

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
FACULTATEA de ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
Școala Doctorală Știința și Ingineria Materialelor



TEZĂ DE DOCTORAT

**Influența amestecului natural de pământuri rare asupra structurii zirconiei
cu potențiale aplicații în electroliți solizi**

Conducător științific:

Prof. dr. habil. ing. Florin MICULESCU

Doctorand:

Ing. Andreea-Nicoleta LUPU (GHIȚĂ)

Președinte

Prof. univ. dr. habil. ing. Brândușa Ghiban
Politehnica București

Conducător de doctorat

Prof. univ. dr. habil. ing. Florin Miculescu
Politehnica București

Referenți științifici

Conf. univ. dr. ing. Bogdan Istrate
Univ Ghe. Asachi din Iași

CS I dr. ing. Roxana Mioara Piticescu
INCDMNR-IMNR

Prof. univ. dr. habil. ing. Ștefan Ioan Voicu
Politehnica București

București

2024

Cuprins

INTRODUCERE.....	4
CAPITOLUL III. OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII.....	6
3.1. Obiectivele tezei.....	6
3.2. Metodologia de cercetare.....	7
CAPITOLUL IV. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA OXIZILOR DE PĂMÂNTURI RARE DIN MONAZITĂ	9
4.1 Metodele utilizate pentru obținerea oxizilor de pământuri rare din sursa naturală	9
4.1.1 Metoda alcalină de obținere a oxizilor de pământuri rare	9
4.1.2 Extracția lichid-lichid	9
4.2 Metodologia de lucru	10
4.3 Caracterizarea materialelor obținute.....	11
4.3.1 Analiza chimică.....	11
4.3.2 Caracterizarea granulometrică.....	11
4.3.3 Analiza sedimentării materialelor precursore.....	11
CAPITOLUL V. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR SUB FORMĂ DE PULBERI, COMPRIMATE ȘI FILME SUBȚIRI PE BAZĂ DE ZIRCONIE DOPATĂ CU AMESTECUL NATURAL DE OXIZI DE PĂMÂNTURI RARE	13
5.1 Obținerea pulberilor pe bază de zirconie dopată cu oxizi de pământuri rare.....	13
5.1.1 Procedul hidrotermal	13
5.1.2 Tratarea termică	15
5.1.3 Obținerea și sinterizarea comprimatelor	15
5.2.1 Analiza pulberilor precursore.....	15
5.2.2 Comprimare	20
5.3 Obținerea filmelor subțiri prin metoda RF Sputtering	24
5.4 Caracterizarea filmului subțire	25
CONCLUZII, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE.....	27
Contribuții originale	29
Bibliografie selectivă.....	30

LISTĂ ABREVIERI

AFC – pilă de combustie alcalină

ALD – depunerea atomică pe straturi subțiri

CVD – depunerea chimică în fază de vapori

D2EHPA – Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid

DMFC – pilă de combustie cu metanol

GDC – electrolit pe bază de fluorit ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$)

HREE – pământuri rare grele

IOCG – depozitele de cupru-aur de tip oxid-fier

LREE – pământuri rare ușoare

LPG – depunere cu laser pulsant

LSCF – țintă de aliaj

LSGM – electrolit pe bază de perovskit ($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$)

MCFC – pilă de combustie cu carbonat topit

PAFC – pilă de combustie cu acid fosforic

PEMFC – pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni

PVD – depunerea fizică în fază de vapori

REE – pământuri rare

REM – metale de pământuri rare

REO – oxizi de pământuri rare

RF Sputtering – sistemul hibrid PVD (Depunere fizică în fază de vapori)

ScSZ – electrolit pe bază de ZrO_2 (Sc_2O_3)

SDC – electrolit pe bază de fluorit ($Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$)

SOFC – pilă de combustie cu oxid solid

TF-SOFC – SOFC-uri cu filme subțiri

TR – turtă de hidroxizi

YSZ – electrolit pe bază de ZrO_2 (Y_2O_3)

YDC – electrolit pe bază de fluorit ($Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$)

Cuvinte cheie: *monazită, pământuri rare, leșiere alcalină, extracție cu solvent, zirconia dopată cu amestec natural de pământuri rare, electrolit solid.*

INTRODUCERE

Teza “*Influența amestecului natural de pământuri rare asupra structurii zirconiei cu potențiale aplicații în electroliți solizi*” propune o abordare nouă a materiilor prime în domeniul de actualitate. Analizată secvențial, tema poate avea două puncte cheie: monazita și utilizarea zirconiei ca electrolit.

Teza de doctorat este împărțită astfel:

- ✓ **PARTEA I** este formată din capitolul I și capitolul II, cuprinzând stadiul actual al cunoașterii, respectiv o analiza a literaturii de specialitate în domeniul temei de cercetare;
- ✓ **PARTEA A II-A** este reprezentată de capitolul III, capitolul IV și capitolul V unde sunt prezentate contribuțiile proprii în domeniul abordat și rezultatele experimentale obținute. În partea experimentală s-au urmărit două direcții de cercetare și anume: studiile experimentale privind obținerea amestecului natural de oxizi de pământuri rare (REO) din monazită și studiile experimentale privind obținerea și caracterizarea materialelor sub formă de pulberi, comprimate și filme subțiri pe bază de zirconie dopată cu amestecul natural de oxizi de pământuri rare.

În **Capitolul I**, intitulat “**CERCETĂRI PRIVIND DEZVOLTAREA PILELOR DE COMBUSTIE CU OXID SOLID PE BAZĂ DE ZIRCONIE**”, este prezentată o analiză a stadiului actual al literaturii privind obținerea pilelor de combustie cu oxid solid (SOFC), cu accent pe modalitățile de obținere al electrolitului pe bază de ZrO_2 dopat cu REO, aceasta fiind componenta importantă din cadrul acestei teze de doctorat. În cadrul acestui capitol sunt indicate cele mai recente cercetări privind procesele de depunere și metodele de sinteză utilizate pentru obținerea materialelor optime pentru această aplicație, incluzând și rezultatele relevante din domeniu.

Capitolul II, “**ANALIZA IMPORTANȚEI PĂMÂNTURILOR RARE LA NIVEL EUROPEAN**”, prezintă o analiză a stadiului actual privind depozitele, distribuția mineralelor purtătoare de REE, tehnologiile utilizate pentru extragerea acestora din sursele primare și aplicațiile în care sunt utilizate. Acest capitol oferă un fundament teoretic, în ceea ce privește importanța obținerii REE prin cele mai eficiente metode.

În cadrul **Capitolului III**, “**OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII**”, sunt precizate obiectivele propuse și metodologia de cercetare a tezei de doctorat. Mai mult decât atât, sunt indicate metodele, echipamentele și materialele, utilizate pentru obținerea și caracterizarea pulberilor comprimate și a filmelor subțiri.

Capitolul IV, “OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA OXIZILOR DE PĂMÂNTURI RARE DIN MONAZITĂ”, urmărește obținerea hidroxizilor de pământuri rare din sursa naturală aleasă, respectiv monazita. Procesul de extragere a REE din monazita provenită din regiunea Jolotca-Ditrău, România, implică două etape distincte. În prima etapă, monazita este tratată cu hidroxid de sodiu (NaOH) pentru a extrage hidroxizii de toriu, uraniu și REE. Ulterior, în cea de-a doua etapă sunt utilizați solvenți organici pentru extracție, hidroxidul de toriu fiind separat de REE, prin dizolvarea acestuia. În urma acestor etape au fost obținuți cu succes hidroxizi REE purificați din minereul de monazită.

În cadrul **Capitolului V, “OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR SUB FORMĂ DE PULBERI, COMPRIMATE ȘI FILME SUBȚIRI PE BAZĂ DE ZIRCONIE DOPATĂ CU AMESTEC NATURAL DE OXIZI DE PĂMÂNTURI RARE”**, s-a urmărit, studiul sintezei pulberilor pe bază de zirconie dopată cu 4%, 8% Y_2O_3 , respectiv 8% amestec natural de oxizi de pământuri rare (REO= Ce, La, Nd, Sm, Y și Gd). Prin urmare, trei tipuri de pulberi au fost obținute prin *metoda hidrotermală*: 4ZrY, 8ZrY și 8ZrMZ. Acestea au fost caracterizate compozițional și din punctul de vedere al stabilității termice, purității fazice și microstructurii, pentru confirmarea fezabilității procesului.

Ulterior s-a studiat comportarea celor trei tipuri de pulberi la tratament termic la 1200 °C. Astfel, au fost obținute pulberi de tip 4ZrYC; 8ZrYC și 8ZrMZ care au fost caracterizate din punct de vedere al microstructurii, compoziției chimice, purității de fază și al suprafeței specifice.

Următoarea etapă a implicat obținerea unor comprimate pe bază de ZrO_2 . S-au obținut 18 tipuri de comprimate presate în vederea măsurării conductivității ionice, notate P1-4ZrY, P2-8ZrY, P3-8ZrMZ. Comprimatele respective au fost sinterizate la 1200°C, 1300°C și 1400°C, fiind caracterizate prin difracție de radiații X, microscopie electronică cu baleiaj, spectrometrie cu dispersie de energie, iar densitatea a fost măsurată prin metoda Arhimede. A fost selectat lotul de comprimate cu cea mai bună densitate (sinterizare la 1400°C), pentru a determina proprietățile electrochimice.

Ultima etapă a fost presupus obținerea unor filme subțiri, prin metoda RF-sputtering. S-a obținut un tip de film subțire din ZrO_2 dopată cu amestecul natural de pământuri rare, depus pe un substrat de siliciu care are următoarea denumire, proba fiind notată cu indicativul F_8ZrMZ. Filmul subțire obținut a fost caracterizat în ceea ce privește: morfologia, microstructura și caracteristicile de umectare.

Asfel, **originalitatea și noutatea** tezei de doctorat sunt date de includerea tehnologiilor emergente, de obținere al filmelor subțiri (RF sputtering) și cea a sintezei hidrotermale, având scopul să

demonstreze eficiența folosirii amestecului natural de pământuri rare - provenit din sursa naturală monazită – folosit ca dopant în materialele ce sunt pe bază de zirconie cu potențiale aplicații în pilele de combustie cu oxid solid.

