

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ Ю. А. ОСИПЬЯНА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Бредихин Сергей Иванович

Черноголовка, 2024

Содержание

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 Твердооксидные топливные элементы.....	13
1.2 Типы конструкций ТОТЭ.....	16
1.3 Материалы для твердых электролитов.....	17
1.4 Твердые электролиты на основе диоксида циркония.....	22
1.4.1 Твердые электролиты на основе твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R = Y, Sc, PЗЭ)	22
1.4.2 Твердые электролиты на основе твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (R = Y, PЗЭ)	26
1.5 Методы получения материалов твердых электролитов.....	31
1.6 Методы исследования транспортных характеристик твердого электролита.....	35
1.7 Выводы из обзора литературы.....	42
Глава 2. Методика получения и исследования материала	44
2.1 Метод направленной кристаллизации в холодном контейнере.....	44
2.2 Глицин – нитратный метод синтеза.....	48
2.3 Методы контроля фазового и элементного составов. Структурные исследования	48
2.3.1 Просвечивающая электронная микроскопия.....	48
2.3.2 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ.....	49
2.3.3 Рентгеноструктурный анализ.....	50

2.4 Исследование диффузии ионов кислорода методом изотопного обмена.....	51
2.5 Методы исследования электротранспортных характеристик твердоэлектролитных материалов.....	51
2.6 Высокотемпературные измерения транспортных характеристик материалов со смешанной проводимостью.....	54
2.7 Измерение электрохимических характеристик модельных топливных элементов.....	56
Глава 3. Влияние фазового состава и структуры на электротранспортные свойства твердых электролитов	
ZrO₂-R₂O₃ (R = Y, Gd, Yb, Sc).....	57
3.1 Изменение структуры и проводимости в кристаллах на основе ZrO ₂ в зависимости от концентрации Y ₂ O ₃	59
3.2 Фазовый состав и проводимость кристаллов твердых растворов на основе (ZrO ₂) _{1-x} (Gd ₂ O ₃) _x	67
3.3 Фазовый состав и транспортные характеристики кристаллов на основе (ZrO ₂) _{1-x} (Yb ₂ O ₃) _x	75
3.4 Исследование структурных и транспортных характеристик кристаллов твердых растворов (ZrO ₂) _{1-x} (Sc ₂ O ₃) _x	84
3.5 Выводы по главе 3.....	92
Глава 4. Твердые электролиты (ZrO₂)_{1-x}(Sc₂O₃)_x, легированные оксидам Yb₂O₃ или Y₂O₃.....	
4.1 Структура и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов и (ZrO ₂) _{1-x-y} (Sc ₂ O ₃) _x (Yb ₂ O ₃) _y	94
4.2 Структура и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов (ZrO ₂) _{1-x-y} (Sc ₂ O ₃) _x (Y ₂ O ₃) _y	109
4.3 Сравнительное исследование проводимости и долговременной стабильности монокристаллических и керамических твердых растворов (ZrO ₂) _{0,89} (Sc ₂ O ₃) _{0,10} (Y ₂ O ₃) _{0,01}	

и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	117
4.4 Электрохимическое исследование модельных ТОТЭ на основе монокристаллических и керамических твердооксидных мембран и катода на основе $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	124
4.5 Выводы по главе 4.....	136
Заключение	138
Список публикаций	140
Список цитируемой литературы	143

Введение

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 легирующих 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 твёрдых 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 $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$, 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 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Sc}$, максимальная высокотемпературная удельная электропроводность наблюдается в интервале концентраций 8–10 мол. % R_2O_3 и увеличивается с уменьшением разницы между размерами ионного радиуса матрицы (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 $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}$, при фиксированном содержании Sc_2O_3

обладают максимальной высокотемпературной удельной электропроводностью при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %, причем при сопоставимых составах проводимость кристаллов, солегированных Yb_2O_3 , выше проводимости кристаллов, солегированных Y_2O_3 , во всем исследованном температурном интервале.

3. Показано, что замещение Sc_2O_3 на Yb_2O_3 или Y_2O_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. % Yb_2O_3 в систему $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ стабилизирует кубическую фазу при меньшем содержании Sc_2O_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 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.

Глава 1

Литературный обзор

В последнее время в научном сообществе много работ направлено на создание альтернативных возобновляемых технологий для устойчивого преобразования и хранения энергии. На сегодняшний день самыми известными устройствами, производящими электроэнергию, являются топливные элементы, солнечные элементы и ветроэлектрические установки (ВЭУ). Одним из главных недостатков, ограничивающим использование солнечных элементов является привязанность к погодным условиям и цикличности солнечной активности [10-12]. Для ветроэнергетики проблемой является непостоянство ветровых потоков, что не создаёт проблем при небольшой доле ветроэнергетики в общем производстве электроэнергии, однако при росте этой доли возрастают проблемы надёжности производства электроэнергии [13]. Работа топливных элементов, в отличие от устройств солнечной и ветроэнергетики, не зависит от условий окружающей среды.

1.1 Твердооксидные топливные элементы

Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую. Устройства на топливных элементах можно классифицировать по типу электролита, виду топлива и режиму эксплуатации. Топливный элемент на основе плотного твердого оксидного электролита (ТОТЭ) обладает преимуществом гибкости в использовании топлива, что делает его очень перспективным для использования в качестве альтернативного источника электроэнергии [14-16]. Энергоустановки на основе

ТОТЭ могут работать в широком диапазоне температур от 500 °С до 1000 °С в зависимости от выбора материала компонентов и конструкции ТОТЭ. ТОТЭ состоит из двух пористых электродов, которые разделены плотным анионпроводящим электролитом. Получение полезной электроэнергии достигается за счет реакции топлива с ионами кислорода, мигрирующими через анионпроводящую мембрану твердого электролита [17]. Водород и широкий спектр углеродсодержащих топлив (таких, как метан, пропан, бутан, биогаз, а также дизельное топливо) могут быть использованы в качестве топлива для ТОТЭ.

На рисунке 1.1 представлена схема работы ТОТЭ при использовании в качестве топлива синтез-газа [18-19].

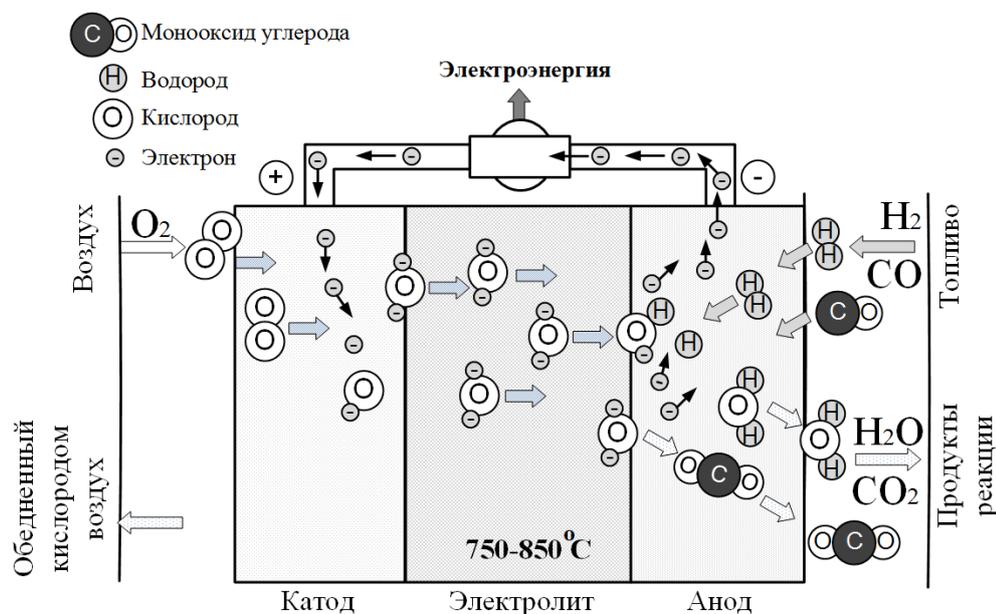
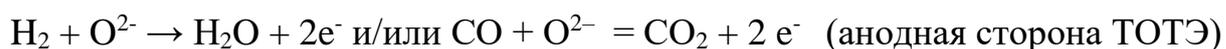


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема работы ТОТЭ

На аноде происходит реакция окисления топлива (H₂ или CO) ионами кислорода, которые диффундируют через твердый электролит к аноду за счет градиента химического потенциала кислорода, в результате чего образуется вода/или углекислый газ и появляются электронные носители, которые поступают во внешнюю электрическую цепь:



Реакция восстановления молекул кислорода до ионов на катоде протекает за счет использования электронов из внешней электрической цепи по данной реакции:



Материалы электролита ТОТЭ должны соответствовать ряду требований:

- высокая кислород-ионная проводимость от 0,01 до 0,1 См/см и отсутствие электронной проводимости;
- ионная проводимость твердого электролита должна обладать достаточной долговременной стабильностью;
- химическая стабильность в окислительно-восстановительных средах в широком диапазоне рабочих температур ТОТЭ;
- фазовая стабильность при длительной эксплуатации при высоких температурах;
- химическая совместимость с материалами других компонентов ТОТЭ для предотвращения образования непроводящих фаз;
- совместимость коэффициента теплового расширения (КТР) с конструкционными материалами ТОТЭ для предотвращения растрескивания в период работы ТОТЭ;
- стабильность КТР при изменении парциального давления кислорода в топливе и газе-окислителе во время эксплуатации ТОТЭ при высоких рабочих температурах;
- газонепроницаемость и механическая прочность во избежание перемешивания газа-окислителя и горючего газа, что приведет к потере напряжения ТОТЭ [20].

Электродные материалы ТОТЭ подбираются в зависимости от выбранного материала твердого электролита и конструкции электрохимического устройства.

Основными критериями выбора электродного материала являются:

- смешанная электронная и ионная проводимость;

- термическая и химическая совместимость с материалом твердого электролита;
- высокая электрохимическая активность;
- пористость для хорошей диффузии газа;
- устойчивость в окислительной и восстановительной среде для катода и анода, соответственно [21-23].

1.2 Типы конструкций ТОТЭ

В настоящее время существуют два основных типа конструкции ТОТЭ: трубчатая и планарная [24]. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. ТОТЭ планарной конструкции имеют высокую удельную мощность из-за низких омических потерь по сравнению с трубчатой конструкцией. Топливные элементы трубчатой конструкции характеризуются более простым способом герметизации, чем элементы плоской геометрии, где все четыре края должны быть газоплотными, и являются более устойчивыми к термическим напряжениям и перепадам температур [25]. Скорость запуска (разогрева) ТОТЭ трубчатой геометрии выше, чем ТОТЭ планарной геометрии.

В ТОТЭ планарной геометрии несущим компонентом, обеспечивающим механическую прочность элемента, может быть как электролит, так и один из электродов. В электролит-поддерживающей конструкции толщина электролита составляет более 150 мкм, а электродных слоев – около 40 мкм. Однако, в данном типе конструкции большая толщина электролита приводит к высокому омическому сопротивлению, в связи с чем применение таких элементов ориентировано на область высоких температур 800-850 °С. В электрод-поддерживающей конструкции несущим компонентом элемента может быть катод или анод (толщина несущей основы от 250 мкм до 2 мм), при этом небольшая толщина электролита приводит к уменьшению омического сопротивления и понижению рабочей температуры ТОТЭ до 600 – 800 °С. Катод-поддерживающие ТОТЭ имеют больше активационное перенапряжение по сравнению с анод-поддерживающими ТОТЭ

[26, 27], поэтому такую конструкцию практически не используют. В настоящее время более широкое распространение получила анод- поддерживающая конструкция ТОТЭ.

Производительность ТОТЭ зависит от различных типов поляризационных потерь. К ним относятся:

– омическая поляризация, которая обусловлена потерями напряжения из-за омического сопротивления электролита, электродов и интерфейсов между электродами и электролитом, а также между электродами и токовыми коллекторами;

– концентрационная поляризация на катоде связана с транспортом газообразного окислителя через пористый катод;

– активационная поляризация на катоде, связана с реакцией восстановления кислорода;

– концентрационная поляризация на аноде обусловлена транспортом газообразного топлива через анод;

– активационная поляризация на аноде связана с реакцией окисления водорода.

Эффективная работа ТОТЭ требует, чтобы все эти потери были как можно меньше. Предполагается, что большая часть омических потерь связана с сопротивлением электролита. Таким образом, высокая ионная проводимость, отсутствие электронной проводимости и небольшая толщина электролита может свести к минимуму омический вклад [28] и позволит снизить рабочую температуру ТОТЭ.

1.3 Материалы для твердых электролитов

В настоящее время исследовано большое число твердых электролитов с высокой ионной проводимостью (таблица 1.1) [29-44]. Перспективными материалами с высокой анионной проводимостью в области средних температур являются твёрдые растворы на основе замещенных оксидов висмута, циркония и

церия со структурой флюорита, а также допированных галлатов лантана с перовскитоподобной структурой [45-47].

Таблица 1.1 – Твердые электролиты

Составы	Проводимость, температура		КТР, диапазон температур		Примечания
	См/см	°С	$\times 10^{-6}/K$	°С	
Твердые растворы на основе $ZrO_2-Y_2O_3$					
$Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ $0,08 < x < 0,1$	0,01-0,1 0,1-0,2	800 1000	9,5-10,8	25 - 1000	Невысокие значения ионной проводимости. Наивысшая ионная проводимость 0,1 См/см при 1000 °С является минимальной ионной проводимостью необходимой в электролите при рабочих температурах.
$Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ $x = 0,03$	0,05	1000	10,8		
$Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ $x = 0,08$	0,13 - 0,16	1000			
$Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ $x = 0,095$	0,057	900			
$Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ $x = 0,10$	$4,52 \times 10^{-6}$	400	10,6		
Твердые растворы на основе $ZrO_2-Sc_2O_3$					
$Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$ $0,08 < x < 0,12$	0,05-0,2 0,1-0,4	800 1000	9,7 - 10,9	25 - 1000	Сложный фазовый состав; фазовые переходы в зависимости от температуры; старение и деградация проводимости со временем при рабочих температурах; низкая доступность и высокая цена оксида скандия
$Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$ $x = 0,09 - 0,11$	0,28- 0,34	1000			
$Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$ $x = 0,06$	0,18	1000			
$Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$ $x = 0,08$	0,38 0,13	1000 800			
$Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$ $x = 0,11$	0,32	1000			
Твердые растворы на основе ZrO_2-CaO					
$Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x/2}$ $x = 0,12$	0,055	1000	-	-	Невысокая ионная проводимость даже при 1000 °С
Твердые растворы основе CeO_2					
$Ce_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,875}$	0,0101	600		8,6	Низкая стабильность механических свойств, смешанная ионная и электронная проводимости при низком парциальном давлении кислорода.
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$	0,088 0,005	800 600			
$Ce_{0,83}Sm_{0,17}O_{1,915}$	0,0057	600			
$Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{2-\delta}$	0,0407	700			
$Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$	0,034	700			
$Zr_{0,75}Ce_{0,08}Nd_{0,17}O_{1,9}$	0,0003	600			
$Ce_{0,8}Sm_{0,1}Nd_{0,1}O_{1,9}$	0,012	500			
$Ce_{0,84}(Gd_{0,5}Pr_{0,5})_{0,16}O_2$	0,01059	500			

Материалы со структурой перовскита на основе LaGaO ₃					
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ}	0,102	800	11,9	25 - 1200	Оксид галлия склонен к восстановлению, испарению и реакции с перовскитным катодом и металлическими или металлокерамическими анодами. Возможно образование стабильных вторичных фаз во время синтеза и изготовления.
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ}	0,45	800	12,4		
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{2,8515}	0,18	700			
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,76} Mg _{0,19} Co _{0,06} O ₃	0,39	1000	12,7		
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,76} Mg _{0,19} Fe _{0,06} O ₃	0,44	1000	11,6		
Материалы на основе LaAlO ₃					
La _{0,9} Sr _{0,1} Al _{0,9} Mg _{0,1} O _{3-δ}	0,7	1000	11,2	25 - 950	Наличие электронной проводимости в окислительной атмосфере. Плохое качество спекаемости.
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,45} Al _{0,45} Mg _{0,1} O ₃	0,25	500	10,9		
Твердые растворы основе HfO ₂					
HfO ₂ -8mol% Y ₂ O ₃	0,029	1000	-	-	Низкая кислород - ионная проводимость
HfO ₂ -15mol% Y ₂ O ₃	0,0046	1100	-		
HfO ₂ -15mol% Gd ₂ O ₃	0,0035	1100	-		
Твердые растворы на основе Bi ₂ O ₃					
Bi ₂ V _{0,9} Cu _{0,1} O _{5,5-δ}	14,1	750	15,3	25 - 450	Наличие переменной валентности ионов Bi. Высокая реакционная способность.
(Bi _{0,95} Zr _{0,05}) _{0,85} Y _{0,15} O _{1,5+δ}	19,2	800	16,6		
Твёрдые электролиты со структурой пироклора и апатита					
Gd ₂ Ti ₂ O _{7±δ}	0,44	1000	10,8	50 - 1000	Изготовление плотных образцов требует высоких температур спекания (>1600 °C).
Gd _{1,86} Ca _{0,14} Ti ₂ O _{7-δ}	0,104	820	10,4		
La _{0,83} Si _{4,5} AlFe _{0,5} O _{26-δ}	0,46	1000	8,9		
La ₇ Sr ₃ Si ₆ O ₂₄	0,51	1000	9,1		
Соединения на основе браунмиллеритоподобных фаз					
(Ba _{1-x-y} Sr _x La _y) ₂ In ₂ O _{5+y}	0,12	800	-	-	Могут поглощать и выделять H ₂ O и CO ₂ в зависимости от атмосферы и температуры.
(Ba _{0,3} Sr _{0,2} La _{0,5}) InO _{2,75}	0,12	800	-		
Материалы на основе соединения La ₂ Mo ₂ O ₉					
La _{1,7} Bi _{0,3} Mo ₂ O ₉	1,4	1000	16,0	350 - 800	Наличие электронной проводимости. Реагирует с электродами из-за диффузии Mo.
La ₂ Mo _{1,7} W _{0,3} O ₉	1,39	1000	19,8		

Исследования твердых электролитов на основе оксида висмута показывают, что они обладают очень высокой ионной проводимостью по отношению к вышеперечисленным, однако применение данных материалов ограничено для ТОТЭ вследствие термодинамической нестабильности в восстановительных атмосферах, склонностью оксида висмута к улетучиванию при умеренных температурах, высокой коррозионной активностью и низкой механической прочностью [31, 39]. Материал $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ часто используется для электролитических мембран ТОТЭ благодаря его высокой ионной проводимости, химической совместимости с материалами электродов, стабильности, как в окислительных, так и в восстановительных средах [46]. В области температур ниже 700 °С его ионная проводимость меньше, чем проводимость ряда твердых электролитов таких, как твердые электролиты на основе оксида церия, допированного оксидом гадолиния $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (GDC), где $x = 0,2$; галлата лантана LaGaO_3 , допированного SrO и MgO ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, LSGM) [35]. На рисунке 1.2 приведены температурные зависимости ионной проводимости различных твердых электролитов в области средних температур [35]. Данные материалы хорошо подходят для ТОТЭ, работающих в области средних температур. Однако применению LSGM в качестве твердого электролита в коммерческих целях препятствует ряд недостатков, а именно: трудность получения однофазного материала; химическая активность по отношению к традиционным электродам ТОТЭ, в результате чего происходит образование непроводящих фаз с материалами электродов ТОТЭ; высокая стоимость реактивов для синтеза [48].

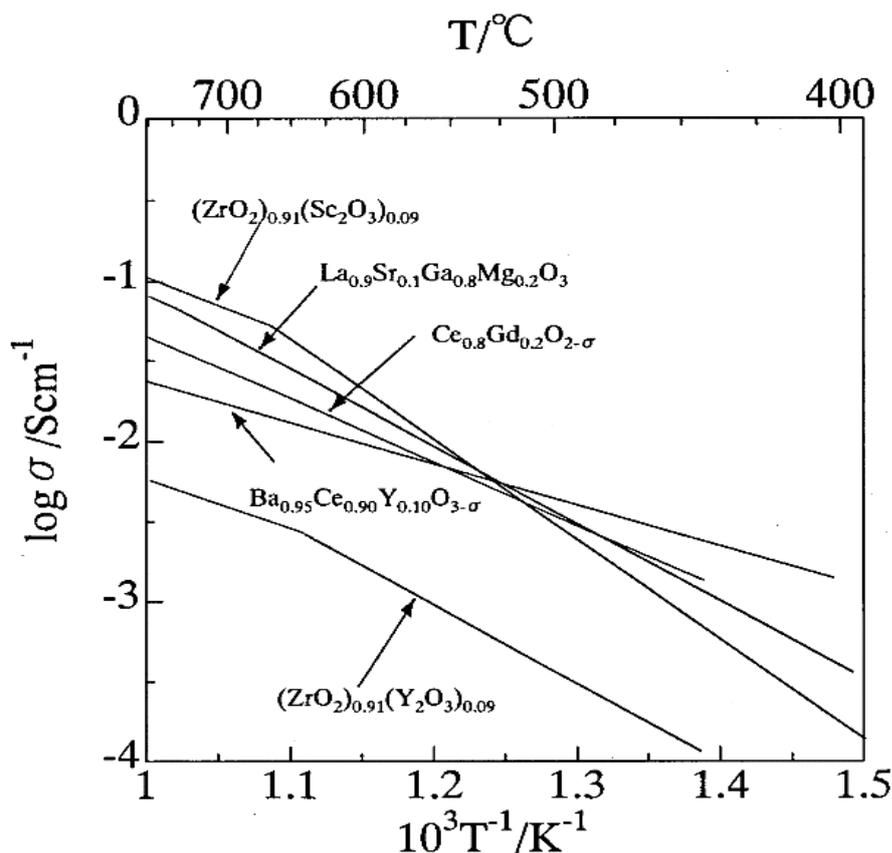


Рисунок 1.2 – Температурные зависимости ионной проводимости различных твердых электролитов в области средних температур [35]

Ионная проводимость GDC выше по сравнению с YSZ, однако в восстановительных средах в анодной камере ТОТЭ происходит частичное восстановление катиона церия Ce^{4+} до Ce^{3+} , что приводит к появлению электронной проводимости n-типа (рисунок 1.3) [49] и химическому расширению материала вследствие большого радиуса катиона Ce^{3+} по сравнению Ce^{4+} [39]. Поэтому использование GDC в качестве электролита ТОТЭ может привести к падению напряжения разомкнутой цепи и уменьшению мощности, а также к ухудшению механических характеристик топливной ячейки. Тем не менее, данный материал обладает меньшей реакционной способностью по отношению к катодным материалам ТОТЭ, поэтому его используют в качестве защитного подслоя между воздушным электродом (например, кобальтсодержащими катодными материалами $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_0\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)) и YSZ для предотвращения образования непроводящих фаз $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 при высоких температурах (выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$) [50-53].

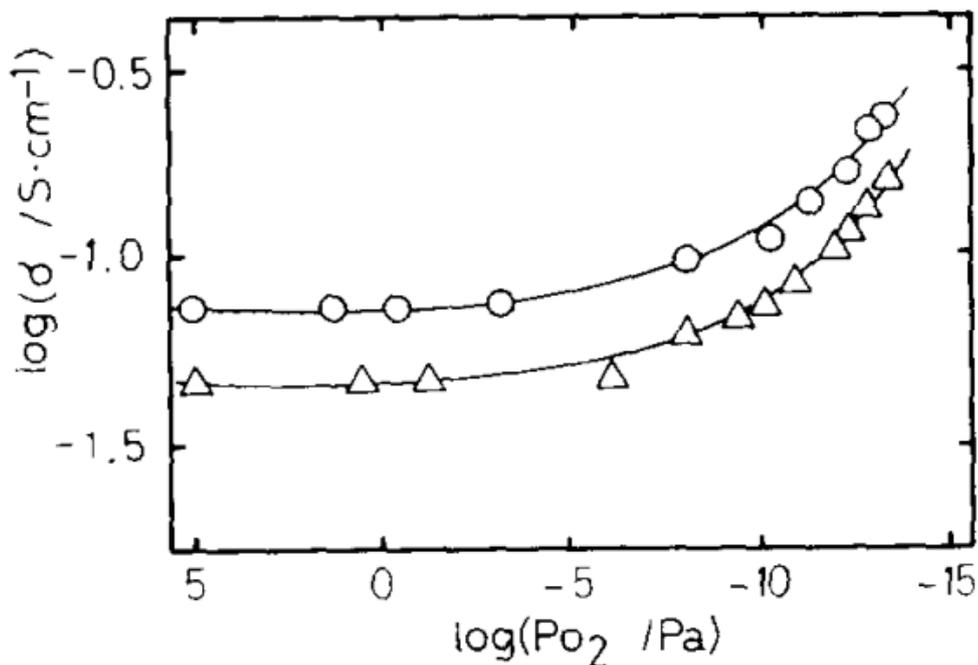
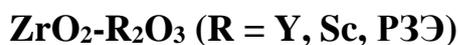


Рисунок 1.3 – Электропроводность в зависимости от парциального давления кислорода при температуре 800 °С: (O) $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$; (Δ) $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$

1.4 Твердые электролиты на основе диоксида циркония

Благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с повышенной химической инертностью и механической прочностью, твердые растворы на основе диоксида циркония наиболее широко используются в качестве твердого электролита в различных электрохимических устройствах.

1.4.1 Твердые электролиты на основе твердых растворов



Наиболее широко в качестве твердых электролитов в различных электрохимических устройствах используется диоксид циркония, стабилизированный 8 мол. % Y_2O_3 (8YSZ). Исследования транспортных характеристик материалов двойных систем $\text{ZrO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ (R = Y, Sc, PЗЭ) [54] показало, что проводимость увеличивается, если радиус катиона введенной

трехвалентной примеси близок к радиусу катиона основы твердого электролита Zr^{4+} (рисунок 1.4).

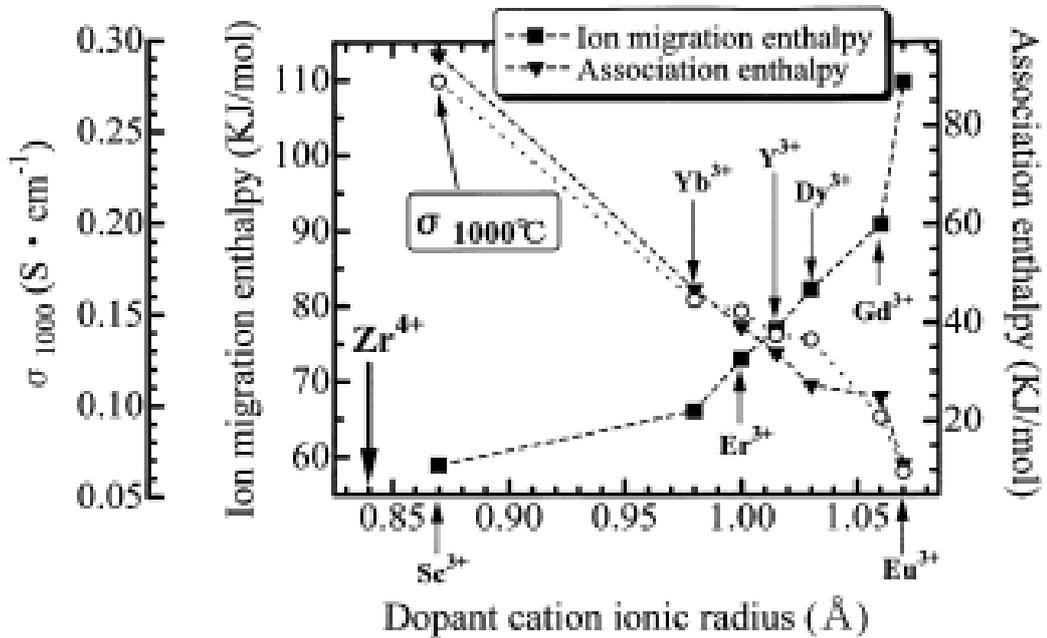


Рисунок 1.4 – Зависимость энтальпии миграции и ассоциации ионов от радиуса катиона стабилизирующего оксида

Большое внимание было уделено исследованию материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, проводимость которого в сравнении с диоксидом циркония, стабилизированным оксидами иттрия или оксидами редкоземельных элементов, самая высокая [55, 39, 30]. Высокое соответствие между радиусами катиона стабилизирующей примеси ($r_{Sc^{3+}} = 0,87 \text{ \AA}$) и катиона основы ($r_{Zr^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$) [56] во флюоритной структуре приводит к более высокой ионной проводимости из-за минимальной деформации решетки, что повышает растворимость оксидов с более низкой валентностью, а образование кислородных вакансий из-за гетеровалентного замещения катионов Zr^{4+} на трехвалентный катион Sc^{3+} способствует стабилизации структуры флюорита [54, 57]. Однако твердые растворы $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$, испытывают деградацию структурных и транспортных характеристик в процессе эксплуатации при рабочих температурах [55, 58-61], так как высокотемпературная кубическая

фаза оксида циркония является метастабильной, что хорошо видно на фазовой диаграмме $ZrO_2-Sc_2O_3$.

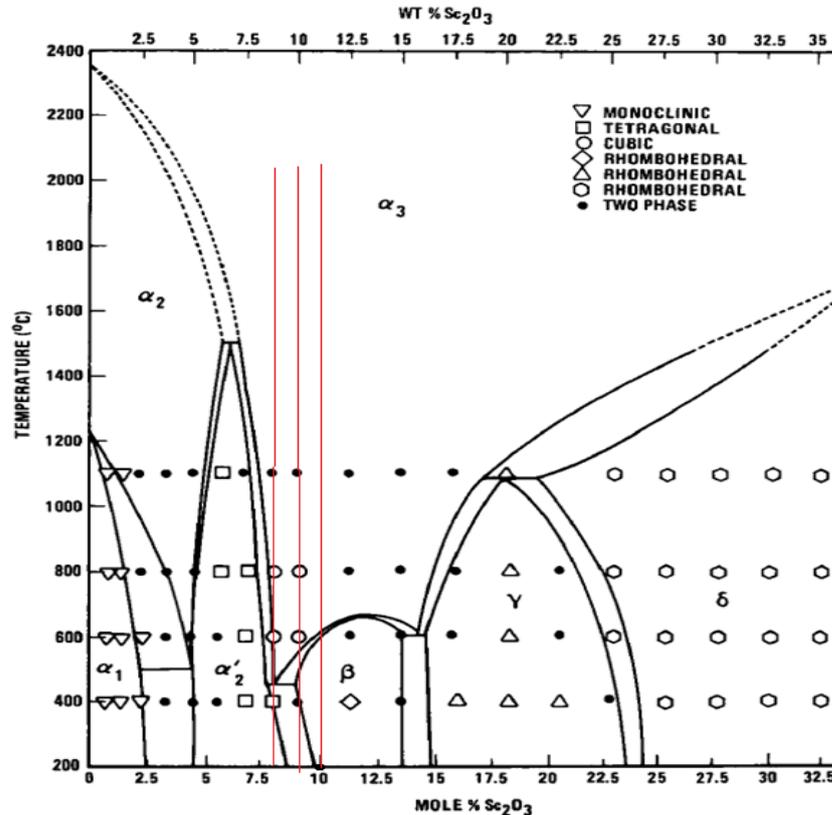


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Sc_2O_3$ [62]

Причину фазовой нестабильности $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ можно понять, исходя из вида фазовой диаграммы $ZrO_2-Sc_2O_3$. Установлено, что наибольшей проводимостью обладают твердые растворы $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ при $x = 0.08 - 0.10$, со структурой наиболее близкой к кубической структуре флюорита. На фазовой диаграмме $ZrO_2-Sc_2O_3$ в области концентраций 8 – 10 мол. % Sc_2O_3 (на рисунке 5 обозначено красными линиями) при температурах ниже ~ 1200 °C присутствуют очень узкие фазовые поля низкотемпературных тетрагональной и ромбоэдрической фаз, а также двухфазные области, состоящие из смеси этих фаз с кубической фазой. В области концентраций (8–10) мол. % Sc_2O_3 имеется наиболее протяженная по температуре область существования высокотемпературной кубической фазы (от температуры кристаллизации до температур $\sim 600-800$ °C). Это делает возможным синтез однофазного материала с кубической структурой или близкой к ней тетрагональной структурой с малой степенью тетрагональности

путем выбора метода синтеза и режима охлаждения материала. Синтез керамических материалов в этих областях требует особой тщательности и достижения высокой степени однородности материала, поскольку даже небольшие локальные отклонения от состава могут привести к появлению дополнительных фаз, которые при рабочих температурах будут способствовать распаду однофазного твердого раствора и деградации проводимости. Разброс данных по проводимости $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ (таблица 1.2), связан с фазовым составом и микроструктурой материала, которые определяются условиями и методом синтеза, включающие: характеристики исходных порошков; температуру синтеза; давление; число ступеней термообработки; скорости изменения температуры во время циклов нагрева/охлаждения и т. д.

В таблице 1.2 приведено сравнение проводимости керамики 8YSZ и 8ScSZ при температуре 500 °С и 700 °С, полученной разными авторами [9, 63-67]. Можно видеть более высокие значения электропроводности 8ScSZ по сравнению с электропроводностью 8YSZ и наличие разброса значений проводимости по данным разных авторов.

Таблица 1.2 – Сравнение проводимости керамики 8YSZ и 8ScSZ при температуре 500 °С и 700 °С

Литературный источник	Проводимость, См/см			
	8YSZ		8ScSZ	
	500 °С	700 °С	500 °С	700 °С
[46]	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
[47]	$8,2 \cdot 10^{-4}$		$1,6 \cdot 10^{-3}$	
[48]	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$		
[49]	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$		
[50]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
[51]				$3,0 \cdot 10^{-2}$

Данные разных авторов о фазовом составе синтезированных твердых электролитов отличаются друг от друга. Фазовые границы на диаграмме состояния $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [62] точно не определены. Из литературных данных известно, что оксид

скандия может стабилизировать тетрагональную модификацию ZrO_2 при концентрации ~ 6 мол. % Sc_2O_3 , а ромбоэдрическую фазу - при концентрации Sc_2O_3 выше ~ 9 мол. % [21, 68]. По сравнению с другими редкоземельными стабилизирующими оксидами, кубический твердый раствор $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ стабилен только при температуре выше ~ 600 °С, и трансформируется в ромбоэдрическую фазу ниже этой температуры [43, 44, 69, 70]. В работе [71] отмечается, что при 8 мол. % Sc_2O_3 синтезированы образцы с кубической структурой, а после отжига при 1400 °С были обнаружены следы ромбоэдрической фазы. Обе эти фазы очень близки друг другу, как в энергетическом, так и структурном отношении. Ромбоэдрическая фаза описывается как искаженная флюоритовая структура с упорядочением кислородных вакансий.

По данным разных авторов наибольшей ионной проводимостью обладает керамика состава ZrO_2 -(9-10) мол. % Sc_2O_3 [21, 47, 68-73]. Однако авторы работы [74] отмечают, что керамика с 9,3 мол. % Sc_2O_3 показывает наивысшую ионную проводимость. Выше концентрации 9,5 мол. % Sc_2O_3 ромбоэдрическая фаза уже сосуществует с кубической фазой при комнатной температуре. В сравнении с кубической, ромбоэдрическая фаза показывает худшую проводимость. При нагревании ромбоэдрическая фаза переходит в кубическую при температурах выше ~ 600 °С. При охлаждении этот процесс обратим со слабым гистерезисом. Кроме того, этот керамический материал демонстрирует недостаточно стабильные проводящие и механические свойства, которые деградируют со временем при рабочих температурах ТОТЭ [39-44, 65-70], поскольку керамический материал часто является полифазным.

1.4.2 Твердые электролиты на основе твердых растворов

ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (R = Y, PЗЭ)

Для применения твердого электролита в ТОТЭ определяющую роль для эффективности, долговечности и надежности его работы играет как высокая ионная проводимость, так и стабильность его фазового состава и структуры.

Для повышения стабильности фазового состава $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, широко используют дополнительное легирование. Дополнительное легирование твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ такими оксидами как Y_2O_3 [75-78], CeO_2 [79-82], Yb_2O_3 [74], Bi_2O_3 [83, 84], Al_2O_3 , Gd_2O_3 эффективно подавляет переход кубических твердых растворов в ромбоэдрическую фазу [59, 76, 77, 85-88]. Необходимо правильно подобрать концентрацию солегирующего оксида в каждом конкретном случае, так как чрезмерное количество солегирующего оксида может оказать негативное влияние на проводимость $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [59].

Поскольку Y_2O_3 и Al_2O_3 являются недорогими и распространенными оксидами, эти материалы были популярны в более ранних работах и широко использовались в качестве дополнительного легирования для $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$. Однако было показано, что дополнительное введение в твердые растворы Al_2O_3 при концентрации 2 мол. % и выше стабилизирует кубическую фазу, но уменьшает ионную проводимость твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$. Спирин и др. [76] добились успеха в устранении кубическо-ромбоэдрического фазового перехода в твердых растворах $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ в определенном диапазоне концентраций Y_2O_3 и Sc_2O_3 . Из всех исследуемых образцов состав $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$ имел наибольшую проводимость во всем температурном диапазоне, но наименьшая деградация транспортных характеристик была характерна для состава $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$. Сравнивая эффект стабилизации при добавлении разных легирующих оксидов в $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ в [76] было показано, что кубическая фаза стабилизируется при дополнительном легировании 1 мол. % Y_2O_3 , в то время как легирование 1 мол. % CeO_2 или Yb_2O_3 не приводит к стабилизации кубической фазы во всем объеме материала. Однако при сопоставлении значений удельной электропроводности твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ дополнительно легированных 1 мол. % CeO_2 , Y_2O_3 или Al_2O_3 в работе [89] сообщали, что самые высокие значения проводимости были получены для образцов, дополнительно легированных 1 мол. % CeO_2 . Значения удельной электропроводности при 1000 °C для образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,01}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и

$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,01}$ составили 0,322 См/см; 0,307 См/см и 0,298 См/см, соответственно.

Кумар и др. [88] исследовали влияние совместного легирования твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ несколькими оксидами редкоземельных элементов, такими как CeO_2 , Yb_2O_3 и Gd_2O_3 , на стабильность фазового состава и транспортных характеристик твердых растворов после высокотемпературного отжига. Было показано, что дополнительное введение 1 мол. % CeO_2 в $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ приводит к улучшению фазовой стабильности и уменьшению старения твердых растворов при высоких температурах.

Несмотря на положительные отзывы о дополнительном легировании $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ оксидом церия в работах [74, 90] было показано, что образцы $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,01}$ испытывали значительную деградацию ионной проводимости при температуре 600 °С в восстановительной атмосфере: за первые 1000 часов высокотемпературного отжига проводимость уменьшилась на 12% и в течение следующих 1000 часов еще на 4 %. При отжиге на воздухе суммарная деградации ионной проводимости за 3000 часов составила 9 %, но скорость деградации была столь же высокой, как и в восстановительных условиях [90]. Деградация сопровождалась изменением цвета образцов от белого до темно-оранжевого, что свидетельствует об изменении валентного состояния катионов Се.

В работе [91] сообщается о различном влиянии катионов редкоземельных элементов на стабилизацию кубической фазы в твердых растворах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$. Показано, что дополнительное легирование твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ катионами редкоземельных элементов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd приводит к подавлению ромбоэдрическо – кубического перехода при температуре 500 – 600 °С, тогда как добавление других катионов редкоземельных элементов, таких как Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, не дало положительных результатов в стабилизации кубической фазы твердых растворов при комнатной температуре. В более поздней работе [86] показано, что дополнительное легирование 1 мол. % Nb_2O_5 не только подавляет образование низкопроводящей ромбоэдрической β -фазы, но и увеличивает проводимость твердого раствора ZrO_2 -

11 мол. % Sc_2O_3 более чем в 2 раза. Ионная проводимость в данных твердых растворах увеличилась с $4,6 \times 10^3$ См/см до $9,0 \times 10^3$ См/см при 600°C . Однако твердые растворы $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Nd}_2\text{O}_5)_{0,01}$ испытывали значительную деградацию ионной проводимости при высокотемпературном отжиге. В [92] показано, что в течение первых 1000 часов проводимость твердых растворов уменьшилась на 29 %. Поэтому был сделан вывод, что - Nb_2O_5 не является подходящим легирующим оксидом для $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ при длительной эксплуатации твердых электролитов.

Исследование разных образцов [85, 93, 94] твердых электролитов $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_y(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ показало, что состав $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ обладает наибольшей проводимостью. Однако данный состав испытывал деградацию ионной проводимости при высокотемпературном отжиге. Наименьшую деградацию, из исследованного диапазона составов, показал образец $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,05}$. Удельная электропроводность при длительной высокотемпературной выдержке уменьшалась на 26, 19 и 17 % для образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,12}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,05}$ соответственно.

Легирующие обычными переходными и щелочноземельными металлами, такими как Mn, Mg и Ca, встречается редко. Несмотря на успешное использование Mn в качестве легирующей добавки в [95], в других работах [80, 96, 97] обнаружили, что наличие небольшого количества Mn с Al и Si на поверхности электролита $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ ускоряет его деградацию. По данным [95] содержание оксида марганца более 2 мол. % в твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ может оказывать неблагоприятное воздействие на ионную проводимость, тогда как меньшее количество не способствует стабилизации кубической структуры.

Для стабилизации кубической структуры в твердых растворах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ используют также двойное дополнительное легирование оксидами редкоземельных элементов. Так, например, в [87] было показано, что двойное легирование оксидами редкоземельных элементов, путем частичного замещения 0,5 мол. % CeO_2 на 0,5 мол. % Sm_2O_3 или 0,5 мол.% Yb_2O_3 в твердых растворах

$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,01}$ повышает стабильность транспортных характеристик данных твердых растворов по сравнению с $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,01}$. Удельная электропроводность электролитов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,005}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,005}$ при длительном высокотемпературном отжиге в течение 250 часов при температуре 850 °С уменьшилась на 2,3 % в отличие от твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,01}$, для которых ионная проводимость при сопоставимых условиях уменьшилась на 4,2 %.

Во многих работах по керамике на основе диоксида циркония с различным содержанием оксида скандия большое внимание уделено их механическим свойствам. В работе [98] исследованы прочность на излом, вязкость разрушения и электропроводность тетрагонального диоксида циркония, легированного (4 – 7) мол. % Sc_2O_3 . Было выявлено, что его микроструктура, а также электрические, механические и термические свойства зависят от содержания Sc_2O_3 . Аналогичные зависимости от содержания легирующего оксида были характерны и для материалов $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, но составам с равным содержанием оксида скандия была свойственна более высокая электропроводность. Электропроводность керамики (4 – 7) мол. % Sc_2O_3 изменялась от 0,09 до 0,21 См/см при 1000 °С. На рисунке 1.6 приведены данные по механическим и термическим свойствам керамики на основе диоксида циркония с концентрацией легирующей примеси (4 – 7) мол% Sc_2O_3 . По данным авторов тетрагональный диоксид циркония, легированный 4 мол.% Sc_2O_3 , с однородной микроструктурой (размер зерен < 0,4 мкм) показал прочность на изгиб 640 МПа, вязкость разрушения 3,9 МПа·м^{1/2} и удвоенное значение электропроводности по сравнению с тетрагональным диоксидом циркония, легированным 3 мол. % Y_2O_3 . Данная керамика с высокой электропроводностью и высокой прочностью на изгиб дает возможности использования ее в качестве электролита в системах ТОТЭ планарного типа.

