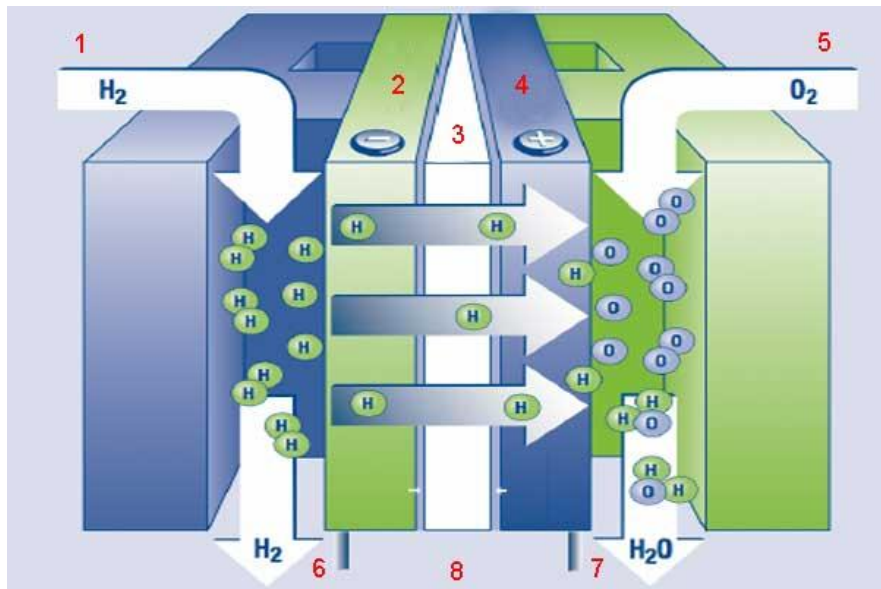


**ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ИТТРИЯ, СКАНДИЯ,
ИТТЕРБИЯ, ГАДОЛИНИЯ.**

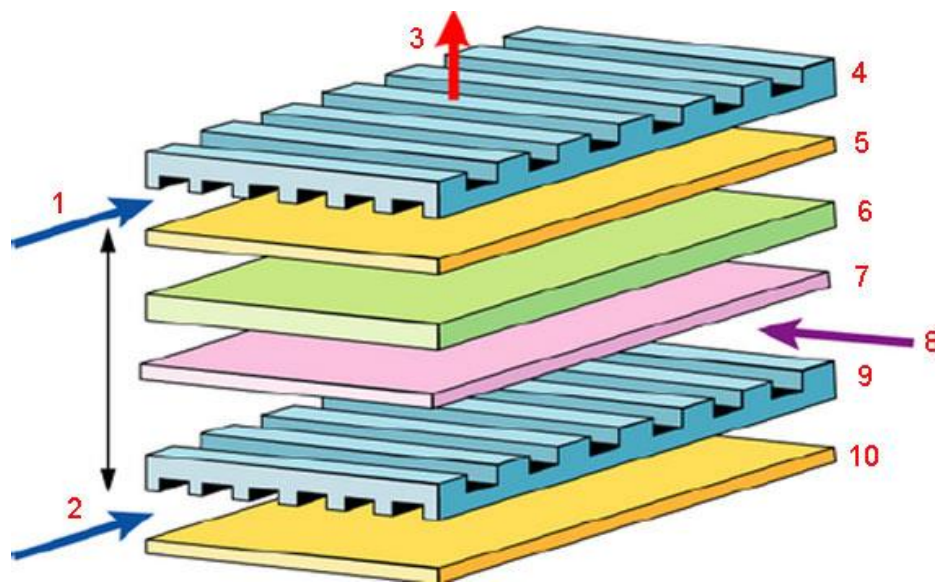
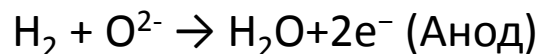
Ломонова Е.Е.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

Устройство ТОТЭ



- 1 – Водород из топлива
- 2,4 – электроды
- 3 – Электролит
- 5 – Кислород из воздуха



Планарная структура ТОТЭ:

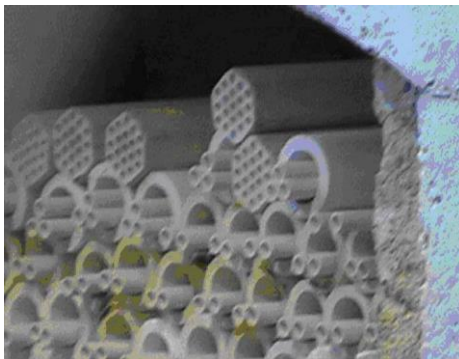
- 1,2 – топливо (водород)
- 3 – электрический ток
- 4 – межкомпонентное соединение
- 5 – анод; 6 – мембрана; 7 – катод; 8 – воздух
- 9 – межкомпонентное соединение
- 10 – анод

Основные требования к материалу, используемому в качестве твердого электролита

- Высокая ионная проводимость ($\sigma_0 > 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и стабильность характеристик в течение длительного времени при рабочих температурах;
- Химическая и механическая совместимость с электродами, чтобы избежать формирования блокирующих фаз интерфейса и минимизировать межфазные сопротивления;
- Технологичность изготовления механически прочных и плотных мембран с малой толщиной и большой площадью или изделий сложной формы, обеспечивающая стабильность характеристик материала и невысокую себестоимость;

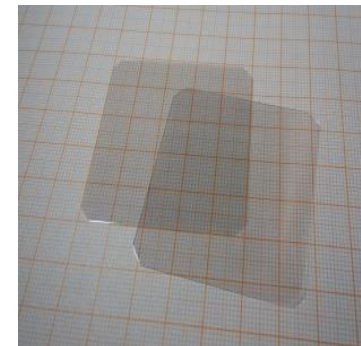
Керамические материалы на основе диоксида циркония.

- Практически не ограничено изготовление изделий по форме и размерам;
- Широкий диапазон технологических приемов изготовления.
- Возможность организации промышленного производства на имеющихся предприятиях;
- На электрофизические характеристики и стабильность керамики в условиях эксплуатации оказывают влияние множество факторов, связанных с особенностями микроструктуры (размеры зерен, неоднородность распределения компонентов по границам зерен и в их объеме), что в свою очередь зависит от технологии (исходные материалы и методы и режимы синтеза)

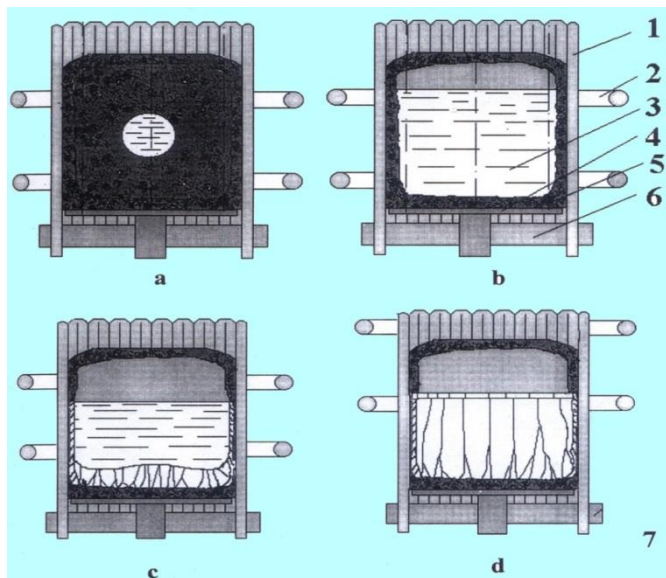


Монокристаллы на основе диоксида циркония.