Caracterul interdisciplinar al tezei reiese din integrarea acestor metode, astfel fiind obținute materiale noi.

Pentru prima dată a fost valorificat atât potențialul sintezei hidrotermale în obținerea de pulberi complexe pe bază de amestec natural de pământuri rare, cât și potențialul procesului RF sputtering în obținerea de filme subțiri, cu potențiale aplicații în pilele de combustie cu oxid solid.

CAPITOLUL III. OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

3.1. Obiectivele tezei

Extracția individuală a elementelor chimice de pământuri rare din monazită este un proces foarte dificil, ce are un impact substanțial asupra mediului și un consum ridicat de energie, ceea ce se reflectă în prețurile ridicate. Această dificultate se datorează procesului de extracție, cu etape complexe, fapt datorat configurației electronice și proprietăților fizico-chimice foarte asemănătoare ale acestor elemente chimice [3, 157, 164].

Dezvoltarea unor tehnologii de utilizare a energiei curate și eficiente, ca alternativă a resurselor de combustibili fosili, este o problemă urgentă, dată de creșterea continuă a cererii pentru tehnologiile noi și a problemelor legate de încălzirea globală [175]. În acest sens, o posibilă direcție de cercetare ar fii dezvoltarea unor tehnologii care să facă fezabilă utilizarea amestecului natural de pământuri rare, așa cum sunt întâlnite în minereuri.

Prin urmare, **obiectivul tezei de doctorat** constă în demonstrarea eficienței utilizării amestecului natural de REO (provenit din concentratul natural de monazită) în loc de REO utilizat în mod individual, drept dopanți în realizarea electroliților pe bază de zirconie din SOFC, având ca scop utilizarea eficientă a oxizilor de pământuri rare.

În vederea îndeplinirii obiectivului principal al tezei, s-au luat în considerare următoarele **obiective specifice**:

⇒ **Obiectiv 1:** Realizarea unui *studiu de literatură* în ceea ce privește obținerea SOFC pe bază de zirconie dopată cu pământuri rare;

⇒ **Obiectiv 2:** Elaborarea unui *studiu de literatură* privind pământurile rare; stadiul actual al cercetării privind importanța pământurilor rare (REE) la nivel european;

⇒ **Obiectiv 3:** Obținerea *amestecului natural* de oxizi de pământuri rare (REO) din monazită;

⇒ **Obiectiv 4:** Obținerea și caracterizarea materialelor sub formă de *pulbere* pe bază de zirconie dopată cu amestecul natural de oxizi de pământuri rare;

⇒ **Obiectiv 5:** Obținerea și caracterizarea *comprimatelor* și *filmelor subțiri* pe bază de zirconie dopată cu amestecul natural de oxizi de pământuri rare.

3.2. Metodologia de cercetare

În Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare – IMNR, Pantelimon, au fost concepute și realizate planul de lucru, metodologia de cercetare, caracterizările și experimentele propriu-zise, iar procesul de extracție al REO din monazită a fost realizat la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Metale și Resurse Radioactive – ICPMRR, București.

Planul de lucru este format din două secțiuni ce au avut ca scop realizarea obiectivelor specifice.

Partea I prezintă analiza literaturii de specialitate în domeniul temei de cercetare, fiind bazată pe o documentare laborioasă a cercetărilor din domeniu. Această parte este împărțită în capitolul unu, respectiv capitolul doi.

Partea a II-a reprezintă contribuția personală a autorului, care este împărțită în capitolele trei, patru și cinci. În această parte sunt prezentate cercetările experimentale din cadrul lucrării de doctorat.

În cadrul tezei de doctorat s-a urmărit atingerea următoarelor ținte care constau în:

- ✓ Obținerea din monazită a unei cantități de **203.8 g** hidroxizi de pământuri rare;
- ✓ **trei tipuri de pulberi** ce sunt pe bază de zirconie dopată cu 4% Y_2O_3 , 8% Y_2O_3 și 8% amestec natural mixt de REO provenit din monazită: *4ZrY*, *8ZrY*, *8ZrMZ*;
- ✓ **tipuri de comprimate presate:** *P1-4ZrY_1*, *P1-4ZrY_2*, *P1-4ZrY_3*, *P1-4ZrY_4*, *P1-4ZrY_5*, *P1-4ZrY_6*, *P2-8ZrY_1*, *P2-8ZrY_2*, *P2-8ZrY_3*, *P2-8ZrY_4*, *P2-8ZrY_5*, *P2-8ZrY_6*, *P3-8ZrMZ_1*, *P3-8ZrMZ_2*, *P3-8ZrMZ_3*, *P3-8ZrMZ_4*, *P3-8ZrMZ_5*, *P3-8ZrMZ_6*.
- ✓ **18 tipuri de comprimate sinterizate:** *P1-4ZrY*, *P2-8ZrY* și *P3-8ZrMZ*, la temperaturi de $1200^\circ C$, $1300^\circ C$, și $1400^\circ C$;

✓ un tip de mostră film subțire: $F_{-}8ZrMZ$

În proba $8ZrMZ$, doparea zirconiei cu 8% (Y_2O_3) folosit ca dopant etalon pentru electrolitul pentru SOFC, a fost substituit cu 8% amestec natural de oxizi de pământuri rare provenit din monazită.

În studiul de față s-au utilizat metodele și tehnicile de investigație cele mai relevante pentru furnizarea rezultatelor în vederea demonstrării potențialului de utilizare al amestecului mixt de REO: analiza chimică a pulberilor, microstructura, morfologia, stabilitatea termică și suprafață specifică. Pe baza pulberii, s-au obținut comprimate sinterizate în trei etape (la 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C), a fost studiată morfologia, microstructura și densitatea acestora. A fost selectat lotul de comprimate cu cea mai bună densitate (sinterizare la 1400 °C) pentru a determina proprietățile electrochimice. Filmele subțiri bazate pe $8ZrMZ$, au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și structural.

Figura 3.1 prezintă etapele care au stat la baza realizării tezei de doctorat.

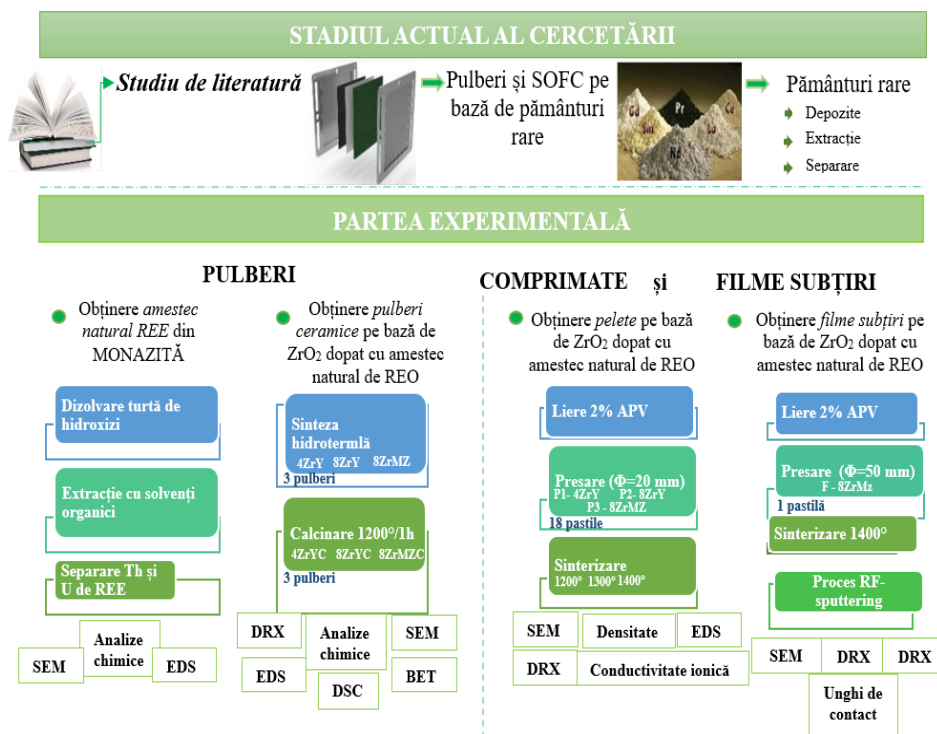


Figura 3.1. Reprezentarea schematică a planului de lucru.

CAPITOLUL IV. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA OXIZILOR DE PĂMÂNTURI RARE DIN MONAZITĂ

4.1 Metodele utilizate pentru obținerea oxizilor de pământuri rare din sursa naturală

Au fost propuse mai multe metode pentru extracția REO din monazită, inclusiv metode chimice și fizice. Cele mai promițătoare metode chimice care au fost studiate pe scară largă sunt *metoda alcalină* (leșierea cu NaOH) și *extracția lichid-lichid*.

Ambele metode au arătat rezultate promițătoare, dar sunt necesare cercetări suplimentare pentru a optimiza procesul și a-l face mai eficient [159].

4.1.1 Metoda alcalină de obținere a oxizilor de pământuri rare

În studiul de față, au fost determinați factorii care influențează randamentul de solubilizare al monazitei: dimensiunea particulelor, concentrația de hidroxid de sodiu, temperatura de reacție și timpul de reacție. Parametrii optimi pentru faza de leșiere alcalină au fost stabiliți ca o dimensiune fină a particulelor (0,011 - 0,04 mm), soluție de hidroxid de sodiu 50%, un raport de hidroxid de sodiu 1.5:1 la monazită, un timp de reacție de 2 ore și o temperatură de reacție de 150°C. Rezultatele au arătat că eficacitatea leșierii alcaline crește o dată cu micșorarea dimensiunilor particulelor. Amestecul de reacție rezultat prezintă o consistență foarte vâscoasă și conține hidroxizi metalici, fosfat de sodiu și exces de hidroxid de sodiu. Amestecul a fost diluat, maturat și decantat pentru a elimina ionii de fosfat și excesul de hidroxid de sodiu. Amestecul de reacție a fost, de asemenea, spălat de mai multe ori pentru a separa fazele în condiții optime.

4.1.2 Extracția lichid-lichid

Următorii pași au constat în dizolvarea turtei de hidroxizi, extracția cu solvenți organici și separarea toriului și uraniului de pământuri rare.

