

Д. т. н. С. Е. Порозова (✉), д. т. н. Л. Д. Сиротенко, В. О. Шоков, А. А. Гуров  
 ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

УДК 546.824-31:546.562-31

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИДА МЕДИ С ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ ОКСИДОМ ИТТРИЯ

Изучено влияние добавки оксида меди в количестве 0,9 мас. % на спекаемость, микроструктуру и фазовый состав материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Порошок получен обратным осаждением аммиаком из водных растворов. Показано, что в присутствии оксида меди происходит образование моноклинного диоксида циркония, появление жидкой фазы в интервале 1120–1200 °С, изменение окраски и пористости материала.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид иттрия, оксид меди, жидкая фаза, моноклинная модификация.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди функциональных материалов из диоксида циркония представляют интерес материалы с добавкой оксида меди. В литературе имеются данные о способности CuO снижать температуру спекания и повышать плотность за счет образования жидкой фазы [1, 2], об использовании диоксида циркония с добавками оксида меди в качестве анодного материала для твердых оксидных топливных элементов [3, 4], о каталитических свойствах композиционных оксидов [5–8]. При этом, например, стабильность катализаторов и влияние оксида меди на фазовый состав, процессы термообработки, физико-химические и технологические характеристики диоксида циркония изучены недостаточно.

В работе [6] показано, что оксидные соединения меди формируются по-разному на различных фазах диоксида циркония. В случае ZrO<sub>2</sub> моноклинной модификации происходит эпитаксиальный рост объемных частиц CuO. На носителе тетрагональной структуры образованию CuO предшествует формирование цепочечных оксидных образований. Очевидно, что каталитическая активность таких покрытий также будет различна. В работе [9] рассмотрена зависимость каталитических свойств от состава носителя. Исследования влияния CuO на фазовый состав стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония весьма ограничены [1, 10].

Цель настоящей работы — изучение влияния добавки оксида меди на спекаемость, микроструктуру и фазовый состав материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок диоксида циркония, стабилизированный тремя мольными процентами оксида иттрия, с добавками оксида меди в количестве 0,9 мас. % синтезировали по авторской методике из водно-этанольных растворов соответствующих солей с полимерными добавками [11]. Для синтеза использовали реактивы квалификации ч. д. а. и х. ч.: ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2NH<sub>4</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O, а также 25 %-ный водный раствор аммиака, природный полимер агар-агар, 96 %-ный этиловый спирт C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и дистиллированную воду. Полученный коагулят прокаливали при 550–600 °С.

Для улучшения компактирования [12] порошок обрабатывали в течение 0,5 ч в планетарной мельнице «САНД» в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при частоте вращения 160 об/мин. Активацию проводили в водной среде при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1 с добавкой 0,5 мас. % агар-агара в виде предварительно приготовленного водного раствора. Образцы формовали методом холодного одноосного прессования в закрытой пресс-форме под давлением 200 МПа.

Исследования закономерностей спекания проводили с помощью термомеханического анализатора (дилатометра) «SENTSYS Evolution 24» (Setaram, Франция) в атмосфере аргона в интервале 800–1400 °С.

Фазовый состав исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Микроструктуру материалов изучали на микрошлифах методом оптической микроскопии на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света «Carl Zeiss Axiovert 40 MAT» (Германия) и методом атомно-силовой



С. Е. Порозова  
 E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru

микроскопии на микроскопе «FemtoScan» (Россия). Обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения FemtoScanOnline VV.

Плотность образцов исследовали согласно ГОСТ 18898, в котором предусмотрено применение расчетного и гидростатического методов.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

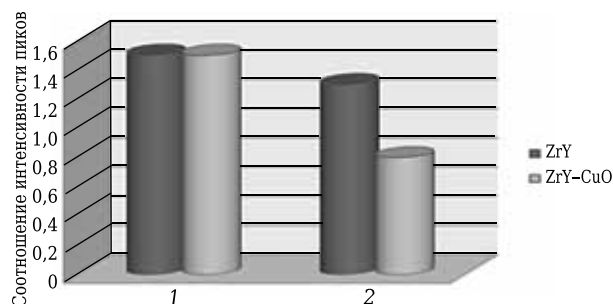
По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света синтезированный порошок без добавок оксида меди состава  $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  (ZrY) представлен тетрагональной модификацией  $ZrO_2$ . Пики других модификаций отсутствуют [13]. Соотношение интенсивностей пиков тетра-

