

На правах рукописи



Курицына Ирина Евгеньевна

**ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ДВУХ- И  
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ  
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ  
ИТТРИЯ, ГАДОЛИНИЯ, ИТТЕРБИЯ И СКАНДИЯ**

Специальность – 1.3.8

«Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2024 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

**Научный руководитель:**

**Бредихин Сергей Иванович,**  
доктор физико-математических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Укше Александр Евгеньевич,**  
доктор физико-математических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем

**Гребенев Вадим Вячеславович,**  
кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится « 15 » октября 2024 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д002.100.02) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
24.1.136.01 (Д 002.100.02),  
доктор физико-математических наук



Гаврилов Сергей Сергеевич

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследований и степень ее разработанности

Твердые растворы на основе диоксида циркония обладают высокой униполярной анионной проводимостью ( $\sim 0,1$  См/см) при температурах выше  $750$  °С, в связи с чем такие материалы являются наиболее перспективными для создания твердоэлектролитных мембран для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородных датчиков и кислородных насосов [1, 2]. Выяснение механизмов ионной проводимости и факторов, влияющих на нее, является одной из фундаментальных задач физики конденсированного состояния.

Ионная проводимость в твердых растворах на основе диоксида циркония возникает из-за образования кислородных вакансий при частичном замещении катионов циркония катионами редкоземельных или переходных элементов с меньшей валентностью. Концентрация вакансий задается условием электронейтральности и линейно зависит от содержания стабилизирующего оксида. Несмотря на это, концентрационная зависимость проводимости имеет немонотонный характер. Известно, например, что для керамических твердых растворов системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$  максимум проводимости достигается при концентрации  $8$  моль. %  $Y_2O_3$ , но в то же время дальнейшее увеличение содержания легирующего оксида приводит к уменьшению величины анионной проводимости вследствие образования ассоциатов дефектов [3]. Взаимодействие вакансий кислорода со структурными дефектами, в качестве которых могут выступать как другие вакансии, так и катионы с отличной от катиона  $Zr^{4+}$  степенью окисления, существенно влияет на структурные, термические, механические и электрофизические свойства стабилизированного диоксида циркония [4-5]. Диффузия ионов кислорода в твердых растворах на основе  $ZrO_2$  имеет термоактивационный характер. Основной вклад в энергию активации проводимости при повышенных температурах вносит энтальпия миграции ионов, которая является определяющей с точки зрения достижения высокой электропроводности материала при этих температурах.

Согласно теоретическим и экспериментальным работам [6-8] ионная проводимость материалов на основе диоксида циркония зависит от радиуса катиона стабилизирующего оксида. Вероятно, это связано с возникновением упругих напряжений в кристаллической решетке при введении замещающего катиона примеси большего радиуса по сравнению с радиусом катиона циркония. Следует также отметить, что не только абсолютная величина, но и положение максимума электропроводности на концентрационной зависимости изменяется в зависимости от вида катиона стабилизирующего оксида. На сегодняшний день причины этого до конца не ясны. Остаются открытыми вопросы о критериях выбора солегирующих оксидов и их концентрационных соотношений. Разрешение этих вопросов, на которое в значительной мере

были нацелены исследования, представленные в данной диссертации, имеет большое значение для оптимизации состава твердых растворов на основе диоксида циркония и повышения их ионной проводимости.

Кроме исследования особенностей анионной проводимости в зависимости от концентрации и вида легирующих оксидов, важной задачей является изучение механизма деградации транспортных характеристик при длительной высокотемпературной выдержке. Результаты, полученные при изучении процессов старения, часто противоречивы. Нет единого мнения о физических явлениях, протекающих при воздействии высоких температур на твердые растворы на основе диоксида циркония и вызывающих деградацию проводимости. К ним можно отнести фазовые превращения, а также процессы, связанные с ассоциацией/диссоциацией различных типов дефектов кристаллической решетки (кислородная вакансия – кислородная вакансия, кислородная вакансия – трехвалентный катион). Изучение их вкладов в процесс деградации проводимости позволит определить перспективные направления дальнейших исследований и в итоге создать твердые электролиты, сохраняющие стабильность характеристик в течение длительного времени при высоких рабочих температурах.

Также отметим, что структурные, механические и электрические свойства керамических материалов в значительной степени зависят от их микроструктуры (размеров зерен, характера распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен, межзеренных напряжений, наличия пор и т.д.), которые, в свою очередь, определяются технологическими условиями синтеза. По этой причине анализ и сопоставление опубликованных результатов исследований образцов, полученных по различным технологиям, часто приводит к противоречивым выводам [9]. С другой стороны, при синтезе материалов в виде монокристаллов влияние вышеперечисленных факторов можно исключить. Настоящая диссертация содержит комплексное исследование структурных и транспортных свойств твердых растворов на основе диоксида циркония с использованием монокристаллических образцов, которое позволяет выполнить корректный сравнительный анализ полученных результатов.

С учетом вышеизложенного, исследование структурных и транспортных характеристик монокристаллических твердых растворов на основе диоксида циркония является перспективным направлением не только для изучения механизмов ионной проводимости, но и для прикладного применения монокристаллических твердых электролитов в ТОТЭ, что и обуславливает **актуальность** темы данной работы.

**Целью настоящей работы** было выявление корреляции между видом и концентрацией стабилизирующих оксидов, структурными и транспортными характеристиками кристаллов твердых электролитов на основе диоксида циркония для установления составов, обладающих максимальной анионной проводимостью и устойчивостью к высокотемпературной деградации.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- определить оптимальные концентрации стабилизирующих оксидов, при которых достигается максимум высокотемпературной проводимости;
- изучить особенности фазообразования в кристаллах твердых растворов на основе  $ZrO_2$  и их влияние на ионную проводимость и энергию активации;
- провести анализ концентрационных зависимостей анионной проводимости твердых растворов  $ZrO_2-R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Yb, Sc$ ) с целью определения зависимости максимальной проводимости от вида трехвалентного катиона;
- исследовать долговременную стабильность анионной проводимости в условиях высоких температур для наиболее перспективных составов;
- изготовить модельные ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции на основе керамического и монокристаллического твердых электролитов состава  $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,1}(Y_2O_3)_{0,01}$  с новым катодным материалом  $Sr_{0,7}Ce_{0,3}MnO_{3-\delta}$  и провести электрохимические исследования их характеристик.

### **Научная новизна полученных результатов**

Впервые проведены системные исследования электрофизических характеристик монокристаллов на основе диоксида циркония в широком диапазоне составов, в результате чего были установлены особенности кислород-ионного транспорта в зависимости от кристаллической и дефектной структуры твердых растворов. Показано, что для двухкомпонентных составов  $ZrO_2-R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Yb$ ) минимальная концентрация стабилизирующего оксида, необходимая для образования кубического твердого раствора, повышается с увеличением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида в ряду  $Yb \rightarrow Y \rightarrow Gd$ . Установлено, что в трехкомпонентных системах  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$  и  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  максимальной проводимостью при фиксированном значении концентрации оксида скандия обладают составы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %.

