

**"СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ИТТРИЯ И
СКАНДИЯ, ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ
МЕМБРАН ТОТЭ."**

ЛОМОНОВА Е.Е.

**Москва, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей физики им. А.М.
Прохорова Российской академии наук**



Историческая справка



Керамический материал на основе диоксида циркония был первым оксидным твердым электролитом, свойства которого были открыты известным немецким физиком Нернстом и впервые применены им на практике в 1897 году.

Валтер Герман Нернст

Начало систематических исследований твёрдых оксидных электролитов:

- Германия начало 50-х годов;
- СССР, США и Канада конец 50-х .
- В СССР в 50-60 годы начались исследования в Институте электрохимии УрО РАН, Екатеринбург; СПбГУ, Санкт-Петербург; МГУ ,Москва; Институте новых химических проблем, Черноголовка; Институте электрохимии, Москва

Спустя почти 85 лет в 1982 году J.A. KILNER and R.J. BROOK *«Несмотря на многочисленные научно-исследовательской работы в течение последнего десятилетия, критерии для отбора новых кислородионных проводников плохо развиты; стабилизированный диоксида циркония, самый первый обнаруженный материал, показывающий кислород ионную проводимость, остается одним из лучших проводников. Для практических применений, указанных выше, было бы желательно получить значительно выше кислородионную проводимость при более низких температурах, и тем самым преодолеть необходимость использование высоких температур или тонких пленочных электролитов.»*



Parts of the Nernst Lamp

The elements of the Nernst Lamp are the glow, heater (made up of two or four heater tubes), ballast and cut-out. These are assembled in the lamp body and the holder.

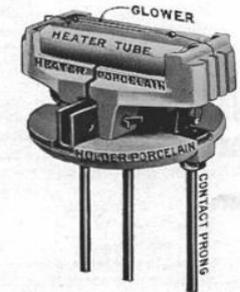


FIG. 3. NAMES OF PARTS OF THE NERNST LAMP HOLDER

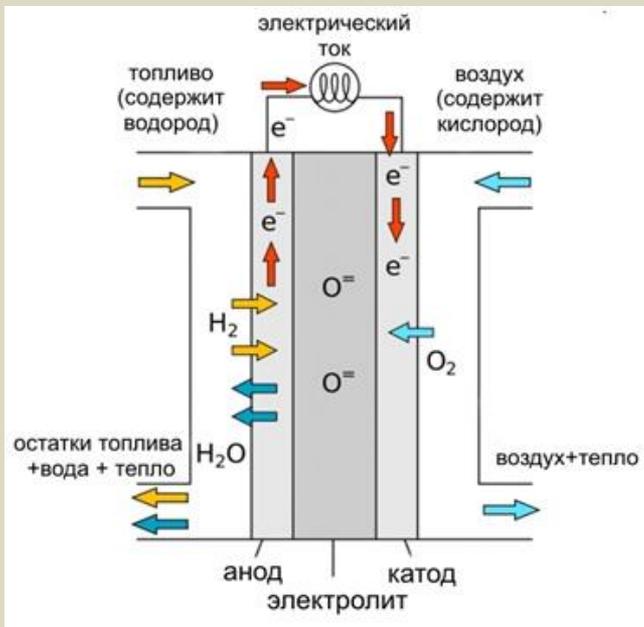
Glower The glower, or light giving element, is a white porcelain-like rod about $\frac{1}{2}$ inch in diameter by 1 inch long. It is fastened to the holder mechanically and electrically by means of terminal wires and small aluminum plugs.

Историческая справка

На протяжении **последних** 30 лет стабилизированный оксид циркония – предмет всестороннего научного исследования, что связано с развитием:

- технологии исходных ультрадисперсных материалов;
- новых методов синтеза: горячее изостатическое прессование, вакуумное спекание, искровое плазменное спекание, микроволновое спекание и т.д
- новых методов и современная приборная база для исследования структуры и свойств материалов.

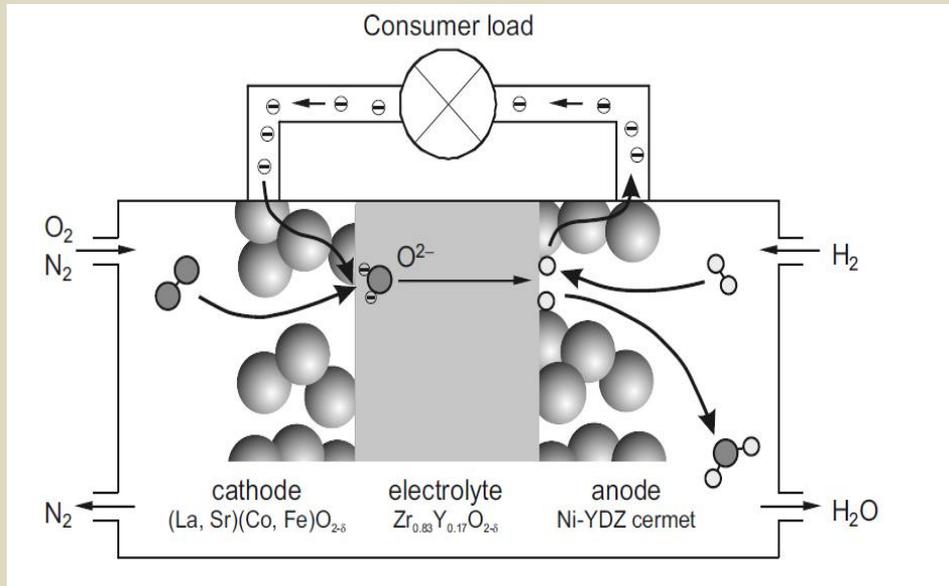
Новые технологии и методы исследования позволяют контролировать микроструктуру этих материалов и получать керамику с высокой плотностью.



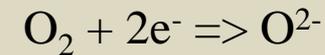
В настоящее время материалы на основе ZrO₂ используют для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Топливный элемент — электрохимическое устройство, подобное гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне — в отличие от ограниченного количества энергии, запасенного в гальваническом элементе или аккумуляторе.

Мембраны для ТОТЭ на основе твердых растворов ZrO_2

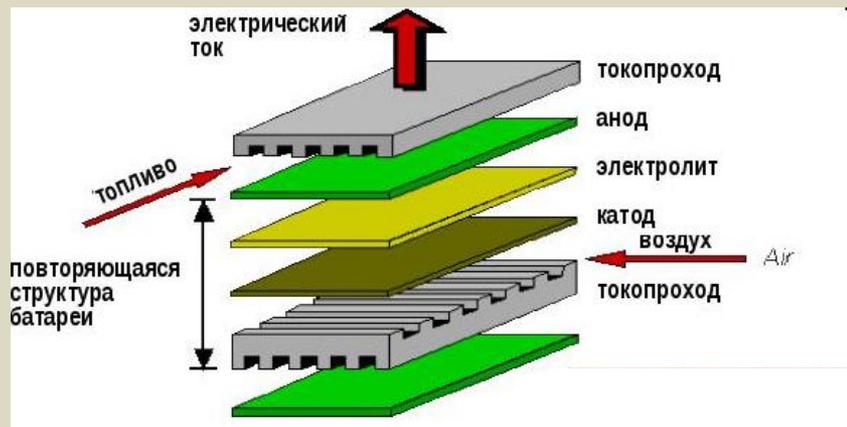


Топливный элемент –
электрохимическое устройство,
преобразующее энергию химической
реакции в электрическую



$$Z_6 = Z_{\text{ТОТЭ}} + R_{\text{б.п.}}$$

$$Z_{\text{ТОТЭ}} = R_{\text{мем}} + Z_{\text{п.п.}}$$



Z_6 – комплексное сопротивление батареи
 $Z_{\text{ТОТЭ}}$ – комплексное сопротивление топливного элемента
 $Z_{\text{б.п.}}$ – комплексное сопротивление биполярной пластины
 $R_{\text{мем}}$ – сопротивление мембраны топливного элемента
 $Z_{\text{п.п.}}$ – поляризационные потери

Цель современных разработок - сделать ТОТЭ конкурентоспособными на рынке.

Основная задача- снизить рабочую температуру ТОТЭ до 600-700⁰С при сохранении высокой ионной проводимости твердых электролитов, что обеспечивает:

- ❖ уменьшение темпов деградации и большую стабильность рабочих характеристик;
- ❖ увеличение срока службы;
- ❖ большую гибкость для инженерно–конструкторских решений;
- ❖ более широкий выбор дешевых материалов для компонентов ТОТЭ;
- ❖ возможность создания компактных и низкзатратных энергоустановок

Основные требования к твердому электролиту для электролитических мембран :

- ❖ достаточно высокая ($\approx 0,1 \text{ S / см}$ при рабочей температуре) кислородионная проводимость;
- ❖ низкая электронная проводимость;
- ❖ термодинамическая и химическая стабильность в широком диапазоне температур (от комнатной температура до 1000 °С);
- ❖ химическая инертность по отношению к электродным материалам;
- ❖ близость коэффициентов термического расширения с электродными материалами;
- ❖ надежные механические свойств.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

МОНОКЛИННАЯ



ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ



КУБИЧЕСКАЯ



Область термической стабильности

273 - 1160⁰ C

1160 до ≈2370

≈2370-2680⁰C

Кристаллическая структура

Пространственная группа

P₂₁/C),

P₄₂/nmc

Fm3m

Параметры решетки

a=5,169Å; b=5,232Å;

a=b=5,085Å, c=5,166 ,

a=5,256Å;

c=5,341Å; β=99⁰15';

a/c=1,016

Число формульных единиц, Z

4

2

4

Координационные числа

к. ч. кислорода –4 (1/2ат),

-3 (1/2ат)

к. ч. кислорода –4, к. ч.

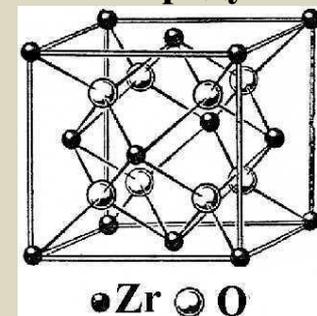
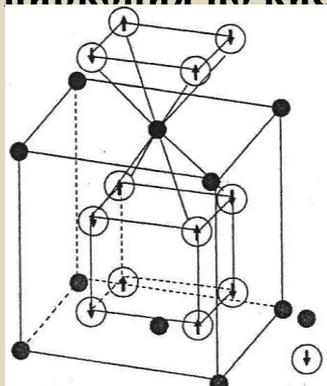
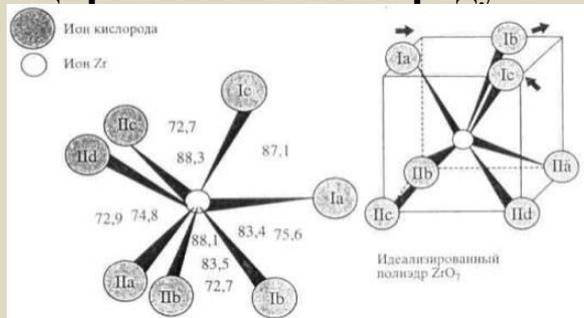
циркония по кислороду–8

к. ч. кислорода –4,

к. ч. циркония по

кислороду–8

к. ч. циркония по кислороду–7



СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Геометрический критерий устойчивости флюоритовой структуры (Гольдшмидт, Магнус, Поллинг):

$$R_c / R_a \geq 0,736$$

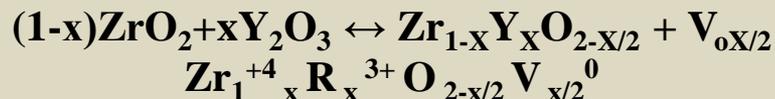
$$\text{Для } \text{ZrO}_2 \quad R_c / R_a = 0,66$$

Для достижения необходимого увеличения отношения радиусов катиона и аниона в решетке ZrO_2 требуется увеличение параметров приблизительно на 4%