- ❖ не содержат границ зерен и их электропроводность зависит только от исходного состава и условий кристаллизации, в том числе от скоростей роста и охлаждения слитка кристаллов;
- ❖ быстрый синтез в расплаве из исходных оксидов, не требующий промежуточных предварительных этапов, на которых возможно загрязнение исходных материалов. Дополнительная очистка от примесей в процессе кристаллизации;
- ❖ высокая технологичность, наличие установок, позволяющих в одном технологическом цикле получать до нескольких сот килограмм монокристаллов в течение 24-28 часов;
- ❖ ограничения по размерам и форме, требуется механическая обработка



Метод направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева



1 - стенки холодного контейнера; 2 - индуктор; 3 - расплав;
4 - охлаждаемое дно; 5 - гарниссаж; 6 - изолирующее кольцо



Установка

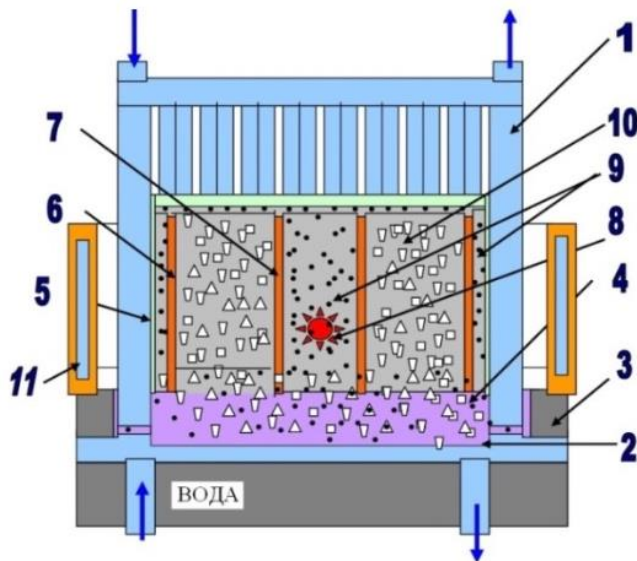
«Кристалл-407»

- ❖ Электрическая мощность - 60 кВт
- ❖ Частота электромагнитного поля - 5.28 МГц
- ❖ Диаметр холодного тигля - 130 мм
- ❖ Масса расплава – 4-6 кг
- ❖ Рабочая атмосфера воздух,

а - стартовое плавление; б - гомогенизация расплава; в - процесс роста кристаллов;
г - полная кристаллизация объема расплава



Метод направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева

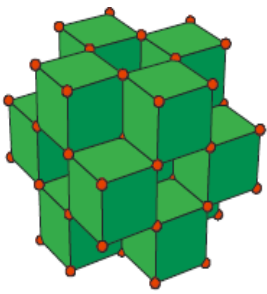


- 1 – стенка холодного контейнера;
- 2 – дно холодного контейнера;
- 3 – скрепляющее кольцо;
- 4 – теплоизолирующий слой на дне контейнера;
- 5 – слой бумаги;
- 6,7 – медные обечайки (после загрузки извлекаются);
- 8 – металл;
- 9 – порошкообразная шихта;
- 10 – кристаллические обходы;
- 11 – индуктор

Установка «Кристалл-403М»

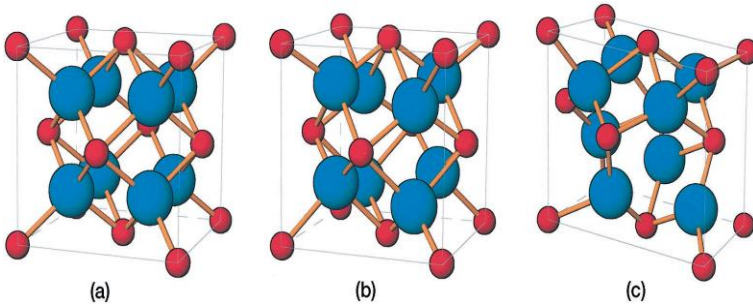
- ❖ Электрическая мощность -160 кВт
- ❖ Частота электромагнитного поля -1,76 МГц
- ❖ Диаметр холодного тигля - 700 мм
- ❖ Масса расплава –600-700 кг
- ❖ Рабочая атмосфера воздух,





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+}).

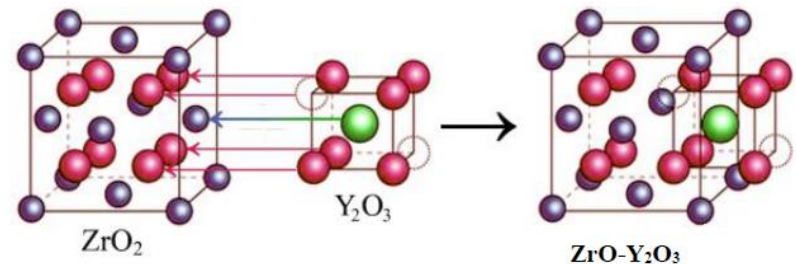


а-кубическая модификация: структурный тип флюорита, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $KЧ_{Zr^{4+}}=8$; $KЧ_{O^{2-}}=4$;

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 R_2O_3



Составы и обозначения выращенных кристаллов ZrO₂, стабилизированного оксидами иттрия, скандия, иттербия и гадолиния

Состав	Обозначение	Состав	Обозначение
(ZrO ₂) _{0.92} (Yb ₂ O ₃) _{0.08}	8YbSZ	(ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08}	8YSZ
(ZrO ₂) _{0.91} (Yb ₂ O ₃) _{0.09}	9YbSZ	(ZrO ₂) _{0.91} (Y ₂ O ₃) _{0.09}	9YSZ
(ZrO ₂) _{0.9} (Yb ₂ O ₃) _{0.1}	10YbSZ	(ZrO ₂) _{0.9} (Y ₂ O ₃) _{0.1}	10YSZ
(ZrO ₂) _{0.89} (Yb ₂ O ₃) _{0.11}	11YbSZ	(ZrO ₂) _{0.89} (Y ₂ O ₃) _{0.11}	11YSZ
(ZrO ₂) _{0.88} (Yb ₂ O ₃) _{0.12}	12YbSZ	(ZrO ₂) _{0.88} (Y ₂ O ₃) _{0.12}	12YSZ

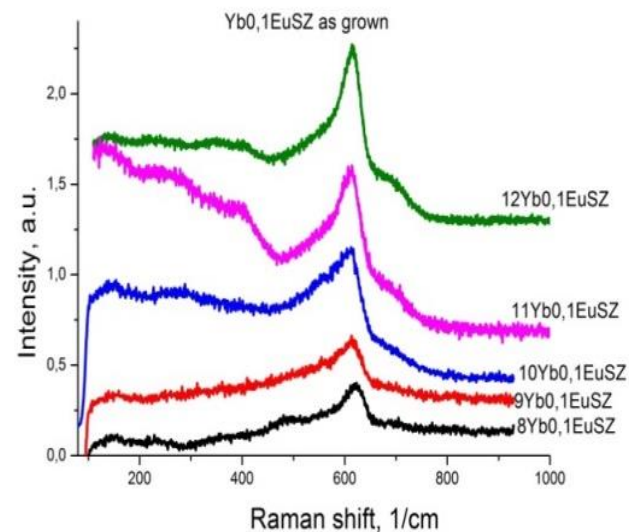
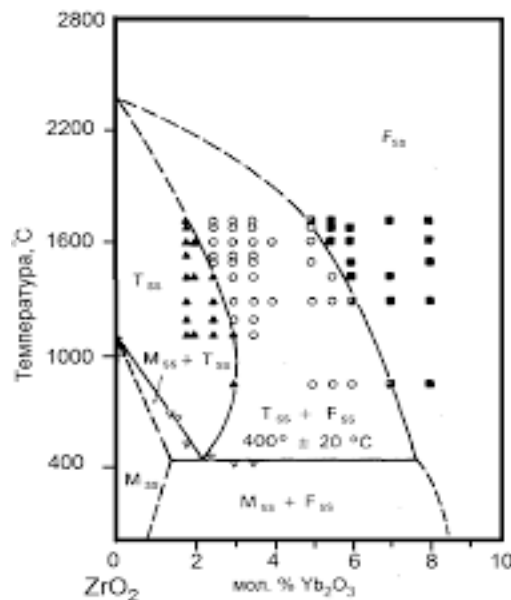
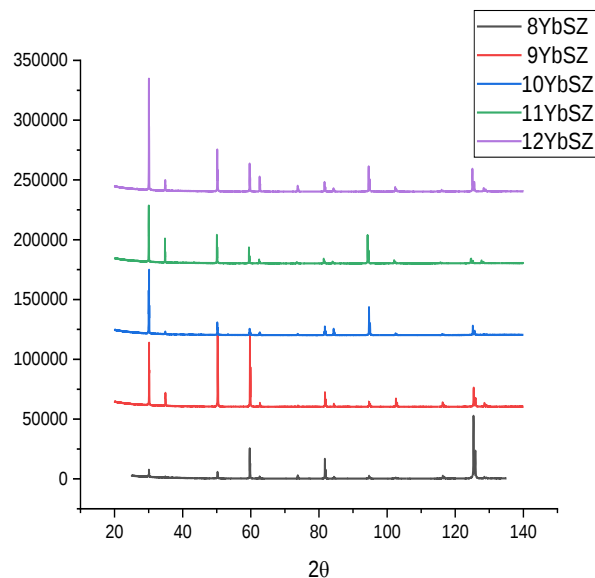
Состав	Обозначение	Состав	Обозначение
(ZrO ₂) _{0.92} (Gd ₂ O ₃) _{0.08}	8GdSZ	(ZrO ₂) _{0.92} (Sc ₂ O ₃) _{0.08}	8YbSZ
(ZrO ₂) _{0.91} (Gd ₂ O ₃) _{0.09}	9GdSZ	(ZrO ₂) _{0.91} (Sc ₂ O ₃) _{0.09}	9YbSZ
(ZrO ₂) _{0.9} (Gd ₂ O ₃) _{0.1}	10GdSZ	(ZrO ₂) _{0.9} (Sc ₂ O ₃) _{0.1}	10YbSZ
(ZrO ₂) _{0.89} (Gd ₂ O ₃) _{0.11}	11GdSZ	(ZrO ₂) _{0.89} (Sc ₂ O ₃) _{0.11}	11YbSZ
(ZrO ₂) _{0.88} (Gd ₂ O ₃) _{0.12}	12GdSZ	(ZrO ₂) _{0.88} (Sc ₂ O ₃) _{0.12}	12YbSZ