### **Практическая значимость**

Результаты исследования электрофизических свойств и установление механизмов структурной деградации монокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония важны для понимания процессов, протекающих в объеме материала, и могут найти практическое применение для разработки и оптимизации новых составов твердых электролитов на основе диоксида циркония. Нами было показано, что максимальной кислород-ионной проводимостью и повышенной стабильностью транспортных характеристик при рабочих температурах электрохимических устройств обладают кристаллы состава  $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,09}(Yb_2O_3)_{0,01}$ ,

который является перспективным для использования в качестве материала твердого электролита ТОТЭ. Экспериментально установлено, что высокотемпературная деградация проводимости монокристаллических образцов  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  при температуре 850 °С в течение 4800 ч не превышает 4 %. Удельная проводимость монокристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  сопоставима с проводимостью керамических образцов того же состава и превышает удельную проводимость широко используемых в настоящее время твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ . Показана перспективность использования монокристаллических твердых электролитов для исследования электрохимических характеристик ТОТЭ благодаря их повышенной анионной проводимости, стабильности и химической инертности.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Показано, что в кристаллах твердых растворов бинарных систем  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$ , где  $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Sc}$ , максимальная высокотемпературная удельная электропроводность наблюдается в интервале концентраций 8–10 мол. %  $\text{R}_2\text{O}_3$  и увеличивается с уменьшением разницы между размерами ионного радиуса матрицы ( $\text{Zr}^{4+}$ ) и трехвалентного катиона стабилизирующего оксида.

2. Установлено, что кристаллы трехкомпонентных твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$ , где  $R = \text{Y}, \text{Yb}$ , при фиксированном содержании  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  обладают максимальной высокотемпературной удельной электропроводностью при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %, причем при сопоставимых составах проводимость кристаллов, солегированных  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , выше проводимости кристаллов, солегированных  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , во всем исследованном температурном интервале.

3. Показано, что замещение  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в кристаллах трехкомпонентных твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$  эффективно подавляет образование низкотемпературной ромбоэдрической фазы и приводит к стабилизации псевдокубической (кубической) структуры. При этом введение 1 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в систему  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$  стабилизирует кубическую фазу при меньшем содержании  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

4. Установлено, что механизм структурной деградации состава  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$  при длительном температурном воздействии связан с трансформацией исходной псевдокубической фазы в более низкосимметричную фазу, представляющую собой тетрагональную или ромбоэдрическую модификацию  $\text{ZrO}_2$ .

5. Установлено, что соединение  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  обладает высокой электропроводностью, не зависящей от парциального давления кислорода в окислительной атмосфере, и может служить основой катодного материала твердооксидных топливных элементов.

### **Личный вклад**

Планирование работы и постановка задач проводились автором совместно с научным руководителем. Автор лично осуществлял подготовку кристаллических образцов для измерений, исследовал транспортные характеристики кристаллов, обрабатывал и интерпретировал полученные экспериментальные результаты, включая детальное изучение фазового состава и структуры образцов до и после испытаний. Автором были проведены долговременные испытания проводимости монокристаллических и керамических образцов, проанализированы экспериментальные данные исследований с использованием современных теоретических представлений и методов интерпретации полученных результатов для объяснения механизма деградации проводимости исследуемых составов. Автором оценена перспективность использования оксидного соединения  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  в качестве катодного материала для твердооксидных топливных элементов на основании комплексного анализа результатов проведенных электрохимических измерений. Синтез катодного материала, приготовление модельных ТОТЭ и электрохимические измерения также проведены автором. Кроме того, личный вклад автора заключался в проведении численных расчетов, анализе, интерпретации полученных результатов и подготовке публикаций.

### **Методы исследования**

Для исследования ионной проводимости твердых электролитов использовался метод импедансной спектроскопии. Определение коэффициента диффузии ионов кислорода в структуре катодного материала осуществлялось с помощью метода изотопного обмена. Вольтамперные и импедансные характеристики модельных ТОТЭ измерялись четырехконтактным методом в двухкамерной ячейке с разделенными газовыми пространствами. Для изучения физико-химических свойств материалов использовались следующие методы исследования: растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия и комбинационное рассеяние света.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования и аттестованных методик исследования свойств материалов. Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях.

Основные результаты данной работы докладывались на следующих научных конференциях: 10th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and

Environmental Applications (2012, Германия), The 19th International Conference on Solid State Ionics (2013, Япония), International Scientific Conference "Science of the future" (2014, Россия), 13-е Международное совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (2016, Россия), Всероссийские конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, Россия), XIV Sino-Russian Symposium "Advanced Materials and Technologies" (2017, КНР), 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) (2019, Республика Корея), The 2nd International Online Conference on Crystals (2020, Испания), The 2021 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) (2021, Франция).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 15 работ в российских и иностранных рецензируемых научных журналах. Из них индексируется в Web of Science – 13, в Scopus – 15.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 177 наименований. Диссертация содержит 160 страниц, включая 75 рисунков и 16 таблиц.



## Содержание диссертации

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования, описаны научная и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора диссертации в работу.

**Первая глава** посвящена научному литературному обзору, в котором описаны общие принципы работы и типы конструкции твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Приведены физико-химические свойства современных материалов с высокой анионной проводимостью для твердых электролитов в области средних и высоких температур ТОТЭ. Рассмотрены твердые растворы на основе диоксида циркония, которые наиболее широко используются в качестве твердого электролита в различных электрохимических устройствах, так как обладают высокой ионной проводимостью, химической инертностью и механической прочностью. Обсуждаются методы получения материалов твердых электролитов и методы исследования транспортных характеристик материалов. Большинство экспериментальных исследований ионной проводимости, состава и структуры твердых растворов на основе  $ZrO_2$  посвящено керамике. На электропроводность керамических материалов влияет множество факторов: наличие границ зерен, микротрещин, сегрегация примесей по границам зерен, неоднородное распределение стабилизирующих оксидов в объеме и по границам зерен, наличие пространственного заряда у зерен. Исследования, проведенные на монокристаллах, исключают влияние этих факторов и значительно упрощают интерпретацию полученных результатов. Электропроводность монокристаллов, в отличие от керамики, зависит только от исходного состава и условий кристаллизации. Обосновано, что исследование зависимости состав-структура-электрофизические свойства материалов лучше проводить на монокристаллических образцах.

**Вторая глава** посвящена описанию получения кристаллов твердых растворов на основе  $ZrO_2$  методом кристаллизации расплава в холодном контейнере, а также методам исследования структуры кристаллов и измерения транспортных характеристик.

**Третья глава** посвящена изучению взаимосвязи между транспортными характеристиками, структурой и фазовым составом монокристаллических твердых растворов  $(ZrO_2)_{1-x}(R_2O_3)_x$ , где  $R = Y, Yb, Gd, Sc$ , в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида. Исследованы электрофизические свойства, фазовый состав и изменение микроструктуры в кристаллах  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  в широком диапазоне составов  $x = (0,025 - 0,33)$ . На рисунке 1 приведены удельная проводимость и значения энергии активации кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  при температуре 1173 К.

