

УДК 544.623:546.831.4::546.63/.64

ИОННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ИТТРИЯ И СКАНДИЯ

© 2014 г. А. Г. Белоус*, О. И. Вьюнов*, Veyis Gunes**, Odile Bohnke**

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев

e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

**Institut des Molécules et des Matériaux du Mans, Le Mans, France;

Université du Maine, Le Mans, France

Поступила в редакцию 07.02.2014 г.

Проведено изучение и сравнительный анализ ионной и общей проводимости оксида циркония, стабилизированного сложными оксидами иттрия, скандия в области средних температур (850–1000 К). Установлено, что оксид циркония, стабилизированный комплексными добавками на основе оксидов иттрия и скандия, характеризуется низким значением электронной проводимости в широком интервале активности кислорода. Полученные данные показывают возможность использования синтезированных материалов в качестве мембран в среднетемпературных керамических топливных элементах.

DOI: 10.7868/S0002337X14120021

ВВЕДЕНИЕ

Оксид циркония, стабилизированный в кубической структуре флюорита, например оксидом иттрия, характеризуется наличием проводимости по кислороду. Он представляет значительный научный и практический интерес в связи с возможностью его применения в твердотельных топливных элементах, кислородных датчиках и т.д. [1–3]. Однако оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, имеет относительно невысокую ионную проводимость, что обуславливает высокие рабочие температуры (≈ 1250 К) топливных элементов на его основе и существенно сдерживает практическое применение таких элементов. Для снижения рабочей температуры топливного элемента необходимо, чтобы твердый электролит характеризовался высокой ионной проводимостью в области средних температур (850–1050 К). Кроме того, материал твердого электролита должен быть стойким как в окислительной, так и в восстановительной среде, быть химически и термически совместимым с другими деталями топливных элементов (катодом, анодом и т.д.) в широком температурном интервале. Следует отметить, что используемый при разработке топливных элементов стабилизированный иттрием оксид циркония деградирует при повышенной температуре во влажной атмосфере [4, 5]. Однако, как показано в работах [6, 7], стабилизация оксида циркония сложной добавкой Y_2O_3 – Fe_2O_3 позволяет значительно улучшить структурную стабильность такой керамики.

Оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, характеризуется более высокой кислородной проводимостью по сравнению с оксидом циркония, легированным оксидом иттрия. Поэтому оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, представляет значительный интерес для применения в среднетемпературных топливных элементах (850–1050 К) [8, 9]. Следует отметить, что в материалах на основе стабилизированного скандием оксида циркония остается ряд невыясненных вопросов. Например, известно, что движущая сила гомогенного распределения катионов в системе ZrO_2 – Sc_2O_3 относительно слабая, что может приводить к катионной неоднородности и распаду фазы кубического диоксида циркония (C- ZrO_2) [10]. Это является одной из причин деградации проводимости [11, 12]. Некоторые исследователи считают, что деградация проводимости в системе ZrO_2 – Sc_2O_3 обусловлена наличием фазового перехода в области температур 873–900 К, который сопровождается возникновением ромбоэдрической фазы β - $Sc_2Zr_7O_{17}$ (R- ZrO_2) [13]. В ряде работ показано, что введение Fe_2O_3 в качестве третьего компонента в систему ZrO_2 – Sc_2O_3 [14] способствует образованию стабильной фазы C- ZrO_2 .

Образованию стабильной фазы C- ZrO_2 способствует также внедрение CeO_2 в качестве третьего компонента в системах ZrO_2 – Y_2O_3 и ZrO_2 – Sc_2O_3 [15]. Следует отметить, что в поликристаллических ионных проводниках общая проводимость определяется сопротивлением объема и границ зерен. Большинство исследований направлены на

повышение проводимости объема зерен. Для поиска путей повышения ионной проводимости поликристаллических систем необходима информация как об общей проводимости, так и о проводимости объема зерен. Топливные элементы работают в широком интервале активности (парциального давления) кислорода, в котором в значительных пределах изменяется электронная проводимость твердых электролитов [16]. Поэтому представляет значительный интерес исследование электронной проводимости твердых электролитов на основе стабилизированного оксида циркония.

