

УДК 544.6.018.462.2:544.02

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$ ¹⁾

© 2018 г. И. Е. Курицына*, С. И. Бредихин, Д. А. Агарков, М. А. Борик¹, А. В. Кулебякин¹, Ф. О. Милович², Е. Е. Ломонова¹, В. А. Мызина¹, Н. Ю. Табачкова²

Институт физики твердого тела РАН

142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2, Россия

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН*

119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

²*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”*

119049, Москва, Ленинский просп., 4, Россия

**e-mail: koneva@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 10.09.2017 г.

Подписана в печать 12.01.2018 г.

Проведен сравнительный анализ электротранспортных характеристик и структуры керамических и монокристаллических твердых электролитов состава $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$ до и после ресурсных испытаний. Показано, что до проведения ресурсных испытаний величины удельной проводимости для монокристаллического и керамического материала практически совпадают. Но в процессе ресурсных испытаний в течение 3000 ч наблюдается снижение удельной ионной проводимости и для монокристаллического, и для керамического образца приблизительно до значения $0.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, но деградация проводимости в монокристалле происходит гораздо медленнее, чем в керамическом материале. Причина ухудшения электротранспортных характеристик в монокристалле связана с изменением структуры в объеме материала от t' -фазы к фазе с большей степенью тетрагональности, а в керамическом материале – еще и с появлением ромбоэдрической фазы предположительно по границам зерен.

Ключевые слова: ионная проводимость, стабилизированный диоксид циркония, монокристаллы, ресурсные испытания.

DOI: 10.7868/S0424857018060051

ВВЕДЕНИЕ

Среди циркониевых керамических материалов, солегированных оксидами скандия и иттрия, наибольшую ионную проводимость имеют твердые электролиты, содержащие 10 мол. % Sc_2O_3 и 1 мол. % Y_2O_3 (**10Sc1YSZ**) [1, 2]. Однако для керамических материалов характерен разброс значений проводимости, зависящий от метода изготовления керамики. На величину проводимости могут влиять размеры зерен, поры, наличие дополнительных (посторонних) примесей в исходных материалах. Эти факторы оказывают влияние как на объемную, так и на зернограничную проводимость керамики, меняя их соотношение.

Чем меньше размер зерна, тем больший вклад вносит зернограничная проводимость. Экспериментальные и теоретические исследования диффузии ионов кислорода вдоль границ зерен в кубическом твердом растворе на основе диоксида циркония показывают, что скорость диффузии в объемной и поверхностной области различна [3–8]. С помощью моделирования методом молекулярной динамики в системе ZrO_2 –8 мол. % Y_2O_3 показано [3–4], что граница зерен действует как источник сопротивления диффузии кислородных ионов. Этот эффект увеличивается, если есть сегрегация ионов легирующей примеси на границах зерен, потому что вакансии, необходимые для переноса анионов, локализируются в граничной области зерен из-за ассоциации с ионами легирующей примеси. Однако, как отмечают авторы, в зависимости от условий синтеза и состава твердого электролита проводимость границ может оказаться и более высокой,

¹⁾ Публикуется по материалам IV Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2017.

чем объемная из-за разницы их составов. Например, такая ситуация имеет место при солегировании диоксида циркония оксидами скандия и церия [7–8].

Одним из недостатков твердых электролитов на основе диоксида циркония является снижение ионной проводимости в условиях эксплуатации твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В основном исследование процесса деградации электротранспортных свойств твердых электролитов осуществляется на керамических материалах, где снижение ионной проводимости может быть связано с фазовыми превращениями, происходящими в области высоких температур, и/или сегрегацией примесей на границах зерен, а также изменением размеров зерен (рекристаллизацией). В отличие от керамики, получение материалов в виде монокристаллов позволяет исключить влияние на электрофизические характеристики материала таких факторов как: размеры зерен, характер распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен, межзеренные напряжения, а также изменение этих характеристик в условиях высоких температур, близких к рабочим температурам ТОТЭ. Таким образом, исследование монокристаллов может позволить оценить вклад объемной составляющей проводимости твердого электролита, исключая вклад зернограницной проводимости, и провести оценку влияния условий эксплуатации в топливных элементах на объемные характеристики материала.