гональной модификации  $I_{261}/I_{315}$ , характеризующее обычно упорядоченность кристаллической решетки, составляет 1,5. Для характеристики тетрагональной структуры используют также соотношение интенсивностей пиков  $I_{261}/I_{643}$ , которое для данного порошка составляет 1,3. Порошок с добавкой 0,9 мас. % оксида меди состава  $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  (ZrY-CuO) также представлен только тетрагональной модификацией  $ZrO_2$ . Влияние содержания оксида меди на соотношения интенсивностей пиков  $I_{261}/I_{315}$  и  $I_{261}/I_{637}$  показано на рис. 1. Фиксируется снижение интенсивности основного пика тетрагональной модификации ( $261 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с интенсивностью пика, являющегося суперпозицией пиков различных модификаций диоксида циркония ( $637 \text{ см}^{-1}$ ). Изменения относятся к колебаниям связей O-O [14].

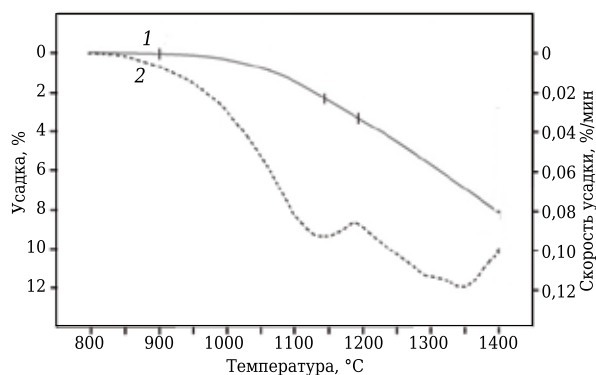
Методом термомеханического анализа [15] исследовано поведение материала во время спекания. На рис. 2 представлены кривые усадки и скорости усадки материала. Интерес представляет замедление скорости усадки при  $1120-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы спекали в электропечи с лантанхромитовыми нагревателями на воздухе по следующей схеме: нагрев до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $500 \text{ град/ч}$ ; до  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $100 \text{ град/ч}$ ; выдержка  $30 \text{ мин}$ ; нагрев до  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $100 \text{ град/ч}$ ; выдержка  $90 \text{ мин}$ . Кажущаяся плотность полученных образцов  $(4,8 \pm 0,1) \text{ г/см}^3$ , определенная гидростатическим взвешиванием плотность  $(5,2 \pm 0,1) \text{ г/см}^3$ . Подтверждены полученные ранее [16] данные о снижении плотности образцов из нанопорошка стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония при введении  $0,6 \text{ мас. \% CuO}$ .

На рис. 3 представлены фотографии микрошлифов образцов (диаметр  $10 \text{ мм}$ ) после спекания и после высокотемпературного травления в течение  $20 \text{ мин}$  при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кольца на микрошлифах нарисованы для более четкого выделения хорошо видимых визуальнo различий в окраске материала от темно-серой середины до светло-серого, почти белого, края. Следует отметить, что такая зональность свойственна не столько поверхности, сколько внутренним слоям образцов. Все исследования проводили на микрошлифах, т. е. внешняя поверхность торца образца была удалена в процессе получения шлифа. При высокотемпературном травлении на воздухе «кольца» стали более светлыми, но при этом количество зон увеличилось.

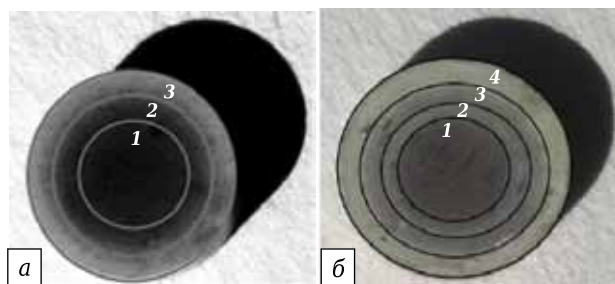
Фазовый состав образцов исследовали методом комбинационного рассеяния света. КР-спектры, снятые в различных зонах образцов, отличаются друг от друга монотонно снижающейся от края к середине интенсивностью пиков. На спектрах идентифицируются только пики моноклинной модификации [13, 14], даже наиболее интенсивные пики тетрагональной модификации практически отсутствуют (рис. 4). Материал без добавки оксида меди состоит только из диоксида



