



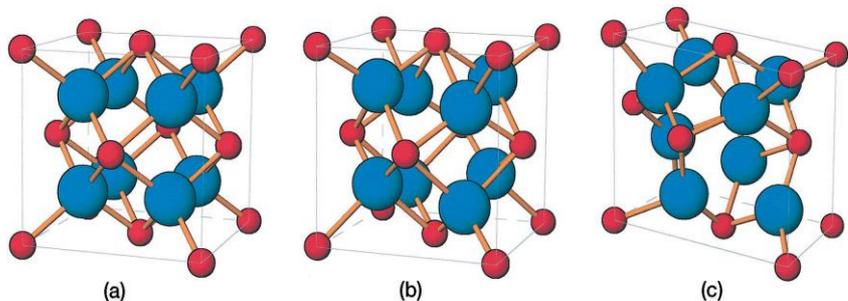
# Материалы для твердооксидных топливных элементов на основе диоксида циркония

А.В. Кулебякин<sup>1</sup>, М.А. Борик<sup>1</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, П.А. Рябочкина<sup>2</sup>,  
Н.Ю. Табачкова<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",  
119049 г. Москва, Ленинский пр., 4.

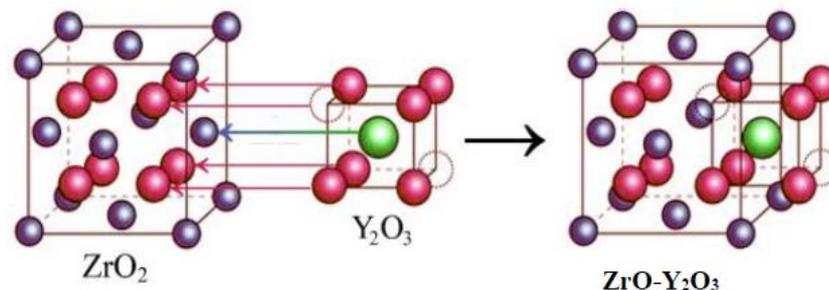


а-кубическая модификация: структурный тип флюорита, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $KЧ_{Zr^{4+}}=8$ ;  $KЧ_{O^{2-}}=4$ ;

б-тетрагональная модификация: структурный тип  $HgI_2$ , пространственная группа  $P4_2/nmc$ ,  $KЧ_{Zr^{4+}}=8$ ;  $KЧ_{O^{2-}}=4$ ;

с-моноклинная модификация: структурный тип бадделеит, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $KЧ_{Zr^{4+}}=7$ ;  $KЧ_{O^{2-}}=3;4$ ;

## Стабилизация кубического $ZrO_2$ оксидом иттрия $Y_2O_3$

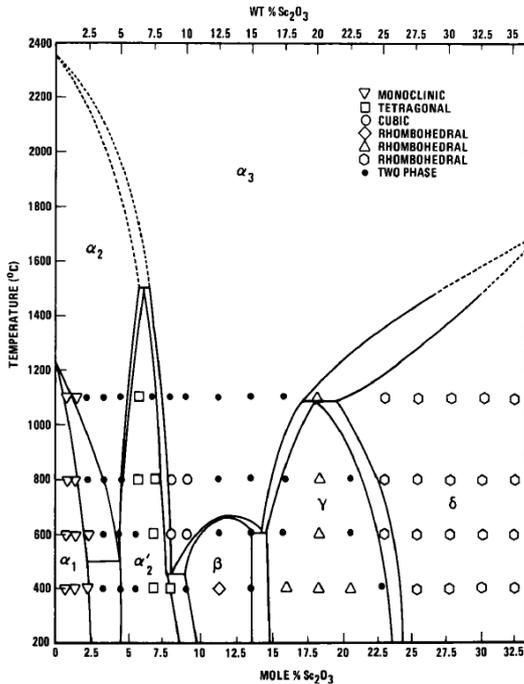


Влияние на электропроводность твердых растворов на основе диоксида циркония оказывают следующие факторы:

- Вид стабилизирующего оксида, что связано с ионным радиусом катиона и особенностями их электронной конфигурации;
- Концентрация стабилизирующего оксида в твердом растворе, определяющая его фазовый состав;
- Локальная структура твердого раствора, определяющая положение компенсирующих кислородных вакансий относительно ионов  $Zr^{4+}$  и катионов стабилизирующей примеси ( $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $R^{3+}$ ).

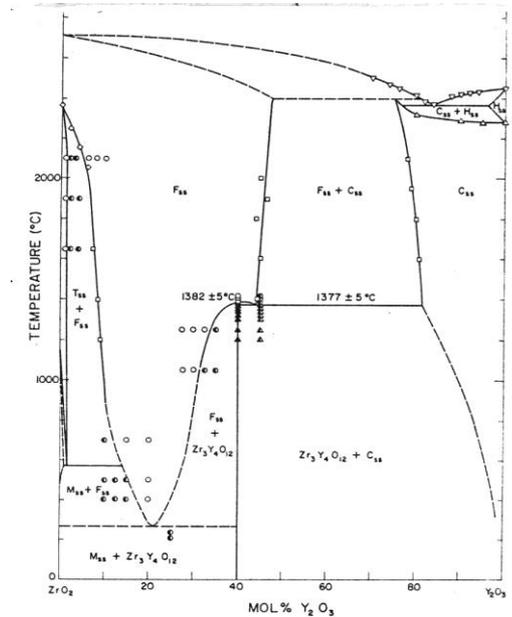
# Материалы на основе твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$

–перспективные твердые электролиты для мембран ТОТЭ, которые обладают наивысшей ионной проводимостью, что позволяет снизить рабочие температуры до 700-800°C.



**Проблемы** применения этих материалов:

- транспортные характеристики нестабильны при рабочих температурах из-за сложного фазового состава;
- составы с максимальной проводимостью  $ZrO_2-(10-11)$  мол.%  $Sc_2O_3$  при нагреве испытывают переход ромбоэдрической фазы в кубическую.

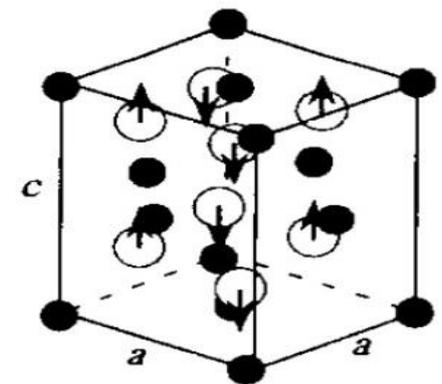
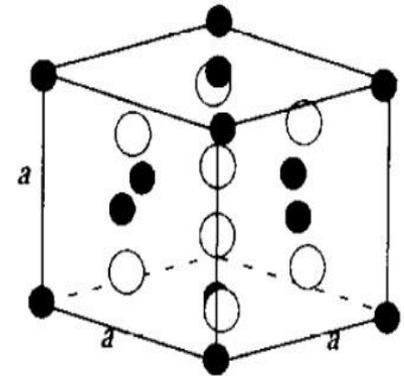


**Возможные пути решения проблем** – стабилизация кубической фазы путем солегирования диоксида циркония оксидами скандия и иттрия/ РЗЭ при сохранении высокой проводимости, характерной для системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$ .

**Процесс старения (деградации)** стабилизированного диоксида циркония-уменьшение величины проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония при длительной работе в условиях повышенных рабочих температур.

