этом отсутствует. Конвекционные методы спекания (образцы серий A, V и G) позволяют получить образцы с высокой степенью кристалличности >92%, что является доказательством правильности выбранных режимов спекания. Для искрового плазменного спекания (S серия) характерна более низкая кристалличность, из чего можно сделать вывод об отсутствии достижения фазового равновесия при выбранном времени и температуре спекания, и явном влиянии rGO на данный процесс. Факт отсутствия равновесия для серии S подтвердился при апроксимации по методу Ритвельда дифрактограмм, снятых в высоком разрешении с использованием монохроматора: были обнаружены 2 кубических твёрдых раствора, отличающихся постоянной решётки.

В третьем разделе приведено рассмотрение рамановских спектров полученных керамик и сделаны выводы о состоянии углерода при различных методах спекания. Из-за наличия люминесценции для получения воспроизводимых спектров на первом этапе производился подбор условий съёмки. Оптимальными оказались длина волны лазера 532 нм при мощности

излучения 10 мВт и 30 секундах накопления, однако для некоторых серий полностью элиминировать процесс люминесценции не удалось.

Полученные спектры для A, V и S серий представлены на рис. 3. Наличие углерода подтверждено при спекании в вакууме и SPS синтезе, при спекании на воздухе сигнал отсутствует, что в сочетании с невысокой плотностью говорит о полном выгорании rGO. Для каждого из типов спекания наблюдаются особенности полученных спектров: соотношения интенсивностей полос, наличие/отсутствие полос колебаний YSZ и 2D полосы Все полученные данные свидетельствуют о склонности углерода к агломерации в процессе спекания; он выталкивается растущими зёрнами в межзёренное пространство. Предположение подтверждается наличием тёмных полостей и вкраплений на поверхности образцов (рис. 3, б, г).

графена. Вместе с этим растущие зёрна сдавливают покрывающую фазу rGO, вызывая её механический разрыв на более мелкие фрагменты, что отражается на спектрах. На спектрах образцов, спечённых в гарнисаже, были обнаружены лишь следовые количества rGO, в том числе и для чистого образца YSZ без углерода, что свидетельствует о влиянии материала гарнисажа (карбида кремния), его возможном разложении в процессе отжига и внедрении в структуру.

В четвёртом разделе проведён анализ микроструктуры полученных керамик. Для всех серий обнаружено значительное влияние rGO, причём эффект несколько различается для всех типов спекания, но имеет общие тенденции. На примере A серии (рис. 4) показано, что при небольших добавках в 0.25 мас. % rGO происходит улучшение структуры: зёрна становятся более однородными с углами между ними, близкими к 90°, их функция распределения по размерам сужается, а межзёренные границы становятся более чёткими и ровными. При увеличении содержания rGO начинают появляться трещины и пустоты, а количество пор увеличивается,

они становятся более вытянутыми И концентрируются в основном в межзёренном пространстве. При дальнейшем увеличении содержания rGO структура становится рыхлой с появлением макропор И больших зёрен с размерами до 20 μм. Для получения дополнительной информации для образцов S серии



Рисунок 4 Микрофоотографии образцов (а) и (б) A0; (в) и (г) A0.25; (д) A0.6 и (е) образца A2.5

были сняты карты распределения обратно рассеянных электронов (EBSD) (рис. 5, а-г), которые подтвердили высказанную гипотезу о сегрегации и агломерации углерода в процессе синтеза. Также для S серии очаги концентрации rGO были обнаружены напрямую для образца с 2 мас. % с помощью элементных карт энерго-дисперсионного анализа (рис. 5, з). К особенностям микроструктуры можно отнести монолитность без чётко выделенных границ зёрен для образцов, спечённых в вакууме и дополнительное разрыхление структуры при спекании в гарнисаже.

В итоге все описанные методы спекания разделяются на две группы по отношению к стабильности углеродной добавки: равновесные и неравновесные.



Рисунок 5 Карты распределения зёрен по размерам (а), (б), (в), (г) согласно данным EBSD; EDX карты распределения углерода (е), (ж), (з), (и) в образцах S0.25T, S0.25C, S1 и S2 соответственно

К равновесным методам можно отнести спекание на воздухе и в гарнисаже, при которых матрица YSZ формируется полностью с получением образцов с высокой кристалличностью, но полной потерей углеродной добавки. К неравновесным методам относятся SPS синтез и спекание в вакууме, при которых удаётся сохранить фазу rGO, однако формирование кристаллического кубического твёрдого раствора и конечной структуры керамики YSZ ещё не завершено.