**Рис. 1.** Соотношение интенсивностей пиков: 1 —  $I_{261}/I_{315}$ ; 2 —  $I_{261}/I_{637}$



**Рис. 2.** Кривые усадки (1) и скорости усадки (2) ZrY-CuO



**Рис. 3.** Общий вид микрошлифов образцов ZrY-CuO: а — после спекания (1 — центральная часть, 2 — середина, 3 — край); б — после высокотемпературного травления (1 — центральная часть, 2 — первое «кольцо», 3 — второе «кольцо», 4 — край)

циркония тетрагональной модификации. Таким образом, при спекании происходит расстабилизация диоксида циркония, вероятнее всего связанная с появлением новой фазы, которая либо недостаточно хорошо окристаллизована, либо образует стеклофазу и поэтому не идентифицируется методом комбинационного рассеяния света. Методом оптической микроскопии на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света «Carl Zeiss Axiovert 40 MAT» (Германия) зафиксированы наличие значительного количества трещин на границе «колец» и высокая пористость центральной зоны.

Исследование микрошлифа после травления на атомно-силовом микроскопе позволило выявить интересную картину (рис. 5). Если микроструктура центральной части образца и его края практически одинакова, то в «кольцах» наблюдается микроструктура, похожая на застывшую жидкую фазу.

Таким образом, при введении оксида меди происходит переход тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную, что указывает на удаление стабилизирующей добавки оксида иттрия из твердого раствора. Окраска материала варьируется от светло-серой на краях образцов до темно-серой в центральной части. Методом атомно-силовой микроскопии на микрошлифах фиксируется появление в процессе термообработки или высокотемпературного травления жидкой фазы.

Анализ литературных данных о фазовой диаграмме системы  $Y_2O_3-CuO-Cu_2O$  [17, 18] позволяет

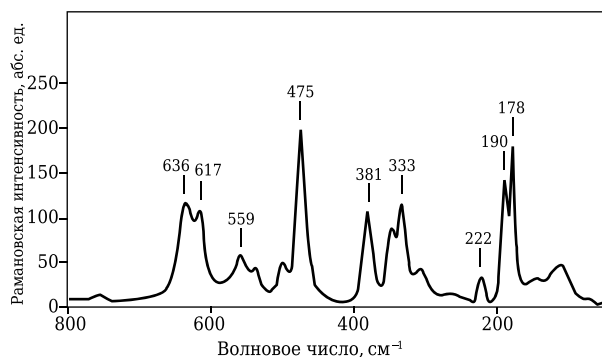


Рис. 4. КР-спектр спекченного при 1350 °C образца состава ZrY-CuO

установить состав образующейся жидкой фазы. В системе  $Y_2O_3-CuO-Cu_2O$  обнаружены [17] четыре твердые фазы:  $Y_2O_3$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ ,  $CuO$  и  $Cu_2O$ . Фаза  $Y_2Cu_2O_5$  сформирована перитектической реакцией с  $Y_2O_3$  при 1493 К. В работе [18] показано, что фаза  $Y_2Cu_2O_5$  образует расплав приблизительно при 1110 °C. Промежуточная фаза с составом  $YCu_2O_{2,5}$  существует между 990 и 1105 °C на воздухе. Выше 1110 °C  $YCu_2O_{2,5}$  состоит из  $Y_2O_3$  и жидкости.

Наличие жидкой фазы при спекании стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония с добавками оксида меди свидетельствует об изменении механизма спекания материала. В этом случае для повышения плотности спекченного диоксида циркония за счет образования жидкой фазы [1, 2] требуется оптимизация содержания добавки оксида меди, количество которой зависит от размера частиц исходного спекаемого порошка. Выполнение режима спекания или эксплуатация в атмосфере аргона, как рекомендуют некоторые авторы статьи [10], едва ли способны предотвратить реакции  $Y_2O_3$  и  $Cu_2O$ , поскольку в полученной многокомпонентной системе всегда возможны условия для перераспределения кислорода между различными соединениями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавки оксида меди в количестве 0,9 мас. % на спекаемость, микроструктуру и фазовый состав материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

При синтезе порошка золь-гель методом получен диоксид циркония тетрагональной модификации. Отмечено снижение интенсивности на КР-спектре при наличии добавки оксида меди наиболее интенсивного пика тетрагональной модификации диоксида циркония относительно пика в области волновых чисел 617–643  $cm^{-1}$ , яв-