Причины деградации (8-10)YSZ и (8-10)ScSZ:

- выделением тетрагональной фазы диоксида циркония из кубической матрицы;
- локальным упорядочением ионов кислорода и кислородных вакансий, приводящих к образованию тетрагональных фаз в кубической матрице при отжиге при 1273К в течение 4500-5000 часов;
- изменения ближнего порядка в окружении ионов  $Zr^{4+}$ , связанного с упорядочением кислородных вакансий. Экспериментально наблюдали уменьшение координационного числа ионов  $Zr^{4+}$  в первой координационной сфере 1NN (с 8 до 5.6);



## Исследования старения диоксида циркония, легированного оксидом скандия и дополнительными примесями:

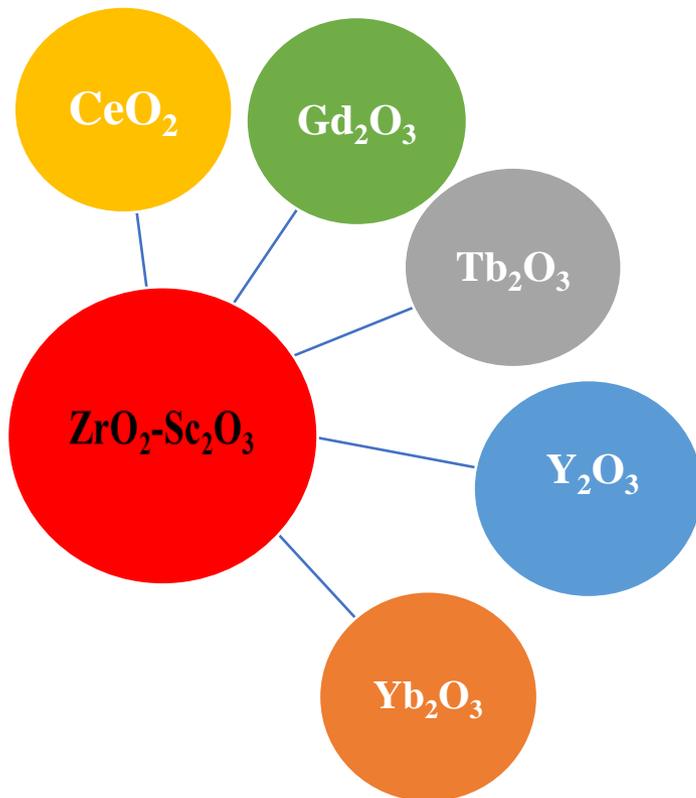
- После отжига при 900 °С в течении 500 часов образцы, легированные 1 мол. % оксидов иттербия и гадолиния, показали уменьшение объемной проводимости в Yb-SSZ (33,7%), SSZ (17,7%) и Gd-SSZ (15,2%), а также появление в них **тетрагональной фазы**, которая и привела к ухудшению проводимости. 1Ce-ScSZ показал наилучшую фазовую стабильность и, следовательно, наименьшее ухудшение проводимости [1];
- Увеличение концентрации содопанта до 2 мол. % предотвратило выпадение тетрагональной фазы, но имело место небольшое снижение проводимости образцов. Тетрагональных преципитатов в образцах с концентрацией 2 мол. % не обнаружено, Фазовый состав не изменился. Причина деградации- **локальное упорядочение вакансий** [1];
- Отжиг при 650 °С в течение 2000 ч **увеличивает степень тетрагональности** вызванную смещением ионов кислорода как в 8ScSZ, так и в образцах 1Yb7ScSZ. Этот сдвиг ионов кислорода в отожженных образцах 1Yb7ScSZ меньше, чем 8ScSZ, которые **содержат t'-фазу**. Не наблюдалось заметной разницы в смещении кислорода в **t''-фазе 1Yb8ScSZ** по сравнению с фазой 9ScSZ после старения [2].

1. C.N. Shyam Kumar , Ranjit Bauri, G. Srinivas Reddy Phase stability and conductivity of rare earth co-doped nanocrystalline zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells Journal of Alloys and Compounds 833 (2020) 155100
2. Vandana Shukla, Kantesh Balani, Anandh Subramaniam, and Shobit Omar Effect of Thermal Aging on the Phase Stability of 1Yb2O3–xSc2O3–(99 – x)ZrO2 (x = 7, 8 mol %. J. Phys. Chem. C 2019, 123, 21982–21992

## Цель работы

Исследование влияния солегирующей примеси  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  на стабильность фазового состава и транспортных характеристик монокристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$ , где  $\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ,  $x=0,08-0,10$ ,  $y=0-0,02$ , в условиях термообработки на воздухе при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 400 часов

Катион	$\text{Zr}^{4+}$	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Tb}^{4+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$
Ионный радиус, Å	0.84	0.87	1.143	0.97	1.053	1.04	0.88	1.019	0.985



## Объекты исследования

Монокристаллы твердых растворов, полученные направленной кристаллизацией расплава.

Для монокристаллов стабильность характеристик определяется лишь фазовой устойчивостью твердого раствора.

ScSZ	
$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}$	8ScSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}$	9ScSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$	10ScSZ
ScCeSZ	
$(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{CeO}_2)_{0.01}$	8Sc1CeSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{CeO}_2)_{0.01}$	9Sc1CeSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{CeO}_2)_{0.01}$	10Sc1CeSZ
ScGdSZ	
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.01}$	8Sc1GdSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.01}$	9Sc1GdSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.01}$	10Sc1GdSZ
ScTbSZ	
$\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_{0.01}$	8Sc1TbSZ
$\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_{0.02}$	8Sc2TbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_{0.01}$	9Sc1TbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_{0.02}$	9Sc2TbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_{0.01}$	10Sc1TbSZ
ScYSZ	
$(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$	8Sc1YSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	8Sc2YSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$	9Sc1YSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	9Sc2YSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$	10Sc1YSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	10Sc2YSZ
ScYbSZ	
$(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$	8Sc1YbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.02}$	8Sc2YbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$	9Sc1YbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.02}$	9Sc2YbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$	10Sc1YbSZ
$(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.02}$	10Sc2YbSZ

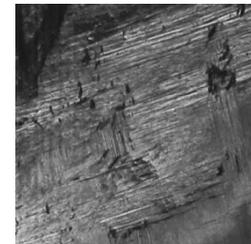
## Составы, обозначения, внешний вид монокристаллов, отожженных при 1000 °С в течение 400 часов

Внешний вид кристаллов

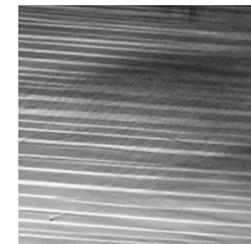
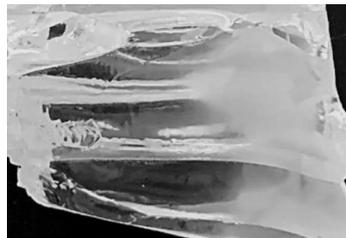
после роста

после отжига

Микроструктура  
областей  
кристаллов со  
светорассеянием



10Sc1YbSZ



9Sc1GdSZ



(8-10)Sc1CeSZ

# Фазовый состав и параметры решетки кристаллов до и после отжига, полученные методом рентгеновской дифракции

Образец	До отжига		После отжига	
	Фаза*	Параметр решетки, nm	Фаза*	Параметр решетки, nm
<b>ScSZ</b>				
8ScSZ	t	a=0.3596(1); c=0.5123(1)	t	a=0.3596(1); <b>c=0.5125(1)</b>
9ScSZ	t	a=0.3595(1); c=0.5122(1)	t r	a=0.3596; <b>c=0.5124(1)</b> a=0,3559; c=0.9007(1)
10ScSZ	C r	a=0.5091(1); a=0.3562(1); c=0.9010(1)	C r	a=0.5091(1); a=0.3561(1); c=0.9012(1)
<b>ScCeSZ</b>				
8Sc1CeSZ	t	a=0.3599(1); c=0.5114(1)	t	a=0.3597(1); <b>c=0.5124(1)</b>
9Sc1CeSZ	t C	a=0.3597(1); c=0.5110(1) a=0.5092(1);	t r	a=0.3598(1); <b>c=0.5117(1)</b> a=0.3560(1); c=0.9006(1)
10Sc1CeSZ	C r	a=0.5091(1); a=0.3560(1); c=0.9007(1)	r C	a=0.3561(1); c=0.9006(1) a=0.5091(1);
<b>ScGdSZ</b>				
8Sc1GdSZ	t	a=0.3599(1); c=0.5116(1)	t	a=0.3599(1); <b>c=0.5118(1)</b>
9Sc1GdSZ	t C	a=0.3604 (1); c=0.5108(1) a =0.5098(1)	t C	a=0.3604 (1); c=0.5110(1) a =0.5098(1)
10Sc1GdSZ	C	a =5.097(1)	C	a =5.097(1)
<b>ScTbSZ</b>				
8Sc1TbSZ	t'	a=0.3600(1); c=0.5113(1)	t'	a=0.3600(1); c=0.5114(1)
8Sc2TbSZ	C	a=0.5102(1)	C	a=0.5102(1)
9Sc1TbSZ	C	a=0.5097(1)	C	a=0.5096(1)
9Sc2TbSZ	C	a=0.5100(1)	C	a=0.5098(1)
10Sc1TbSZ	C	a=0.5095(1)	C	a=0.5094(1)