Цель данной работы – сравнение электротранспортных характеристик и структуры керамических и монокристаллических материалов состава $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ в процессе ресурсных испытаний в условиях рабочих температур ТОТЭ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Рост кристаллов осуществлялся на установке “Кристалл-407” (Россия) в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Для приготовления шихты использовали порошки оксидов циркония, скандия и иттрия с содержанием основного вещества не менее 99,99%. Керамические образцы $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ получали методом одноосного прессования из промышленного порошка (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Япония). Полученные образцы спекали в воздушной атмосфере при температуре 1520 °С в течение 7 ч.

Исследование микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения SUPRA 50VP с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford) производства Carl Zeiss, Германия. Анализ распределения оксидов скандия и иттрия по длине кристаллов определяли методом энергодисперсионного анализа. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8

(Германия), при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения, а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) на рамановском микроскопе-спектрографе Renishaw inVia (Великобритания).

Для исследования ионной проводимости из образцов состава $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ вырезали пластины 7×7 мм и толщиной 500 мкм, на которые с двух сторон нанесли платиновую пасту и вжигали при температуре 950 °С в течение часа.

Объемную проводимость рассчитывали из данных импедансных измерений. Измерения осуществляли на анализаторе частотных характеристик Solartron SI 1260 (Solartron Analytical, Великобритания) в диапазоне частот 100 мГц до 3 МГц с амплитудой прикладываемого переменного сигнала 24 мВ в температурном интервале 350–900 °С на воздухе. Ресурсные испытания на керамических и монокристаллических образцах состава $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ проводили при температуре 850 °С в течение 3000 ч в воздушной атмосфере. Обработку импедансных спектров осуществляли с помощью программы ZView (ver. 2.8). Величину объемного сопротивления кристаллов (R_b) рассчитывали в рамках модели эквивалентной электрической цепи: $(R_b - \text{CPE}_b)(R_{\text{electrode}} - \text{CPE}_{\text{electrode}})$ при низких температурах 350–500 °С, а для поликристаллов величину объемного сопротивления рассчитывали в рамках модели эквивалентной электрической цепи: $(R_b - \text{CPE}_b)(R_{\text{gb}} - \text{CPE}_{\text{gb}})(R_{\text{electrode}} - \text{CPE}_{\text{electrode}})$ и $LR_b(R_{\text{electrode}} - \text{CPE}_{\text{electrode}})$ в интервале высоких температур 500–900 °С для кристаллов и поликристаллов, где $R_{\text{electrode}}$ – сопротивление границы электрод/электролит, $\text{CPE}_{\text{electrode}}$ – элемент постоянной фазы, характеризующий процессы на электродном интерфейсе, R_{gb} – сопротивление границ зерен, CPE_{gb} – элемент постоянной фазы, характеризующий процессы на границах зерен, L – индуктивность токоподводов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ были оптически однородные, прозрачные, без видимых дефектов.

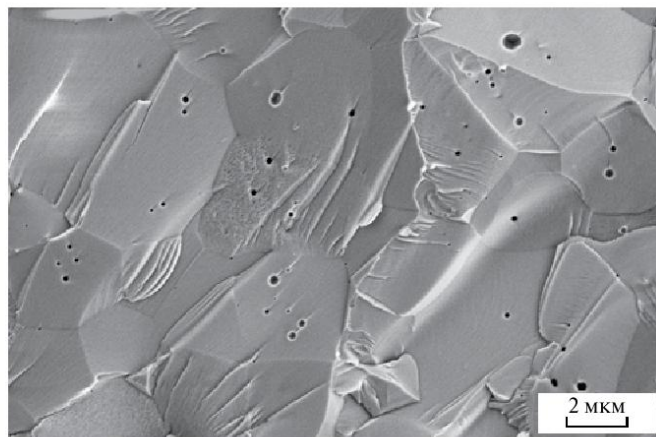


Рис. 1. Изображение поверхности скола керамического образца $10\text{Sc}1\text{YSZ}$.

Рассеяние света в них не наблюдали, что свидетельствует об отсутствии как второй фазы, так и двойниковой структуры в объеме кристалла. Керамические образцы 10Sc1YSZ были хорошо спечены и не имели открытых пор. Размеры зерен составляли от 1 до 5 мкм. На рис. 1 приведено изображение поверхности скола керамического образца 10Sc1YSZ. Можно отметить присутствие мелких закрытых пор в объеме отдельных зерен.