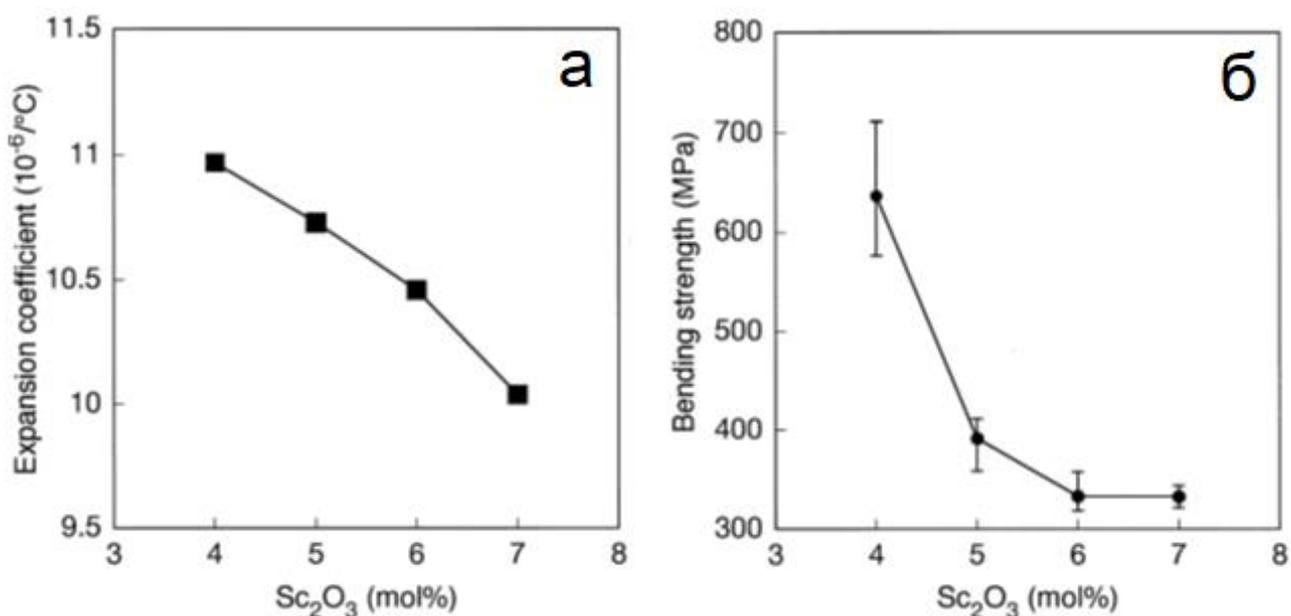


Рисунок 1.6 – Зависимость коэффициента термического расширения (а) и прочности на изгиб поликристаллических образцов ZrO₂, легированных Sc₂O₃, при температуре спекания 1400 °С (б)

1.5 Методы получения материалов твердых электролитов

Материалы оксидных кислород ионных твердых электролитов синтезируют различными методами. Сложнооксидные составы твердых электролитов получают твердофазным синтезом, методом соосаждения, золь-гель методом, из расплава и другими.

Микроструктура керамики характеризуется размером зерна и плотностью от теоретической, связанной с наличием открытых и закрытых пор. Размеры зерен керамики зависят от дисперсности исходных порошков, режима спекания, включая скорости нагрева и охлаждения, времени и температуры выдержки. Чем меньше размер частиц исходного порошка и выше его однородность (одно- или двухмодальное распределение по размерам зерна), тем при более низкой температуре можно проводить спекание и достичь полноты синтеза. Чем ниже температура спекания, тем меньше интенсивность процесса рекристаллизации, т.е. медленнее рост зерна при спекании. Поэтому размер зерна керамики будет зависеть от многих факторов, связанных с исходными порошками, методом и режимом синтеза.

Основным классическим методом получения оксидных порошков является твердофазный синтез [99, 100], где механически смешиваются оксиды или карбонаты металлов и затем многократно повторяются циклы “отжиг – помол”. Для лучшего контакта реагентов и для повышения скорости взаимодействия между ними порошковые смеси предварительно прессуют перед отжигом. Синтез при использовании исходных тугоплавких соединений (оксидов) требует высоких температур и длительного времени отжига. В работе [101] по исследованию фазовой стабильности и проводимости в псевдотройной системы $x\text{Yb}_2\text{O}_3-(12-x)\text{Sc}_2\text{O}_3-88\text{ZrO}_2$ авторами сообщалась о получении поликристаллического порошка твердофазным синтезом, где в качестве исходных прекурсоров были взяты оксиды в соответствующем стехиометрическом соотношении с 2 мас. % диспергатора (полиакрилата аммония). Затем проводили термическую обработку при 1573 К в течение 10 часов, скорость нагрева и охлаждения составляла 2 °/мин. Порошки после термической обработки снова измельчали в шаровой мельнице, сушили и просеивали. Полученный порошок компактировали в дискообразные таблетки и подвергали холодному изостатическому прессованию при давлении 300 МПа в течение 5 минут, далее образцы спекали на воздухе при температуре 1873 К в течение 10 часов. Для исследования долговременных свойств ионной проводимости керамических образцов 8YSZ, 8ScSZ и 11ScSZ в работе [102] авторами сообщалось, что порошки для образцов были получены твердофазным синтезом. Сначала порошки прессовали при низком давлении, а затем прессовали при 100 МПа на холодном изостатическом прессе, затем прессованные образцы отжигали при температуре 1973 К в течение 15 часов.

Другим способом получения порошков на основе диоксида циркония является метод соосаждения, когда происходит совместное осаждение гидроксидов из растворимых солей, далее отфильтрованный продукт сушат и отжигают при определенной температуре в зависимости от состава. С помощью метода соосаждения получали порошки диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттербия. В смесь раствора хлорида иттербия добавляли водный раствор аммиака,

далее полученный осадок фильтровали и промывали перед сушкой и отжигали при температуре 1073 К [103]. В методе соосаждения рН водного раствора прекурсора может влиять на кристаллическую структуру конечного продукта, поэтому очень важно контролировать рН водного раствора [104].

В работах [105-107] по исследованию транспортных и механических свойств материалов ТОТЭ (электролитов, катодов, анодов) порошки синтезируют глицин-нитратным или цитратным методами. Данные методы позволяют синтезировать достаточно гомогенные по составу порошки и получать материалы с большим выходом конечного продукта. Суть этих методов заключается протекании реакции горения между солями металлов и органическим восстановителем. В результате горения (или слабого тления) выделяется большое количество газообразных продуктов, что приводит к разрыхлению образующегося твердого вещества. Для каждого состава эти методы адаптируются в зависимости от задачи получения материала. В качестве органического восстановителя и комплексообразователя можно использовать лимонную или муравьиную кислоту, а также глицин [103, 108]. Иногда добавляют к раствору в определенном соотношении этиленгликоль [108] или акриловую кислоту [109] в качестве гелеобразователя. В основном в качестве исходных соединений, содержащих необходимые катионы металлов, используются соответствующие нитраты или ацетаты, либо простые оксиды, которые растворяют в азотной кислоте. Например, для синтеза материала $(\text{ZrO}_2)_{90-x}(\text{Me})_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{10-x}$ ($x = 1$), где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Gd}$, была использована лимонная кислота при молярном соотношении к катионам металлов 2:1 [108]. Далее к раствору добавили этиленгликоль при молярном соотношении к лимонной кислоте 40:60. Полученный раствор выпаривали при температуре 150 °С для удаления слабосвязанной воды и затем сухой остаток дожигали при температуре 250 °С для удаления органических веществ. Полученный прекурсор измельчали в шаровой мельнице и прокаливали при температуре 873 К в течение 24 часов. Финальный отжиг материала проводили при температуре 1273 К в течение 24 часа, из которого далее прессовали диски и спекали при температуре 1773 К в течение 5 часов на воздухе для исследований проводимости.

Одной из разновидностей глицин-нитратного метода получения порошков является микроволновый синтез, который требует меньшие затраты времени из-за быстрого нагрева. Другим преимуществом данного метода является равномерный нагрев и получение однородного продукта. Данный метод позволяет получать наночастицы с различными размерами и морфологией [110 – 113]. В настоящей работе [114] был продемонстрирован синтез YSZ с помощью микроволнового сжигания с использованием глицина в качестве топлива. Результаты измерения электрических свойств показали, что YSZ, полученный с помощью микроволнового метода, обеспечивает те же характеристики, аналогичные материалам соответствующего состава, полученным традиционными методами (например, твердофазным синтезом). Несмотря на то, что с помощью синтеза с микроволновым нагревом можно контролировать свойства получаемого продукта и кинетику реакции, одним большим недостатком данного метода является невозможность крупномасштабного производства материалов для ТОТЭ.

Получение кристаллов методом прямого высокочастотного плавления в холодном тигле основано на двух принципах: удержании расплава в твердой оболочке, имеющей химический состав, тождественный составу расплава; индукционном, т.е. бесконтактном способе нагрева материала. Эти принципы были предложены довольно давно разными исследователями. Так, плавление металлов в дуговых печах на водоохлаждаемом металлическом основании известно еще с 1905 года [115]. Позднее появился целый ряд работ по индукционной плавке металлов и полупроводников в холодном тигле [116]. В 60-х годах XX века появился целый ряд публикаций французских и советских исследователей (ФИАН) по индукционному плавлению в холодных тиглях диэлектриков: индивидуальных тугоплавких оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , UO_2) и сложных соединений на их основе [117-127]. Развитие технологии монокристаллов на основе диоксида циркония привело к созданию новой отрасли промышленности. Первоначально промышленное производство монокристаллов на основе диоксида циркония (фианитов) и оборудования для него было осуществлено в Советском Союзе. Промышленное производство этих кристаллов достигает нескольких сотен тонн в

месяц и сосредоточено главным образом в США, Китае, Южной Корее, России и на Тайване [125]. Получены крупные монокристаллы на основе диоксида циркония с поперечным сечением до ≥ 100 мм и длиной до ≥ 250 мм.

Основным преимуществом описанного метода является то, что он позволяет в одну стадию получать материалы твердых электролитов с необходимыми химическими и механическими свойствами. Метод обеспечивает полноту синтеза и равномерность распределения многокомпонентного состава. В данном методе отсутствуют стадии прессования и спекания порошка для получения газоплотных твердых электролитов, что является достаточно трудоемко и может повлиять на фазовый состав материала. Кроме того, метод не предъявляет требования к гранулометрическому составу исходной шихты, позволяет использовать кристаллические отходы предыдущих процессов выращивания, т.е. является практически безотходным. Рост монокристаллов происходит на воздухе, и в процессе плавления и кристаллизации происходит дополнительная очистка исходных материалов от легколетучих примесей благодаря высокой температуре плавления (~ 3000 °C), и от неизоморфных примесей, оттесняемых в процессе кристаллизации. Поэтому повторное использование кристаллических отходов позволяет повышать степень чистоты материала по целому ряду примесей (Si, Ti, Al, W, Mo, и т.д.) на $\sim 2 - 3$ порядка.

1.6 Методы исследования транспортных характеристик твердого электролита

Для исследования ионной проводимости твердого электролита повсеместно используется метод импедансной спектроскопии, когда измеряется зависимость его полного импеданса $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ от круговой частоты ω приложенного электрического поля (Z' -реальная и Z'' -мнимая составляющие импеданса). Данный метод позволяет разделять различные вклады сопротивления электрохимической ячейки, такие как объемное и зернограничное сопротивления твердого электролита, а также электродное сопротивление границы электрод/электролит.

Твердый электролит в ТОТЭ и потенциометрических датчиках определения парциального давления кислорода обычно представляет собой керамику (поликристаллический материал) высокой плотности, в которой объемное сопротивление в совокупности с зернограничным дает общее сопротивление образца. Почти во всех случаях зернограничное сопротивление присутствует и не может быть легко минимизировано условиями синтеза и термической обработки керамики. Применение метода импедансной спектроскопии для керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, впервые продемонстрировал Бауэрл в своей работе в 1969 [128] году. В работе [128] изучено поляризационное поведение образцов с платиновыми электродами в широком диапазоне парциальных давлений кислорода в температурном интервале 400-800 °С. Измерения проводимости образцов осуществлялось в частотном диапазоне от постоянного тока до 100 кГц. Автором было использовано построение в координатах адмиттанса для определения проводимости исследуемых образцов. В работе был проведен анализ спектров адмиттанса, который показал наличие трех поляризаций:

– поляризация электрода, характеризующаяся емкостью двойного слоя и эффективным сопротивлением для общей электродной реакции:



– емкостно-резистивная поляризация электролита, вероятно, соответствующая частичной блокировке ионов кислорода на границах зерен электролита;

– омическая поляризация электролита.

Для определения сопротивления R и емкости C исследуемого образца на переменном токе раньше использовали различные мосты, например, мост Уитстона (рисунок 1.7), где находимые величины R и C уравнивались вручную переменными резисторами и конденсаторами при заданной фиксированной частоте.

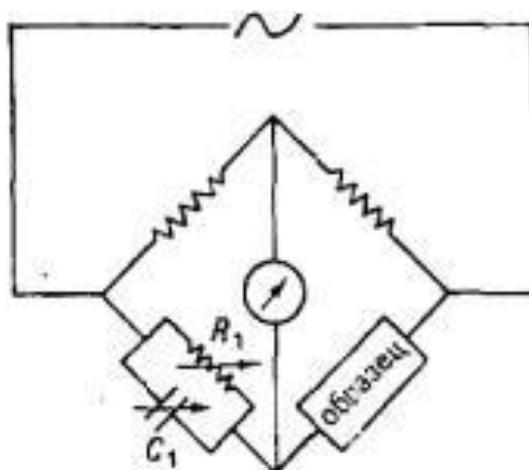


Рисунок 1.7 – Электрическая схема моста Уитстона для измерения проводимости образцов на переменном токе

В настоящее время для измерения комплексного сопротивления используют различные автобалансирующие (автоматические) приборы, работающие в широком частотном диапазоне для фиксации всех процессов, происходящих в электрохимической ячейке. Образцы для импедансных исследований изготавливают в форме диска или параллелепипеда из порошка методом одноосного прессования [129]. В основном измерения импеданса электрохимических ячеек проводят в диапазоне частот от МГц до 0,1 Гц [76, 130]. Что касается типа организации электродов на образце, то наиболее популярными являются два типа конструкции измерительных ячеек: двух- и четырехзондовые [131]. Для формирования контакта между образцом и токоотводом на поверхность образца наносят металлические электроды, где на границе электрод/электролит происходит электрохимическая реакция при протекании электрического тока. Электроды по отношению к основному типу носителя заряда условно можно разделить на обратимые или блокирующие. В четырехзондовых измерительных ячейках с разделенными потенциальными и токовыми электродами подводящие провода от ячейки до прибора не вносят свой вклад в общий импеданс, в то время как в двухзондовых ячейках приходится делать дополнительные измерения для учета сопротивления подводящих проводов. Для измерения импеданса ионного проводника в четырехзондовой ячейке можно использовать несколько вариантов расположения электродов на образцах [132]. В первом варианте в

электрохимической ячейке использовано расположение измерительных и токовых зондов на торцах с точными геометрическими параметрами (рисунок 1.8). Преимуществом такого расположения электродов и зондов на образце дает возможность более точно определить исследуемые транспортные характеристики образца. В общий импеданс электрохимической ячейки входит вклад от образца и электродного сопротивления границ электрод/электролит.

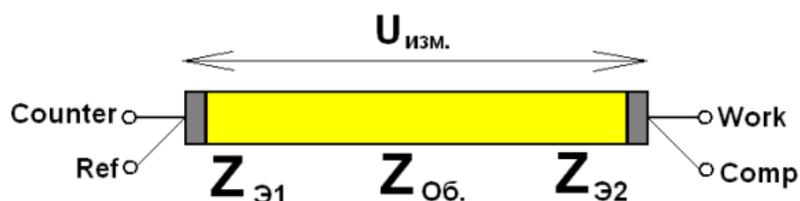


Рисунок 1.8 – Четырехзондовая электрохимическая ячейка с расположением электродов в варианте 1

Во втором варианте расположения электродов (рисунок 1.9), когда токовые электроды расположены на торцах образца, а потенциальные электроды – на некотором расстоянии от них. Данное расположение дает возможность исключить из общего импеданса контакты электрод-электролит и выделить частотную область, относящуюся к импедансу образца. Недостатком такого расположения зондов является возможные погрешности при определении расчетных геометрических характеристик положения потенциальных электродов на боковой поверхности образца твердого электролита.

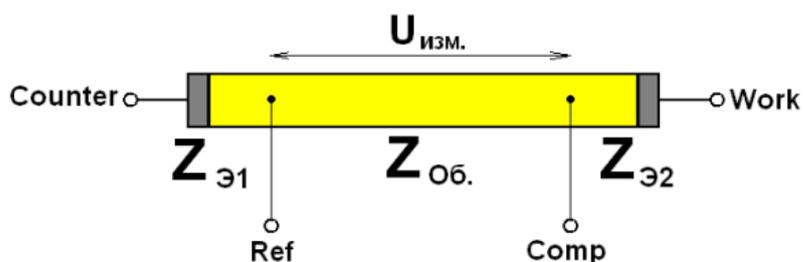


Рисунок 1.9 – Четырехзондовая электрохимическая ячейка с расположением электродов в варианте 2

После измерения электрохимического импеданса ячейки главной проблемой является правильная интерпретация экспериментальных результатов и получение

информации о процессах, протекающих в системе электрод-электролит. В основном параметры можно разделить на те, которые:

- относятся к самому исследуемому образцу, а именно: проводимость, диэлектрическая проницаемость, подвижность зарядов, равновесные концентрации заряженных частиц;
- относятся к границе раздела электрод-электролит, а именно: емкость области интерфейса и коэффициент диффузии нейтральных частиц в самом электроде [133].

При исследовании системы электрод-электролит экспериментальные данные можно аппроксимировать эквивалентной схемой, состоящей из резисторов, конденсаторов, индуктивностей, а также различных распределенных элементов, таких как элемент Варбурга или элемент постоянной фазы (CPE). На рисунке 1.10 представлено изображение типичного импедансного спектра для поликристаллических образцов твердого электролита с симметричными обратимыми электродами (в качестве такого электрода может быть использована платина).

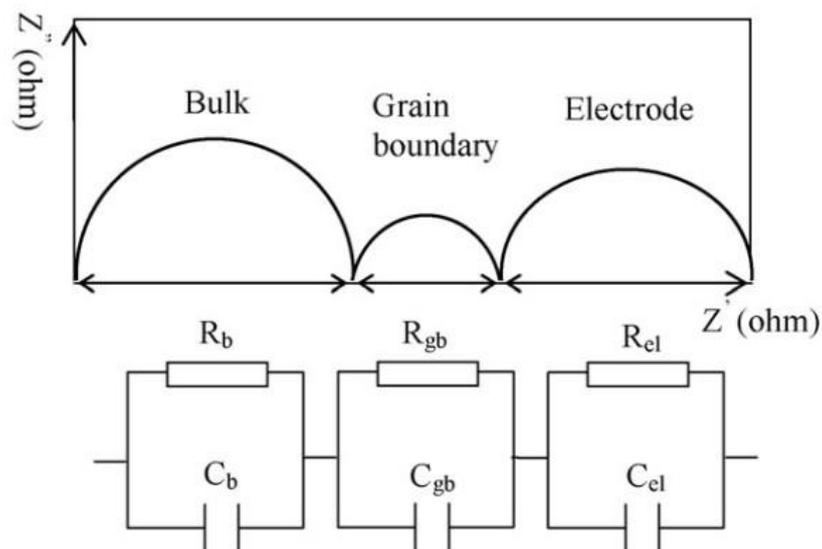


Рисунок 1.10 – Изображение типичного импедансного спектра поликристаллического образца и его эквивалентная электрическая схема [134]

Импедансный спектр электрохимической ячейки состоит из трех полуокружностей, каждая из которых соответствует параллельному соединению

сопротивления и емкости. Первый (левый) полукруг на годографе в высокочастотной области описывает внутризерновую (объемную) проводимость ионного проводника. Физический смысл подобранной эквивалентной схемы заключается в том, что объемное сопротивление R_b шунтировано объемной емкостью C_b , связанной с геометрической емкостью образца, так как при приложении электрического поля направление поля поменялось, а не все ионы смогли сдвинуться с места. Численное значение R_b можно получить из пересечения объемной части импеданса на реальную ось сопротивлений. Средняя дуга на импедансном спектре в среднечастотной области возникает у поликристаллических образцов и обусловлена вкладом емкостно-резистивной поляризации электролита из-за частичной блокировки ионов кислорода на границах зерен электролита. Для монокристаллических образцов на импедансных спектрах дополнительной дуги нет из-за отсутствия границ зерен.

Третий - низкочастотный полукруг относится к поляризационному импедансу границы электрод/электролит. В электрическом эквиваленте электрохимической ячейки каждый электрод представляет собой конденсатор, характеризующийся емкостью двойного электрического слоя границы электрод/электролит в случае полностью блокирующих электродов, а в случае обратимых электродов (рис. 4), когда через границу может протекать электрический ток, представляет конденсатор с «утечкой», т.е. конденсатор параллельно соединённый с резистором, где емкость конденсатора соответствует емкости двойного электрического слоя, а сопротивление «утечки» R_{el} - сопротивлению переноса заряда через границу электрод/электролит.

Информацию о присутствии электронной составляющей проводимости в керамике можно получить из импедансного спектра по форме низкочастотной области границы электрод/электролит. В работе [76] был приведен экспериментальный годограф (рисунок 1.11) керамического образца $LiGaSiO_4$ с металлическими электродами, в котором отсутствовал низкочастотный вклад. Авторами был сделан вывод, о том, что в образце, помимо основных ионных носителей заряда, присутствует вклад от электронных носителей.

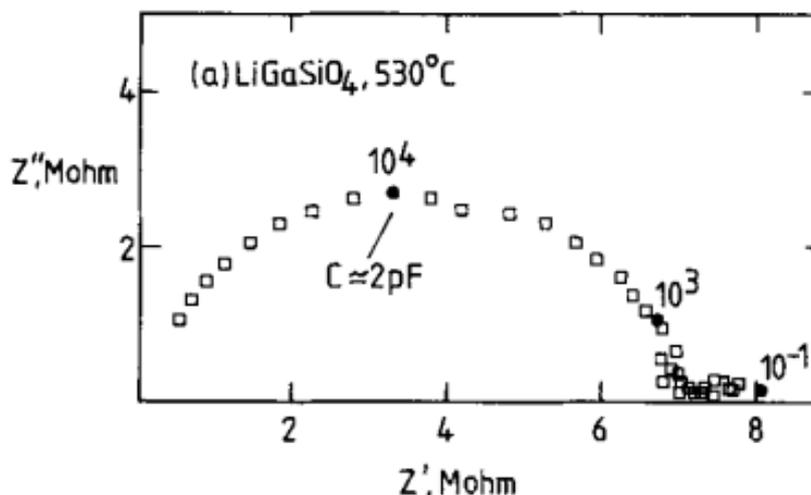


Рисунок 1.11 – Импедансный спектр керамического образца с металлическими электродами, в котором присутствует вклад от электронных носителей заряда

Часто в реальных электрохимических системах для составления эквивалентных электрических цепей вместо конденсатора используется элемент СРЕ для компенсации возникающих неоднородностей электрического поля. Например, шероховатая или пористая поверхность может привести к тому, что двухслойная емкость будет выглядеть как элемент постоянной фазы со значением показателя отклонения фазового угла (СРЕ-Р) от 0,9 до 1. Фактически, конденсатор на самом деле является элементом постоянной фазы с величиной фазового угла 90° . Кроме того, СРЕ со значением СРЕ-Р равным 0,5 можно использовать в качестве диффузионного элемента Варбурга с диффузией в полубесконечной области.

Следует отметить, что различные по своей природе процессы в электрохимической системе хорошо разделены по частотной шкале, например, импеданс границы электрод/электролит от объемного и зернограничного импеданса, поскольку они имеют гораздо более высокие характеристические емкости C : обычно $(1-10) \times 10^{-(5-6)}$ Ф для границы электрод/электролит по сравнению с $\sim 1 \times 10^{-(8-9)}$ Ф для зернограничной и $(2-3) \times 10^{-(11-12)}$ Ф для объемной емкостей. Частоты времен релаксации ω в идеале определяются из соотношения $\omega\tau = 1$, где время релаксации $\tau = RC$ и, следовательно, частотные максимумы импедансных полуокругов, дуг или пиков, связанных с объемным/зернограничным

импедансом, обычно отделены на несколько порядков от таковых для электрода [135].

Во многих работах для кислородно-ионной проводимости материалов приведены температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса. Существуют многочисленные данные, особенно для твёрдых электролитов, обладающих высокой ионной проводимостью, которые демонстрируют отклонение аррениусовской зависимости проводимости от линейности. Такое поведение объясняется образованием комплексов (или ассоциатов) дефектов за счет захвата при более низких температурах подвижных вакансий кислорода катионами легирующих примесей [136]. В работе [137] обсуждаются два возможных комплекса дефектов, которые представляют собой заряженные димеры $(Y'_{Zr}V^{**}_O)^{\bullet}$ и нейтральный тример $(Y'_{Zr}V^{**}_OY'_{Zr})^{\times}$. Их относительная доля может меняться в зависимости от состава электролита. Было предположено, что в электролитах с концентрацией легирующей примеси менее 8 мол. % образуются в основном димеры $(Y'_{Zr}V^{**}_O)^{\bullet}$, которые не стабильны и не влияют на подвижность кислородных вакансий. При увеличении концентрации кислородных вакансий (легирующих гетеровалентных примесей) могут образовываться тримеры $(Y'_{Zr}V^{**}_OY'_{Zr})^{\times}$, при этом за счет миграции катионов и/или вакансий этот комплекс становится электрически нейтральным. Полученные тримеры более стабильны, чем димеры, и электростатически блокируют подвижные кислородные вакансии или, по крайней мере, еще больше затрудняют их подвижность, снижая таким образом проводимость. В электролитах с более высокими концентрациями примеси и, соответственно, концентрацией кислородных вакансий, количество тримеров уже значительно выше количества димеров, при этом ионная проводимость ниже [59, 138].

1.7 Выводы из обзора литературы

1. За последние тридцать лет большое число научных работ посвящено проблемам разработки высокоэффективных экологически чистых

электрохимических устройств для распределенной энергетики, включая установки на основе твердооксидных топливных элементов.

2. Основными направлениями исследований является разработка ТОТЭ, работающих в диапазоне средних температур (600 – 800 °С) и обладающих большим рабочим ресурсом, что позволяет снизить себестоимость установок и обеспечить их конкурентоспособность на рынке производителей электроэнергии.

3. Одним из основных компонентов ТОТЭ является твердый электролит, синтезу и исследованию материалов которого посвящено большое число работ. Основными требованиями к нему является сочетание высокой ионной проводимости, химической инертности и устойчивости материала к высокотемпературной деградации. Этим требованиям удовлетворяют материалы на основе ZrO_2 .

4. Показано, что в зависимости от качества исходных порошков (дисперсности, однородности и чистоты), метода и условий синтеза, характера термообработки транспортные характеристики керамики на основе диоксида циркония аналогичных составов могут существенно отличаться друг от друга.

5. Показано, что зависимость состав – структура – электрофизические свойства – стабильность характеристик материала целесообразнее изучать на монокристаллических материалах, для которых отсутствуют дополнительные факторы в виде границ зерен, пор и т.д., влияющие на эту зависимость. Использование монокристаллических материалов позволяет более точно определить оптимальные концентрации стабилизирующих оксидов, при которых достигаются максимальные значения высокотемпературной проводимости, сохраняющиеся в течение длительного времени при рабочих температурах.

ГЛАВА 2

Методика получения и исследования материала

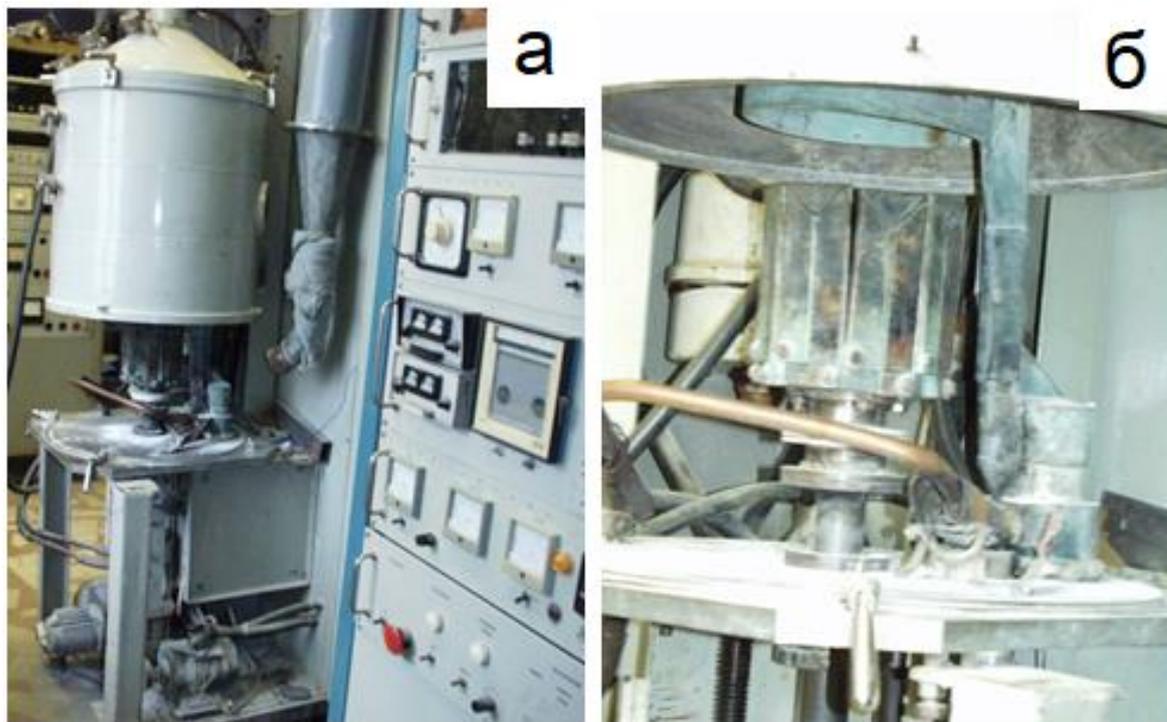
2.1 Метод направленной кристаллизации в холодном контейнере

Кристаллы, исследуемые в работе, были выращены в лаборатории «Фианит» Института Общей физики им Прохорова РАН.

При выращивании использовался метод прямого высокочастотного нагрева диэлектриков, в основе которого лежит способность повышения электропроводности диэлектрика с увеличением температуры. Наибольший скачок падения сопротивления для оксидных материалов наблюдается, как правило, вблизи температуры плавления. В связи с этим, для плавления диэлектриков с использованием прямого высокочастотного нагрева требуется предварительный подогрев до температур, при которых проводимость его будет достаточна для поглощения энергии высокочастотного поля. В дальнейшем материал будет нагреваться вплоть до плавления. Этот этап называется стартовым плавлением [127, 139, 140].

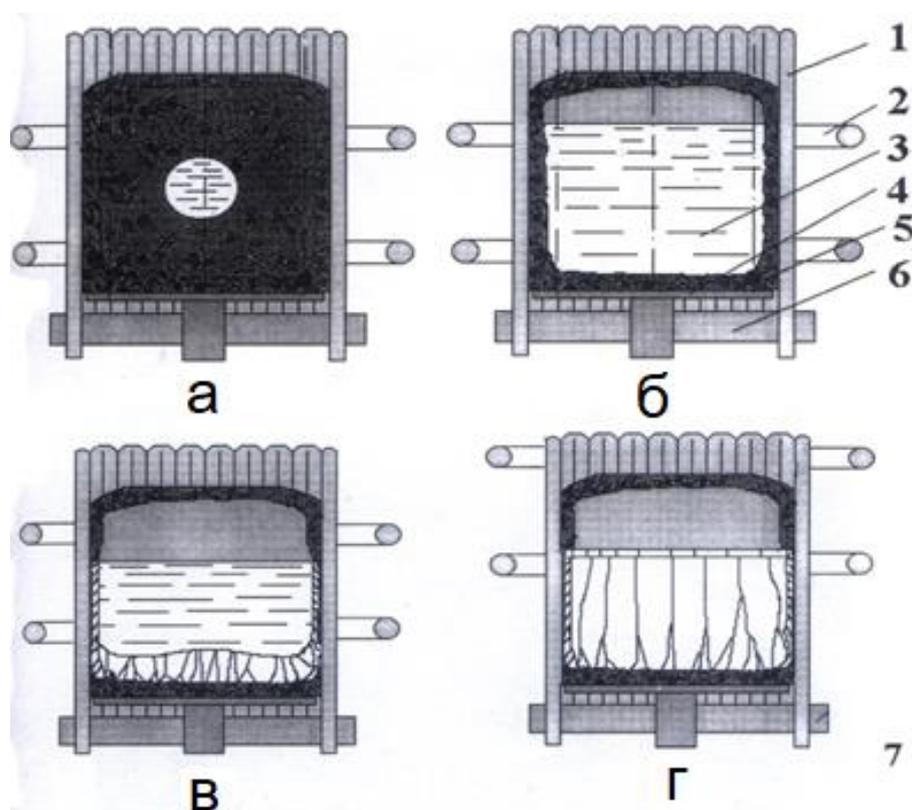
Для подготовки шихты, используемой при выращивании кристаллов, взвешивали порошки исходных оксидов циркония, скандия и легирующих оксидов иттрия, иттербия, гадолиния в заданных весовых соотношениях. Для выращивания использовали порошки марок «ОСЧ» с содержанием основного вещества не менее 99,99 %. Порошки механически смешивали. Для стартового плавления использовали цирконий металлический иодидный, марки РЭ ТУ 113-59. Металл нарезали в виде стружки или небольших кусков.

Плавление исходной шихты и выращивание кристаллов осуществляли на высокочастотной установке «Кристалл 407». Частота генератора 5,28 МГц, диаметр холодного контейнера 130 мм (рисунок 2.1).



(а) – установка «Кристалл 407»; (б) – холодный тигель диаметром 130 мм
Рисунок 2.1 – Внешний вид установки направленной кристаллизации из расплава

Смесь порошков помещали в цилиндрический контейнер, состоящий из охлаждаемых водой медных трубок. В центре загрузки размещали металлический цирконий. Как правило, масса металла составлял ~ 20-30 г. Предварительно рассчитывали вес оксида циркония, который образуется при сгорании (окислении) используемого для стартового плавления металла. Для сохранения заданного состава взвешивали необходимое количество оксидов скандия и других легирующих оксидов. Эти оксиды перемешивали и размещали в непосредственной близости к металлу. На рисунке 2.2 приведена схема плавления в холодном контейнере.



(а) – стартовое плавление; (б) – наплавление и выдержка требуемого объема расплава; (в) – зарождение и вырождение растущих кристаллов; (г) – полная кристаллизация расплава;
 1- Стенки контейнера из медных водоохлаждаемых трубок; 2 - индуктор; 3 - расплав; 4 - водоохлаждаемое дно контейнера; 5 - гарниссаж; 6 - тефлоновое основание для крепления дна и медных трубок

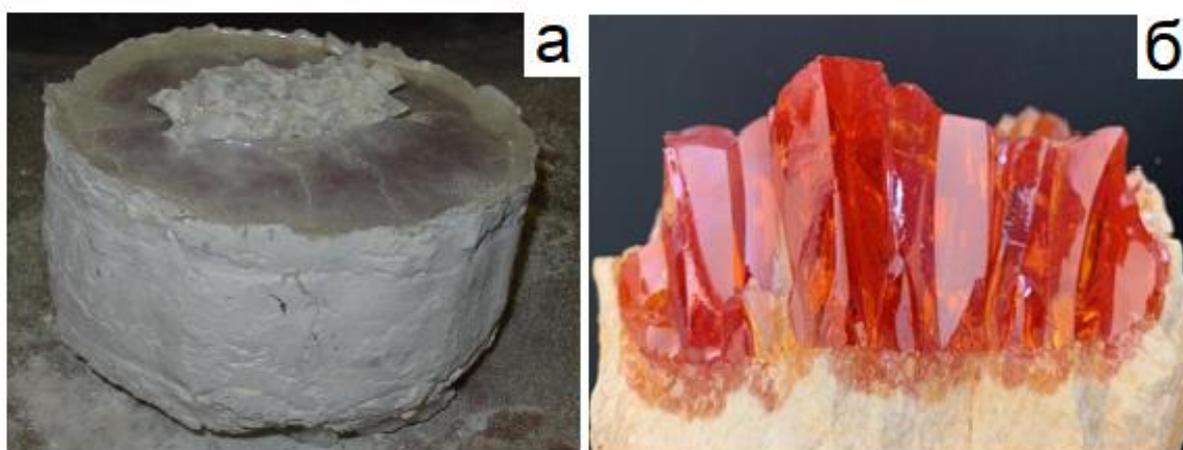
Рисунок 2.2 – Схема плавления и кристаллизации расплава

При включении установки металл начинал разогреваться, окислялся с выделением тепла, плавился (рисунок 2.2а). Эти процессы разогревали окружающую шихту, которая также начинала поглощать энергию ВЧ-поля, и загрузка расплавлялась полностью (рисунок 2.2б). На границах расплава с водоохлаждаемой стенкой контейнера и с его дном (также охлаждаемым водой) образовывался плотный спекшийся слой нерасплавленной шихты (гарниссаж), который из-за охлаждения при контакте со стенкой и дном имел высокое сопротивление и не поглощал энергию ВЧ-поля. По мере плавления добавлялись порции оставшейся шихты. Общий вес наплавленной шихты составлял ~ 4–5 кг.

После завершения процесса наплавления расплав выдерживали в течение 1-1,5 часов для установления устойчивого фазового равновесия на дне и стенках холодного контейнера. После выдержки включали перемещение контейнера с

расплавом относительно индуктора со скоростью 10 мм/час. По мере выведения расплава из зоны нагрева на гарниссажном слое дна начинался процесс кристаллизации (рисунок 2.2в) в результате чего после ее завершения получался слиток закристаллизованного расплава, состоящий из некоторого числа столбчатых монокристаллов (рисунок 2.2г). Для контроля процессов, происходящих в холодном контейнере, использовали параметры генератора (частоту, сеточный и анодный токи), которые менялись при изменении параметров нагрузки во втором контуре. Нагрузкой являлся расплав, поэтому его увеличение и уменьшение приводило к изменению параметров ВЧ-генератора.

После окончания кристаллизации процесс охлаждения кристаллического слитка контролировали путем измерения температуры на поверхности верхнего теплового экрана с помощью радиационного пирометра марки “Gulton 900 - 1999” (выше 1000 °С) и Pt/Pt-Rh термопары (от 1000 °С до 500 °С). Скорость охлаждения слитка от температуры расплава до 1000 °С составляла ~200 °С/мин, а далее до температуры 500 °С ~ 30 °С/мин. После охлаждения слитка до комнатной температуры, его извлекали из холодного контейнера. На рисунке 2.3 приведен внешний вид слитка закристаллизованного расплава и кристаллов внутри него. При легком ударе слиток распадается на отдельные кристаллы, которые в дальнейшем и были исследованы.



(а) – слиток закристаллизованного расплава; (б) – внешний вид кристаллов
Рисунок 2.3 – Внешний вид слитка закристаллизованного расплава и кристаллов внутри него

2.2 Глицин – нитратный метод синтеза

Для получения катодного материала $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ был использован глицин – нитратный метод [141, 142]. В качестве исходных реагентов для получения соединения были использованы нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ацетат марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, взятые в стехиометрических соотношениях. Соли растворяли в дистиллированной воде и добавляли к полученному раствору глицин. Мольное соотношение катион металла / глицин составляло 1:2. Выпаривание раствора производили при температуре 250 °С до сухого состояния, далее нагревали на электрической плитке до возгорания реакционной смеси. Полученный прекурсор был размолот в агатовой ступке, затем отожжен при температуре 800 °С в течение 5 часов. Отожжённый порошок измельчен в циркониевом контейнере планетарной шаровой мельницы с добавлением этилового спирта. Финальный отжиг порошка произведен при температуре 1300 °С в течение 10 ч в воздушной атмосфере.

2.3 Методы контроля фазового и элементного составов.

Структурные исследования

2.3.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Структуру кристаллов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Обзорные изображения получали в дифракционном контрасте при увеличениях 5000x – 25000x в зависимости от размеров элементов структуры в образцах. Измерения размеров двойников проводили при помощи встроенной измерительной линейки программы DigitalMicrograph цифровой камеры. Образцы для исследования методом ПЭМ готовили из кристаллов с помощью травления ионами аргона или методом фокусированного ионного пучка.

Для получения электронограмм с выбранных участков изображения использовали селекторные диафрагмы. Максимальный размер области, с которой получали дифракционную картину, составлял ~ 1 мкм, минимальный ~ 100 нм. Анализ фазового состава проводили при помощи метода внешнего эталона. По электронограмме определяли индексы оси зоны, параллельной электронному пучку [143]. При наблюдении двойников в тетрагональных кристаллах из-за небольшой степени тетрагональности и двойникового по плоскостям типа $\{110\}$ на электронограммах не наблюдали появления дополнительных рефлексов. Рефлексы от матрицы и двойника совпадали на электронограммах. Но имело место усиление рефлексов, вектора дифракции которых были перпендикулярны границам двойников.

2.3.2 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ

Исследование микроструктуры материалов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения SUPRA 50VP (Германия). Изображение получали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 30 кВ. Определение элементного состава исследуемых объектов осуществляли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy+ (Англия). Для устранения проблем, связанных с электрической зарядкой, на поверхность образцов перед исследованием наносили проводящую углеродную пленку. Внешние контуры тонкой пленки близко соответствуют морфологии образца и дают возможность получения нормального топографического изображения.

Количественную оценку концентрационных соотношений элементов, присутствующих в образце, проводили с помощью определения числа характеристических рентгеновских фотонов, содержащихся в каждом пике, путем измерения площади под данным пиком и вычитанием вклада от фона тормозного

излучения. Время записи спектра рентгеноспектрального микроанализа составляло не менее 20 с, это позволяло набрать в характеристическом пике достаточное количество рентгеновских импульсов и в соответствии с правилами статистики Пуассона измерить концентрацию соответствующих элементов с точностью $\pm 5\%$.

2.3.3 Рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый анализ моно- и поликристаллических образцов проводили на дифрактометре SIEMENS D-500-BRAUN, X02-1787 (Siemens AG, Германия) с позиционно-чувствительным детектором и с первичным монохроматором для $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучения при комнатной температуре. Для обработки рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовали программный пакет “Powder Cell 2.4”.

Для определения ориентации монокристаллов использовался метод Лауэ. Исследования были проведены на рентгеновской установке для структурного анализа УРС-2,0 с медным излучением с регистрацией дифракционной картины фотографическим методом.

Также уточнение ориентировки монокристаллов проводили с помощью дифрактометра. Для рентгеноструктурного анализа пластины из кристаллов вырезали в основном перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$. Фазовый анализ проводили в симметричной схеме съемки по стандартной методике для монокристаллов. Различные кристаллографические плоскости выводили в отражающее положение, используя наклон образца вдоль нормали к отражающей плоскости и поворот образца в перпендикулярной плоскости.

Параметры решетки определяли по дифракционным максимум под большими углами $2\theta \sim 130^\circ$. Ошибка в определении параметров решетки составляла $\pm 0,0001$ нм. При расчете параметра решетки учитывали возможное смещение образца с оси гониометра.

Для блочных и двухфазных кристаллов долю фазы определяли из интенсивности дифракционных пиков, которую нормировали на интегральные коэффициенты отражения различных фаз [144].