В связи с этим целью данной работы было изучение и сравнительный анализ ионной проводимости, включая общую проводимость и проводимость объема зерен, а также электронной проводимости в широком интервале активности кислорода оксида циркония, стабилизированного сложными оксидами на основе иттрия, скандия и железа в области средних температур (850–1000 К).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$, $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$ проводили методом последовательного двухстадийного осаждения из водных растворов ZrOCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ квалификации “х. ч.” раствором аммиака NH_4OH квалификации “ч. д. а.”. На первой стадии осаждали $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ или $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ вместе с FeOOH . На второй стадии осаждали $\text{Y}(\text{OH})_3$, или $\text{Y}(\text{OH})_3$ – $\text{Ce}(\text{OH})_4$ и $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Полученные осадки отмывали бидистиллированной водой до полного удаления анионов Cl^- , NO_3^- . Завершающую промывку делали этанолом и сушили при $T \leq 330$ К.

Образцы исследовали методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). В качестве внешних стандартов использовали сертифицированные SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности) [17]. Для РФА использовали базу данных JCPDS.

Для исследования кинетики изменения размеров керамических материалов в процессе спекания стабилизированного оксида циркония использовали вертикальный dilatометр SETSYS Evolution (Setaram Instrumentation, Франция).

Микроструктуру керамики исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JSM 6510 с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Для определения общей проводимости и объемной проводимости зерен стабилизированного оксида циркония исследования проводили в интервале частот 1 Гц–2 МГц с использованием 1260 Frequency Response Analyzer и 1296 Dielectric Interface (Solartron). Измерения проводили в диапазоне температур 600–1070 К в атмосфере сухого воздуха в двухэлектродной ячейке (DataLine). Анализ данных проводился с помощью программного обеспечения Zview (Solartron).

Величину электронной проводимости образцов определяли с помощью поляризационной методики Хебба-Вагнера [18, 19]. Для блокирования ионов кислорода использовались платиновые микроэлектроды с радиусом контакта 120 ± 20 мкм, предложенные в работе [20]. Микроэлектроды прижимались к образцу. Чтобы полностью блокировать Pt-электрод и избежать электрохимической реакции между O^{2-} образца и O_2 из внешней газовой фазы, наносили высокотемпературный влагостойкий керамический клей RESBOND 908 (Cotronics Corporation) на кончик микроэлектрода, а также на поверхность образца, чтобы полностью изолировать его от внешних воздействий и предотвратить кислородный обмен из газовой фазы. Блокирующий характер Pt-микроэлектрода тщательно проверяли по методике [21]. В качестве обратимого по кислороду электрода, который наносили на противоположную сторону образца, использовали двухфазную смесь $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Смесь получали из оксидов марки ОСЧ, которые брали в мольном соотношении 1/2. Вольтамперные характеристики в режиме постоянного тока измеряли в диапазоне температур от 770 до 1020 К в атмосфере сухого N_2 . Приложенные напряжения (U) изменялись в пределах от –880 до +380 мВ ступенчато с шагом 10 мВ. В этом диапазоне потенциалов исследуемые образцы были электрохимически стабильны. Все эксперименты были проведены в направлении от низкой активности кислорода (отрицательный потенциал) до высокой активности кислорода (положительный потенциал). Используемый диапазон потенциалов позволяет исследовать свойства изучаемых оксидов в широком диапазоне активности O_2 (a_{O_2}) – от 10^{-25} до 10^3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из результатов dilatометрических исследований для спекания керамических материалов составов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ была выбрана температура 1650 К, в то время как для спекания керамических материалов составов $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$ – температура 1670 К. Спекание керамики проводили в течение 3 и 30 ч.