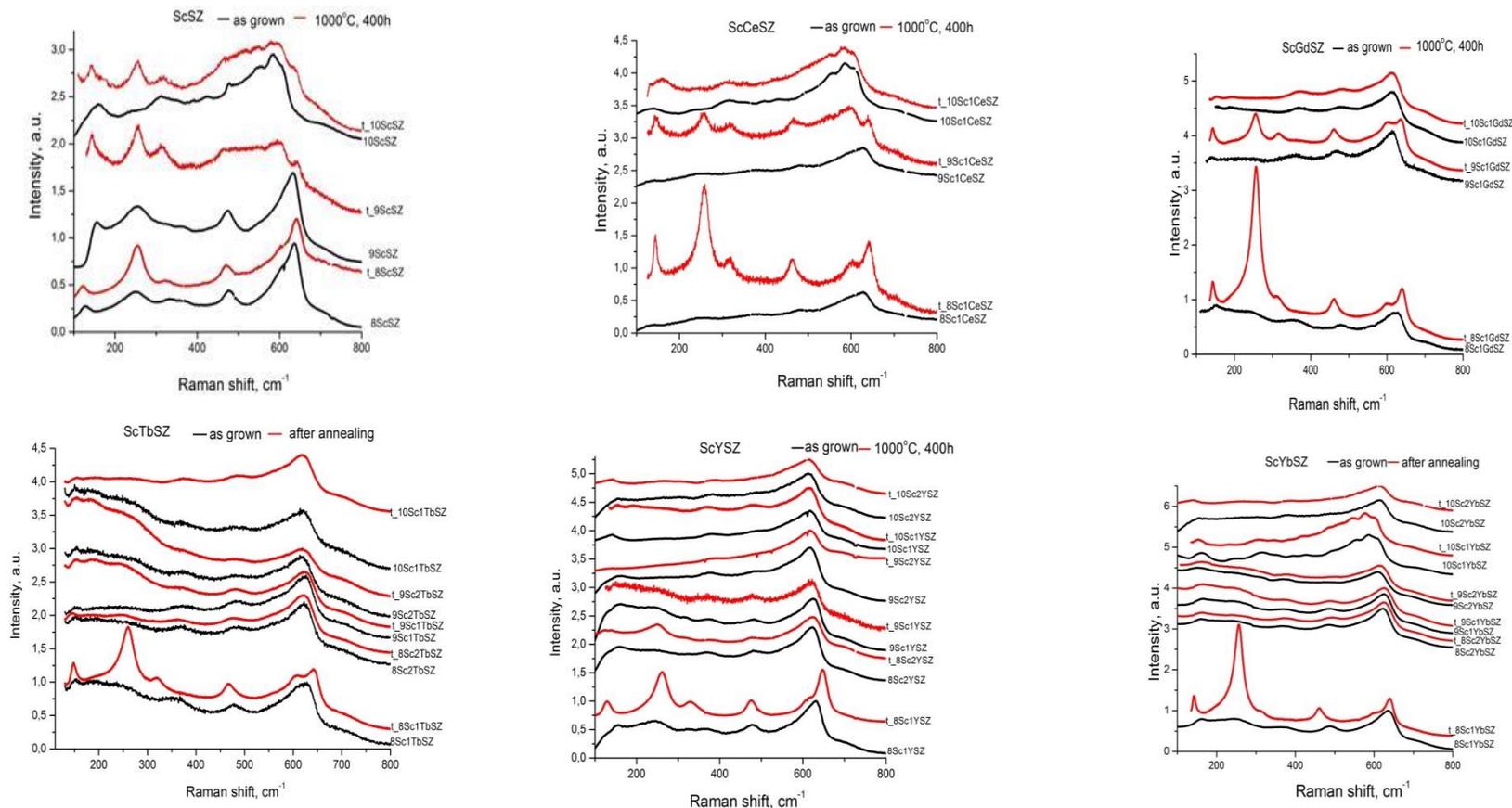
\*t , C и r – тетрагональная, кубическая и ромбоэдрическая модификации скандий стабилизированного диоксида циркония

# Фазовый состав и параметры решетки кристаллов до и после отжига, полученные методом рентгеновской дифракции

Образец	До отжига		После отжига	
	Фаза*	Параметр решетки, nm	Фаза*	Параметр решетки, nm
<b>ScYSZ</b>				
8Sc1YSZ	t	a = 3.6002(1) c = 5.1192(1)	t	a = 0.3601(1) c = 0.5121(1)
	C	a = 0.5103(1)	C	a = 0.5103(1)
8Sc2YSZ	C	a = 0.5104 (1)	C	<b>a = 0.5102 (1)</b>
9Sc1YSZ	t	a = 0.3600(1) c = 0.5117(1)	t	a = 0.3600(1) c = 0.5119(1)
	C	a = 0.5094(1)	C	a = 0.5094(1)
9Sc2YSZ	C	a = 0.5101(1)	C	<b>a = 0.5098(1)</b>
10Sc1YSZ	C	a = 0.5093(1)	C	a = 0.5093(1)
10Sc2YSZ	C	a = 0.5096(1)	C	<b>a = 0.5094(1)</b>
<b>ScYbSZ</b>				
8Sc1YbSZ	t'	a=0.3598(1); c=0.5113(1)	t	a=0.3598(1); c=0.5114(1)
8Sc2YbSZ	C	a=0.5099(1)	C	a=0.5099(1)
9Sc1YbSZ	C	a=0.5094(1)	C	a=0.5094(1)
9Sc2YbSZ	C	a=0.5096(1)	C	a=0.5096(1)
10Sc1YbSZ	C	a=0.5095(1)		
	r	a=0.3563(2); c= 0.9003(2)	r	a=0.3564(2); c=0.9004(2)
10Sc2YbSZ	C	a=0.5095(1)	C	a=0.5094(1)

- у тетрагональных кристаллов увеличивается  $c/a$ , в основном за счет увеличения параметра  $c$ ;
- у кубических кристаллов, содержащих 1 мол% солегирующей примеси, параметр решетки  $a$  не меняется;
- у кубических кристаллов, содержащих 2 мол% солегирующей примеси, параметр решетки  $a$  уменьшается.