2.4 Исследование диффузии ионов кислорода методом изотопного обмена

Определение коэффициента диффузии ионов кислорода в структуре катодного материала осуществляли с помощью метода изотопного обмена. В качестве исследуемых образцов использовали газоплотные керамические диски, полученные методом одноосного прессования из однофазного порошка и спеченные в воздушной атмосфере при 1420 °С в течение 20 часов. Спеченные образцы (относительная плотность 99%) полировали, после чего их помещали в камеру и выдерживали в воздушной атмосфере при температуре 700 °С в течение 3 часов до достижения состояния равновесия с кислородом газовой фазы. Затем камеру вакуумировали и заполняли кислородом, содержащим 95% изотопа $^{18}\text{O}_2$ и 5% изотопа $^{16}\text{O}_2$, при давлении 0,2 атм. Далее проводили отжиг образцов при температуре 700 °С в течение 2 часов. Отношение концентраций изотопов ^{18}O и ^{16}O по глубине образца (диффузионные профили) были получены с помощью времяпролетного масс-спектрометра вторичных ионов (TOF – SIMS.5-100P, Германия). Глубину кратера после анализа TOF-SIMS определяли с помощью профилометра Taylor-Hobson Talystep.

2.5 Методы исследования электротранспортных характеристик твердоэлектrolитных материалов

Исследование электротранспортных свойств анионпроводящих материалов проводили четырехконтактным методом на переменном токе в температурном интервале 350 °С – 900 °С с шагом 50 °С с помощью анализатора частотных характеристик Solartron SI 1260 в частотном диапазоне 100 мГц – 5 МГц. Амплитуда переменного-токового сигнала, прикладываемого к образцу, составляла

24 мВ. Обработку импедансных спектров осуществляли с помощью программы ZView (ver. 2.8). Образцы для исследований электротранспортных свойств представляли собой керамические или монокристаллические пластинки размером 7×7 мм и толщиной 500 мкм. Керамические образцы получали методом одноосного прессования из промышленного порошка (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co.), далее полученные образцы спекали в воздушной атмосфере при температуре 1520°C в течение 7 ч. На кристаллические и керамические пластинки с двух сторон наносили платиновую пасту и далее вжигали при температуре 950°C в течение 1 часа на воздухе. На изображении приведен типичный образец с платиновым контактом и подводными проводами перед высокотемпературными измерениями (рисунок 2.4).

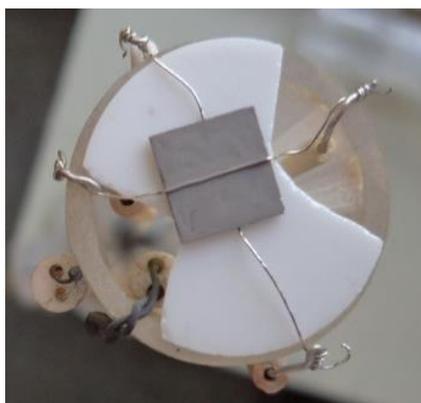
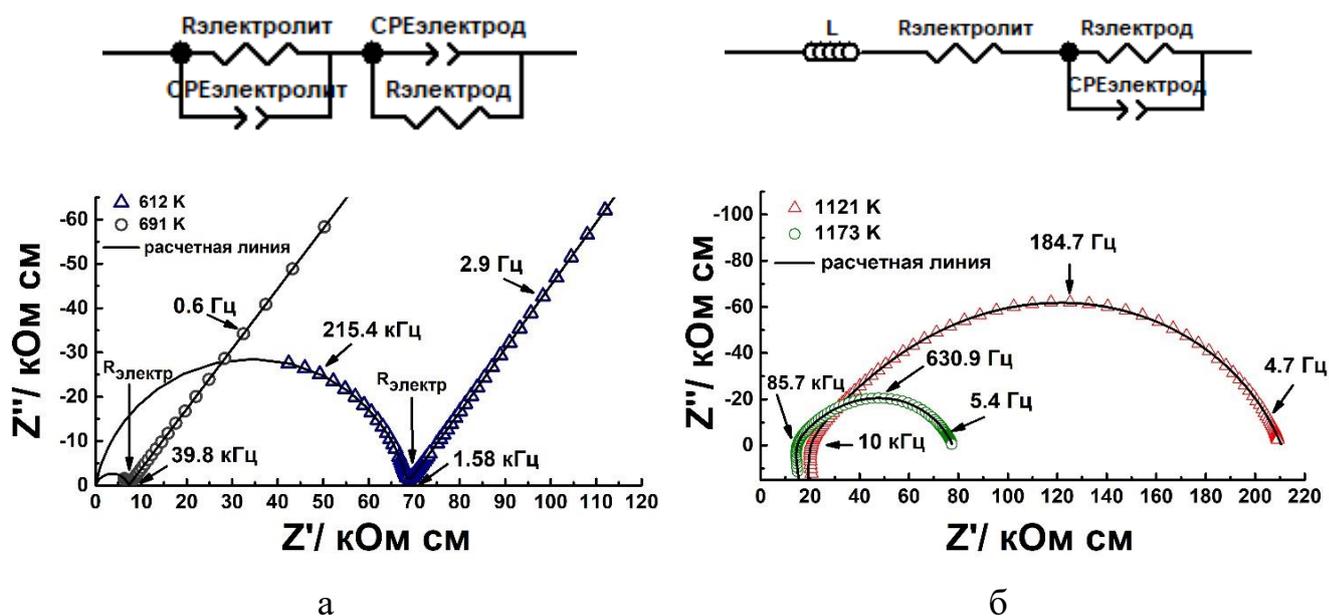


Рисунок 2.4 – Изображение образца в измерительной ячейке для исследования проводимости

На рисунке 2.5 в координатах $Z'-Z''$ приведены типичные импедансные спектры для кристаллов, полученные в низкотемпературной и высокотемпературной областях. В диапазоне температур 612 - 773 К на годографе импеданса можно выделить две характерные области: высокочастотную, соответствующую объемному значению импеданса и низкочастотную, соответствующую интерфейсу электрод-электролит. В высокочастотной области (при частотах выше ~ 2 кГц для $T = 612$ К) импедансный спектр представляет собой часть (дугу) полуокружности с центром на реальной оси импеданса. Радиус этой полуокружности равен $R_{\text{электролит}}/2$, где $R_{\text{электролит}}$ соответствует объемному

сопротивлению кристалла. Импедансный спектр образца в низкочастотной области при частотах менее $\sim 1,6$ кГц ($T = 612$ К) представляет собой практически прямую линию, характеризующую блокирующее действие электродов. С увеличением температуры диаметр полуокружности и длина отвечающей ей дуги объемной части импеданса уменьшаются, так что при температурах свыше 773 К (рисунок 2.5) остается только импедансный спектр, характеризующий границу раздела электрод/электролит. При более высоких температурах (рисунок 2.5б) импеданс интерфейса трансформируется в дугу и появляется индуктивный «хвост» в высокочастотной области, который соответствует индуктивному отклику подводящих проводов. В этом случае объемное сопротивление электролита ($R_{\text{электролит}}$) можно приближенно рассчитать из пересечения дуги интерфейсного импеданса с реальной осью в высокочастотном пределе.



(а) – 612-773 К; (б) – 1121-1173К

Рисунок 2.5 – Импедансные спектры образца $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$

На вставках приведены соответствующие эквивалентные схемы, используемые для расчета объемного сопротивления электролита ($R_{\text{электролит}}$). Величину объемного сопротивления кристаллов $R_{\text{электролит}}$ вычисляли в рамках модели эквивалентной электрической цепи $(R_{\text{электролит}} - CPE_{\text{электролит}})(R_{\text{электрод}} - CPE_{\text{электрод}})$ в низкотемпературном интервале

623-773 К и в интервале высоких температур 773-1173 К рассчитывали $LR_{\text{электролит}}$ ($R_{\text{электрод}} - CPE_{\text{электрод}}$), где $R_{\text{электрод}}$ – сопротивление границы электрод/электролит, $CPE_{\text{электрод}}$ – элемент постоянной фазы, характеризующий процессы на электродном интерфейсе, L – индуктивность токоподводов.

Удельную проводимость кристаллов вычисляли из данных, полученных при обработке импедансных спектров, с учетом геометрических параметров образцов по формуле:

$$\sigma = 1/R_{\text{электролит}}(l/S) \quad (2.1)$$

где l – толщина образца и S – площадь контактов.

Энергию активации (E_a) проводимости согласно уравнению Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma = AT^{-1} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.2)$$

где σ – ионная проводимость, A – предэкспоненциальный множитель, предэкспоненциальный T – абсолютная температура, E_a – энергия активации, предэкспоненциальный k – константа Больцмана.

2.6 Высокотемпературные измерения транспортных характеристик материалов со смешанной проводимостью

Удельную электропроводность материалов со смешанной проводимостью измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе, как на воздухе, так и в атмосфере с контролируемым парциальным давлением кислорода. На рисунке 2.6 представлена измерительная ячейка для исследований электропроводности. Образцы для измерений проводимости представляли собой плотные спеченные бруски с плоскопараллельными отшлифованными гранями $2 \times 2 \times 10$ мм. Токовые и потенциальные платиновые контакты были закреплены на концах образца. В качестве источника постоянного тока был использован Yokogawa GS200, а для измерения разности потенциалов между контактами – мультиметр KEITHLY 199.

Ячейка для исследования электропроводности в изотермических условиях включала кислородный насос (электролизер) и датчик, изготовленные из керамики

YSZ, позволяющие задавать требуемое значение парциального давления кислорода $p(\text{O}_2)$ и осуществлять его измерение, соответственно. Перед исследованиями электропроводности ячейку вакуумировали, а затем заполняли смесью $\text{O}_2 - \text{CO}_2$ до давления $\sim 0,5$ атм.

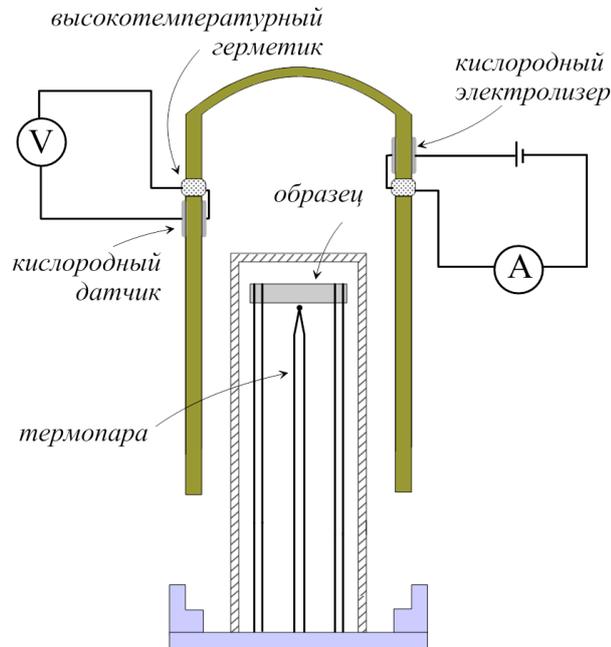
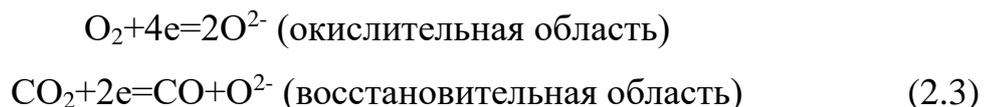


Рисунок 2.6 – Электрохимическая ячейка для измерения удельной электропроводности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода

Пониженное давление внутри ячейки по сравнению с атмосферным задавалось с учетом последующего роста внутреннего давления при нагревании системы. При приложении положительного потенциала на электрод кислородного насоса (электролизера), расположенный внутри ячейки, происходят следующие электрохимические процессы:



Оба процесса приводят к уменьшению парциального давления кислорода внутри ячейки, которое можно рассчитать по показаниям кислородного датчика в соответствии с уравнением Нернста. Измерения проводили в автоматическом

режиме в температурном интервале 973 – 1223 К. Измерительный цикл включал в себя ступенчатое восстановление образца и последующее повторное измерение некоторых точек, соответствующих окислительным условиям, для обнаружения возможных структурных переходов, фазового разложения, растрескивания керамики и т.д. В качестве критериев достижения равновесия системы после смены температуры или парциального давления кислорода выбиралась относительная скорость дрейфа проводимости, не превышающая 0,05 %/мин. Из-за затрудненной газовой диффузии и неустойчивого состава газовой атмосферы в интервале $p(\text{O}_2)$ 10^{-11} – 10^{-6} атм и возникающему гистерезису измеряемых характеристик, соответствующие данные в некоторых случаях опускались из рассмотрения.

2.7 Измерение электрохимических характеристик модельных топливных элементов

Вольтамперные и импедансные характеристики модельных ТОТЭ измеряли четырехконтактным методом в двухкамерной ячейке с разделенными газовыми пространствами (окислитель-топливо). Импедансные измерения были проведены в частотном диапазоне 100 мГц – 1 МГц при амплитуде прикладываемого сигнала 32 мВ и варьировании величины смещения по постоянному току в интервале ~10 – 300 мА. Величины потока газов задавали регуляторами расхода газа фирмы Bronkhorst. Для обеспечения герметизации измерительной ячейки модельный ТОТЭ приклеивали к несущей трубе с помощью высокотемпературного клея. Нагрев осуществляли в газовых потоках со стороны катода $\text{O}_2:\text{N}_2$ – 40 мл/мин:40 мл/мин, а стороны анода N_2 – 80 мл/мин. Исследование модельных ячеек проводили при температурах 800 °С – 900 °С и величинах газовых потоков со стороны катода $\text{O}_2:\text{N}_2$ -80 мл/мин:80 мл/мин, со стороны анода – $\text{H}_2:\text{N}_2$ – 80 мл/мин:80 мл/мин. Процесс восстановления никеля контролировали по величине ЭДС разомкнутой цепи. После достижения стационарной величины ЭДС, составляющей ~ 1,0 – 1,2 В, проводили электрохимические и ресурсные испытания ТОТЭ.

ГЛАВА 3

Влияние фазового состава и структуры на электротранспортные свойства твердых электролитов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Y, Gd, Yb, Sc$)

Материалы на основе диоксида циркония, легированные оксидами щелочных или редкоземельных элементов, являются одними из самых известных твердых электролитов, обладающих ионной проводимостью. Несмотря на то, что факторы, влияющие на ионную проводимость, достаточно подробно исследовались, до сих пор остаются актуальными вопросы поиска оптимальной концентрации и выбора вида стабилизирующего оксида.

Структура и транспортные свойства твердых растворов на основе ZrO_2 изучались в ряде работ [54, 145, 146]. Сообщалось [54], что электропроводность системы $ZrO_2 - Ln_2O_3$, где Ln – лантаноиды, зависит от состава и ионного радиуса стабилизирующего катиона оксида. Исследовано влияние вида стабилизирующего оксида на энергию ассоциации (E_a) [145, 147]. Легирование ZrO_2 оксидами редкоземельных элементов, трехвалентные катионы которых имеют ионные радиусы, близкие к радиусам циркония, считается благоприятным, поскольку оно улучшает диффузию кислорода. Кроме того, имеются данные о том, что легирование ZrO_2 катионами с малыми ионными радиусами снижает коэффициент диффузии катионов в этих материалах [148].

Влияние различных факторов на удельную проводимость твердотельных электролитов до сих пор широко обсуждается как в экспериментальных, так и в теоретических работах. Метод молекулярной динамики [149-151] применялся для анализа различных моделей дефектообразования, взаимодействия и ассоциации в твердых растворах на основе ZrO_2 , стабилизированных Y_2O_3 и Sc_2O_3 . Результаты

показали, что взаимодействие между катионами и вакансиями обусловлено деформацией решетки, возникающей из-за разницы в размерах катиона матрицы и катиона легирующего оксида. Взаимодействие между вакансиями также влияет на ионную проводимость твердых электролитов [149, 152]. Однако есть мнение [151], что тенденция к упорядочению вакансия – вакансия в значительной мере не зависит от вида катиона стабилизирующего оксида, а, вероятно, определяется внутренним свойством решетки флюорита.

Большинство экспериментальных исследований ионной проводимости, состава и структуры материалов 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. Поэтому в данной главе изучена взаимосвязь между транспортными характеристиками, структурой и фазовым составом монокристаллических твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Sc}$ в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида. Проведено исследование влияния радиуса катиона легирующего оксида на стабилизацию кубической фазы и проводимость твердых электролитов на основе ZrO_2 . В таблице 3.1 приведены значения ионных радиусов катиона Zr^{4+} и катионов стабилизирующих оксидов [56].

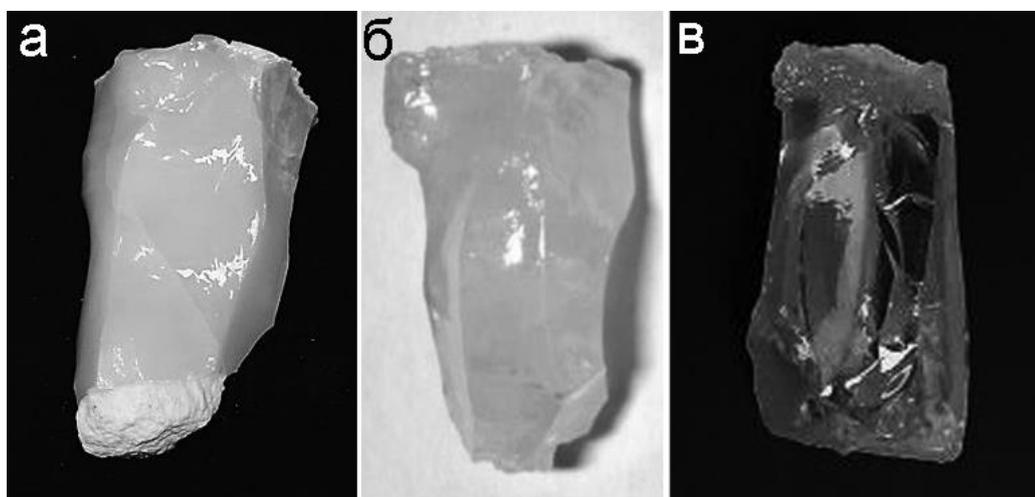
Таблица 3.1 – Значения ионных радиусов катиона Zr^{4+} и катионов стабилизирующих оксидов

Катион	Zr^{4+}	Y^{3+}	Gd^{3+}	Yb^{3+}	Sc^{3+}
Ионный радиус, Å	0,84	1,019	1,053	0,985	0,87

3.1 Изменение структуры и проводимости в кристаллах на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации Y_2O_3

Для исследования влияния структурных особенностей на транспортные характеристики твердых электролитов были выращены монокристаллы в системе $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ в широком диапазоне составов $x = 0,025 - 0,33$.

Внешний вид кристаллов отличался в зависимости от концентрации Y_2O_3 . При $0,025 \leq x \leq 0,04$ кристаллы были белыми и непрозрачными. Данные кристаллы были однородными и не содержали видимых дефектов: таких как поры или микротрещины. Кристаллы при содержании Y_2O_3 в диапазоне $0,05 \leq x \leq 0,07$ были полупрозрачными, опалесцирующими. Часто в кристаллах наблюдали чередование прозрачных и мутных областей, по границам которых наблюдали отдельные микротрещины. При концентрации Y_2O_3 $x \leq 0,08$ были получены однородные прозрачные монокристаллы без видимых дефектов. На рисунке 3.1 приведено изображение кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ при $x = 0,025; 0,05$ и $0,10$.



(а) – $(ZrO_2)_{0,975}(Y_2O_3)_{0,025}$; (б) – $(ZrO_2)_{0,95}(Y_2O_3)_{0,05}$; (в) – $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,1}$
Рисунок 3.1 – Внешний вид кристаллов

Для проведения исследований структуры и транспортных характеристик из центральной части кристаллов вырезали пластины. Методом энергодисперсионной спектроскопии проверяли состав полученных образцов. Состав всех исследуемых

образцов соответствовал составу исходной шихты. В качестве примера на рисунке 3.2 приведен спектр энергодисперсионного анализа для образца, вырезанного из центральной части кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$.

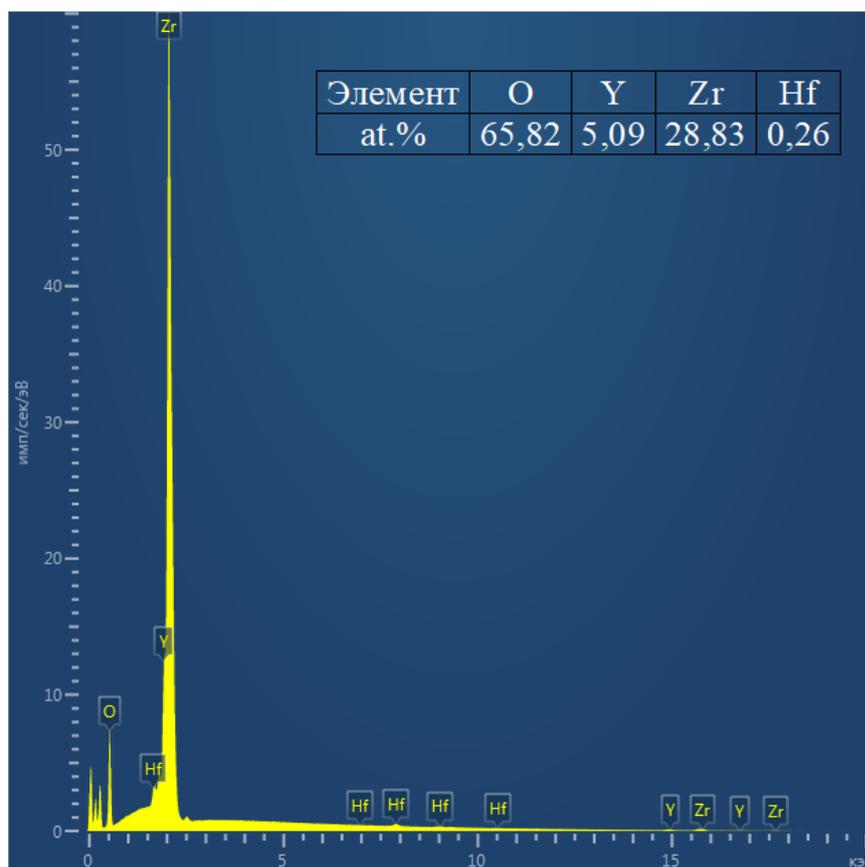


Рисунок 3.2 – Спектр энергодисперсионного анализа образца, вырезанного из кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$

Формирование фазового состава в кристаллах происходит в процессе охлаждения монокристалла. При температурах близких кристаллизации расплава растущий кристалл имеет кубическую фазу, а в процессе остывания может испытывать фазовые превращения. Температура фазовых превращений и фазовый состав в результате этих превращений зависят от состава кристалла и скорости охлаждения. Следует отметить, что температура фазовых превращений снижается при увеличении концентрации стабилизирующего оксида [153].

В таблице 3.2 приведен фазовый состав и параметры кристаллической решетки для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$.

Таблица 3.2 – Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$

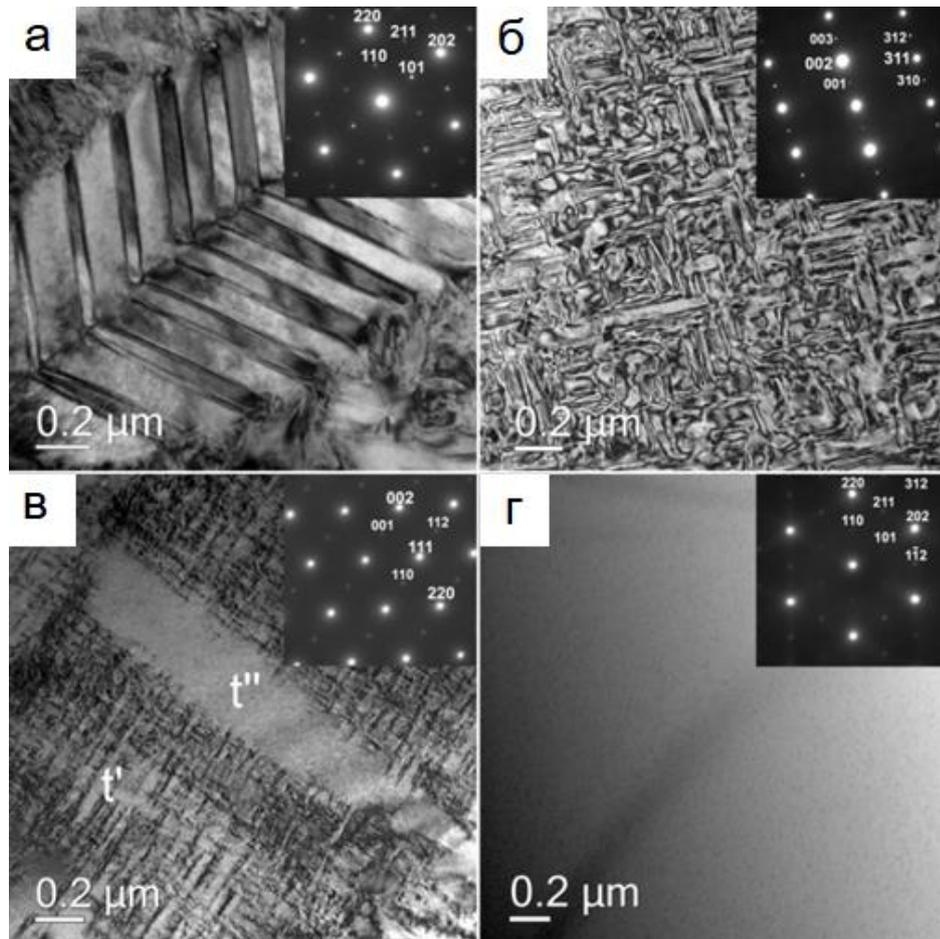
Концентрация Y_2O_3 , мол. %	Фазовый состав*	Пространственная группа	Количество фаз, об. %	a , нм	c , нм	$c/\sqrt{2}a$
2,5	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	92 ± 5	0,3603(1)	0,5179(1)	1,017
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	8 ± 5	0,3618(1)	0,5152(1)	1,007
2,8	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	86 ± 5	0,3603(1)	0,5175(1)	1,016
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	14 ± 5	0,3619(1)	0,5151(1)	0,006
3,0	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	82 ± 5	0,3604(1)	0,5173(1)	1,015
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	18 ± 5	0,3619(1)	0,5150(1)	1,006
3,2	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	80 ± 5	0,3605(1)	0,5172(1)	1,015
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	20 ± 5	0,3620(1)	0,5148(2)	1,006
3,7	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	73 ± 5	0,3606(1)	0,5171(1)	1,014
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	27 ± 5	0,3620(1)	0,5147(2)	1,005
4,0	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	65 ± 5	0,3606(1)	0,5170(1)	1,014
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	45 ± 5	0,3620(1)	0,5147(2)	1,005
5,0	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	55 ± 5	0,3608(1)	0,5166(1)	1,012
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	45 ± 5	0,3623(1)	0,5147(2)	1,005
6,0	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	75 ± 5	0,3624(1)	0,5144(2)	1,004
	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	25 ± 5	0,5134(1)		
7,0	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	63 ± 5	0,3625(1)	0,5142(2)	1,003
	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	37 ± 5	0,5136(1)		
8,0	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0,5138(1)		
10,0	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0,5144(1)		
12,0	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0,5148(1)		
15,0	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0,5154(1)		
20,0	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0,5165(1)		
33,0	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0,5194(1)		

По данным фазового анализа в кристаллах с концентраций Y_2O_3 от 2,5 до 5,0 мол. % присутствовали две тетрагональные фазы диоксида циркония t и t' с разной степенью тетрагональности и разной концентрацией Y_2O_3 . Наличие этих фаз обусловлено фазовым распадом высокотемпературного кубического твердого раствора на две метастабильные тетрагональные фазы. При переходе из однофазной кубической области в двухфазную (c+t) область равновесной фазовой диаграммы системы ZrO_2 - Y_2O_3 распада на стабильные фазы не происходит, а при некотором критическом для данного состава переохлаждении происходит переход первого рода, сопровождающийся перераспределением стабилизирующей примеси и образованием двух метастабильных тетрагональных фаз, составы которых лежат внутри двухфазной области вблизи равновесных границ. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 от 2,5 до 5,0 мол. % увеличивалось

количество обогащенной Y_2O_3 t' -фазы и уменьшалось количество обедненной Y_2O_3 t -фазы. В кристаллах 6 и 7 мол. % Y_2O_3 наблюдали смесь t' -фазы и фазы с кубической флюоритной структурой. По данным рентгеновской дифрактометрии фазовый состав кристаллов, содержащих от 8 мол. % Y_2O_3 и выше, был кубическим. Как видно из данных, приведенных в таблице 3.2, для тетрагональных фаз t и t' при увеличении концентрации Y_2O_3 параметр решетки « a » увеличивается, а параметр решетки « c » уменьшается. Для твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ кубическая фаза стабилизируется во всем объеме кристаллов при концентрации $Y_2O_3 \geq 8$ мол. %. В кубической области составов параметр решетки практически линейно увеличивается с увеличением концентрации Y_2O_3 .

Детальное прямое исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что кристаллы, с концентрацией стабилизирующей примеси 2,5 – 5,0 мол. % Y_2O_3 , обладали развитой двойниковой структурой (рисунок 3.3).

Плоскостью двойникования является плоскость $\{110\}$. В кристаллах с концентрацией стабилизирующей примеси 2,5 – 3,2 мол. % Y_2O_3 наблюдали крупные двойники (рисунок 3а), которые, в свою очередь, состояли из более мелких двойников, т.е. каждый из двойников содержал внутри двойник следующего порядка. Морфология и взаимное расположение двойников в образцах 3,7 – 5,0 моль. % Y_2O_3 , отличались от кристаллов с меньшими концентрациями Y_2O_3 , двойниковая структура была более однородной, а размеры двойников меньше (рисунок 3б). Такое изменение морфологии и дисперсности двойниковой структуры с увеличением концентрации стабилизирующей примеси позволяет предположить, что двойникование в кристаллах, содержащих 3,7 – 5,0 мол. % Y_2O_3 , идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов с концентрацией стабилизирующей примеси от 2,5 – 3,2 мол. % Y_2O_3 , где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые, в свою очередь, тоже двойникуются.



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

При охлаждении кристалла переход из однофазной кубической в двухфазную область в соответствии с диаграммой состояния, идет при более низких температурах при увеличении концентрации Y_2O_3 , что и отражается на морфологии и размерах двойников. Исследование кристаллов с концентрацией 6 и 7 мол. % Y_2O_3 показало, что кристаллы представляют собой смесь мелкодисперсной двойниковой структуры, принадлежащей t' -фазе и совершенных, бездефектных областей второй фазы (рисунок 3в). В образцах составов 8 – 12 мол. % Y_2O_3 двойников не было, что характерно для однофазных кубических монокристаллов (рисунок 3г). Но на дифракционных картинах от кристаллов 8 и 10 мол. % Y_2O_3 , а также от локальных бездефектных включений в кристаллах 6 и 7 мол. % Y_2O_3 наблюдаются рефлекссы, 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 $Fm\bar{3}m$. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллы 8 и 10 мол. % Y_2O_3 и бездефектные области в кристаллах 6 и 7 мол. % Y_2O_3 являются тетрагональными (t'' -фаза), а не кубическими как это следует из данных рентгеновской дифрактометрии. Существование t'' -фазы было обнаружено в работе [154]. Эта фаза была описана как имеющая степень тетрагональности $c/a=1$, но принадлежащая к пространственной группе симметрии $R4_2/nmc$ вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке. Дифракционные картины от кристаллов содержащих 12; 15; 20 и 33 мол. % Y_2O_3 соответствовали кубической флюоритной структуре.

На рисунке 3.4 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$.

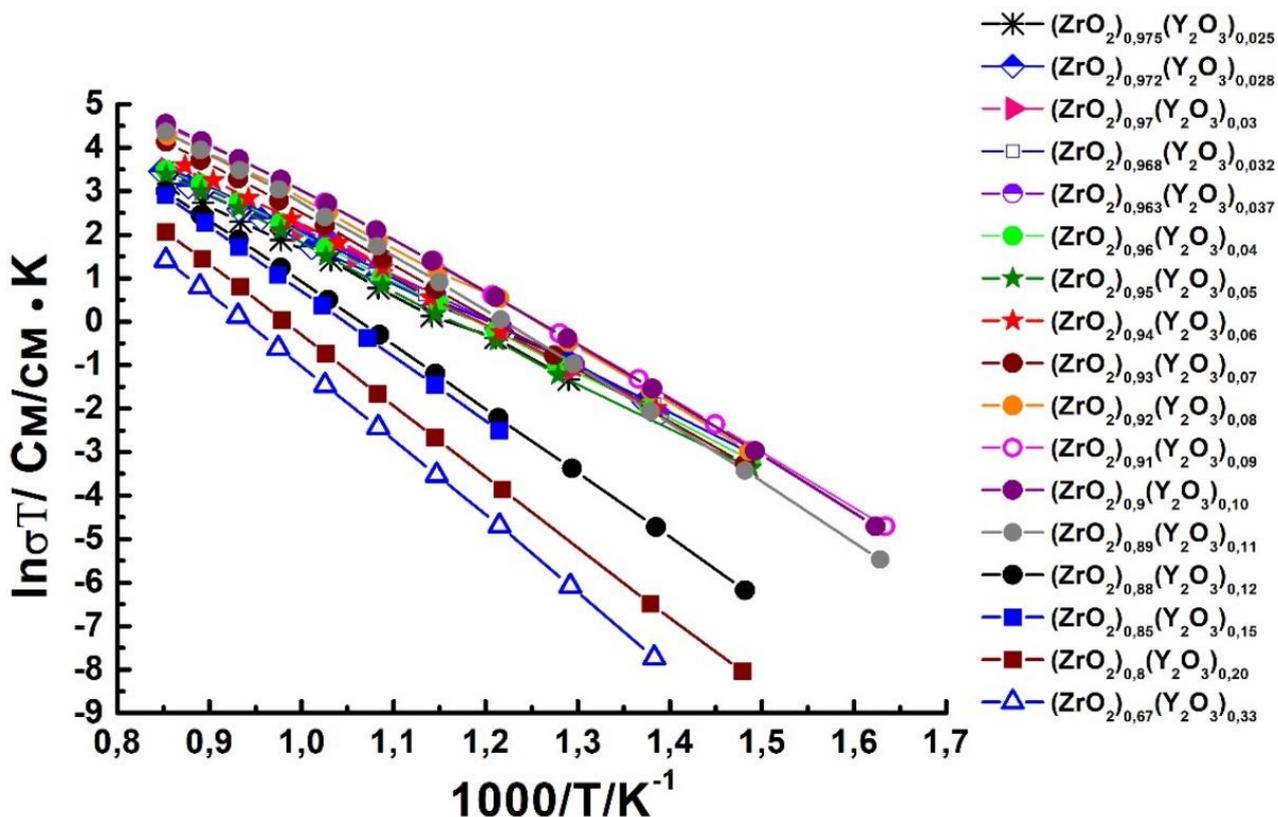


Рисунок 3.4 – Температурные зависимости удельной проводимости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$

Как следует из данных приведенных на рисунке 3.4, в интервале температур 923-1173К зависимости $\ln\sigma T=f(1/T)$ имеют линейный характер.

Зависимость удельной проводимости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ от концентрации Y_2O_3 при температуре 1173 К в сравнении с изменением энергии активации E_a при тех же концентрациях, показаны на рисунке 3.5.

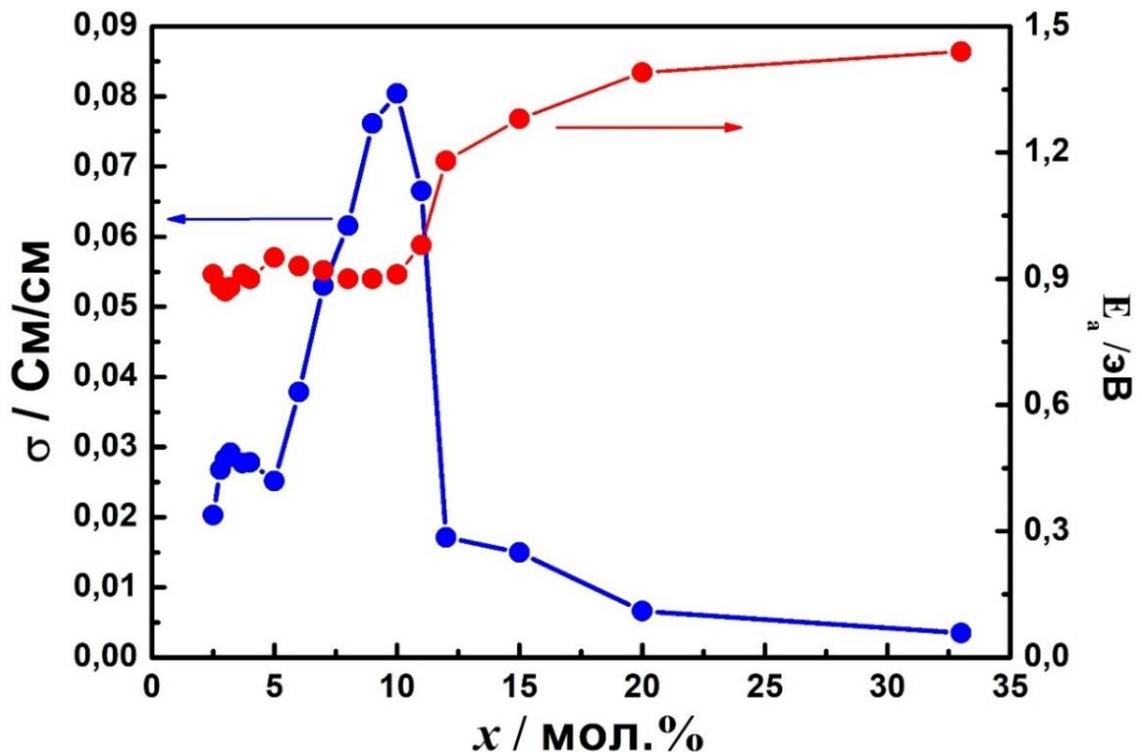


Рисунок 3.5 – Удельная проводимость кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ при температуре 1173 К и значения энергии активации, рассчитанные в температурном интервале 923 К – 1173 К

Как видно из рисунка 3.5 на графике зависимости проводимости и энергии активации от состава твердого раствора 1173 К есть два максимума ионной проводимости для составов $(ZrO_2)_{0,968}(Y_2O_3)_{0,032}$ и $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$, а энергия активации для данных составов имеет минимальные значения.

Рассмотрим взаимосвязь структуры и удельной проводимости кристаллов на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации Y_2O_3 . В диапазоне концентраций от 2,5 до 5,0 мол. % Y_2O_3 , происходит изменение фазового состава и морфологии двойниковой структуры, причем изменения в фазовом составе при увеличении

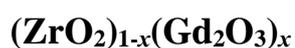
концентрации Y_2O_3 происходят монотонно: увеличивается количество t' фазы и уменьшается количество t -фазы. А изменение морфологии двойниковой структуры имеет качественно аналогичную с изменением проводимости закономерность. При концентрации Y_2O_3 в кристаллах 2,5 – 3,2 мол. % – это крупные двойники с иерархической структурой. В области 3,2 мол. % Y_2O_3 наблюдается первый небольшой максимум проводимости. Для кристаллов с содержанием 3,7 – 5,0 мол. % Y_2O_3 двойниковая структура становится более однородной и дисперсной, количество двойниковых границ растет. Размеры двойников в такой структуре существенно меньше, чем при меньших концентрациях Y_2O_3 и, кроме того, нет иерархии двойникования. При этом проводимость для твердых растворов с концентрацией 3,7 – 5,0 мол. % Y_2O_3 заметно падает. Из-за того, что процессы двойникования, обеспечивающие релаксацию напряжений при фазовом переходе кубической фазы в тетрагональную, не успевают произойти полностью путем многоступенчатого двойникования, как с в случае составов с 2,5 – 3,2 мол. % Y_2O_3 , структура в твердых растворах с 3,7 – 5 мол. % Y_2O_3 характеризуется большими напряжениями, которые отражаются и на изображениях просвечивающей электронной микроскопии и хорошо видны по уширению дифракционных линий. Возможно, что 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. % Y_2O_3 появляются области t'' -фазы свободные от мелкодисперсной доменной структуры и проводимость растет. 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 стабилизирующей примеси 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 [154-159], 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.

3.2 Фазовый состав и проводимость кристаллов твердых растворов на основе



Исследование кристаллов системы $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ проводили в широком диапазоне составов $x = 0,028 - 0,33$ для получения концентрационной зависимости величины проводимости, анализа структурных характеристик и сопоставления данных с кристаллами $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$.

Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$

Составы кристаллов	Фазовый состав	Пространственная группа	Параметры решетки	
			a , нм	c , нм
$(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,028}$ 8	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	0,3607(1)	0,5182(1)
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	0,3635(1)	0,5160(2)
$(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,037}$ 7	t - ZrO_2	$P4_2/nmc$	0,3609(1)	0,5182(1)
	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	0,3636(1)	0,5155(2)
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,08}$	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	0,3641(1)	0,5155(1)
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,09}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5155(1)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5159(1)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,11}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5163(1)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,12}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5167(1)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,14}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5175(1)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,84}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,16}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5183(1)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,80}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,20}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5199(1)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,67}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,33}$	c - ZrO_2	$Fm\bar{3}m$	0,5249(1)	

Кристаллы, стабилизированные оксидом гадолиния, по форме, цвету и размерам принципиально не отличались от кристаллов, стабилизированных оксидом иттрия. Все кристаллы имели столбчатую форму, типичную для данного метода выращивания. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,028}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,037}$ были белыми, непрозрачными. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,08}$ были однородными полупрозрачными, без видимых дефектов в объеме слитка. При увеличении концентрации Gd_2O_3 в твёрдых растворах на основе ZrO_2 выше 9 мол. % были получены однородные, прозрачные монокристаллы.

Для уточнения состава образцов, на вырезанных пластинах, проводили энергодисперсионный анализ. В пределах погрешности измерений состав пластин $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ соответствовал составу шихты. На рисунке 3.6 приведен спектр энергодисперсионного анализа для образца $(\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,14}$.