B подробно пятой главе рассмотрены электрические характеристики и проводимость полученных образцов. По данным фазового состава углерод удалось обнаружить только в сериях, спечённых в вакууме и SPS. Таким образом, только для этих серий можно было ожидать кислородной отклонения классической картины вакансионной OT проводимости и появления смешанной электронной-ионной проводимости. Однако даже для А серии наблюдаются практически эквивалентные значения зёренной и межзёренной компонент сопротивлений на годографах электрохимического импеданса. Обычно сопротивление межзёренной компоненты значительно больше. Данный феномен имеет место в широком интервале температур и проявляется в совпадении прямых Аррениуса (рис. б, б).

При достижении 2.5 мас. % rGO происходит обратное разделение вкладов, что согласуется с образованием макропор и уменьшением площади соприкосновения зёрен (рис. 9, а). Во втором разделе рассмотрена проводимость керамики, спечённой в вакууме. Несмотря на подтверждённое наличие rGO в образцах, для V серии картина в целом оказывается очень похожа на таковую при спекании на воздухе; удаётся обнаружить только ионную проводимость без следов электронной с похожим типом зависимости от температуры.



Рисунок 6 Аррениусовские зависимости компонентов электрической проводимости от температуры для (а) керамики 15CaO-85ZrO2 (мол. %) и образца A2.5; (б) образцов керамики A0.25 и A0.6 соответственно

При спекании в вакууме получаются образцы, обладающие несколько худшей проводимостью и наличием её термоэволюции по сравнению со спеканием на воздухе, что вызвано особенностями микроструктуры и отсутствием достижения фазового равновесия. Однако при увеличении времени выдержки возможны агломерация rGO, диспропорционирование ZrO_2 , что способно негативно влиять на ионную проводимость. Исходя из значений E_a можно сделать вывод, что спекание в вакууме не является оптимальным способом получения композитной керамики YSZ-rGO.

В третьем разделе рассмотрена проводимость керамики G серии. Несмотря на разрыхляющие влияние материала гарнисажа на микроструктуру, при общем рассмотрении значительных отклонений от годографов, характерных для YSZ не обнаружено; наблюдается более

высокий уровень и низкая энергия активации проводимости зёрен. Относительно небольшой разброс значений проводимости говорит о небольшом, хотя и вполне фксируемом влиянии и rGO и материала гарнисажа на процессы переноса заряда.

В четвёртом разделе рассмотрена проводимость образцов, полученных



Рисунок 7 Годографы электрохимического импеданса образца S2 в атмосфере азота в течение (а) первого, (б) второго и (г) третьего циклов нагрева-охлаждения; (б) зависимости компонент проводимости образца S2 от обратной температуры

методом искрового плазменного спекания. Для образцов S0, S0.25, S1 в целом картина соответствует типичной кислородпроводящей керамике YSZ. Влияние rGO проявляется в значительном увеличении сопротивления межзёренной компоненты проводимости при сохранении одинакового уровня зёренной проводимости. Для межзёренных границ меняется также и наклон прямых, а значит и соответствующая энергия активации. При введении добавки вплоть до 1 мас. %, rGO располагается в межзёренных границах, образуя фрагменты трёхмерной углеродной сетки, слабо соединённые между собой и не дающие электронную проводимость всего образца, но при этом выступающие в качестве диэлектрического слоя для ионной проводимости. Также имеет место термоэволюция проводимости, вызванная агломерацией углерода и продолжающимся формированием структуры керамики во время получения годографов при повышенных температурах.