Ион	Конфигурация внешних электронов	КЧ по O ²⁻	Ионный радиус
Zr ⁴⁺	4d ² 5s ²	8	0,84
Sc ³⁺	3d ¹ 4s ²	8	0,87
Yb ³⁺	4f ¹⁴ 6s ²	8	0,985
Y ³⁺	4d ¹ 5s ²	8	1,019
Gd ³⁺	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	8	1,053



Фазовый анализ кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$

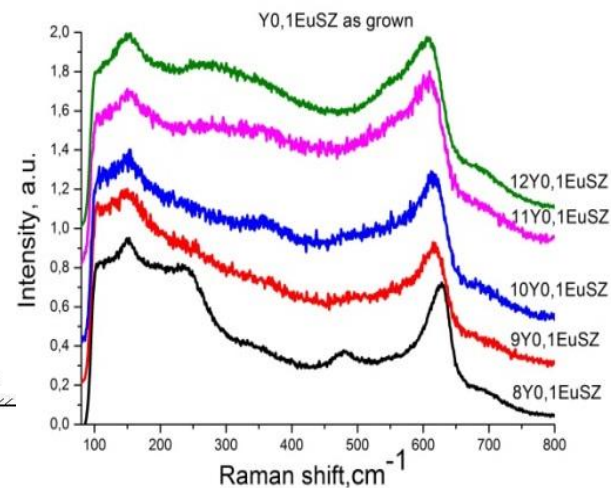
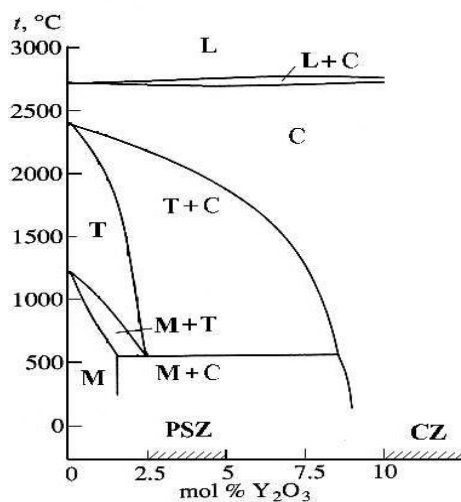
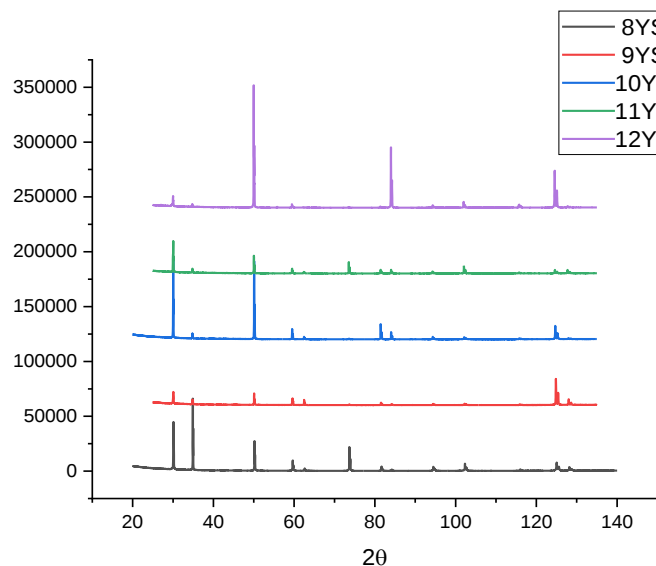
Образец	Фазовый состав*		Пространственная группа симметрии	Параметры решетки, Å □
	кристаллы	порошки		
ZrO ₂ -Yb ₂ O ₃				
8YbSZ	с	с	Fm3m	a = 5.129± 0.001
9YbSZ	с	с	Fm3m	a = 5.131± 0.001
10YbSZ	с	с	Fm3m	a = 5.133± 0.001
11YbSZ	с	с	Fm3m	a = 5.135± 0.001

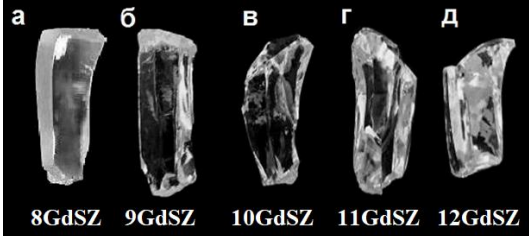




Фазовый анализ кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

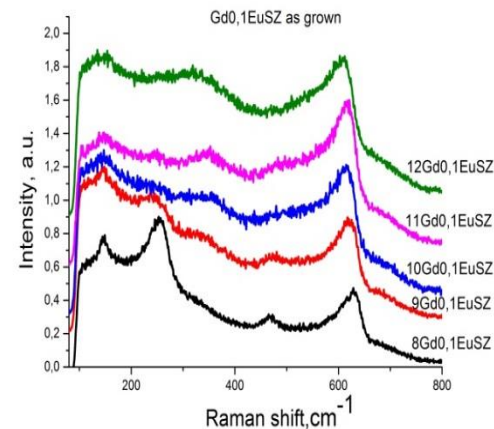
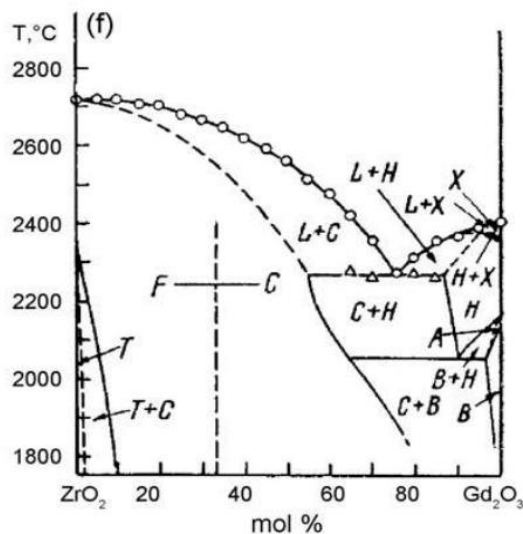
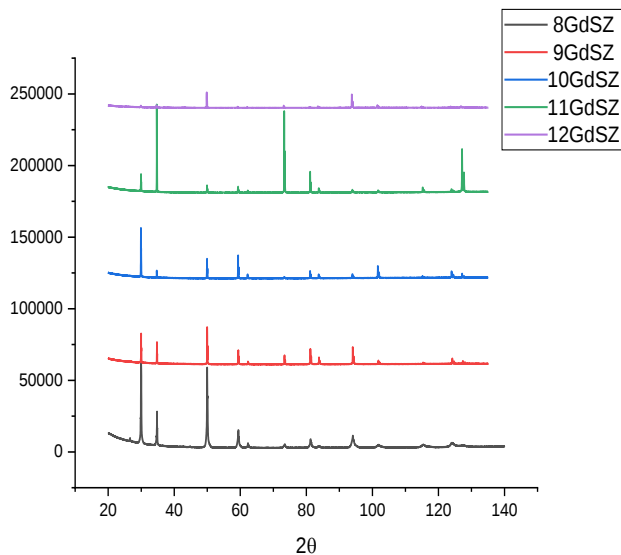
Образец	Фазовый состав*		Пространственная группа симметрии	Параметры решетки,Å □
	кристаллы	порошки		
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃				
8YSZ	с	с t	Fm3m P4 ₂ /nmc	a = 5.138± 0.001 a = 3.6331± 0.02 c = 5.143 ± 0.002
9YSZ	с	с	Fm3m	a =5.141± 0.001
10 YSZ	с	с	Fm3m	a =5.144± 0.001
11 YSZ	с	с	Fm3m	a =5.147± 0.001
12 YSZ	с	с	Fm3m	a =5.149± 0.001