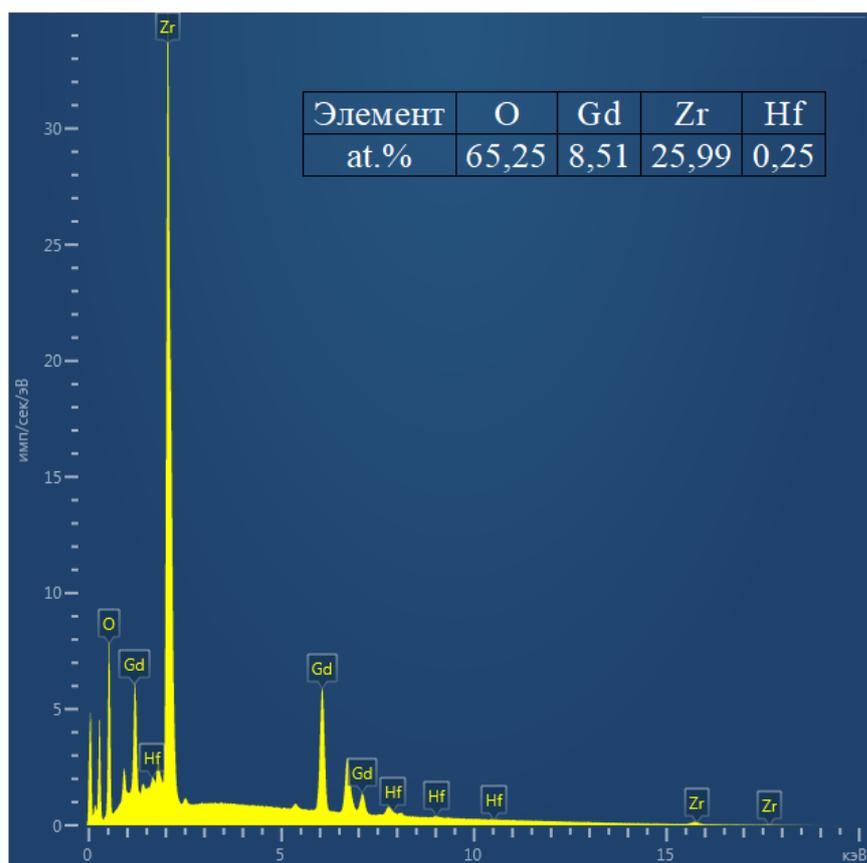


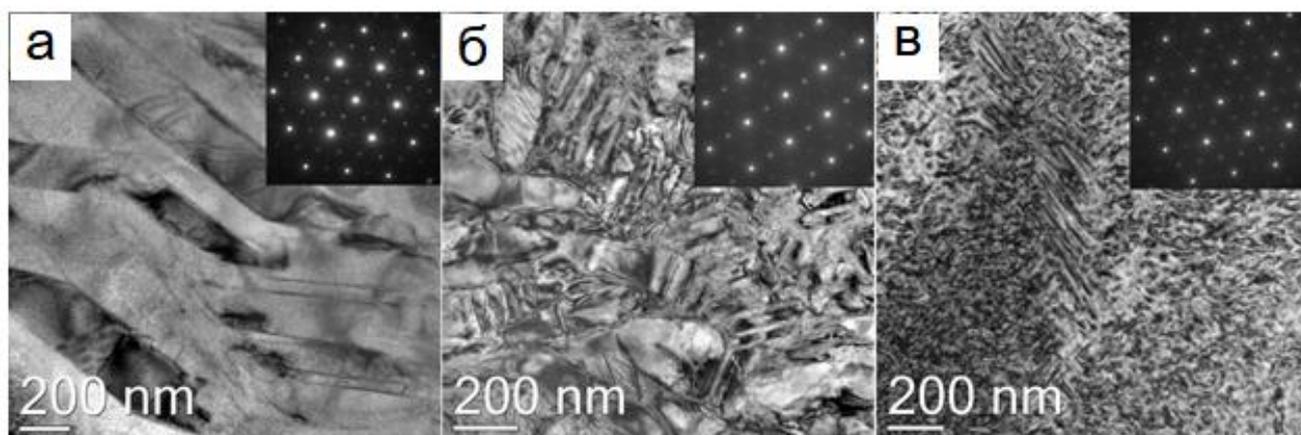
Рисунок 3.6 – Спектр энергодисперсионного анализа образца, вырезанного из кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,14}$

Исследование фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии показало, что кристаллы с концентрацией стабилизирующего оксида от 2,8 до 8 мол. % Gd_2O_3 представляют собой тетрагональную модификацию диоксида циркония. При концентрации Gd_2O_3 от 9 до 33 мол. % кристаллы обладали кубической флюоритной структурой. В кубических твердых растворах параметр решетки кристаллов практически линейно увеличивался с ростом концентрации Gd_2O_3 .

Следует отметить, что стабилизация кубической фазы в кристаллах, солегированных Y_2O_3 , происходит при меньшей концентрации, чем в кристаллах, солегированных Gd_2O_3 . Это может быть связано с зависимостью механизма стабилизации высокотемпературной фазы от вида стабилизирующей примеси. В двойных системах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ уменьшение ионного радиуса снижает температуру перехода из высокотемпературной кубической фазы в

низкотемпературную тетрагональную [160]. Это будет приводить к сохранению высокотемпературной кубической фазы при комнатной температуре при меньшей концентрации стабилизирующего оксида.

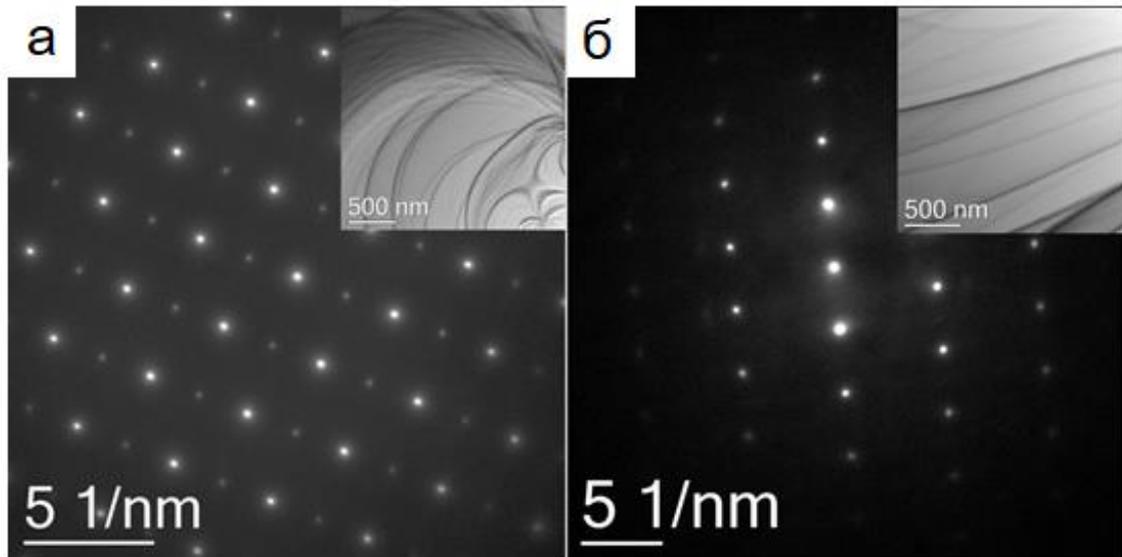
Исследование кристаллов методом просвечивающей микроскопии показало, что структура всех тетрагональных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,028; 0,037$ и $0,08$) состояла из двойников (рисунок 3.7). Области свободные от двойникования в этих кристаллах не выявлены. Форма и размеры двойников изменялись в зависимости от концентрации Gd_2O_3 в кристаллах. Так в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,028}$ наблюдали крупные двойники. Первичные двойниковые пластины кристалла, в свою очередь, так же двойнируются. Следы плоскостей вторичного двойникования находятся под углом $\sim 60^\circ$ к следу плоскости первичного двойникования. С увеличением концентрации Gd_2O_3 в кристаллах размеры двойников уменьшались. Структура кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,037}$ представляет собой смесь крупных и мелкодисперсных двойников. В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,08}$ наблюдали только мелкие двойники, достаточно однородные по размеру.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,028}$; (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,037}$; (в) – $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,08}$
Рисунок 3.7 – Изображение двойников в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$

Изображение структуры для кристаллов при концентрации Gd_2O_3 9 мол. % и более соответствовало бездефектной структуре однофазных кубических монокристаллов, но на электронограммах от твёрдых растворов

(9-12) мол. % Gd_2O_3 появляются рефлексы, относящиеся к тетрагональной фазе. Электронограммы от кристаллов (14-33) мол. % Gd_2O_3 соответствовали кубической флюоритной структуре. На рисунке 3.8 приведены электронограммы для кристаллов $(ZrO_2)_{0,90}(Gd_2O_3)_{0,10}$ и $(ZrO_2)_{0,86}(Gd_2O_3)_{0,14}$.



(а) – $(ZrO_2)_{0,90}(Gd_2O_3)_{0,10}$; (б) – $(ZrO_2)_{0,86}(Gd_2O_3)_{0,14}$
 Рисунок 3.8 – Электронограммы для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$
 На вставках светлопольные изображения структуры кристаллов

Таким образом, по данным просвечивающей электронной микроскопии кубическую флюоритную структуру наблюдали для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ при $x = 0,14; 0,16; 0,2$ и $0,33$. Кристаллы $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ при $9 \leq x \leq 12$ принадлежали к t'' - фазе.

На рисунке 3.9 в арениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых кристаллов. Как видно из рисунка 3.9 температурные зависимости имеют линейный характер во всем исследуемом интервале температур.

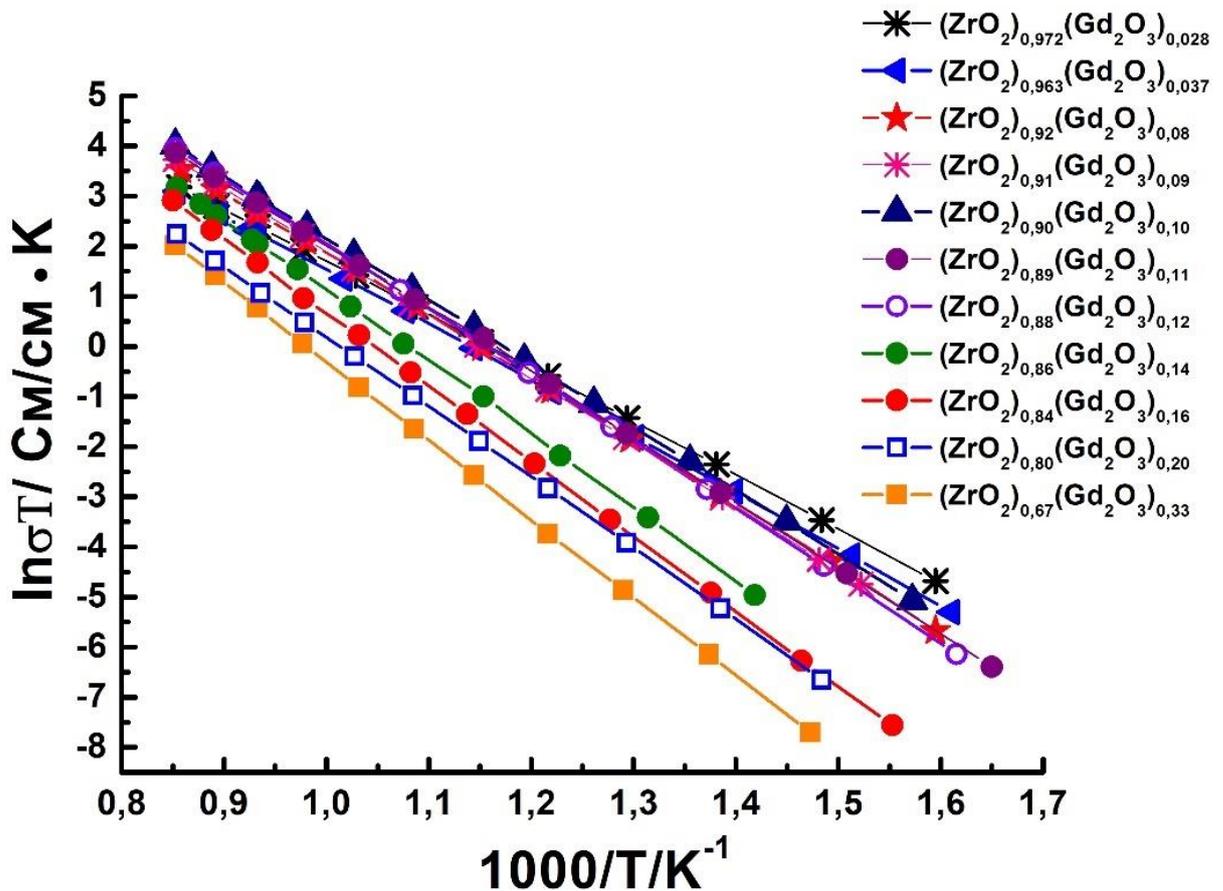


Рисунок 3.9 – Температурные зависимости удельной объемной проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$

На рисунке 3.10 приведены зависимости удельной электропроводности кристаллов при температуре 1173 К, а также энергии активации от концентрации Gd_2O_3 . С увеличением концентрации Gd_2O_3 проводимость кристаллов изменяется немонотонно. На графике зависимости проводимости от состава твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ наблюдается максимум ионной проводимости для составов ZrO_2 – 10-12 мол. % Gd_2O_3 . Увеличение концентрации Gd_2O_3 выше 12 мол. % приводило к резкому падению проводимости. Энергия активации увеличивается с увеличением концентрации Gd_2O_3 .

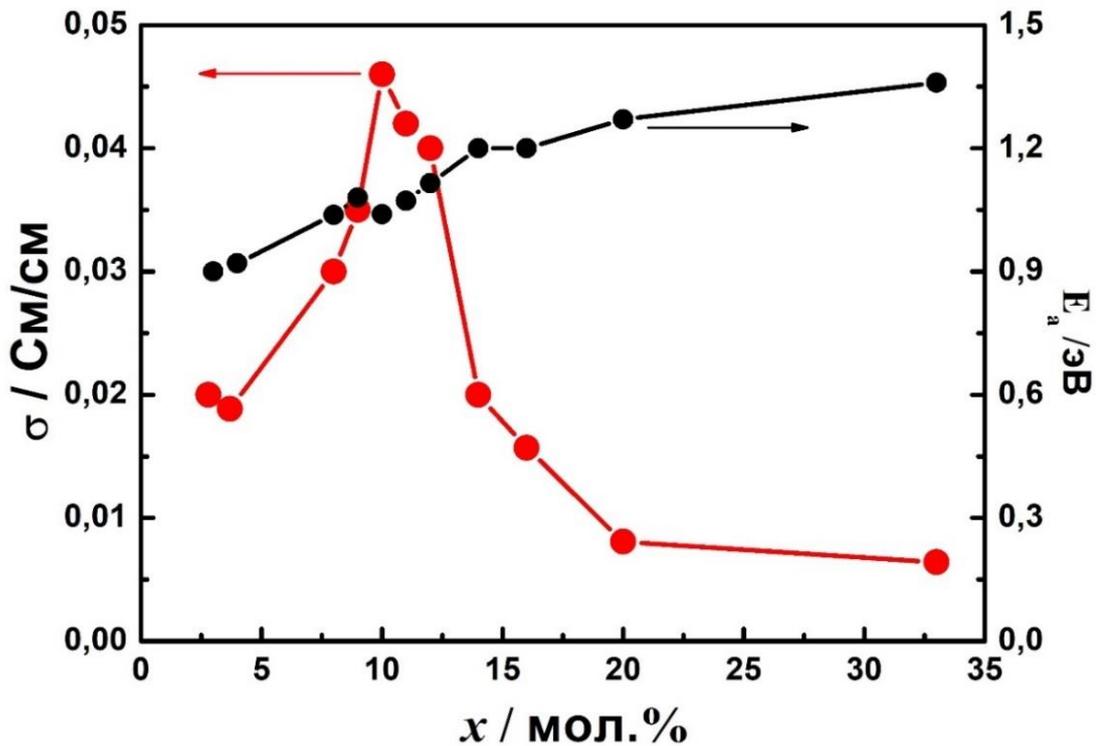


Рисунок 3.10 – Проводимость кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ при температуре 1173 К и энергия активации проводимости в зависимости от концентрации Gd_2O_3

Таким образом, в тетрагональной области составов проводимость кристаллов монотонно увеличивается с увеличением концентрации Gd_2O_3 . При увеличении концентрации Gd_2O_3 больше 8 мол. % происходит изменение фазового состава, сопровождающееся увеличением проводимости твердых растворов. Максимальной проводимостью обладают кристаллы с концентрацией стабилизирующего оксида (10-12) мол. % Gd_2O_3 . Данный состав близок к границе между областями кубической и тетрагональной фаз. Для составов, соответствующих однофазной, кубической области наблюдается уменьшение ионной проводимости с увеличением концентрации Gd_2O_3 , однако изменение проводимости в этой области не носит монотонный характер.

Интерес представляет сравнение концентрационной зависимости проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ (рисунок 3.11). Из рисунка 3.11 видно, что концентрационные зависимости проводимости как в случае легирования Y_2O_3 , так и в случае Gd_2O_3 имеют аналогичный характер. Однако максимум проводимости твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ сдвинут в

область более высоких концентраций относительно максимума проводимости твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$. Так, максимальная проводимость твердого раствора $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ наблюдалась при содержании 9-10 мол. % Y_2O_3 , в то время как для твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ эта концентрация составляла 10-12 мол. % Gd_2O_3 . Отметим, что максимальная проводимость в системе $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ была выше аналогичной величины для системы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$. Увеличение концентрации Y_2O_3 выше 10 мол. % и Gd_2O_3 выше 12 мол. % приводило к падению проводимости. Значения проводимости кристаллов при $x \geq 14$ мол. % в случае стабилизации Gd_2O_3 незначительно выше, чем для Y_2O_3 при сопоставимых концентрациях. Возможно, введение в твёрдые растворы на основе диоксида циркония более крупного, чем Y^{3+} , иона Gd^{3+} вызывает деформацию кристаллической решетки, которая, как показано в работе [161], уменьшает подвижность ионов кислорода.

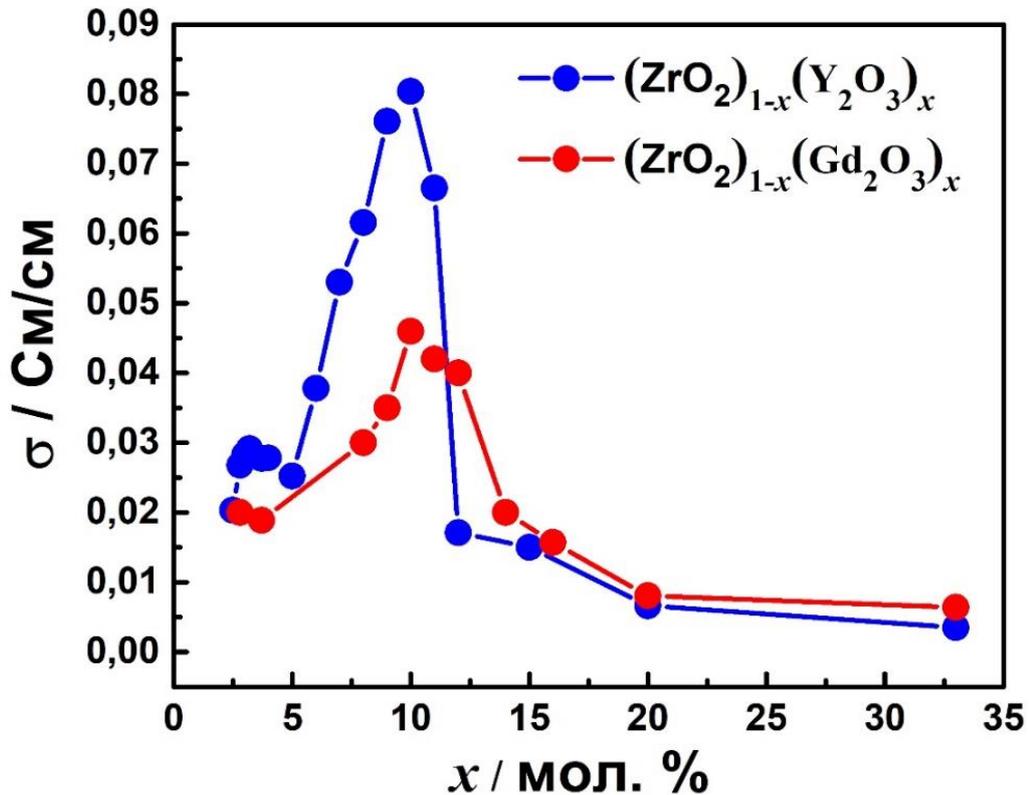


Рисунок 3.11 – Проводимость кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ при температуре 1173 К

3.3 Фазовый состав и транспортные характеристики кристаллов на основе $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$

Исследование кристаллов в системе $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ проводили в диапазоне составов $x = 0,028 - 0,33$ для получения концентрационной зависимости величины проводимости, анализа структурных характеристик и сопоставления данных с кристаллами $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$.

Анализ внешнего вида кристаллов позволяет получить предварительную информацию об их качественном фазовом составе (т.е. является ли кристалл однофазным в случае кубических прозрачных кристаллов или содержит несколько фаз). Наличие нескольких фаз или дефектов структуры может приводить к рассеянию света на границах дефектов или фаз, и кристалл будет выглядеть опалесцирующим или полупрозрачным.

На рисунке 3.12 приведен внешний вид кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,028}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,037}$ были белыми, непрозрачными. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,07}$ были однородными полупрозрачными и имели трещины в объеме слитка. При увеличении концентрации Yb_2O_3 в твёрдых растворах на основе ZrO_2 выше 8 мол. % были получены однородные, прозрачные монокристаллы. Кристалл с содержанием 33 мол. % Yb_2O_3 имел желтоватый оттенок.

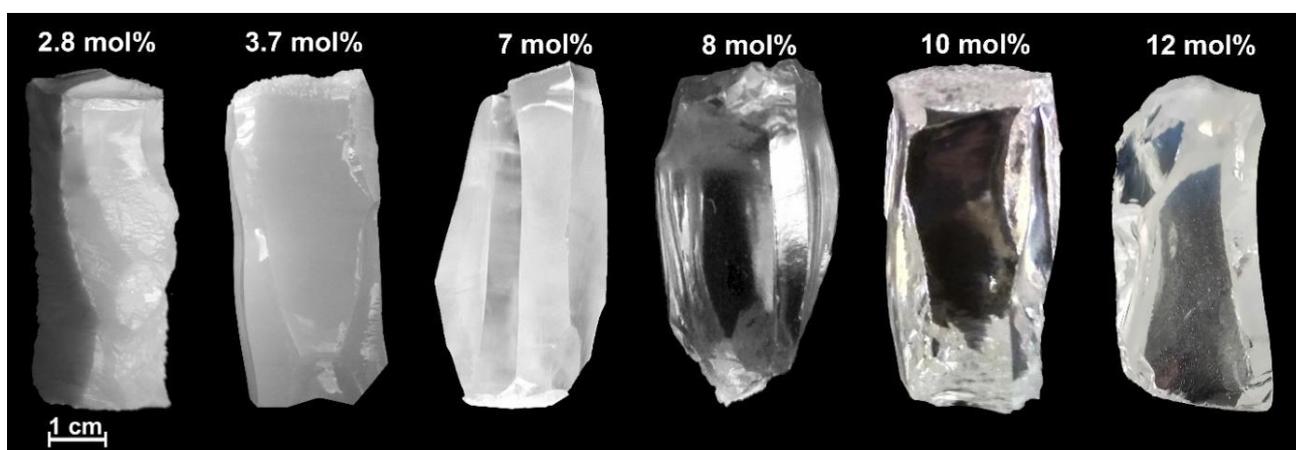


Рисунок 3.12 – Изображение кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был исследован состав полученных кристаллов. Анализ показал, что содержание оксида иттербия в кристаллах практически соответствовало содержанию его в исходной шихте. На рисунке 3.13 в качестве примера представлены данные энергодисперсионного анализа для кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$.

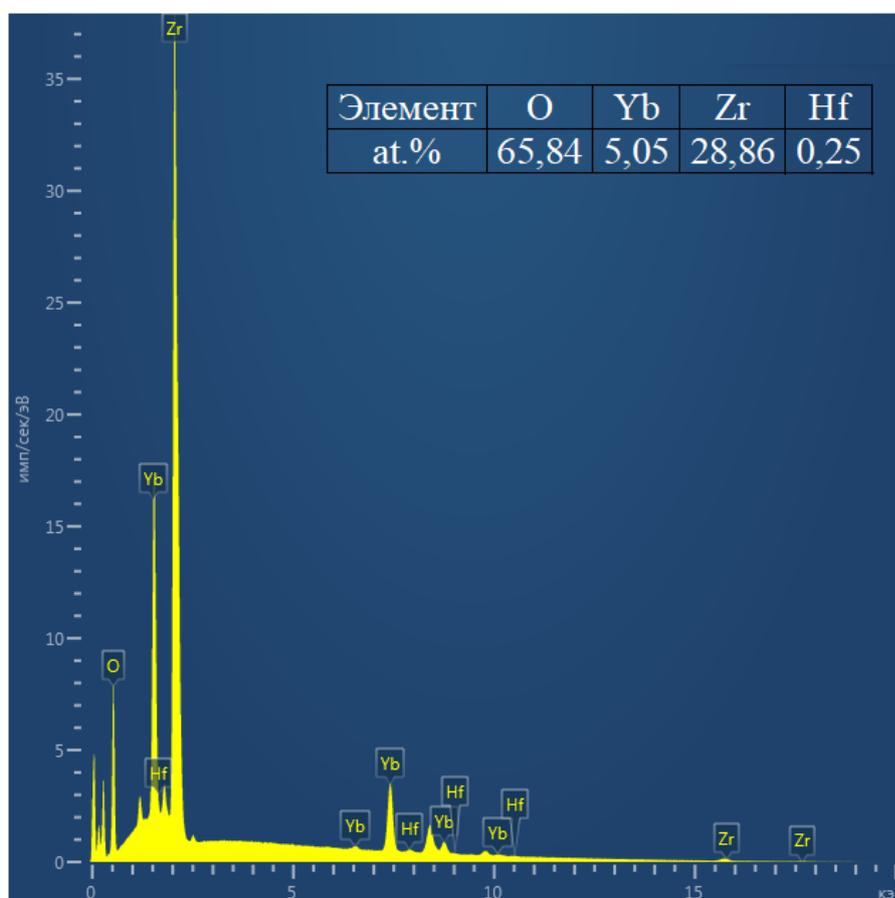


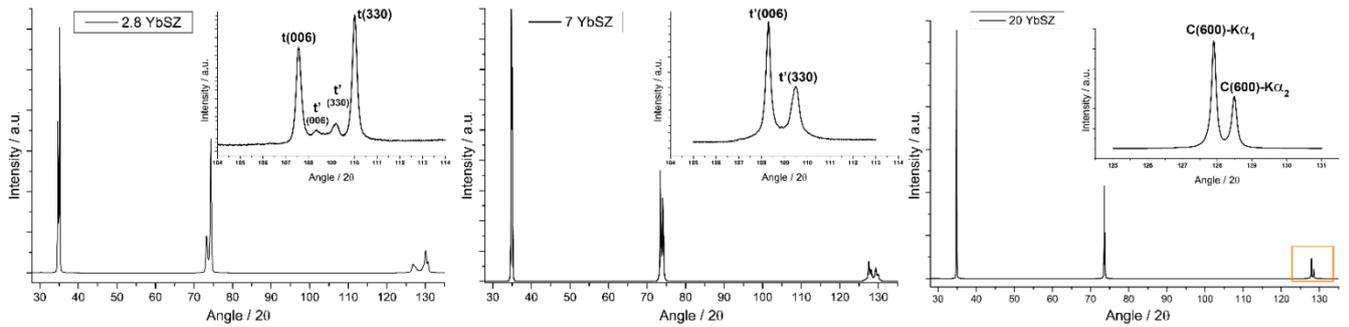
Рисунок 3.13 – Спектр энергодисперсионного анализа образца, вырезанного из кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$

Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ представлены в таблице 3.4. В качестве примера на рисунке 3.14 приведены дифрактограммы для отдельных составов.

Таблица 3.4 - Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$

Образец	Фазовый состав*	Пространственная группа	Параметры решетки		
			a , нм	c , нм	$c/\sqrt{2}a$
$(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,028}$	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	0,3605(1)	0,5169(1)	1,014
	t'-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	0,3611(1)	0,5158(2)	1,010
$(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,037}$	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	0,3606(1)	0,5166(1)	1,013
	t'-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	0,3612(1)	0,5153(2)	1,009
$(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,07}$	t'-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	0,3616(1)	0,5152(1)	1,007
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5129(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,09}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5130(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,1}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5132(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,11}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5133(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,12}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5134(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,14}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5136(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,84}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,16}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5139(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,2}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	0,5144(1)		
$(\text{ZrO}_2)_{0,67}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,33}$	Zr ₃ Yb ₄ O ₁₂	R $\bar{3}$ m	0,9688(1)	0,8960(2)	

В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,028}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,037}$ присутствовали две тетрагональные фазы диоксида циркония t и t' с разной степенью тетрагональности. При увеличении концентрации от 2,8 мол% Yb₂O₃ до 3,7 мол. % Yb₂O₃ в тетрагональных фазах параметр решетки, a увеличивается, а параметр решетки c уменьшается, соответственно степень тетрагональности кристаллов уменьшается при увеличении концентрации Yb₂O₃ в кристаллах. При концентрации стабилизирующего оксида 7 мол. % Yb₂O₃ кристаллы содержали только тетрагональную t'-фазу со степенью тетрагональности $c/\sqrt{2}a = 1.007$. При увеличении концентрации Y₂O₃ до 8 мол% во всем объеме кристаллов стабилизировалась кубическая флюоритная структура. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$ – $(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ содержали только кубическую модификацию диоксида циркония. В кубических твердых растворах параметр решетки кристаллов практически линейно увеличивался с увеличением концентрации стабилизирующего оксида.



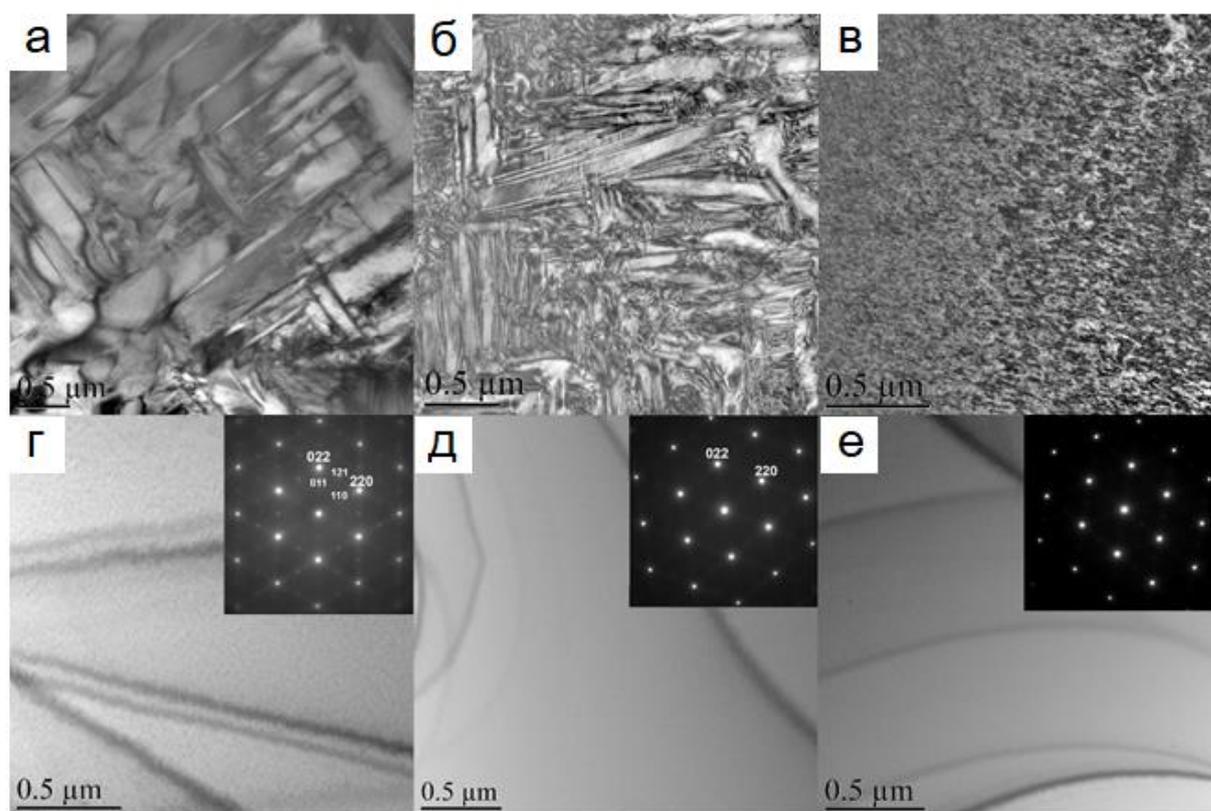
(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,028}$; (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,07}$; (в) – $(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,2}$
 Рисунок 3.14 – Дифрактограммы кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$. На вставках приведены увеличенные фрагменты в области отражений (330) и (006)

Исследование кристаллов методом просвечивающей микроскопии показало, что структура кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,028; 0,037$ и $0,07$) состояла из двойников. Плоскостью двойникования является плоскость $\{110\}$. В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,028}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,037}$ наблюдали крупные двойники, которые, в свою очередь, состояли из более мелких двойников, т.е. каждый из двойников содержал внутри двойник следующего порядка. В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,07}$ двойниковая структура была более однородной, а размеры двойников были существенно меньше (рисунок 3.15).

Отличие в морфологии и дисперсности двойниковой структуры в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,028; 0,037$ и $0,07$) может быть связано с тем, что в соответствии с фазовой диаграммой $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ переход из однофазной кубической в двухфазную область при охлаждении кристаллов стабилизированных 7 мол. % Yb_2O_3 , происходит при более низких температурах, чем в кристаллах с меньшей концентрацией стабилизирующего оксида. Разная температура фазовых переходов может отражаться на морфологии и размерах двойников. В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,07}$ двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов с меньшей концентрацией Yb_2O_3 , где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые, в свою очередь, тоже двойникуются.

В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$ двойников не было, что характерно для однофазных кубических монокристаллов. Но на дифракционных картинах от

данных кристаллов наблюдаются рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$ являются тетрагональными (t'' - фаза), а не кубическими как это следует из данных рентгеновской дифрактометрии. Анализ электронограмм кристаллов показал, что кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,12$; $0,14$; $0,16$, $0,2$ и $0,33$ обладали кубической флюоритной структурой.



(а) – $x = 0,028$; (б) – $x = 0,037$; (в) – $x = 0,07$; (г) – $x = 0,08$;
(д) – $x = 0,14$; (е) – $x = 0,2$

Рисунок 3.15 – Изображение структуры кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$

Таким образом, по данным фазового анализа кубическую флюоритную структуру наблюдали для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,12}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,14}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,84}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,16}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,67}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,33}$. Из исследованных кристаллов только $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,1}$ принадлежали к тетрагональной t'' - фазе, что подтверждается методом ПЭМ.

На рисунке 3.16 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых кристаллов. Как видно из

рисунка 3.16, температурные зависимости имеют линейный характер во всем исследуемом интервале температур.

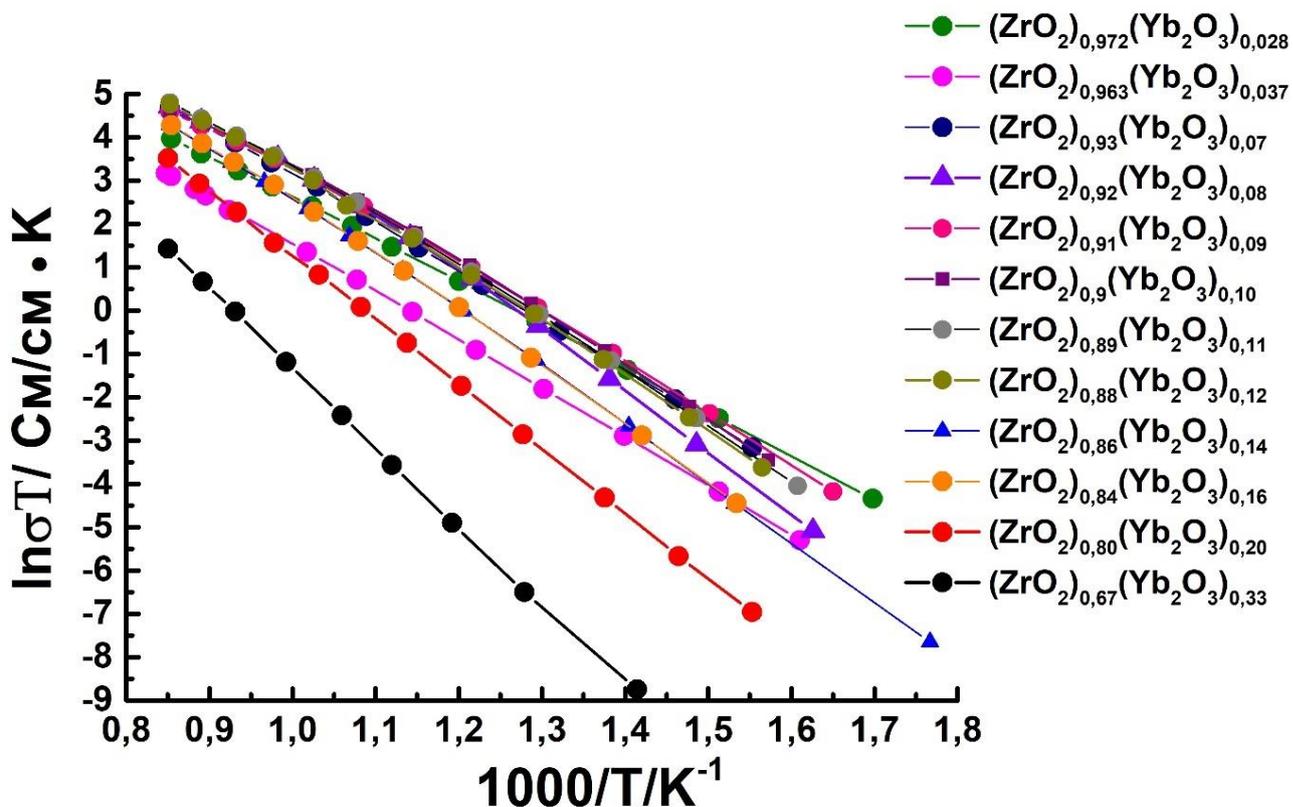


Рисунок 3.16 – Температурные зависимости удельной объемной проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$

На рисунке 3.17 приведены зависимости удельной электропроводности кристаллов при температуре 1173 К. Из рисунка 3.17 видно, что с увеличением концентрации Yb_2O_3 проводимость кристаллов изменяется немонотонно. Максимум ионной проводимости соответствует твердому раствору $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ с концентрацией стабилизирующего оксида (8–9) мол. %. Увеличение концентрации Yb_2O_3 выше 9 мол. % приводило к падению проводимости.

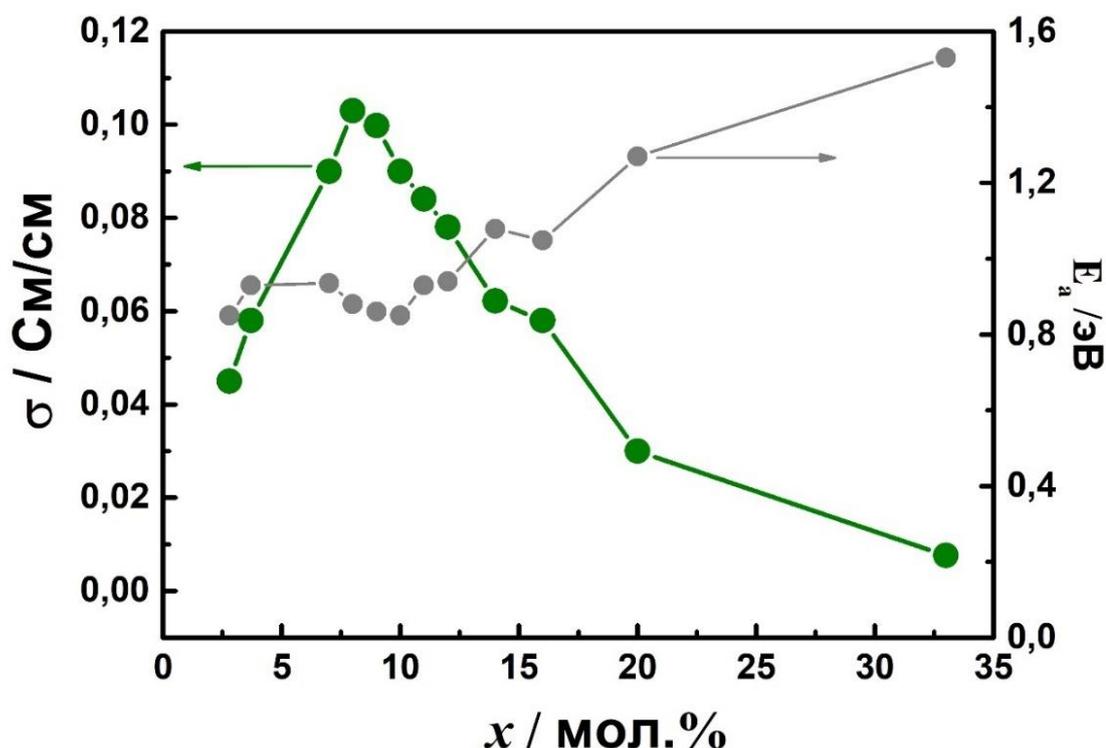


Рисунок 3.17 – Проводимость кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ при температуре 1173 К

Сопоставление ионной проводимости с данными фазового состава кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ показало, что максимум проводимости на концентрационной зависимости наблюдается при $x = 0,08$ и $0,09$, это соответствует области существования t'' -фазы. При дальнейшем увеличении концентрации Yb_2O_3 (в области кубических твердых растворов) наблюдается уменьшение ионной проводимости.

Моделирование структуры твердого раствора на основе диоксида циркония в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида [149, 159-164] показало, что взаимодействие между катионами и вакансиями обусловлено деформацией решетки, возникающей из-за разницы в размерах матричного катиона и легирующего оксидного катиона. Взаимодействие между вакансиями также влияет на ионную проводимость твердых электролитов [149, 152]. Однако есть мнение [151], что тенденция к упорядочению вакансия-вакансия в значительной степени не определяется природой и типом активирующей примеси и, вероятно, является внутренним свойством решетки флюорита.

Известно, что твердые растворы на основе диоксида циркония являются метастабильными и способны к фазовому превращению при механическом воздействии [165]. С учетом этой информации мы оценили фазовую стабильность кристаллов по наличию изменений их фазового состава в результате дробления кристаллов. Оценку стабильности твердых электролитов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}$ и Gd проводили при $x = 0,08 - 0,12$.

Рентгеноструктурное исследование порошкообразных образцов показало, что фазовый состав изменился только в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,09}$: исходные кристаллы имели кубическую структуру типа флюорита, тогда как после истирания порошкообразные образцы содержали тетрагональную модификацию ZrO_2 . Таким образом, в данных условиях синтеза кристаллов были получены стабильные кубические твердые растворы, не претерпевающие фазовых превращений при дроблении, при (8-9), (9-10) и (10-12) мол. % Yb_2O_3 , Y_2O_3 и Gd_2O_3 , соответственно. Это означает, что чем меньше ионный радиус стабилизирующего катиона, тем ниже концентрация стабилизирующего оксида, необходимая для образования стабильной кубической фазы.

В таблице 3.5 приведено сопоставление данных о фазовом составе кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}$ и Gd , полученных методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Как следует из таблицы 3.5, кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,1}$ имеют устойчивую кубическую (псевдокубическую) структуру, а их составы близки к фазовому пределу между кубической и тетрагональной областями фазовой диаграммы. Таким образом, для составов вблизи фазовой границы между кубической и тетрагональной модификациями образование кубического твердого раствора зависит не только от концентрации стабилизирующего оксида, но и от ионного радиуса стабилизирующего катиона. Увеличение ионного радиуса в ряду $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ (0,985, 1,019 и 1,053 Å, соответственно) приводит к более высокой минимальной концентрации

стабилизирующего оксида, необходимой для образования кубического твердого раствора.

Таблица 3.5 – Фазовый состав кристаллов по данным рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ

Концентрация R_2O_3	Метод	Yb_2O_3	Y_2O_3	Gd_2O_3
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	c
12 мол. %	ПЭМ	c	c	t''
	РФА	c	c	c

c – кубическая ZrO_2 ;

t – тетрагональная ZrO_2 ;

c* – кубическая модификация ZrO_2 , испытывающая тетрагонально-кубический переход при механическом воздействии

Сравнение концентрационной зависимости проводимости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Yb_2O_3)_x$, $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ приведено на рисунке 3.18. Для кристаллической серии $(ZrO_2)_{1-x}(Yb_2O_3)_x$ наибольшая проводимость наблюдается у кристаллов при $x = (0,08 - 0,09)$. Зависимости проводимости от концентрации кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ имеют максимумы при $x = (0,09 - 0,1)$ и $x = (0,10 - 0,12)$, соответственно. Эти составы находятся вблизи фазовой границы между кубической и тетрагональной областями фазовой диаграммы. При сравнимых концентрациях проводимость кристаллов, стабилизированных Yb_2O_3 , выше, чем у кристаллов, стабилизированных Y_2O_3 или Gd_2O_3 .