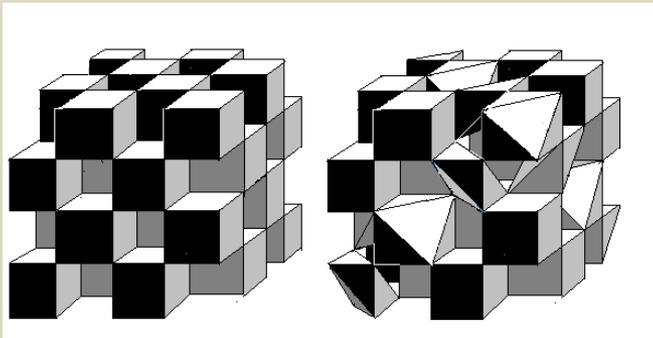
Стабилизирующие оксиды, наиболее часто используемые: оксиды щелочно-земельных элементов, оксиды редкоземельных элементов, иттрия и т.д.: CaO , MgO , Y_2O_3 ,



Твердые растворы замещения:



Структурный тип флюорита (а) и производная от него структура пирохлора (б)



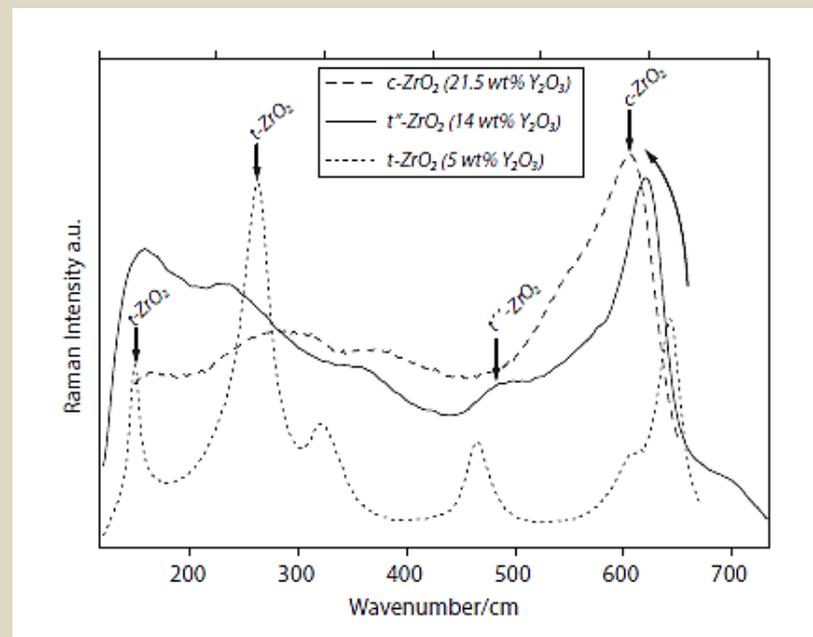
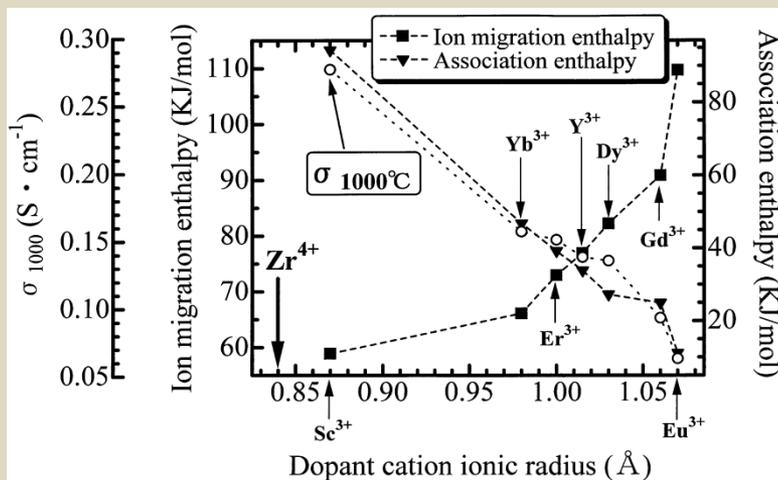
Количество стабилизирующего оксида, необходимое для получения кубических твердых растворов на основе диоксида циркония (полностью стабилизированный диоксид циркония) зависит от вида стабилизирующего оксида и условий синтеза.

Степень стабилизации зависит от природы стабилизирующего оксида и его концентрации. При уменьшении количества стабилизирующего оксида можно получить тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония – частично стабилизированный диоксид циркония.

Некоторые результаты исследований твердых растворов на основе ZrO_2 90 - 2000-х годов .

Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto*, Y. Takeda, N. Imanishi. Electrical conductivity of the $ZrO_2 - Ln_2O_3$ (Ln-lanthanides) system. *Solid State Ionics* 121 (1999) 133–139

Yannick Hemberger, Nadja Wichtner, Christoph Berthold, and Klaus G. Nickel Quantification of Ytria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 13 [1] 116–124 (2016)



Ion migration enthalpy and association enthalpy versus dopant ion radius curves.

Fig. 1. Raman spectra of $t-ZrO_2$ (Tosoh 3Y-TZP), $t'-ZrO_2$ (Tosoh 8Y-FSZ) and $c-ZrO_2$. The characteristic band positions are marked by lines of different hatching.

МЕТОД ПРЯМОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ХОЛОДНОМ КОНТЕЙНЕРЕ

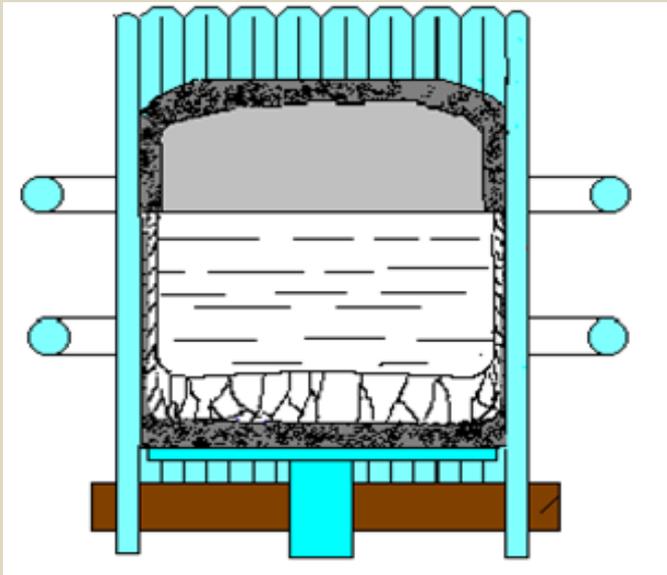
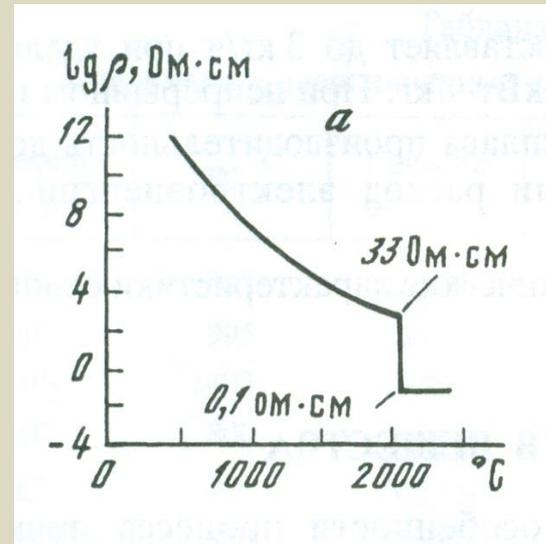


Схема технологического узла для прямого ВЧ-плавления в холодном тигле



Температурная зависимость удельного электросопротивления оксида алюминия

Основные преимущества метода

Отсутствие ограничений по температуре (до 3000°C)

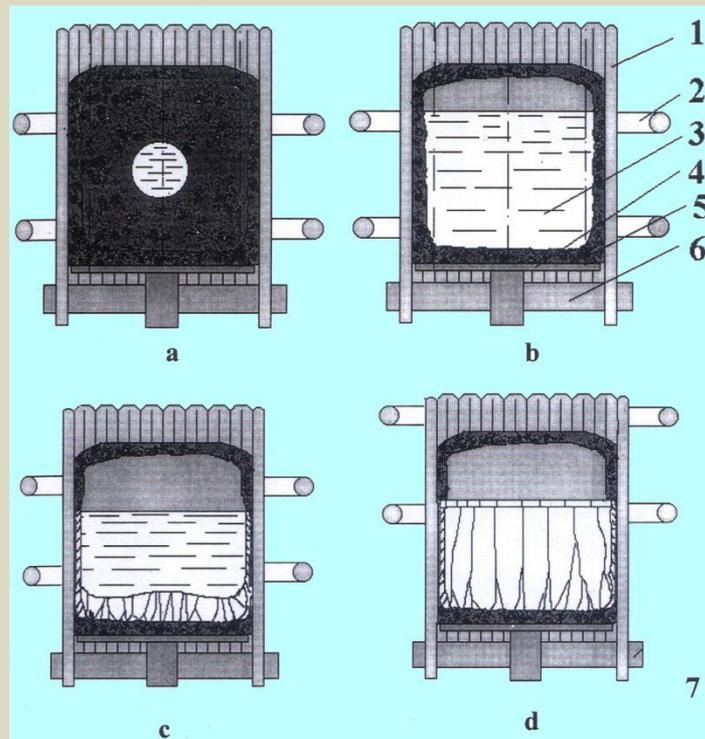
Отсутствие контакта с материалом тигля

Отсутствие требований к гранулометрическому составу исходных материалов

Возможность переплавки кристаллических отходов

Технология

Технология монокристаллов на основе направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере является высокопроизводительной, практически безотходной



Стадии синтеза кристаллов ЧСЦс использованием метода прямого ВЧ-плавления:

а-стартовое плавление; б-наплавление и гомогенизация расплава; с-процесс роста кристаллов; д-полная кристаллизация объема расплава



Методы приготовления и исследования монокристаллов ZrO_2

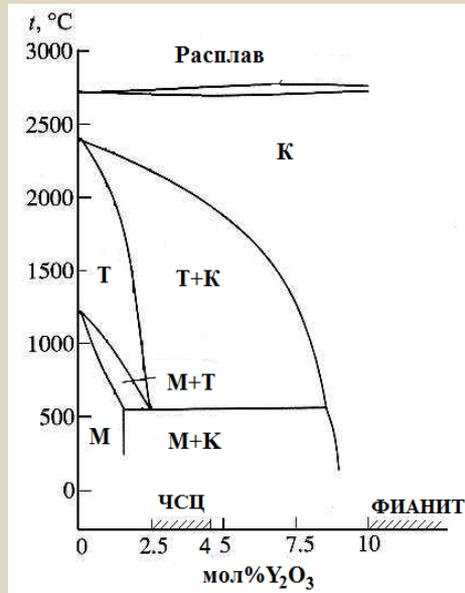
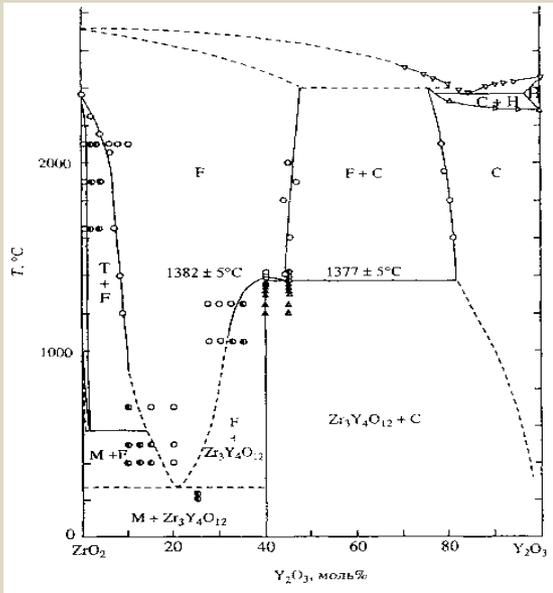
*Направленная кристаллизация в холодном контейнере с использованием прямого
высокочастотного нагрева*