Фазовый анализ кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$

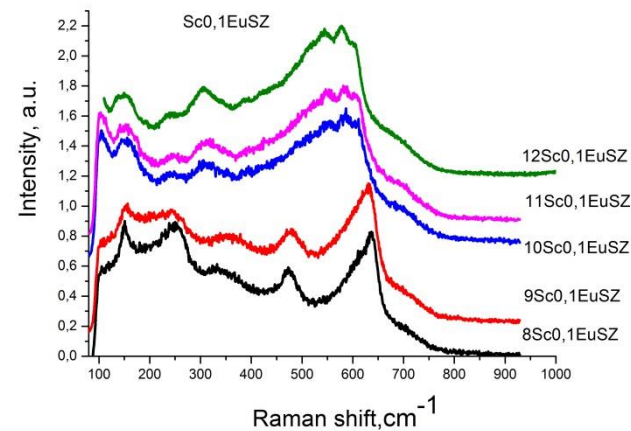
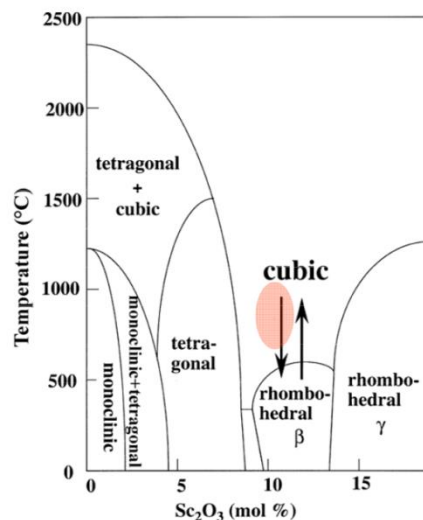
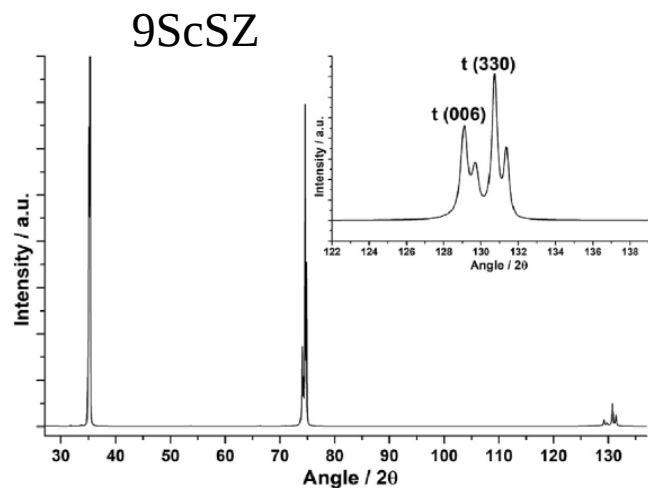
Образец	Фазовый состав*		Пространственная группа симметрии	Параметры решетки,Å □
	кристаллы	порошки		
ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃				
8GdSZ	c t	c t	Fm3m P4 ₂ /nmc	a =5.149± 0.001 a = 3.641±0.002 c = 5.155±0.002
9GdSZ	c	c t	Fm3m P4 ₂ /nmc	a =5.155 ± 0.001 a = 3.645±0.002 c = 5.160±0.002
10GdSZ	c	c	Fm3m	a =5.159 ± 0.001
11GdSZ	c	c	Fm3m	a =5.163 ± 0.001
12GdSZ	c	c	Fm3m	a =5.167 ± 0.001





Фазовый анализ кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$

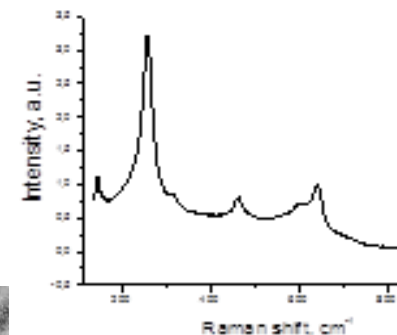
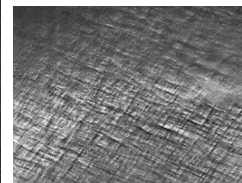
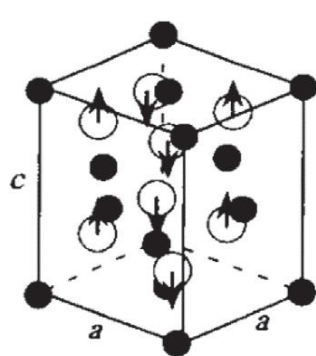
Образец	Фазовый состав*		Пространственная группа симметрии	Параметры решетки,Å
	кристаллы	порошки		
ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃				
8ScSZ	t	t	P4 ₂ /nmc	a=3,596(1) c=5,123(1)
9ScSZ	t	t	P4 ₂ /nmc	a=3,595(1) c=5,122(1)
10ScSZ	c	c	Fm3m	a=5,103(1)
	r	r	R3m	a=3,565(1) c=9,015(1)
11ScSZ	c	c	Fm3m	a=5,094(1)
	r	r	R3m	a=3,560(1) c=9,030(1)
12ScSZ	r	r	R3m	a=3,560(1) c=9,030(1)



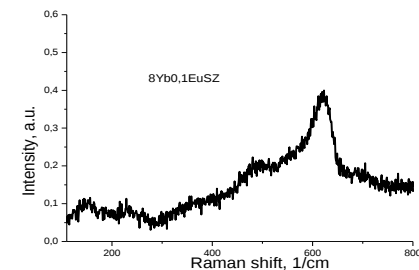
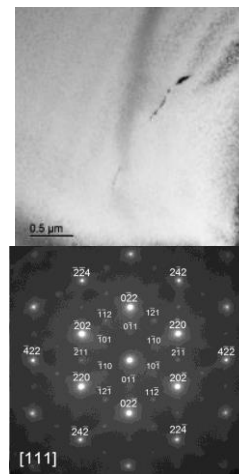
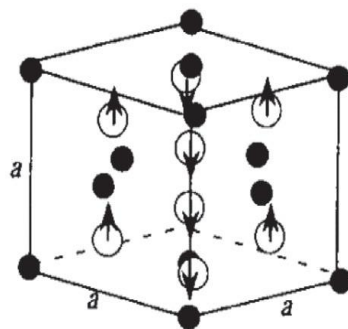
Участок фазовой диаграммы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$

Методы определения фазового состава в кристаллах RSZ

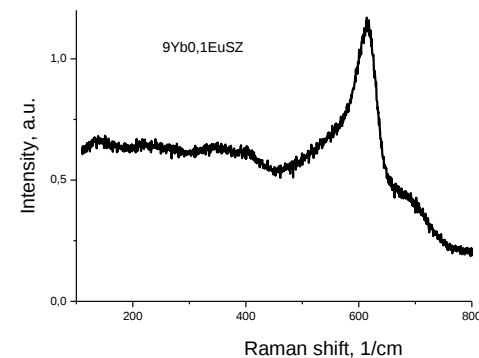
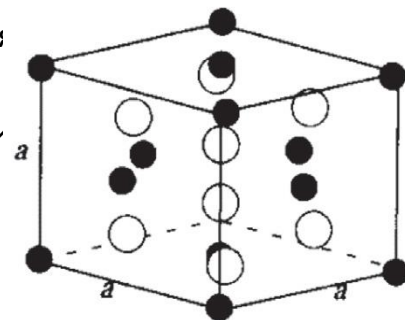
t'- тетрагональная
модификация $P4_2/nmc$:
существует смещения
кислорода $\uparrow \downarrow$ $c > b = a$
 $\beta = 90^\circ$