Pentru a obține o soluție care conține elementele de interes, turta de hidroxizi a fost dizolvată total în acid clorhidric concentrat.

Extracția elementelor importante a fost realizată prin adăugarea de 34% (HCl) acid clorhidric la suspensia decantată. Condițiile de reacție au fost menținute la 60°C timp de 1 oră, cu un consum de 2.3L HCl la 1 kg de monazită. Soluția rezultată a fost caracterizată de o aciditate liberă finală de 3.5 N.

Pentru a realiza separarea fazelor, soluția clorhidrică a fost supusă unui proces de maturare la 80°C timp de 2 ore, urmată de decantarea reziduurilor timp de 90 minute. Ulterior, soluția a fost supusă la repulpări cu 3.5 N HCl la un raport de 1:0.2 S:L, cu o temperatură menținută între 70-80°C. Soluția de spălare a fost apoi amestecată cu soluția clorhidrică inițială și a fost supusă unui proces de filtrare de control pentru a obține produsul final.

Apoi, a fost utilizată metoda de extracție lichid-lichid pentru a separa toriul de REE. Solventul de extracție utilizat și care a prezentat o selectivitate ridicată pentru Th (IV) a fost **D2EHPA** în kerosen.

Parametrii tehnologici au fost după cum urmează: 20% agent de extracție D2EHPA în kerosen organic: raport apos – 1:2; număr de etape de extracție – 6; aciditatea fazei apoase – 3.5N HCl.

Rafinatul obținut prin extracție cu D2EHPA este conservat pentru precipitarea hidroxizilor de lantanide.

Pentru precipitarea hidroxizilor de lantanide, a fost utilizat hidroxidul de amoniu și apoi precipitatul rezultat a fost filtrat, uscat și analizat [159].

4.2 Metodologia de lucru

Extragerea hidroxizilor de pământuri rare (REO) din monazita provenită din regiunea Jolotca-Ditrău din România s-a realizat în două etape (Figura 4.1).

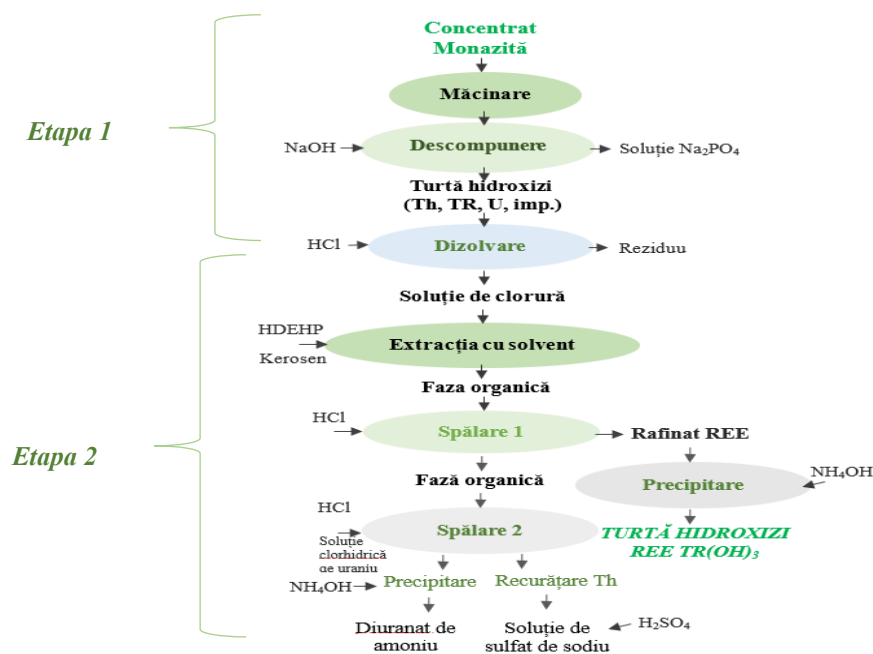


Figura 4. 1. Schema de obținere a amestecului natural de REO din monazită [161]

4.3 Caracterizarea materialelor obținute

În prima parte a cercetării, turta de hidroxizi a fost obținută cu succes, iar rezultatele sunt prezentate mai jos:

4.3.1 Analiza chimică

Tabelul 4.1 prezintă analiza chimică a concentratului monazitic pe care au fost efectuate experimentele. Prezența Th, U și REE a fost confirmată.

Tabel 4.1. Compoziția chimică a concentratului de monazită

Proba	U (%)	Th (%)	REE (%)	Si (%)	P (%)	Na (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Zr (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Cd (%)	Fe (%)	Al (%)
Concentrat monazitic	0.1874	2.77	43.99	29.99	2.86	-	0.40	2.13	0.09	5.42	0.0076	0.10	0.0117	0.0004	0.99	0.82

4.3.2 Caracterizarea granulometrică

Testul a fost efectuat într-un mediu umed, la o temperatură de 200°C, cu o concentrație de 0.05 mg/ml și 120.000 granule/ml. Măsurătoarea a durat 5 secunde cu o frecvență de 200 Hz și o viteză de rotație de 12.000 RPM. Peste 95% din material are o granulație mai mică de 6.86 microni, iar dimensiunea medie a granulelor a fost de 4.29 microni.

4.3.3 Analiza sedimentării materialelor precursorare

În cea de-a doua etapă s-a efectuat dizolvarea turtei de hidroxid (TR), extracția cu solvenți organici și separarea torului de pământurile rare.

Aproape toată cantitatea de Th și U a fost extrasă cu solventul organic. În ceea ce privește conținutul REE, se constată că aproape toată cantitatea din spălarea soluției clorhidrice se găsește în rafinat.

Soluția rafinată a fost precipitată cu hidroxid de amoniu și filtrată. Rezultatul analizei chimice este prezentat în Tabelul 4.4.

Tabel 4.4. Compoziția chimică a precipitatului obținut

Element	U (%)	Th (%)	REE (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Zr (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)	Al (%)	P (%)	Na (%)	Cr (%)
Concentrat monazitic	<0.001	0.001	30.99	0.006	<0.002	0.36	0.08	<0.002	<0.002	0.080	0.003	2.46	0.35	0.56	0.08	0.0076

Imaginile obținute prin microscopie electronică au pus în evidență agregate granulare de formă neregulată compuse din particule fine (Figura 4.13), iar analizele chimice semicantitative EDS pentru precipitatul obținut confirmă prezența elementelor de pământuri rare: La, Ce, Gd, Nd, și Sm. Menționăm că identificarea Au în probe este datorată metalizării, necesară pentru îmbunătățirea conductivității în timpul analizei SEM-EDS.

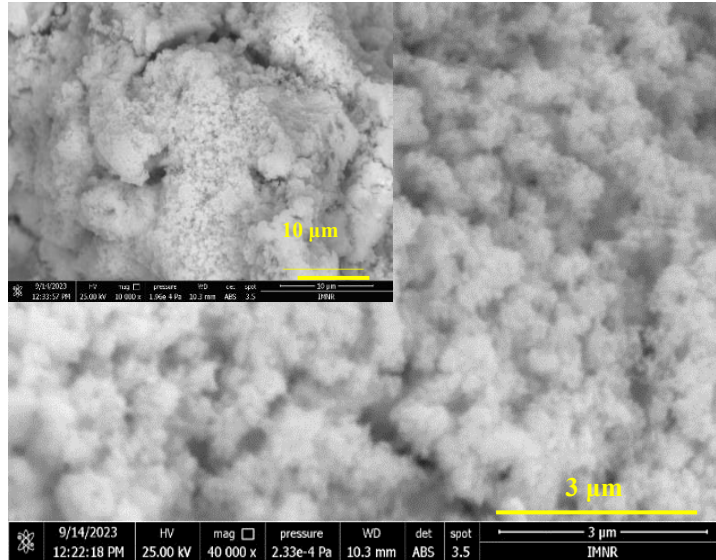


Figura 4.13. Analiza SEM a precipitatului obținut.

Analiza XRD a precipitatului obținut a pus în evidență atât o fază cubică cât și o fază hexagonală. Precipitatul obținut are ca fază principală oxidul de fier cu REE cubic și ca fază secundară hidroxid de lantan hexagonal. Elementul majoritar s-a hidratat, iar amestecul REE a format un compus pe structura perovskitică de tipul $REFeO_3$.

CAPITOLUL V. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR SUB FORMĂ DE PULBERI, COMPRIMATE ȘI FILME SUBȚIRI PE BAZĂ DE ZIRCONIE DOPATĂ CU AMESTECUL NATURAL DE OXIZI DE PĂMÂNTURI RARE

5.1 Obținerea pulberilor pe bază de zirconie dopată cu oxizi de pământuri rare

5.1.1 Procedeul hidrotermal

Sinteza pulberilor s-a realizat într-o singură etapă utilizând metoda hidrotermală, la temperaturi moderate (maximum 250° C) și presiuni moderate (maximum 40 atm).

Materia primă utilizată pentru prepararea unei soluții stoc cu concentrație programată de Zr a fost tetraclorura de zirconiu ($ZrCl_4$ 99% Merck). Dizolvarea precursorilor REO în soluția de $ZrCl_4$ a avut loc sub agitare mecanică puternică până când s-a obținut o soluție transparentă omogenă.

Soluția NH_3 25% a fost folosită ca agent de mineralizare, aceasta s-a adăugat până la obținerea unei suspensii alcaline cu pH~9. Măsurarea pH-ului a fost efectuată în mod continuu prin intermediul unui pH-metru digital. Autoclavă Berghof a fost folosită pentru obținerea pulberilor dopate. Au fost obținute trei tipuri de precipitate solide, după finalizarea procedurii hidrotermale. Aceste precipitate au fost ulterior spălate și filtrate pentru îndepărtarea impurităților solubile, după care au fost uscate în cuptor până s-a obținut o greutate constantă (temperatură de 110 °C). Schema procesului sintezei hidrotermale folosite pentru obținerea pulberilor dopate cu REO este prezentată în Figura 5.1.

Tratamentul hidrotermal al pulberilor dopate cu REO are loc în două etape: 1. Dizolvare-suprasaturare și 2. Cristalizare.