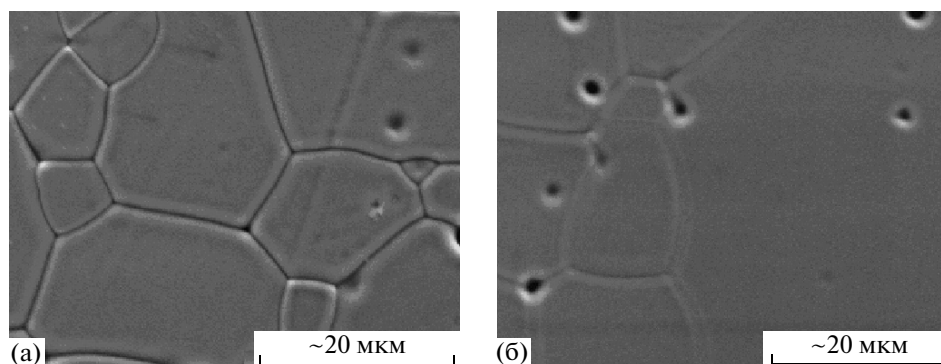


Рис. 1. Микрофотографии керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, спеченной в течение 3 ч (а) и 30 ч (б).

Исследования РЭМ показали, что независимо от времени спекания керамики и ее состава размер зерен был практически одинаковым и достигал 15–20 мкм. Это указывает на то, что рост зерен происходит в первые часы спекания. На рис. 1 приведены результаты РЭМ образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, спеченных в течение 3 и 30 ч, проведен сравнительный анализ их электрофизических свойств.

На рис. 2 показана типичная зависимость импеданса, полученная при 620 К в течение 3 ч. Диаграмма состоит из двух полуокружностей на высоких и средних частотах и прямой (под углом чуть больше 45°) на низких частотах. Однако с ростом температуры высокочастотный полуокруг исчезает из экспериментального диапазона частот (1 Гц–2 МГц), низкочастотная прямая исчезает полностью, когда температура опускается ниже 575 К. Эквивалентная электрическая схема, содержащая индуктивность (L), сопротивления (R) и элементы постоянной фазы (CPE), была использована для расчета параметров всех образцов. Элементы постоянной фазы вместо простой емкости C использовали в модели с целью учета того факта, что центры полуокружностей не расположены на действительной оси [22]. Это свидетельствует о распределении постоянных времени релаксации. В эквивалентной схеме использовались два последовательно соединенных (R , CPE) элемента, один из которых связан с объемом зерен [$R(b)$, $CPE(b)$], а другой – с границей зерен [$R(gb)$, $CPE(gb)$]. Индуктивность использовалась для учета вклада соединительных проводов на высоких частотах. Наконец, электродный эффект на низких частотах моделировался элементом постоянной фазы (CPE ($elect$)) и параллельно элементом Варбурга (Ws), который соответствует диффузионному процессу на границе электрод/электролит, протекающему параллельно с зарядом двойного слоя. Процесс диффузии наблюдается при 650 К и выше.

Выбор модели определялся формой импедансной диаграммы и значением χ^2 , которое отражает качество расчета. Приведенная модель позволяет рассчитывать величины общей проводимости и проводимости объема зерен.

На рис. 3 представлена температурная зависимость общей проводимости по ионам кислорода керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, спеченной при 1650 К в течение 3 часов. Как видно из рис. 3, при нагревании и охлаждении наблюдается значительный гистерезис проводимости. Следует отметить, что подобный гистерезис проводимости наблюдался и для других исследованных составов стабилизированного оксида циркония, когда спекание проводили в течение 3 ч. Для выяснения природы наблюдаемого гистерезиса проводимости керамику оксида циркония спекали в течение 30 ч (рис. 4). Как видно, в образцах оксида циркония, спеченного в течение 30 ч, гистерезис проводимости отсутствует. Таким образом, гистерезис проводимости в образцах, спеченных в течение 3 ч (рис. 3), вероятно, связан с незавершенностью процессов спекания (например, химической неоднородностью). Поэтому для дальнейших исследований керамику всех изучаемых составов спекали в течение 30 ч.

На рис. 5 приведена температурная зависимость общей проводимости по ионам кислорода для исследованных систем на основе ZrO_2 , а также сравнительные литературные данные для оксида циркония, стабилизированного оксидами скандия и иттрия [23].