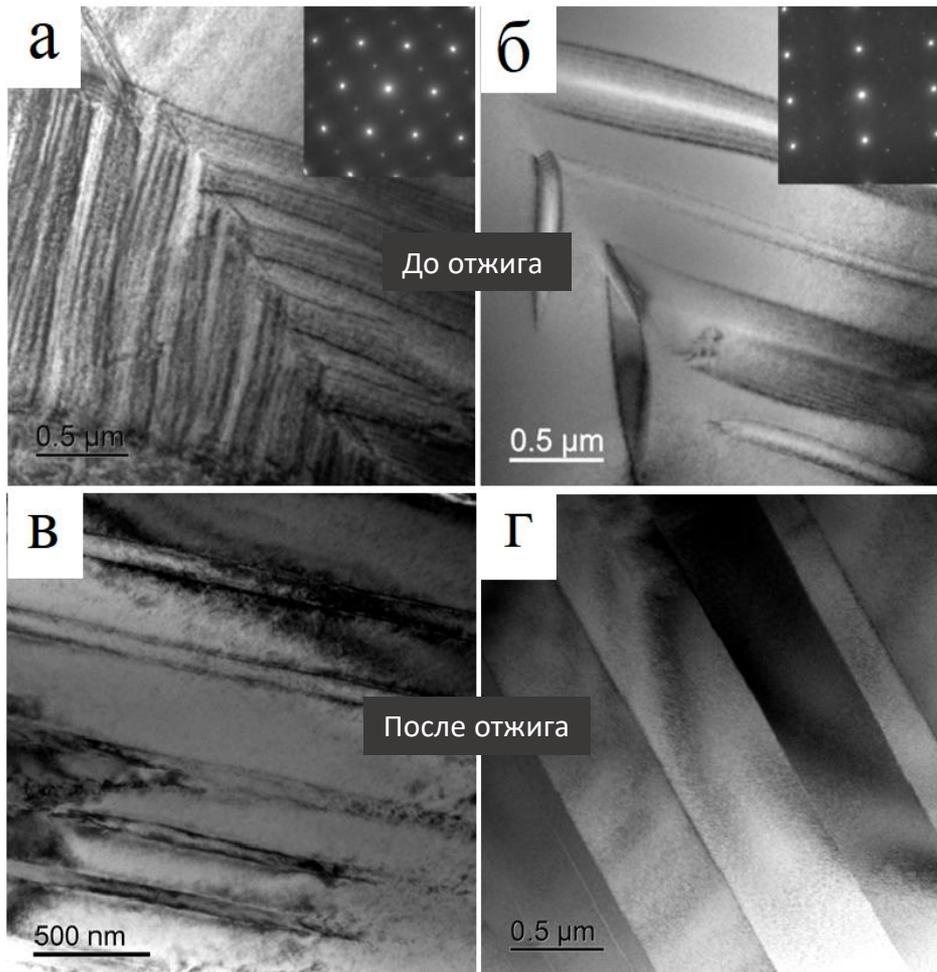
# Фазовый состав кристаллов до и после отжига по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)



После отжига в спектрах КРС кристаллов отмечено:

- (9-10)ScSZ и 9Sc1CeSZ появление дополнительных линий ромбоэдрической и тетрагональной фазы;
- 8ScSZ, 8Sc1RSZ (R- Y, Ce, Gd, Tb, Yb) усиление интенсивности полос, соответствующих тетрагональной структуре;
- 8Sc2RSZ (R- Y, Tb, Yb), 9Sc1SZ(R- Tb, Yb), 9Sc2RSZ (R- Y, Tb, Yb ), 10Sc1RSZ(Y, Gd,Tb), 10Sc2RSZ(Y, Yb) отсутствие изменений и характерный вид для t''-фазы;
- 10Sc1YbSZ, 10Sc1CeSZ сохранение вида, характерного для ромбоэдрической фазы.

# Исследование структуры кристаллов до и после отжига методом просвечивающей электронной микроскопии



Двойникование связано с фазовыми переходами кубической фазы в тетрагональную, либо в ромбоэдрическую фазу при охлаждении кристаллов.

**После отжига** размеры двойников, в кристаллах содержащих тетрагональную фазу или ромбоэдрическую, **увеличились**.

Исследование кристаллов до и после отжига 8Sc2RSZ (R- Y, Tb, Yb), 9Sc1SZ(R- Tb, Yb), 9Sc2RSZ (R- Y, Tb, Yb ), 10Sc1RSZ(Y, Gd,Tb, Yb), 10Sc2RSZ(Y, Gd, Tb, Yb) со структурой  $t''$ -фазы или кубической, каких-либо видимых дефектов (дислокаций, дислокационных петель, двойников и т.д.) не показало. Полученные изображения соответствовали структуре характерной для кубических малодефектных монокристаллов

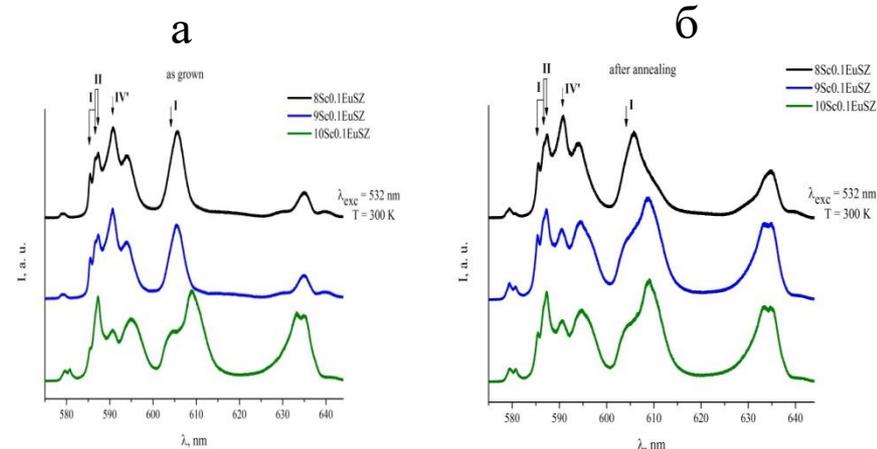
Изображение двойников в кристаллах 8Sc1YbSZ (а, в) и 10Sc1YbSZ (б, г) до отжига и после отжига

Тип центра	$\lambda, \text{nm}$	Описание центра
I	585.5 603	Катион $R^{3+}$ , который имеет одну кислородную вакансию в первой координационной сфере. Координационное число $KЧ_{R^{3+}}=7$ Точечная симметрия центра - тригональная ( $C_{3v}$ ).
II	586.6; 587.3 606	Кислородная вакансия в первой координационной сфере отсутствуют, но присутствуют во второй. Координационное число $KЧ_{R^{3+}}=8$ . Точечная симметрия центра - $C_1$ .
III	593,8, 598,2 580,4	Две кислородные вакансии расположены в первой координационной сфере $R^{3+}$ $KЧ_{R^{3+}}=6$ . Две кислородные вакансии расположены по диагонали грани куба. Точечная симметрия центра - $C_2$ .
IV'	590.8	Кислородные вакансии расположены в дальних координационных сферах $R^{3+}$ $KЧ_{R^{3+}}=8$ . Точечная симметрия наиболее высокая по сравнению с оптическими центрами I и II. Точечная симметрия центра - $D_{2d}$ .

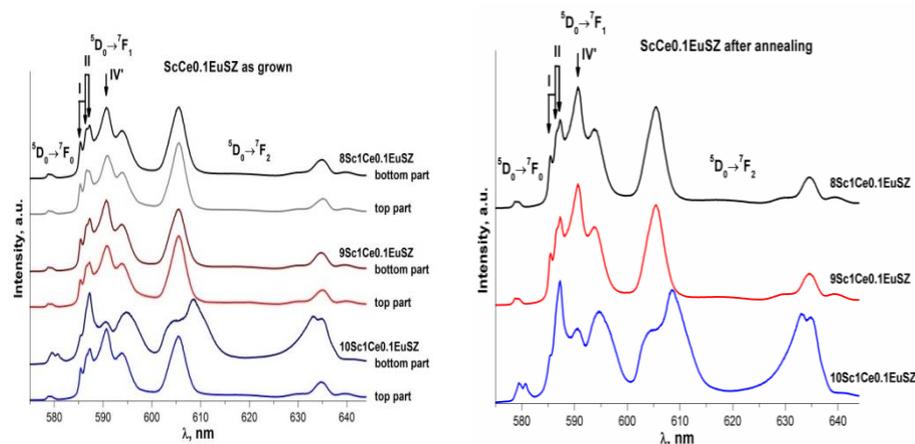
### После отжига кристаллов:

- (1) -солегированных 1мол%  $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ , при концентрации  $Sc_2O_3$  8-9 мол.% сохраняются оптические центры трех типов: I, II и IV;
- (2) -при концентрации 10мол%  $Sc_2O_3$  солегирование 1мол%  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  позволяет сохранить оптические центры трех типов: I, II и IV;
- (3) -при концентрации 10мол%  $Sc_2O_3$  солегирование 1мол%  $Yb$ ,  $Sc$ -не сохраняет локальную структуру