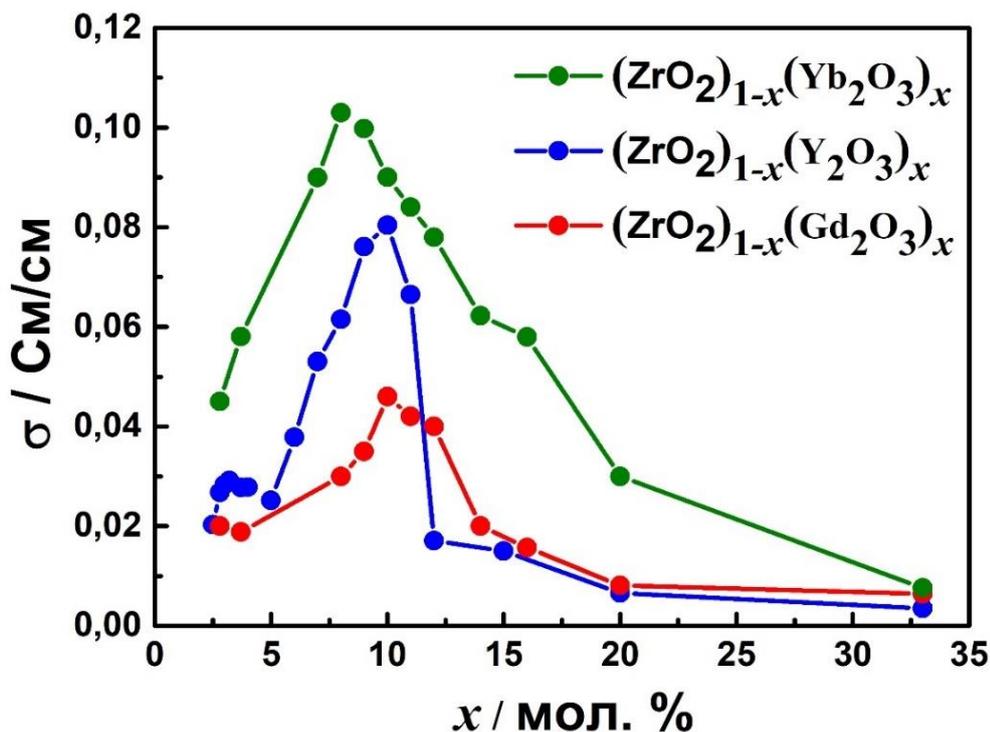


Рисунок 3.18 – Удельная электропроводность кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ при температуре 1173К

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

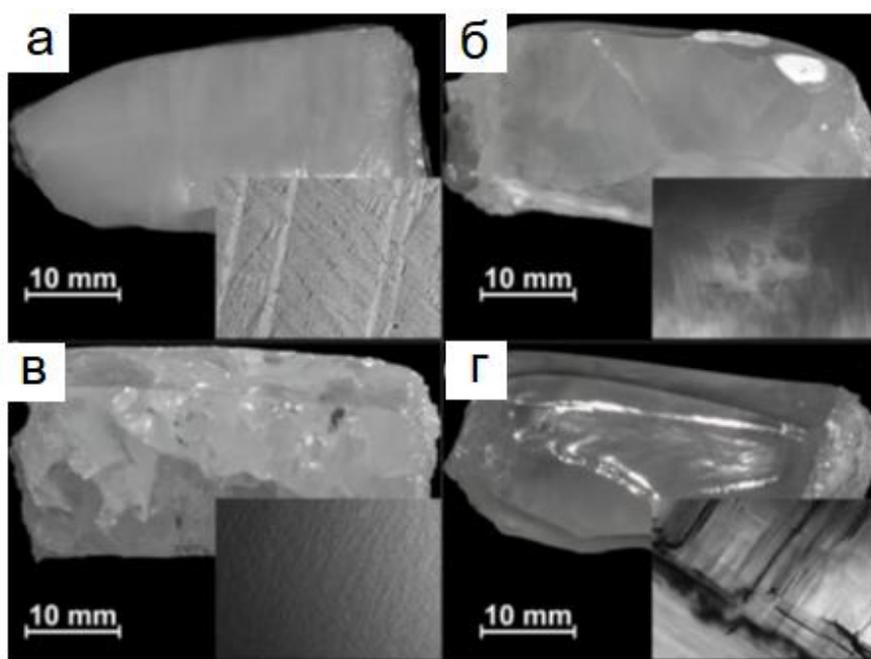
3.4 Исследование структуры и транспортных характеристик кристаллов твердых растворов на основе $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$

Ионный радиус Sc^{3+} (0,87 Å) наиболее близок к радиусу катиона Zr^{4+} (0,84 Å), что с одной стороны способствует получению твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ с высокой ионной проводимостью, а с другой – в данных твердых растворах возникают определенные сложности со стабилизацией кубической фазы. 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 Sc_2O_3 и при температурах ниже ~ 600 °С может испытывать кубическо-ромбоэдрический фазовый переход [54, 70, 166].

В данной главе проведено исследование фазового состава и транспортных характеристик кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ в широком диапазоне концентраций ($x = 0,035; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,10; 0,11$).

Выращенные кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ имели столбчатую форму, характерную для кристаллов полученных направленной кристаллизацией в холодном контейнере. В качестве примера на рисунке 3.19 приведен внешний вид кристаллов отдельных составов.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,965}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,035}$, (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}$; (в) – $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$;
(Г) – $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$

Рисунок 3.19 – Внешний вид кристаллов. На вставках приведены изображения микроструктуры кристаллов, полученные в проходящем свете

Внешний вид кристаллов отличался. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,965}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,035}$ были белыми, непрозрачными и содержали в объеме микротрещины. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$ были однородными и полупрозрачными. Микротрещины в данных кристаллах отсутствовали. На изображениях, полученных с помощью оптической микроскопии в проходящем

свете, видна мелкодисперсная микроструктура, элементы структуры в которой пересекаются под углом $\sim 90^\circ$. Для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ наблюдали неравномерное чередование прозрачных и мутных областей. Твердые растворы $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$ были полупрозрачными опалесцирующими кристаллами, в объеме которых хорошо различимы крупные двойники.

Перед проведением фазового анализа, состав образцов был проверен методом энергодисперсионной спектроскопии. На рисунке 3.20 приведен спектр энергодисперсионного анализа для кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$. Состав всех исследуемых кристаллов соответствовал составу исходной шихты. Фазовый состав кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ приведен в таблице 3.6.

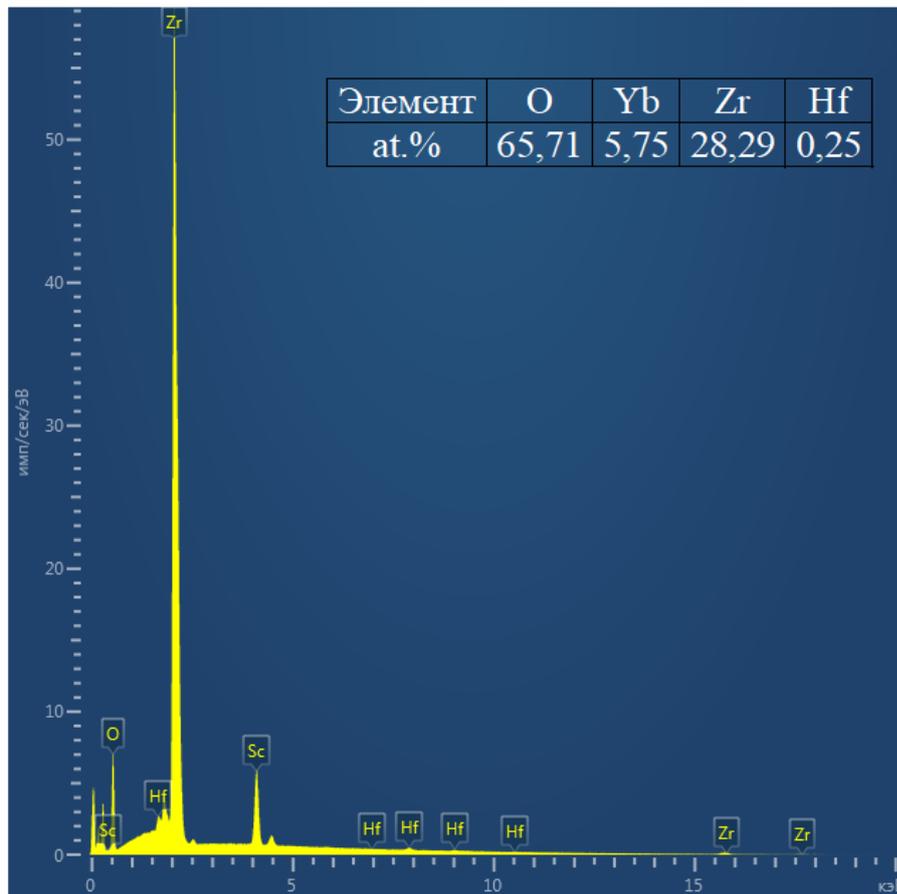


Рисунок 3.20 – Спектр энергодисперсионного анализа образца, вырезанного из кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$

Таблица 3.6 – Фазовый состав и параметры кристаллической структуры ростовых кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$

Образец	Фазовый состав*	Количество фаз, вес. %	Параметры решетки, нм
$(\text{ZrO}_2)_{0,965}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,035}$	m - ZrO_2	74(3)	$a = 0,5155(1), b = 0,5200(1),$ $c = 0,5311(1), \beta = 98.9(3)$
	t - ZrO_2	26(3)	$a = 0,35965(1), c = 0,5165(1)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}$	t - ZrO_2	100(3)	$a = 0,3596(4), c = 0,5135(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}$	t - ZrO_2	100(2)	$a = 0,3595(1), c = 0,51342(2)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}$	t - ZrO_2	100(3)	$a = 0,3595(1), c = 0,5133(2)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$	t - ZrO_2	100(2)	$a = 0,3595(3), c = 0,5122(4)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}$	c- ZrO_2	73,5(5)	$a = 0.5091(3)$
	r - ZrO_2	26,5 (5)	$a = 0.3562(5), c = 0.9010(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$	r - ZrO_2	92,7 (6)	$a = 0,3563(7), c = 0,9021(6)$
	c - ZrO_2	7,3 (7)	$a = 0,5090(5)$

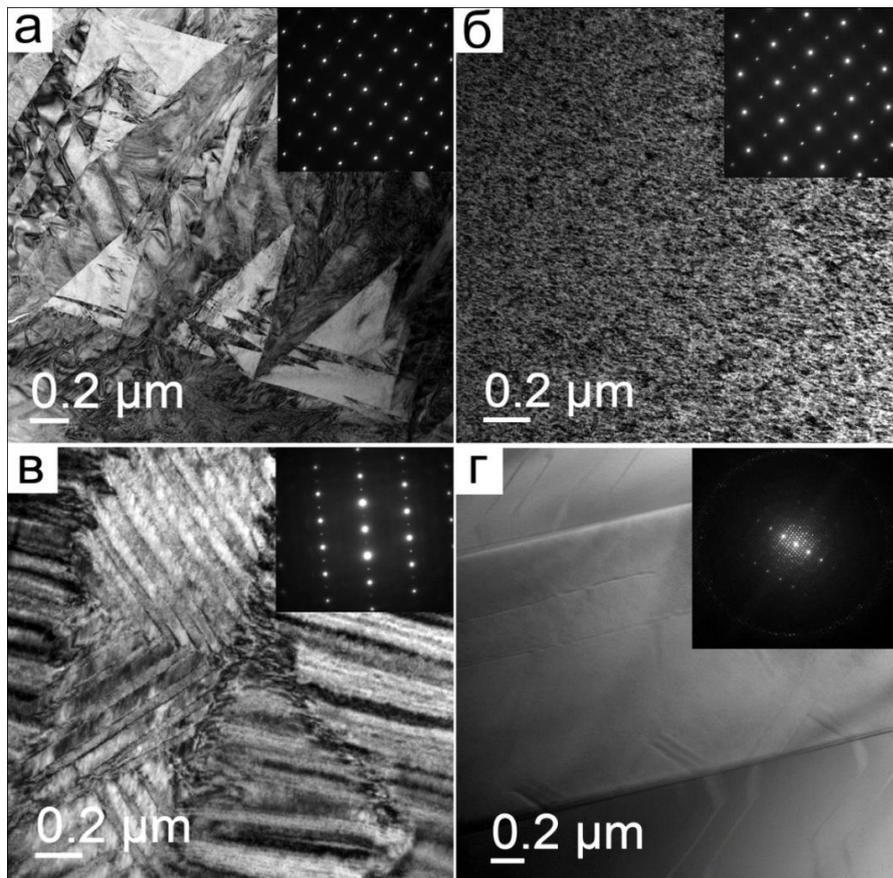
* m – моноклинная фаза; t – тетрагональная фаза; r- ромбоэдрическая фаза; c-кубическая фаза

По данным фазового анализа кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,965}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,035}$ представляли собой смесь двух фаз: моноклинной и тетрагональной модификаций ZrO_2 . На дифрактограммах от образцов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,06; 0,07; 0,08$ и $0,09$ присутствуют только отражения от тетрагональной фазы. При увеличении концентрации Sc_2O_3 в кристаллах от 6 до 9 мол. % степень тетрагональности фазы уменьшается и составляет 1,010 и 1,007 для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$, соответственно. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$ были двухфазными и представляли собой смесь кубической и ромбоэдрической фаз на основе ZrO_2 . При увеличении концентрации Sc_2O_3 в кристаллах от 10 до 11 мол. % количество ромбоэдрической фазы существенно увеличивалось.

Таким образом, по данным фазового анализа в исследуемом диапазоне составов, не удалось получить твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$, в котором кубическая фаза стабилизировалась во всем объеме кристалла. При концентрации

$\text{Sc}_2\text{O}_3 \leq 9$ мол. % кристаллы содержали тетрагональную фазу или смесь тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2 . При концентрации $\text{Sc}_2\text{O}_3 \geq 10$ мол. % кристаллы представляли собой смесь кубической и ромбоэдрической фаз ZrO_2 .

Исследование структуры кристаллов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Было установлено, что в зависимости от концентрации Sc_2O_3 структура отличались видом и размером двойников (рисунок 3.21).



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,965}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,035}$, (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}$; (в) – $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}$;
(г) – $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$

Рисунок 3.21 – ПЭМ изображения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$. На вставках приведены дифракционные картины от соответствующих областей кристаллов

С увеличением концентрации Sc_2O_3 в кристаллах изменение морфологии двойников происходило немонотонно. Для состава $(\text{ZrO}_2)_{0,965}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,035}$ обнаружены крупные иглообразные двойники, которые характерны для моноклинной фазы, а для кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,06}$ кристаллическая структура

была однородная и мелкодисперсная. При следующем увеличении концентрации оксида скандия происходит увеличение размеров двойников. Можно отметить, что первичные двойники, в свою очередь, подвергаются вторичному двойникованию, образуя иерархичную сложную структуру. Следы плоскостей вторичного двойникования находятся под углом $\sim 45^\circ$ к следу плоскости первичного двойникования. В составе $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$ наблюдались крупные двойники ромбоэдрической фазы. В качестве примера приведен вид двойниковой структуры образца $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$ (рисунок 3.21 г). Электронограммы, приведённые на вставках к рисунку 3.21, являются типичными для моноклинной, тетрагональной, ромбоэдрической структур в соответствующей плоскости ориентации образца, что совпадает с данными анализа фазового состава методом рентгеновской дифракции.

Исследование электротранспортных характеристик выращенных кристаллов проводили методом импедансной спектроскопии. На рисунке 3.22 представлены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых образцов для различных концентраций Sc_2O_3 . Полученные зависимости имеют термоактивационный характер. Для каждого состава кристаллов можно выделить два линейных участка (623 К – 823 К и 823 К – 1173 К) с различным активационным барьером. В таблице 3.7 приведены величины энергий активации проводимости (E_a) образцов, рассчитанные в температурных интервалах 623 К–823 К и 823 К–1173 К, а также данные по удельной проводимости образцов при различных температурах на воздухе. Наличие двух термоактивационных участков может быть обусловлено следующими причинами. Согласно литературным данным [54], в низкотемпературной области 623 К–823 К энергия активации E_a является суммой энергии ассоциации, которая требуется для диссоциации кластера вакансии – катион, и энергии миграции подвижных ионов. В высокотемпературной области 823 К–1173 К энергия ассоциации равна нулю, и энергия активации проводимости определяется в основном энергией миграции подвижных ионов.

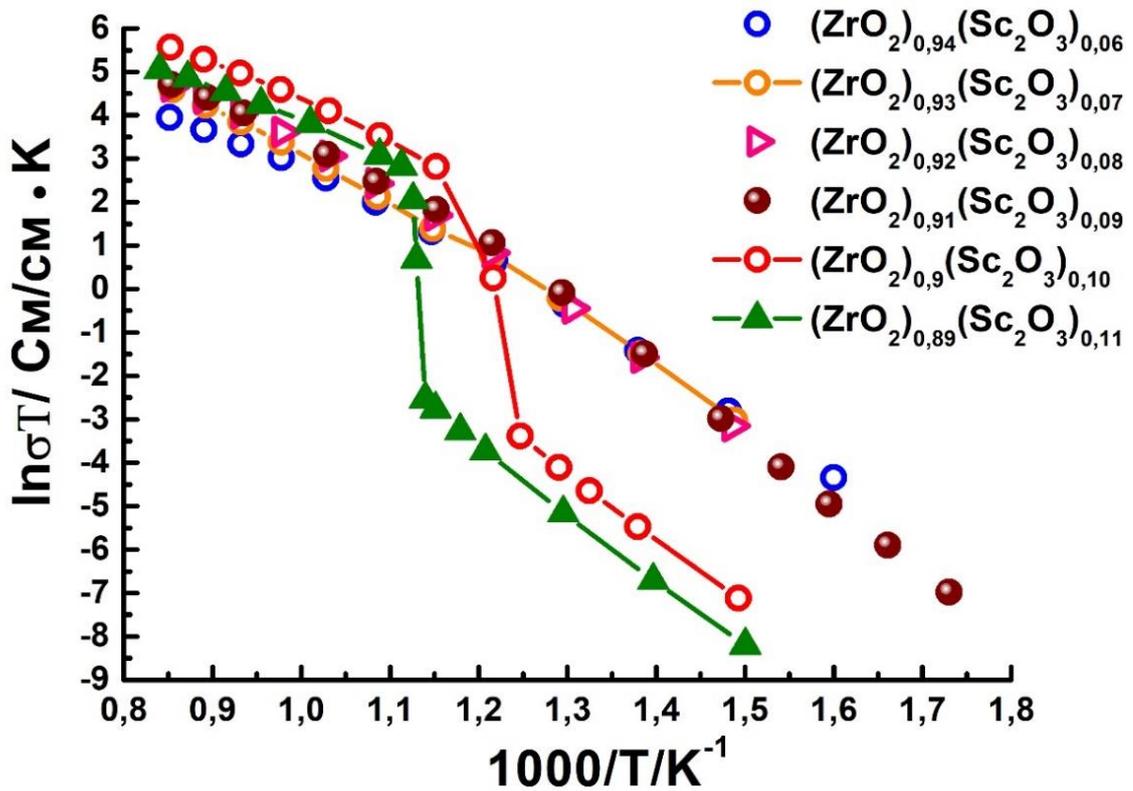


Рисунок 3.22 – Температурные зависимости удельной проводимости кристаллов на основе ZrO_2 с различным содержанием Sc_2O_3

Таблица 3.7 – Энергия активации E_a и удельная электропроводность кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$

Образец	E_a , эВ		Удельная проводимость, См/см	
	623К–823К	823К–1173К	1123К	1173К
$(ZrO_2)_{0,94}(Sc_2O_3)_{0,06}$	1,19	0,68	0,034	0,044
$(ZrO_2)_{0,93}(Sc_2O_3)_{0,07}$	1,2	0,94	0,060	0,084
$(ZrO_2)_{0,92}(Sc_2O_3)_{0,08}$	1,26	0,91	0,071	0,090
$(ZrO_2)_{0,91}(Sc_2O_3)_{0,09}$	1,36	0,79	0,074	0,094
$(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1}$	1,30	0,70	0,177	0,224
$(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,11}$	1,25	0,66	0,101	0,126

На рисунке 3.23 приведена температурная зависимость удельной проводимости кристаллов от концентрации оксида скандия.

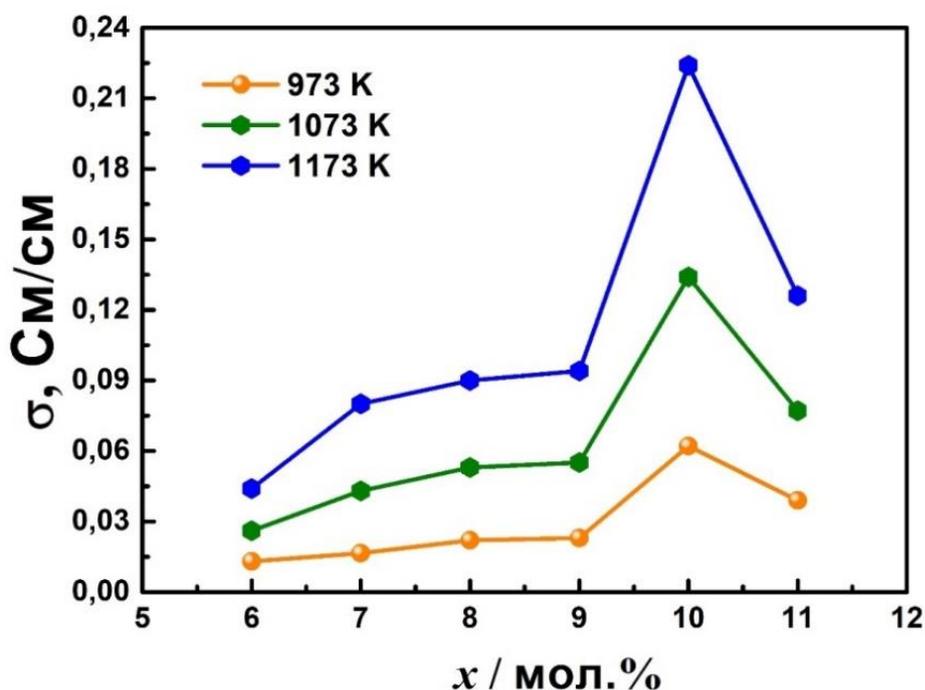


Рисунок 3.23 – Зависимость удельной проводимости $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ от концентрации Sc_2O_3 при различных температурах

Как видно из данных, представленных на рисунке 3.23, с увеличением содержания Sc_2O_3 до 10 мол. % удельная проводимость увеличивается. Дальнейшее увеличение содержания оксида скандия приводит к снижению проводимости. Возможной причиной такого поведения является образование вакансионных комплексов различного типа, что снижает подвижность ионов кислорода и количество подвижных носителей заряда. Среди исследованных кристаллов состав $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$ имеет максимальную ионную проводимость при температурах выше 823 К. Отличительной особенностью данного образца также является скачкообразное увеличение проводимости при температуре 823 К, которое обусловлено фазовым переходом из ромбоэдрической в кубическую фазу. Такое поведение также характерно и для состава $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}$, фазовый переход у которого происходит при температуре 873 К.

Таким образом, стабилизация 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.

сожалению, несмотря на высокие электропроводящие характеристики, кристаллы $ZrO_2-Sc_2O_3$ 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 $ZrO_2-Sc_2O_3$ оксидами редкоземельных элементов.

3.5 Выводы по главе 3

1. Показано, что максимальная удельная высокотемпературная электропроводность кристаллов твердых растворов бинарных систем $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Y, Gd, Yb, Sc$) увеличивается с уменьшением размера ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду $Gd \rightarrow Y \rightarrow Yb \rightarrow Sc$.

2. Концентрационные зависимости проводимости кристаллов твердых растворов систем $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Y, Gd, Yb$) характеризуются узкой областью максимальных значений и находится в диапазонах концентраций 10–12, 9–10 и 8–9 мол. % для Gd_2O_3 , Y_2O_3 и Yb_2O_3 , соответственно, что коррелирует с размером ионного радиуса трехвалентного катиона стабилизирующего оксида.

3. Минимальная концентрация Yb_2O_3 , Y_2O_3 и Gd_2O_3 , необходимая для образования кубического твердого раствора в кристаллах на основе ZrO_2 , увеличивается с увеличением ионного радиуса трехвалентного катиона.

4. Максимальная проводимость наблюдается в кристаллах твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Y, Gd, Yb$), содержащих псевдокубическую t'' -фазу, которая характеризуется смещением атомов кислорода из положений высокосимметричной флюоритной структуры.

5. Стабилизация ZrO_2 оксидом скандия в исследуемом диапазоне концентраций (3,5–11 мол. %) не позволяет получить кристаллы с кубической структурой, стабильной при комнатной температуре. Высокотемпературная удельная электропроводность $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ имеет ярко выраженный максимум при содержании Sc_2O_3 , равном 10 мол. %.

ГЛАВА 4

Твердые электролиты $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, легированные оксидами Yb_2O_3 или Y_2O_3

Изучение электротранспортных характеристик твердых электролитов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Sc}$) показало, что материалы на основе твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ обладают наивысшей ионной проводимостью среди исследованных твердых электролитов на основе диоксида циркония. Применение таких материалов позволяет снизить рабочую температуру топливного элемента до $800\text{ }^\circ\text{C}$, что весьма важно для увеличения стабильности, ресурса эксплуатации и надежности электрохимических устройств. Однако, для составов с максимальной проводимостью $\text{ZrO}_2 - 10\text{ мол. \% Sc}_2\text{O}_3$ существуют проблемы использования их в качестве материалов для электролитных мембран, такие как нестабильность транспортных характеристик при рабочих температурах и наличие при нагреве фазового перехода ромбоэдрической фазы в кубическую. Одним из возможных путей решения данных проблем является стабилизация высокопроводящей кубической фазы путем солегирирования твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ оксидом иттрия или оксидами других редкоземельных элементов. Подбор солегирирующих примесей определяется как получением стабильного в диапазоне температур от комнатной до рабочей ($700 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$) однофазного кубического твердого раствора, так и сохранением высокой проводимости, характерной для системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$.

В данной главе проведено подробное исследование кристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ дополнительно легированных Y_2O_3 или Yb_2O_3 . Структура, фазовый состав и ионная проводимость полученных кристаллов исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии и импедансной спектроскопией. Обсуждается влияние структуры,

фазового состава, концентрации и типа стабилизирующих оксидов на электротранспортные характеристики полученных кристаллов.

4.1 Структура и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$

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 широком диапазоне составов ($x = 0,07 - 0,10$; $y = 0,01 - 0,03$). Составы выращенных кристаллов и описание их внешнего вида приведено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Составы выращенных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ и описание внешнего вида

Состав кристаллов	Концентрация, мол. %			Внешний вид кристаллов
	Sc ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃ +Yb ₂ O ₃	
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	7	1	8	Полупрозрачные кристаллы
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	7	2	9	Полупрозрачные кристаллы
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	7	3	10	Прозрачные кристаллы, без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	8	1	9	Оптически неоднородные, полупрозрачные кристаллы
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	8	2	10	Прозрачные кристаллы, без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	8	3	11	Прозрачные кристаллы, без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	9	1	10	Прозрачные кристаллы, без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	9	2	11	Прозрачные кристаллы, без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	9	3	12	Прозрачные кристаллы, без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	10	1	11	Оптически неоднородные, полупрозрачные кристаллы
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	10	2	12	Прозрачные кристаллы, без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,87}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	10	3	13	Оптически неоднородные, полупрозрачные кристаллы

Форма и размеры всех выращенных кристаллов были аналогичны кристаллам двухкомпонентных систем $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$,

$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$. Все кристаллы были однородны без видимых трещин. Кристаллы диоксида циркония с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$ равной 8 и 9 мол. % были полупрозрачными. При увеличении концентрации стабилизаторов до 10 мол. % и более кристаллы становились прозрачными по всему объему за исключением кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$, который обладал светорассеянием.

Состав всех исследуемых кристаллов проверяли методом энергодисперсионной спектроскопии. Sc и Yb входят в состав кристаллов равномерно по всему объему без существенных колебаний состава в процессе роста. Измерения проводили в нескольких точках вдоль оси роста кристаллов. Состав всех исследуемых образцов соответствовал составу исходной шихты. В качестве примера на рисунке 4.1 приведен спектр энергодисперсионного анализа для образца $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$.

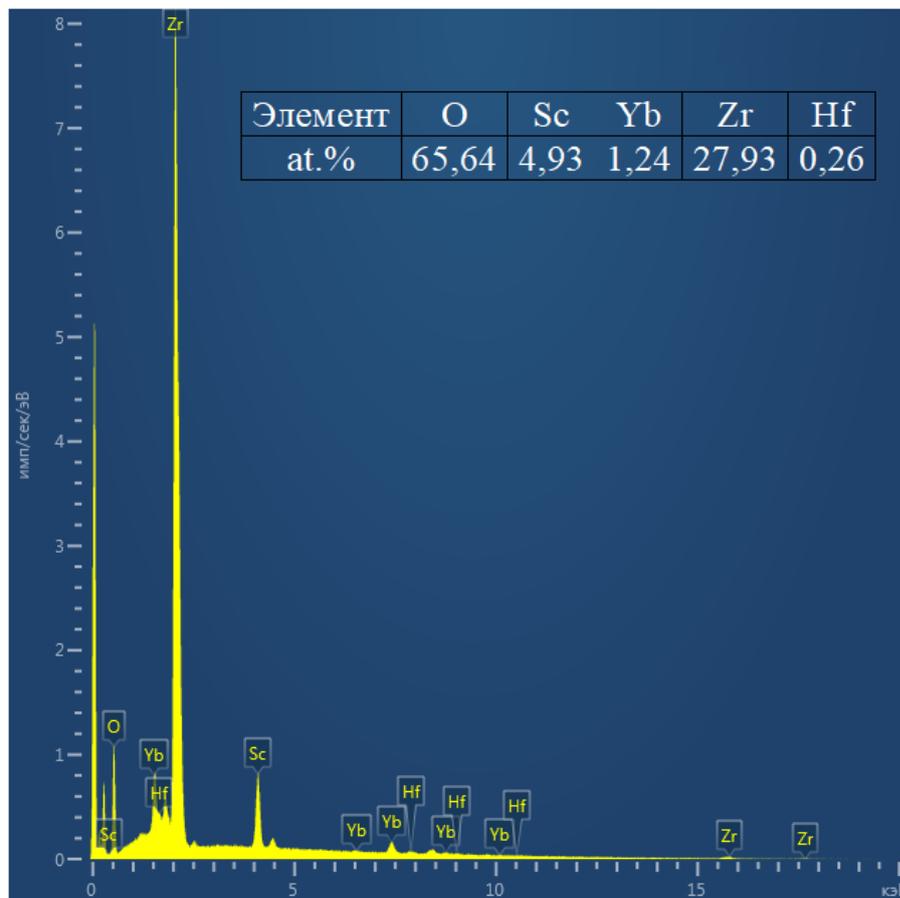
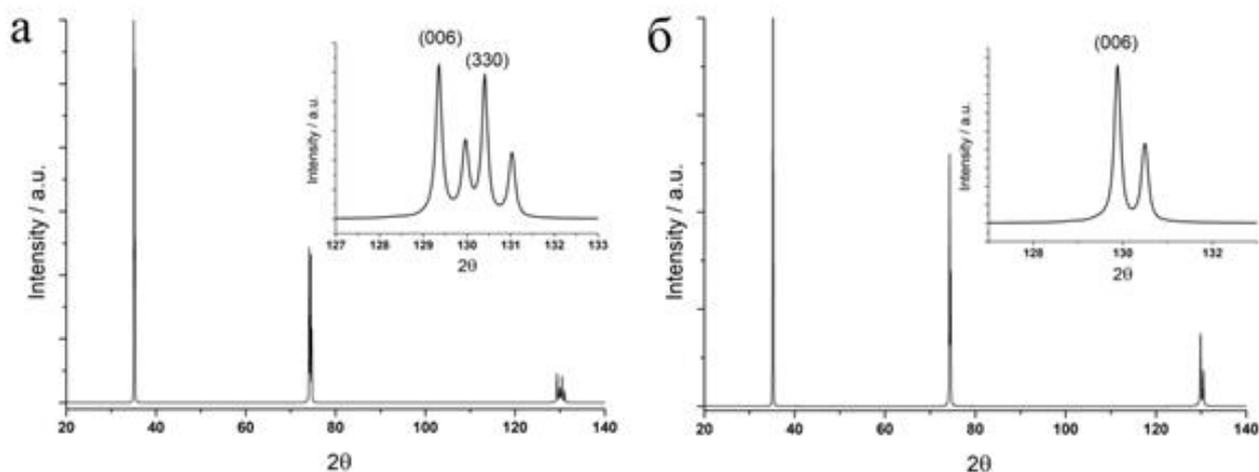


Рисунок 4.1 – Спектр энергодисперсионного анализа образца, вырезанного из кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$

Данные о фазовом составе и параметрах кристаллической структуры приведены в таблице 4.2. На рисунке 4.2 приведены дифрактограммы от образцов содержащих 8 мол. % Sc_2O_3 и дополнительно легированных 1 или 2 мол. % Yb_2O_3 .



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$; (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$
Рисунок 4.2 – Дифрактограммы от кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$

Таблица 4.2 – Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$

Состав кристаллов	Фазовый состав	Пространственная группа	Параметры решетки, Å
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	$a = 3,5982(5)$ $c = 5,1191(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	$a = 3,6024(5)$ $c = 5,1163(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,1023(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	$a = 3,5981(5)$ $c = 5,1134(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0992(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0984(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0942(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0961(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0973(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	r-ZrO ₂	R $\bar{3}$ m	$a = 3,5633(5)$ $c = 9,0032(5)$
	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0954(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0950(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,87}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	$a = 5,0944(5)$

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 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 ZrO_2 . Остальные кристаллы были однофазными с кубической флюоритовой структурой. В кристаллах, легированных 7 мол. % Sc_2O_3 и дополнительно легированных Yb_2O_3 , фазовый состав и параметры кристаллической решетки менялись при увеличении концентрации Yb_2O_3 . Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ содержали только тетрагональную фазу t' со степенью тетрагональности $c/\sqrt{2}a = 1,006$. При увеличении концентрации Yb_2O_3 до 2 мол. % увеличивается параметр решетки a и уменьшается параметр решетки c . Степень тетрагональности в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ меньше, чем в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и составляет $c/\sqrt{2}a = 1,004$. При увеличении концентрации Yb_2O_3 до 3 мол. % в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$ кубическая фаза стабилизируется во всем объеме кристалла.

Кристаллы, стабилизированные 8 мол. % Sc_2O_3 и дополнительно легированные 1 мол. % Yb_2O_3 были тетрагональными (степень тетрагональности $c/\sqrt{2}a = 1,005$). Кристаллы солегированные 2 мол. % Yb_2O_3 или 3 мол. % Yb_2O_3 были однофазными кубическими.

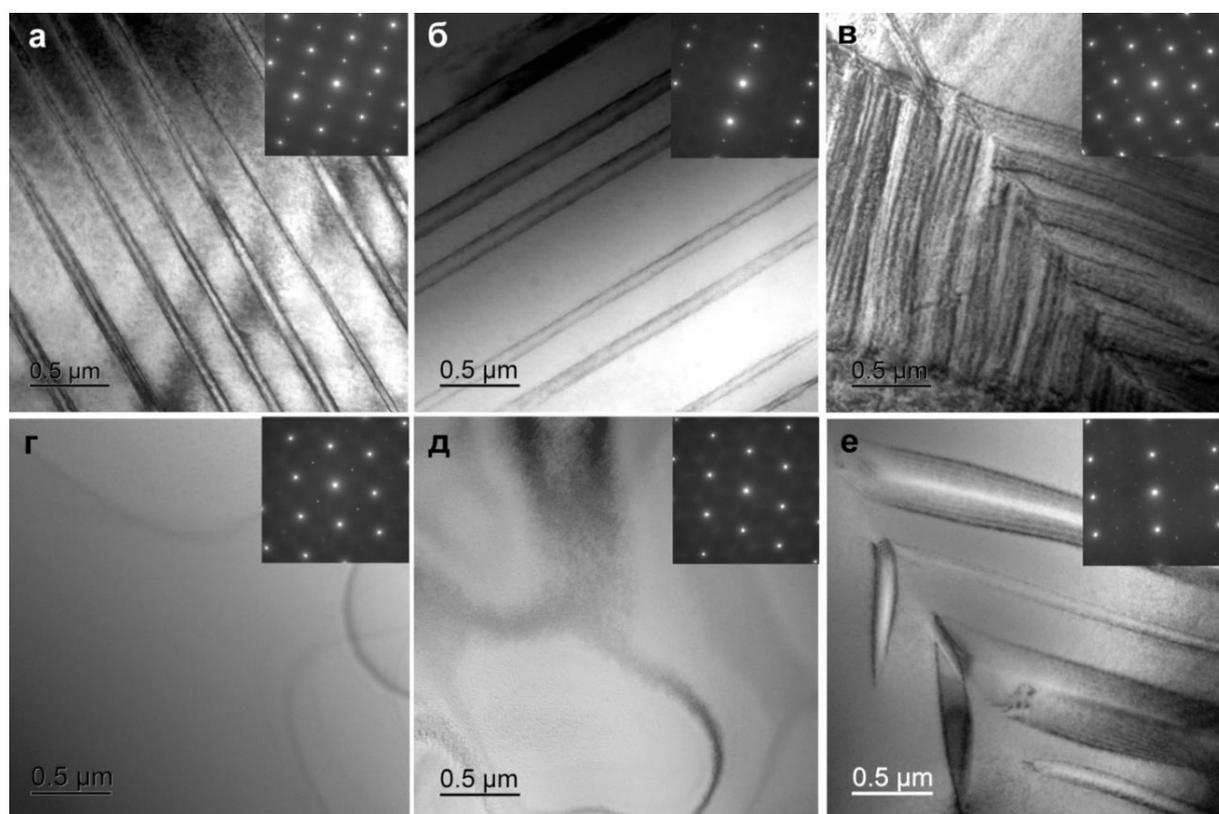
При содержании в твердых растворах 9 мол. % Sc_2O_3 в исследуемом диапазоне составов, все кристаллы были кубическими. Параметр решетки в кубической области составов увеличивался с увеличением концентрации Yb_2O_3 .

Кристаллы, легированные 10 мол. % Sc_2O_3 и 1 мол. % Yb_2O_3 , были двухфазными и содержали кубическую и ромбоэдрическую модификации диоксида циркония. Кристаллы солегированные 2 мол. % Yb_2O_3 или 3 мол. % Yb_2O_3 были однофазными кубическими.

Таким образом, из исследуемого диапазона составов, кристаллы с кубической флюоритной структурой были получены при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов ≥ 10 мол. % за исключение кристалла

$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$, содержащего кроме кубической еще и ромбоэдрическую фазу.

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. Двойникование связано с фазовыми переходами кубической фазы в тетрагональную, либо в ромбоэдрическую фазу при охлаждении кристаллов. На рисунке 4.3 приведены изображения кристаллов разного фазового состава твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$, (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$,
 (в) – $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$, (г) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$,
 (д) – $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и (е) – $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$

Рисунок 4.3 – Изображения структуры кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$.
 На вставках приведены электронограммы, соответствующие данным областям

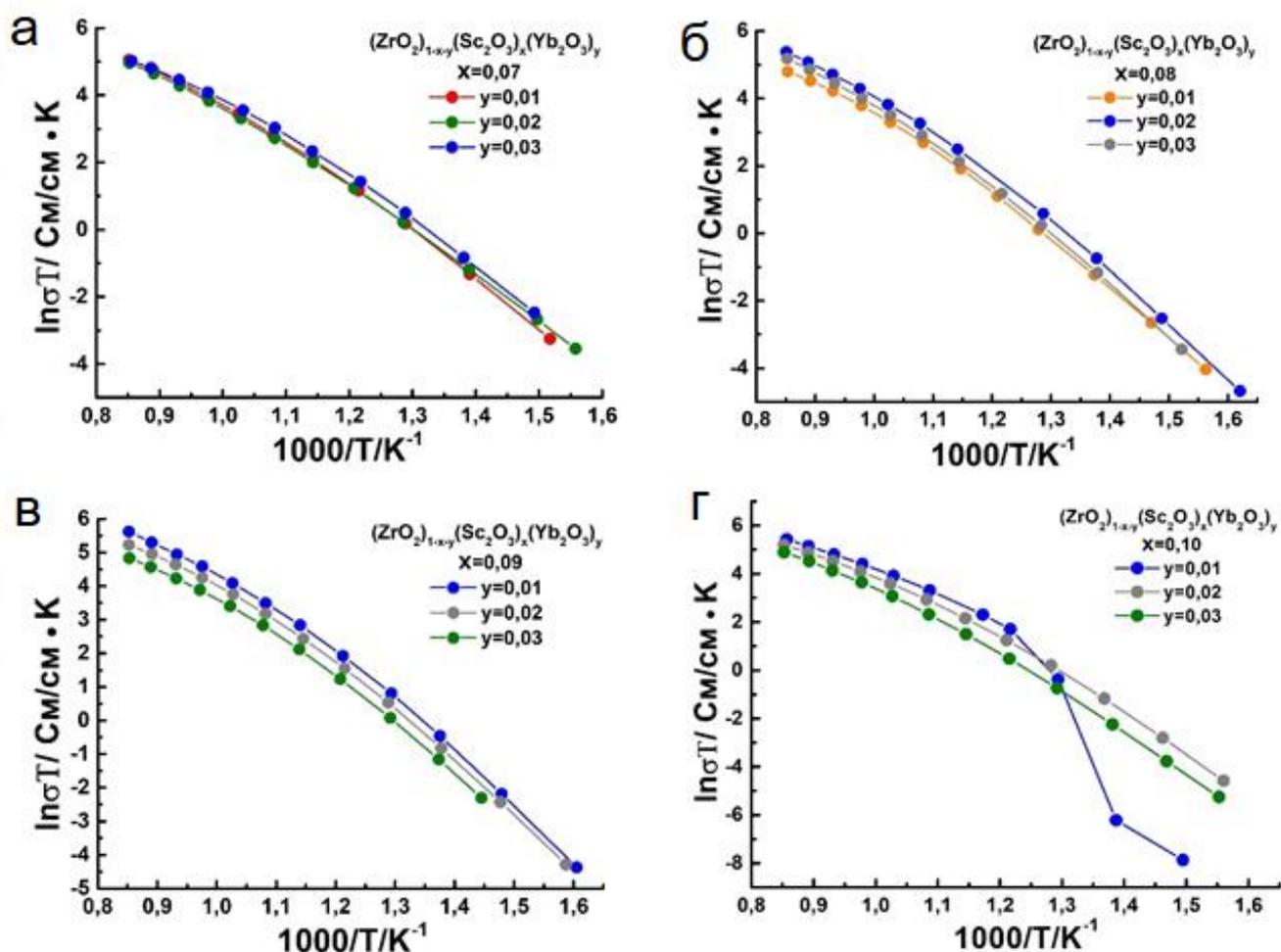
Анализ электронограмм кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ показал, что кристаллы содержат тетрагональную модификацию диоксида циркония. Областей

свободных от двойникования в данных кристалла не наблюдали. В кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ наблюдали крупные двойники, принадлежащие ромбоэдрической фазе.

По данным ПЭМ в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ не было обнаружено видимых дефектов (дислокаций, дислокационных петель, двойников и т.д.), полученные изображения соответствовали структуре характерной для кубических малодефектных монокристаллов. Тем не менее, на дифракционных картинах наблюдали рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа (110) и (100) свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и соответственно нарушении симметрии характерной для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Структура и вид электронограмм для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ были аналогичны структуре кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$. Таким образом, сопоставление данных о фазовом составе методами рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ показало, что однородные, прозрачные монокристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 10 мол. % имеют структуру t'' -фазы.