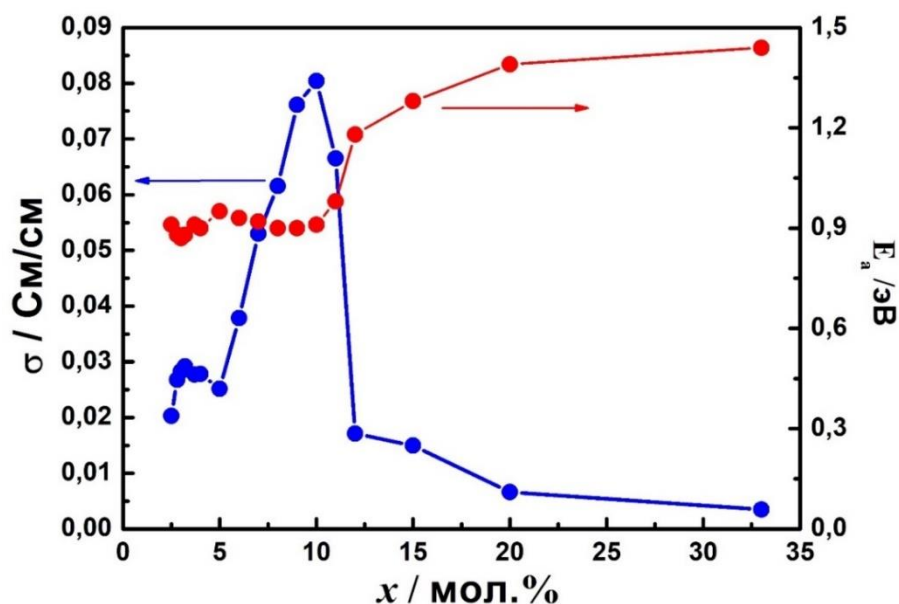
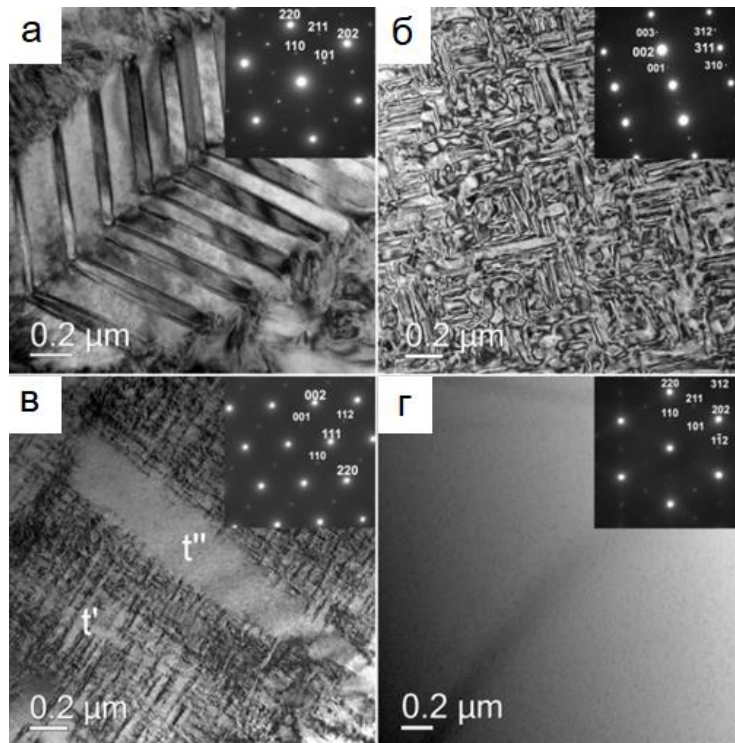


Рисунок 1 – Удельная проводимость кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  при температуре 1173 К и значения энергии активации, рассчитанные в температурном интервале 923 К – 1173 К

На графике зависимости удельной проводимости и энергии активации от состава твердого раствора при температуре 1173 К есть два максимума ионной проводимости для составов  $(\text{ZrO}_2)_{0,968}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,032}$  и  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$ , а энергия активации для данных составов имеет минимальные значения. Рассмотрена взаимосвязь структуры и удельной проводимости кристаллов на основе  $\text{ZrO}_2$  в зависимости от концентрации  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В области концентраций от 2,5 до 5,0 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  кристаллы содержат две метастабильные тетрагональные фазы с разной степенью тетрагональности и соответственно разным количеством растворенного в них  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . При увеличении концентрации стабилизирующего оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 2,5 до 5,0 мол. % увеличивается количество обогащенной  $\text{Y}_2\text{O}_3$  t'-фазы и уменьшается количество обедненной  $\text{Y}_2\text{O}_3$  t-фазы. Детальное прямое исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что кристаллы с концентрацией стабилизирующего оксида 2,5 – 3,2 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  обладали развитой двойниковой структурой (Рисунок 2а). Плоскостью двойникования является плоскость  $\{110\}$ . В кристаллах присутствовали крупные двойники с иерархической структурой, т.е. каждый из двойников содержал внутри себя двойник следующего порядка. В области 3,2 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдается первый небольшой максимум проводимости.



(а) -  $(\text{ZrO}_2)_{0,975}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,025}$ ; (б) -  $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,037}$ ;  
 (в) -  $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,06}$ ; (г) -  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$

Рисунок 2 – Изображения двойников в кристаллах  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ : на вставках дифракционные картины от соответствующих областей кристаллов

Для кристаллов с содержанием 3,7 – 5,0 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  двойниковая структура становится более однородной и дисперсной, количество двойниковых границ растет. Размеры двойников в такой структуре существенно меньше, чем при меньших концентрациях  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и, кроме того, нет иерархии двойникового. При этом проводимость для твердых растворов с концентрацией 3,7 – 5,0 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  заметно падает. Структура в твердых растворах с 3,7 – 5 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  характеризуется большими напряжениями. Возможно, это происходит из-за того, что процессы двойникового, обеспечивающие релаксацию напряжений при фазовом переходе кубической фазы в тетрагональную, не успевают произойти полностью путем многоступенчатого двойникового, как в случае составов с 2,5 – 3,2 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Искажения, накапливающиеся в кристаллической решетке, могут приводить к образованию дефектных комплексов, включающих вакансию кислорода и его ближайшее кислородное и катионное окружение. Образование таких комплексов снижает подвижность кислородных вакансий и проводимость материала. В кристаллах с 6 – 7 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  появляются области свободные от мелкодисперсной доменной структуры и проводимость увеличивается (Рисунок 2в). На электронограммах локальных бездефектных включений наблюдаются рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа 110 и 112 свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и соответственно нарушении симметрии

характерной для пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ . Эта фаза обозначена как псевдокубическая или  $t''$ -фаза, так как имеет степень тетрагональности  $c/a=1$ , но принадлежит к пространственной группе симметрии  $P4_2/nmc$ .

Кристаллы 8 – 11 мол. %  $Y_2O_3$  представляют собой однофазные монокристаллы  $t''$ -фазы свободные от двойников. Данные кристаллы обладают максимальной проводимостью в области исследуемых составов. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида от 11 до 12 мол. %  $Y_2O_3$  наблюдается резкий спад проводимости и резкое увеличение энергии активации. При этом происходят и изменения в фазовом составе. Кристаллы, содержащие 11 мол. %  $Y_2O_3$  – это кристаллы с псевдокубической структурой  $t''$ -фазы, а 12 мол. %  $Y_2O_3$  – кубические. Мы полагаем, что резкое падение проводимости при увеличении концентрации от 11 до 12 мол. %  $Y_2O_3$  связано с изменением симметрии расположения атомов кислорода в ячейке при переходе от тетрагональной фазы  $t''$  к кубической, а не с постепенным образованием ассоциаций вакансий. Ассоциация вакансий с образованием комплексов проявляется при дальнейшем увеличении концентрации  $Y_2O_3$ . В однофазных кубических кристаллах 12 – 33 мол. %  $Y_2O_3$  с увеличением концентрации вакансий увеличивается энергия активации, проводимость не растет, возможно, за счет образования вакансионных комплексов. Как показано в работах [10-15], одной из причин уменьшения проводимости в области кубических твердых растворов, может быть, снижение подвижности кислородных вакансий из-за образования комплексов, включающих вакансии кислорода.

Таким образом, анализ влияния концентрации  $Y_2O_3$  на проводимость позволяет отметить следующее: границы двойников не приводят к появлению дополнительного механизма ускорения ионной проводимости в кристаллах, в частности при увеличении концентрации  $Y_2O_3$  от 3,7 до 5,0 мол. % плотность двойниковых границ увеличивается, а проводимость падает. Максимальной проводимостью обладают кристаллы  $ZrO_2$  – 10 мол. %  $Y_2O_3$ , содержащие  $t''$ -фазу, в которой атомы кислорода смещены из положений высокой симметрии характерной для кубической фазы, что, возможно, приводит к повышенной их диффузионной подвижности.