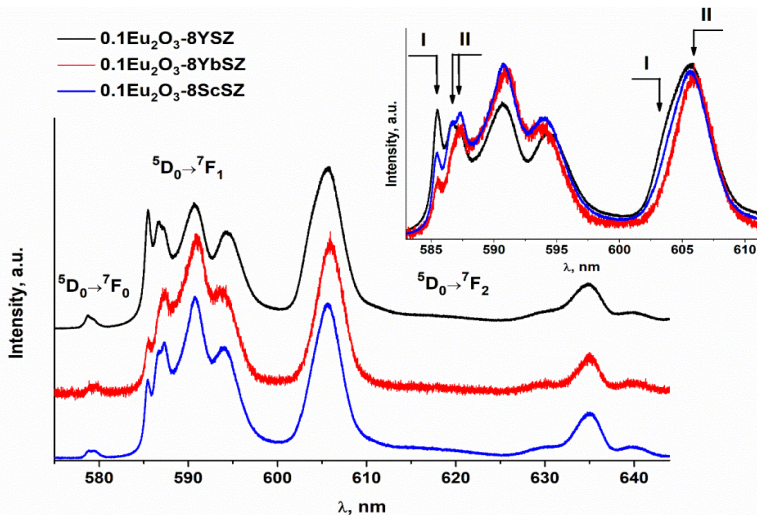
t''- тетрагональная
модификация $P4_2/nmc$ $c =$
 $b = a$ $\beta = 90^\circ$ смещения
кислорода $\uparrow \downarrow$
очень мало



c- кубическая модификация:
 $Fm\bar{3}m$ $c = b = a$ $\beta = 90^\circ$
смещения кислорода $\uparrow \downarrow$
нет

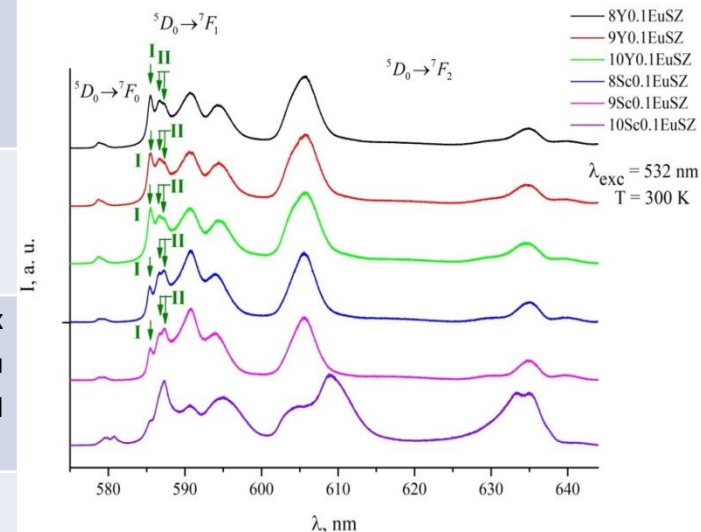


Локальная структуры кристаллов

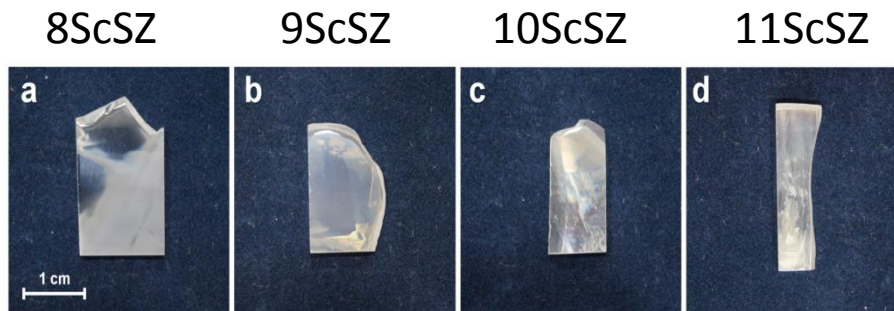
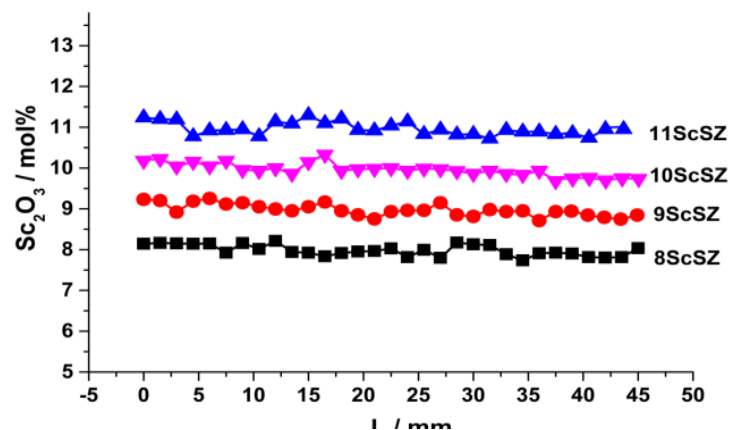


На положение анионных вакансий относительно катионов в решетке влияют как кулоновское взаимодействие противоположно заряженных гетеровалентных катионов и кислородных вакансий, так и упругие напряжения, которые возникают в решетке при введении катионов с ионными радиусами отличными от радиуса катионов основы Zr^{4+} .

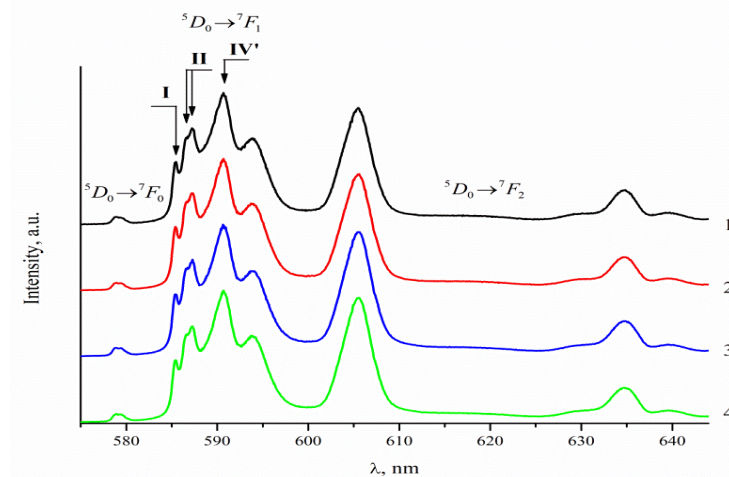
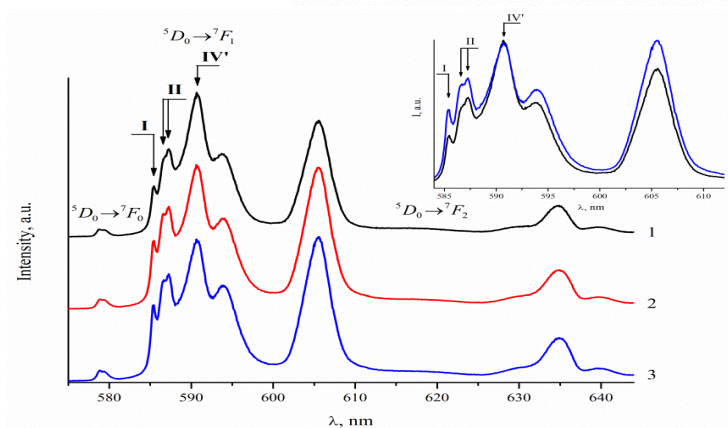
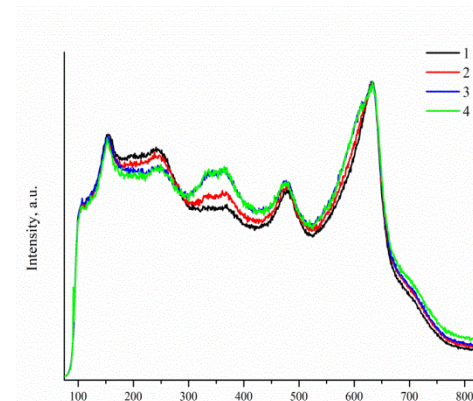
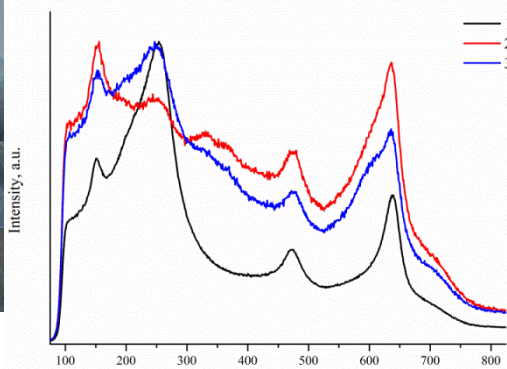
Тип центра	λ, nm	Описание центра
I	585.5 603	Катион R^{3+} , который имеет одну кислородную вакансию в первой координационной сфере. Координационное число $KЧ_{R^{3+}}=7$ Точечная симметрия центра - тригональная (C_{3v}).
II	586.6 587.3 606	Кислородная вакансия в первой координационной сфере отсутствуют, но присутствуют во второй. Координационное число $KЧ_{R^{3+}}=8$. Точечная симметрия центра - C_1 .
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
		В спектре люминесценции кристаллов (10-12)ScSZ наряду с линиями оптических центров I, II, IV присутствуют линии ионов Eu^{3+} , расположенных в центрах 6-вершинников, наличие которых характерно для ромбоэдрической фазы.