## Влияние отжига на локальную структуру кристаллов



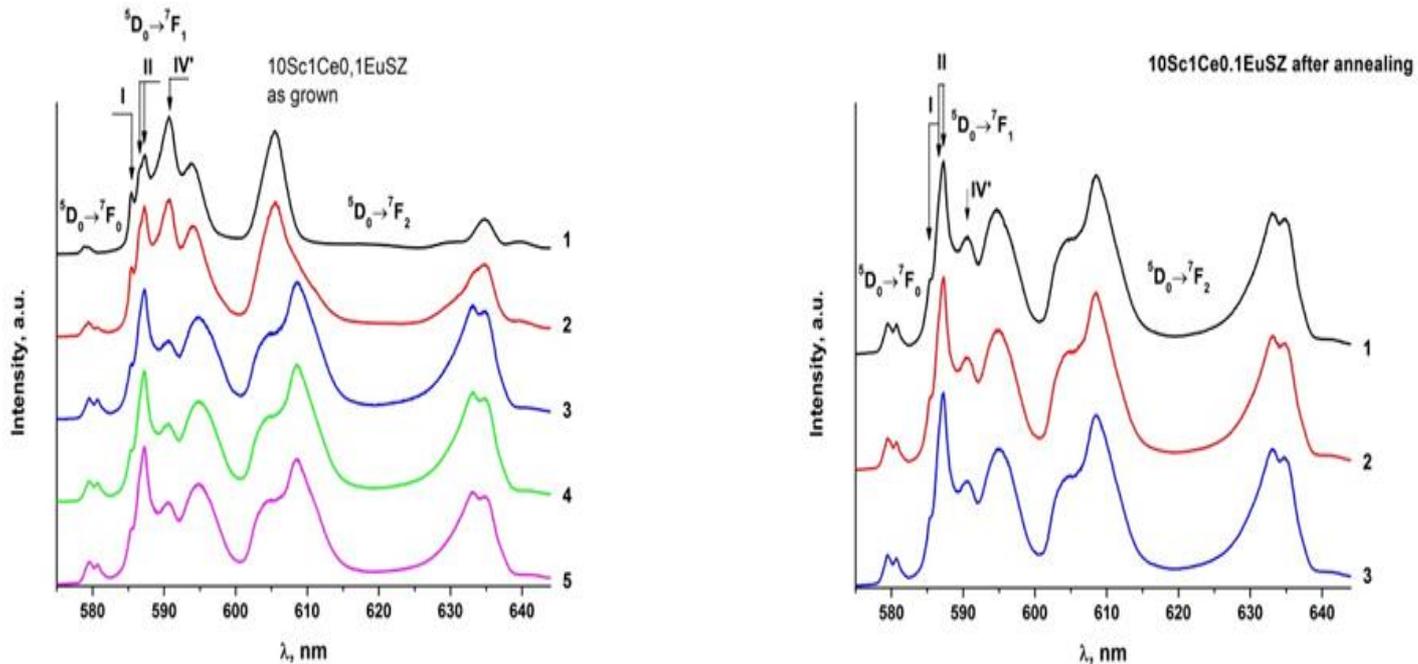
Спектры люминесценции кристаллов (8-10)Sc0.1EuSZ до (а) и после отжига (б)



Спектры люминесценции кристаллов (8-10)Sc1Ce0.1EuSZ до (а) и после отжига (б)

## Влияние отжига на локальную структуру кристаллов

Отжиг приводит к однородности локальной структуры в объеме кристалла.



Спектры люминесценции монокристаллов  $10\text{Sc}1\text{Ce}0.1\text{EuSZ}$  до (а) и после отжига (б)

# Результаты исследования фазовой структуры кристаллов до и после отжига комплексом методов

## Изменения фазового состава после отжига:

- При солегировании ScSZ оксидом церия с переменной валентностью происходит переход части катионов  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  с уменьшением ионного радиуса церия от 1,143 Å до 0,97 Å и числа кислородных вакансий. В результате действие легирующей примеси становится недостаточным для сохранения кубической фазы в кристаллах с содержанием 9мол%  $Sc_2O_3$  после отжига;
- Уменьшение ионного радиуса катиона легирующей примеси от  $Tb_2O_3$  до  $Yb_2O_3$  (от 1,04 до 0,985 Å) позволяет сохранить фазовый состав кристаллов без изменения.
- При солегировании 10ScSZ оксидом иттербия 1мол% из-за малого ионного радиуса  $Yb^{3+}$  (0,985 Å) кубическая фаза неустойчива и после отжига испытывает переход в ромбоэдрическую фазу, а увеличение концентрации  $Yb_2O_3$  до 2мол% позволяет сохранить кубическую фазу. Кристаллы 9Sc1YbSZ в отличие от 9Sc1CeSZ после отжига не меняют фазовый состав.

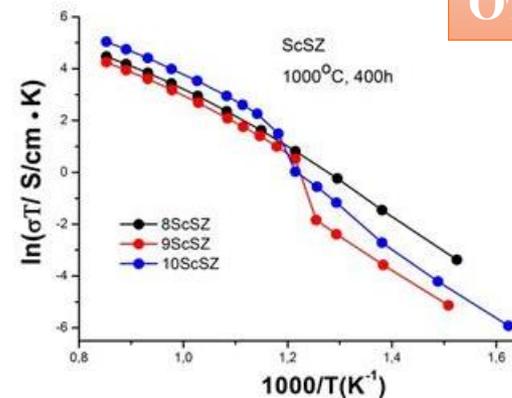
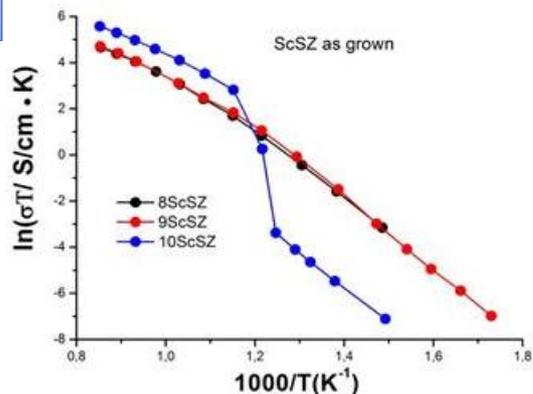
Солегирующая примесь		Фазовый состав					
$R_2O_3$	Мол%	Концентрация $Sc_2O_3$ , мол.%					
		После роста			После отжига		
		8	9	10	8	9	10
$Sc_2O_3$	-	t'	t'	R+C	t'	t'+R	R+C
$CeO_2$	1	t'	t'	R+C	t'	t'+R	R+C
$Gd_2O_3$	1	t'	t'+C	C(t'')	t'	t'	C(t'')
$Tb_2O_3$	1	t'	C(t'')	C(t'')	t'	C(t'')	C(t'')
	2	C(t'')	C(t'')		C(t'')	C(t'')	
$Y_2O_3$	1	t'	t'+C	C(t'')	t'	t'+C	C(t'')
	2	C(t'')	C(t'')	C	C(t'')	C(t'')	C
$Yb_2O_3$	1	t'	C(t'')	R+C	t'	C(t'')	R
	2	C(t'')	C	C	C(t'')	C	C

# ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ScRSZ (R=Ce, Gd, Tb, Y, Yb)

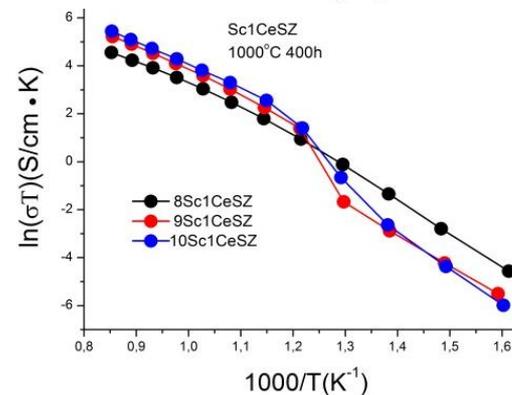
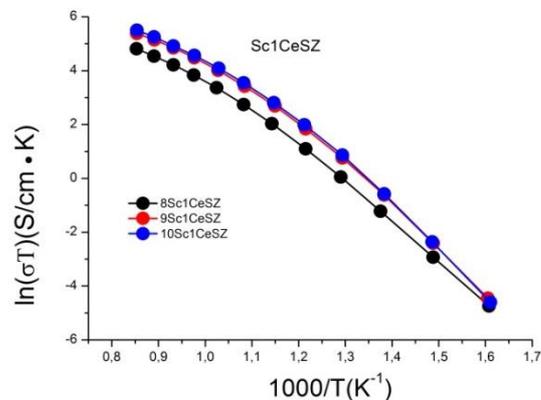
## ДО И ПОСЛЕ ОТЖИГА

Рост

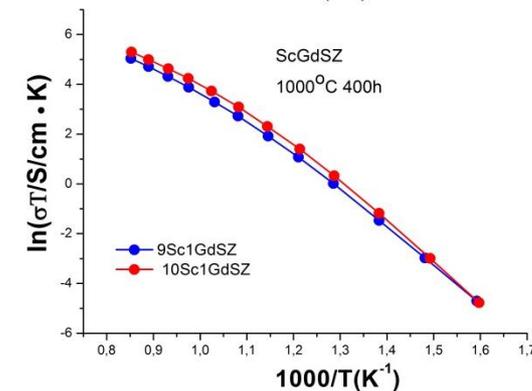
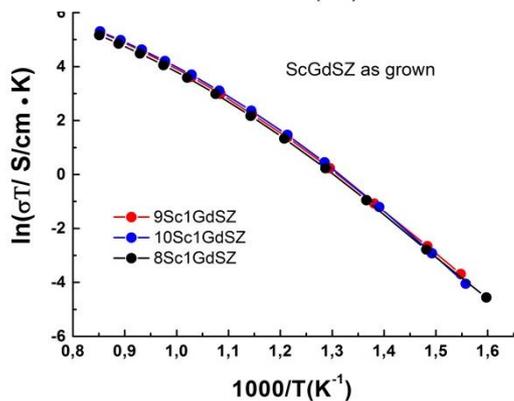
Отжиг



ScSZ



CeO<sub>2</sub>

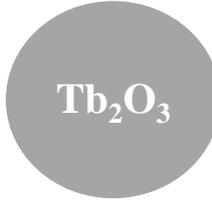
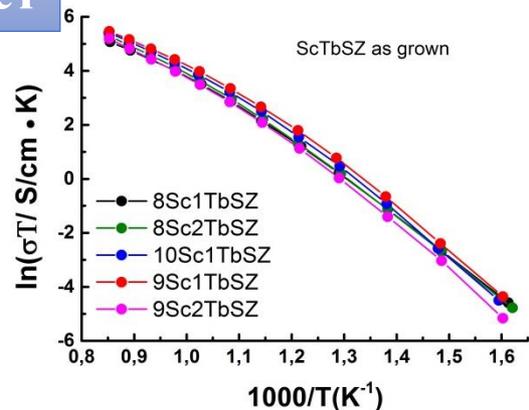


Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

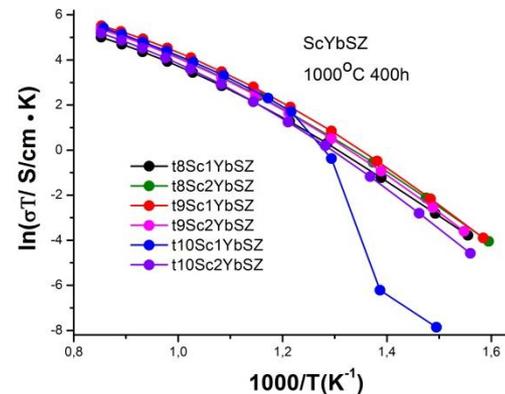
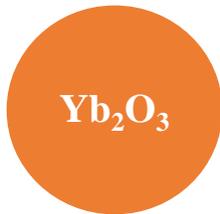
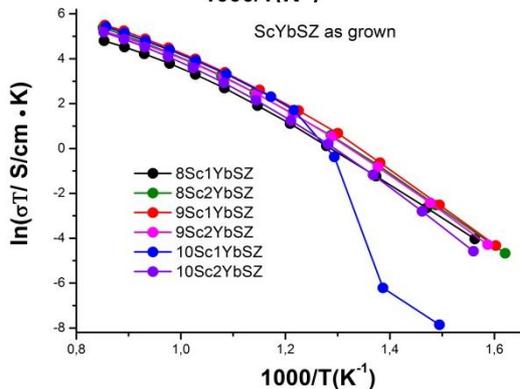
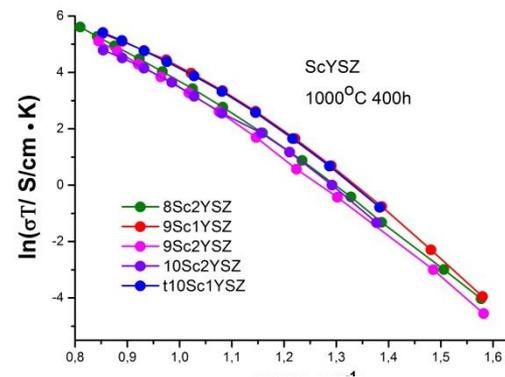
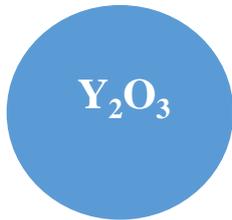
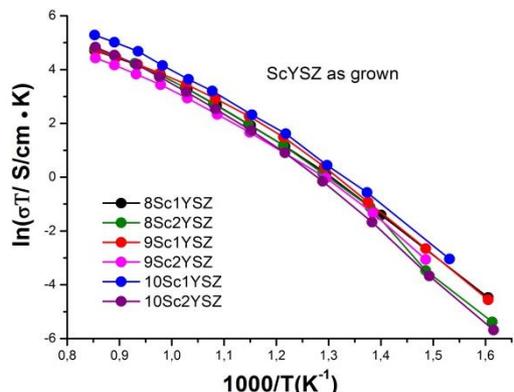
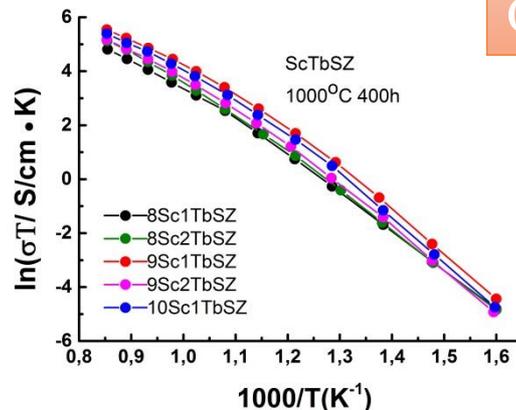
# ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ScRSZ (R=Ce, Gd, Tb, Y, Yb)