В табл. 1 представлены значения общей проводимости и проводимости объема зерен в интервале температур 770–1070 К. Видно, что синтезированная керамика характеризуется достаточно высокой кислородной проводимостью в области средних температур (850–1000 К). Исходя из данных табл. 1 проводимости объема зерен и границ

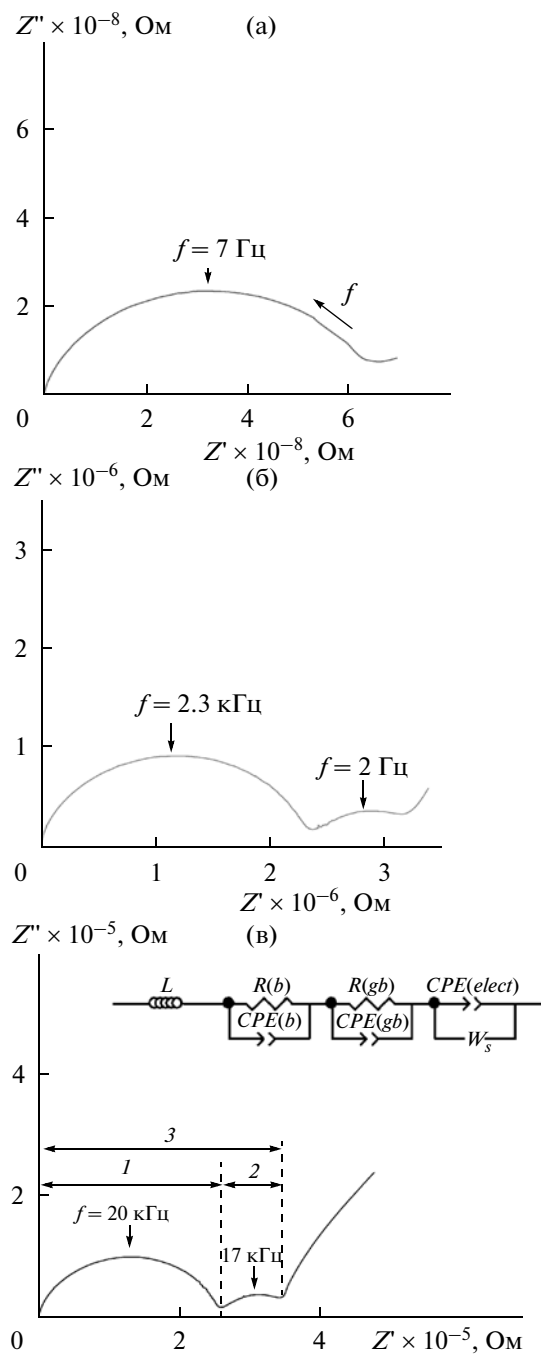


Рис. 2. Зависимости импеданса керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, спеченной при 1650 К в течение 30 ч: 1 – вклад в сопротивление объема зерен, 2 – вклад в сопротивление границ зерен, 3 – общее сопротивление образца; температура измерения 560 К (а) (нет низкочастотной прямой и вклада электродов), 610 К (б) (нет вклада электродов), 710 К (в) (полный спектр).

зерен больше различаются в оксиде циркония, стабилизированного комплексными добавками на основе оксида иттрия по сравнению с образцами, стабилизированными комплексными добавками на основе оксида скандия.

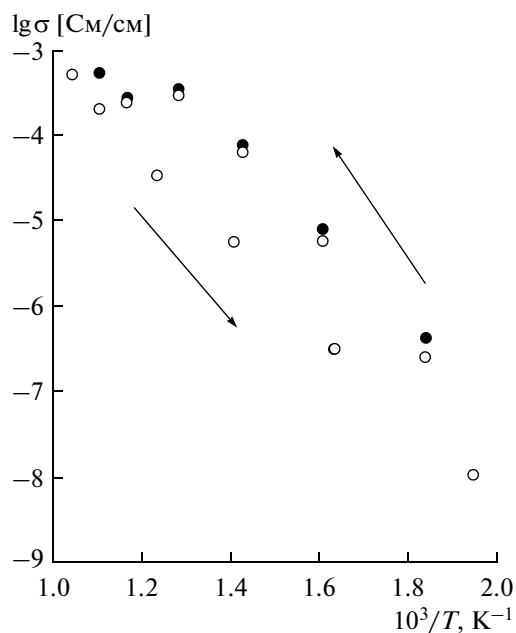


Рис. 3. Температурная зависимость общей проводимости по ионам кислорода керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, спеченной при 1650 К в течение 3 ч.