Ростовая установка «Кристалл-407» с диаметром холодного контейнера 130 мм



Твердые растворы ZrO_2 - Y_2O_3



Состав	Обозначение
$(ZrO_2)_{0.98}(Y_2O_3)_{0.02}$	2YSZ
$(ZrO_2)_{0.975}(Y_2O_3)_{0.025}$	2,5YSZ
$(ZrO_2)_{0.978}(Y_2O_3)_{0.028}$	2,8YSZ
$(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$	3YSZ
$(ZrO_2)_{0.968}(Y_2O_3)_{0.032}$	3,2YSZ
$(ZrO_2)_{0.963}(Y_2O_3)_{0.037}$	3,7YSZ
$(ZrO_2)_{0.96}(Y_2O_3)_{0.04}$	4YSZ
$(ZrO_2)_{0.95}(Y_2O_3)_{0.05}$	5YSZ
$(ZrO_2)_{0.94}(Y_2O_3)_{0.06}$	6YSZ
$(ZrO_2)_{0.93}(Y_2O_3)_{0.07}$	7YSZ
$(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$	8YSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$	10YSZ
$(ZrO_2)_{0.88}(Y_2O_3)_{0.12}$	12YSZ



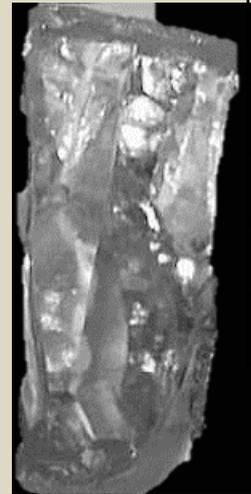
(2-3.2)YSZ



(3,7-4)YSZ

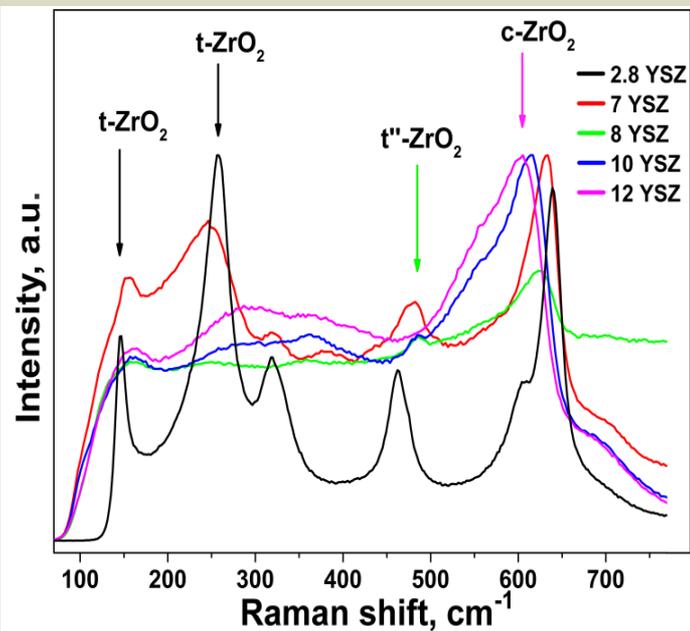


(5-7)YSZ



(8-12)YSZ

Фазовый состав и структура ZrO_2 - Sc_2O_3



Y_2O_3 (мол%), в шихте	Концентрация Y_2O_3 (мол%)	
	В t фазе	В t' фазе
2.5	2.3	6.1
2.8	2.7	6.2
3.2	2.9	6.4
3.7	3.0	6.6
4.0	3.1	6.7
5.0	3.6	6.8

$$C = \frac{1.0223 - \frac{c}{a}}{0.001319'}$$

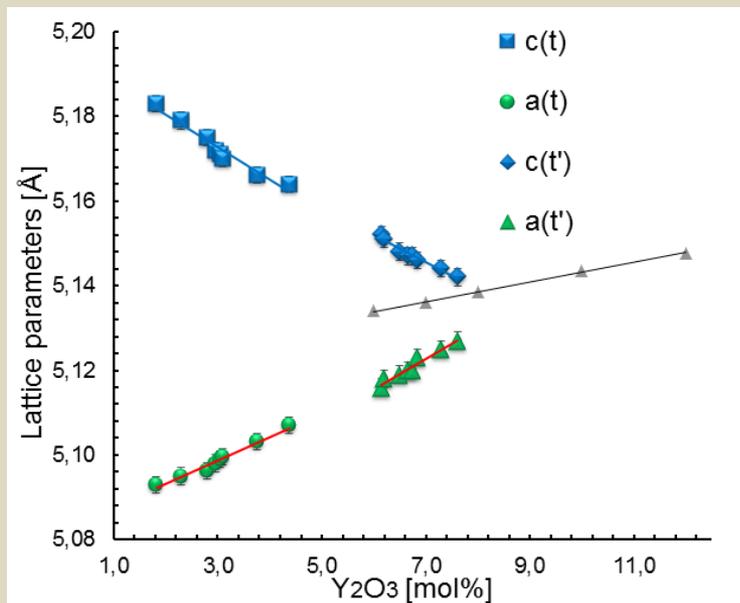
где C – концентрация $YO_{1.5}$ (мол. %); c и a – параметры решетки (Å).

Состав	Фазовый состав	Пространственная группа	Содержание об %	a , нм	c , нм	$c/\sqrt{2}a$
2.5YSZ	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
2.8YSZ	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)	1.006
3.0YSZ	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
3.2YSZ	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
3.7YSZ	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
4YSZ	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
5YSZ	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
6YSZ	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	75±5	0.3624(1)	0.5144(2)	1.004
	c - ZrO_2	$Fm3m$	25±5	0.5134(1)		
7YSZ	t' - ZrO_2	$P4_2/nmc$	63±5	0.3625(1)	0.5142(2)	1.003
	c - ZrO_2	$Fm3m$	37±5	0.5136(1)		
8YSZ	c - ZrO_2	$Fm3m$	100±1	0.5138(1)		
10YSZ	c - ZrO_2	$Fm3m$	100±1	0.5144(1)		
12YSZ	c - ZrO_2	$Fm3m$	100±1	0.5148(1)		
15YSZ	c - ZrO_2	$Fm3m$	100±1	0.5154(1)		

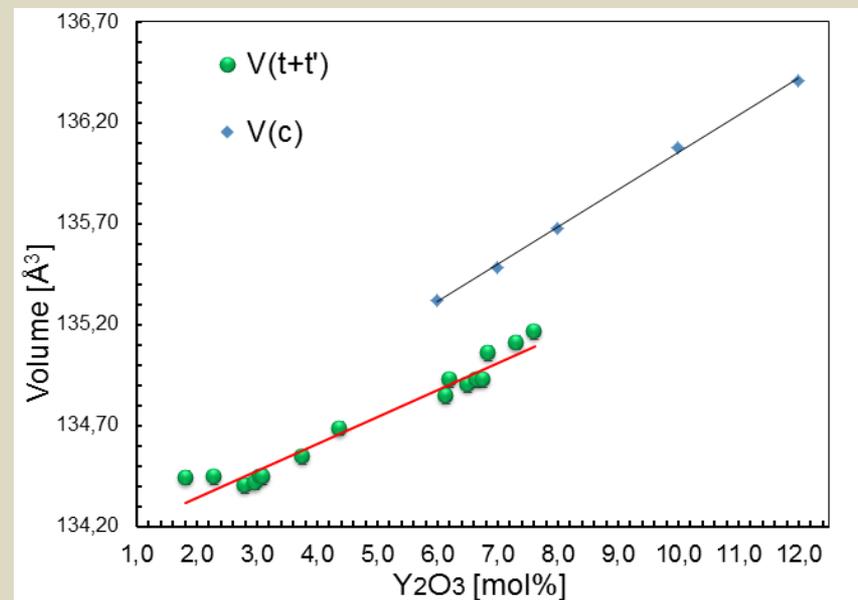
t – тетрагональная модификация ZrO_2 , c – кубическая модификация ZrO_2 . Цифры, указанные в скобках, представляют собой стандартное отклонение определенных значений по отношению к последней значащей цифре.

Параметры и объем решетки ZrO_2 - Y_2O_3

Изменение параметров кристаллической решетки для кристаллов ZrO_2 в зависимости от концентрации Y_2O_3



Изменение объема кристаллической решетки для кристаллов ZrO_2 в зависимости от концентрации Y_2O_3

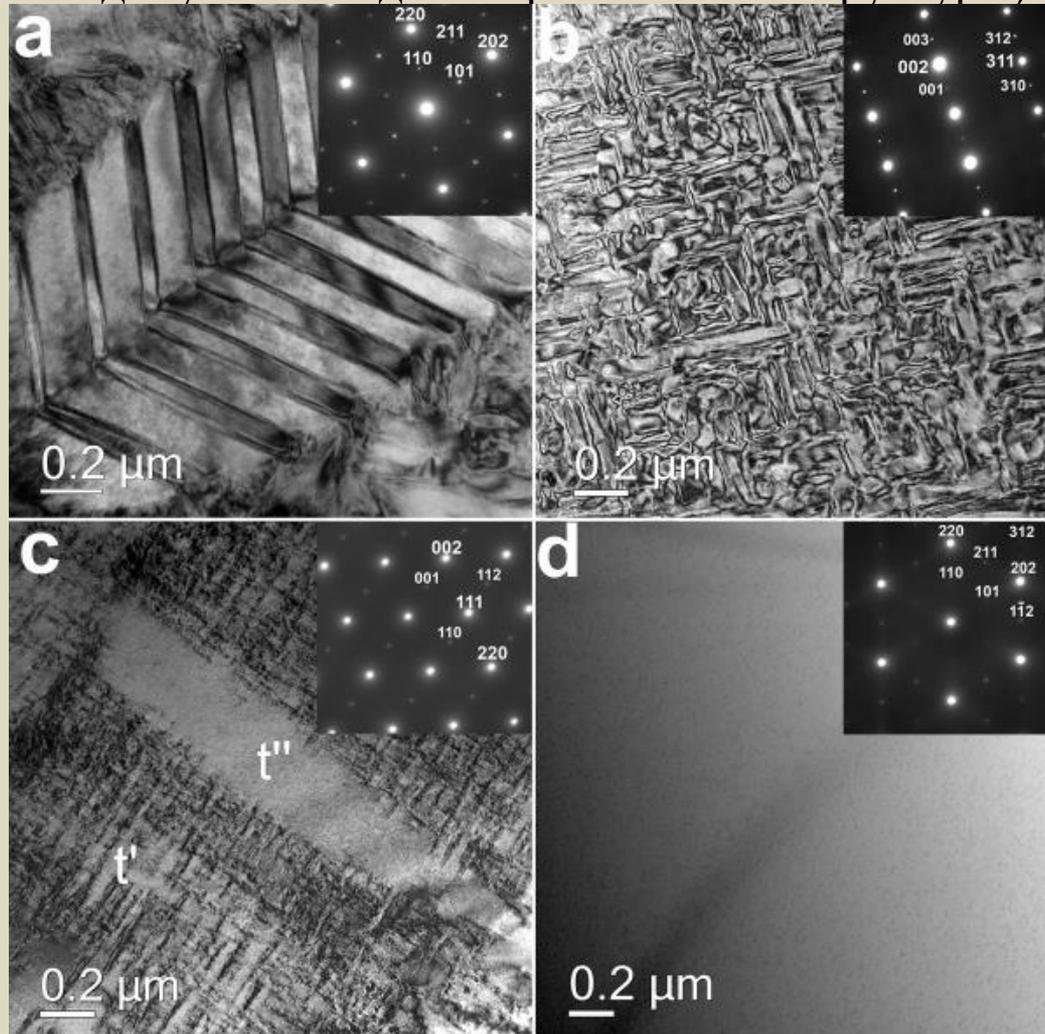


Разница в параметрах элементарных ячеек фаз t и t' показывает, что они отличаются и концентрацией стабилизирующего оксида иттрия