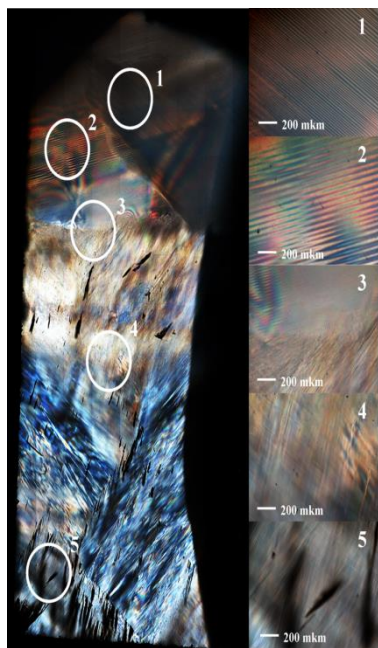
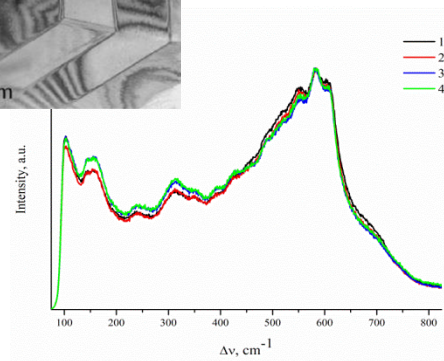
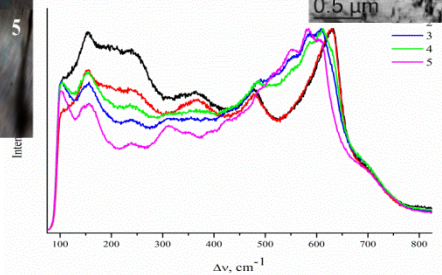
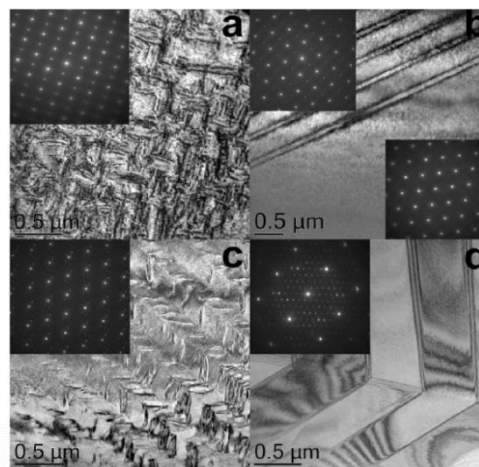
Локальная структура твердых растворов ScSZ



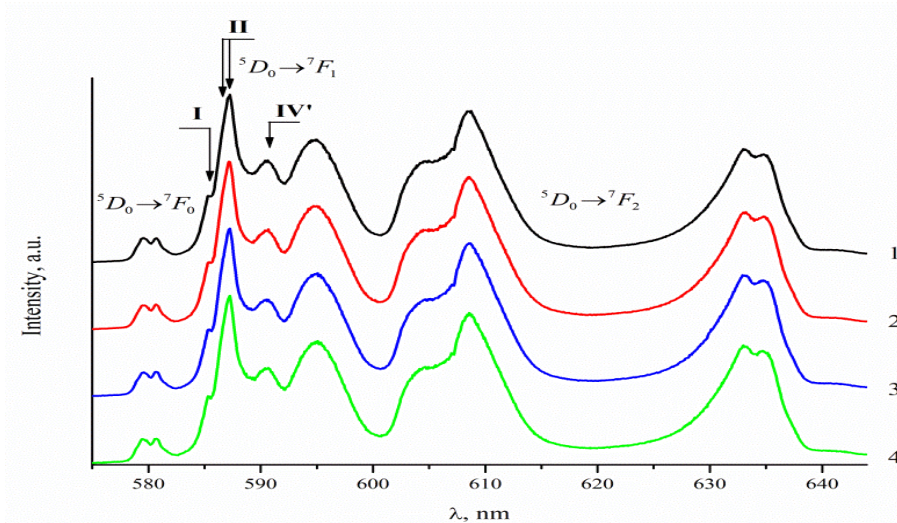
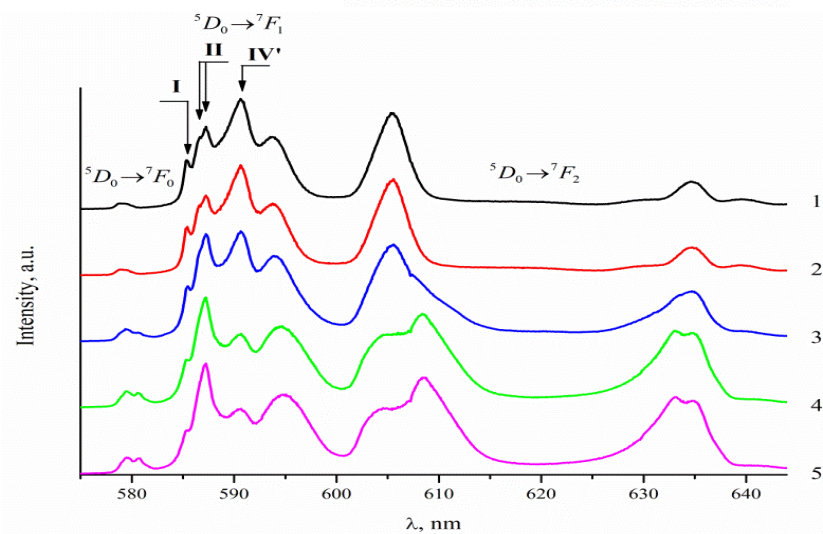
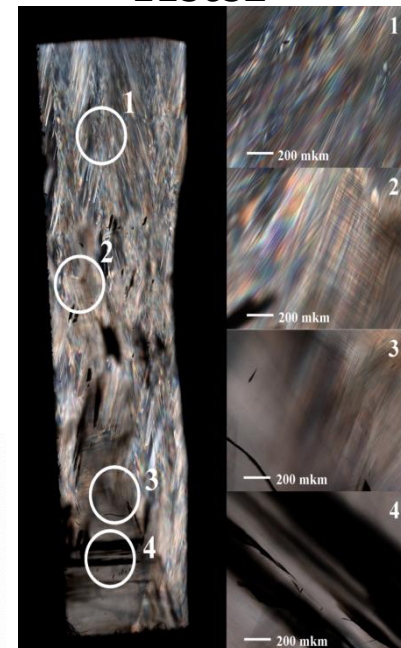
8ScSZ