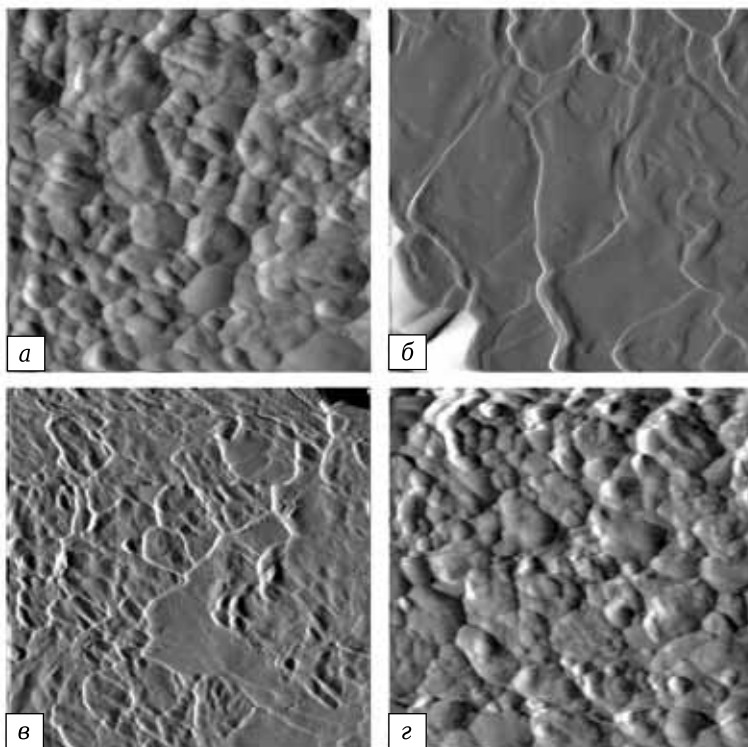


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности микрошлифа образца состава ZrY-CuO, спекченного при 1350 °C, после высокотемпературного травления при разрешении 3×3 мкм: а — центральная часть образца; б — первое «кольцо»; в — второе «кольцо»; г — край образца



ляющегося суперпозицией пиков тетрагональной и моноклинной модификаций и указывающего на изменение колебания связей O–O.

Методом термомеханического анализа в интервале температур 1120–1200 °С отмечено замедление скорости усадки прессованных образцов. В спеченных образцах идентифицированы образование моноклинной модификации диоксида циркония, высокая пористость и появление окраски

образцов. После высокотемпературного травления микрошлифов зафиксированы следы образования жидкой фазы. В системе  $Y_2O_3$ –CuO–Cu<sub>2</sub>O расплав могут образовывать фазы  $Y_2Cu_2O_5$  и  $YCu_2O_{2,5}$ , причем при температурах ниже температуры проведенного спекания. При температурах свыше 990 °С образование указанных фаз будет приводить к медленной деградации материала, если содержание оксида меди не оптимизировано.