## ДО И ПОСЛЕ ОТЖИГА

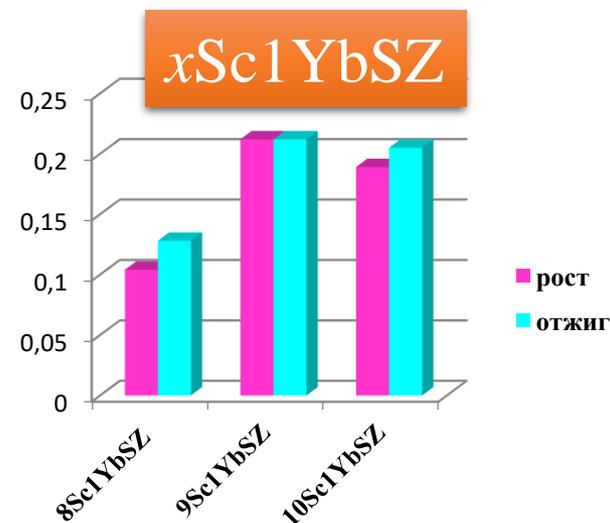
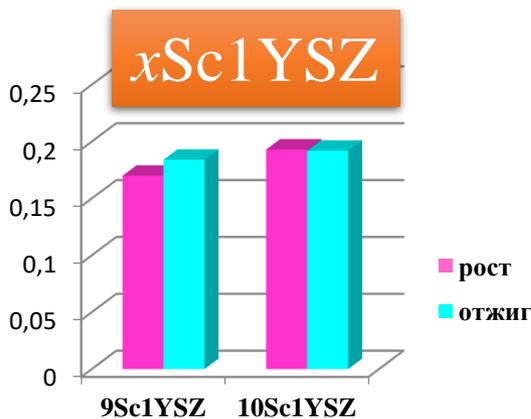
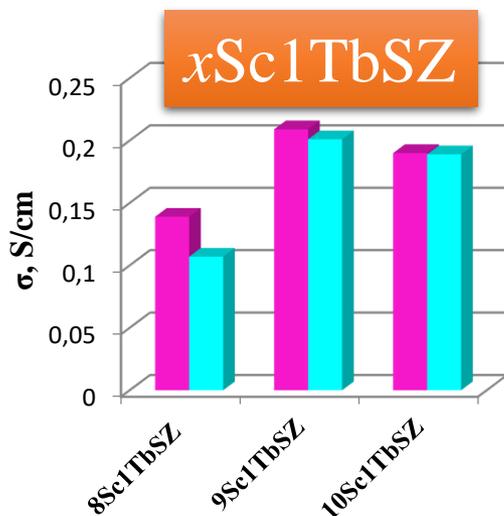
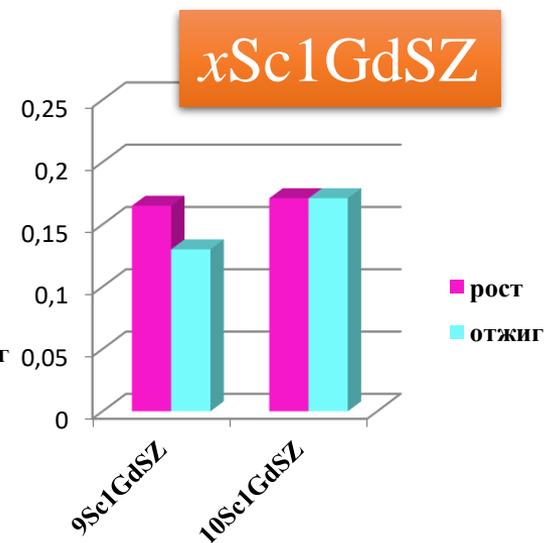
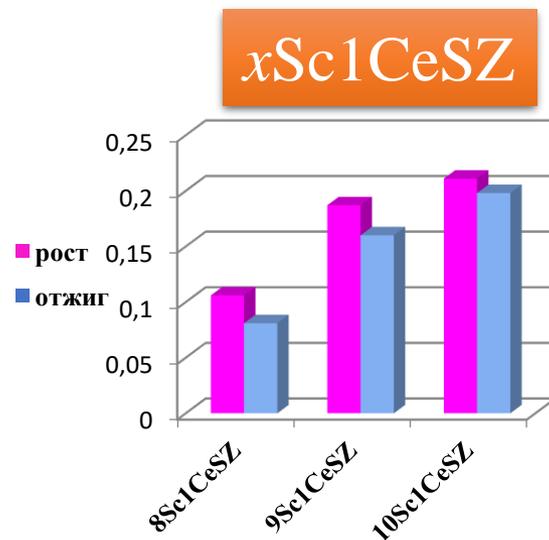
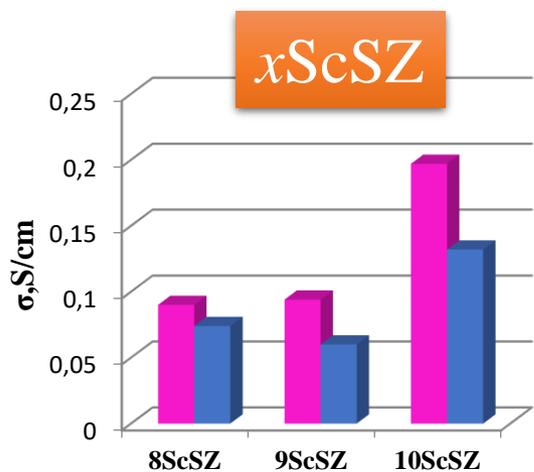
Рост



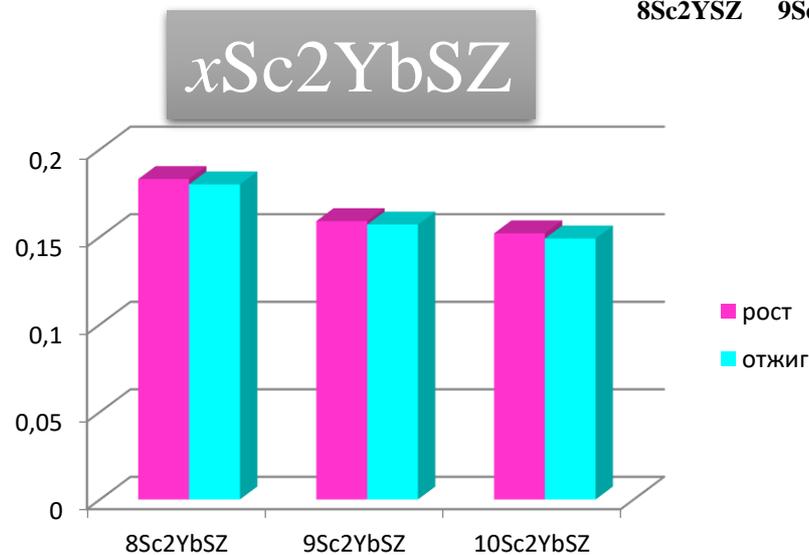
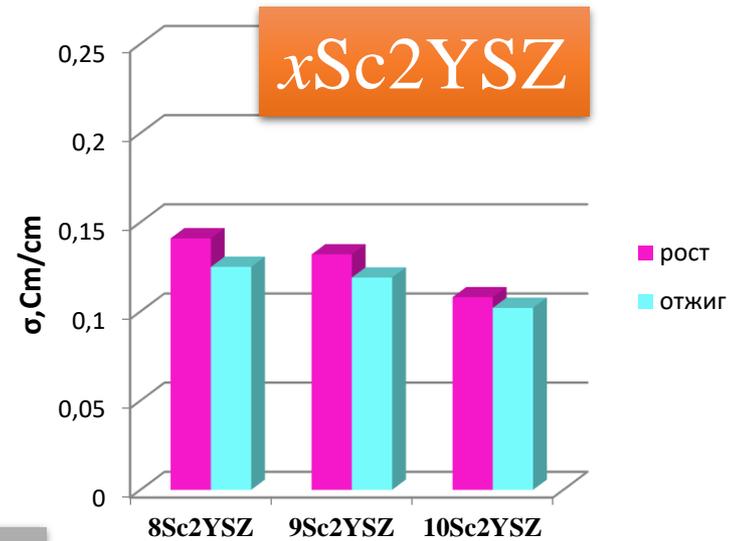
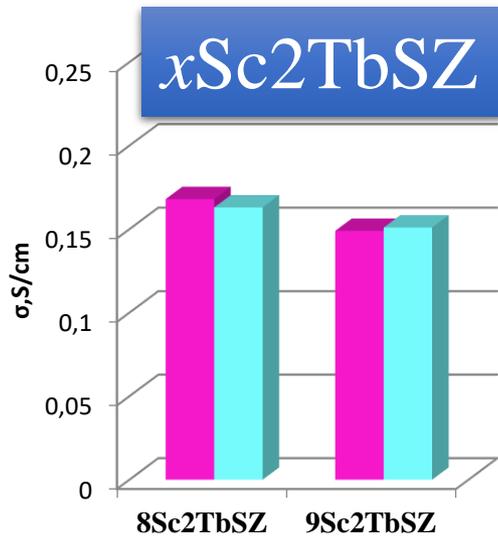
Отжиг