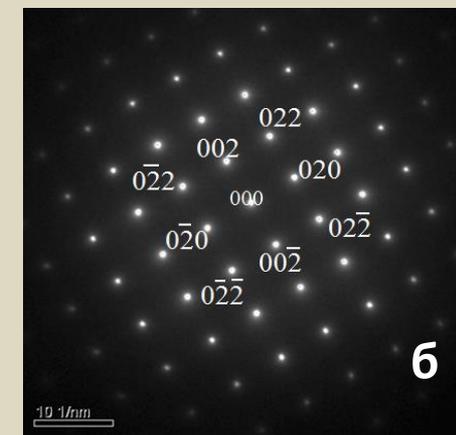
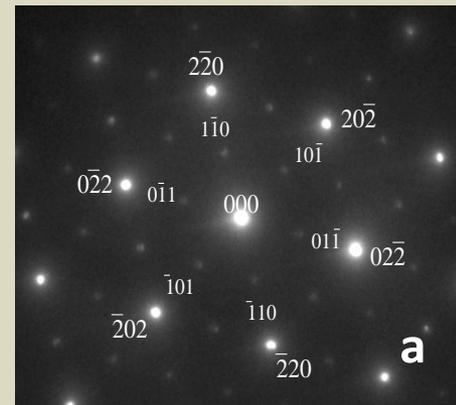
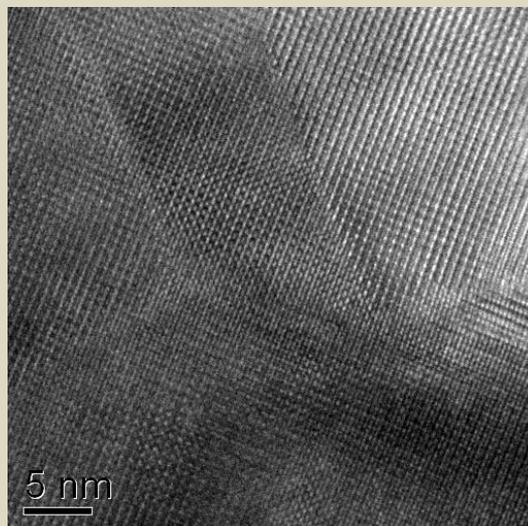
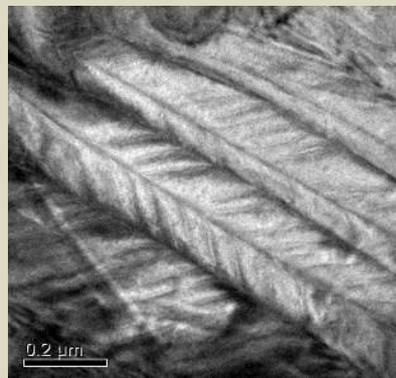
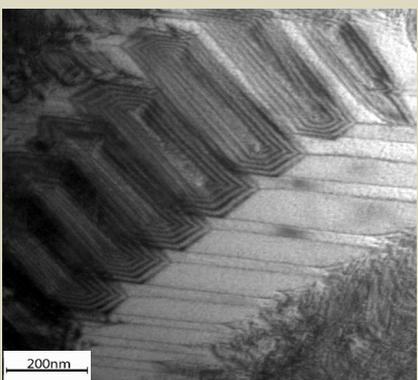
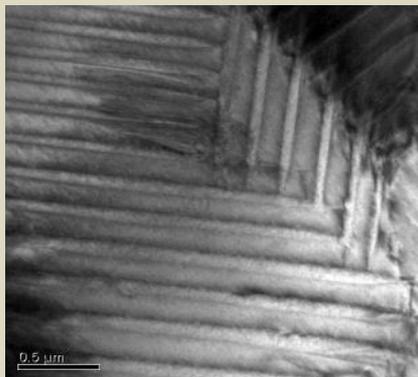
ТЕМ-ИЗОБРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ YSZ: 2,5YSZ (a); 3.7YSZ (b); 6YSZ (c); 8YSZ (d).

На вставках показаны дифракционные картины соответствующих областей образцов кристалла.

(Отражения 110 и 112 запрещены для идеальной структуры флюоритового типа, но допускаются для тетрагональной структуры)



Кристаллы ЧСЦ

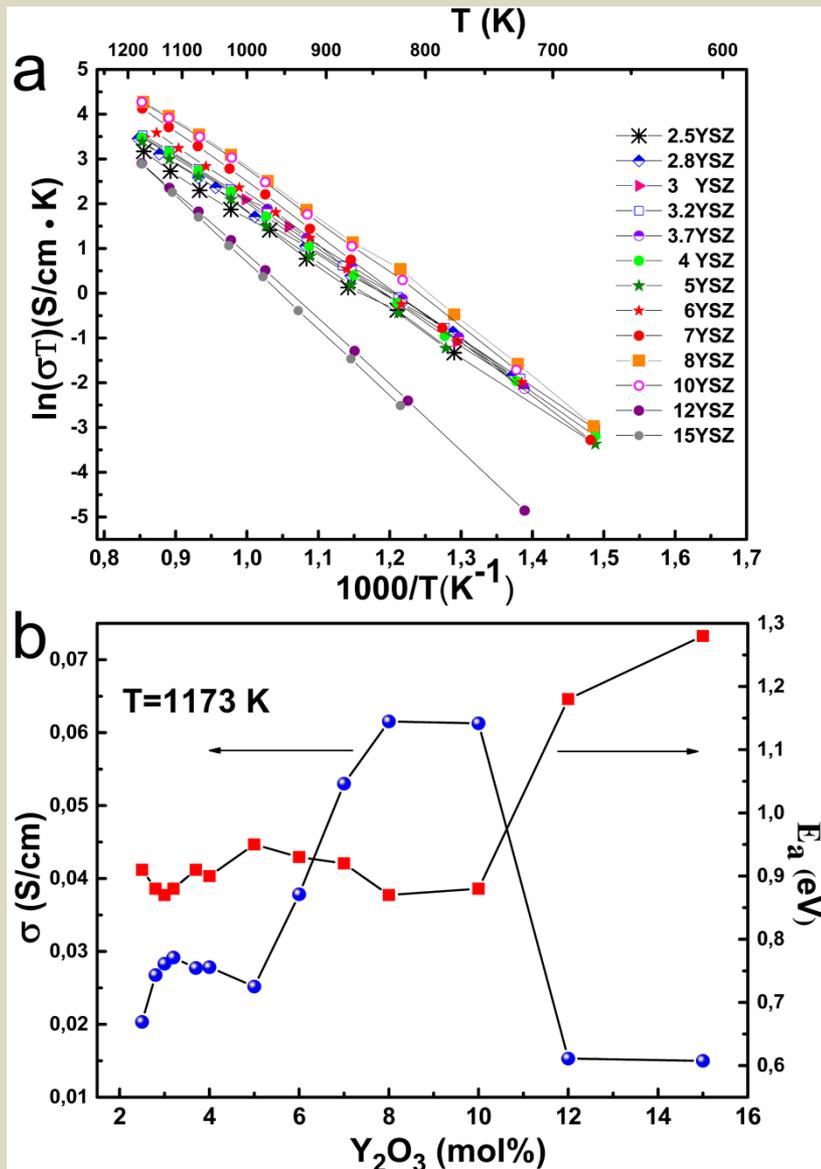


Электронно-микроскопические изображения микро- и наноструктуры кристаллов ЧСЦ

Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения наноструктуры кристаллов ЧСЦ

6
Электроннограммы, характерные для образцов кристаллов ЧСЦ состава ZrO_2 -3мол% Y_2O_3 вдоль направления $\langle 111 \rangle$ (а) и $\langle 100 \rangle$ (б)

Кристаллы $ZrO_2-Y_2O_3$

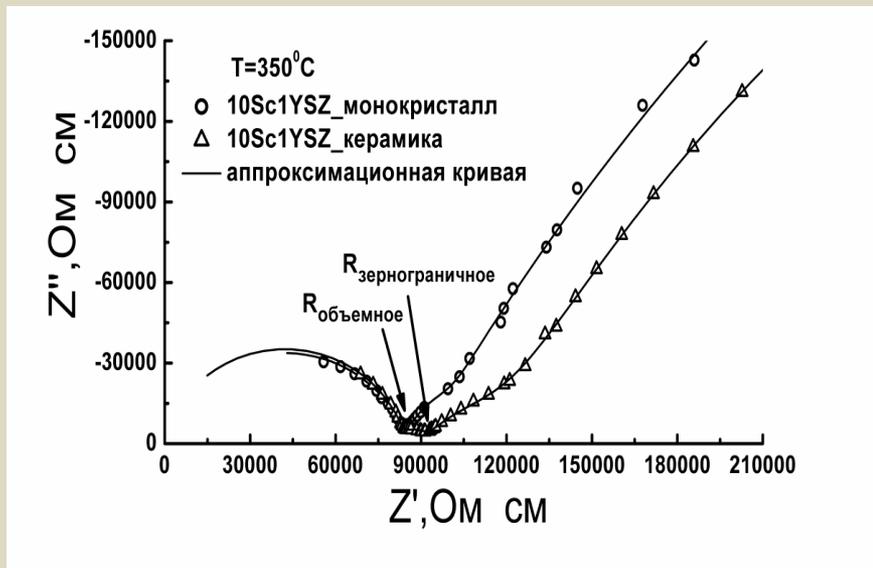
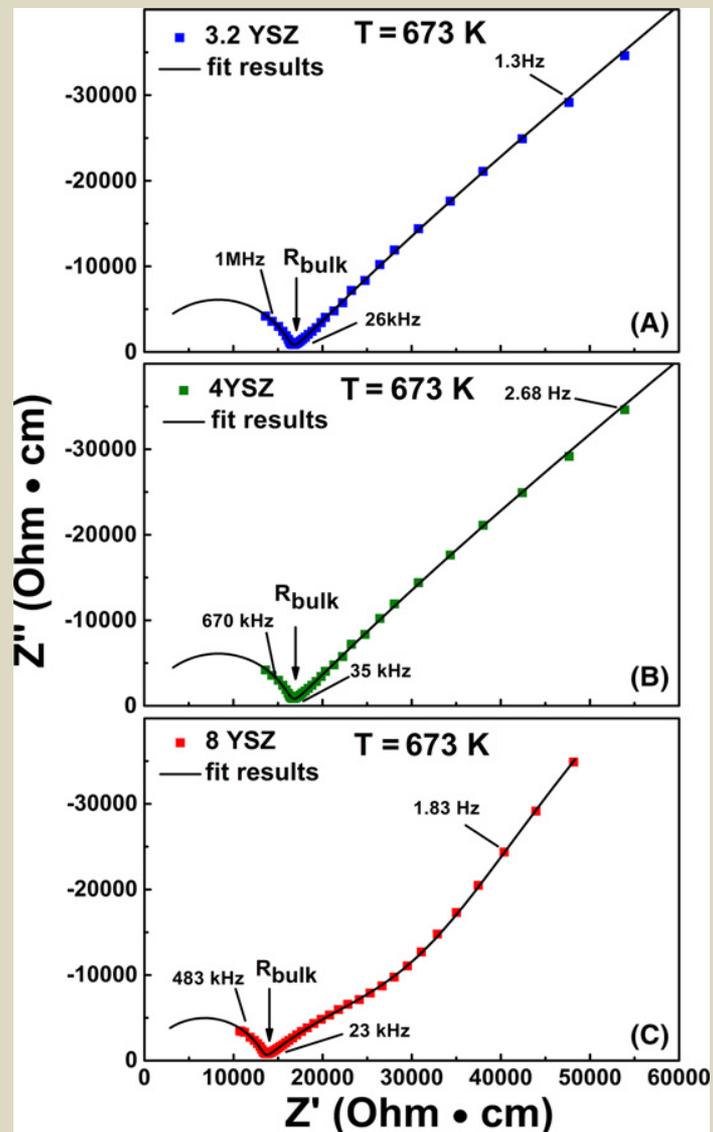


Температурные зависимости удельной проводимости кристаллов YSZ

Зависимость проводимости от концентрации Y_2O_3

На графике зависимости проводимости от концентрации Y_2O_3 наблюдаются два максимума проводимости при 3,2 мол.% Y_2O_3 и 8-10 мол.% Y_2O_3

Импедансные спектры кристаллов 3.2YSZ (a), 4YSZ (b) и 8YSZ (c) при 673К.



Импедансные спектры состава 10Sc1YSZ монокристаллического и поликристаллического образцов при 350°C на воздухе.

Импедансные спектры кристаллов представляют дугу в высокочастотной области спектра, которая характеризует объемную проводимость, а низкочастотная часть спектра, относится к поляризационному сопротивлению электродов.

Характерная особенность спектров - отсутствие дуги промежуточной частоты, которая имеется в спектре керамических образцов и характеризует проводимость по границам зерен.

Кристаллы 3.2YSZ, 4YSZ имеют двойниковую структуру, но их границы не вносят вклад в общую проводимость материалов.