Dizolvarea precursorilor în prima etapă a procesului este influențată atât de temperatură, cât și de presiune. Aceste două variabile joacă un rol important în formarea speciilor chimice în soluție, care ulterior reacționează pentru a obține produsul dorit.

La debutul procesului, când temperatura este crescută, hidroliza precursorilor de săruri de Y_2 și amestecul natural REO produce hidroxizi. Când sistemul atinge o temperatură mai ridicată, hidroxizii de Y_2 / amestec natural REO sunt deshidratați, producând oxidul de Y_2 / amestec natural REO.

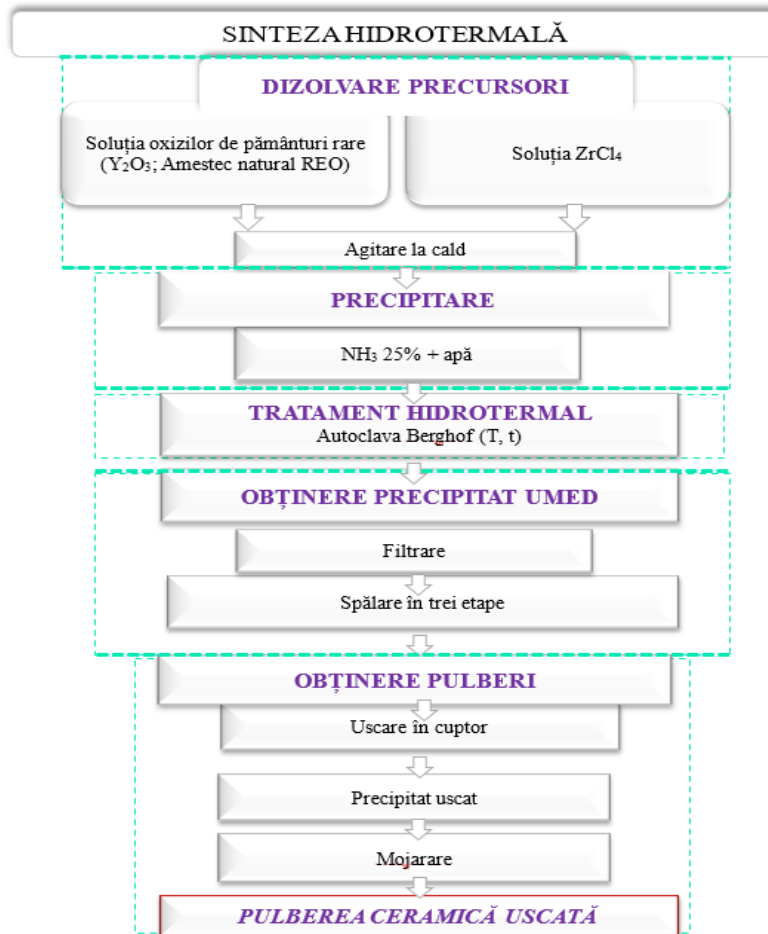


Figura 5. 1. Schema procedurii hidrotermale al pulberilor de zirconie dopată cu amestecul natural [68]

În timpul celei de-a doua faze, are loc și creșterea particulelor prin redizolvarea și re-precipitarea fazelor deja constituite. Poate avea loc odată cu cristalizarea ulterioară a fazei dorite și creșterea fazelor intermediare, însă acest lucru necesită intervale de timp mai extinse.

S-au obținut astfel următoarele pulberi: 2 tipuri de pulberi cu un singur element de pământuri rare utilizat drept dopant: 4ZrY și 8ZrY și 1 tip de pulbere cu amestec natural de pământuri rare obținut din monazită: 8ZrMZ.

Pulberile obținute au fost analizate din punct de vedere: chimic (ICP-OES), morfologic și microstructural (SEM), puritatea fazelor (XRD) și stabilitatea termică (DSC).

5.1.2 Tratarea termică

În următoarea etapă, probele au fost supuse tratamentului termic la temperatura de 1200° C, această temperatură fiind considerată optimă, pentru o durată de 60 de minute. Pulberile obținute au fost analizate cu privire la compoziția lor chimică (ICP-OES), a morfologiei și microstructurii (SEM; TEM), puritatea fazelor (XRD) și suprafața specifică (BET).

5.1.3 Obținerea și sinterizarea comprimatelor

Într-un recipient cu ajutorul unei spatule au fost amestecate solvenul, liantul (APV 2%, ce are concentrația de 5%), apă distilată și pulberea. Amestecul obținut a fost pus într-un mixer centrifugal planar, la 2000 rpm pentru o perioadă de 3 minute pentru a obține o distribuție uniformă. Suspensia rezultată a fost ulterior uscată într-o etuvă la 110° C, pentru o perioadă de aproximativ 24 de ore, până când s-a uscat complet. Materialul rezultat a fost apoi mojarat pentru obținerea unei pulberi fine. A fost utilizată o presă manuală pentru realizarea comprimatelor de dimensiuni de aproximativ 20 mm. Astfel, s-au obținut 3 tipuri de comprimate presate, denumite în continuare: P1-4ZrY, P2-8ZrY, P3-8ZrMZ. Procesul de sinterizare utilizat a implicat trei etape distincte. Primele două etape au fost dedicate descompunerii liantului. Conform informațiilor din literatură și a cercetărilor anterioare, este bine stabilit faptul că liantul (APV) se descompune într-un interval de temperatură situat între 300 și 500° C [176]. În ultima etapă a avut loc sinterizarea la temperaturile de 1200°, 1300° și 1400°.

5.2 Caracterizarea pulberilor pe bază de zirconie dopată cu amestecul natural de oxizi de pământuri rare

5.2.1 Analiza pulberilor precursoare

Analiza chimică

Tabelul 5.1 evidențiază rezultatele analizelor chimice a pulberilor sintetizate în condiții hidrotermale, fiind în conformitate cu compozițiile proiectate.

Tabelul 5.1. Analiza chimică a pulberilor pe baza ZrO₂ dopat.

Proba	Y (%)	Zr (%)	Nd (%)	La (%)	Gd (%)	Sm (%)
4ZrY	6.39	60.5	-	-	-	-
8ZrY	8.81	54.7	-	-	-	-
8ZrMZ	0.067	60.7	0.68	0.78	0.055	0.080

Analiza XRD

Spectrele rezultate în urma analizei XRD a pulberilor inițiale și a celor tratate termic sunt prezentate în Figura 5.4 și 5.5, iar analiza cantitativă a fazei este prezentată în Tabelul 5.2.

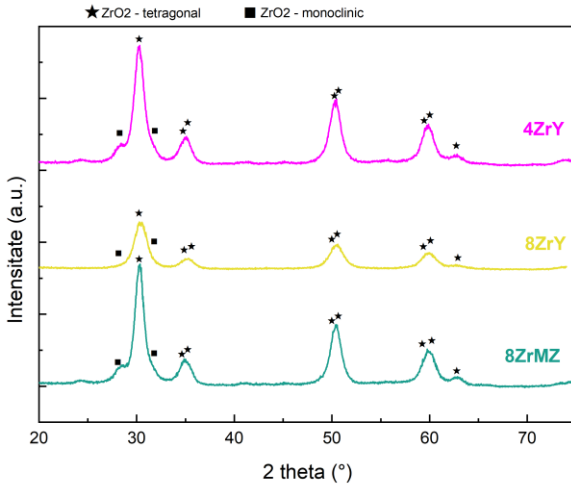


Figura 5.4. Rezultatele analizei XRD pentru pulberile inițiale.

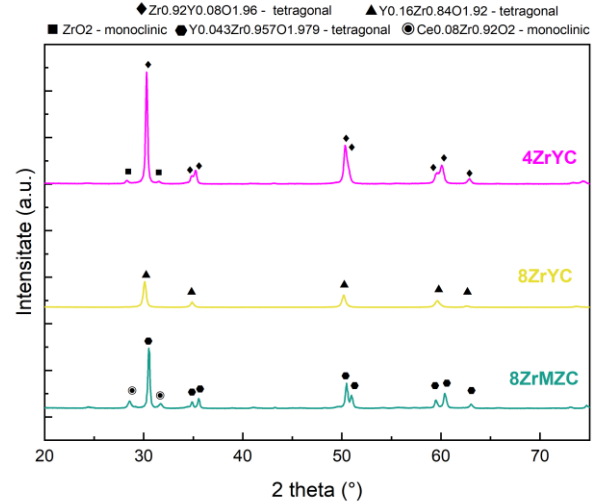


Figura 5.5. Rezultatele analizei XRD pentru pulberile calcinate.

Tabelul 5.2. Analiza cantitativă a fazelor pentru pulberile dopate obținute inițiale și calcinate.

Proba	Faze	Formula	Sistem de cristalizare	PDF file
4ZrY	Zirconium Oxide	ZrO ₂	Tetragonal	PDF 04-013-0070
	Baddeleyite	ZrO ₂	Monoclinic	PDF 04-013-6875
8ZrY	Zirconium Oxide	ZrO ₂	Tetragonal	PDF 04-013-0070
	Baddeleyite	ZrO ₂	Monoclinic	PDF 04-013-6875
8ZrMZ	Zirconium Oxide	ZrO ₂	Tetragonal	PDF 04-013-0070
	Baddeleyite	ZrO ₂	Monoclinic	PDF 04-013-6875
4ZrYC	Yttrium Zirconium Oxide	Zr _{0.92} Y _{0.08} O _{1.96}	Tetragonal	PDF 00-048-0224
	Baddeleyite	ZrO ₂	Monoclinic	PDF 00-037-1484
8ZrYC	Yttrium Zirconium Oxide	Y _{0.043} Zr _{0.957} O _{1.979}	Tetragonal	PDF 04-010-3269
	Yttrium Zirconium Oxide	Y _{0.16} Zr _{0.84} O _{1.92}	Tetragonal	PDF 04-016-2113
8ZrYMZC	Baddeleyite, Ce-bearing	Ce _{0.08} Zr _{0.92} O ₂	Monoclinic	PDF 04-006-7957

Pulberile 4ZrY și 8ZrMZ au ca fază principală oxid de zirconiu tetragonal și ca fază secundară oxid de zirconiu cubic, în timp ce pulberea 8ZrY constă numai din faza tetragonală. Nu au fost observate peak-uri specifice pentru Y/Y₂O₃ în probele dopate, ceea ce subliniază că dopantul a fost bine dizolvat în rețiculul cristalin al ZrO₂.