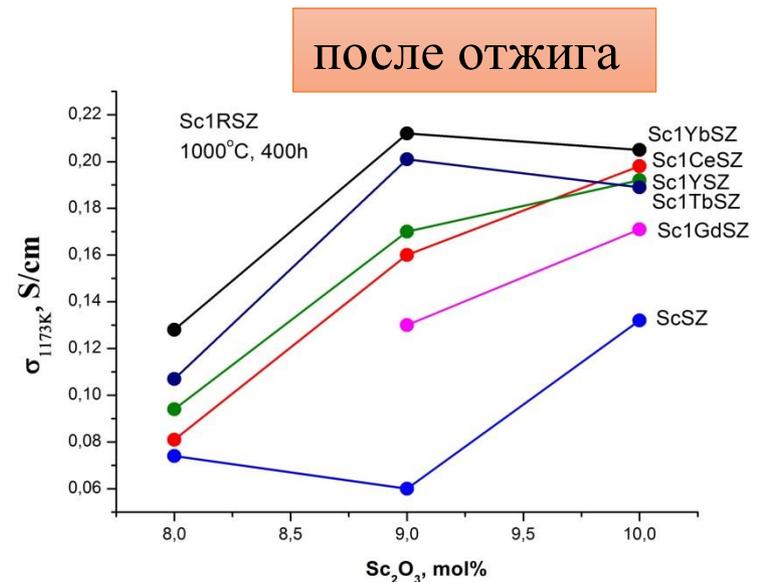
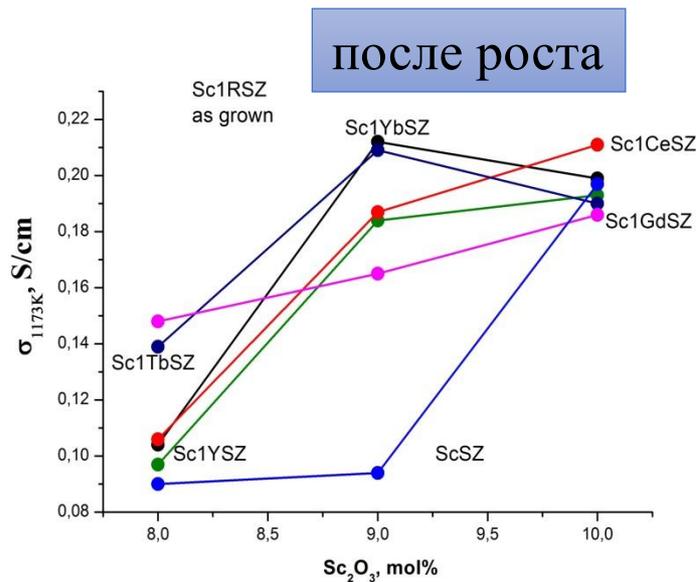
# Изменения величины удельной электропроводности кристаллов $x\text{Sc}1\text{RSZ}$ в результате термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 400 часов



# Изменения величины удельной электропроводности кристаллов $x\text{Sc}_2\text{RSZ}$ в результате термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 400 часов



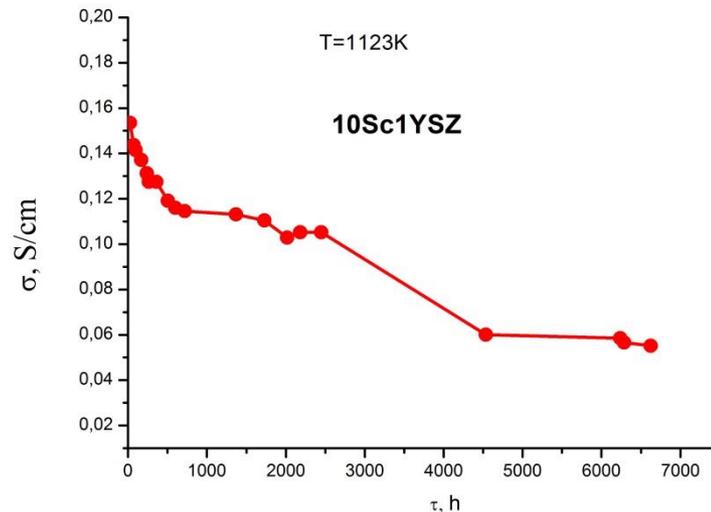
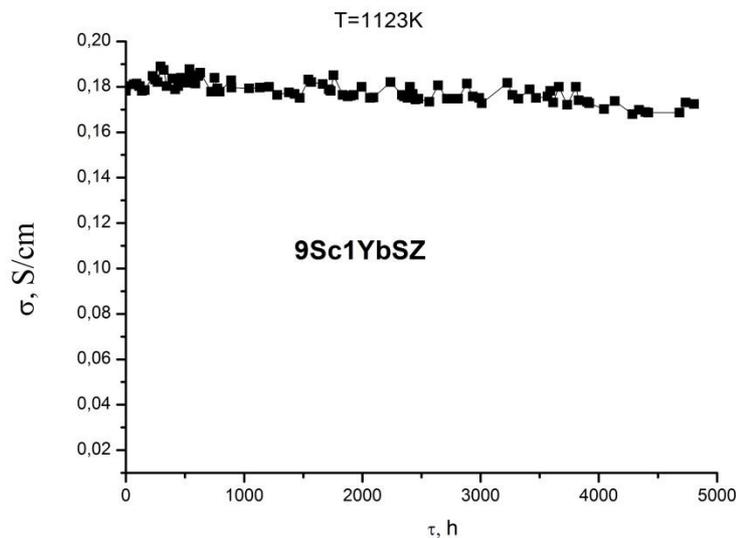
# ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ Sc1RSZ (R=Yb, Y, Tb, Gd, Ce) ДО И ПОСЛЕ ОТЖИГА



Зависимость удельной электропроводности кристаллов Sc1RSZ от содержания оксида скандия при температуре 1173К после роста и после отжига

- упорядочение локальной структуры в объеме кристалла после отжига наглядно показывает зависимость величины проводимости и степени деградации от ионного радиуса солегирующей примеси;
- при легировании 1мол% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллов ScSZ уменьшение ионного радиуса приводит к повышению фазовой устойчивости и сохранению величины электропроводности после отжига при температуре 1000 °С в течение 400 часов;
- при легировании 2мол% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллов ScSZ величина электропроводности незначительно уменьшается

## Ресурсные испытания кристаллов 9Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ



После 5000 часов при температуре 1123K удельная электропроводность в кристаллах 10Sc1YSZ уменьшается на ~60%, а в кристаллах 9Sc1YbSZ практически не изменилась. Отклонения при измерении от исходной величины  $0,178 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  составляли не более 3%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Процесс старения в твердых электролитах на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, зависит от вида дополнительно легирующей примеси и концентраций  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{R}_2\text{O}_3$
2. Уменьшение ионного радиуса катиона легирующей примеси от  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  до  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (от 1,04 до 0,985 Å) позволяет сохранить фазовый состав кристаллов без изменения.
3. Упорядочение локальной структуры в объеме кристалла после отжига наглядно показывает зависимость величины проводимости и степени деградации от ионного радиуса солегирующей примеси;
4. При легировании 1мол%  $\text{R}_2\text{O}_3$  кристаллов ScSZ уменьшение ионного радиуса приводит к повышению фазовой устойчивости и сохранению величины электропроводности после отжига при температуре 1000 °С в течение 400 часов;
5. При легировании 2мол%  $\text{R}_2\text{O}_3$  кристаллов ScSZ величина электропроводности незначительно уменьшается;
6. Наибольшую стабильность транспортных характеристик при ресурсных испытаниях в течение 5000 часов при 1123К показали кристаллы 9Sc1YbSZ, для которых значения удельной электропроводности сохранились практически неизменными.



**Спасибо за внимание**