Условия измерения:

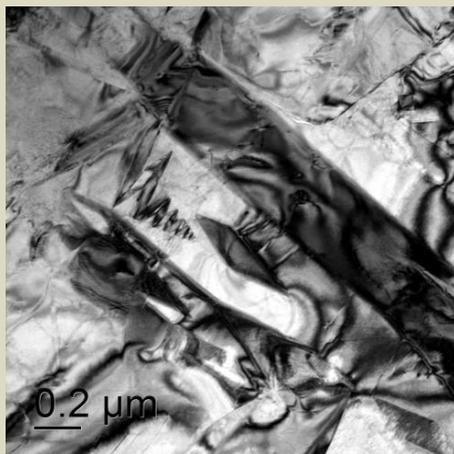
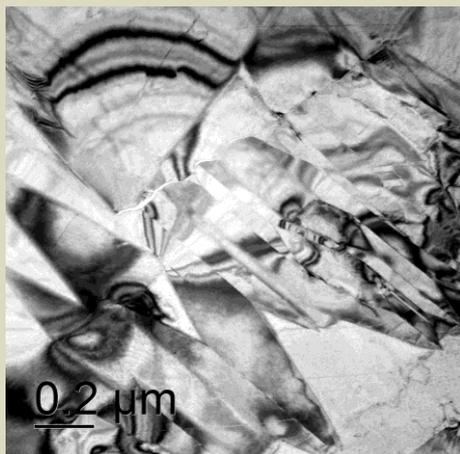
анализатор Solartron SI 1260, частотный диапазон 1Гц-5МГц, амплитуда переменного сигнала 24 мВ, обработка импедансных спектров по программе ZView (ver. 2.8).

ZrO₂- 2 мол.% Y₂O₃

Кристаллы с наименьшей концентрацией стабилизирующей примеси Y₂O₃, из рассматриваемого диапазона составов, были непригодны для измерения проводимости, так как содержали трещины

Фазовый состав:

моноклинная фаза (m) + тетрагональная фаза (t)



Изображения двойников в кристаллах ZrO₂- 2 мол.% Y₂O₃

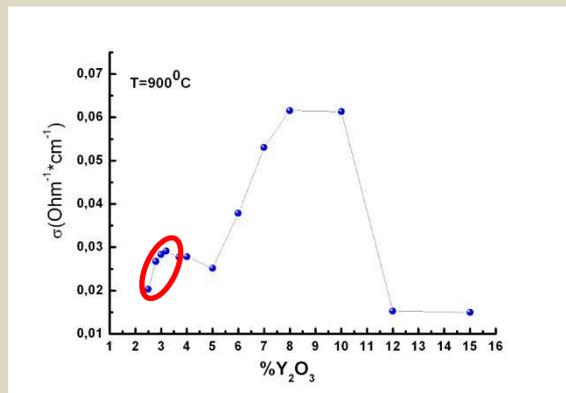
ZrO₂ - 2,5-3,2 мол.% Y₂O₃

Фазовый состав:
две тетрагональные фазы

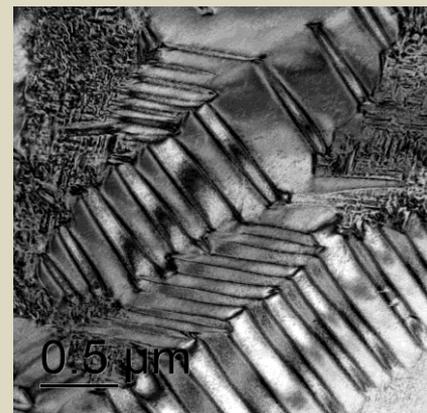
t + t'

t: c/a=1,014-1,016

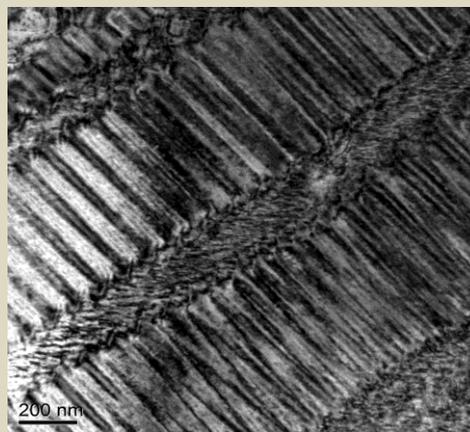
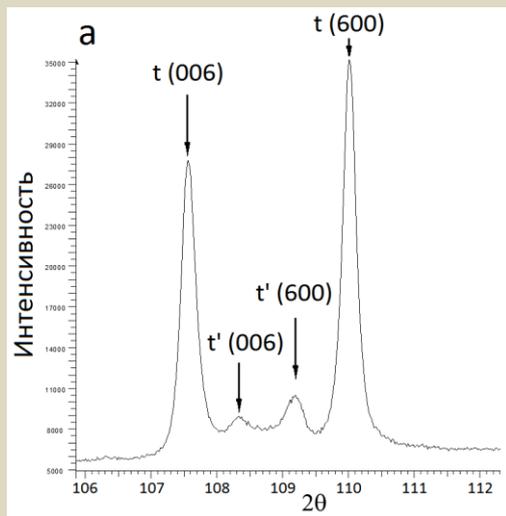
t': c/a=1,003-1,005



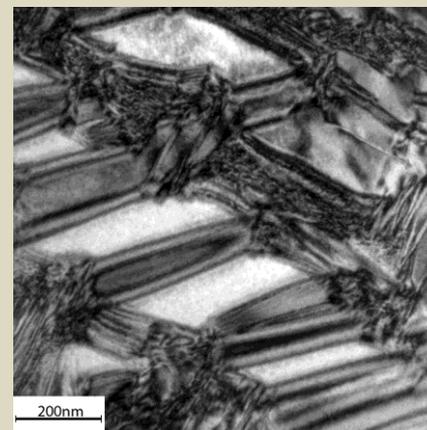
Изображения ПЭМ



2,5 мол.% Y2O3

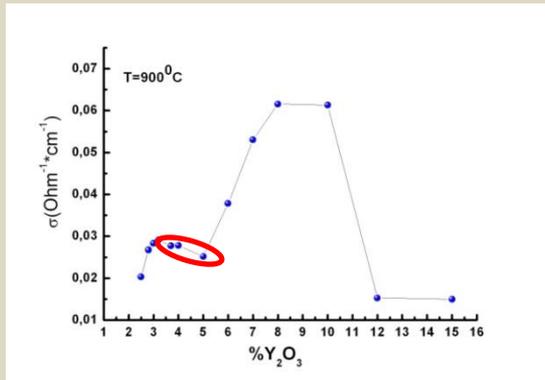


3,0 мол.% Y2O3



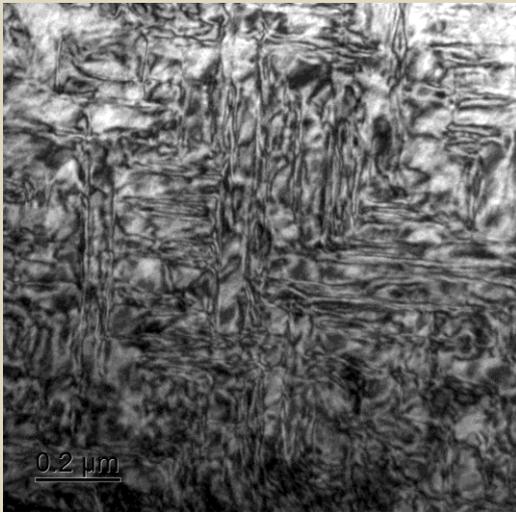
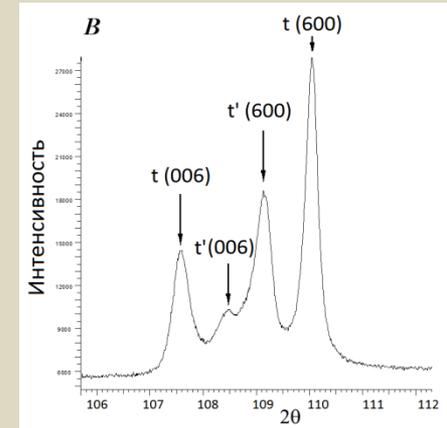
3,2 мол.% Y2O3

ZrO₂ - 3,7-5,0 мол.% Y₂O₃



Фазовый состав - две
тетрагональные фазы
 $t + t'$

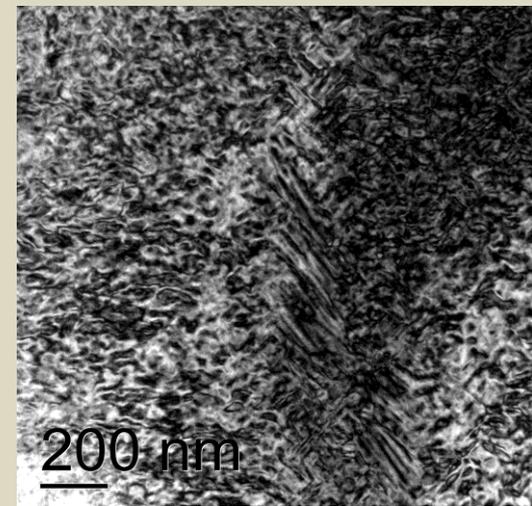
Изображения ПЭМ



3,7 мол.% Y₂O₃

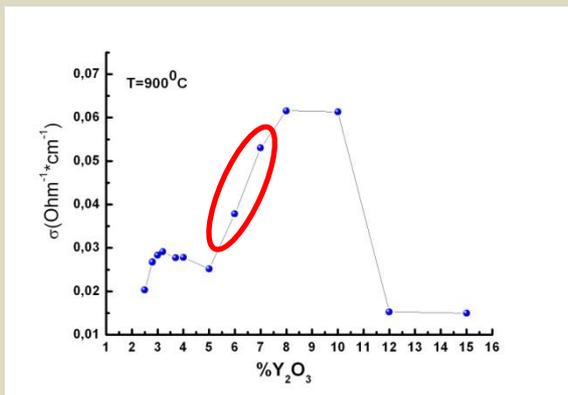


4,0 мол.% Y₂O₃



5,0 мол.% Y₂O₃

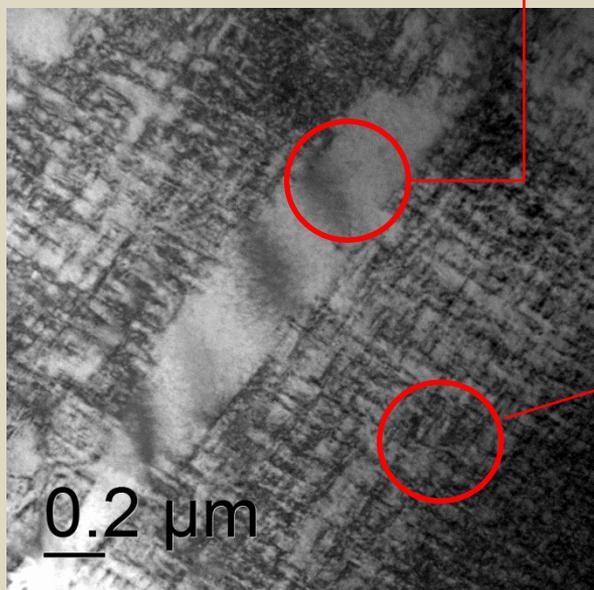
ZrO₂ - 6,0-7,0 мол.% Y₂O₃



Фазовый состав:
тетрагональная фаза
+
кубическая фаза
t` + c

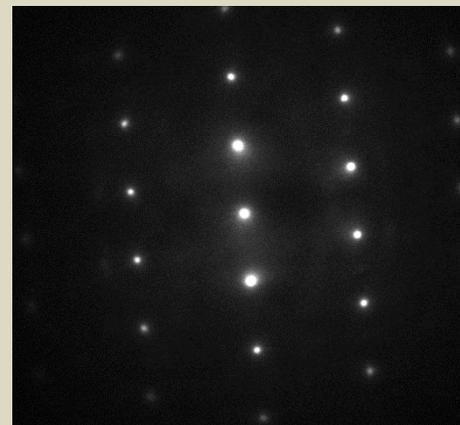
Количество кубической фазы увеличивается
с увеличением концентрации Y₂O₃