10ScSZ

ПЭМ изображение структуры кристаллов
8ScSZ(a), 9ScSZ(b), 10ScSZ(c), 11ScSZ(d),

11ScSZ



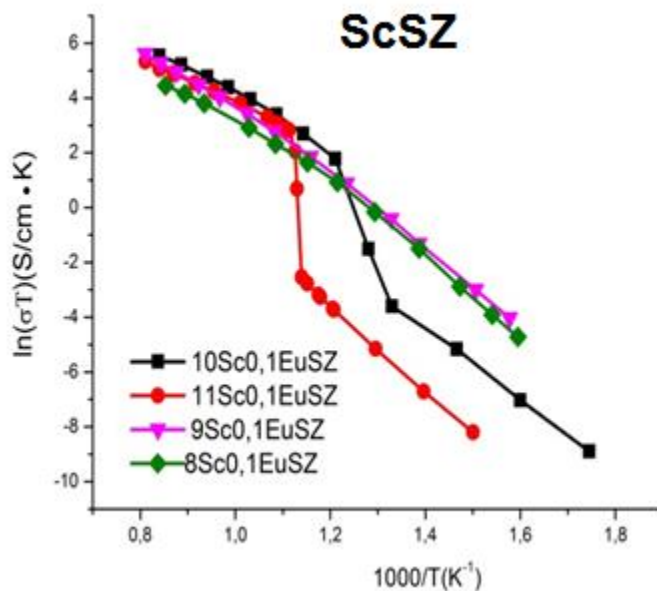
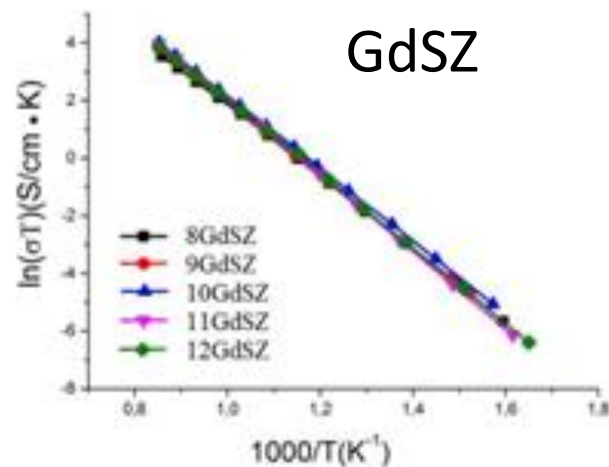
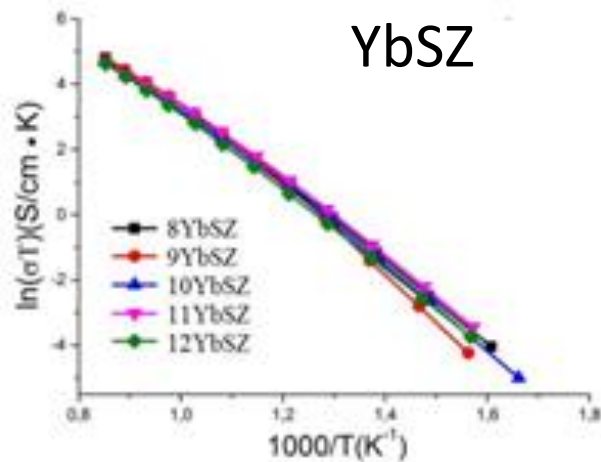
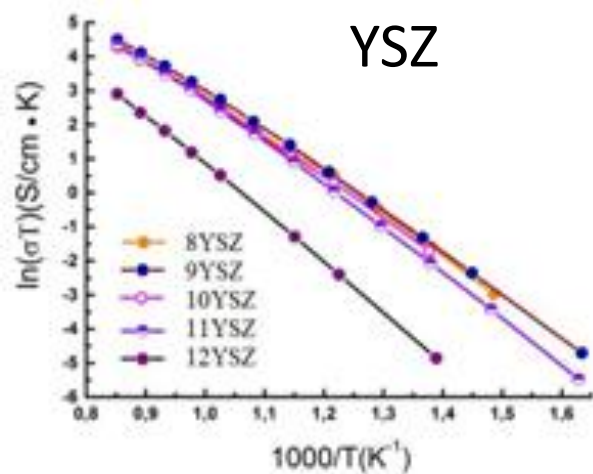
ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА

1. Кислородные вакансии в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ (R-Gd, Y, Yb) преимущественно занимают вторую координационную сферу по отношению к ионам R^{3+} и первую координационную сферу по отношению к ионам Zr^{4+} .
2. С увеличением ионного радиуса эта вероятность увеличивается.
3. В твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ для кислородной вакансии существует одинаковая вероятность занять первую и вторую координационные сферы по отношению к ионам Zr^{4+} и Sc^{3+} .
4. С увеличением концентрации R_2O_3 изменяется соотношение типов центров. Для $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ изменения происходят в узком диапазоне концентраций.

Изучение локальной структуры твердых растворов на основе диоксида циркония с различными стабилизирующими оксидами спектральным методом подтверждает результаты, полученные как экспериментальными методами по рассеянию нейтронов, EXAFS, так и методами компьютерного моделирования структуры твердых растворов.

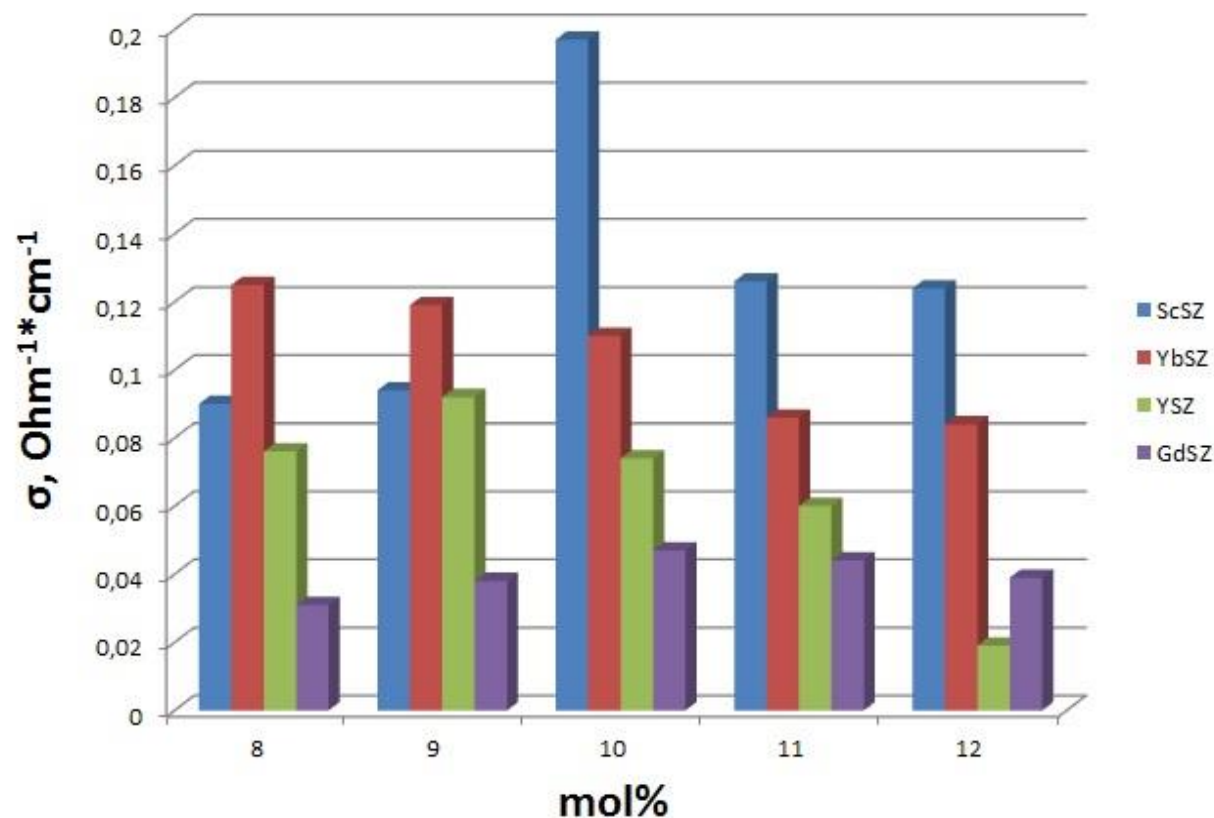
Исследованиям положения кислородных вакансий в твердых растворах на основе диоксида циркония уделяется много внимания из-за его влияния на подвижность кислорода, которая определяет ионную проводимость данных материалов

Ионная проводимость кристаллов



Температурные зависимости проводимости кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$