Анализ распределения оксидов скандия и иттрия по длине монокристалла показал, что состав

кристалла однороден, а концентрация оксидов скандия и иттрия практически соответствует их содержанию в исходной шихте (рис. 2).

Рентгенодифрактометрическое исследование промышленного порошка, керамических образцов и кристаллов состава 10Sc1YSZ показало, что они являются однофазными с кубической структурой флюорита. Фазовый состав контролировали также методом КРС. На рис. 3 приведены спектры КРС для монокристаллического и поликристаллического образцов 10Sc1YSZ. В спектрах

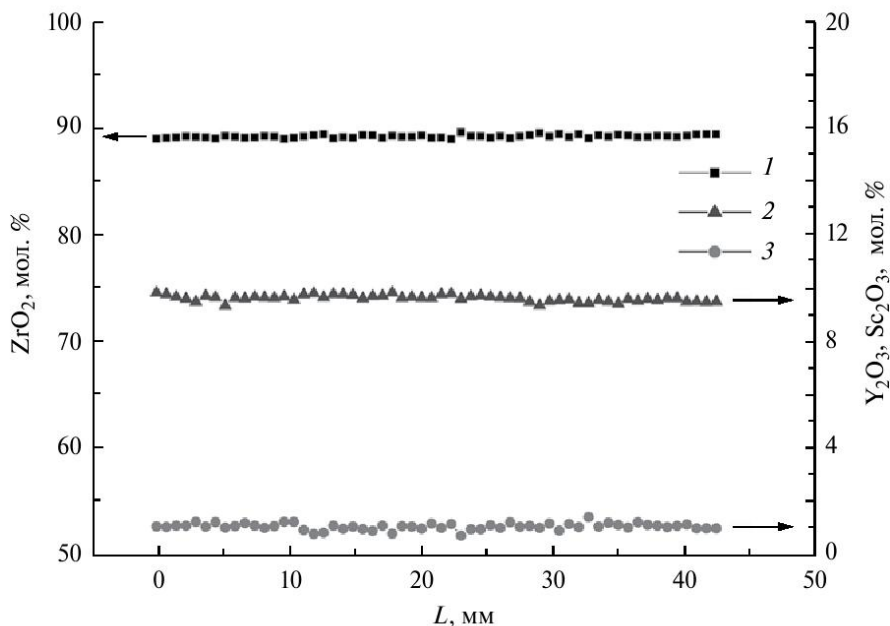


Рис. 2. Распределение оксидов по длине монокристалла 10Sc1YSZ: 1 – ZrO_2 , 2 – Sc_2O_3 , 3 – Y_2O_3 .

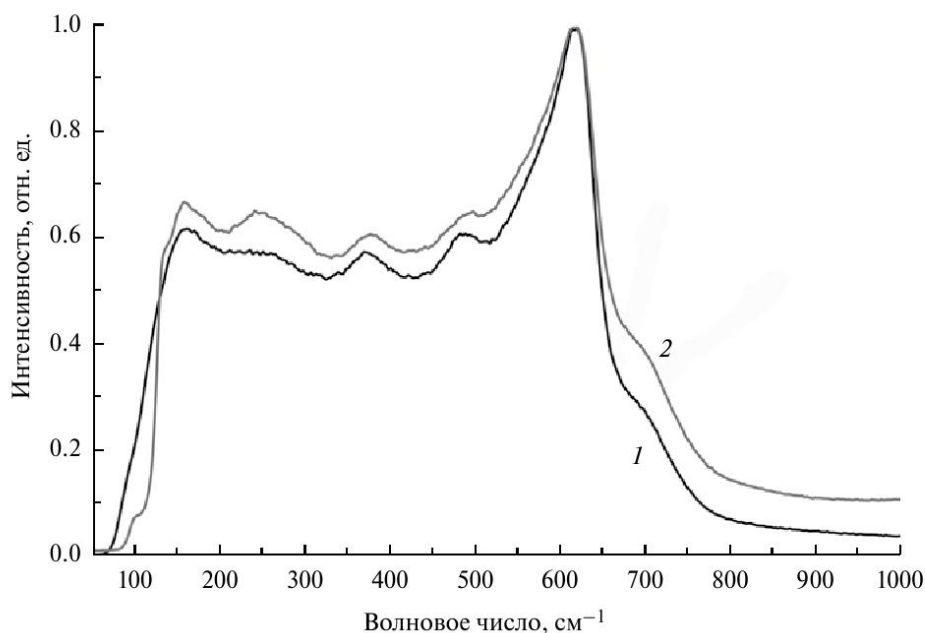


Рис. 3. Спектры КРС исходных образцов 10Sc1YSZ: 1 – монокристалл, 2 – поликристалл.