Изображение ПЭМ

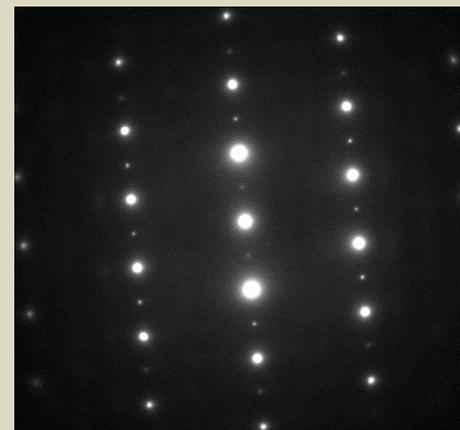


6,0 мол.% Y2O3

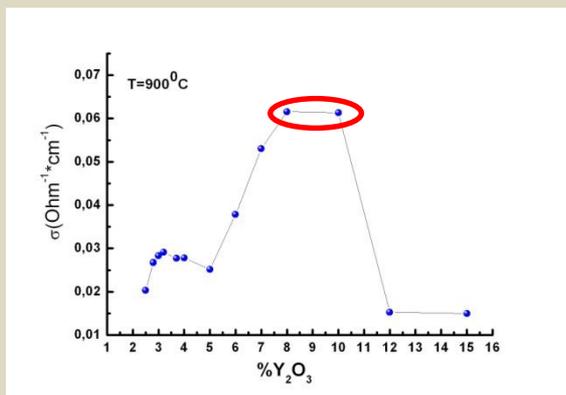
Кубическая фаза



Тетрагональная фаза



ZrO₂ - 8ZrO₂ - 8,0-10,0 мол.% Y₂O₃

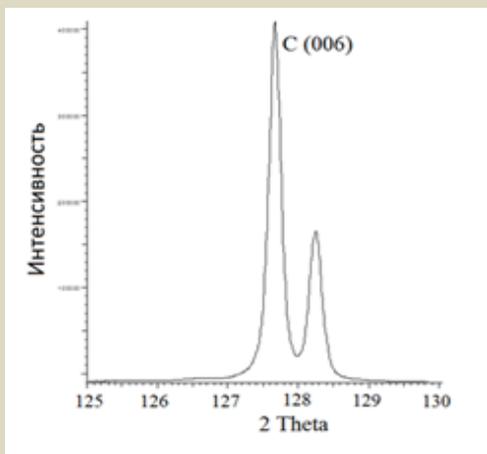


Максимум проводимости соответствует концентрации

8-10 мол.% Y₂O₃

Изображения ПЭМ

Фазовый состав:
только кубическая фаза
(с)



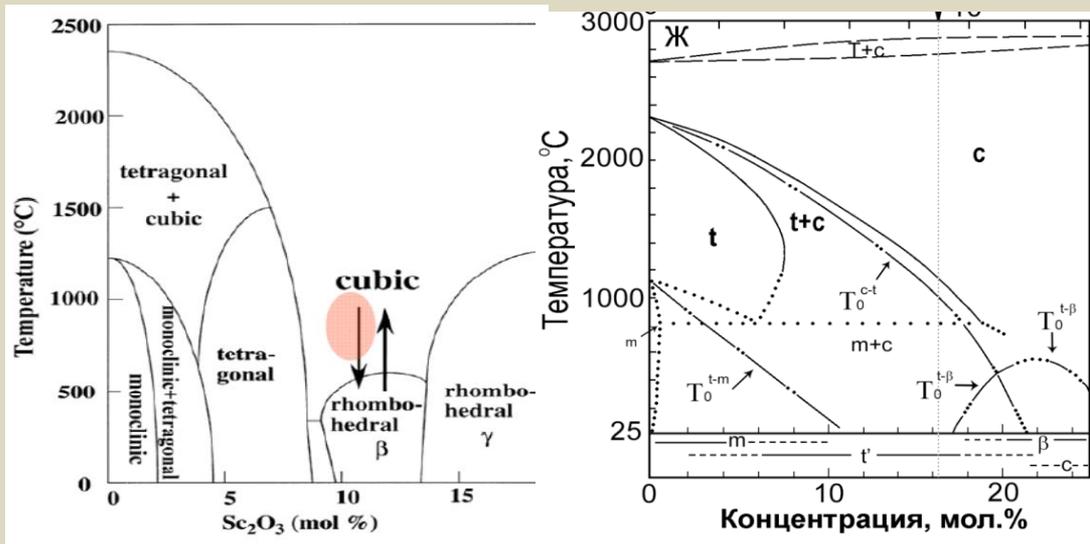
8,0 мол.% Y₂O₃



10,0 мол.% Y₂O₃

При дальнейшем увеличении концентрации Y₂O₃ проводимость падает, что связано с образованием комплексов, включающих вакансии кислорода

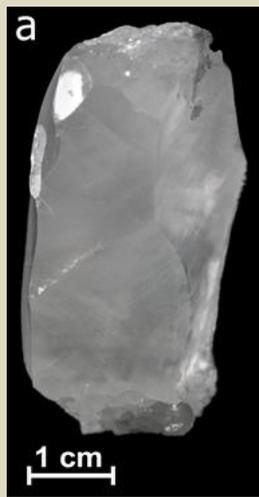
Твердые растворы ZrO_2 - Sc_2O_3



Состав	Обозначение
$(ZrO_2)_{0.94}(Sc_2O_3)_{0.06}$	6ScSZ
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.09}$	9ScSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.10}$	10ScSZ
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.11}$	11ScSZ



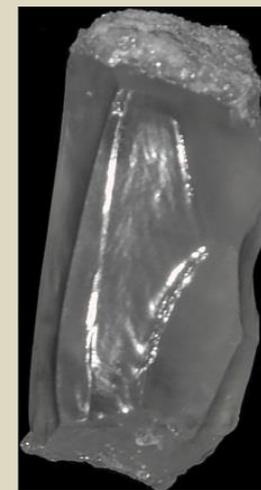
6ScSZ



9ScSZ

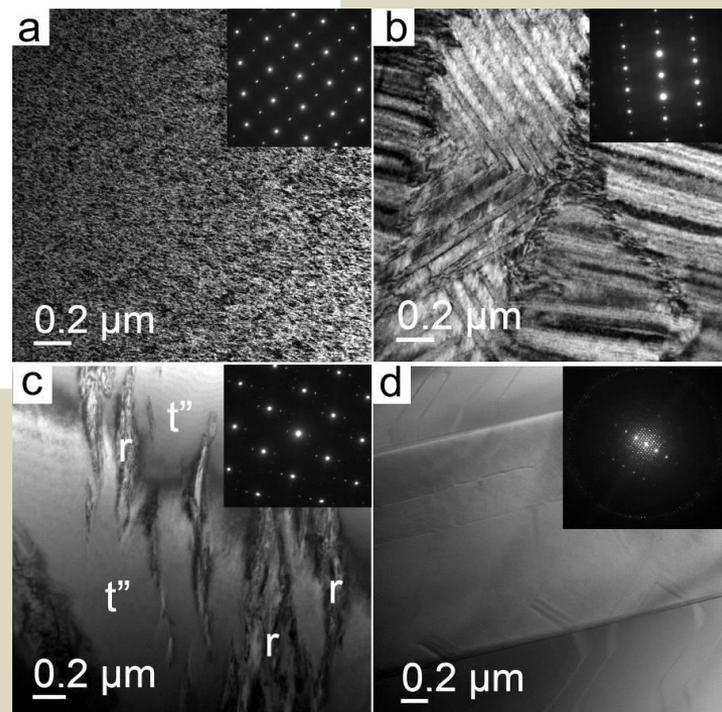
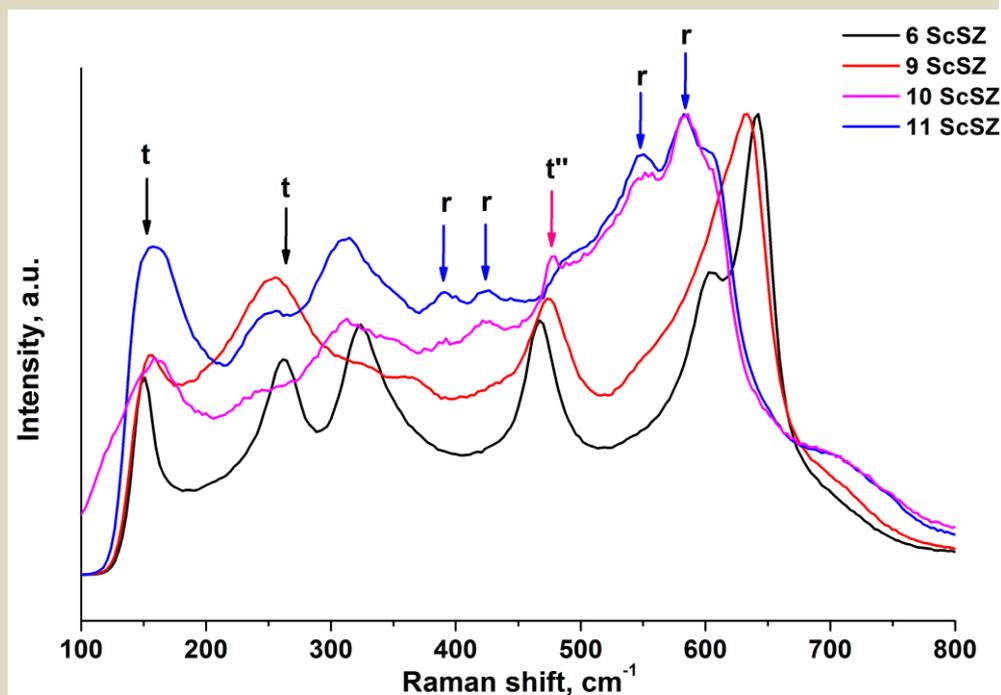


10ScSZ



11ScSZ

Фазовый состав и структура ZrO_2 - Sc_2O_3



Образцы	σ_{850} , См/см	Фазовый состав
6ScSZ	0,035	t- ZrO_2
9ScSZ	0,094	t- ZrO_2
10ScSZ	0,168	c- ZrO_2 + r- ZrO_2
11ScSZ	0,113	r- ZrO_2 + c- ZrO_2

t - тетрагональная модификация ZrO_2
 r - ромбоэдрическая модификация ZrO_2
 c - кубическая модификация ZrO_2

Изображения кристаллов,
 полученные с помощью ПЭМ:
 a – 6ScSZ
 b – 9ScSZ
 c – 10ScSZ
 d – 11ScSZ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZrO}_2)_{1-x} (\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$

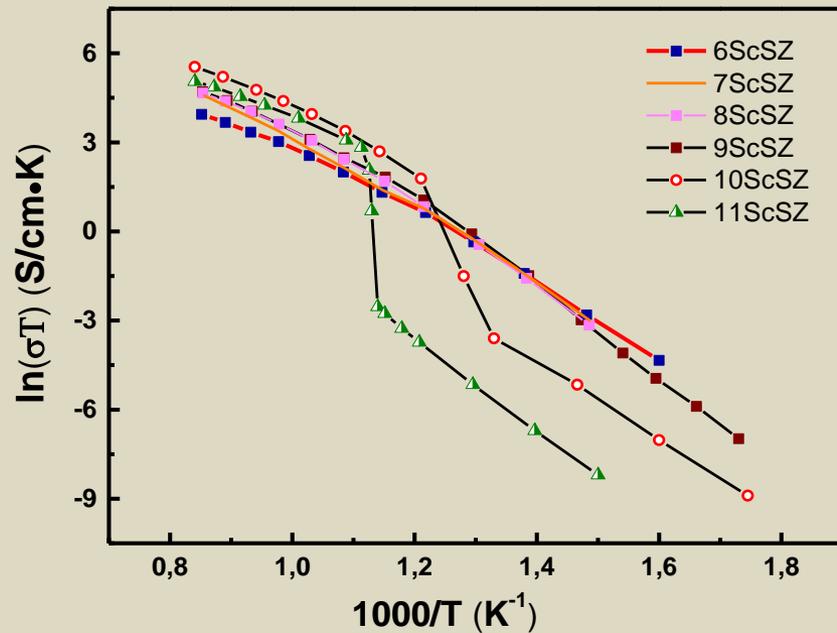
t - тетрагональная, c –кубическая , r –ромбоэдрическая .