Pulberile calcinate 4ZrYC și 8ZrMZC sunt alcătuite în principal din oxid de zirconiu tetragonal identificat prin planele (hkl) (101) (002) (110) (112) (200) (103) (211) (202) și o fază secundară monoclinică definită de planele (hkl) (-111) (111).

Utilizând formula Scherrer (lărgimea integrală), a fost calculată dimensiunea medie de cristalit pe direcția de cristalizare [111] al tuturor fazelor cristaline apărute, fiind notată d , iar pentru evaluarea microstructurii probelor a fost folosită metoda Rietveld, în care au fost integrate.

Dimensiunile medii ale cristalitelor pentru proba 4ZrYC sunt cuprinse în intervalul 23.5-35 nm, pentru proba 8ZrYC dimensiunea medie a cristalitelor este de aproximativ 29 nm, iar pentru proba 8ZrMZC dimensiunile medii ale cristalitelor sunt cuprinse în intervalul 16.6-40.8 nm.

Analiza SEM

Imaginile obținute prin microscopie electronică cu scanare, arată că în toate sistemele se formează agregate cristaline de formă neregulată, alcătuite din particule fine ale căror dimensiuni sunt de ordinul nanometrilor și nu se observă o creștere semnificativă a granulelor după calcinare. Figura 5.9 prezintă morfologia pulberilor înainte și după calcinare la 1200° C.

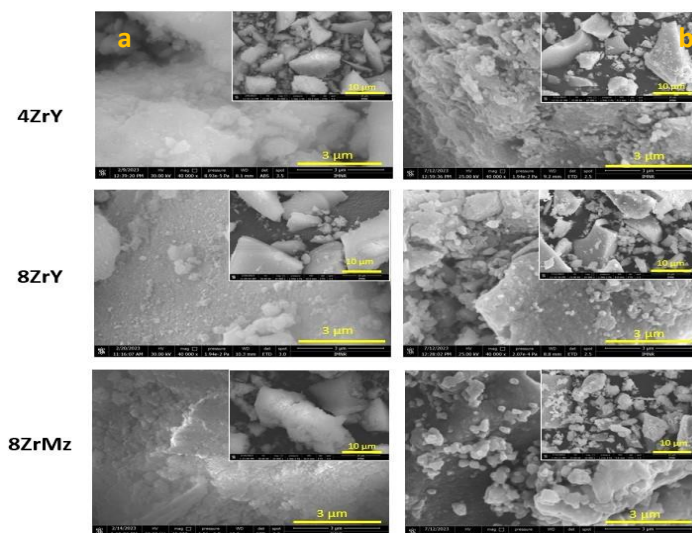


Figura 5.9. Imagini SEM reprezentative la diferite mărimi pentru pulberile 4ZrY, 8ZrY, 8ZrMZ inițiale (a) și și pulberile 4ZrYC, 8ZrYC, 8ZrMZC după calcinare (b)

Spectroscopia cu radiații X cu dispersie după energii (EDS) a fost utilizată pentru a determina compoziția chimică elementală a pulberilor obținute. Analizele chimice semicantitative EDS pentru pulberile inițiale și calcinate confirmă prezența elementelor de dopaj. Identificarea Au în probe este datorată metalizării, necesară pentru îmbunătățirea conductivității în timpul analizei SEM-EDS.

Analiza DSC-TG

Analiza termică a fost utilizată pentru a analiza stabilitatea termică și transformările de fază în timpul tratamentului termic al pulberilor 4ZrY, 8ZrY, 8ZrMZ obținute hidrotermal. Graficul DSC-TG al pulberilor încălzite de la temperatura camerei până la 1450 °C este prezentat în figura 5.13.

Măsurătorile DSC-TG au evidențiat o scădere continuă a masei până la temperaturi de aproximativ 600°C. În plus, s-a observat un vârf endotermic la aproximativ 85°C. Această observație indică un proces de deshidratare în curs de desfășurare în material, ceea ce corespunde cu constatările din studiile anterioare documentate în literatură [180].

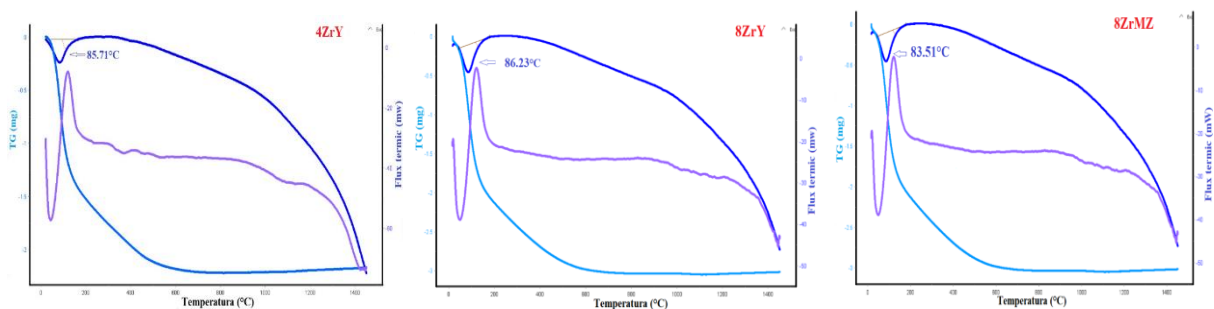


Figura 5.13. Analiza DSC-TG a pulberilor de zirconie dopată 4ZrY, 8ZrY și 8ZrMZ.

Analiza BET

Figura 5.14. prezintă izotermele de adsorbție-desorbție pentru pulberile 4ZrYC, 8ZrYC și 8ZrMZC calcinate la 1200 °C.

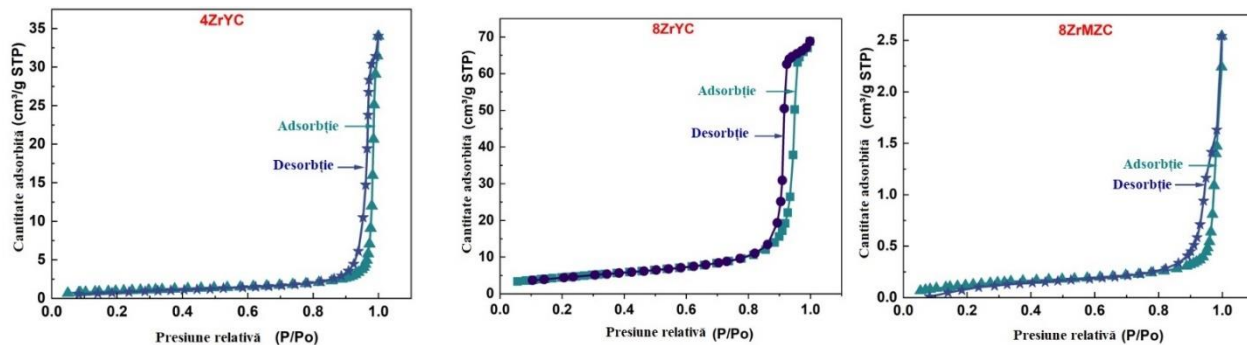


Figura 5.14. Izoterme de desorbție ± de adsorbție de azot pentru a) 4ZrYC, b) 8ZrYC c) 8ZrMZC, pulberi calcinate.

Măsurătorile au fost efectuate folosind un analizor Micromeritics TriStar II Plus. Această metodă a fost utilizată pentru a determina suprafața specifică, volumul, porozitatea, forma și dimensiunea porilor, având la bază fizisorbția gazului N₂ la 77 K (temperatura -196 °C), ce prezintă o izotermă de adsorbție-desorbție.

Suprafețele calculate BET pentru pulberile 4ZrYC sunt de 3.4910 m²/g, pentru pulberile 8ZrYC sunt 16.1432 m²/g și respectiv 8ZrMZ C cu suprafața 0.5047 m²/g. Distribuția dimensiunii porilor prin metoda BJH este de 56.0085 nm pentru proba 4ZrYC, 26.4404 nm pentru proba 8ZrYC, iar pentru proba 8ZrMZC este de 19.4368 nm.

În concluzie, o dată cu creșterea suprafeței specifice, ce este corespunzătoare cu scăderea dimensiunii medii a particulelor, se mărește rata de densificare.

Analiza TEM

Pentru investigarea morfologiei suprafeței și a dimensiunilor particulelor, s-a utilizat microscopia electronică de transmisie (TEM). Probele pentru TEM au fost pregătite prin dispersarea acestora în metanol și plasarea unei picături de suspensie pe o grilă de cupru acoperită cu carbon. Imaginile TEM ale probelor sunt prezentate în Figura 5.15. Din figură, se poate observa că particulele de ZrO₂ dopate sunt aglomerate și sunt formate din particule sferice cu o dispersie bună, iar dimensiunea granulelor este distribuită uniform la ~35 nm pentru proba 4ZrY, la ~30 nm pentru proba 8ZrY și la ~40 pentru proba 8ZrMZ. Acest tip de morfologie este adecvat pentru obținerea de comprimate sinterizate ce pot fi utilizate ca electroliți pentru SOFC.