Исследование электрофизических свойств, фазового состава и микроструктуры в кристаллах  $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$  и  $(ZrO_2)_{1-x}(Yb_2O_3)_x$  проводили также в широком диапазоне диапазоне составов  $x = 0,028 - 0,33$ . Проведен сравнительный анализ характеристик кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$  и  $(ZrO_2)_{1-x}(Yb_2O_3)_x$  с кристаллами  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  при сопоставимых концентрациях.

В таблице 1 приведено сопоставление данных о фазовом составе кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x}(R_2O_3)_x$ , где  $R = Y, Yb$  и  $Gd$ , полученных методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

Таблица 1 – Фазовый состав кристаллов по данным рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ

Концентрация R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Метод	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8 мол. %	ПЭМ	t''	t''	t
	РФА	c	c*	t
9 мол. %	ПЭМ	t''	t''	t''
	РФА	c	c	c*
10 мол. %	ПЭМ	t''	t''	t''
	РФА	c	c	c
11 мол. %	ПЭМ	c	t''	t''
	РФА		c	c
12 мол.%	ПЭМ	c	c	t''
	РФА			c

c – кубическая модификация ZrO<sub>2</sub>;

t – тетрагональная модификация ZrO<sub>2</sub>;

c\* – кубическая модификация ZrO<sub>2</sub>, испытывающая тетрагонально-кубический переход при механическом воздействии.

Как следует из таблицы 1, увеличение ионного радиуса в ряду Yb<sup>3+</sup> → Y<sup>3+</sup> → Gd<sup>3+</sup> (0,985, 1,019 и 1,053 Å, соответственно) приводит к более высокой минимальной концентрации стабилизирующего оксида, необходимой для образования устойчивого кубического твердого раствора. При данных условиях синтеза кристаллов стабильные псевдокубические твердые растворы, не претерпевающие фазовых превращений при измельчении, были получены при концентрациях (8-9), (9-10) и (10-12) мол. % для Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Данные составы близки к границе между однофазной кубической и двухфазной (c+t) областями на фазовой диаграмме.

На рисунке 3 приведено сравнение концентрационных зависимостей проводимости кристаллов (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> и (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>.

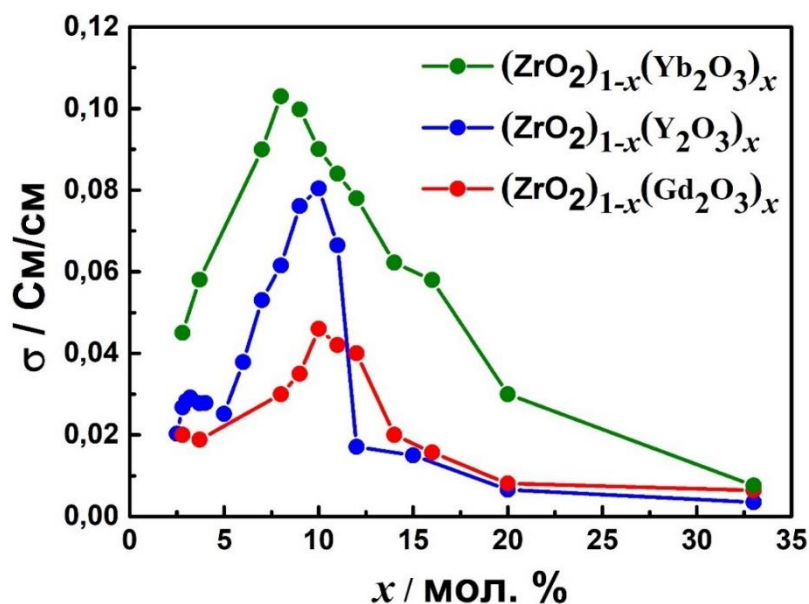


Рисунок 3 – Удельная электропроводность кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  и  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$  при температуре 1173К

Для твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$  наибольшая проводимость наблюдается у кристаллов при  $x = (0,08-0,09)$ . Зависимости проводимости от концентрации кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  и  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$  имеют максимумы при  $x = (0,09-0,1)$  и  $x = (0,10-0,12)$ , соответственно. При сравнимых концентрациях проводимость кристаллов, стабилизированных  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , выше, чем у кристаллов, стабилизированных  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Анализ данных высокотемпературной ионной проводимости кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$ , где  $\text{R} = \text{Y}$ ,  $\text{Yb}$  и  $\text{Gd}$ , позволяет предположить, что увеличение ионного радиуса стабилизирующего катиона оксида снижает проводимость кристаллов. Видна тенденция увеличения концентрации стабилизирующего оксида, при которой наблюдается максимальная электропроводность, заключающаяся в увеличении ионного радиуса трехвалентного катиона.

Таким образом, для составов кристаллов вблизи фазовой границы между тетрагональной и кубической модификациями  $\text{ZrO}_2$  образование кубического твердого раствора зависит не только от концентрации стабилизирующего оксида, но и от ионного радиуса стабилизирующих катионов. Максимальная проводимость наблюдается в кристаллах твердых растворов  $\text{ZrO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Y}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ), содержащих псевдокубическую  $t''$ -фазу, которая характеризуется смещением атомов кислорода из положений высокосимметричной флюоритной структуры.

Исследование фазового состава и транспортных характеристик кристаллов твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$  проводили в диапазоне концентраций ( $x = 0,035 - 0,11$ ). В отличие от рассмотренных выше твердых растворов  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  кубическая фаза в твердых растворах  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  стабильна в узком диапазоне концентраций  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и при температурах ниже  $\sim 873$  К может испытывать кубическо-ромбоэдрический фазовый переход.

В исследуемом диапазоне концентраций не удалось получить твердого раствора  $ZrO_2 - Sc_2O_3$ , в котором кубическая фаза стабилизировалась во всем объеме кристалла. При концентрации  $Sc_2O_3 \leq 9$  мол. % кристаллы содержали тетрагональную фазу или смесь тетрагональной и моноклинной модификаций  $ZrO_2$ . При концентрации  $Sc_2O_3 \geq 10$  мол. % кристаллы представляли собой смесь кубической и ромбоэдрической фаз  $ZrO_2$ . При исследовании микроструктуры кристаллов методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что в зависимости от концентрации  $Sc_2O_3$  структура отличалась видом и размером двойников.

На рисунке 4 представлены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых образцов для различных концентраций  $Sc_2O_3$ .