Анализ электронограмм однофазных прозрачных кристаллов с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов > 10 мол. % показал, что данные кристаллы принадлежат к кубической фазе ZrO_2 .

На рисунке 4.4 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых образцов кристаллов твердых растворов составов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$, где $x = (0,07-0,10)$, $y = (0,01-0,03)$, после роста. На температурной зависимости проводимости кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ присутствует скачок электропроводности в интервале температур 723 – 823 К, связанный с фазовым переходом из низкотемпературной ромбоэдрической в высокотемпературную кубическую фазу при нагреве образца.



(а) – $x = 0,07$, (б) – $x = 0,08$, (в) – $x = 0,09$, (г) – $x = 0,10$

Рисунок 4.4 – Температурные зависимости удельной проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$

На рисунке 4.5 показана зависимость удельной электропроводности кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ от концентрации Yb_2O_3 при 1173 К.

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 Yb_2O_3 в твердых растворах содержащих 9 мол. % Sc_2O_3 , приводит к уменьшению проводимости. Аналогичная зависимость проводимости от концентрации Yb_2O_3 наблюдается для твердых растворов содержащих 10 мол. % Sc_2O_3 . При увеличении концентрации солегирующего оксида Yb_2O_3 от 1 до 3 мол. % электропроводность твердых растворов, содержащих 10 мол. % Sc_2O_3 , заметно уменьшается.

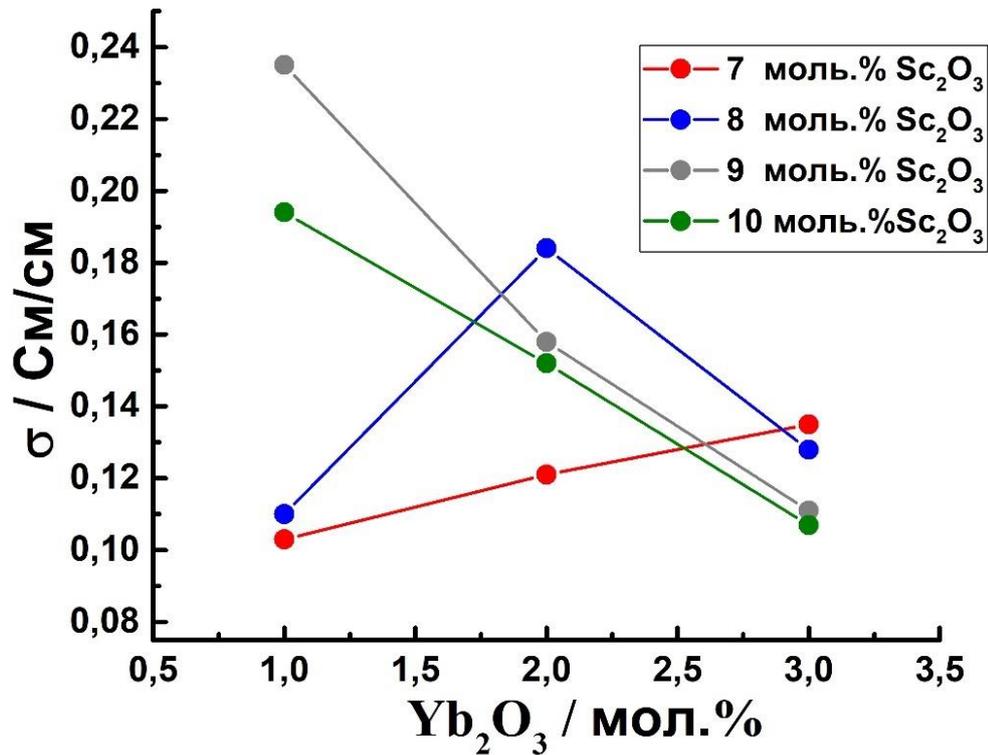


Рисунок 4.5 – Зависимость проводимости при 1173 К твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ от концентрации Yb_2O_3

Для кристаллов, содержащих 8 мол. % Sc_2O_3 , при увеличении концентрации Yb_2O_3 наблюдается немонотонное 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 Yb_2O_3 в твердых растворах до 2 мол. % значения проводимости кристаллов резко увеличиваются. Дальнейшее увеличение концентрации Yb_2O_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 Yb_2O_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. % Sc_2O_3 проводимость увеличивается при увеличении концентрации солегирующего оксида Yb_2O_3 . Кристаллы с содержанием солегирующего оксида Yb_2O_3 , 1 и 2 мол. %, имеют структуру тетрагонального твердого раствора, и при увеличении концентрации Yb_2O_3 степень тетрагональности уменьшается, электропроводность при этом увеличивается. При содержании 3 мол. % Yb_2O_3 структура твердого раствора становится псевдокубической, что приводит к увеличению значений проводимости.

Следует отметить, что для серии твердых растворов при постоянной концентрации Sc_2O_3 и разной концентрации солегирующего оксида Yb_2O_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. % Yb_2O_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 имеют значение $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ 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 Yb_2O_3 характерно уменьшение высокотемпературной проводимости при увеличении концентрации Sc_2O_3 в твердых растворах. Так, при концентрации солегирующего оксида 1 мол. % Yb_2O_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. % Yb_2O_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 Sc_2O_3 от $x = 0,08$ до $x = 0,10$. При концентрации солегирующего оксида 3 мол. % Yb_2O_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 Sc_2O_3 от $x = 0,07$ до $x = 0,10$.

Изучение высокотемпературной деградации проводимости проводили на монокристаллических твердых растворах двух составов с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов ($\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$), равной 10 мол. % – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$.

Для проведения долговременных измерений проводимости образцы с платиновыми электродами, помещенные в трубчатую печь сопротивления, нагревали до температуры 1123 К. Далее *in situ* проводили периодические измерения проводимости с интервалом от 24 до 48 часов. Кроме того, после охлаждения и извлечения образцов из печи проводили также контрольные измерения проводимости в температурном интервале 623 – 1173 К.

На рисунке 4.6 приведено изменение проводимости твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ при старении при температуре 1123 К.

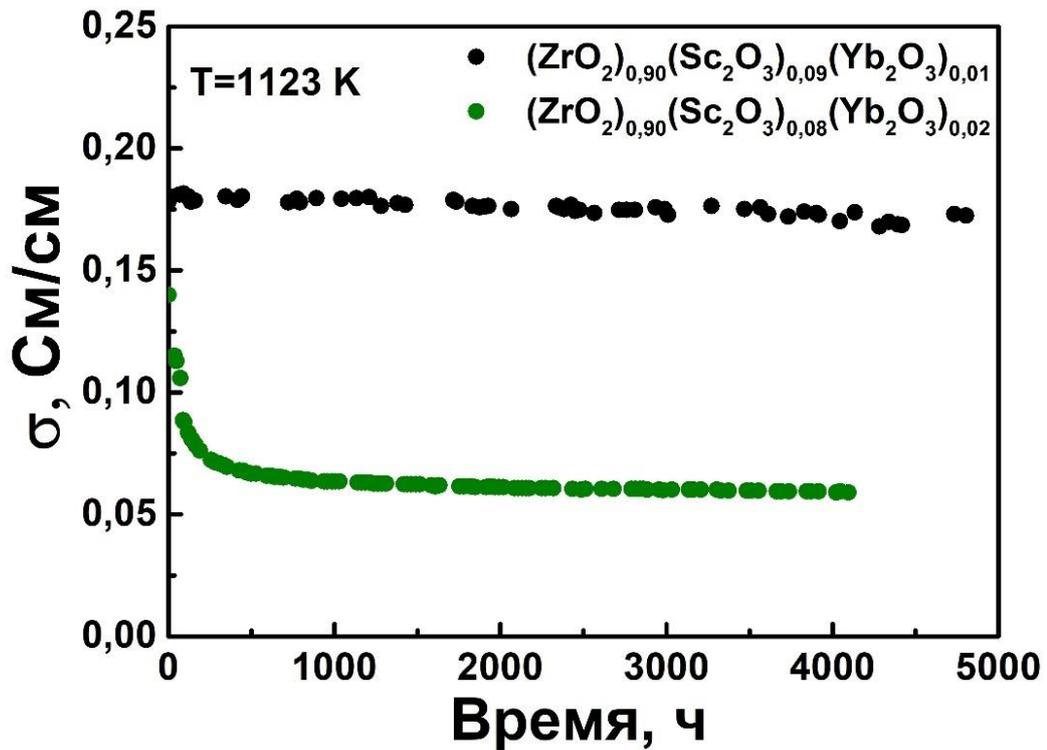
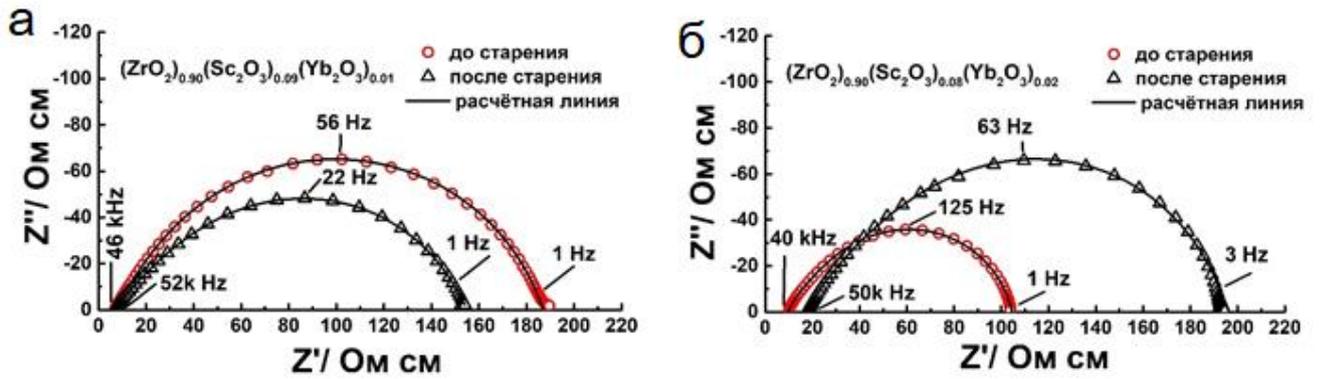


Рисунок 4.6 – Временная зависимость проводимости при температуре 1123К твердых электролитов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$

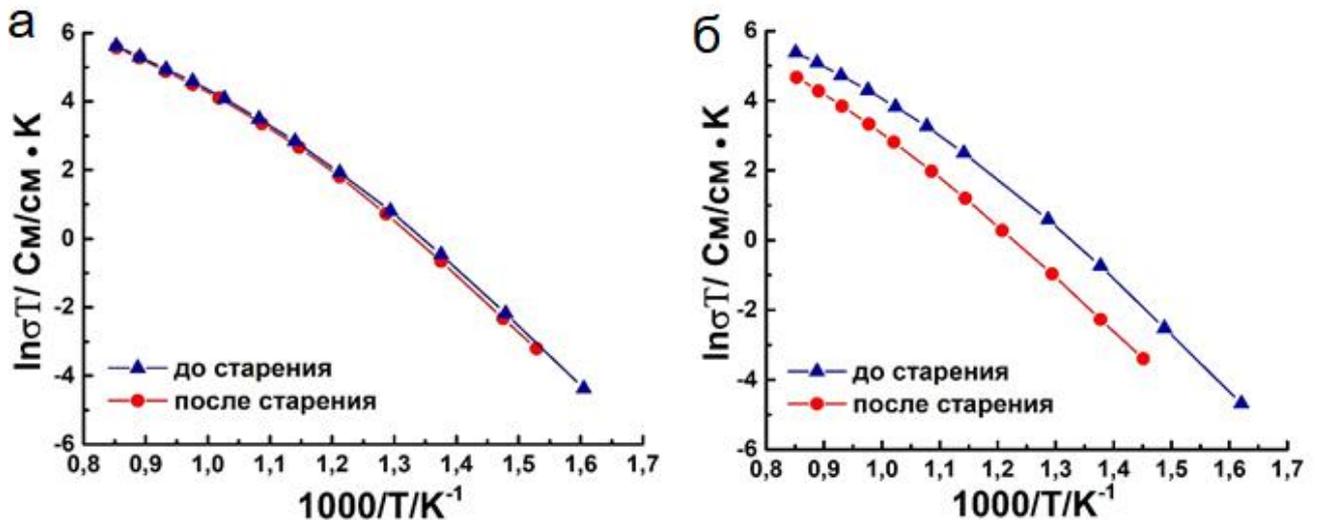
Как видно из рисунка 4.6, после 4800 часовой выдержки при температуре 1123К проводимость образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ изменилась от начальной величины равной 0,180 до 0,172 См/см, что соответствует степени деградации равной 4%. Характер изменения проводимости образца $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ резко отличается от изменения проводимости $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$. Так, в течение первых 500 часов старения наблюдается резкое уменьшение электрической проводимости от 0,142 до 0,066 См/см, что составляет 54% от начального значения. При дальнейшей выдержке образца при температуре 1123 К наблюдается постепенное уменьшение проводимости до значения равного 0,06 См/см. Таким образом, общее падение проводимости после выдержки при температуре 1123 К в течение 4200 ч составляло 58 %.

На рисунке 4.7 представлены спектры импеданса твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ до и после старения, измеренные при 1123 К.



(а) $-(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$; (б) $-(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$
 Рисунок 4.7 – Спектры импеданса, измеренные при температуре 1123 К, твердых растворов до и после старения

На рисунке 4.8 представлены температурные зависимости проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ до и после старения.



(а) $-(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$; (б) $-(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$
 Рисунок 4.8 – Температурные зависимости проводимости твердых растворов до и после старения

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.8, для твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ значения высокотемпературной проводимости до и после старения сопоставимы, небольшое снижение проводимости после старения для этого состава наблюдается только в низкотемпературной области (643К–833К).

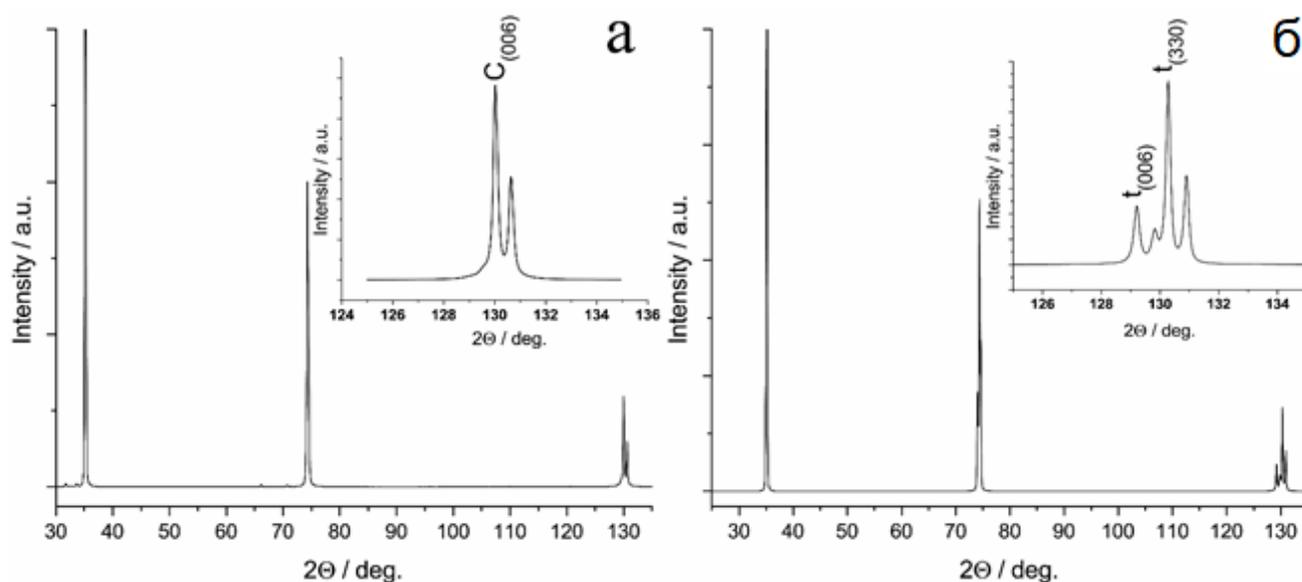
Для твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ отчетливо видно снижение проводимости после старения во всем диапазоне температур.

Представляет интерес сопоставить полученные результаты с ранее опубликованными данными по деградации проводимости в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Так, в образцах $1\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-10Sc}_2\text{O}_3\text{-89ZrO}_2$ после термообработки при 650°C в течение 500 ч падение проводимости составляло $< 1\%$ [167]. В то же время для составов $x\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-(12-x)Sc}_2\text{O}_3\text{-88ZrO}_2$ ($0 \leq x \leq 5$) после термообработки при 650°C в течение 550 ч степень деградации проводимости составляла 17-26 % в зависимости от состава [94]. Исследование *in situ* деградации проводимости керамических образцов $x\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ySc}_2\text{O}_3\text{-(100-x-y)ZrO}_2$ ($x = 0, 1; y = 8, 9$ мол. %) при температуре 650°C в течение 2000 ч показало, что наиболее существенное уменьшение проводимости происходит в первые 650 ч. После этого скорость деградации сильно падает. Максимальная деградация проводимости (10 – 16 %) после 2000 ч старения наблюдалась для составов с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 8 мол. %. Составы, содержащие 9 мол. % стабилизирующих оксидов были относительно стабильными (деградация проводимости составляла 3 %) [85]. Старение образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ при температуре 1173 К в течение 500 ч приводило к уменьшению проводимости на 20% [168]. Прямое сопоставление полученных результатов с литературными данными не представляется возможным, поскольку старение образцов проводилось в различных температурно-временных режимах, величина проводимости измерялась при разных температурах, а исходные образцы, синтезированные при различных технологических режимах, и могут иметь различную кристаллическую структуру даже при одинаковых химических составах.

Для установления возможных причин, вызывающих деградацию проводимости, образцы после старения повторно исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

На дифрактограмме образца $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ после высокотемпературной выдержки в течение 4800 ч присутствовали рефлексы только от кубической модификации ZrO_2 , то есть образцы после старения сохранили свой фазовый состав. Параметр решетки кубической структуры после старения, в пределах погрешности измерения не изменился и равнялся $5,094 \text{ \AA}$.

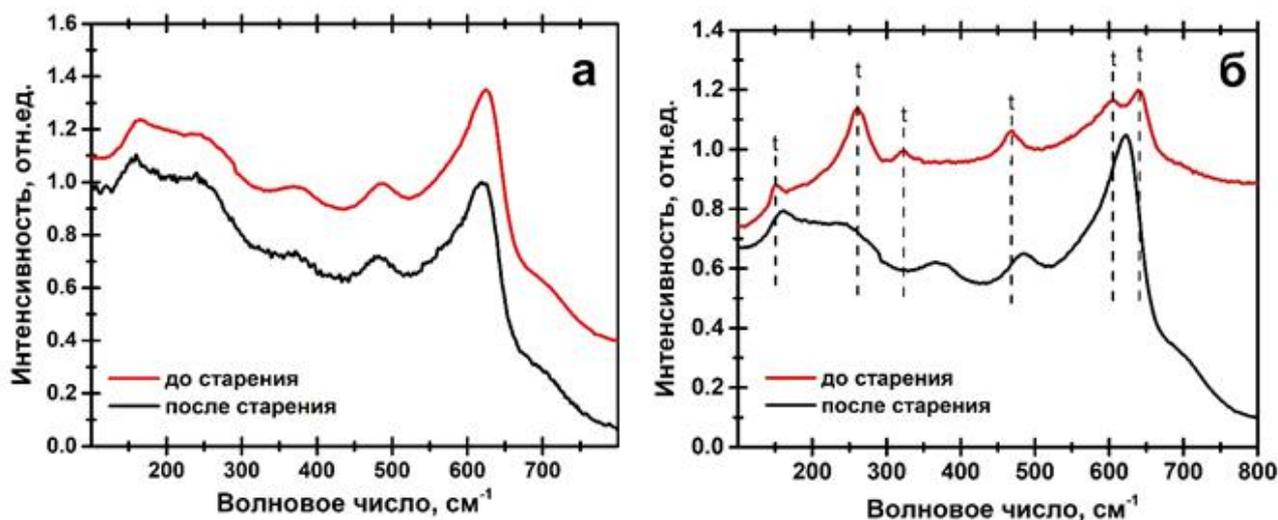
При длительной высокотемпературной выдержке твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ наблюдалось изменение фазового состава, а именно: старение образцов приводило к фазовой трансформации исходной кубической фазы в тетрагональную (t') фазу. Параметры решетки t' - фазы составили $a = 3,602 \text{ \AA}$ и $c = 5,116 \text{ \AA}$, что соответствует степени тетрагональности $(c/\sqrt{2}a)$ равной 1,004. На рисунке 4.9 приведены дифрактограммы от образца $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ до и после старения.



(а) – до старения; (б) – после старения

Рисунок 4.9 – Дифрактограммы от образца $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$, вырезанного из кристалла перпендикулярно оси $\langle 001 \rangle$

Результаты исследования фазового состава мембран после старения методом рамановской спектроскопии хорошо согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии. На рисунке 4.10 приведены спектры комбинационного рассеяния света образцов до и после старения.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$; (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$
 Рисунок 4.10 – Спектры комбинационного рассеяния света образцов до и после старения

Как следует из данных, представленных на рисунке 4.10 (а), длительная высокотемпературная выдержка образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ не приводит к заметным изменениям кристаллической структуры. Смещение основных линий в спектрах комбинационного рассеяния света до и после старения составляет не более 5 см^{-1} . Старение образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ приводит к существенным изменениям в спектрах комбинационного рассеяния света (рисунок 4.10 б). После старения полоса $\sim 161 \text{ см}^{-1}$ смещается в более коротковолновую область – 155 см^{-1} , что может быть связано с уменьшением длины связей $\text{O}_I\text{-Zr-O}_I$ и $\text{Zr-O}_I\text{-Zr}$. Мода с частотой 242 см^{-1} в ходе длительного ресурса претерпевает смягчение (рост волнового числа до 261 см^{-1}), что отвечает колебаниям Zr-O_{II} . При этом в спектре комбинационного рассеяния света после старения исчезают полосы $205, 362, 585 \text{ см}^{-1}$, отвечающие кубической модификации ZrO_2 , и возникают полосы $261, 324, 609$ и 643 см^{-1} , соответствующие тетрагональной фазе ZrO_2 . Отдельно стоит выделить изменение в положении полосы $\sim 488 \text{ см}^{-1}$, которая в ростовых монокристаллах соответствует псевдокубической t'' - фазе. После долговременной высокотемпературной выдержки данная мода колебаний смещается к $\sim 469 \text{ см}^{-1}$, что отвечает тетрагональной (t') фазе. Таким образом, в результате старения

монокристаллических твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ исходная псевдокубическая t'' - фаза трансформируется в тетрагональную t' фазу.

Таким образом, анализ полученных данных по влиянию долговременной высокотемпературной выдержки на кристаллическую структуру и проводимость монокристаллических твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ позволяет сделать следующие выводы. Образцы $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ после старения сохраняют свою исходную псевдокубическую структуру t'' - фазы, что свидетельствует об эффективной стабилизации кристаллической структуры при замещении 1 мол. % Sc_2O_3 на Yb_2O_3 . Такая фазовая стабильность, по-видимому, приводит и к стабильности величины проводимости после 4800 часовой выдержки при температуре 1123 К (деградация проводимости составляет не более 4 %). В то же время старение образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ приводит к существенным изменениям, как кристаллической структуры, так и кислород ионной проводимости. Долговременная высокотемпературная выдержка состава $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ инициирует $t'' \rightarrow t'$ фазовую трансформацию. При этом наблюдается резкое уменьшение проводимости, составляющее ~ 55 %. Полученные данные демонстрируют четкую корреляцию между величиной удельной проводимости и изменением фазового состава.

4.2 Структура и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$

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 широком диапазоне составов ($x = 0,07 - 0,11$; $y = 0,01 - 0,04$). Составы выращенных кристаллов и описание их внешнего вида приведено в таблице 4.3. Как уже было показано в главе 3, наличие нескольких фаз или дефектов структуры может приводить к рассеянию света на границах дефектов или фаз, и кристалл будет выглядеть опалесцирующим или полупрозрачным.

Таблица 4.3 – Составы выращенных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ и описание внешнего вида

Состав кристаллов	Концентрация, мол. %			Внешний вид кристаллов
	Sc_2O_3	Y_2O_3	$\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$	
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	7	3	10	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$	7	4	11	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	8	1	9	Оптически неоднородные полупрозрачные кристаллы
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$	8	2	10	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	8	3	11	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	9	1	10	Оптически неоднородные кристаллы, имеются прозрачные и полупрозрачные области расположенные перпендикулярно направлению роста
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$	9	2	11	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	9	3	12	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	10	1	11	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$	10	2	12	Прозрачные кристаллы без видимых дефектов
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	11	1	12	Оптически неоднородные полупрозрачные кристаллы

Анализ внешнего вида кристаллов показал, что из всех исследуемых кристаллов только $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ были оптически неоднородными, полупрозрачными кристаллами.

Данные о фазовом составе и параметрах кристаллической структуры приведены в таблице 4.4.

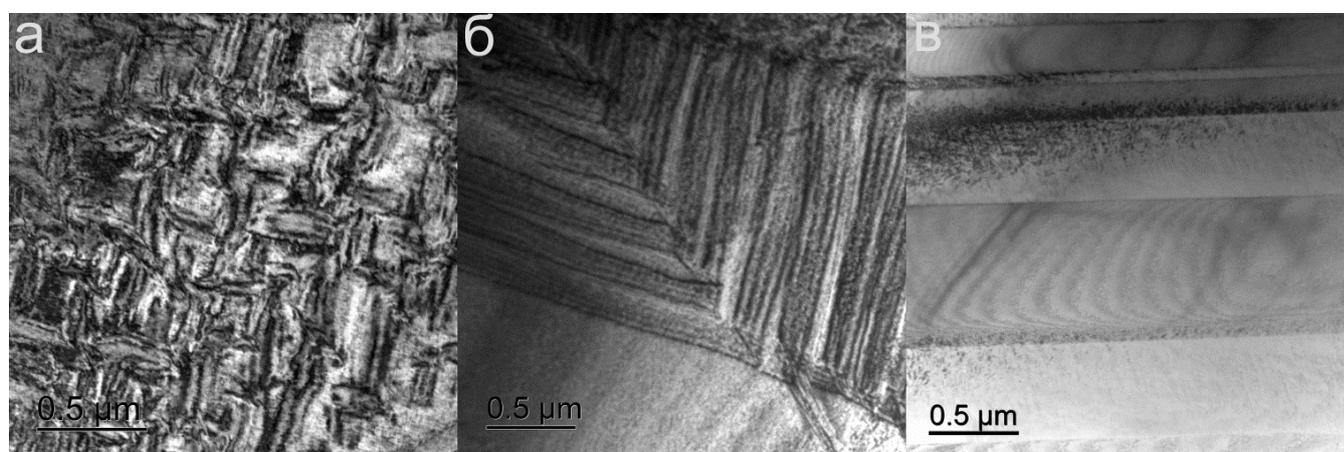
Таблица 4.4 – Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$

Состав кристаллов	Фазовый состав	Пространственная группа	Параметры решетки, Å
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	$a = 3,6002(5)$ $c = 5,1192(5)$
	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,1033(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	$a = 3,6009(5)$ $c = 5,1090(5)$
	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,0947(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,1062(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,1088(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,1012(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,1044(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,0982(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,1010$
$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,0932(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}$	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,0961(5)$
$(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$	r-ZrO ₂	R $\bar{3}m$	$a = 3,561(1)$ $c = 9,022(2)$
	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}m$	$a = 5,0912(5)$

Как следует из данных, представленных в таблице 4.4 кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ содержат две фазы. Так, кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ представляли собой смесь кубической и ромбоэдрической фаз. Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ представляли собой смесь кубической и тетрагональной фаз. Степень тетрагональности $(c/\sqrt{2}a)$ для тетрагональной модификации диоксида циркония в данных кристаллах составляла 1,005. Все остальные исследуемые кристаллы были однофазными с кубической флюоритной структурой. При постоянной концентрации Y_2O_3 параметр элементарной ячейки кубических твердых растворов уменьшался с увеличением концентрации Sc_2O_3 .

По данным просвечивающей электронной микроскопии в двухфазных кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ наблюдали двойники (рисунок 4.11). Размеры

двойников в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, содержащих ромбоэдрическую фазу были значительно крупнее двойников в тетрагональных кристаллах. В остальных кристаллах, определенных по данным рентгеновской дифрактометрии, как кубические с флюоритной структурой, видимых дефектов не наблюдали. Но на электронограммах от данных кристаллов наблюдали рефлексы, принадлежащие тетрагональной фазе. Таким образом, можно сделать предположение, что кристаллы, определённые по данным рентгеновской дифрактометрии, как кубические, имеют структуру t'' -фазы.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$,
 (в) – $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,11}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$

Рисунок 4.11 – Изображение двойников в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$

На рисунке 4.12 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$.

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.12, наибольшей ионной проводимостью обладает образец $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, а у образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ проводимость минимальна.

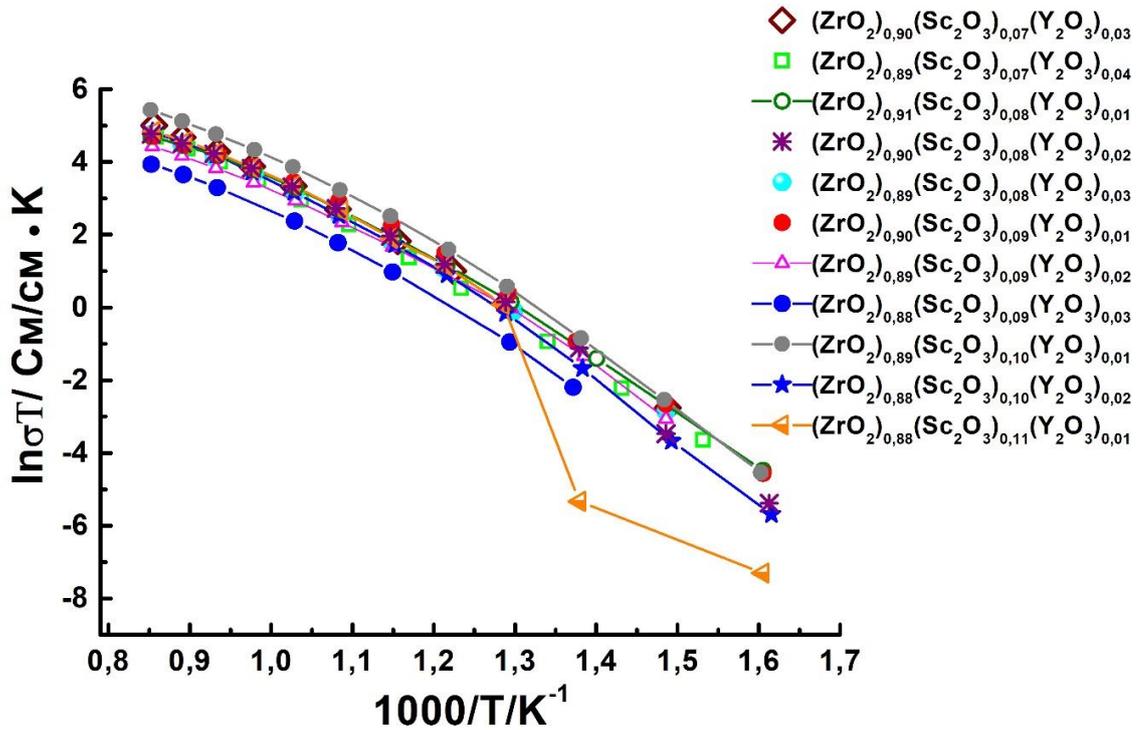


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$

На рисунке 4.13 показана зависимость удельной электропроводности кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ от концентрации Y_2O_3 при 1173 К.

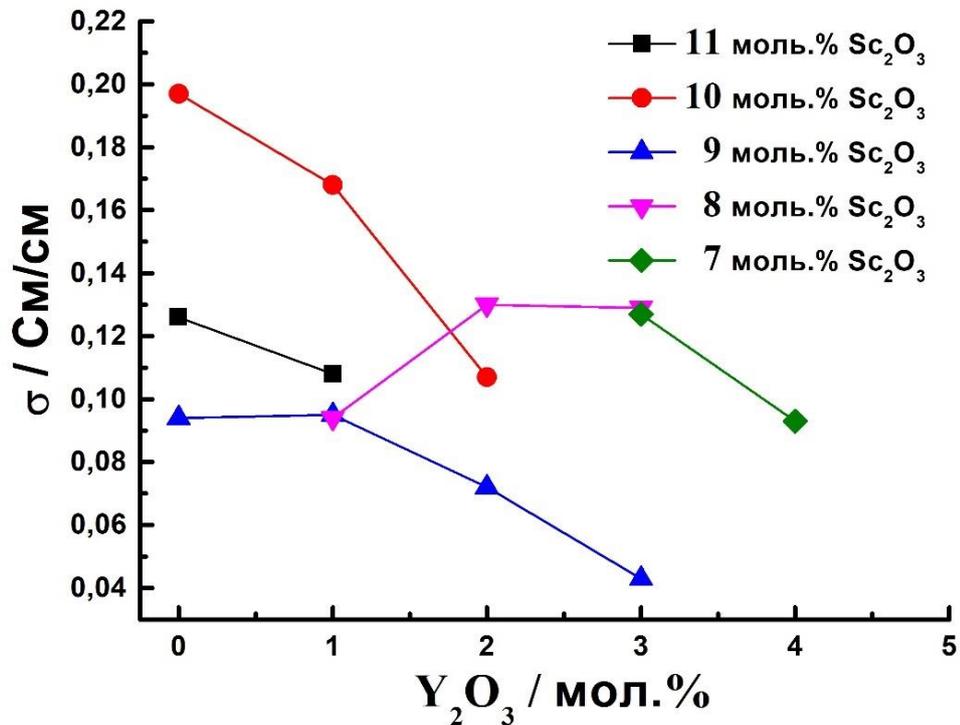


Рисунок 4.13 – Зависимость удельной электропроводности кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ от концентрации Y_2O_3 при 1173 К

Видно, что солегирование Y_2O_3 по – разному влияет на проводимость твердых растворов, при этом проводимость зависит от содержания Sc_2O_3 в исходном составе. Кристаллы $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1}$ имеют максимальную проводимость при температуре 1173 К. Введение Y_2O_3 в данные кристаллы приводит к заметному снижению проводимости. Аналогичная, но менее выраженная тенденция наблюдается для кристаллов содержащих 11 мол. % Sc_2O_3 . Для кристаллов с 8 и 9 мол. % Sc_2O_3 наблюдается немонотонное изменение проводимости с увеличением содержания Y_2O_3 . Для кристаллов, содержащих 9 мол. % Sc_2O_3 значение проводимости сначала незначительно увеличивается при добавлении 1 мол. % Y_2O_3 , а затем снижается при увеличении концентрации Y_2O_3 . Для кристаллов, содержащих 8 мол. % Sc_2O_3 , значение проводимости при солегировании 2 мол. % Y_2O_3 выше, чем у кристаллов солегированных 1 мол. % или 3 мол. % Y_2O_3 . Для всех серий кристаллов с одинаковым содержанием Sc_2O_3 и различным содержанием Y_2O_3 кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %, имеют максимальную проводимость, т.е. $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1}$, $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,09}(Y_2O_3)_{0,01}$, $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,08}(Y_2O_3)_{0,02}$ и $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Y_2O_3)_{0,03}$.

Сравнение удельной электропроводности кристаллов с одинаковой суммарной концентрацией стабилизаторов показывает, что замена Sc_2O_3 на Y_2O_3 не всегда приводит к снижению проводимости. Например, проводимость кристаллов с суммарной концентрацией стабилизаторов, равной 10 мол. % в кристаллах $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,08}(Y_2O_3)_{0,02}$ больше, чем у кристаллов $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,09}(Y_2O_3)_{0,01}$. Это не согласуется с предыдущими исследованиями [77, 169-172]. Согласно этим исследованиям, введение Y_2O_3 снижает проводимость $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ при высоких температурах по мере увеличения замещения Sc_2O_3 на Y_2O_3 . Предполагается, что такое поведение проводимости связано с образованием вакансионных комплексов различного типа, снижением подвижности ионов кислорода и количества свободных носителей заряда и/или эффектом стерического влияния катиона. По результатам, представленным на рисунке 4.13 видно, что добавление Y_2O_3 не всегда приводит к снижению

проводимости. 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. % Sc_2O_3 t'' -фаза появляется при добавлении 1 мол. % Y_2O_3 , а для кристаллов, содержащих 8 и 7 мол. % Sc_2O_3 , для появления t'' -фазы необходимо добавить 2 и 3 мол. % Y_2O_3 , соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации Y_2O_3 приводит к уменьшению проводимости.

Изучение высокотемпературной деградации проводимости проводили на монокристаллических твердых растворах $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$, обладающих максимальными значениями проводимости из исследуемых кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$.

На рисунке 4.14 приведено изменение проводимости твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ при старении при температуре 1123 К.

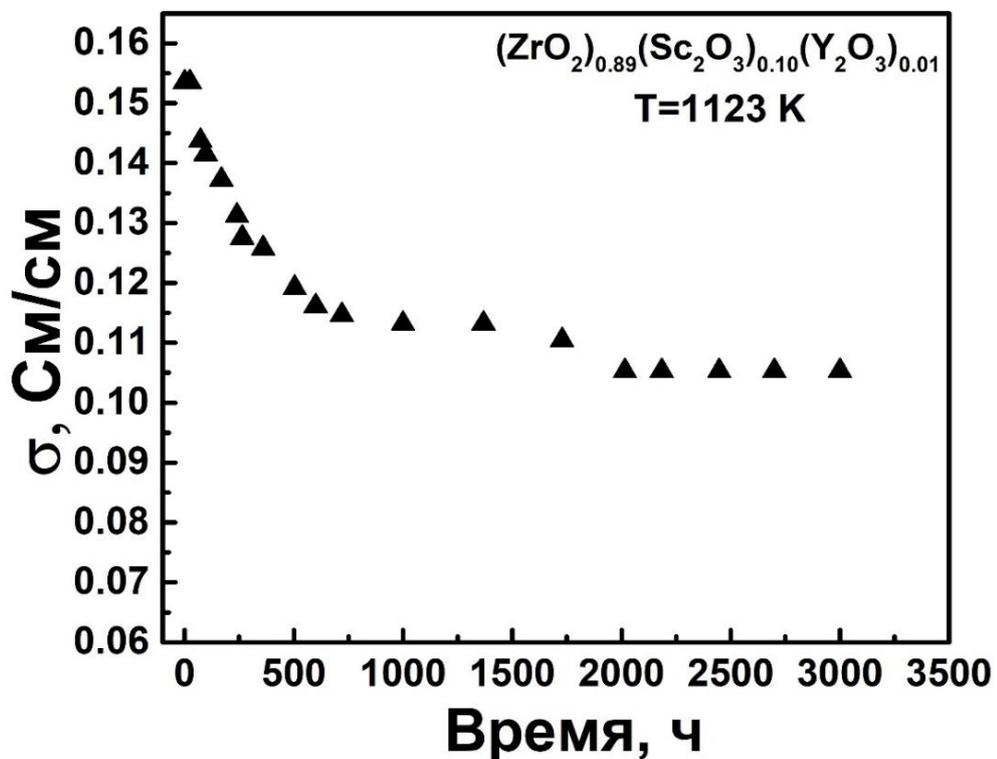


Рисунок 4.14 – Временная зависимость проводимости при температуре 1123 К твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$

Проведенные ресурсные испытания кристаллов состава $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ показали, что в течение 3500 часов наблюдается снижение удельной ионной проводимости от $0,154 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $0,105 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Так, в течение первых 500 ч старения наблюдается резкое уменьшение проводимости от $0,154$ до $0,115 \text{ См/см}$, что составляет 25 % от начального значения. При дальнейшей выдержке образца при температуре 1123 К наблюдается постепенное уменьшение проводимости до значения равного $0,105 \text{ См/см}$. Таким образом, общее падение проводимости после выдержки при температуре 1123 К в течение 3500 ч составляло 32 %.

Фазовый состав твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ после ресурсных испытаний не изменился. Были проведены также исследования образцов после ресурсных испытаний методом комбинационного рассеяния света, который более чувствителен к изменению фазового состава, в частности, изменению положения кислорода в структуре кристалла. На рисунке 4.15 приведены спектры комбинационного рассеяния света образцов до и после ресурсных испытаний.

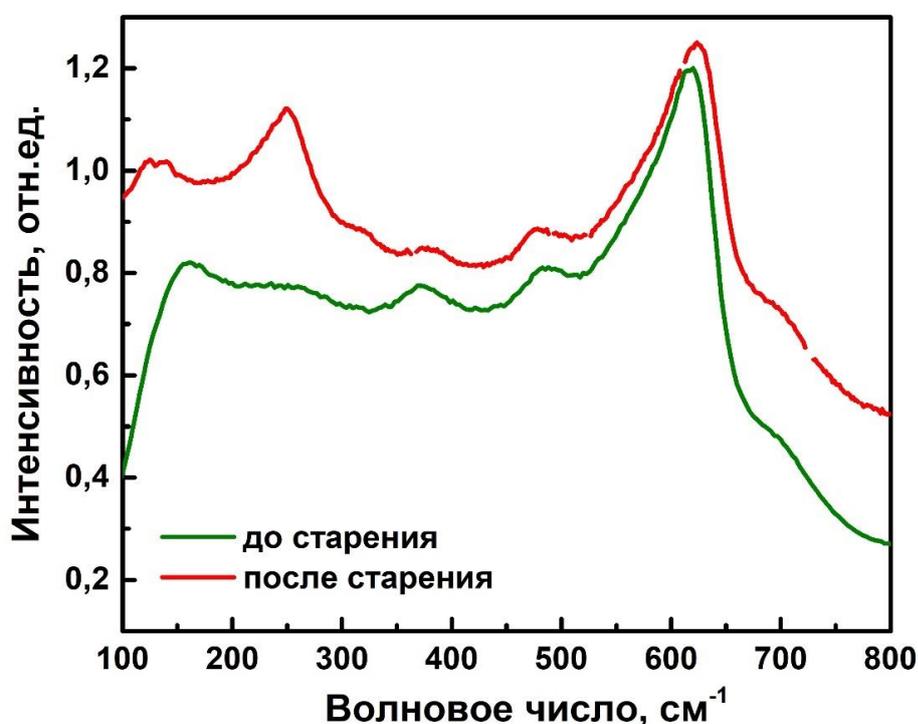


Рисунок 4.15 – Спектры комбинационного рассеяния света образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ до и после старения

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.15, в монокристалле $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ после старения спектр комбинационного рассеяния света становится ближе к спектру типично тетрагонального монокристалла, о чем свидетельствует сдвиг полосы 616 см^{-1} до положения 626 см^{-1} и рост интенсивности полосы 252 см^{-1} .

Таким образом, старение образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ приводит к существенным изменениям, как кристаллической структуры, так и кислород-ионной проводимости. Долговременная высокотемпературная выдержка состава $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ инициирует $t'' \rightarrow t'$ фазовую трансформацию. При этом наблюдается резкое уменьшение проводимости, составляющее $\sim 32\%$. Также как для кристаллов солегированных Yb_2O_3 , данные, полученные для состава $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ демонстрируют четкую корреляцию между величиной удельной проводимости и изменением фазового состава.

4.3 Сравнительное исследование проводимости и долговременной стабильности монокристаллических и керамических твердых растворов

$(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$

Для сравнительного анализа транспортных свойств керамических и монокристаллических образцов были выбраны однофазные составы со структурой псевдокубической t'' -фазы, обладающие максимальной проводимостью среди изученных монокристаллических твердых растворов солегированных Yb_2O_3 или Y_2O_3 , а именно: $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$.