**Библиографический список**

1. **Ran, S.** Sintering behavior of 0,8 mol. %–CuO–Doped 3Y-TZP ceramics / *S. Ran, L. Winnubst, W. Wiratha* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89, № 1. — P. 151–155.
2. **Shi, J. L.** Effect of small amounts of additives on the sintering of High-Purity Y-TZP / *J. L. Shi, T. S. Yen, H. Schubert* // *J. Mater. Sci.* — 1997. — Vol. 32. — P. 1341–1346.
3. **Dongare, M. K.** Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode materials for SOFC / *M. K. Dongare, A. M. Dongare, V. B. Tare* // *Solid State Ionics.* — 2002. — Vol. 152/153. — P. 455–462.
4. **Gorter, R. J.** Anode for direct oxidation of dry hydrocarbon in solid-oxide fuel cell / *R. J. Gorter, S. Park, J. M. Vohs* // *Adv. Mater.* — 2000. — Vol. 12. — P. 1465–1469.
5. **Zhou, R.** Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides / *Zhou R., Jiang X.* // *Appl. Catal. A: General.* — 1997. — Vol. 162. — P. 213–222.
6. **Кривенцов, В. В.** Формирование частиц CuO на оксидах церия и циркония / *В. В. Кривенцов, Э. М. Мороз, Д. А. Зюзин* [и др.] // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электронный журнал. — 2009. — № 9.  
URL: <http://ptosnm.ru/ru/issue/2009/9/42/publication/454> (дата обращения 2.01.2015).
7. **Ayastuy, J. L.** Selective CO oxidation in H<sub>2</sub> streams on CuO/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: correlation between activity and low temperature reducibility / *J. L. Ayastuy, A. Gurbani, M. P. González-Marcos* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2012. — Vol. 37, № 2. — P. 1993–2006.
8. **Лабакки, М.** Глубокое окисление пропилена и толуола на диоксиде циркония, промотированном медью и иттрием / *М. Лабакки, Ж. Ф. Ламонье, С. Сифферт* [и др.] // *Кинетика и катализ.* — 2004. — Т. 45, № 2/3. — С. 245–251.
9. **Labaki, M.** Total oxidation of propene and toluene on copper/yttrium doped zirconia / *M. Labaki, J.-F. Lamonnier, S. Siffert* [et al.] // *Kinetics and catalysis.* — 2004. — Vol. 45, № 2. — P. 227–233.
10. **Орлик, С. Н.** Влияние состава и структурно-размерных характеристик композитов на основе стабилизированного диоксида циркония и оксидов переходных металлов (Cu, Co, Ni) на их каталитические свойства в реакциях окисления метана / *С. Н. Орлик, Т. К. Шашкова* // *Кинетика и катализ.* — 2014. — Т. 55, № 5. — С. 628–641.
11. **Orlyk, S. N.** Effect of the composition and structural and size characteristics of composites based on stabilized zirconia and transition metal (Cu, Co, Ni) oxides on their catalytic properties in methane oxidation reactions / *S. N. Orlyk, T. K. Shashkova* // *Kinetics and catalysis.* — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 599–610.
12. **Бокков, А. А.** Механизм образования моноклинного ZrO<sub>2</sub> при контакте YSZ и CuO / *А. А. Бокков, А. В. Никонов* // *Неорганические материалы.* — 2015. — Т. 51, № 6. — С. 614–619.

13. **Bokov, A. A.** Formation mechanism of monoclinic ZrO<sub>2</sub> at the contact of YSZ with CuO / *A. A. Bokov, A. V. Nikonov* // *Inorganic materials.* — 2015. — Vol. 51, № 6. — P. 553–558.
14. **Анциферов, В. Н.** Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей / *В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева* // *Физика и химия стекла.* — 2012. — Т. 38, № 3. — С. 402–408.
15. **Antsiferov, V. N.** Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions / *V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva* // *Glass Physics and Chemistry.* — 2012. — Vol. 38, № 3. — P. 322–326.
16. **Ziganshin, I. R.** Titania powder activation and rutile ceramics structure formation / *I. R. Ziganshin, S. E. Porozova, A. E. Stolina* [et al.] // *Science of Sintering.* — 2009. — Vol. 41. — P. 27–33.
17. **Ghosh, A.** Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study / *A. Ghosh, A. K. Suri, M. Pandey* [et al.] // *Materials Letters.* — 2006. — Vol. 60. — P. 1170–1173.
18. **Kumari, L.** Syntesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures / *L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li* [et al.] // *Ceram. Intern.* — 2009. — Vol. 35. — P. 2401–2408.
19. **Порозова, С. Е.** Термомеханический анализ как инструмент оптимизации режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония / *С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2013. — № 8. — С. 15–19.
20. **Porozova, S. E.** Thermomechanical analysis as a tool for optimizing sintering regimes for ceramic materials based on zirconium dioxide / *S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva, A. A. Gurov* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 307–311.
21. **Порозова, С. Е.** Влияние добавки CuO на характеристики порошка ZrO<sub>2</sub>–3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / *С. Е. Порозова, И. В. Солнышков, В. О. Шоков* [и др.] // *Современные проблемы науки и образования.* — 2015. — № 1 ; URL: [www.science-education.ru/121-17672](http://www.science-education.ru/121-17672) (дата обращения: 08.03.2015).
22. **Wei, Zhang.** Phase diagram of Cu<sub>2</sub>O–CuO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in air / *Wei Zhang, Kozo Osamura* // *Metallurgical Transactions A.* August. — 1990. — Vol. 21, № 8. — P. 2245–2248. DOI: 10.1007/BF02647886.
23. **Gadalla, Ahmed M.** Compatible phases of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CuO–Cu<sub>2</sub>O system in air / *Ahmed M. Gadalla, Paisan Kongkachuichay* // *J. Mat. Res.* — 1991. — Vol. 6, № 3. — P. 450–454. DOI: 10.1557/JMR.1991.0450. ■

Получено 14.12.15  
© С. Е. Порозова, Л. Д. Сиротенко,  
В. О. Шоков, А. А. Гуров, 2016 г.