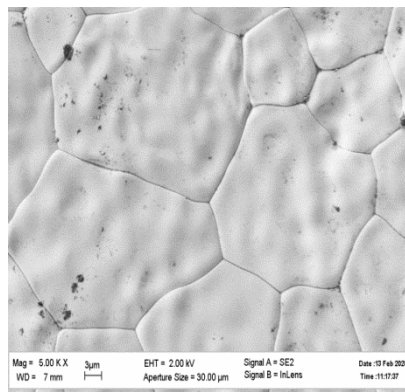
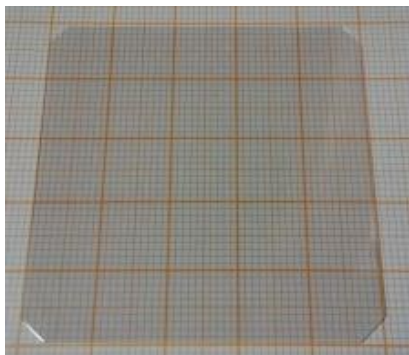
Электропроводность кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ при температуре 1173K



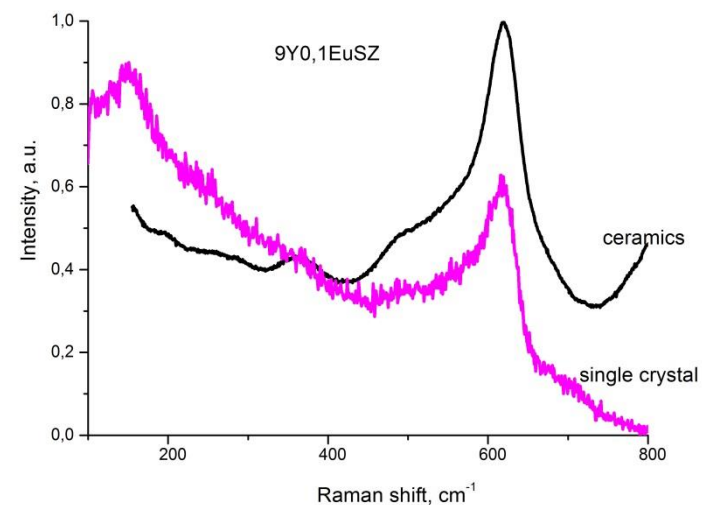
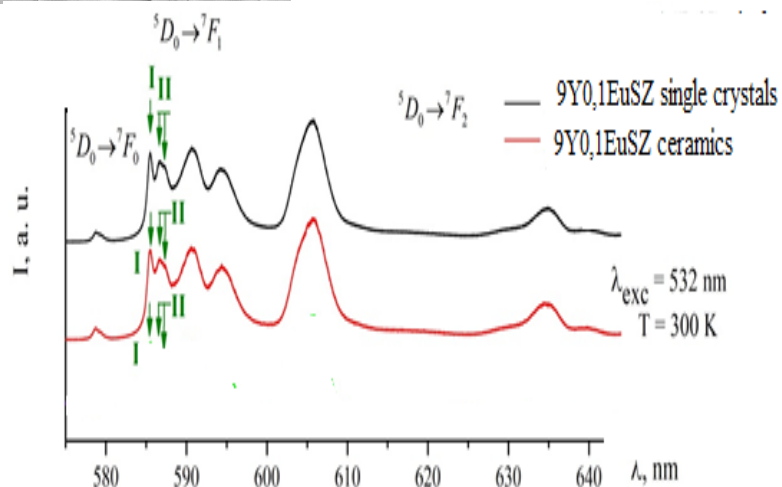
Зависимость потенциального барьера для перемещения иона кислорода в позицию вакансии при взаимодействии с парами катионов, которые находятся в окружении кислорода или кислородной вакансии. $K_{\text{O}_2^-} = 4$;

Ребро тетраэдра	$\text{Zr}^{4+}\text{-Zr}^{4+}$	$\text{Sc}^{3+}\text{-Zr}^{4+}$	$\text{Sc}^{3+}\text{-Sc}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}\text{-Zr}^{4+}$	$\text{Y}^{3+}\text{-Y}^{3+}$
E_a , эВ	0.30	0.64	0.98	0.85	2.04

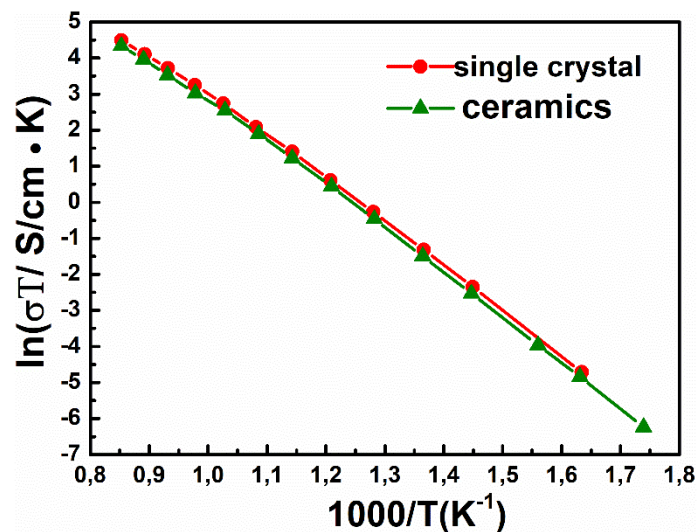
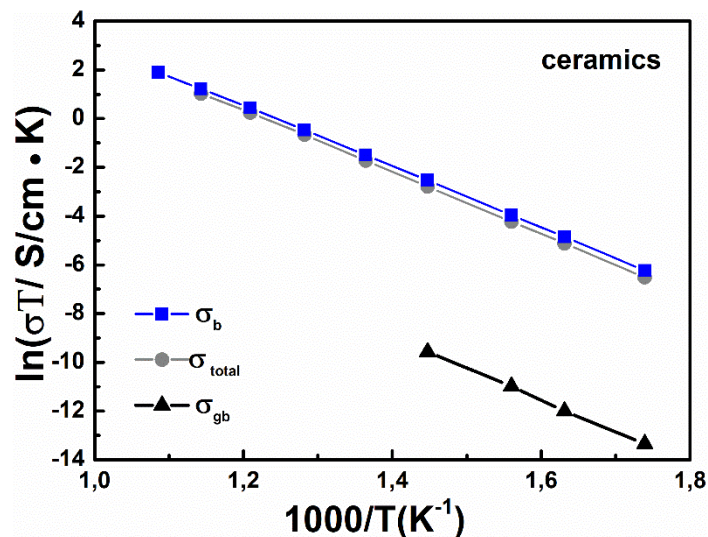
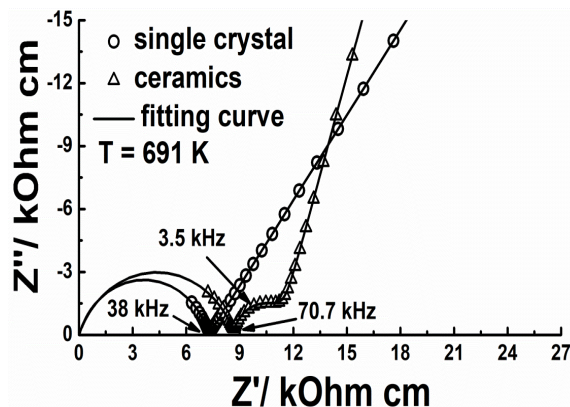
СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И КЕРАМИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА СОСТАВА 9ScO,1EuSZ.



Образец	Способ получения	фаза	Параметр решетки, нм
9Y0,1EuSZ	шликерное литье, отжиг под нагрузкой: 1680С, 2 часа, воздух	с – ZrO ₂	0,5136(1)
9Y0,1EuSZ	кристаллизация из расплава	с – ZrO ₂	0,5141(1)



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА СОСТАВА 9Sc0,1EuSZ.



Общая проводимость керамики в диапазоне температур 600-700K ($1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm) ниже, чем проводимость монокристаллов ($1,5 \cdot 10^{-5}$ - $1,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm). Проводимость границ зерен при температурах измерения от 575 до 690K в $\sim 10^3$ ниже электропроводности зерна.

При 1173K удельная электропроводность монокристалла 0,076S/cm, для керамики 0,065 S/cm.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