Образец	Фаза	Пространственная группа	Содержание фазы об, %	Параметры решетки
6ScSZ	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	100.0(3)	a = 0.3596(4), c = 0.5135(5)
9ScSZ	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	100.0(2)	a = 0.3595(3), c = 0.5122(4)
10ScSZ	c-ZrO ₂	Fm3m	73.5(5)	a = 0.5091(3)
	r-ZrO ₂	R3m	26.5(5)	a = 0.3562(5), c = 0.9010(5)
11ScSZ	r-ZrO ₂	R3m	92.7(6)	a = 0.3563(7), c = 0.9021(6)
	c-ZrO ₂	Fm3m	7.3(7)	a = 0.509(5)

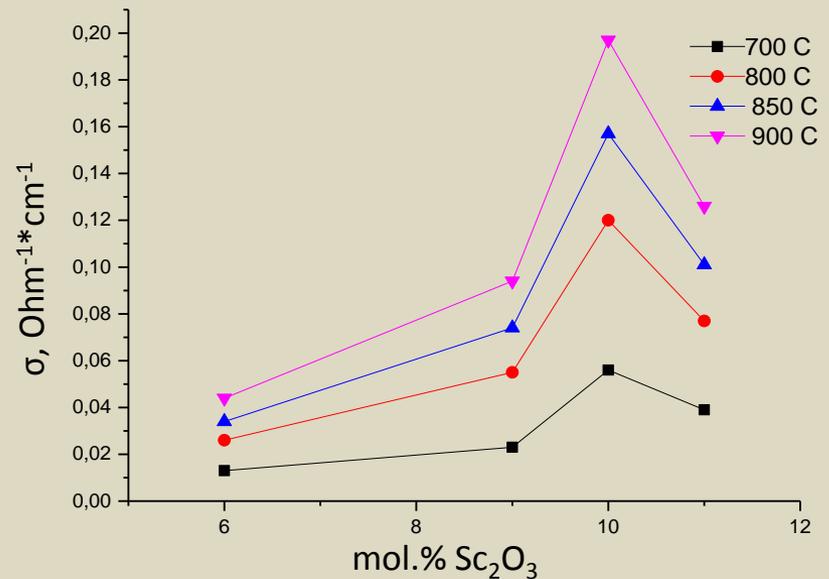
Тетрагональность ($c / \sqrt{2}a$) кристаллов 6ScSZ и 9ScSZ была равна 1,010 и 1,007

Ионная проводимость кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3$

Электропроводность кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x$ ($x = 0.035 - 0.11$);



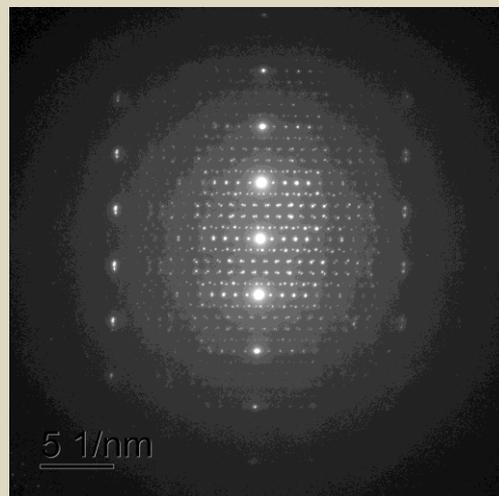
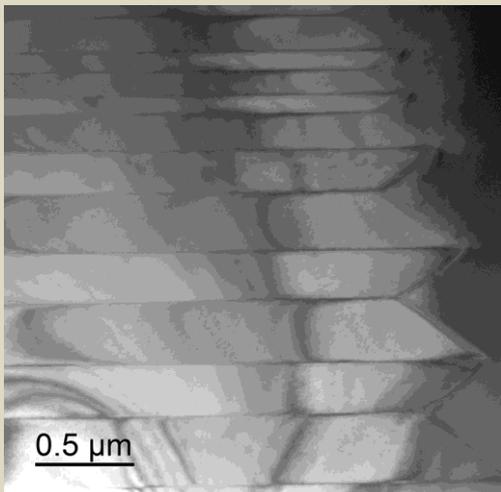
Проводимость кристаллов в координатах Аррениуса



Зависимости проводимости кристаллов от концентрации стабилизирующего оксида при фиксированных температурах

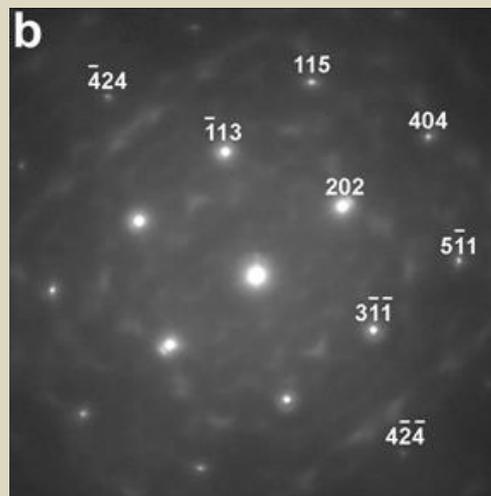
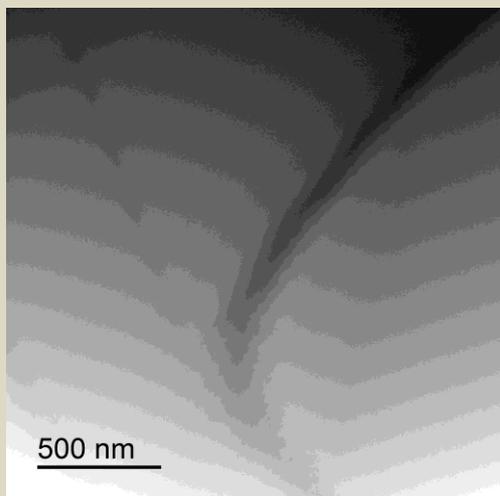
Изменение структуры в кристаллах 11ScSZ при нагреве

25 °C

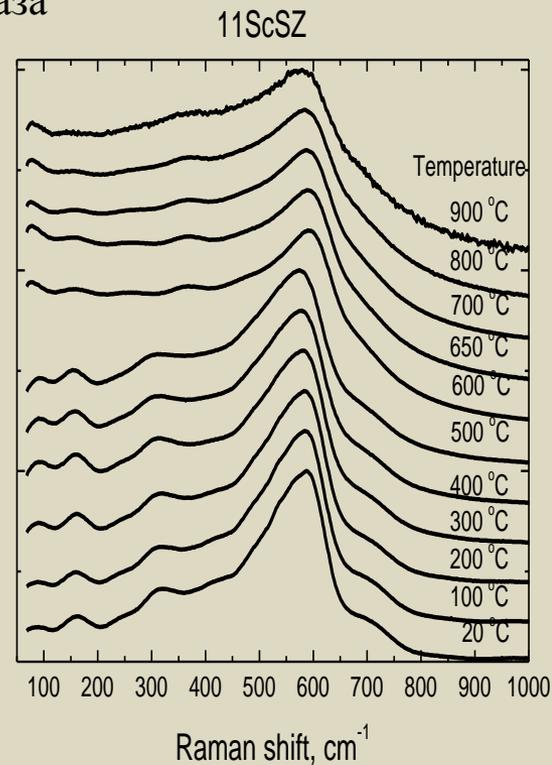


Ромбоэдрическая фаза

850 °C



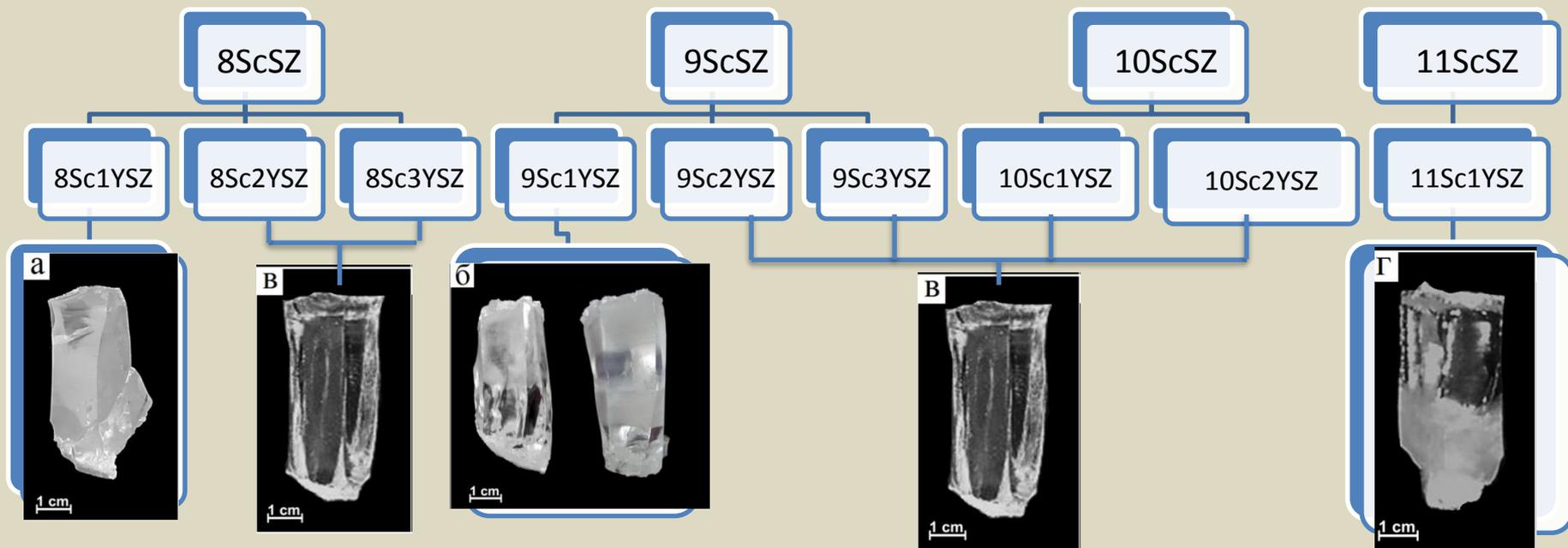
Кубическая фаза



Спектры КРС кристаллов 11ScSZ (диапазоне температур от 20 °C до 900 °C)

Электроннограммы 11ScSZ при комнатной температуре и при температуре выше фазового перехода. Видно, что при нагреве пропадают двойники и происходит трансформация ромбоэдрической фазы в кубическую. Такая же картина наблюдается и в образце 10ScSZ.