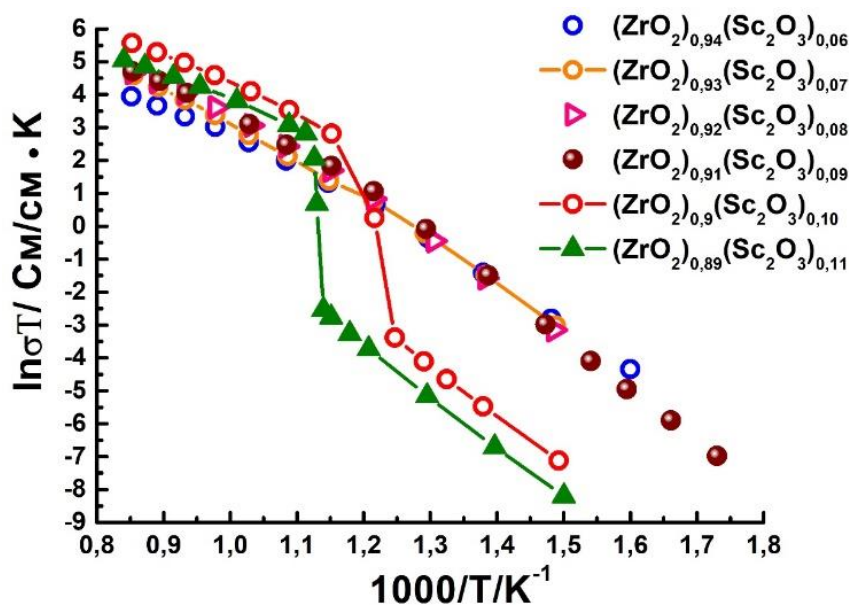


Рисунок 4 – Температурные зависимости удельной проводимости кристаллов на основе  $ZrO_2$  с различным содержанием  $Sc_2O_3$

Полученные зависимости имеют термоактивационный характер. Для каждого состава кристаллов можно выделить два линейных участка (623К - 823К и 823К-1173К) с различным активационным барьером. В таблице 2 приведены величины энергий активации проводимости ( $E_a$ ) образцов, рассчитанные в температурных интервалах 623К – 823К и 823К – 1173К, а также данные по удельной проводимости образцов при различных температурах на воздухе. Наличие двух термоактивационных участков может быть обусловлено следующими причинами. В низкотемпературной области 623К – 823К энергия активации  $E_a$  является суммой энергии ассоциации, которая требуется для диссоциации кластера вакансии – катион, и энергии миграции подвижных ионов. В высокотемпературной области 823К – 1173К энергия активации проводимости определяется в основном энергией миграции подвижных ионов.

Таблица 2 – Энергия активации  $E_a$  и удельная проводимость кристаллов твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$

Образец	$E_a$ , эВ		Удельная проводимость, См/см	
	623К–823К	823К–1173К	1123К	1173К
$(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}$	1,19	0,68	0,034	0,044
$(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}$	1,20	0,94	0,060	0,084
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}$	1,26	0,91	0,071	0,090
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$	1,36	0,79	0,074	0,094
$(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$	1,30	0,70	0,177	0,224
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$	1,25	0,66	0,101	0,126

Таким образом, стабилизация  $\text{ZrO}_2$  оксидом скандия не позволяет получить кристаллы диоксида циркония с кубической структурой, стабильной при комнатной температуре. Максимальной проводимостью среди кристаллов исследованного диапазона составов обладает состав  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ , удельная проводимость которого составляет 0,177 См/см при температуре 1123 К. К сожалению, несмотря на высокие электропроводящие характеристики, кристаллы  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  не могут быть использованы в качестве материала для твердоэлектролитных мембран ТОТЭ из-за их фазовой нестабильности и наличия микротрещин. Одним из способов повышения фазовой стабильности и получения однофазных составов, обладающих кубической структурой при комнатной температуре, может быть дополнительное легирование твердых растворов  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$  оксидами редкоземельных элементов.

В четвертой главе диссертационной работы проведено исследование влияния структуры, фазового состава, концентрации и типа стабилизирующих оксидов на электротранспортные характеристики полученных кристаллов твердых растворов  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ , дополнительно легированных  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Исследование кристаллов системы  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  проводили в диапазоне составов ( $x = 0,07 - 0,10$ ;  $y = 0,01 - 0,03$ ).

Фазовый анализ кристаллов показал, что кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$  и  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  были однофазными и содержали только тетрагональную модификацию  $\text{ZrO}_2$ . Кристалл  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$  был двухфазным и содержал кубическую и ромбоэдрическую модификации  $\text{ZrO}_2$ . Остальные кристаллы системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  были однофазными с кубической флюоритовой структурой. Исследование структуры кристаллов на основе твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что тетрагональные или ромбоэдрические кристаллы содержали двойники.



На рисунке 5 приведена зависимость проводимости при 1173 К твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  от концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

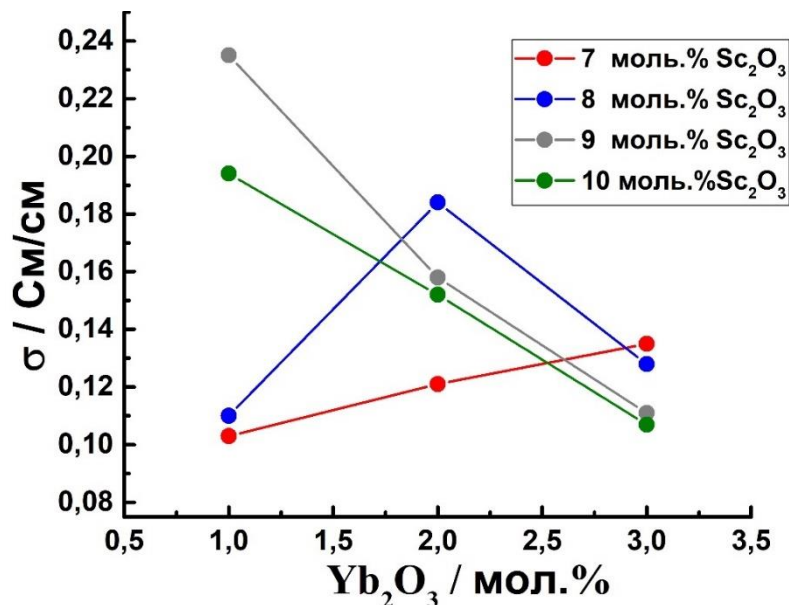


Рисунок 5 – Зависимость проводимости при 1173 К твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  от концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

Максимальной высокотемпературной проводимостью обладают кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ . Увеличение концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в твердых растворах содержащих, 9 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , приводит к уменьшению проводимости. Аналогичная зависимость проводимости от концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  наблюдается для твердых растворов, содержащих 10 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . При увеличении концентрации солегирующего оксида  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  от 1 до 3 мол. % электропроводность твердых растворов, содержащих 10 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , заметно уменьшается.

Для кристаллов, содержащих 8 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , при увеличении концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  наблюдается немонокотное изменение проводимости. Кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  имеют низкие значения проводимости ( $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 1173 К). При увеличении концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в твердых растворах до 2 мол. % значения проводимости кристаллов резко увеличиваются. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до 3 мол. % приводит к уменьшению проводимости. Такое изменение проводимости кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{0,92-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  связано с изменением их фазового состава и суммарной концентрации стабилизирующих оксидов  $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$ . Так, минимальную проводимость имеют тетрагональные кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ . При увеличении концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до 2 мол. % в кристаллах стабилизируется псевдокубическая  $t''$ -фаза и проводимость кристаллов увеличивается. Добавление солегирующего оксида в твердые растворы, содержащие

псевдокубическую фазу, приводит к стабилизации кубической флюоритной структуры и уменьшению проводимости кристаллов. При этом суммарная концентрация стабилизирующих оксидов также увеличивается и для кристалла  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$  составляет 11 мол. %.

Для твердых растворов, содержащих 7 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  проводимость увеличивается при увеличении концентрации солегирующего оксида  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Кристаллы с содержанием солегирующего оксида  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  1 и 2 мол. % имеют структуру тетрагонального твердого раствора, и при увеличении концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  степень тетрагональности уменьшается, электропроводность при этом увеличивается. При содержании 3 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  структура твердого раствора становится псевдокубической, что приводит к увеличению значений проводимости.

Следует отметить, что для серии твердых растворов при постоянной концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и разной концентрации солегирующего оксида  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  максимальную высокотемпературную проводимость имеют кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %:  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$  и  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$ . К данной закономерности можно отнести также кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}$ , так как добавление 1 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ , приводит к уменьшению проводимости.