для керамического образца и кристалла 10Sc1YSZ присутствует пик в диапазоне 480 см^{-1} , который принадлежит t'' -фазе. Эта фаза имеет степень тетрагональности $c/a = 1$ [9], но принадлежит к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ вследствие небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке вдоль оси C [2, 10]. Таким образом, сопоставление данных о фазовом составе методами рентгеновской дифрактометрии и КРС показало, что и монокристаллы и керамические образцы 10Sc1YSZ, которые идентифицируются по данным рентгеновской дифрактометрии как кубические, на самом деле имеют тетрагональную структуру t'' -фазы. В отличие от тетрагональных фаз t и t' , для структуры t'' -фазы характерно отсутствие двойников. Это хорошо видно на выращенных монокристаллах, которые не отличаются по внешнему виду от кубических, но имеют спектр КРС, близкий к спектру тетрагональных кристаллов.

На рис. 4 приведены температурные зависимости удельной объемной проводимости монокристаллического и поликристаллического образцов 10Sc1YSZ. Температурные зависимости имеют линейный характер. Следует отметить, что величины объемной ионной проводимости образцов практически совпадают (разброс значений лежит в пределах погрешности измерений). Такое поведение наглядно демонстрирует вид импедансных спектров исследованных образцов (рис. 5). На годографе, относящемся к поликристаллическому образцу,

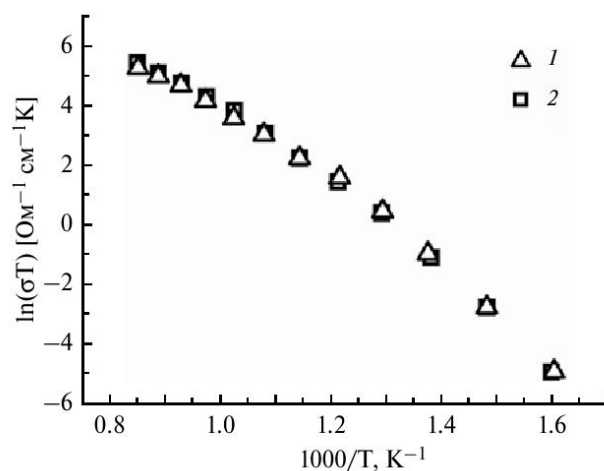


Рис. 4. Температурные зависимости удельной объемной проводимости образцов 10Sc1YSZ: 1 – монокристалл, 2 – поликристалл.

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

Для образцов 10Sc1YSZ были проведены ресурсные испытания при $850 \text{ }^\circ\text{C}$, которые показали, что в течение 3000 ч наблюдается снижение удельной