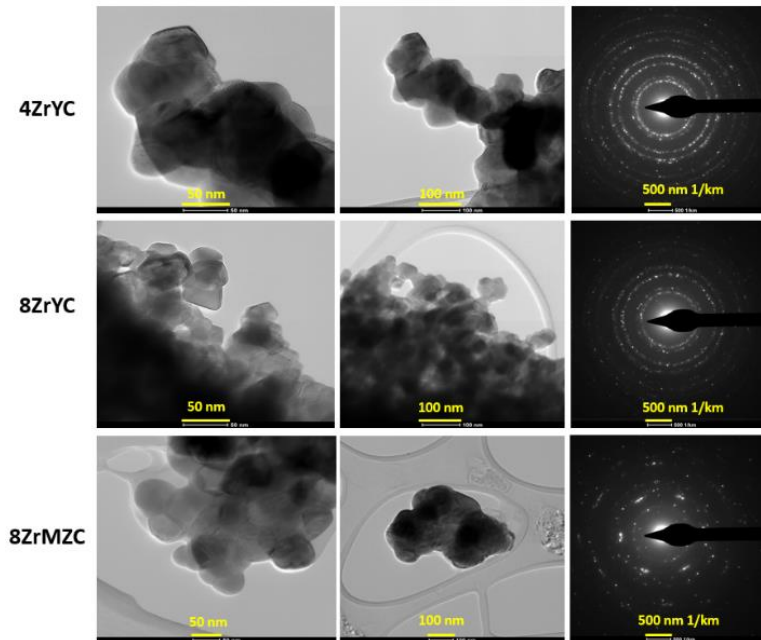


Figura 5. 15. Imagini TEM reprezentative pentru pulberile 4ZrY, 8ZrY, 8ZrMZC după calcinare.

5.2.2 Comprimate

Analiza SEM

Morfologia comprimatelor sinterizate la temperaturi diferite este prezentată în Figura 5.16.

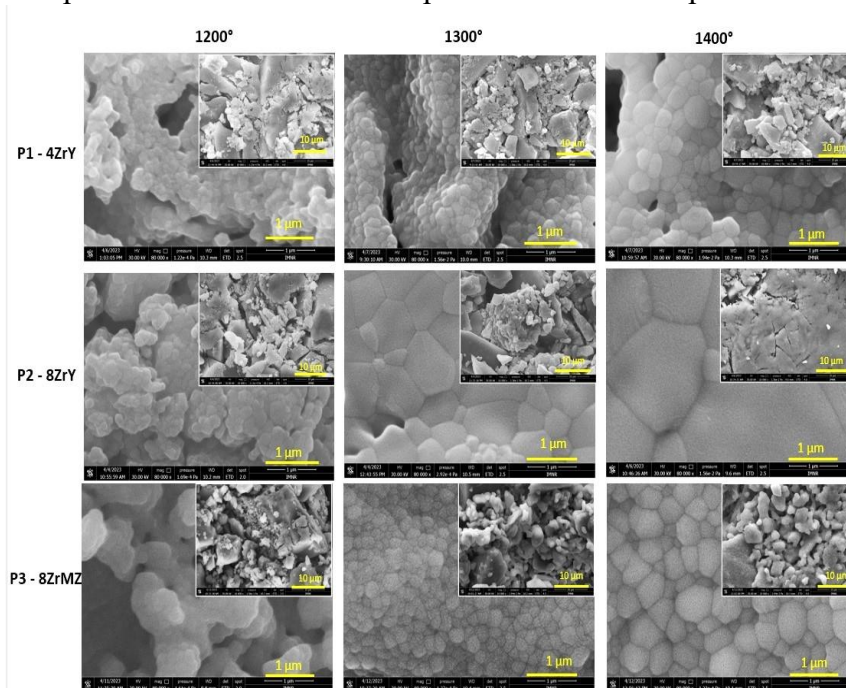


Figura 5.16. Imagini reprezentative SEM la diferite mărituri pentru comprimatele P1-4ZrY, P2-8ZrY, P3-8ZrMZC sinterizate la temperaturi diferite.

Pentru probele P1-4ZrY și P2-8ZrY sinterizate la temperatura de 1200 °C, au fost observate prezența grăunților și a porozității. Proba P1-4ZrY: prezintă dimensiuni ale grăunților cuprinse între 172 și 216 nm, iar pentru proba P2-8ZrY dimensiunile grăunților sunt cuprinse între 200 și 222 nm.

Odată cu creșterea temperaturii de sinterizare, s-a observat o creștere a dimensiunilor grăunților:

Pentru P1-4ZrY: (T sinterizare =1300°C): dimensiunile grăunților au variat între 243 nm și 425 nm; (T sinterizare =1400°C): dimensiunile grăunților au variat între 280 nm și 628 nm.

Pentru P2-8ZrY: (T sinterizare =1300°C): dimensiunile grăunților au variat între 350 nm și 1.4 μm (micrometri); (T sinterizare =1400°C): dimensiunile grăunților au variat între 585 nm și 2 μm.

La temperatura de sinterizare de 1200 °C, creșterea concentrației de dopanți (de la 4% la 8%) nu a avut un efect semnificativ asupra creșterii dimensiunii grăunților pentru ambele probe P1-4ZrY și P2-8ZrY.

Proba P3-8ZrMZ, sinterizată la 1200 °C, nu a prezentat formarea grăunților. În schimb, aceasta a constat în aglomerări cu dimensiuni cuprinse între 328 și 432 nm, cu prezența porozității. Creșterea temperaturii de sinterizare pentru P3-8ZrMZ a dus la formarea grăunților: În cazul T sinterizare =1300°C: dimensiunile grăunților au variat între 276 și 317 nm, iar pentru T sinterizare =1400°C: dimensiunile grăunților au variat între 550 și 700 nm.

Densitatea

Pentru probele P1-4ZrY, P2-8ZrY, temperatura de 1400°C s-a dovedit a fi cea mai benefică pentru obținerea unei densități ridicate. Pentru proba P3-8ZrMz, s-a obținut o densitate ușor mai scăzută, probabil din cauza impurităților prezente în materialul de dopare.

Conform literaturii [15], probele sinterizate la temperaturi mai mici de 1400°C nu ating densificarea completă deoarece există un număr mare de pori închiși de dimensiuni mari. Pe măsură ce temperatura crește la 1400°C, se obține o microstructură relativ mai densă și o mică porțiune de pori închiși. La temperaturi mai mari de 1450°C, s-a observat supra-sinterizarea vizibilă confirmată prin prezența fisurilor la limita de grăunte și creșterea dimensiunilor porilor, care este legată de influența stresului rezidual. Drept urmare temperatura de 1400°C, a fost selectată ca

temperatură optimă de sinterizare în această lucrare și s-a efectuat în continuare XRD, calculul dimensiunilor cristalitelor și conductivitatea ionică pe probele obținute la această temperatură.

Analiza XRD

Spectrele rezultate în urma analizei XRD pe comprimatele sinterizate la temperatura de 1400°C sunt prezentate în Figura 5.22, iar analiza cantitativă a fazei este prezentată în Tabelul 5.5.

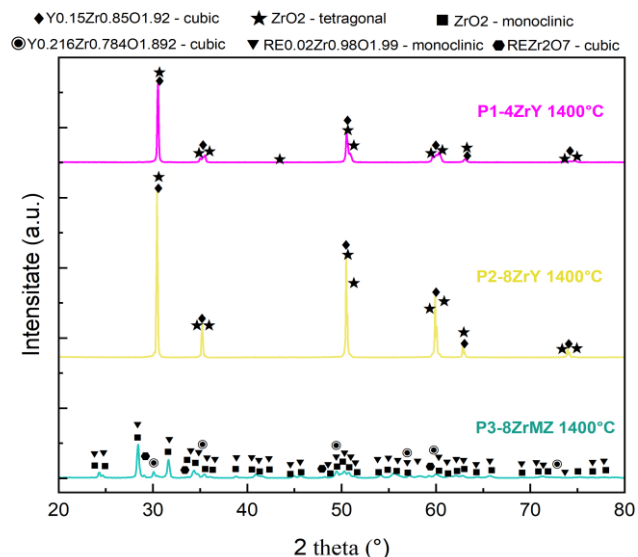


Figura 5.22. Rezultatele analizei XRD pentru comprimatele sinterizate la 1400°C.

Tabelul 5.5. Analiza cantitativă a fazelor pentru comprimatele sinterizate la temperatura de 1400

Proba	Faze	Formula	Sistem de cristalizare	PDF file
P1-4ZrY 1400	Yttrium Zirconium Oxide	$Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.92}$	Cubic	PDF 04-024-8010
	Zirconium Oxide	ZrO_2	Tetragonal	PDF 04-005-4207
P2-8ZrY 1400	Yttrium Zirconium Oxide	$Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.92}$	Cubic	PDF 04-024-8010
	Zirconium Oxide	ZrO_2	Tetragonal	PDF 04-005-4207
P3-8ZrMZ 1400	Gadolinium Praseodymium Zirconium	$RE_{0.02}Zr_{0.98}O_{1.99}$	Monoclinic	PDF 04-024-8698
	Baddeleyite	ZrO_2	Monoclinic	PDF 04-004-4339
	Yttrium Zirconium Oxide	$Y_{0.216}Zr_{0.784}O_{1.892}$	Cubic	PDF 04-024-6811
	Gadolinium Lanthanum Zirconium Oxide	$REZr_2O_7$	Cubic	PDF 04-020-2892

Structurile observate prin XRD pentru probele tratate hidrotermal corespund în baza de date ICDD unor forme specifice pentru ZrO_2 . În cazul probelor P1-4ZrY 1400, P2-8ZrY 1400 și P3-8ZrMZ 1400, după sinterizare sunt identificate faze de tipul ZrO_2 cu prezența ytriului. Tranziția de fază către forma stabilizată este influențată de conținutul de Y, observându-se o reducere a ponderii fazei monoclinice datorită adăugării elementelor din grupul pământurilor rare.

Dimensiunile cristalitelor comprimatelor sinterizate au fost calculate după modelul descris în cazul pulberilor obținute în urma tratamentului hidrotermal.

Proprietăți electrochimice

Figura 5.29 prezintă diagramele Nyquist pentru probele P1-4ZrY, P2-8ZrY și P3-8ZrMZ la temperaturi cuprinse între 500 și 800 °C. A fost utilizat un circuit echivalent cu două rezistoare R_1 și R_2 și două condensatoare C_1 și C_2 . Această tehnică folosește proprietățile electrice pentru a separa efectele individuale ale componentelor (masă și dimensiunea de grăunte). Impedanța complexă Z este compusă din Z' (componenta rezistivă) - partea reală, și Z'' (componenta capacitivă) - partea imaginară a impedanței.

În cazul probei P3-8ZrMZ, este evidențiat un semicerc în intervalul de temperatură 500-700 °C, iar la temperatura de 800 °C începe să apară al doilea semicerc. Deoarece apare doar un semicerc, acesta este strâns legat de contribuția grăunților, ceea ce indică o proprietate electronică distinctă în conductori [181].