Фазовый анализ исходных порошков для приготовления керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ показал, что порошки являются однофазными с кубической флюоритной структурой. Параметры кристаллической решетки составляли $a = 5,091 \text{ \AA}$ для $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $a = 5,090 \text{ \AA}$ для $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$. На рисунке 4.16 приведены дифрактограммы от порошков $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$.

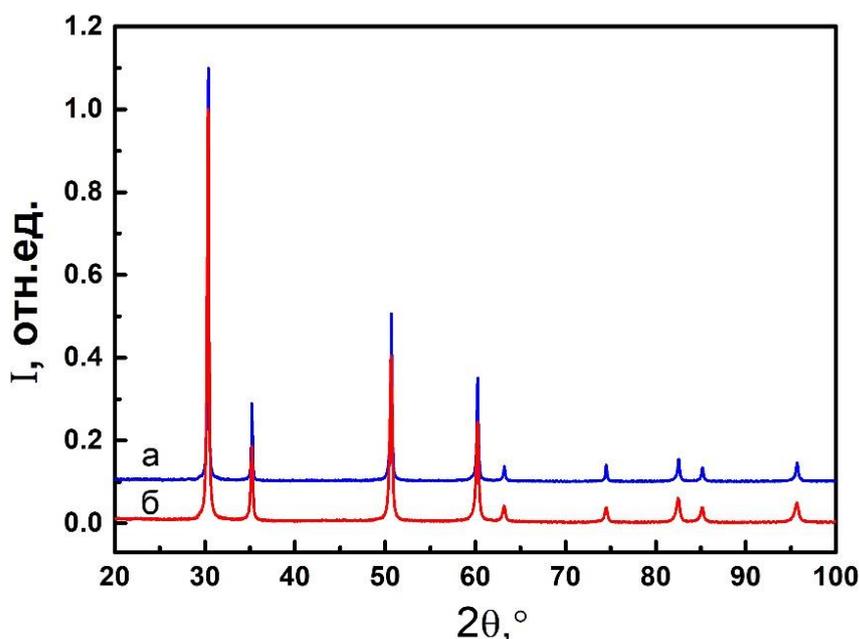
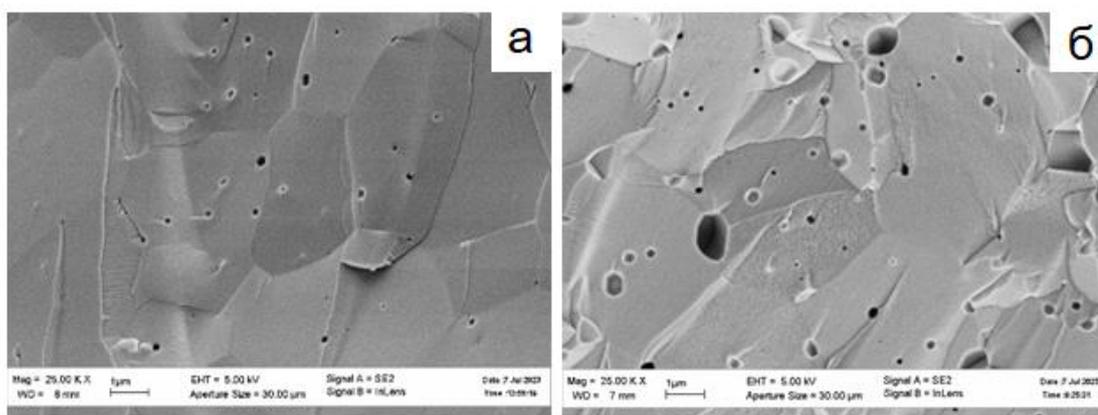


Рисунок 4.16 – Дифрактограммы исходных порошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ (а) и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ (б)

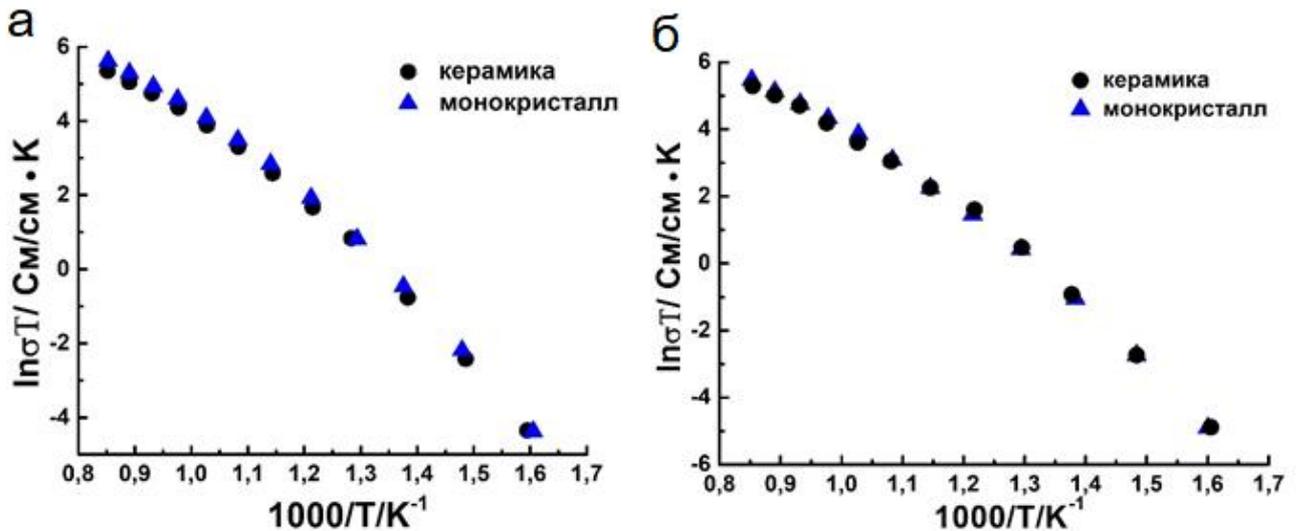
Для получения плотных керамических образцов из порошков методом одноосного прессования были приготовлены диски, которые спекали при высокой температуре на воздухе. На рисунке 4.17 приведены изображения поверхностей поперечных сколов керамических образцов, снятых во вторичных электронах.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$; (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$

Рисунок 4.17 – Изображения поверхности сколов образцов

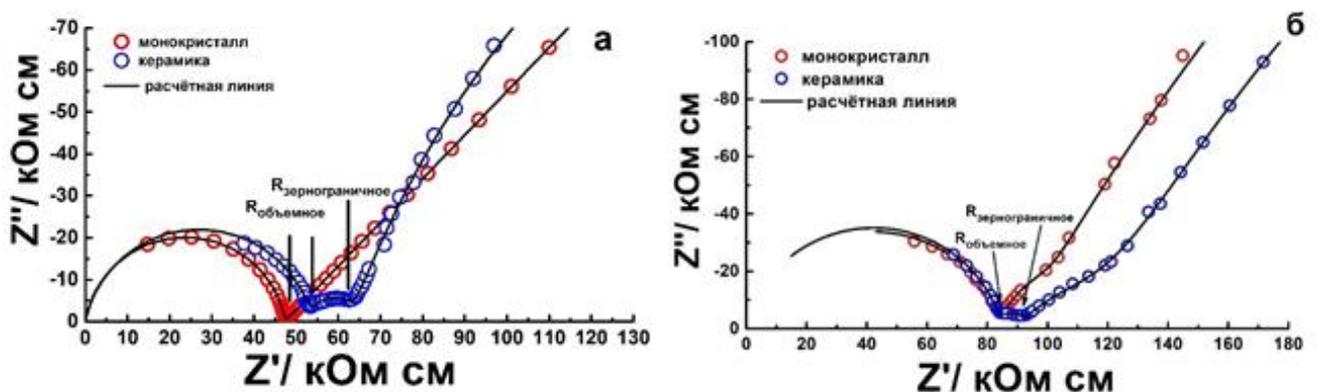
На рисунке 4.18 приведены температурные зависимости удельной объемной проводимости монокристаллических и поликристаллических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$; (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$
 Рисунок 4.18 – Температурные зависимости удельной проводимости поликристаллических и монокристаллических образцов

Температурные зависимости имеют линейный характер. Следует отметить, что величины объемной ионной проводимости поликристаллических и монокристаллических образцов при сопоставимых температурах практически совпадают (разброс значений лежит в пределах погрешности измерений).

На рисунке 4.19 приведены импедансные спектры исследованных монокристаллических и керамических образцов.



(а) – $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$; (б) – $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$

Рисунок 4.19 – Спектры импеданса для монокристаллических и керамических образцов, измеренных при температуре 623 К

На годографах, относящихся к поликристаллическим образцам, имеется дополнительная дуга, которая соответствует зернограничному сопротивлению. С увеличением температуры зернограничное сопротивление поликристаллического образца уменьшается, вследствие чего часть дуги импедансного спектра, относящаяся к зернограничному ионному транспорту, становится не видна.

Сравнение высокотемпературной деградации проводимости монокристаллических и керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ показало, что независимо от способа получения данный состав твердых растворов устойчив к высокотемпературной деградации. На рисунке 4.20 приведена временная зависимость проводимости при температуре 1123 К монокристаллических и поликристаллических твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$.

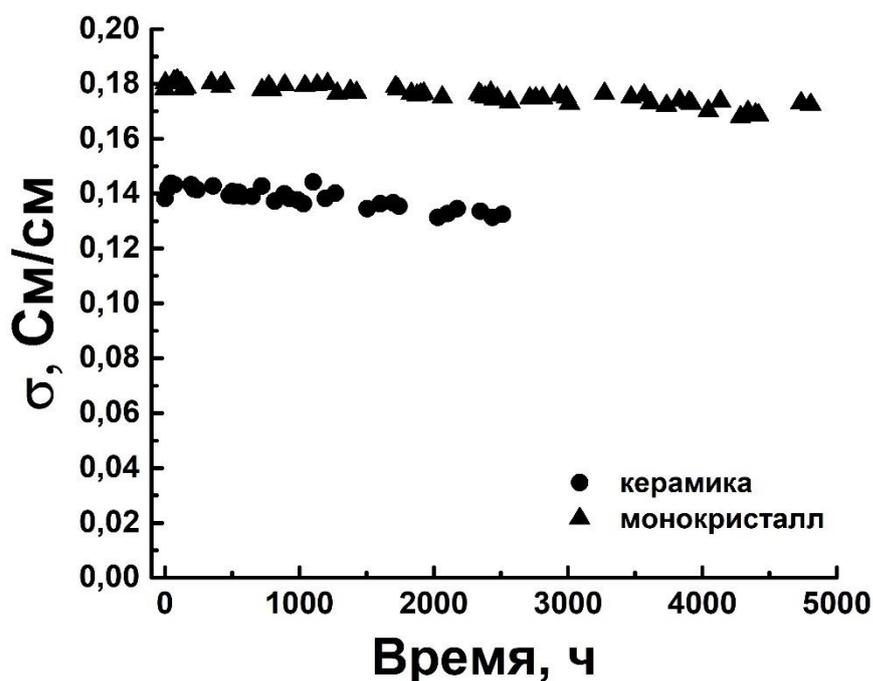


Рисунок 4.20 – Временная зависимость проводимости при температуре 1123 К твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.20 деградация проводимости керамических твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ не превышает 3 % после выдержки в течение 2500 ч при температуре 1123 К.

После исследования высокотемпературной деградации проводимости керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ проведен анализ фазового состава методом рентгенодифракционного анализа, который показал, что параметры кристаллической решетки и степень тетрагональности не изменились. Метод комбинационного рассеяния света показал, что образцы не изменили своей исходной структуры и имеют структуры псевдокубической t'' -фазы. На рисунке 4.21 приведены спектры комбинационного рассеяния света до и после старения, где видно, что пики сохраняют свое исходное положение в спектре КРС.

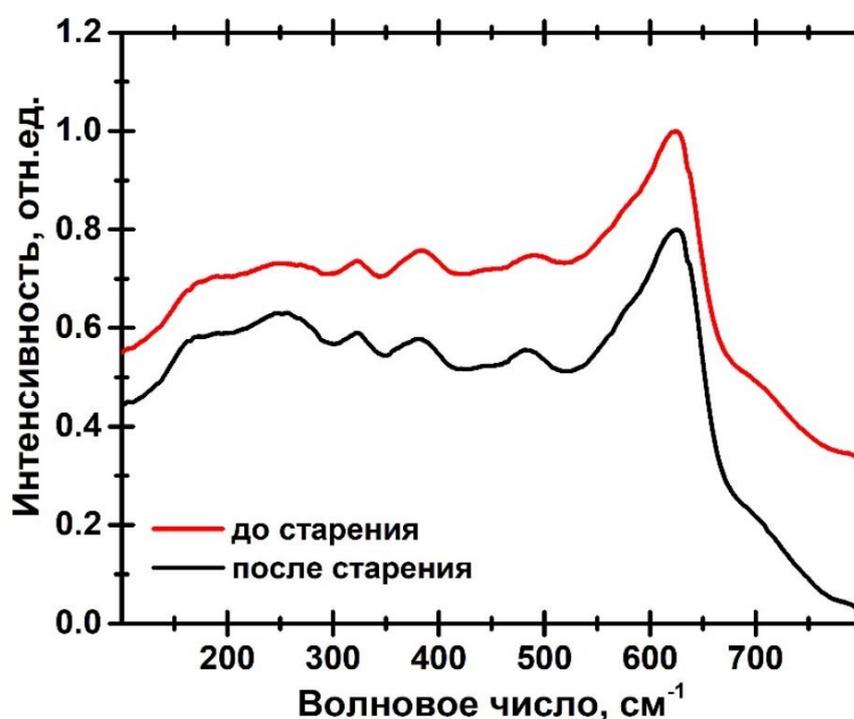


Рисунок 4.21 – Спектры комбинационного рассеяния света керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ до и после старения

Для состава $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ наблюдали деградацию проводимости, как для монокристаллических, так и для поликристаллических образцов, причем скорость их деградации была различна. На рисунке 4.22 приведена временная зависимость проводимости при температуре 1123 К монокристаллических и поликристаллических твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$.

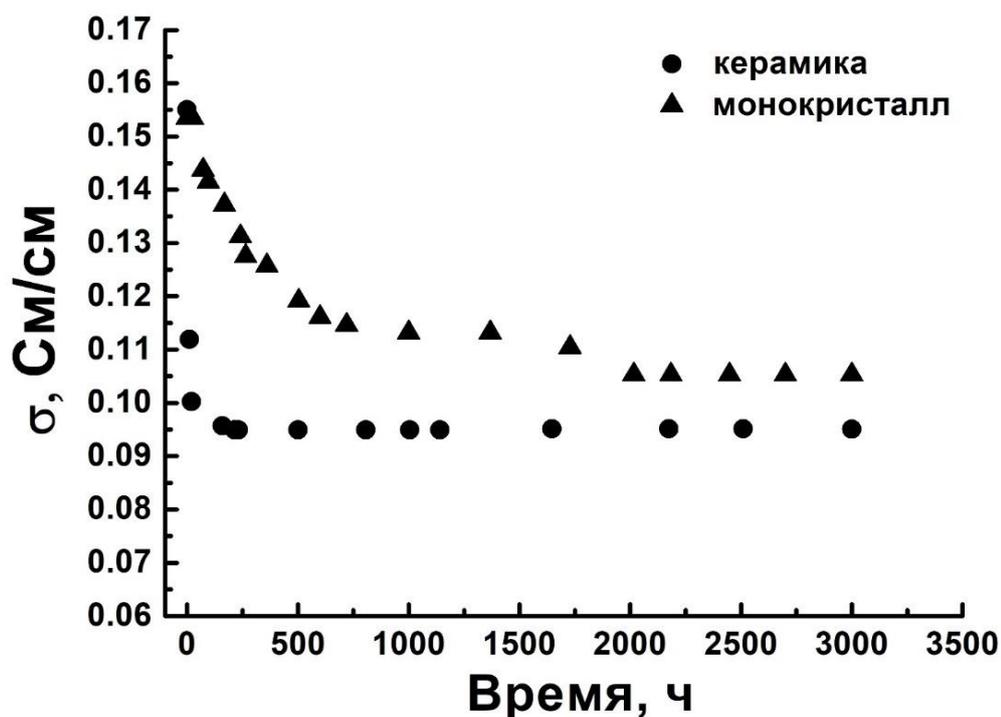


Рисунок 4.22 – Временная зависимость проводимости при температуре 1123 К твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$

В отличие от монокристаллических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ для керамических образцов наблюдается резкое уменьшение проводимости от 0,146 до 0,095 См/см в течение первых 200 ч. Возможно, что изменения, вызывающие деградацию проводимости, происходят в монокристалле гораздо медленнее, чем в керамическом материале. То есть кроме объемных изменений проводимости в керамике на деградацию проводимости существенно влияют изменения, связанные с процессами, протекающими на границах зерен.

Исследование фазового состава керамических образцов методом комбинационного рассеяния света до и после старения показало, что исходные керамические образцы имеют структуры псевдокубической t'' -фазы. После ресурсных испытаний в спектре комбинационного рассеяния света керамики, произошел небольшой сдвиг полосы 616 см^{-1} и уширение этой полосы в области $520\text{-}590\text{ см}^{-1}$. Появилась также полоса с области 312 см^{-1} , которая характерна для ромбоэдрической фазы и отсутствует в исходном спектре КРС керамики (рисунок 4.23).

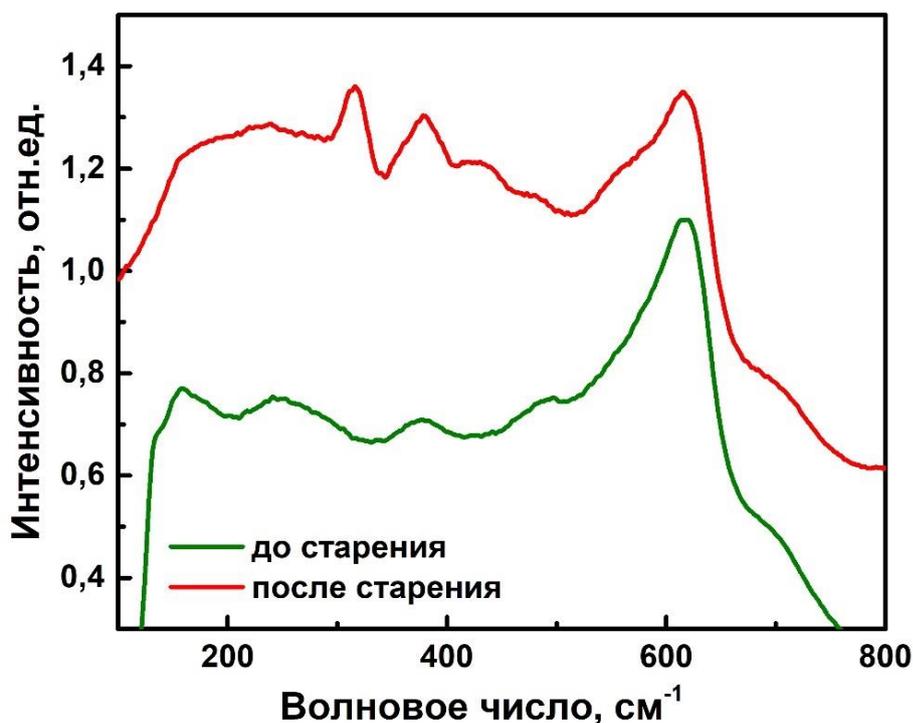


Рисунок 4.23 – Спектры комбинационного рассеяния света керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ до и после старения

Таким образом, можно предположить, что в керамических образцах происходят различные структурные изменения в объеме и по границам зерен. Возможно, на границах зерен имеет место повышенная концентрация стабилизирующих оксидов как после синтеза из-за неравномерности распределения компонентов твердого раствора, так и благодаря диффузии катионов стабилизирующих оксидов при повышенных температурах в процессе долговременной выдержки. Повышение суммарной концентрации стабилизирующих оксидов может привести к частичному переходу исходной псевдокубической в ромбоэдрическую фазу. Поэтому резкое уменьшение проводимости в течение первых 200 ч старения может быть связано с процессами, происходящими на границах зерен, из-за неравномерности распределения компонентов твердого раствора или, возможно, присутствия посторонних примесей.

4.4 Электрохимическое исследование модельных ТОТЭ на основе монокристаллических и керамических твердооксидных мембран и катода на основе $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$

В качестве катодного материала для модельных ТОТЭ было выбрано перовскитоподобное соединение $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (SCMO), которое обладает хорошими электрохимическими характеристиками в области средних температур работы электрохимических устройств [173]. Соединение $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ было синтезировано глицин – нитратным методом при температуре финального отжига 1300 °С.

По данным рентгенофазового и электронно-микроскопического исследования полученный порошок SCMO был однофазным с пространственной группой $I4/mcm$ и достаточно гомогенным (рисунок 4.24) с размером частиц ≤ 1 мкм.

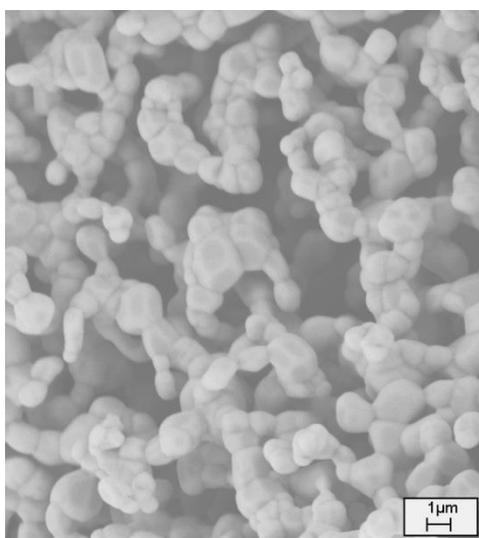


Рисунок 4.24 – Электронно-микроскопическое изображение порошка $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$, синтезированного при 1300 °С

Из порошка прессовали таблетки и отжигали в воздушной атмосфере при температуре 1420 °С в течение 20 ч, затем из газоплотных таблеток готовили образцы для электрохимических исследований. На рисунке 4.25 показано

изображение поперечного скола спеченной таблетки, снятой с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения. Видно, что образец хорошо спечен, присутствующие поры достаточно малы и являются закрытыми.

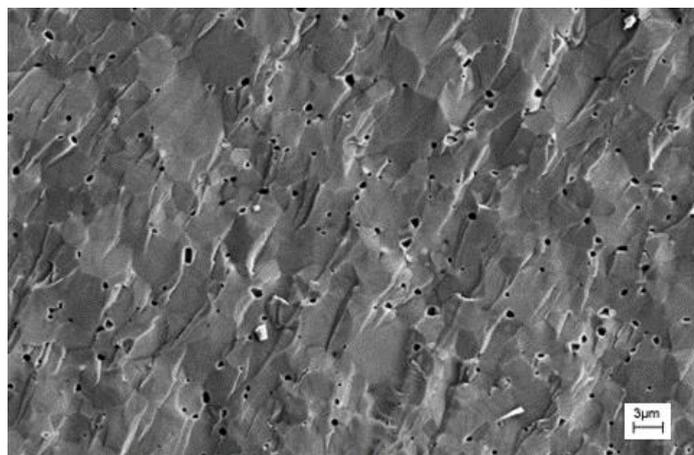


Рисунок 4.25 – Изображение поперечного скола таблетки $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$, полученной при температуре отжига $1420\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч

В таблице 4.5 приведены структурные и транспортные характеристики, полученные в настоящей работе, и КТР исследуемого материала из литературных данных [174].

Таблица 4.5 – Свойства $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$

Параметры решетки	$a = 3,838\text{ \AA}$, $c = 3,860\text{ \AA}$
Рентгеновская плотность	$6,1\text{ г/см}^3$
Удельная полная проводимость, ($500\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$)	$230-270\text{ См/см}$
КТР ($350\text{ }^\circ\text{C} - 950\text{ }^\circ\text{C}$)	$11,9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$

Результаты исследований коэффициента самодиффузии и константы поверхностного обмена представлены в таблице 4.6. По сравнению с наиболее используемым на сегодняшний день катодным материалом $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM),

коэффициент диффузии кислорода в SCMO выше примерно на три порядка. Значительные преимущества выбранного соединения SCMO очевидны также при сравнении коэффициентов поверхностного обмена (таблица 4.6, Рисунок 4.26) и удельной электропроводности SCMO (таблица 4.5) и LSM [175]. Также можно отметить, что величины КТР как SCMO, так и LSM достаточно близки к КТР основных твердых оксидных электролитов, которые варьируются в интервале $(10,5-12,0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [174, 175].

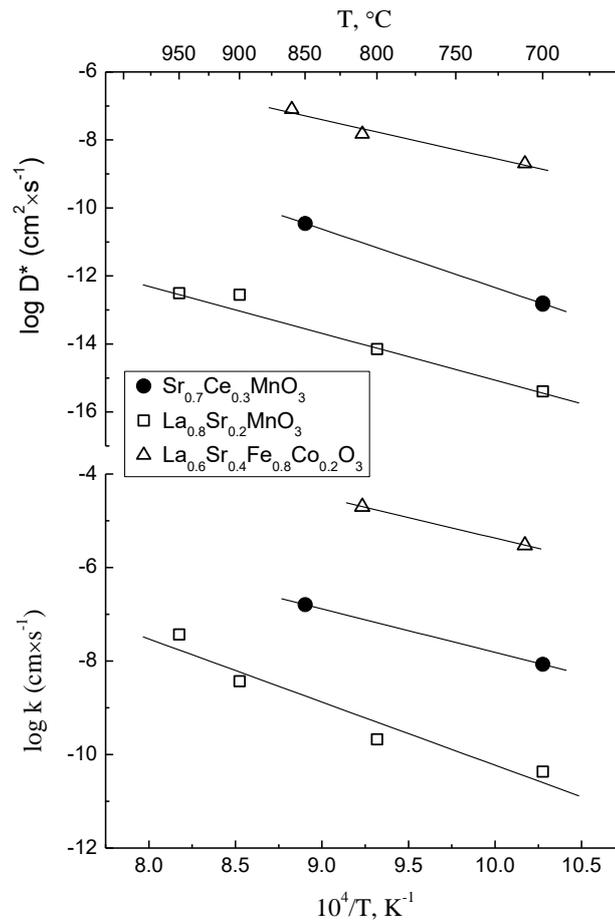


Рисунок 4.26 – Диффузия кислорода и константа поверхностного обмена $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ от температуры

Таблица 4.6 – Коэффициенты изотопной диффузии и межфазного обмена в катодных материалах на основе манганитов стронция и лантана при 700 °С и атмосферном давлении кислорода

Состав	D^* , $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	k , cm s^{-1}
$\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^{-9}$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$	4×10^{-16}	$2,1 \times 10^{-11}$

На рисунке 4.27 приведены изотермы удельной электропроводности SCMO, исследованные в температурном интервале 700 °С – 900 °С в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. Проводимость катодного материала SCMO, которая является преимущественно электронной, практически не зависит от $p(\text{O}_2)$. Эта особенность позволяет избежать значительных колебаний омического сопротивления электродов при изменениях катодной плотности тока, смещающих химический потенциал кислорода.

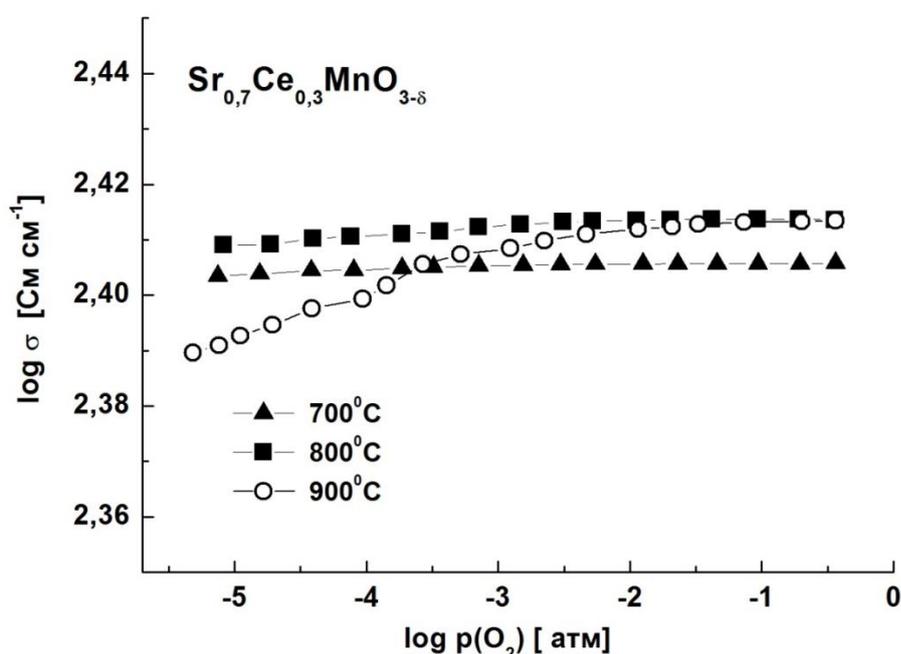


Рисунок 4.27 – Изотермы проводимости $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода

Для проверки химического взаимодействия между катодным материалом и материалом электролита были взяты соответствующие порошки и смешаны в массовом соотношении 1:1, которые затем были отожжены при температуре нанесения катодного слоя на электролитную мембрану. После отжига был проведен количественный рентгенофазовый анализ смеси. Проведенные рентгенографические исследования показали, что катодный материал CSMO может реагировать с твердым электролитом 10Sc1YSZ (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co.) при температуре вжигания пористых слоев катода. На рисунке 4.28

приведена дифрактограмма смеси 10Sc1YSZ – SCMO, на которой звездочкой отмечены рефлексы от дополнительной плохо проводящей фазы перовскита SrZrO_3 [176], которая образовалась в результате химического взаимодействия материалов. Образование этого соединения может частично или полностью блокировать перенос ионов через границу «катод/твердый электролит». Для того чтобы предотвратить появление новой нежелательной фазы был использован дополнительный слой из порошка $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC, промышленный порошок производства Fuel Cell Materials), нанесенный на электролитную мембрану и служащий буфером между материалами электролита и катода. Из литературных данных известно [50-53], что GDC часто используют в качестве защитного подслоя. Также было проверено, что выбранный подслоя из порошка GDC не образует дополнительных фаз с катодным материалом. На рисунке 4.26 (д, е), представлены дифрактограммы смеси GDC – SCMO, отожженной при различных температурах, а именно: при 1200 °С и 1260 °С в течение 5 ч. После рентгенофазового анализа отожженной смеси GDC – SCMO появления дополнительных рефлексов не обнаружено; все наблюдаемые рефлексы соответствуют только фазам исходных порошков.

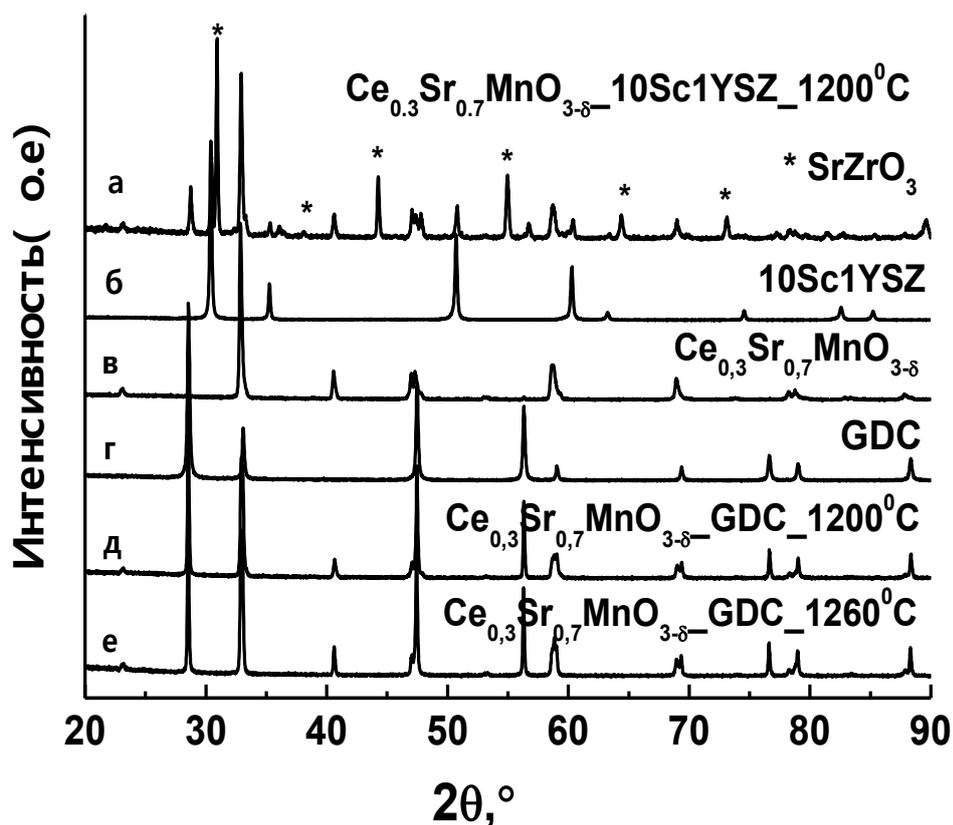
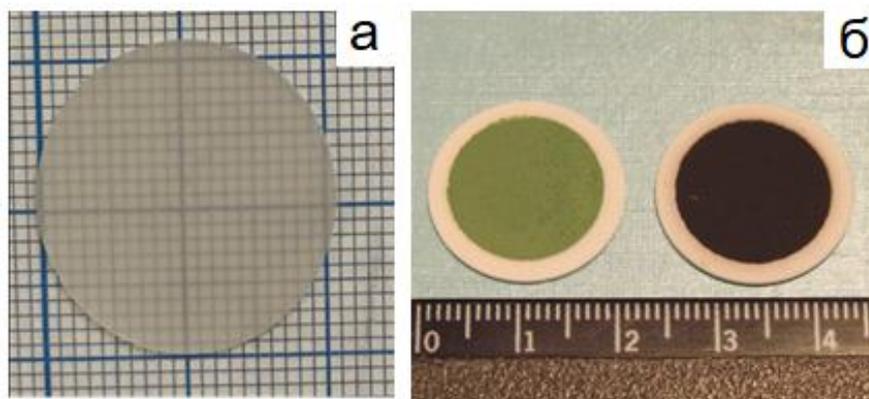


Рисунок 4.28 – Порошковые дифрактограммы CSMO, GDC, 10Sc1YSZ и смесей компонентов ТОТЭ после отжига: смесь 10Sc1YSZ и CSMO; смесь CSMO и GDC (1200 °C); смесь CSMO и GDC (1260 °C)

Измерение вольтамперных характеристик проведено на планарных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции. Лабораторные ТОТЭ состояли из монокристаллических и керамических электролитических дисков диаметром 20 мм и толщиной 500 мкм с нанесенными пористыми слоями анода и катода. На несущие электролиты все слои были нанесены методом трафаретной печати с последующей термической обработкой. Керамические электролитные мембраны 10Sc1YSZ получали методом одноосного прессования из промышленного порошка, которые затем отжигали на воздухе при температуре 1520 °C в течение 7 ч. Полученные газоплотные диски диаметром 20 мм шлифовали с двух сторон до толщины 0,5 мм. Монокристаллические электролитические мембраны диаметром 20 мм и толщиной 500 мкм были вырезаны из були выращенного монокристалла 10Sc1YSZ. Пасты, использованные для трафаретной печати, были приготовлены на основе органического связующего Heraeus V-006, которое смешивали с соответствующим

мелкодисперсным порошком для данного слоя. Электрод анода состоял из двух слоев: токосъемного – с высоким содержанием металлического никеля (весовое соотношение NiO (коммерческий порошок производства Sigma-Aldrich) и $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,01}$ (10Sc1CeSZ, промышленный порошок производства Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co.) в исходной шихте - 73/27), и функционального – с высоким содержанием твердоэлектролитного компонента для обеспечения расширенной зоны электрохимической реакции и низкого поляризационного сопротивления ($\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ} = 44/56$) [177]. Прежде всего, на поверхность электролитов наносили функциональный анодный слой с последующим спеканием при 1400 °С в течение 4 ч, затем токосъемный слой с аналогичной процедурой отжига. Для предотвращения химического взаимодействия между материалом катода и твердого электролита наносили слой GDC, который вжигали при температуре 1300 °С в течение 3 ч. Катодный слой отжигали при температуре 1200 °С в течение 4 ч. На рисунке 4.29 приведены фотографии образцов: (а) - несущего электролита, (б) - лабораторных ТОТЭ с нанесенными электродными слоями до исследования в измерительной ячейке.



(а) – несущего электролита,
(б) – лабораторного ТОТЭ с катодом (справа) и с анодом (слева)

Рисунок 4.29 – Фотография образцов

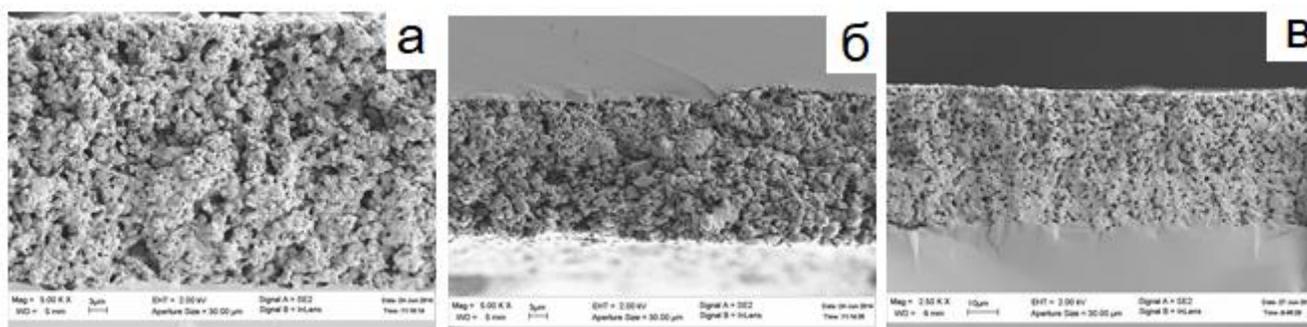
Для определения толщины каждого функционального слоя ТОТЭ с помощью сканирующей электронной микроскопии был исследован поперечный срез образца, выбранный из серии образцов, приготовленных для электрохимических

исследований. В таблице 4.7 приведены режимы спекания функциональных слоев, отожженных на воздухе в соответствии температурным режимом для каждого слоя.

Таблица 4.7 – Толщины и режимы спекания функциональных слоев модельного ТОТЭ

Слой	Толщина слоя после спекания, мкм	Температура и длительность спекания
NiO/10Sc1CeSZ	40	1400 °С, 4 ч
Sr _{0,7} Ce _{0,3} MnO _{3-δ}	20	1200 °С, 4 ч
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{2-δ}	5	1300 °С, 3 ч

На рисунке 4.30 приведены изображения типичного поперечного слома ячейки ТОТЭ с мембраной 10Sc1YSZ после работы в измерительной установке. Видно, что электродные слои имели развитую пористую структуру, характеризующуюся спеченными зернами, обеспечивающими механическую прочность нанесенных слоев.



(а) – со стороны анода (после электрохимических измерений), (б) – со стороны катода, (в) – со стороны анода (до электрохимических измерений)

Рисунок 4.30 –Изображения поперечных сломов модельных ТОТЭ с 10Sc1YSZ электролитом после электрохимических измерений

Измерение электрохимических свойств топливных элементов проводили в двухкамерной ячейке с разделенными объемами газа четырехконтактным методом, подробно описанном в разделе «Экспериментальные методы и образцы».

На рисунке 4.31 приведены измеренные вольтамперные характеристики и рассчитанные мощностные характеристики для двух образцов с поликристаллическим электролитом 10Sc1YSZ, приготовленных в одинаковых условиях.

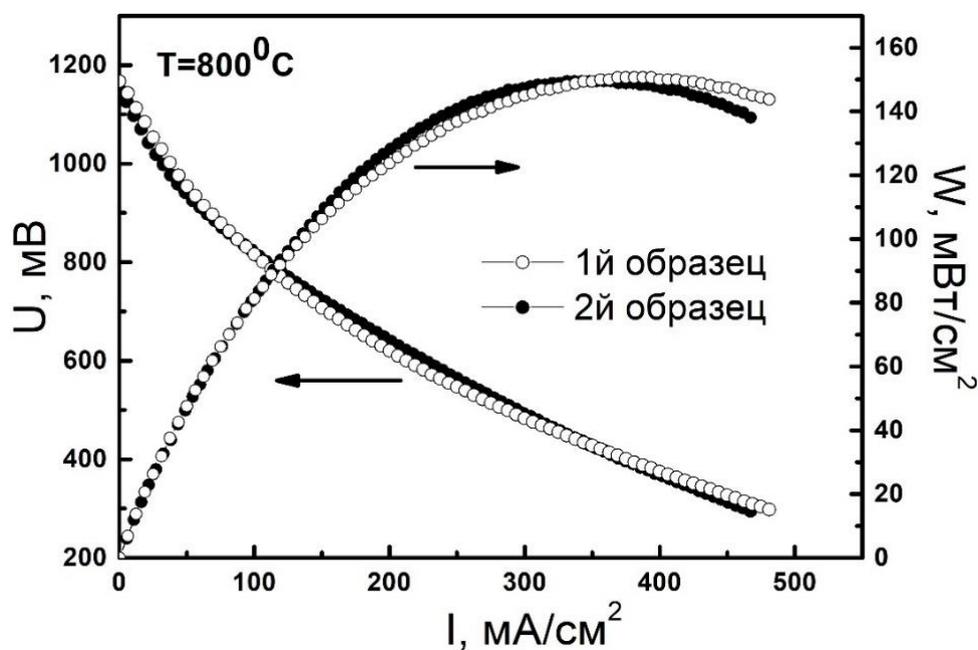


Рисунок 4.31 – Вольтамперные и мощностные характеристики модельных ТОТЭ с $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ катодом на основе керамических мембран 10Sc1YSZ при температуре 800°C

Как видно из рисунка, зависимости $U(I)$ и $W(I)$ практически совпадают, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости реальной структуры многослойных ячеек ТОТЭ. При $T=800^{\circ}\text{C}$ исследуемые ТОТЭ характеризуются напряжением разомкнутой цепи $\sim 1,15 - 1,19$ В и максимумом удельной мощности ~ 150 mW/cm^2 . Вольтамперные характеристики имеют нелинейный характер. Можно вычислить дифференциальное сопротивление ячейки при заданной силе тока, обозначим данное сопротивление $R_{\text{поляризац.}} = -(\partial U / \partial I)$. Этот параметр характеризует сопротивление ячейки по постоянному току, состоящее из сопротивления электролита и анодного и катодного интерфейсов. Также полное сопротивление ячейки $R_{\text{полное}}$ может быть определено из импедансных спектров.

На Рисунке 4.32 приведены импедансные спектры, измеренные при трех различных токовых нагрузках $I_{\text{нагр}}$.