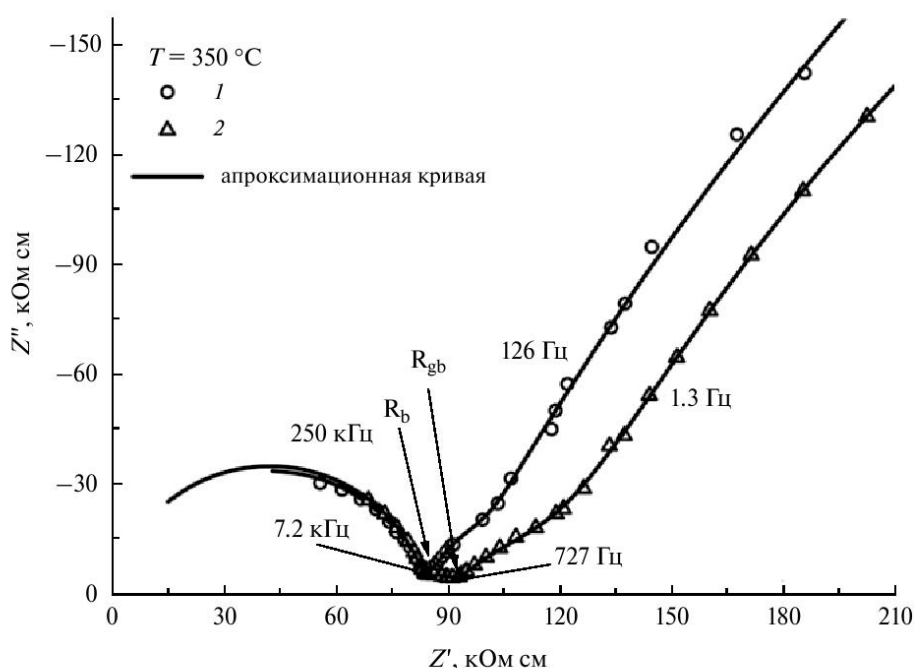


Рис. 5. Импедансные спектры образцов 10Sc1YSZ, снятых при температуре $350 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе: 1 – монокристалл, 2 – поликристалл.

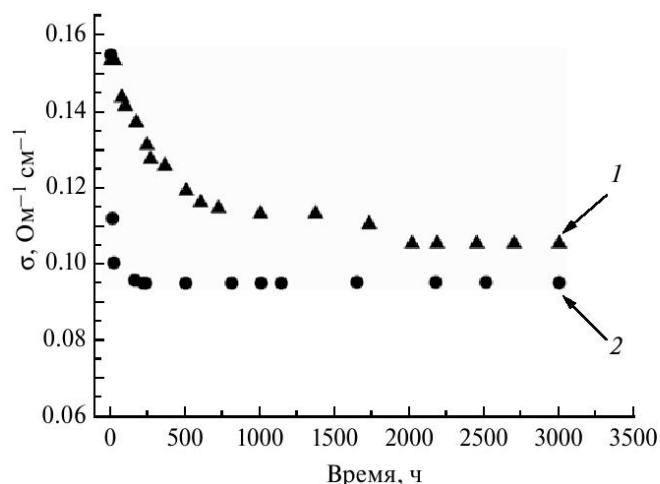


Рис. 6. Временные зависимости удельной объемной проводимости мембран 10Sc1YSZ при температуре 850 °С в течение 3000 ч на воздухе: 1 – монокристалл, 2 – поликристалл.

ионной проводимости и для монокристалла, и для керамического образца приблизительно до $0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рис. 6). При ресурсных испытаниях в течение 3000 ч керамические и монокристаллические материалы подвергаются деградации, но скорость ее различна. Для керамического материала наблюдается резкое падение проводимости в течение 150–200 ч до значения порядка $0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, в течение остального времени испытаний значение проводимости практически не изменяется. Снижение проводимости монокристаллического образца

до значения порядка $0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ происходит в течение 1500–2000 ч. По полученным данным видно, что изменения, вызывающие деградацию проводимости, происходят в монокристалле гораздо медленнее, чем в керамическом материале. Разная скорость деградации проводимости у монокристаллического и поликристаллического образца 10Sc1YSZ, вероятно, связана с тем, что кроме объемных изменений проводимости в керамическом материале на деградацию существенно влияют изменения, связанные с зернограничной составляющей проводимости, т.е. с процессами, протекающими на границах зерен.

Исследование фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии монокристалла и керамического образца 10Sc1YSZ после ресурсных испытаний показало, что фазовый состав образцов не изменился, оба материала сохранили кубическую структуру флюорита. Но исследование структуры методом КРС, который более чувствителен к изменению фазового состава, в частности к изменению положения кислорода в структуре материала, показало, что в процессе ресурсных испытаний происходят разные изменения в структуре монокристалла и керамического материала. На рис. 7 приведены спектры КРС для монокристалла и керамического материала 10Sc1YSZ после ресурсных испытаний. В монокристалле спектр КРС становится ближе к спектру тетрагонального монокристалла [10], о чем свидетельствует сдвиг полосы 616 см^{-1} до положения 626 см^{-1} , и рост интенсивности полосы 252 см^{-1} , что говорит об увеличении смещения атомов кислорода в анионной