Рисунок 8 Зависимость проводимости образца S2 от температуры во время (а) первого и (б) второго цикла нагрева-охлаждения в атмосфере Ar

Для образца S2 полученная картина отличается кардинально от образцов S0-S1 (рис. 7, а). Общее сопротивление керамики падает как минимум на 4 порядка при 471 К по сравнению с образцами S0-S1 и продолжает падать с ростом температуры, причём на годографах полученные полуокружности невозможно отнести к зёренному или межзёренному вкладам. Рассчитанное значение Еа в ~0.21 eV оказывается несколько большим, чем ~0.1 eV для электронпроводящих композитов YSZrGO, полученных в и соответствует появлению смешанной электрон-ионной проводимости. Во время второго и третьего цикла нагрева охлаждения (рис. 7, б-г) происходит значительное увеличение сопротивления, а полученные прямые Аррениуса разделяются на 2 ветви, что свидетельствует о термоэволюции с преобладанием ионной проводимости с небольшой долей электронной, которая постепенно исчезает при продолжительном отжиге. В атмосфере N₂, в которой проводились измерения, остаточное парциальное давление кислорода на уровне 10-3 может быть достаточным для выгорания углерода, поэтому были сняты годографы также в атмосфере Ar с остаточным давлением 10⁻⁵ атм. Полученные прямые Аррениуса также

разделились на две составляющих: низкотемпературная с 0.03 eV, что в большей rGO степени соответствует поведению чистого И высокотемпературная с E_a = 0.67 eV, которая соответствует смешанной электрон-ионной проводимости. Однако даже в инертной атмосфере наблюдается термоэволюция и постепенный переход к чисто ионной проводимости (рис. 8, б). Сделано предположение, что ключевым фактором термоэволюции проводимости является описанное выше изменение микроструктуры керамики: продолжающийся рост зёрен, агломерация углерода, его испарение с поверхности и т.д. Предложена «островковая» которой трёхмерная сетка rGO, дающая электронную модель. В проводимость при последовательном отжиге, из-за сдавливания растущими зёрнами, постепенно теряет участки прямых контактов: сначала с образованием полупроводниковых фрагментов rGO |YSZ| rGO, а затем и полностью

изолированных «островков» rGO с потерей электронной проводимости.

шестой B главе рассматриваются механические характеристики полученных композитов, а именно микротвёрдость И предел прочности на разрыв, проведённый с помощью т.н. бразильского теста. Так как механические



Рисунок 9 Сравнительная диаграмма полученных значений микротвёрдости образцов керамик всех серий

характеристики в значительной степени зависят от структуры, значения микротвёрдости от состава будут иметь параболический вид с максимумом. Данное предположение, хоть и с некоторыми отклонениями, хорошо подтверждается полученными экспериментальными данными (рис. 9). Для

предела прочности на разрыв получены несколько противоречивые результаты, так как для получения достоверных результатов и набора статистики требуется большое количество параллельных испытаний для каждого состава, а значит и большое количество образцов. К сожалению, ни метод искрового плазменного спекания, ни метод спекания в сверхглубоком вакууме не позволяют выполнять это требование, т. к. из-за ряда ограничений для обоих методов может спекаться только один образец в один момент времени. Вторым ограничением при проведении бразильского теста являются строгие требования к геометрии образцов для формирования центральной трещины и получения достоверных результатов. Таким образом, для испытаний удалось получить данные только для серий образцов, спечённых на воздухе и в гарнисаже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из результатов проделанной работы, можно сделать ряд выводов:

1. Была предложена методика получения композитов на основе стабилизированного диоксида циркония с добавками графена типа «ядрооболочка» на основе золь-гель синтеза с криохимической сушкой полученных гелей и методов окисления/восстановления с последующим совместным помолом компонентов в планетарной мельнице.

2. При введении графена на различных этапах золь-гель синтеза его влияние на свойства порошка-прекурсора оказывается минимальным и не играет особой роли по сравнению с выбранным режимом спекания.

3. Выбранный режим спекания порошка-прекурсора в значительной степени определяет состояние углерода в полученной композитной керамике: от полного выгорания при отжиге на воздухе до полного сохранения при искровом плазменном спекании, причём в процессе спекания, независимо от выбранного метода, rGO сегрегируется в межзёренном пространстве, оказывая значительное влияние на микроструктуру и ограничивая рост зёрен.

4. Даже при полном выгорании rGO оказывает влияние на электрические характеристики образцов, меняя соотношение между зёренной и межзёренной компонентами проводимости.