Внешний вид кристаллов ZrO_2 - Sc_2O_3 - Y_2O_3

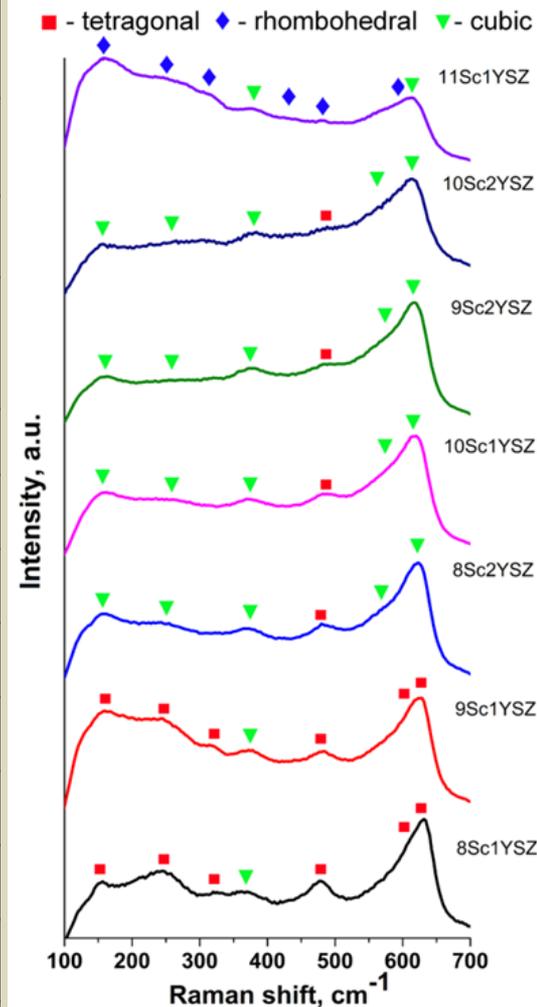


Состав	Обозначение		
		$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_{0.01}$	9Sc1YSZ
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.07}(Y_2O_3)_{0.03}$	7Sc3SZ	$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_{0.02}$	9Sc2YSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}(Y_2O_3)_{0.04}$	7Sc4YSZ	$(ZrO_2)_{0.88}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_{0.03}$	9Sc3YSZ
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.08}(Y_2O_3)_{0.01}$	8Sc1YSZ	$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Y_2O_3)_{0.01}$	10Sc1YSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.08}(Y_2O_3)_{0.02}$	8Sc2YSZ	$(ZrO_2)_{0.88}(Sc_2O_3)_{0.10}(Y_2O_3)_{0.02}$	10Sc2YSZ
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.08}(Y_2O_3)_{0.03}$	8Sc3YSZ	$(ZrO_2)_{0.86}(Sc_2O_3)_{0.11}(Y_2O_3)_{0.01}$	11Sc1YSZ

Фазовый состав и структура ZrO_2 - Sc_2O_3 - Y_2O_3

Данные КРС

Образец		Фазовый состав	Пространственная группа
8Sc1YSZ	Мутная область	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc
	Прозрачная область	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
9Sc1YSZ	Мутная область	t-ZrO ₂ c-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc Fm $\bar{3}$ m
	Прозрачная область	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
7Sc3YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
7Sc4YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
8Sc2YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
9Sc2YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
10Sc1YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
10Sc2YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
11Sc1YSZ	Прозрачная область	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
	Мутная область	c-ZrO ₂ r-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m R3m



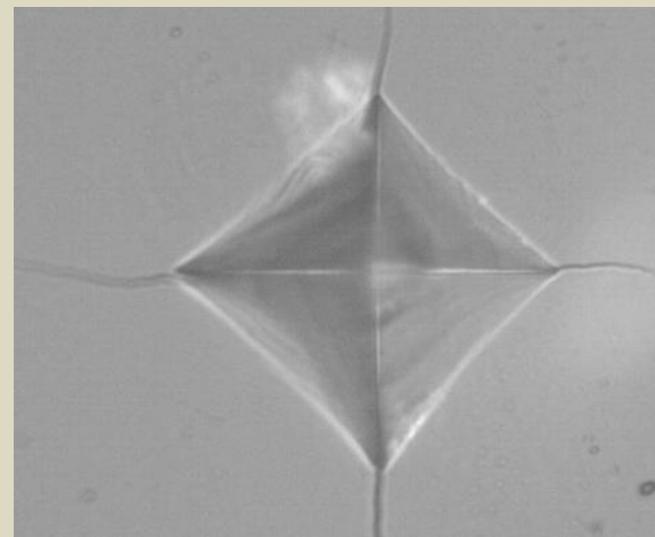
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$

Образцы		Фазы	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	
8Sc1YSZ	Мутная часть	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	a = 0.3600(5) c = 0.5119(5)	
	Прозрачная часть	c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5103(5)	
9Sc1YSZ	Мутная часть	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	a = 0.3600(5) c = 0.5109(5)	
		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5094(5)	
	Прозрачная часть	c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5095(5)	
7Sc3YSZ	Прозрачные кристаллы	c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5106(5)	
7Sc4YSZ		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5108(5)	
8Sc2YSZ		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5101(5)	
8Sc3YSZ		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5104(5)	
9Sc2YSZ		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5098(5)	
9Sc3YSZ		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5101(5)	
10Sc1YSZ		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5093(5)	
10Sc2YSZ		c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5096(5)	
11Sc1YSZ		Мутная часть	r-ZrO ₂	R3m	a = 0.356(1) c = 0.902(2)
			c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.508(1)
	Прозрачная часть	c-ZrO ₂	Fm3m	a = 0.5091(5)	

Механические свойства ZrO_2 - Sc_2O_3 - Y_2O_3

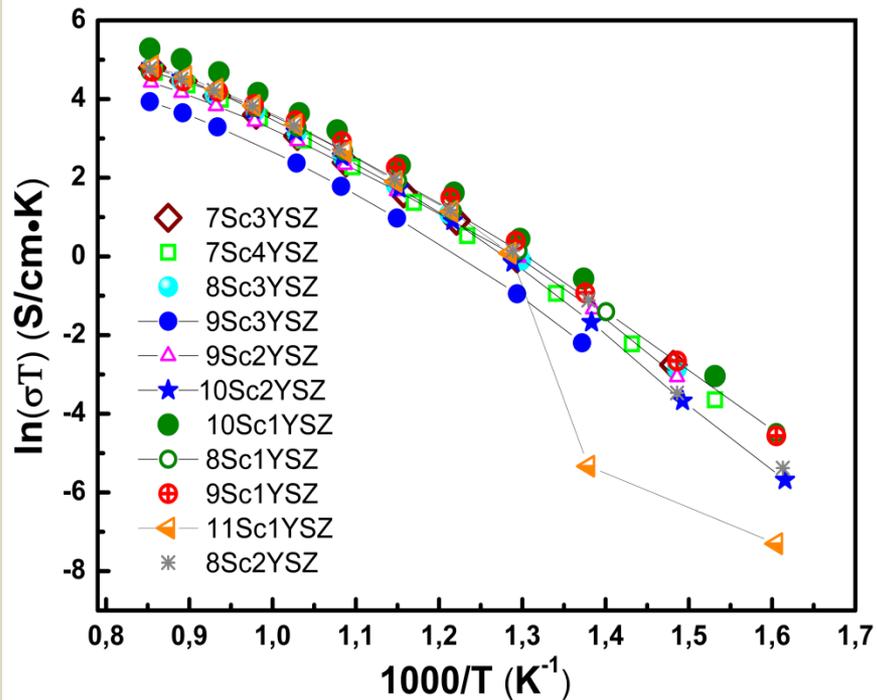
Измерение микротвердости по Виккерсу

Состав	Микротвердость HV (кг/мм ²)	Нагрузка, грамм
8Sc1YSZ	1778±30	200
9Sc1YSZ	1531±40	100
7Sc3YSZ	1732±30	50
7Sc4YSZ	1720±85	25
8Sc2YSZ	1817±20	100
8Sc3YSZ	2176±25	50
9Sc2YSZ	1651±25	100
9Sc3YSZ	1751±90	50
10Sc1YSZ	1800±50	50
10Sc2YSZ	1857±20	100
11Sc1YSZ	1565±35	25

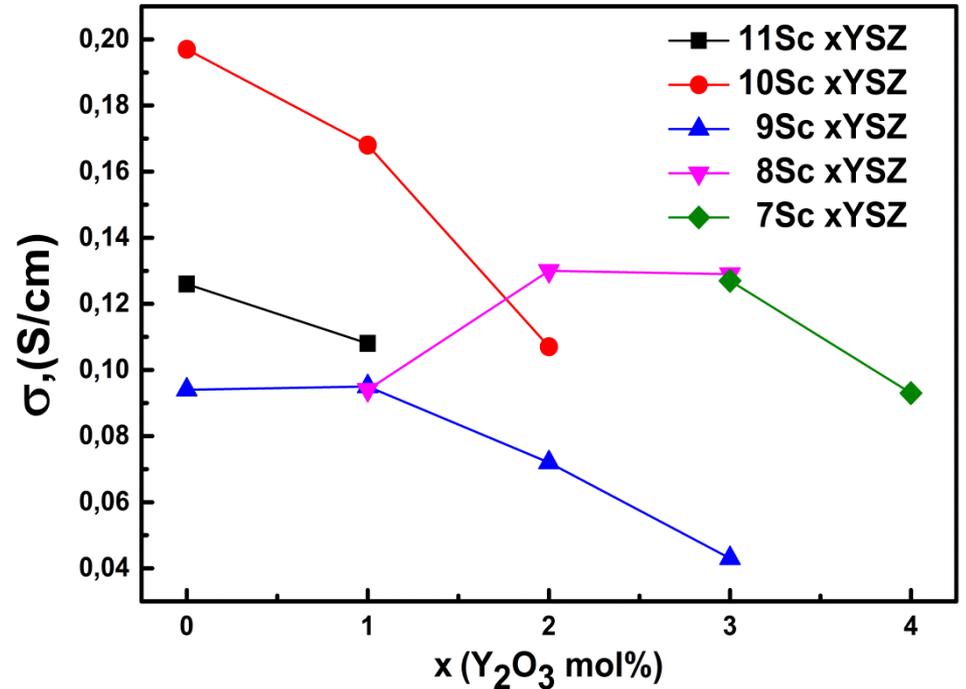


Трещины, возникшие при критической нагрузке индентора

Ионная проводимость монокристаллов ZrO_2 - Sc_2O_3 - Y_2O_3



Температурная зависимость проводимости в координатах Аррениуса



Зависимость проводимости твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ при температуре 1123K от содержания Y_2O_3

ВЫВОДЫ

- ❖ Кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,025-0,15$), $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,06-0,11$) и $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ ($x = 0,07-0,11$, $y = 0,01-0,04$) были выращены направленной кристаллизацией расплава.
- ❖ Изменение проводимости кристаллов YSZ с увеличением концентрации Y_2O_3 имеет немонотонный характер, что связано с изменением структуры и фазового состава кристаллов. Максимальная проводимость характерна для кристаллов (8-10)YSZ, содержащих t'' фазу, в которой атомы кислорода смещены от высокосимметричных позиций в кубической фазе. Падение проводимости с дальнейшим увеличением концентрации Y_2O_3 связано с превращением тетрагональной t'' фазы в кубическую и с постепенным образованием вакансионных комплексов.
- ❖ Зависимость электропроводности кристаллов твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ показала ярко выраженный максимум, соответствующий 10ScSZ. Эти кристаллы содержат в основном t'' фазу, которая сохраняется при высоких температурах. В кристаллах 11ScSZ при фазовом превращении ромбоэдрической фазы при температуре 500-600° C возникает дефектная кубическая структура флюорита вместо фазы t'' . Уменьшение проводимости с увеличением содержания Sc_2O_3 выше 10 мол% может быть связана с различной кристаллической структурой образцов 10ScSZ и 11ScSZ.
- ❖ Максимальная проводимость кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ характерна для составов, содержащий 10 мол% стабилизирующего оксида, а проводимость 10ScSZ выше в ~ 3 раза, чем для 10YSZ.

- ❖ Исследования кристаллов твердых растворов кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y} (\text{Sc}_2\text{O}_3)_x (\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ ($x = 0,07-0,11$, $y = 0,01-0,04$) показали, что однородные прозрачные кристаллы 7Sc3YSZ, 7Sc4YSZ, 8Sc2YSZ, 8Sc3YSZ, 9Sc2YSZ, 9Sc3YSZ, 10Sc1YSZ и 10Sc2YSZ являются однофазными, содержащими только t'' фазу.
- ❖ Необходимое условие получения из расплава однофазных кристаллов диоксида циркония, солегированного оксидами иттрия и скандия - общая концентрация стабилизирующих оксидов $10 \leq C_{\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3} \leq 12 \text{ мол}\%$.
- ❖ Показано, что солегирование Y_2O_3 влияет на проводимость кристаллов твердых растворов различным образом и зависит от содержания Sc_2O_3 в исходной композиции. Введение Y_2O_3 приводит к уменьшению проводимости кристаллов 10ScSZ и 11ScSZ. Для кристаллов с 8 и 9 мол% Sc_2O_3 характерно немонотонное изменение проводимости по мере увеличения содержания Y_2O_3 . Сравнение проводимости с одинаковой общей концентрацией стабилизаторов показывает, что замена Sc_2O_3 на Y_2O_3 не всегда приводит к ее уменьшению.
- ❖ Одним из факторов, влияющих на проводимость кристаллов, является положение кислорода в кристаллической решетке материала. Положение ионов кислорода в кубической и тетрагональной (где $c/\sqrt{2}a > 1$) структурах уменьшает подвижность кислородных ионов по сравнению с их неустойчивым положением в решетке t'' - фазы.

Спасибо за внимание