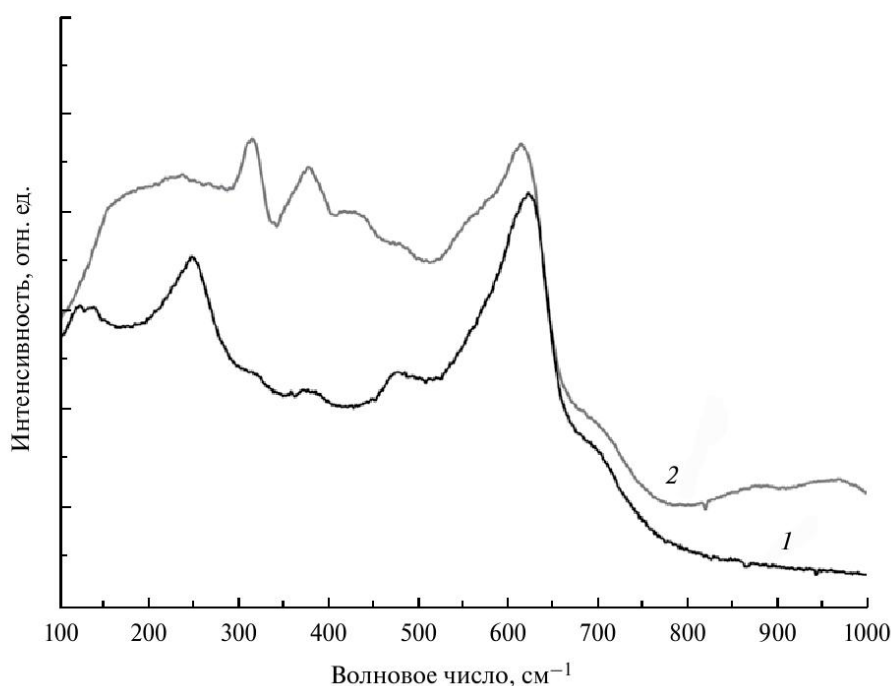


Рис. 7. Спектры КРС образцов 10Sc1YSZ после ресурсных испытаний: 1 – монокристалл, 2 – поликристалл.

подрешетке вдоль оси С. Происходит изменение структуры t'' -фазы к фазе с большей степенью тетрагональности. Для керамического материала изменения в спектре КРС после ресурсных испытаний можно отнести к появлению в нем ромбоэдрической фазы наряду с исходной кубической. Так, после ресурсных испытаний в спектре КРС керамического материала произошел небольшой сдвиг полосы 616 см^{-1} до положения 612 см^{-1} и, кроме того, произошло уширение этой полосы в области $520\text{--}590\text{ см}^{-1}$. Также появилась полоса с области 312 см^{-1} , которая характерна для ромбоэдрической фазы [11] и отсутствует в исходном спектре КРС керамического образца до ресурсных испытаний.

Таким образом, можно предположить, что в керамическом материале $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ происходят различные структурные изменения в объеме материала и по границам зерен. В объеме зерна изменения в процессе ресурсных испытаний аналогичны изменениям, происходящим в структуре монокристалла $10\text{Sc}1\text{YSZ}$. А именно, из-за упорядочения вакансий и изменения окружения вокруг катионов циркония, скандия и иттрия, в соответствии с размерами их ионных радиусов происходит увеличение смещения атомов кислорода в анионной подрешетке вдоль оси С. На границах зерен, видимо, имеет место повышенная концентрация стабилизирующих оксидов, как после синтеза из-за неравномерности распределения компонентов твердого раствора, так и благодаря диффузии катионов стабилизирующих оксидов при повышенных температурах в процессе ресурсных испытаний. Повышение суммарной концентрации стабилизирующих оксидов может привести к частичному переходу исходной t'' -фазы в ромбоэдрическую фазу [2, 9–11].

Сопоставление данных об изменении электротранспортных характеристик монокристаллического и керамического материала $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ в процессе ресурсных испытаний с данными об изменениях фазового состава образцов до и после них позволяет предположить, что причина ухудшения электротранспортных характеристик связана с изменением структуры в объеме материала от t'' -фазы к более тетрагональной фазе, за счет смещения атомов кислорода вдоль оси С, а в керамическом материале — еще и с появлением ромбоэдрической фазы предположительно по границам зерен.