Сопоставление данных о фазовом составе и проводимости кристаллов позволяет сделать следующие предположения. Тетрагональные фазы обладают низкими значениями ионной проводимости. Значения проводимости тетрагональных кристаллов для разных кристаллов из исследованного диапазона составов близки и составляют  $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 1173 К. Максимальные значения проводимости характерны для кристаллов, имеющих псевдокубическую структуру  $t''$ -фазы. Для однофазных кристаллов, имеющих псевдокубическую или кубическую структуру, при постоянной концентрации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  характерно уменьшение высокотемпературной проводимости при увеличении концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в твердых растворах. Так, при концентрации солегирующего оксида 1 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  проводимость кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  выше, чем проводимость  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ . При концентрации солегирующего оксида 2 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  для псевдокубических и кубических фаз проводимость твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{0,98-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$  уменьшается при увеличении концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  от  $x = 0,08$  до  $x = 0,10$ . При концентрации солегирующего оксида 3 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  проводимость твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{0,97-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$  также монотонно уменьшается при увеличении концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  от  $x = 0,07$  до  $x = 0,10$ .

Исследование кристаллов системы  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  проводили в диапазоне составов ( $x = 0,07 - 0,11$ ;  $y = 0,01 - 0,04$ ).

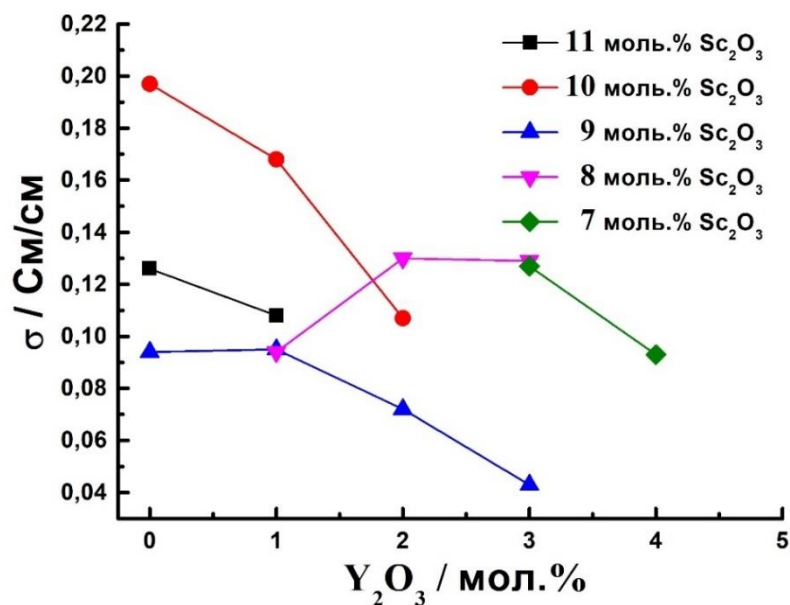


Рисунок 6 - Зависимость проводимости твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  от концентрации  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1173 К

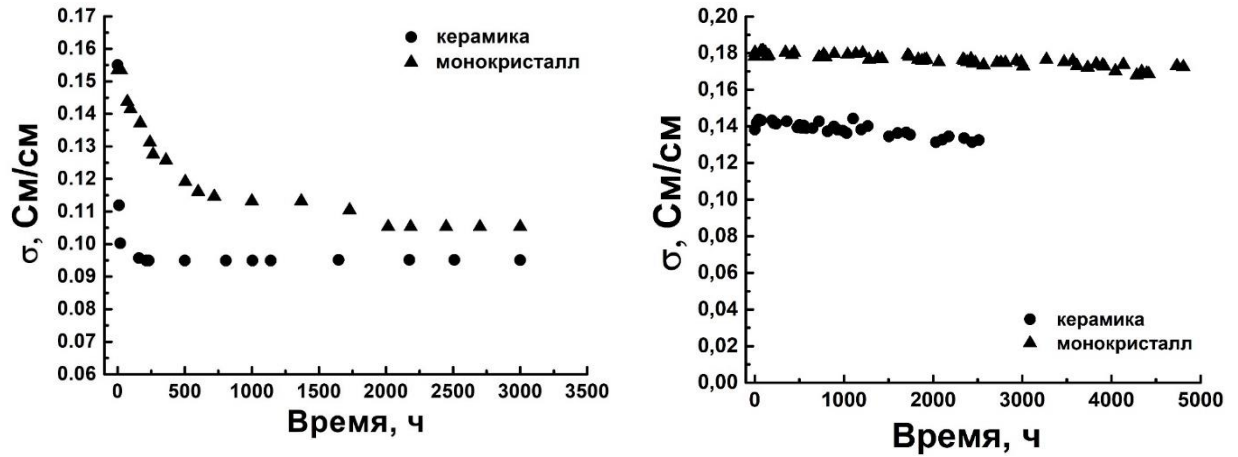
Как следует из данных, представленных на рисунке 6, что солегирирование  $\text{Y}_2\text{O}_3$  по-разному влияет на проводимость твердых растворов, при этом проводимость зависит от содержания  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в исходном составе. Кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$  имеют максимальную проводимость при температуре 1173 К. Введение  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в данные кристаллы приводит к заметному снижению проводимости. Аналогичная, но менее выраженная тенденция наблюдается для кристаллов, содержащих 11 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Для кристаллов с 8 и 9 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  наблюдается немонокотонное изменение проводимости с увеличением содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Для кристаллов, содержащих 9 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , значение проводимости сначала незначительно увеличивается при добавлении 1 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а затем снижается при увеличении концентрации  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Для кристаллов, содержащих 8 мол.%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , значение проводимости при солегирировании 2 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  выше, чем у кристаллов солегирированных 1 мол. % или 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Для всех серий кристаллов с одинаковым содержанием  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и различным содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 10 мол. % имеют максимальную проводимость, т.е.  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$  и  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ .

Сравнение удельной электропроводности кристаллов с одинаковой суммарной концентрацией стабилизаторов показывает, что замена  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на  $\text{Y}_2\text{O}_3$  не всегда приводит к снижению проводимости. Например, проводимость кристаллов с суммарной концентрацией стабилизаторов равной 10 мол. % в кристаллах  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$  больше, чем у

кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ . Возможно, положение ионов кислорода, как в кубической структуре, так и в тетрагональной ( $c/\sqrt{2}a > 1$ ) структуре снижает подвижность ионов кислорода по сравнению с неустойчивым положением в решетке  $t''$ -фазы. Это предположение подтверждается следующими результатами. Кристаллы  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$  уже содержат  $t''$ -фазу; для кристаллов, содержащих 9 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $t''$ -фаза появляется при добавлении 1 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а для кристаллов, содержащих 8 и 7 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , для появления  $t''$ -фазы необходимо добавить 2 и 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Y}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению проводимости.

Сравнительный анализ структурных и транспортных характеристик кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  и  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  показал, что проводимость кристаллов сопоставимых составов, солегированных  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , выше проводимости кристаллов, солегированных  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , во всем исследованном температурном интервале. Введение 1 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в систему  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  стабилизирует кубическую фазу при концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  10 и 9 мол. %, соответственно, то есть в случае  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  стабилизация кубической фазы наблюдается при меньшем содержании  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Исследование высокотемпературной проводимости кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  и  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  показало, что максимальной проводимостью при фиксированном значении  $x$  обладают образцы при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов  $(x+y)$  равной 10 мол. %.