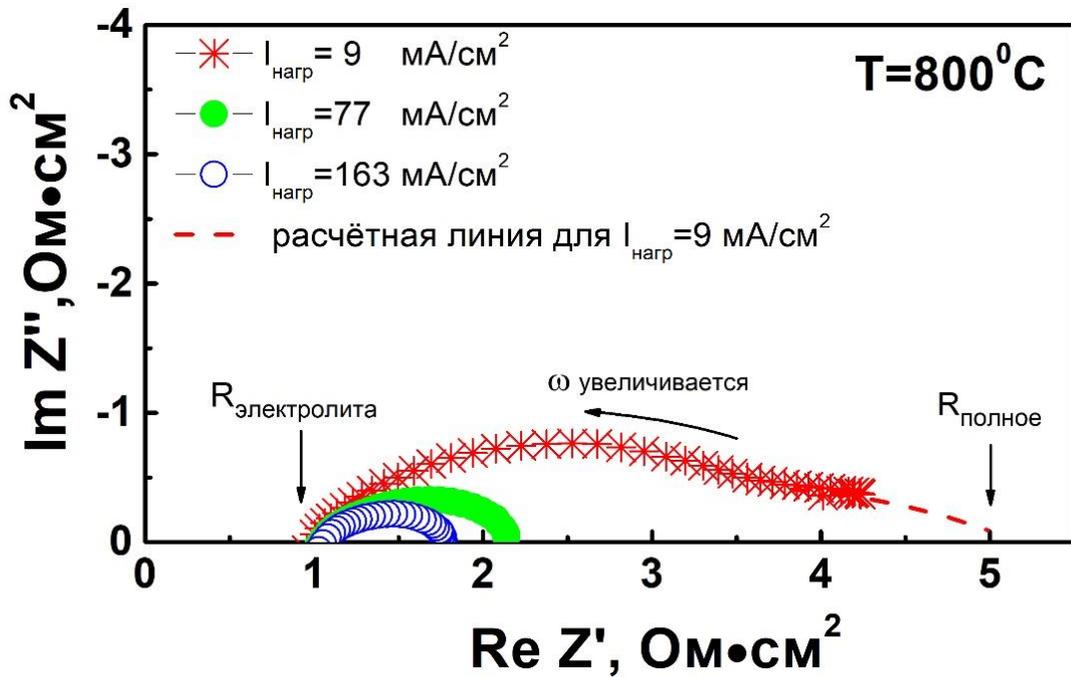


Рисунок 4.32 – Импедансные спектры ТОТЭ с поликристаллической мембраной 10Sc1YSZ при температуре 800 °С. На вставках показаны величины токовых нагрузок по постоянному току при измерении соответствующих импедансных спектров

Как видно из рисунка, импедансные спектры характеризуются двумя точками пересечения с реальной осью Z' . Левосторонняя отсечка при высоких частотах соответствует сопротивлению электролита $R_{\text{электролита}}$ и правая отсечка (или ее экстраполяция) в низкочастотной области есть полное сопротивление ячейки $R_{\text{полное}}$. Данное $R_{\text{полное}}$ включает в себя вклады от сопротивления электролита и от сопротивлений анода и катода. Очевидно, что если выбранный частотный диапазон импедансных измерений позволяет учесть все низкочастотные вклады, то $R_{\text{полное}}$ будет соответствовать дифференциальному сопротивлению ячейки, т.е. $R_{\text{полное}} = R_{\text{поляризованное}}$ при одинаковых значениях токовых нагрузок. На рисунке 4.33 приведено сравнение этих сопротивлений и как видно, действительно, имеется хорошее согласие между ними. С ростом токов нагрузки наблюдается резкое уменьшение этих величин, причем наиболее существенное падение

(приблизительно в три раза) $R_{\text{полное}}$ и $R_{\text{поляризионное}}$ происходит при увеличении тока до $\sim 100 \text{ mA/cm}^2$. С другой стороны, сопротивление электролита $R_{\text{электролита}}$ не зависит от тока нагрузки и наблюдаемые изменения $R_{\text{полное}}$ и $R_{\text{поляризионное}}$ связаны с уменьшением сопротивлений анодного и катодного интерфейсов. К сожалению, сложный характер импедансных спектров не позволяет разделить вклады от анодного и катодного интерфейсов, поэтому не ясно какой из этих параметров наиболее существенно меняется под токовой нагрузкой и какая величина удельной поверхности сопротивления для катода.

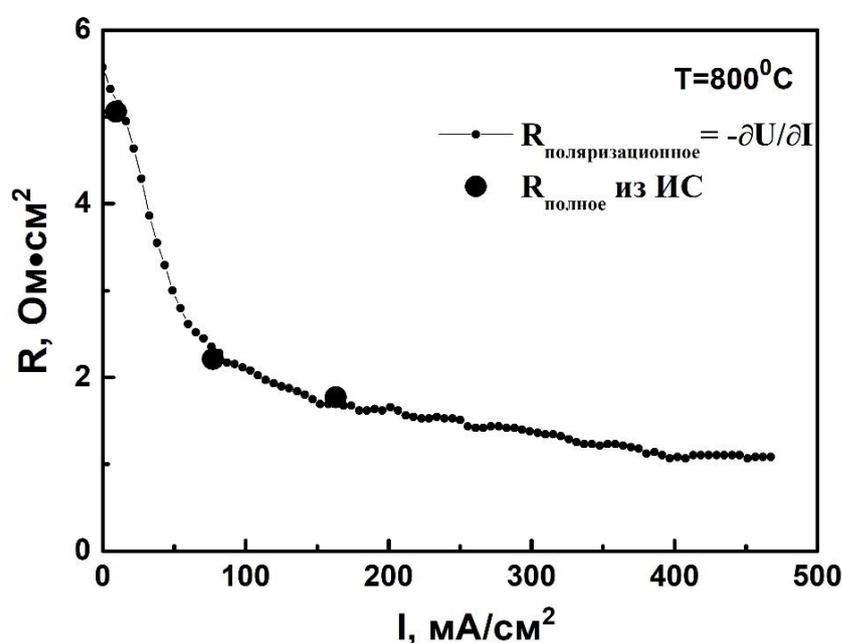


Рисунок 4.33 – $R_{\text{полное}}$ и $R_{\text{поляризионное}}$ зависимости от текущей нагрузки для второй ячейки

Сравнительный анализ электрохимических свойств модельных ячеек ТОТЭ с моно- и поликристаллическими твердоэлектролитными мембранами 10Sc1YSZ показал, что в случае применения монокристаллических мембран удается достичь несколько большую электрохимическую производительность. Как видно из рисунка 4.34, в случае использования монокристаллических мембран 10Sc1YSZ толщиной 500 мкм величина удельной мощности составляет $\sim 160 \text{ мВт}/\text{см}^2$ при температуре 800°C .

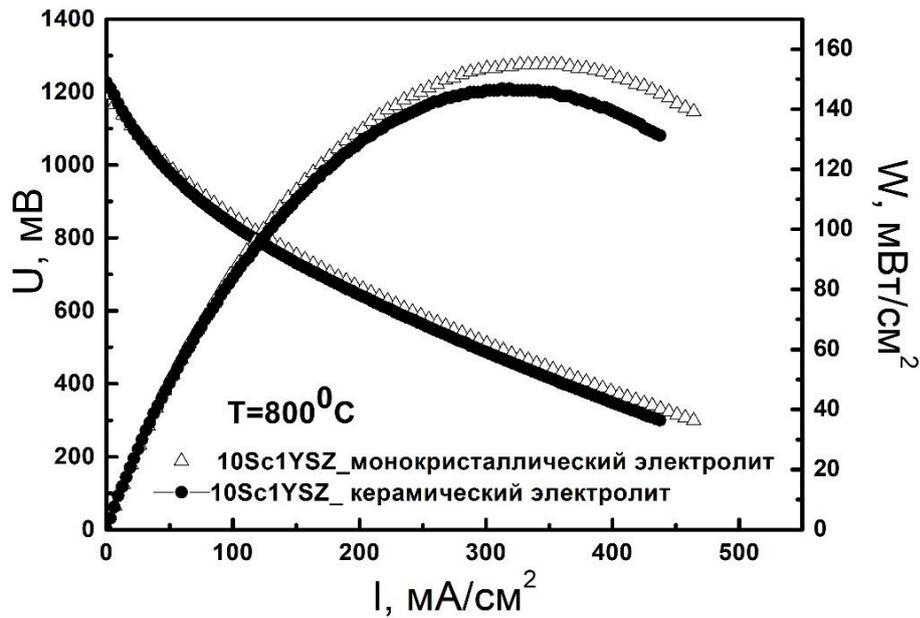
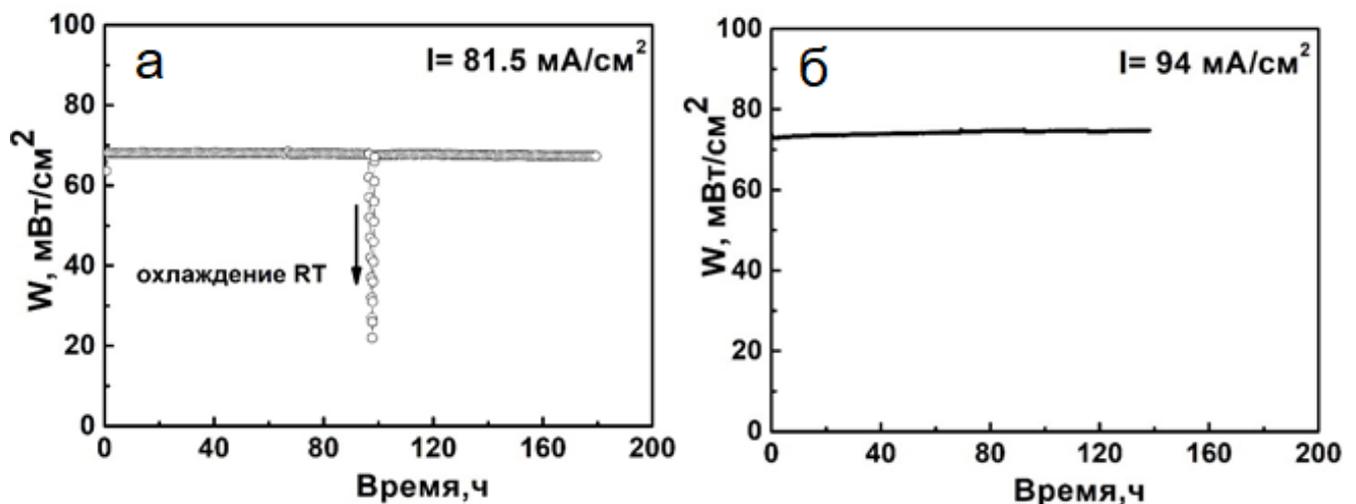


Рисунок 4.34 – Вольтамперные и мощностные характеристики модельных ТОТЭ с $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ катодом на основе керамических и монокристаллических мембран 10Sc1YSZ при температуре 800 °С

Для проверки стабильности мощностных характеристик ТОТЭ проводились кратковременные ресурсные испытания на ячейках с несущими моно- и поликристаллическими мембранами состава 10Sc1YSZ при температуре 800 °С. Исследования были проведены при токовой нагрузке 81,5 mA/cm^2 для ячейки на поликристаллическом электролите и для ячейки с монокристаллическим электролитом - 94 mA/cm^2 (Рисунок 4.35).



(а) – поликристаллический электролит, (б) – монокристаллический электролит
Рисунок 4.35 – Ресурсные испытания ТОТЭ с несущим 10Sc1YSZ электролитом

На ячейки с поликристаллическим электролитом в середине испытательного периода было произведено резкое охлаждение до комнатной температуры (нагреватель был выключен) без токовой нагрузки, потом медленный нагрев (300 град/ч) и восстановление всех исследуемых транспортных характеристик (рисунок 4.35 а).

Полное уменьшение величины снимаемой мощности за время ресурсных испытаний составило около одного процента. Можно предположить, что основной причиной ухудшения характеристик ТОТЭ является уменьшение площади контакта «электрод – электролит», что может быть обусловлено небольшим снижением удельной площади поверхности электрода в результате спекания в процессе испытаний.

4.5 Выводы по главе 4

1. Введение 1 мол. % Y_2O_3 или Yb_2O_3 в систему $ZrO_2 - Sc_2O_3$ стабилизирует кубическую фазу при концентрации Sc_2O_3 10 и 9 мол. %, соответственно, то есть в случае Yb_2O_3 стабилизация кубической фазы наблюдается при меньшем содержании Sc_2O_3 .

2. Исследование высокотемпературной проводимости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$ и $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ показало, что максимальной проводимостью при фиксированном значении x обладают образцы при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов $(x+y)$, равной 10 мол. %.

3. Показано, что проводимость кристаллов сопоставимых составов, солегированных Yb_2O_3 , выше проводимости кристаллов, солегированных Y_2O_3 во всем исследованном температурном интервале.

4. Показано, что удельная проводимость кристаллов $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,1}(Y_2O_3)_{0,01}$ и $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,09}(Yb_2O_3)_{0,01}$ сопоставима с проводимостью керамических образцов того же состава во всем исследованном температурном интервале.

5. В процессе долговременной выдержки в течение 3000 – 5000 ч при температуре 850 °С 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 отличие от твердых электролитов состава $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ в монокристаллических и керамических образцах $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ деградации проводимости практически не наблюдалась. Показано, что механизм деградации проводимости твердых электролитов $(\text{ZrO}_2)_{0,89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,01}$ связан с фазовой трансформацией исходной высокосимметричной псевдокубической (t'') фазы в тетрагональную (t') фазу. Во всех случаях проводимость монокристаллов превосходила проводимость керамических образцов во всем временном интервале.

6. Замещение Sc_2O_3 на Yb_2O_3 или Y_2O_3 в составах, содержащих суммарную концентрацию стабилизирующих оксидов ($\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$), равную 10 мол. %, эффективно подавляет образование ромбоэдрической фазы и приводит к стабилизации псевдокубической (кубической) структуры.

7. Показано, что для модельных ТОТЭ электролит-несущей конструкции с катодом на основе $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ толщиной 500 мкм максимальная величина снимаемой удельной мощности составляет ~ 160 мВт/см² при температуре 800 °С. Термоциклирование «нагрев-охлаждение» и ресурсные испытания показали, что исследованные образцы модельных ТОТЭ демонстрируют стабильность мощностных характеристик в течение 160 ч.

Заключение

1. Проведены исследования транспортных характеристик кристаллов бинарных и тройных твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Y, Gd, Yb, Sc$) и $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_y$ ($R = Y, Yb$). 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 $ZrO_2-R_2O_3$ увеличивается с уменьшением размера ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду $Gd \rightarrow Y \rightarrow Yb \rightarrow Sc$. Для кристаллов трехкомпонентных твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_y$ введение 1 мол. % Y_2O_3 или Yb_2O_3 в систему $ZrO_2-Sc_2O_3$ стабилизирует кубическую фазу при концентрации Sc_2O_3 10 и 9 мол. %, причем проводимость кристаллов, солегированных Yb_2O_3 , выше проводимости кристаллов, солегированных Y_2O_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: $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,1}(Y_2O_3)_{0,01}$ и $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,09}(Yb_2O_3)_{0,01}$ для двух- и трехкомпонентных систем, соответственно.

3. Изучение долговременной высокотемпературной стабильности (3000 – 5000 ч, 850 °С) монокристаллических и керамических образцов $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,1}(Y_2O_3)_{0,01}$ и $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,09}(Yb_2O_3)_{0,01}$ показало, что состав $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,09}(Yb_2O_3)_{0,01}$ 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.

Список публикаций

- [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 $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$ / 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 $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ 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 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. Ormerod, R. M. Solid oxide fuel cells / R. M. Ormerod // *Chemical Society Reviews*. – 2003. – Vol. 32, N. 1. – P. 17-28.
 11. Adams, A. A. Cost analysis comparison of bloom energy fuel cells with solar energy technology and traditional electric companies / A. Adams, V. Subbaiah, A. Chowdhary // A project report presented to the Faculty of the Department of General Engineering. – [S. l.]: San Jose State University, 2011.
 12. Ren, X. Recent progress in flexible perovskite solar cell development / X. Ren, H. S. Jung, H. S. Jung // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 55, N 4. – P. 325-336.
 13. Mathew, S. Wind energy: fundamentals, resource analysis and economics / S. Mathew. – [S. l.]: Springer, 2006.
 14. Renewable acetic acid in combination with solid oxide fuel cells for sustainable clean electric power generation / C. Su, W. Wang, R. Ran [et al.] // *Journal of materials chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, N 18. – P. 5620-5627.
 15. Inherently catalyzed boudouard reaction of bamboo biochar for solid oxide fuel cells with improved performance / W. An, X. Sun, Y. Jiao [et al.] // *Energy & fuels*. – 2018. – Vol. 32, N. 4. – P. 4559-4568.
 16. Williams, M.C. Status and promise of fuel cell technology / M. C. Williams // *Fuel Cells*. – 2001. – Vol. 1, N 2. – P. 87-91.
 17. Minh, N.Q. Solid oxide fuel cell technology – features and applications / N. Q. Minh // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 174, N 1-4. – P. 271-277.
 18. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. Состояние развития и проблемы / Н. В. Коровин // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2003. – № 1. – С. 147-147.

19. Compson, C.E. Design, fabrication and characterization of novel planar solid oxide fuel cells: дис. – 2007, – P. 259.
20. Lashtabeg, A. Solid oxide fuel cells—a challenge for materials chemists? / A. Lashtabeg, S. J. Skinner // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – Vol. 16, N 31. – P. 3161-3170.
21. Hussain, S. Review of solid oxide fuel cell materials: Cathode, anode, and electrolyte / S. Hussain, L. Yangping // *Energy Transitions*. – 2020. – Vol. 4, N 2. – P. 113-126.
22. Shaikh, S.P.S. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells / S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, M. R. Somalu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 51. – P. 1-8.
23. Sun, C. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review / C. Sun, R. Hui, J. Roller // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 14. – P. 1125-1144.
24. Singhal, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology / S. C. Singhal // *Solid state Ionics*. – 2000. – Vol. 135, N 1-4. – P. 305-313.
25. Performance comparison of planar, tubular and Delta8 solid oxide fuel cells using a generalized finite volume model / F. P. Nagel, T. J. Schildhauer, S. M. Biollaz, A. Wokaun // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 184, N 1. – P. 143-164.
26. Patcharavorachot, Y. Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: Role of support structures / Y. Patcharavorachot, A. Arpornwichanop, A. Chuachuensuk // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 177, N 2. – P. 254-261.
27. Electrochemical analysis of an anode-supported SOFC / S. Yang, T. Chen, Y. Wang [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – Vol. 8, N 2. – P. 2330-2344.
28. Zhao, F. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters / F. Zhao, A.V. Virkar // *Journal of power sources*. – 2005. – Vol. 141, N 1. – P. 79-95.
29. Kendall, K. High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century: fundamentals, design and applications / K. Kendall, M. Kendall. – [S. l.]: Elsevier, 2015.
30. Morales, M. Materials issues for solid oxide fuel cells design / M. Morales, M. Segarra. – [S. l.]: Handbook of Clean Energy Systems, 2015.

31. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta [et al.] // Progress in Materials Science. – 2015. – Vol. 72. – P. 141-337.
32. Faro, M. L. Ceramic membranes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFCs): state of the art and perspectives / M. L. Faro, A. S. Arico // Membranes for Clean and Renewable Power Applications. – 2014. – Vol. 10. – P. 237-265.
33. Layered YSZ/SCSZ/YSZ electrolytes for intermediate temperature SOFC Part I: design and manufacturing / Y. Chen, N. Orlovskaya, M. Klimov [et al.] // Fuel Cells. – 2012. – Vol. 12, N 5. – P. 722-731.
34. Guo, X. Can we achieve significantly higher ionic conductivity in nanostructured zirconia? / X. Guo // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 65, N 2. – P. 96-101.
35. Yamamoto, O. Low temperature electrolytes and catalysts / O. Yamamoto // Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application. – 2003. – Vol. 4. – P. 1002.
36. An overview of Scandia stabilized zirconia electrolyte development for SOFC application / K. Ukai, M. Yokoyama, J. Shimano [et al.] // Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications. – 2010. – Vol. 4. – P. 185-190.
37. Basu, S. Nb-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: a new material with high ionic conductivity / S. Basu, P. S. Devi, H. S. Maiti // Journal of the Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152, N 11. – P. A2143.
38. Kendall, K. Progress in solid oxide fuel cell materials / K. Kendall // International materials reviews. – 2005. – Vol. 50, N 5. – P. 257-264.
39. Kharton, V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 174, N 1-4. – P. 135-149.
40. Singhal S.C. High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications / S. C. Singhal, K. Kendall // Elsevier. – 2003.
41. Yamamoto, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects / O. Yamamoto // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45, N 15-16. – P. 2423-2435.

42. Minh, N.Q. Science and technology of ceramic fuel cells / N. Q. Minh, T. Takahashi // Elsevier. –1995.
43. Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J. W. Fergus // Journal of power sources. – 2006. – Vol. 162, N 1. – P. 30-40.
44. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review / A. M. Abdalla, S. Hossain, A. T. Azad [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol. 82. – P. 353-368.
45. Recent progress in LaGaO₃ based solid electrolyte for intermediate temperature SOFCs / T. Ishihara, J. Tabuchi, S. Ishikawa [et al.] // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – №. 19-25. – P. 1949-1953.
46. Minh, N.Q. Centenary of Nernst's Discovery of Zirconia Electrolytes-Review of Zirconia-Based Electrochemical Technologies / N. Q. Minh // ECS Proceedings Volumes. – 1999. – Vol. 1999, N 1. – P. 127.
47. Huang, K. Superior perovskite oxide-ion conductor; strontium-and magnesium-doped LaGaO₃: I, phase relationships and electrical properties / K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough // Journal of the American ceramic society. – 1998. – Vol. 81, N 10. – P. 2565-2575.
48. Huang, K. Increasing power density of LSGM-based solid oxide fuel cells using new anode materials / K. Huang, J. H. Wan, J. B. Goodenough // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, N 7. – P. A788.
49. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells / K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai // Solid State Ionics. – 1992. – Vol. 52, N 1-3. – P. 165-172.
50. Investigation of anode-supported SOFC with cobalt-containing cathode and GDC interlayer / H. G. Jung, Y. K. Sun, H. Y. Jung [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179, N 27-32. – P. 1535-1539.
51. Novel reduction-resistant Ba(Ce,Zr)_{1-x}Gd_xO_{3-δ} electron-blocking layer for Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} electrolyte in IT-SOFCs / J. Cao, Z. Gong, J. Hou [et al.] // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, N 5. – P. 6824-6830.

52. Kim, S. J. Effect of $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.43}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ contact layer on stability of interface between GDC interlayer and YSZ electrolyte in solid oxide electrolysis cell / S. J. Kim, K. J. Kim, G. M. Choi // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 284. – P. 617-622.
53. $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells / H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 117, N 3-4. – P. 277-281.
54. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln= lanthanides) system / Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 121, N 1-4. – P. 133-139.
55. Badwal, S.P.S. Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation / S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 136. – P. 91-99.
56. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. – 1976. – Vol. 32, N 5. – P. 751-767.
57. Hansen, K.V. Absence of dopant segregation to the surface of scandia and yttria co-stabilized zirconia / K.V. Hansen, M. Mogensen // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2012. – Vol. 15, N 5. – P. B70.
58. Badwal, S.P.S. An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9 mol% $(\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3) - \text{ZrO}_2 (\text{Al}_2\text{O}_3)$ / S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan // *Solid State Ionics*. – 1998. – Vol. 109, N 3-4. – P. 167-186.
59. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system: Part II: Scandia-stabilised zirconia / C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176, N 3-4. – P. 261-268.
60. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia / K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 132, N 3-4. – P. 235-239.

61. Determination of tetragonal-cubic phase boundary of $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$ (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering / M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1996. – Vol. 57, N 1. – P. 17-24.
62. Ruh, R The system zirconia-scandia / R. Ruh, H. J. Garrett, R. F. Domagala // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1977. – Vol. 60, N 9-10. – P. 399-403.
63. Intermediate temperature solid oxide fuel cells / D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, S. J. Skinner // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – Vol. 37, N 8. – P. 1568-1578.
64. Gao, Z. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9, N 5. – P. 1602-1644.
65. Steele, B. C. H. Materials for fuel-cell technologies / B. C. H. Steele, A. Heinzl // *Nature*. – 2001. – Vol. 414, N 6861. – P. 345-352.
66. Wachsman, E. D. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells / E. D. Wachsman, K. T. Lee // *Science*. – 2011. – Vol. 334, N 6058. – P. 935-939.
67. Kilner, J.A. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells / J. A. Kilner, M. Burriel // *Annual Review of Materials Research*. – 2014. – Vol. 44. – P. 365-393.
68. Fracture mechanism of scandia-doped zirconia / W. Araki, D. Hanashiro, Y. Arai, J. Malzbender // *Acta materialia*. – 2013. – Vol. 61, N 8. – P. 3082-3089.
69. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 81, N 11. – P. 2885-2893.
70. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia / P. Simoncic, A. Navrotsky // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90, N 7. – P. 2143-2150.
71. Structure, local environment, and ionic conduction in scandia stabilized zirconia / H. Huang, C. H. Hsieh, N. Kim [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179, N 27-32. – P. 1442-1445.

72. Scandia-stabilized zirconia doped with yttria: synthesis, properties, and ageing behavior / A. Spirin, V. Ivanov, A. Nikonov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol. 225. – P. 448-452.
73. Twin structure of the $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ crystal / T. Tataryn, D. Savytskii, C. Paulmann [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2009. – Vol. 78, N 10. – P. S101-S104.
74. Electrical conductivity of 10 mol% Sc_2O_3 – 1 mol% M_2O_3 – ZrO_2 ceramics / S. Omar, W. Bin Najib, W. Chen, N. Bonanos // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, N 6. – P. 1965-1972.
75. Omar, S. Conductivity ageing studies on 1M10ScSZ ($\text{M}^{4+} = \text{Ce}, \text{Hf}$) / S. Omar, W. B. Najib, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 189, N 1. – P. 100-106.
76. Co-doping of scandia–zirconia electrolytes for SOFCs / J. T. S. Irvine, J. W. Dobson, T. Politova [et al.] // *Faraday discussions*. – 2007. – Vol. 134. – P. 41-49.
77. Politova, T. I. Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells – influence of yttria content in system $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{11-x}(\text{ZrO}_2)_{89}$ / T. I. Politova, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 168, N 1-2. – P. 153-165.
78. 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 ($x = 0.08\text{--}0.11$; $y = 0.01\text{--}0.02$) grown by directional crystallization of the melt / M. A. Borik, S. I. Bredikhin, V. T. Bublik [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – Vol. 457. – P. 122-127.
79. Scandia–stabilized zirconia: effect of dopants on surface/grain boundary segregation and transport properties / A. Smirnova, V. Sadykov, V. Muzykantov [et al.] // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 2006. – Vol. 972. – P. 0972-AA10-05.
80. Stability of Sc_2O_3 and CeO_2 co-doped ZrO_2 electrolyte during the operation of solid oxide fuel cells: Part II the influences of Mn, Al and Si / M. Shimazu, K. Yamaji, T. Isobe [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 204. – P. 120-128.
81. Ceria-doped scandia-stabilized zirconia $10\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{CeO}_2 \cdot 89\text{ZrO}_2$ as electrolyte for SOFCs: Sintering and ionic conductivity of thin, flat sheets / A. Escardino, A. Belda, M. J. Orts, A. Gozalbo // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2017. – Vol. 14, N 4. – P. 532-542.

82. Investigation of $(\text{CeO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.11-x}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ ($x = 0.01-0.10$) electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cell / M. Liu, C. He, J. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 502, N 2. – P. 319-323.
83. Effect of Bi_2O_3 additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties / M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 158, N 3-4. – P. 215-223.
84. Sarat, S. Bismuth oxide doped scandia-stabilized zirconia electrolyte for the intermediate temperature solid oxide fuel cells / S. Sarat, N. Sammes, A. Smirnova // *Journal of power sources*. – 2006. – Vol. 160, N 2. – P. 892-896.
85. Long-Term Conductivity Stability of Metastable Tetragonal Phases in $1\text{Yb}_2\text{O}_3-x\text{Sc}_2\text{O}_3-(99-x)\text{ZrO}_2$ ($x = 7, 8$ mol%) / V. Shukla, S. Singh, A. Subramaniam, S. Omar // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, N 43. – P. 23490-23500.
86. Phase stability and ionic conductivity of cubic $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(11-x)\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ($0 \leq x \leq 4$) / A. Kumar, R. P. Singh, S. Singh [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 703. – P. 643-651.
87. Effects of Partial Substitution of CeO_2 with M_2O_3 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Sm}$) on Electrical Degradation of Sc_2O_3 and CeO_2 Co-doped ZrO_2 / H. C. Shin, J. H. Yu, K. T. Lim [et al.] // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 53, N 5. – P. 500-505.
88. Kumar, C. N. S. Enhancing the phase stability and ionic conductivity of scandia stabilized zirconia by rare earth co-doping / C. N. S. Kumar, R. Bauri // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2014. – Vol. 75, N 5. – P. 642-650.
89. Current status of SOFC development using scandia doped Zirconia / K. Ukai, Y. Mizutani, Y. Kume, O. Yamamoto // *ECS Proceedings Volumes*. – 2001. – Vol. 2001, N 1. – P. 375.
90. Ionic conductivity ageing investigation of $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$ in different partial pressures of oxygen / S. Omar, A. Belda, A. Escardino, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 184, N 1. – P. 2-5.
91. Crystal phase, electrical properties, and solid oxide fuel cell electrolyte application of scandia-stabilized zirconia doped with rare earth elements / S. Nakayama, R. Tokunaga, M. Takata [et al.] // *Open Ceramics*. – 2021. – Vol. 6. – P. 100136.

92. Temporal stability of oxygen-ion conductivity in $1\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}89\text{ZrO}_2$ / S. Singh, A. Jaiswal, K. Balani [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38, N 4. – P. 1688-1694.
93. Structural Characteristics and Electrical Conductivity of Spark Plasma Sintered Ytterbia Co-doped Scandia Stabilized Zirconia / V. Shukla, A. Kumar, I. Labbaveetil Basheer [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 100, N 1. – P. 204-214.
94. Phase stability and conductivity in the pseudo ternary system of $x\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-(}12\text{-x)}\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}88\text{ZrO}_2$ ($0 \leq x \leq 5$) / V. Shukla, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar // Solid State Ionics. – 2019. – Vol. 332. – P. 93-101.
95. Anode performance of Mn-doped ceria–ScSZ for solid oxide fuel cell / G. Cai, R. Liu, C. Zhao [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol. 15. – P. 147-152.
96. Stability of Sc_2O_3 and CeO_2 co-doped ZrO_2 electrolyte during the operation of solid oxide fuel cells: Part III. Detailed mechanism of the decomposition / M. Shimazu, K. Yamaji, H. Kishimoto [et al.] // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 224. – P. 6-14.
97. Stability of Sc_2O_3 and CeO_2 co-doped ZrO_2 electrolyte during the operation of solid oxide fuel cells / M. Shimazu, T. Isobe, S. Ando [et al.] // Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 182, N 1. – P. 120-126.
98. Fabrication, electrical conductivity and mechanical properties of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia ceramics / M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato [et al.] // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 111, N 1-2. – P. 161-169.
99. Fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte / M. Feng, J. B. Goodenough, K. Huang, C. Milliken // Journal of power sources. – 1996. – Vol. 63, N 1. – P. 47-51.
100. Huang, P. Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium / P. Huang, A. Petric // Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – Vol. 143, N 5. – P. 1644.

101. Phase stability and conductivity in the pseudo ternary system of $x\text{Yb}_2\text{O}_3-(12-x)\text{Sc}_2\text{O}_3-88\text{ZrO}_2$ ($0 \leq x \leq 5$) / V. Shukla, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar // *Solid State Ionics*. – 2019. – Vol. 332. – P. 93-101.
102. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia / K. Nomura, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 132, N 3-4. – C. 235-239.
103. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia / O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1995. – Vol. 79. – P. 137-142.
104. Preparation and electrical characterization of ultra-fine powder scandia-stabilized zirconia / Z. Jing, H. Zhang, X. Hong [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2016. – Vol. 34, N 2. – P. 181-186.
105. Lamas, D. G. Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics / D. G. Lamas, G. E. Lascalea, N. E. W. De Reza // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 18, N 9. – P. 1217-1221.
106. Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate–citrate combustion route / R. E. Juarez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea, N. W. De Reza // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 20, N 2. – P. 133-138.
107. Phase structure and thermal evolution in coating films and powders obtained by sol-gel process: Part II. $\text{ZrO}_2-2.5 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ / R. Caruso, E. Benavidez, O. De Sanctis [et al.] // *Journal of materials research*. – 1997. – Vol. 12, N 10. – P. 2594-2601.
108. Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia / H. A. Abbas, C. Argiris, M. Kilo [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 184, N 1. – P. 6-9.
109. Synthesis and characterization of 10Sc1CeSZ powders prepared by a solid–liquid method for electrolyte-supported solid oxide fuel cells / M. Liu, C. R. He, W. G. Wang, J. X. Wang // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, N 4. – P. 5441-5446.
110. Variable frequency microwave synthesis of silver nanoparticles / H. Jiang, K. S. Moon, Z. Zhang [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2006. – Vol. 8, – P. 117-124.

111. Microwave-assisted biosynthesis of zinc nanoparticles and their cytotoxic and antioxidant activity / Z. Salari, A. Ameri, H. Forootanfar [et al.] // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. – 2017. – Vol. 39. – P. 116-123.
112. Aivazoglou. E. Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment / E. Aivazoglou, E. Metaxa, E. Hristoforou // *AIP Advances*. – 2018. – Vol. 8, N 4. – P. 1-14.
113. Zhu, X. H. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products / X. H. Zhu, Q. M. Hang // *Micron*. – 2013. – Vol. 44. – P. 21-44.
114. Temperature dependent electrical properties of YSZ synthesized through microwave combustion / E. Satheeshkumar, P. Prabunathan, P. Anbarasi [et al.] // *Applied Physics A*. – 2020. – Vol. 126. – P. 1-11.
115. Von Bolton, W. Das Tantal, seine Darstellung und seine Eigenschaften / W. Von Bolton // *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. – 1905. – Vol. 11, N 3. – P. 45-51.
116. Sterling, H.F. High temperature melting without contamination in cold crucibles / H. F. Sterling, R. W. Warren // *Metallurgia*. – 1963. – Vol. 67. – P. 301-307.
117. Collongues, R. Sur le chauffage et la fusion sans creuset par induction haute frequence de la zircone stabilisee / R. Collongues, M. P. Jorba // *CR Acad. Sci*. – 1963. – Vol. 257. – P. 1091-1093.
118. Gayet, B. Fusion du bioxyde d'uranium par induction de la haute frequence / B. Gayet, J. Holder, G. Kurka // *Rev. Haut. Temp. Refract*. – 1964. – Vol. 1. – P. 153–157.
119. Perez Jorba, M. Sur le chauffage et la fusion sans creuset par induction haute frequence de quelques oxydes refractaires / M. Perez Jorba, R. Collongues // *Rev. Haut. Temp. Refract*. – 1964. – Vol. 1. – P. 21-25.
120. Deportes, C. Sur une amelioration du procede de fusion en auto-creuset des oxydes refractaires / C. Deportes, B. Lorang, G. Vitter // *Rev. Haut. Temp. Refract*. – 1965. – Vol. 2. – P. 159-161.

121. Roulin, Y. Nouveau dispositif de fusion en autocreuset. Fusion d'oxydes refractaires dans une enceinte multitubulaire / Y. Roulin, G. Vitter, C. Deportes // *Rev. Int. Haut. Temp. Refract.* – 1969. – Vol. 6. – P. 153-158.
122. Nouveaux Developpements dans la fusion electrique des verres refractaires / J. Moulin, J. Reboux, R. Bonniaud, C. Sombret. – [S. l.]: Springer, 1972.
123. Scott, B. Techniques for Producing Low-Loss Glasses for Optical Fiber Communication Systems / B. Scott, H. Rawson // *Glass Technology.* – 1973. – Vol. 14, N 5. – P. 115-124.
124. Scott, B. Preparation of low loss glasses for optical fibre communication systems / B. Scott, H. Rawson // *Opto-electronics.* – 1973. – Vol. 5. – P. 285-288.
125. Osiko, V.V. Synthesis of refractory materials by skull melting technique / V. V. Osiko, M. A. Borik, E. E. Lomonova // *Springer handbook of crystal growth.* – 2010. – P. 433-477.
126. Lomonova, E. E. Growth of zirconia crystals by skull-melting technique / E. E. Lomonova, V. V. Osiko // *Crystal Growth Technology.* – 2003. – P. 461-485.
127. Кузьминов, Ю.С. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – М.: Наука. – 2004.
128. Bauerle, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method / J. E. Bauerle // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1969. – Vol. 30, N 12. – P. 2657-2670.
129. Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia / H. A. Abbas, C. Argirusis, M. Kilo [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2011. – Vol. 184, N 1. – P. 6-9.
130. Huang, K. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium-and Magnesium-Doped LaGaO₃: II, ac Impedance Spectroscopy / K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough // *Journal of the American ceramic society.* – 1998. – Vol. 81, N 10. – P. 2576-2580.
131. Influence of flash sintering on the ionic conductivity of 8 mol% yttria stabilized zirconia / X. Vendrell, D. Yadav, R. Ra [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2019. – Vol. 39, N 4. – P. 1352-1358.

132. Буянова, Е.С. Импедансная спектроскопия электролитических материалов / Е. С. Буянова, Ю. В. Емельянова // Е.: УГУ. – 2008.
133. Nahir, T.M. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / T. M. Nahir // Ed. by E. Barsoukov. – [S. l.]: John Wiley & Sons, 2005.
134. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes / S. R. Hui, J. Roller, S. Yick [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 172, N 2. – P. 493-502.
135. Vendrell, X. Electrical properties of yttria-stabilized zirconia, YSZ single crystal: local AC and long range DC conduction / X. Vendrell, A. R. West // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 16, N 11. – P. F966.
136. Ionic conductivity of zirconia based ceramics from single crystals to nanostructured polycrystals / A. Cheikh, A. Madani, A. Touati [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21, N 10-11. – P. 1837-1841.
137. Influence of flash sintering on the ionic conductivity of 8 mol% yttria stabilized zirconia / X. Vendrell, D. Yadav, R. Raj, A. R. West // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39, N 4. – P. 1352-1358.
138. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia / C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnfller // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – P. 261–268.
139. Osiko, V.V. Synthesis of refractory materials by skull melting / V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova. – [S. l.]: Springer New York, 2010.
140. Lomonova, E. E. Growth of Zirconia Crystal by Skull-Melting Technique / E.E. Lomonova, V.V. Osiko. – [S. l.]: Crystal Growth Technology, 2004.
141. Patil, K.C. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications / K.C. Patil. – [S. l.]: World Scientific, 2008.
142. Yang, S. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathode material from glycine-nitrate process: Formation, characterization, and application in LaGaO_3 -based solid oxide fuel cells / S. Yang, T. He, Q. He // Journal of alloys and compounds. – 2008. – Vol. 450, N1-2. – P. 400-404.

143. Carter, D. B. Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science / D. B. Carter, W. C. Barry. – [S. l.]: Springer publication, 2009.
144. Fultz, B. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials / B. Fultz, J. M. Howe. – [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
145. Kilner, J. A. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides / J. A. Kilner, R. J. Brook // Solid State Ionics. – 1982. – Vol. 6, N 3. – P. 237-252.
146. Analysis of non-linear Arrhenius behavior of ionic conduction in cubic zirconia stabilized with yttria and calcia / Y. Li, J. Gong, Y. Xie, Y. Chen // Journal of materials science letters. – 2002. – Vol. 21. – P. 157-159.
147. Nakamura, A. Defect structure, ionic conductivity, and diffusion in yttria stabilized zirconia and related oxide electrolytes with fluorite structure / A. Nakamura, J. B. Wagner // Journal of the Electrochemical Society. – 1986. – Vol. 133, N 8. – P. 1542.
148. SIMS analysis of multi-diffusion profiles of lanthanides in stabilized zirconias / S. Weber, S. Scherrer, H. Scherrer [et al] // Applied surface science. – 2003. – Vol. 203. – P. 656-659.
149. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures / J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull [et al.] // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59, N 22. – P. 14202.
150. Li, X. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia / X. Li, B. Hafskjold // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – Vol. 7. – N. 7. – P. 1255.
151. 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.
152. Chen, M. Thermodynamic modeling of the ZrO_2 - $YO_{1.5}$ system / M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 170, N 3-4. – P. 255-274.

153. Yashima, M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application / M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *Solid State Ionics*. – 1996. – Vol. 86. – P. 1131-1149.
154. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal–cubic phase boundary in ZrO_2 – $YO_{1.5}$ solid solutions / M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana [et al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1994. – Vol. 50, N 6. – P. 663-672.
155. 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.
156. 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.
157. 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.
158. 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.
159. 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.
160. Андриевская, Е. Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов / Е. Р. Андриевская. – К.: Наукова думка. – 2010.
161. Ramírez-González, J. Electrical properties of calcia-stabilised zirconia ceramics / J. Ramírez-González, A. R. West // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40, N 15. – P. 5602-5611.

162. Oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia: a new simulation model / R. Krishnamurthy, Y. G. Yoon, D. J. Srolovitz, R. Car // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol. 87, N 10. – P. 1821-1830.
163. Vacancy-vacancy interaction and oxygen diffusion in stabilized cubic ZrO_2 from first principles / F. Pietrucci, M. Bernasconi, A. Laio, M. Parrinello // Physical Review B. – 2008. – Vol. 78, N 9. – P. 094301.
164. Wang, C. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ZrO_2 – $SmO_{1.5}$ system / C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90, N 7. – P. 2210-2219.
165. Juy, A. Surface phase transformation during grinding of Y-TZP / A. Juy, M. Anglada // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90, N 8. – P. 2618-2621.
166. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81, N 11. – P. 2885-2893.
167. Electrical conductivity of 10 mol% Sc_2O_3 – 1 mol% M_2O_3 – ZrO_2 ceramics / S. Omar, W. Bin Najib, W. Chen, N. Bonanos // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – Vol. 95, N 6. – P. 1965-1972.
168. Kumar, C.N.S. Enhancing the phase stability and ionic conductivity of scandia stabilized zirconia by rare earth co-doping / C.N.S. Kumar, R. Bauri // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2014. – Vol. 75. – P. 642–650.
169. Scandia- Stabilized Zirconia Doped with Yttria: Synthesis, Properties, and Ageing Behavior / A. Spirin, V. Ivanov, A. Nikonov [et al.] // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 225. – P. 448–452.
170. Co-doping of scandia–zirconia electrolytes for SOFCs / J. T. Irvine, J. W. Dobson, T. Politova [et al.] // Faraday discuss. – 2007. – Vol. 134. – P. 41–49.
171. Co-Doping Effect on the Properties of Scandia Stabilized ZrO_2 / A. V. Nikonov, V. R. Khrustov, A. A. Bokov [et al.] // Rus. J. Electr. – 2014. – Vol. 50, N 7. – P. 625–629.

172. Ciacchi, F. T. The System Y_2O_3 – Sc_2O_3 – ZrO_2 : Phase Stability and Ionic Conductivity Studies. / F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal // J. Eur. Ceram. Soc. – 1991. – Vol. 7. – P. 197–206.
173. Yaremchenko, A.A. Mixed conductivity, stability and electrochemical behavior of perovskite-type $(Sr_{0.7}Ce_{0.3})_{1-x}Mn_{1-y}CrO_{3-\delta}$ / A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179, N 38. – P. 2181-2191.
174. Oxygen permeability of perovskite-type $Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-\delta}$ / V.V. Kharton, A.P. Viskup, I. P. Marozau, E. N. Naumovich // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57, N 20. – P. 3017-3021.
175. Hashimoto, S. Structural, thermal and electrical properties of Ce-doped $SrMnO_3$ / S. Hashimoto, H. Iwahara // Journal of electroceramics. – 2000. – Vol. 4. – P. 225-231.
176. $SrZrO_3$ formation at the interlayer/electrolyte interface during $(La_{1-x}Sr_x)_{1-\delta}Co_{1-y}Fe_yO_3$ cathode sintering / Z. Lu, S. Darvish, J. Hardy [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164, N 10. – P. 3097.
177. The Effect of Treatment Temperature on Microstructure and Mechanical Behavior of a Fine-Grained YSZ–NiO (Ni) Anode Material / B. Vasylyv, V. Kulyk, Z. Duriagina, T. Kovbasiuk // Crystals. – 2023. – Vol. 13, N 6. – P. 944.