Присутствие в составе твердого раствора ионов металлов с переменной степенью окисления (в частности, железа) может приводить (особенно при пониженных парциальных давлениях кислорода) к увеличению электронной проводимости образцов, которая для практического применения должна быть низкой [24]. Поэтому для железосодержащих образцов были проведены исследования электронной проводимости в зависимости от активности кислорода (рис. 6). Вклад электронной проводимости в общую проводимость образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ определяли при температурах 900 и 1000 К в широком интервале изменений активности кислорода ($\lg a_{\text{O}_2}$). Электронная проводимость состава $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ при 900 К и $\lg a_{\text{O}_2} = -20$ составляет 0.38%, в то время как при $\lg a_{\text{O}_2} = 2.5$ достигает 3.85% от общей проводимости. С повышением температуры до 1000 К и активности кислорода $\lg a_{\text{O}_2} = -20$ и 2.5 электронная проводимость составляет 4% от общей проводимости. В скандийсодержащих материалах $((\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03})$ вклад электронной проводимости в общую проводимость заметно ниже. При температурах 900 и 1000 К и изменении $\lg a_{\text{O}_2}$ от -20 до 2.5 электронная проводимость составляет 0.2% от общей проводимости.

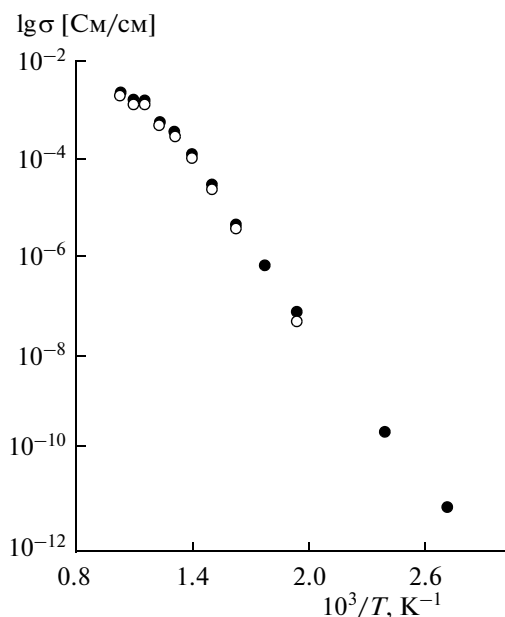


Рис. 4. Температурная зависимость общей проводимости по ионам кислорода керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$, спеченной при 1650 К в течение 30 ч.

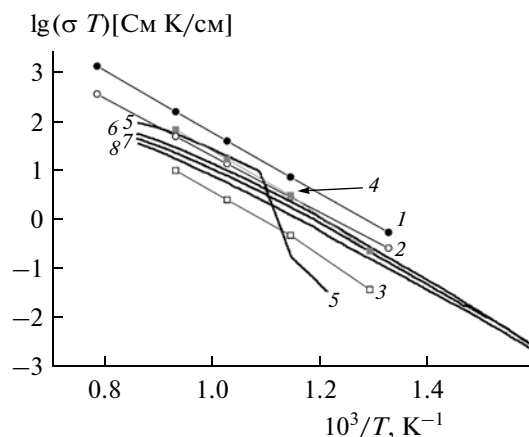


Рис. 5. Температурные зависимости общей проводимости по ионам кислорода для керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$ (1), $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$ (2), $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.06}$ (3), $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.06}$ (4) по сравнению с литературными данными [23] для керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$ (5), $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.16}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.04}$ (6), $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.12}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (7), $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.12}$ (8).