Pentru probele P1-4ZrY și P2-8ZrY, diagrama Nyquist prezintă apariția a două semicercuri care se suprapun, indicând contribuția grăunților și a granițelor acestora. Pe măsură ce temperatura crește, este evident că semicercul devine din ce în ce mai complet. Odată cu creșterea temperaturii, se observă o tendință de scădere a valorilor de impedanță către frecvențe înalte.

Software-ul NOVA 2.1 a fost folosit pentru a ajusta parametrii fiecărui element din circuitul mixt.

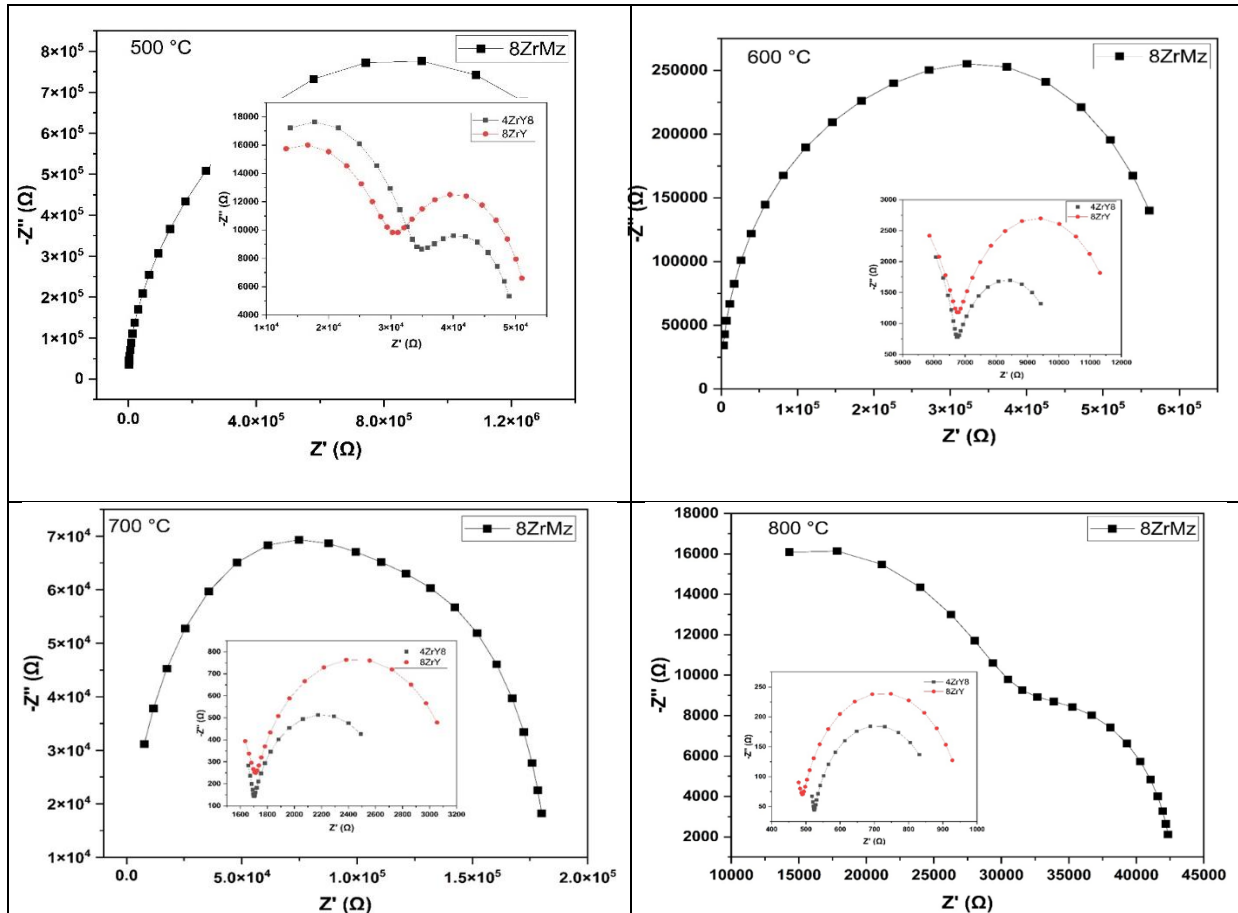


Figura 5.29. Graficele Nyquist pentru probele P1-4ZrY, P2-8ZrY, P3-8ZrMZ, 500-800° C.

Primul circuit în paralel corespunde rezistenței contribuției grăunților R1 și C1, corespunde capacității grăunților. În al doilea circuit în paralel, R2 și C2 au fost utilizate ca rezistență a graniței grăunților și corespunde capacității grăunților. Valorile rezistenței grăunților și a granițelor acestora scad odată cu creșterea temperaturii, pentru toate ceramicile. Acest lucru poate indica existența unui mecanism de conducție care este termic activat, atât în grăunți, cât și la limita acestora [182].

5.3 Obținerea filmelor subțiri prin metoda RF Sputtering

Ținta utilizată pentru RF sputtering a fost zirconia stabilizată cu 8% amestec de pământuri rare obținut din monazită (8ZrMZ) cu un diametru de aproximativ 50 mm și o grosime de 5 mm. Această țintă a fost obținută prin presarea pulberii, urmată de calcinare.

Comprimatele au fost lipite de un suport metalic de cupru cu o rășină de Ag epoxidică termică conductivă, pentru a evita supraîncălzirea și fisurarea comprimatelor. Plăcile de siliciu au fost utilizate ca substrat, care au fost ulterior curățate și degresate într-o baie cu ultrasunete în alcool, apoi au fost montate și atașate la suportul de instalare folosind banda Kapton. În timpul procesului, substratul de siliciu a fost rotit pentru a asigura o bună omogenitate a grosimii și calității filmului. Depunerea materialului s-a realizat prin pulverizarea țintei cu plasmă de argon. Vacuumul atins înainte de depunere a fost de $5 * 10^{-6}$ Torr, în timp ce vidul de lucru a fost de $2 * 10^{-3}$ Torr. Distanța dintre țintă și substrat a fost fixată la 10 cm. Puterea de depunere a fost de 100 W, iar debitul Ar a fost de 50 ml / min. Întregul proces de depunere a durat 2 ore.

5.4 Caracterizarea filmului subțire

Analiza SEM

Filmele subțiri obținute prin tehnica RF sputtering au fost realizate cu scopul viitoarelor cercetări în ceea ce presupune obținerea de filme subțiri pentru utilizarea în potențialele aplicații SOFC pentru temperaturi joase. Figura 5.35 este imaginea SEM a probei de film subțire F_8ZrMZ obținută, depusă pe un substrat de siliciu prin procesul de RF sputtering.

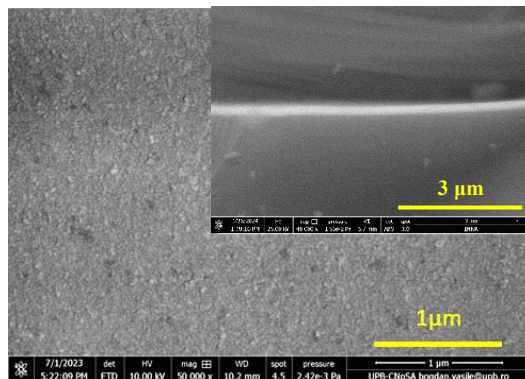


Figura 5.35. Imaginea SEM de suprafață și în secțiune a filmului subțire F_8ZrMZ depus pe un substrat de siliciu prin procesul de sputtering RF.

Imaginea arată că filmul obținut este continuu, dens și uniform. Dimensiunea grăunților este cuprinsă între aproximativ 13 și 22 nm, iar dimensiunea stratului este de aproximativ 333 nm.

Analiza XRD

Spectrul rezultat în urma analizei XRD pe filmul subțire este prezentat în Figura 5.39.

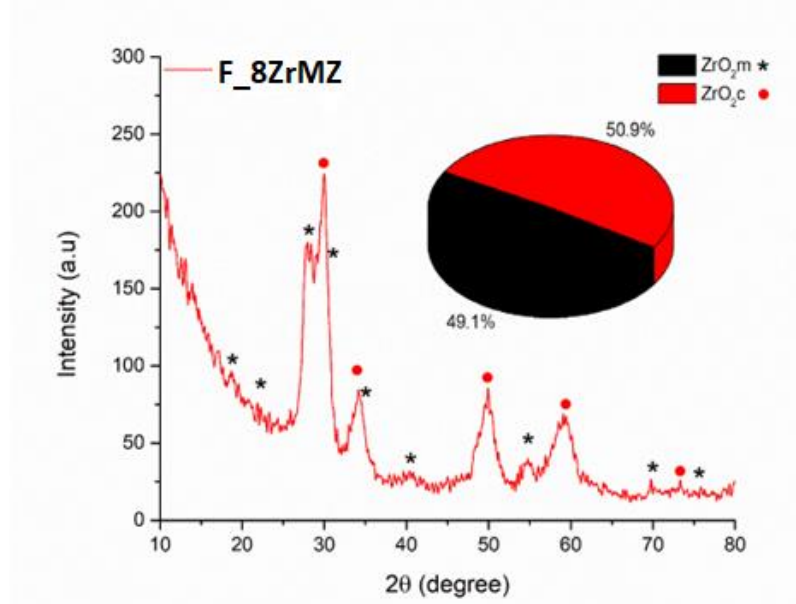


Figura 5.39. Spectrul XRD pentru filmul subțire F_8ZrMZ depus pe un substrat de siliciu prin procesul de RF sputtering.

Analizele Rietveld au relevat o cantitate de 50,9% ZrO₂ cristalizat în sistemul cubic (PDF 00-049-1642) și 49,1% ZrO₂ cristalizat în sistemul monoclinic (PDF 00-007-0343). Filmele subțiri de zirconie obținute prin RF sputtering pun în evidență dezvoltarea fazelor de zirconie dependent de puterea de pulverizare și presiune. Creșterea straturilor de zirconie este preferențială. La putere scăzută și presiune mare se dezvoltă structura columnară, iar putere mare și presiune scăzută de pulverizare sunt favorizate creșterile structurale policristaline orientate aleatoriu.