5. Метод искрового плазменного спекания позволяет получать образцы с плотностью, близкой к теоретической, и смешанной электрон-ионной

проводимостью при достижении порога перколяции и поэтому является наиболее подходящим для промышленного получения композитов типа YSZ-графен среди всех представленных.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, рецензируемые в WoS, Scopus, ВАК:

- Glukharev A.G. Synthesis and properties of zirconia-graphene composite ceramics: A brief review / Glukharev A.G., Konakov // V.G. Rev. Adv. Mater. Sci. -2018. -Vol. 56, № 1. -P. 124–138.
- Kurapova, O.Y. Structure and electrical properties of YSZ-rGO composites and YSZ ceramics, obtained from composite powder / Kurapova, O.Y., Glukharev, A.G., Glumov, O.V., Kurapov, M.Y., Boltynjuk, E.V., Konakov, V.G. // Electrochim. Acta Elsevier Ltd -2019. -Vol. 320. -P. 134573
- Glukharev A., YSZ-rGO Composite ceramics by spark plasma sintering: the relation between thermal evolution of conductivity, microstructure and phase stability / A. Glukharev, O. Glumov, M. Temnikova, A. Saffarshamshirgar, O. Kurapova, I. Hussainova, V. Konakov // Electrochim. Acta Elsevier Ltd, -2020, -Vol. 367. -P. 137533

Тезисы докладов конференций:

- Glukharev A. Influence of the reduced graphene oxide (rGO) on the microstructure and properties of the ceramics ZrO₂-Y₂O₃ / A. Glukharev, O. Kurapova, V. Konakov, V. Lebedeva, E. Boltynyuk // 12th CONFERENCE for YOUNG SCIENTISTS in CERAMICS, October 18-21, 2017 Novi Sad, Serbia, book of abstracts, -p. 63
- A. Glukharev, O. Kurapova, V. Konakov, V. Lebedeva, E. Boltynyuk Influence of the reduced graphene oxide (rGO) on the microstructure and properties of the ceramics ZrO₂-Y₂O₃// EUROMAT 2017, September 17-22, 2017, Thessaloniki, Greece, book of abstracts, -P. 26
- Glukharev A.G., Kurapova O.Y., Glumov O.V. and Konakov V.G. Impedance spectroscopy and microstructure study of ZrO₂-Y₂O₃ ceramics obtained from nanocomposite precursor ZrO₂-Y₂O₃-rGO // Кластер конференций, Международный симпозиум «Умные материалы», г. Суздаль, 1-6 июля 2018 года, сборник тезисов докладов, -С. 443

- 7. Глухарев А.Г. Изучение влияния GO (оксида графена), внедрённого на разных этапах золь-гель синтеза на фазовый состав и микроструктуру прекурсора керамики ZrO₂-Y₂O₃ / Глухарев А.Г., Темникова М.С. // Кластер конференций, Международный симпозиум «Умные материалы», г. Суздаль, 1-6 июля 2018 года, сборник тезисов докладов, -С. 459
- Glukharev A. Effect of the rGO addition on conductivity and microstructure of ceramics ZrO₂-Y₂O₃ sintered using different techniques / A.Glukharev, O. Kurapova, E. Boltynyuk, O. Glumov and V. Konakov // XVI CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, June 16-20, 2019, Torino, Italy, book of abstracts, -P. 488
- Glukharev A.G. Effect of the rGO (Reduced Graphene Oxide) Addition on Conductivity and Microstructure of Ceramics ZrO₂-Y₂O₃ Sintered Using Different Techniques / Glukharev A.G., Temnikova M.S., Glumov O.V. and Konakov V.G // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, june 19-23, 2019, Saint-Petersburg, Russia, book of abstracts, -P. 267
- I.Yu. Archakov Oxide ceramics graphene and metal graphene composites: structure and physical – chemical properties // I.Yu. Archakov, A.G. Glukharev, V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova // THE INTERNATIONAL CONFERENCE "ADVANCED MATERIALS WEEK", September 17-21, ITMO University, Saint-Petersburg, Russia, book of abstracts, -P. 54
- 11. Kurapova O.Y. Relation between microstructure and conductivity in YSZ-rGO (reduced graphene oxide) composite ceramics sintered via spark plasma technique from precursor obtained by cryochemical route / Olga Yu. Kurapova, Irina Hussainova, Vladimir G. Konakov, Artem G. Glukharev // Electroceramics XVII, August 24-28, Darmstadt, Germany (online)