Следует отметить, что оксид циркония, стабилизированный комплексными добавками на основе оксидов иттрия и скандия, характеризуется низким значением электронной проводимости в широком интервале активности кислорода при высоких температурах (рис. 6). Согласно данным

[21], увеличение электронной проводимости при низких активностях кислорода связано с появлением n -типа проводимости в результате окисления кислородом ионов железа до Fe^{3+} вблизи Pt-микроконтакта. При высокой активности кислорода увеличение проводимости связано с появлением

Таблица 1. Значения энергии активации, общей проводимости и проводимости объема зерен керамики на основе стабилизированного диоксида циркония

Химический состав	Энергия активации, эВ	σ, См/см							
		общая				объема зерен			
		770 К	870 К	970 К	1070 К	770 К	870 К	970 К	1070 К
$(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$	1.17	2.6×10^{-4}	3.1×10^{-3}	1.5×10^{-2}	5.6×10^{-2}	4.3×10^{-4}	5.1×10^{-3}	2.5×10^{-2}	9.3×10^{-2}
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	1.15	4.6×10^{-5}	5.2×10^{-4}	2.5×10^{-3}	9.0×10^{-3}	5.6×10^{-5}	6.4×10^{-4}	3.0×10^{-3}	1.1×10^{-2}
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$	1.07	3.3×10^{-4}	3.2×10^{-3}	1.3×10^{-2}	4.5×10^{-2}	4.2×10^{-4}	4.1×10^{-3}	1.7×10^{-2}	5.8×10^{-2}
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	1.18	2.8×10^{-4}	3.4×10^{-3}	1.7×10^{-2}	6.2×10^{-2}	3.2×10^{-4}	3.9×10^{-3}	2×10^{-2}	7.1×10^{-2}
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$	1.16	7.0×10^{-4}	8.2×10^{-3}	4.0×10^{-2}	1.4×10^{-1}	9.0×10^{-4}	1.1×10^{-2}	5.1×10^{-2}	1.9×10^{-1}

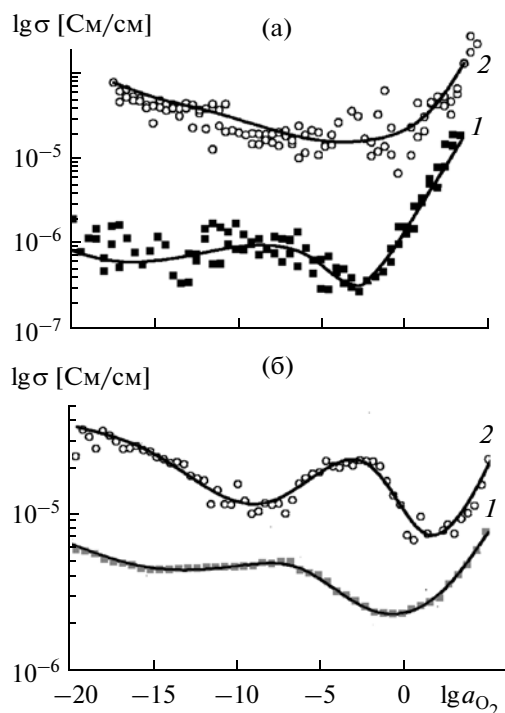


Рис. 6. Зависимости электронной проводимости керамики $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (а) и $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (б), спеченной при 1650 К в течение 30 ч, от активности кислорода при 900 (1) и 1000 К (2).

p -типа проводимости вблизи Pt-микроконтакта как следствие восстановления кислородом ионов железа до Fe^{2+} .

Исходя из высоких значений ионной проводимости оксида циркония, стабилизированного сложными оксидами на основе скандия, и низкого вклада электронной проводимости в широком интервале изменения активности кислорода эти материалы могут удовлетворять требованиям к твердому электролиту среднетемпературных (850–1050 К) топливных элементов.

Известно, что в ионных проводниках сопротивление границ зерен выше сопротивления объема зерен. Как следствие, общая проводимость в ионных проводниках ниже проводимости объема зерен, поскольку часть проводимости теряется из-за высокого сопротивления границ зерен. В табл. 2 приведена величина общей проводимости в % по отношению к проводимости объема зерен.

Наиболее значительные потери проводимости наблюдаются в образцах $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$, где общая проводимость составляет 60% от проводимости объема зерен в широком температурном интервале.

Частичное замещение ионов иттрия на ионы церия или железа существенно увеличивает долю общей проводимости по отношению к проводимости объема зерен. Особенно это заметно в случае частичного замещения ионов иттрия на ионы железа. Это указывает на то, что сопротивление границ зерен в этом случае становится близким к сопротивлению объема зерен.