Analiza Unghiului de Contact

Capacitatea de umectare și Energia Liberă de Suprafață a filmelor subțiri au fost investigate pe baza măsurătorilor unghiului de contact (CA) cu doi agenți de umectare (apă și etilenglicol (EG)).

Valoarea medie a unghiului de contact pe proba F_8ZrMZ în mediul de lucru cu apă a fost de 95.51°, iar în mediul de lucru cu etilenglicol a fost de 72.71°, valorile CA au fost semnificativ mai mari în mediul de lucru cu apă, în comparație cu EG. A fost calculată energia liberă de suprafață 23.44 ± 2.91 mN/m, ceea ce înseamnă că suprafața este **hidrofobă**.

CONCLUZII, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE

Concluzii

Scopul tezei de doctorat ce are ca temă de studiu “*Influența amestecului natural de pământuri rare asupra structurii zirconiei cu potențiale aplicații în electroliți solizi*” a fost să analizeze posibilitatea utilizării amestecurilor de pământuri rare mixte exact așa cum sunt extrase din monazită, având ocurență naturală, ca dopanți pentru ZrO_2 cu potențiale aplicații în pilele de combustie cu oxid solid. Utilizarea **amestecului natural** de oxizi de pământuri rare ca dopanți ar putea avea impactul fundamental asupra unei utilizări eficiente a acestora, evitând costurile sporite și problemele de mediu asociate cu separarea în elemente chimice individuale.

Primul pas a fost obținerea amestecului natural de hidroxizi REE purificați, aceștia au fost extrași cu succes din minereul de monazită provenit din zona Jolotca-Ditrău, România prin aplicarea procedurilor descrise. Eficiența totală de recuperare pentru întregul proces de dizolvare cu HCl a turtei de hidroxid de a fost de 46.09 % pentru REE, iar eficiența totală de eliminare a Th a fost de 99.98 % și respectiv de 99.73 % pentru U.

Extracția Th din soluția HCl a fost efectuată utilizând amestecul D2EHPA/kerosen ca solvent. Din 1 kg minereul de monazită, au fost obținuți după precipitare cu hidroxid de amoniu 203.8 g (46.28 %) de hidroxizi REE și ~0.22g hidroxid Th a fost reținut în soluția organică.

Următorul pas a fost utilizarea amestecului natural obținut în procesul de sinteză, în acest scop, zirconia dopată cu amestecul natural de pământuri rare (8ZrMZ) a fost sintetizată utilizând sinteza hidrotermală. Au fost sintetizate în aceleași condiții și probele 4ZrY și 8ZrY, utilizat ca standard în SOFC-urile comerciale.

Pulberile astfel obținute, atât cele inițiale, cât și cele calcinate constau din agregate granulare compuse din particule fine ce prezintă simetrie tetragonală și monoclinică. S-a remarcat faptul că atunci când suprafața specifică a pulberii fine de zirconie crește de la aproximativ 0.5 la 16 m^2/g (fiind corespunzătoare cu scăderea dimensiunii medii a particulelor), rata de densificare este îmbunătățită, în timp ce s-a observat și o creștere a grăunților. Dimensiunile cristalitelor acestor pulberi nu diferă de dimensiunile particulelor calculate pe baza măsurătorilor difracției electronilor pe aria selectată (SAED).

Studiul comprimatelor sinterizate s-a efectuat în intervalul de temperatură 1200-1400°C. Toate probele studiate au densitățile teoretice mai mari de 96%, pentru comprimatele sinterizate la 1400°C, cu dimensiuni ale grăunților cuprinse în intervalul 280-2000 nm. Analiza semi-cantitativă EDS a comprimatelor sinterizate a confirmat prezența elementelor dopante considerate în sinteză.

Comprimatele sinterizate la temperatura de 1400°C au fost utilizate pentru studiul electrochimic prin spectroscopie de impedanță și difracție de radiații X. Compararea spectrelor Nyquist pentru proba P3-8ZrMZ, zirconia dopată cu REE sinterizat, cu probele P1-4ZrY și P2-8ZrY, arată o diferență clară între mecanismele conductivității în intervalul de temperatură cuprins între 500 și 800°C.

Există două motive posibile pentru proprietățile mai scăzute ale conductivității ionice ale zirconiei dopate cu amestecul natural REE (P3-8ZrMZ) în comparație cu zirconia dopată cu 4% și 8% ytriu: 1) prezența unor impurități rezultate în urma dopării mixte cu REE după îndepărtarea toriului și uraniului din concentratul de monazită, în special fier și siliciu (aproximativ 0.5%), care sunt cunoscute ca având un impact negativ asupra proprietăților conductivității ionice;

2) raportul de REE din compoziția dopantă afectează conductivitatea ionică din cauza asocierii unor defecte structurale în defecte complexe.

Ultimul pas a fost obținerea de filme subțiri prin tehnica RF sputtering. Ținta utilizată pentru RF sputtering a fost zirconia stabilizată cu 8% amestec de pământuri rare obținut din monazită (F_8ZrMZ). Această țintă a fost obținută prin presarea pulberii, urmată de calcinare. Filmele subțiri astfel obținute constau din zirconie cubică și monoclinică, cu o dimensiune a grăunților cuprinsă între aproximativ 13 și 22 nm, având o suprafață continuă, densă, uniformă și hidrofobă.

Drept urmare, rezultatele evidențiate mai sus, subliniază faptul că utilizarea zirconiei dopată cu amestecul natural de pământuri rare, are potențial de utilizare în aplicațiile SOFC, dacă se urmărește eficientizarea metodei de extracție al pământurilor rare din minereu.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Contribuțiile originale au fost aduse în cadrul fiecărei etape, începând cu studiul amplu de literatură, urmând cu etapele experimentale: extragerea amestecului natural mixt de pământuri rare, dezvoltarea puștilor ceramice, obținerea comprimatelor sinterizate și al filmelor subțiri, în ultima etapă.

Mai jos sunt enumerate contribuțiile originale, expuse pe larg în cadrul fiecărui capitol al tezei de doctorat:

- ✓ Realizarea *studiului de literatură* în ceea ce privește obținerea SOFC pe bază de zirconie dopată cu pământuri rare având ca domenii de interes: impactul SOFC în domeniul energiei cu accent spre tranziția către energia verde, tipuri de pile de combustie, materiale utilizate pentru electrolitul solid, zirconia și metodele de sinterizare.
- ✓ Elaborarea unui *studiu de literatură* privind pământurile rare; stadiul actual al cercetării privind importanța pământurilor rare (REE) la nivel european având ca domenii de interes: pământurile rare și aplicațiile lor, depozitele și distribuția acestora, mineralele purtătoare de pământuri rare, metodele de extracție a pământurilor rare din monazită.
- ✓ **Demonstrarea potențialului de extragere al amestecului natural de oxizi de pământuri rare** din monazită pentru a obține hidroxizii de pământuri rare utilizați ca dopanți pentru stabilizarea zirconiei. Obținerea amestecului mixt natural de REO a reprezentat o etapă esențială pentru realizarea experimentelor.
- ✓ **Demonstrarea posibilității de utilizare a amestecului natural de oxizi de pământuri rare** pentru obținerea unui material pe bază de **zirconie sub formă de pulbere (8ZrMZ)** și a unui material pe bază de **zirconie sub formă de comprimate (P3-8ZrMZ)** ce prezintă proprietăți promițătoare în legătură cu utilizarea acestora pentru dezvoltarea pilelor de combustie cu oxid solid.
- ✓ **Demonstrarea fezabilității amestecului natural de oxizi de pământuri rare** pentru obținerea unui tip de **film subțire**;

Activități viitoare de continuare a cercetărilor

- Pentru a îmbunătăți proprietățile electrochimice ale ZrO_2 dopat cu amestecul natural REE, se va efectua o purificare suplimentară a amestecului REE inițial pentru a elimina impuritățile care afectează conductivitatea ionică, detectate ca fiind Si și Fe. Hidroxizii de REE mixt purificați vor fi ulterior utilizați ca dopanți, conform procedurii descrise în această teză, iar proprietățile electrochimice vor fi măsurate în intervalul de temperatură 400-800°C.
- Vor fi efectuate studii suplimentare pentru cartografierea influenței concentrației multiple de REE asupra proprietăților conductivității ionice. Se va propune un plan experimental factorial activ, folosind hidroxizii de REE purificați, pentru a evalua conductivitatea ionică a fiecărui compus și a obține un "geamăn digital" al materialelor bazate pe zirconie dopată cu amestecul natural REE.
- După obținerea pulberilor se va sinteriza utilizându-se metoda sinterizare în plasmă de scânteie (spark plasma sintering - SPS), deoarece oferă mai multe avantaje față de metodele convenționale de sinterizare. Permite procesarea rapidă cu cicluri de încălzire și răcire, temperaturi de sinterizare mai scăzute și încălzire mai uniformă, rezultând într-o **densificare îmbunătățită și microstructuri fine.**

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Y. Yang, Y. Zhang, and M. Yan, "A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 298, no. May, p. 121627, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121627.
- [2] A. O. Zhigachev, V. V. Rodaev, D. V. Zhigacheva, N. V. Lyskov, and M. A. Shchukina, "Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: A review," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 23, pp. 32490–32504, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.285.
- [3] **A. N. Ghiță et al., "EXPLORING THE POTENTIAL OF RARE EARTH ELEMENT RECOVERY FROM MONAZITE," vol. 85, 2023.**
- [4] **A. Ghiță et al., "Hydrothermal synthesis of zirconia doped with naturally mixed rare earths oxides and their electrochemical properties for possible applications in solid oxide fuel cells," vol. 1, pp. 1–12, 2024.**
- [5] **R. Piticescu et al., "Powders (Ln = La , Gd , Nd , Sm): Crystalline Structure, Thermal and Dielectric Properties," pp. 1–21, 2021.**
- [6] P. Vinchhi, M. Khandla, K. Chaudhary, and R. Pati, "Recent advances on electrolyte materials for SOFC : A review," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 152, no. April, p. 110724, 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110724.