Для исследования процесса деградации электротранспортных свойств были выбраны монокристаллы и поликристаллы сопоставимых составов, обладающие максимальной ионной проводимостью. Обнаружена деградация проводимости как монокристаллических, так и керамических образцов  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ ; в образцах  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  заметной деградации проводимости не наблюдалось. Однако увеличение содержания  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до 2 мол. %  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$  приводит к снижению стабильности высокосимметричной фазы и ее трансформации в тетрагональную фазу. Во всех случаях проводимость кристаллов превосходила проводимость керамических образцов во всем временном интервале. На рисунке 7 приведена временная зависимость проводимости при температуре 1123К поликристаллических и монокристаллических образцов составов:  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$  и  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ .



(а) –  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ ; (б) –  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$   
 Рисунок 7 – Временная зависимость проводимости при температуре 1123 К поликристаллических и монокристаллических образцов составов

Проведено электрохимическое исследование модельных ТОТЭ на основе монокристаллических и керамических твердооксидных мембран и катода на основе  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Электрохимические исследования проводились на планарных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции. На рисунке 8 приведены характеристики модельных ячеек ТОТЭ на основе монокристаллических и керамических твердооксидных мембран с катодом на основе  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ .

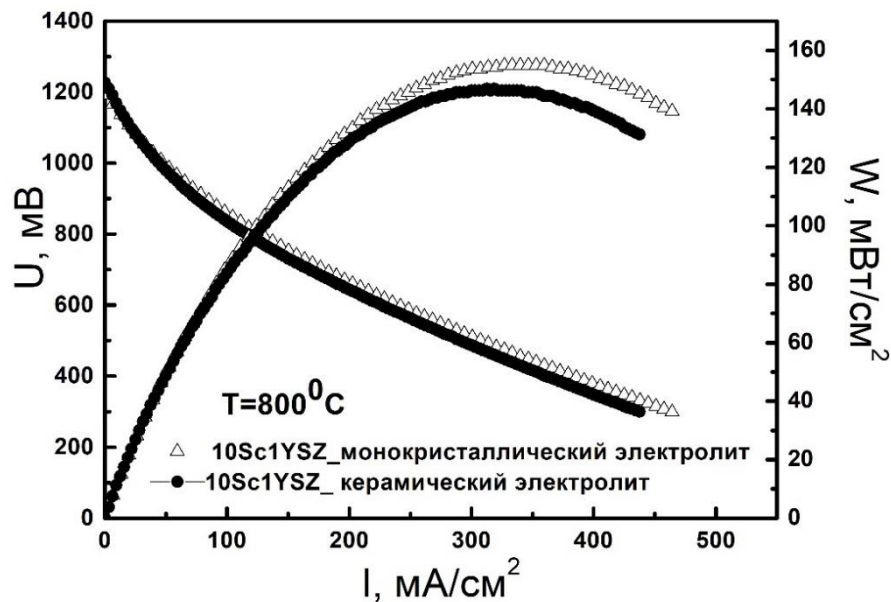


Рисунок 8 – Вольтамперные и мощностные характеристики модельных ТОТЭ с  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  катодом на основе керамических и монокристаллических мембран  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$  при температуре 800 °С

Модельные элементы состояли из монокристаллических и керамических электролитических мембран диаметром 20 мм и толщиной 500 мкм с нанесенными пористыми

слоями анода и катода. Все слои наносились на электролитические мембраны методом трафаретной печати с последующей термической обработкой. Анод состоял из двух слоев: токоъемного с высоким содержанием металлического никеля (весовое соотношение NiO и 10Sc1CeSZ в исходной шихте - 73/27), и функционального с содержанием материала анионного проводника вблизи второго перколяционного порога (NiO/10Sc1CeSZ = 44/56) для обеспечения расширенной зоны электрохимической реакции и низкого поляризационного сопротивления. Для предотвращения химического взаимодействия между материалами катода и твердого электролита наносился слой  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC). Вольтамперные и импедансные характеристики модельных образцов ТОТЭ измеряли четырехконтактным методом в двухкамерной ячейке с разделенными газовыми пространствами (окислитель-топливо) при температурах 800-900°C. При T=800°C исследуемые ТОТЭ характеризуются ЭДС разомкнутой цепи ~1,05-1,19 В и максимумом удельной мощности ~ 170 мВт/см<sup>2</sup> (для 10Sc1YSZ монокристаллических мембран) и ~160 мВт/см<sup>2</sup> (для 10Sc1YSZ керамических мембран).

**В Заключении** сформулированы основные результаты работы.

1. Проведены исследования транспортных характеристик кристаллов бинарных и тройных твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$  (R = Y, Gd, Yb, Sc) и  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$  (R = Y, Yb). Показано, что максимальная удельная высокотемпературная проводимость наблюдается в кристаллах твердых растворов, содержащих псевдокубическую t''-фазу, которая характеризуется смещением атомов кислорода из анионных узлов высокосимметричной флюоритовой решетки. Установлено, что максимальная электропроводность кристаллов твердых растворов бинарных систем  $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$  увеличивается с уменьшением размера ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду  $\text{Gd} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Yb} \rightarrow \text{Sc}$ . Для кристаллов трехкомпонентных твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$  введение 1 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в систему  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  стабилизирует кубическую фазу при концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  10 и 9 мол. %, причем проводимость кристаллов, солегированных  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , выше проводимости кристаллов, солегированных  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

2. На основании проведенного анализа экспериментальных результатов по структурным и транспортным характеристикам всех исследованных кристаллов определены составы, обладающие максимальной удельной высокотемпературной проводимостью и фазовой устойчивостью:  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$  и  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  для двух- и трехкомпонентных систем, соответственно.

3. Изучение долговременной высокотемпературной стабильности (3000 – 5000 ч, 850 °C) монокристаллических и керамических образцов  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$  и  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  показало, что состав  $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$  практически не

подвержен деградации проводимости, в то время как деградация проводимости монокристаллических и керамических образцов  $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$  составляла 32 и 38 %, соответственно. Установлено, что механизм деградации проводимости связан с изменением фазового состава кристаллов. Во всех случаях проводимость монокристаллов превосходила проводимость керамических образцов во всем временном интервале.

4. На основании проведенных исследований показано, что соединение  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  обладает высокой электропроводностью, которая не зависит от  $p(\text{O}_2)$  в окислительной атмосфере, и значениями коэффициентов изотопной диффузии и межфазного обмена, сопоставимыми с традиционными электродными материалами ТОТЭ. Высокие электрохимические характеристики и мощностные характеристики модельных ТОТЭ с исследуемым катодом под токовой нагрузкой остаются стабильными в течение кратковременных ресурсных испытаний.

#### Публикации по теме диссертации

- [A1] Studies of Model SOFCs with  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$  Cathode Material / V. Sinitsyn, I. Kuritsyna, S. Khasanov, D. Matveev, S. I. Bredikhin // ECS Transactions. The Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 25, N 2. – P. 2335-2340.
- [A2] Oxygen exchange, thermochemical expansion and cathodic behavior of perovskite-like  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  / I. Kuritsyna, V. Sinitsyn, A. Melnikov, Yu. Fedotov, E. Tsipis, A. Viskup, S. Bredikhin, V. Kharton // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P. 349-353.
- [A3] Melt growth, structure and properties of  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$  solid solution crystals ( $x = 0.035 - 0.11$ ) / M. A. Borik, S. I. Bredikhin, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, V. A. Panov, P. A. Ryabochkina, S. V. Seryakov, N. Yu. Tabachkova // Journal of Crystal Growth. – 2016. – Vol. 443. – P. 54-61.
- [A4] Структура и свойства кристаллов твердых электролитов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.035 - 0.11$ ;  $y = 0 - 0.02$ ), полученных направленной кристаллизацией расплава / М. А. Борик, С. И. Бредихин, В. Т. Бублик, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицына, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. В. Осико, С. В. Серяков, Н. Ю. Табачкова // Электрохимия. – 2016. Т. 52, № 7. – С. 733-740.
- [A5] Phase composition, structure and properties of  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  solid solution crystals ( $x = 0.08 - 0.11$ ;  $y = 0.01 - 0.02$ ) grown by directional crystallization of the melt / M. A. Borik, S. I. Bredikhin, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, P. A. Ryabochkina, S. V. Seryakov, N. Yu. Tabachkova // Journal of Crystal Growth. – 2017. – Vol. 457. – P. 122-127.