Разная скорость деградации проводимости в монокристалле и в керамическом образце может быть связана с тем, что изменение структуры в объеме материала от t'' -фазы к фазе с большей степенью тетрагональности — процесс более длительный, чем изменения, происходящие по границам зерен. Поэтому на первом этапе деградации большую роль играют процессы, происходящие на границах зерен из-за неравномерности распределения

компонентов твердого раствора или, возможно, присутствия посторонних примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение структуры и электрофизических характеристик керамического и монокристаллического твердого раствора состава $10\text{Sc}1\text{YSZ}$, обладающего наиболее высокой кислород-ионной проводимостью среди материалов на основе диоксида циркония, солегирированных оксидами скандия и иттрия. Показано, что величины удельной проводимости для монокристалла и керамического образца $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ до проведения ресурсных испытаний практически совпадают. При ресурсных испытаниях в течение 3000 ч наблюдается снижение удельной ионной проводимости и для монокристалла, и для керамического образца приблизительно до значения $0.1\text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$, но скорость деградации у материалов различна. Деградация проводимости в монокристалле гораздо медленнее, чем в керамическом материале. Показано, что в процессе длительной термической обработки в объеме материала происходит увеличение смещения атомов кислорода в анионной подрешетке вдоль оси С. Это приводит к изменению структуры исходной t'' -фазы к более тетрагональной фазе. В керамическом материале после ресурсных испытаний отмечено также появление ромбоэдрической фазы предположительно по границам зерен. Разная скорость деградации проводимости в монокристалле и в керамическом образце может быть связана с тем, что изменение структуры t'' -фазы к фазе с большей степенью тетрагональности — процесс более длительный, чем изменения, происходящие по границам зерен, связанные с появлением ромбоэдрической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 17-79-30071. Экспериментальные методики и измерительные стенды ИФТТ РАН, использованные при выполнении исследований, были разработаны при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор 14.B25.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Politova T.I., and Irvine J.T.S. Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells – influence of yttria content in system $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{(11-x)}(\text{ZrO}_2)_{89}$, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 168, p. 153.
2. Borik M.A., Bredikhin S.I., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Seryakov S.V., and Tabachkova N.Y. Phase composition, structure and properties of $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ solid solution crystals ($x = 0.08\text{--}0.11$; $y = 0.01\text{--}0.02$)

- grown by directional crystallization of the melt. *J. Crystal Growth*, 2017, vol. 457, p. 122.
3. Fisher C.A.J., and Matsubara H. Oxide Ion Diffusion Along Grain Boundaries in Zirconia: A Molecular Dynamics Study. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 113, p. 311.
 4. Verkerk M.J., Middelhuis B.J., and Burggraaf A.J. Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO_2 - Y_2O_3 ceramics. *Solid State Ionics*, 1982, vol. 6, p. 159.
 5. Vaßen R., Stöver D., de Haart L.G.J., and Cappadonia M. Grain Size-Dependent Electrical Conductivity of Polycrystalline Cerium Oxide: I. Experiments, *Brit. Ceram. Proc.*, 1996, vol. 56, p. 35.
 6. Brossmann U., Knoner G., Schaefer H.-E., and Wurschum R. Oxygen Diffusion in nanocrystalline ZrO_2 . *Adv. Mater. Sci.*, 2004, vol. 6, p. 7.
 7. Preis W., Waldhäusla J., Egger A., Sitte W., de Carvalho E., and Irvine J.T.S. Electrical properties of bulk and grain boundaries of scandia-stabilized zirconia codoped with yttria and ceria. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 148.
 8. Kumar A., Jaiswal A., Sanbui M., and Omar S. Oxygen-Ion Conduction in Scandia-Stabilized Zirconia-Ceria Solid Electrolyte (xSc_2O_3 - $1CeO_2$ - $(99-x)ZrO_2$, $5 \leq x \leq 11$). *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, p. 1.
 9. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., and Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.*, 1994, vol. 50, p. 663.
 10. Борик М.А., Бредихин С.И., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Сeryakov С.В., Табачкова Н.Ю. Структура и свойства кристаллов твердых электролитов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ ($x = 0.035-0.11$; $y = 0-0.02$), полученных направленной кристаллизацией расплава. *Электрохимия*, 2016, Т. 52, С. 733. [Borik M.A., Bredikhin S.I., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko Seryakov S.V., and Tabachkova. Structure and properties of the crystals of solid electrolytes $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ ($x = 0.035-0.11$, $y = 0-0.02$) prepared by selective melt crystallization. *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 655.]
 11. Borik M.A., Bredikhin S.I., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Panov V.A., Ryabochkina P.A., Seryakov S.V., and Tabachkova N.Yu. Melt growth, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ solid solution crystals ($x = 0.035-0.11$). *J. Crystal Growth*, 2016, vol. 443, p. 54.