При частичном замещении ионов иттрия на ионы железа также значительно понижается проводимость объема зерен ($\approx 80\%$) в широком температурном интервале [21]. В случае частичного замещения ионов иттрия на ионы церия проводимость объема зерен также понижается. Особенно это заметно при высоких температурах: при 1070 К проводимость объема зерен понизилась на $\approx 38\%$ [25].

Сравнительный анализ свойств образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (табл. 2) показывает, что проводимость объема зерен и общая проводимость Sc-содержащего образца больше на $\approx 85\%$ по сравнению с Y-содержащим образцом. При этом доля общей проводимости по отношению к проводимости объема зерен также незначительно больше.

При сравнении свойств образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$ и

Таблица 2. Отношение общей проводимости к проводимости объема зерен

Химический состав	$\sigma_{\text{общ}}/\sigma_{\text{зер}}, \%$			
	770 К	870 К	970 К	1070 К
$(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$	60	61	60	60
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	82	81	83	82
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$	79	78	76	78
$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$	87	87	85	87
$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$	78	74	78	74

$(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.14}(\text{Ce}_2\text{O}_3)_{0.06}$ можно отметить, что в Sc-содержащем образце больше проводимость как объема зерен, так и общая. Наблюдаемое увеличение проводимости в Sc-содержащем образце по сравнению с Y-содержащим зависит от температуры. При $\approx 500^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение проводимости в два раза, в то время как при 800°C — в три раза. Увеличение общей проводимости в основном определяется увеличением проводимости объема зерен. В этих образцах общая проводимость составляет около 77–78% от проводимости объема зерен. Введения скандия ($R_{\text{Sc}^{3+}} = 0.87 \text{ \AA}$) приводит к увеличению кислородной проводимости по сравнению с образцом, содержащим иттрий ($R_{\text{Y}^{3+}} = 1.15 \text{ \AA}$), поскольку энтальпия миграции ионов кислорода уменьшается, а энтальпия ассоциаций кислородных вакансий увеличивается с уменьшением среднего ионного радиуса катионов [26, 27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение и сравнительный анализ структурных особенностей и ионной проводимости в области средних температур ($600\text{--}750^\circ\text{C}$) объема зерен и границ зерен оксида циркония, стабилизированного сложными оксидами на основе иттрия, скандия и железа. Показано, что при спекании в течение 3 ч в керамике $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ наблюдается гистерезис проводимости, который, вероятно, связан с незавершенностью процессов спекания (например, химической неоднородностью). При спекании в течение 30 ч подобный гистерезис отсутствует.