- [A6] Structure and conductivity of yttria and scandia doped crystals, grown by skull melting / M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, P.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Y. Tabachkova // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100. – P. 5536-5547.
- [A7] The evolution of the structure and the transport properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$  and  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Sc_2O_3$  crystals, obtained by skull melting technique / M. A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, S.V. Seryakov, N.Yu. Tabachkova // *Ceramic Transactions Series*. – Wiley. – 2018. – Ch. 261. – P. 365–378. – ISBN: 9781119423805.
- [A8] Electrotransport characteristics of ceramic and single crystal materials with the  $(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Y_2O_3)_{0.01}$  composition / I. E. Kuritsyna, S.I. Bredikhin, D. A. Agarkov, M. A. Borik, A. V. Kulebyakin, F. O. Milovich, E. E. Lomonova, V. A. Myzina, N. Yu. Tabachkova // *Russian Journal of Electrochemistry* – 2018. – Vol. 54. – Iss. 6. – P. 481-485.
- [A9] Features of the local structure and transport properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Eu_2O_3$  solid solutions / M. A. Borik, T. V. Volkova, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, V. A. Myzina, P. A. Ryabochkina, N. Yu. Tabachkova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 770. – P. 320-326.
- [A10] Ionic conductivity, phase composition, and local defect structure of  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  system solid solution crystals / E. A. Agarkova, M. A. Borik, T. V. Volkova, A.V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, P. A. Ryabochkina, N. Yu. Tabachkova // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2019. – Vol. 23, N 9. – P.2619-2626.
- [A11] Structural characteristics of melt-grown  $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.01}$  solid solution crystals and their effect on ionic conductivity / A. V. Kulebyakin, M. A. Borik, I. E. Kuritsyna, N. A. Larina, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, P. A. Ryabochkina, E. A. Skryleva, N. Yu. Tabachkova, T. V. Volkova // *Journal of Crystal Growth*. – 2020. – Vol. 547. – P. 125808.
- [A12] Phase compositions, structures and properties of scandia-stabilized zirconia solid solution crystals co-doped with yttria or ytterbia and grown by directional melt crystallization / D. A. Agarkov, M. A. Borik, S. I. Bredikhin, I. N. Burmistrov, G. M. Eliseeva, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, N. Yu. Tabachkova // *Solid State Ionics*. – 2020. – Vol. 346. P. 115218.
- [A13] Phase stability and transport properties of  $(ZrO_2)_{0.91-x}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_x$  crystals ( $x = 0 - 0.01$ ) / M. Borik, G. Korableva, A. Kulebyakin, I. Kuritsyna, N. Larina, E. Lomonova, F. Milovich, V.



Myzina, P. Ryabochkina, N. Sidorova, N. Tabachkova, T. Volkova // Crystals. – 2021. – Vol. 11, - Iss.2. – P.83.

[A14] Effect of the ionic radius of stabilizing oxide cation on the local structure and transport properties of zirconia based solid solutions / S. A. Artemov, M. A. Borik, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, N. A. Larina, E. E. Lomonova, V. A. Myzina, P. A. Ryabochkina, N. Yu. Tabachkova, T. V. Volkova // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 870. – P. 159396.

[A15] Long-Term Conductivity Stability of Electrolytic Membranes of Scandia Stabilized Zirconia Co-Doped with Ytterbia / D. Agarkov, M. Borik, B. Komarov, G. Korableva, A. Kulebyakin, I. Kuritsyna, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, N. Tabachkova // Membranes. – 2023. – Vol. 13, Iss. 6. – P. 586.

## Список цитируемой литературы

1. Characteristic and challenges of scandia stabilized zirconia as solid oxide fuel cell material–In depth review / N. A. Arifin, A. A. Afifi, A. Samreen [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2023. – Vol. 399. – P. 116302.
2. Oxygen sensors for Heavy Liquid Metal coolants: Calibration and assessment of the minimum reading temperature / S. Bassini, A. Antonelli, I. Di Piazza, M. Tarantino // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – Vol. 486. – P. 197-205.
3. Zhang, L. On space charge and spatial distribution of defects in yttria-stabilized zirconia / L. Zhang, A. V. Virkar // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164, N 13. – P. F1506.
4. Computational and experimental investigations of defect interaction and ionic conductivity in doped zirconia / Q. Xue, X. Huang, L. Wang, [et al.] // *Physical Review Applied*. – 2018. – Vol. 10, N 1. – P. 014032.
5. Influence of oxygen vacancy compensation on the structure, electronic and mechanical properties of yttrium stabilized tetragonal zirconia / Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, J. Liu // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2021. – Vol. 135. – P. 106082.
6. Kumar, C. N. S. Phase stability and conductivity of rare earth co-doped nanocrystalline zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells / C. N. S. Kumar, R. Bauri, G. S. Reddy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 833. – P. 155100.
7.  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ : A  $\text{Lu}^{3+}$  co-doped YSZ system – Oxygen-ion conductor with high electrical conductivity and improved mechanical properties / M. S. Park, K. Jo, H. Lee, H. Lee // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 27. –P. 8403-8411.
8. Momenzadeh, L. A study of the thermal, ionic conductivities and thermotransport of calcia and gadolinia doped zirconia using molecular dynamics simulations / L. Momenzadeh, I. V. Belova, G. E. Murch // *Solid State Ionics*. – 2022. – Vol. 387. – P. 116061.
9. Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 C / J. Zhang, C. Lenser, N. H. Menzler, O. Guillon // *Solid State Ionics*. – 2020. – Vol. 344. – P. 115138.
10. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal–cubic phase boundary in  $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$  solid solutions / M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana [et al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1994. – Vol. 50, N 6. – P. 663-672.
11. Guan, S. H. Resolving the temperature and composition dependence of Ion conductivity for yttria-stabilized zirconia from machine learning simulation /S. H. Guan, C. Shang, Z. P. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, N 8. – P. 15085-15093.

12. Structural Disorder in Doped Zirconias, Part I: The  $Zr_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{1.9}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) System / S. T. Norberg, S. Hull, I. Ahmed [et al.] // Chemistry of Materials. – 2011. – Vol. 23, N 6. – P. 1356-1364.
13. Structural Disorder in Doped Zirconias, Part II: Vacancy Ordering Effects and the Conductivity Maximum / D. Marrocchelli, P. A. Madden, S. T. Norberg, S. Hull // Chemistry of Materials. – 2011. – Vol. 23, N 6. – P. 1365-1373.
14. Bogicevic, A. Nature and strength of defect interactions in cubic stabilized zirconia / A. Bogicevic, C. Wolverton // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67, N 2. –P. 024106.
15. Komine, S. Dielectric relaxation analysis for 8 mol% YSZ single crystal / S. Komine, F. Munakata // Journal of materials science. – 2005. – Vol. 40. – P. 3887-3890.