Установлено, что оксид циркония, стабилизированный комплексными добавками на основе оксидов иттрия и скандия, характеризуется низким значением электронной проводимости в широком интервале активности кислорода при высоких температурах. Полученные данные показывают возможность использования синтезированных материалов в качестве мембран в среднетемпературных керамических топливных элементах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T., Kaimai A., Nigara Y., Kawada T., Mizusaki J. Electrical Conductivities of CaO Doped $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ Solid Solution System // *Solid State Ionics*. 2001. V. 144. Iss. 1–2. P. 11–18.
2. Lee J.H., Kim J., Kim S.W., Lee H.W., Song H.S. Characterization of the Electrical Properties of Y_2O_3 -Doped CeO_2 -Rich $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ Solid Solutions // *Solid State Ionics*. 2004. V. 166. Iss. 1–2. P. 45–52.
3. Belous A.G., Kravchyk K.V., Pashkova E.V., Bohnke O., Galven C. Influence of the Chemical Composition on Structural Properties and Electrical Conductivity of Y–Ce– ZrO_2 // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 5179–5184.
4. Kobayashi K., Kuwajima H., Masaki T. Phase Change and Mechanical Properties of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ Solid Electrolyte after Ageing // *Solid State Ionics*. 1981. V. 3–4. P. 489–493.
5. Lange F.F., Dunlop G.L., Davis B.I. Degradation during Aging of Transformation-Toughened $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ Materials at 250°C // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. Iss. 3. P. 237–240.
6. Belous A.G., Pashkova E.V., Kravchyk K.V., Ivanitskii V.P., V'yunov O.I. Mössbauer and X-ray Diffraction Studies of Cubic Solid Solutions of the $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ System // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 3914–3919.
7. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii A.P. Effect of Combined Doping ($\text{Y}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$) on Structural Features of Nanodispersed Zirconium Oxide // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 5273–5280.
8. Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., Milosevic D. Scandia-Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136–137. P. 91–99.
9. Kosacki I., Anderson H.U., Mizutani Y., Ukai K. Non-stoichiometry and Electrical Transport in Sc-Doped Zirconia // *Solid State Ionics*. 2002. V. 152–153. P. 431–438.
10. Lange F.F., Dunlop G.L., Davis B.I. Degradation during Aging of Transformation-Toughened $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ Materials at 250°C // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. Iss. 3. P. 237–240.
11. Nomura K., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y., Yamamoto O. Aging and Raman Scattering Study of Scandia and Ytria Doped Zirconia // *Solid State Ionics*. 2000. V. 132. № 3–4. P. 235–239.
12. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnöller M. Degradation of the Electrical Conductivity in Stabilized Zirconia System: Part II: Scandia-Stabilized Zirconia // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. № 3–4. P. 261–268.
13. Badwal S.P.S., Drennan J. Microstructure/Conductivity Relationship in Scandia-Zirconia System // *Solid State Ionics*. 1992. V. 53–56. P. 769–776.
14. Янчевский О.З., Пашкова Е.В., Иваницкий В.П., Белоус А.Г. Мессбауэровское и рентгеновское исследование кубических твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ // *Неорганические материалы*. 2012. V. 48. № 6. С. 700–705.
15. Preis W., Waldhäusl J., Egger A., Sitte W., Carvalho E.D., Irvine J.T.S. Electrical Properties of Bulk and Grain Boundaries of Scandia-Stabilized Zirconia Co-Doped with Ytria and Ceria // *Solid State Ionics*. 2011. V. 192. № 1. P. 148–152.
16. Yamamoto O. Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 2423–2435.
17. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity for X-ray Powder Diffraction. Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991. P. 1–4.

18. *Hebb M.H.* Electrical Conductivity of Silver Sulfide // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 1. P. 185–190.
19. *Wagner J.B., Wagner C.* Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. № 6. P. 1597–1600.
20. *Lübke S., Wiemhöfer H.D.* Electronic Conductivity of Gd-doped Ceria with Additional Pr-Doping // *Solid State Ionics*. 1999. V. 117. P. 229–243.
21. *Kravchyk K.V., Bohnke O., Gunes V., Belous A.G., Pashkova E.V., Lannic J.Le, Gouttefangeas F.* Ionic and Electronic Conductivity of 3 mol % Fe₂O₃-Substituted Cubic Y-Stabilized ZrO₂ // *Solid State Ionics*. 2012. V. 226. P. 53–58.
22. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications* / Ed. Barsoukov E., J. Ross Macdonald. N.Y.: Wiley, 2005.
23. *Norberg S.T., Hull S., Ahmed I., Eriksson S.G., Marrocchelli D., Madden P.A., Li P., Irvine J.T.S.* Structural Disorder in Doped Zirconias, Part I: The Zr_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{1.9} (0.0 ≤ x ≤ 0.2) // *System Chem. Mater.* 2011. V. 23. № 6. P. 1356–1364.
24. *Kawada T., Mizusaki J.* Current Electrolytes and Catalysts // *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application* / Eds. Vielstich W. et al. V. 4: Fuel Cell Technology and Applications. Chichester: Wiley and Sons, 2003. P. 987.
25. *Белюс А.Г., Кравчик К.В., Янчевский О.З., Бohnke O., Вьюнов О.И., Gunes V.* Влияние Fe₂O₃ на структуру и свойства стабилизированного оксида циркония // *Укр. хим. журн.* 2012. Т. 78. № 11. С. 3–19.
26. *Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishai N.* Electrical Conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln = lanthanides) System // *Solid State Ionics*. 1999. V. 121. P. 133–139.
27. *Abbas H.A., Argirusis C., Kilo M., Wiemhöfer H.-D., Hammad F.F., Hanafi Z.M.* Preparation and Conductivity of Ternary Scandia-Stabilised Zirconia // *Solid State Ionics*. 2011. V. 184. P. 6–9.