

УДК 621.592.0

Влияние стабилизирующей добавки на функциональные свойства ZrO_2 -керамики

Хорошавцева Наталья Владимировна^{1,2}

natahor98@mail.ru

SPIN-код: 5038-8550

Меркулов Олег Владимирович²

merkulov@ihim.uran.ru

SPIN-код: 1893-7080

Захарова Елизавета Николаевна¹

elizaveta.zaxarova.03@list.ru

Денисова Эльмира Ивановна^{1,3}

birma1967@gmail.com

Карташов Вадим Викторович^{1,3}

v.v.kartashov@urfu.ru

SPIN-код: 5693-9545

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация. Исследовано влияние добавки оксида скандия (1–2 мол. %) на функциональные свойства керамики, сформированной из порошков стабилизированного оксидом иттрия (6–7 мол. %) диоксида циркония. Образцы керамики получены из порошков составов Zr-7Y-1S (ZrO_2 –7 мол. % Y_2O_3 –1 мол. % Sc_2O_3) и Zr-6Y-2S (ZrO_2 –6 мол. % Y_2O_3 –2 мол. % Sc_2O_3), приготовленных с использованием нитрат-органического синтеза. Увеличение концентрации Sc_2O_3 от 1 до 2 мол. % приводит к росту электропроводности керамики с 13,9 до 17,0 Ом⁻¹см⁻¹ и снижению энергии активации с 0,93 до 0,85 эВ. Результаты показывают целесообразность введения добавок Sc_2O_3 в керамику на основе ZrO_2 для создания высокотемпературных твердых электролитов.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид скандия, наноструктурированный порошок, нитрат-органический синтез, ионная проводимость, энергия активации

The Effect of a Stabilizing Additive on the Functional Properties of ZrO_2 Ceramics

Khoroshavtseva Natalia Vladimirovna^{1,2}

Natahor98@mail.ru

SPIN-code: 5038-8550

Merkulov Oleg Vladimirovich²

merkulov@ihim.uran.ru

SPIN-code: 1893-7080

Zaharova Elizaveta Nikolaevna¹

elizaveta.zaxarova.03@list.ru

Denisova Elmira Ivanovna^{1,3}

birma1967@gmail.com

Kartasov Vadim Victorovich^{1,3}

v.v.kartashov@urfu.ru

SPIN-code: 5693-9545

¹ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

² Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

³ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Abstract. The effect of the addition of scandium oxide (1–2 mol. %) on the functional properties of ceramics formed from powders stabilized with yttrium oxide (6–7 mol. %) of zirconium dioxide. Ceramic samples were obtained from powders of the compositions Zr–7Y–1S (ZrO_2 –7 mol. % Y_2O_3 –1 mol. % Sc_2O_3) and Zr–6Y–2S (ZrO_2 –6 mol. % Y_2O_3 –2 mol. % Sc_2O_3), prepared using nitrate-organic synthesis. An increase in the concentration of Sc_2O_3 from 1 to 2 mol. % leads to an increase in the electrical conductivity of ceramics from 13.9 to 17.0 $\text{ohms}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and a decrease in the activation energy from 0.93 to 0.85 eV. The results show the expediency of introducing SCO additives into ZrO_2 -based ceramics to create high-temperature solid electrolytes.

Keywords: zirconium dioxide, scandium oxide, nanostructured powder, nitrate-organic synthesis, ionic conductivity, activation energy

Введение. Диоксид циркония (ZrO_2), допированный оксидами редкоземельных элементов, таких как Y_2O_3 и Sc_2O_3 , находит применение в качестве твердого электролита в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), кислородных датчиках и других электрохимических устройствах благодаря высокой ионной проводимости при повышенных температурах [1–3]. Наиболее распространенной и изученной является керамика состава 8YSZ (ZrO_2 –8 мол. % Y_2O_3). Дополнительное допирование такого материала скандием эффективно повышает электрическую проводимость твердого электролита. Полная замена иттрия на скандий имеет свои недостатки — керамика из Sc-стабилизированного диоксида циркония сильнее подвергается старению. Поэтому целесообразным может быть частичная замена иттрия на скандий при их совместном введении в ZrO_2 с образованием твердого раствора.

Метод получения исходных порошков является важным аспектом при создании керамических материалов. Используемый в данной работе нитрат-органический синтез позволяет очень быстро, а главное, одновременно в процессе горения перевести соли металлов из жидких растворов в твердую оксидную форму. Добавка аммиачной селитры к топливному компоненту —

аминоуксусной кислоте повышает в наших экспериментах температуру синтеза до 1000–1400 °С, что способствует образованию высокоомогенных наноструктурированных порошков и формированию у них еще на стадии горения кристаллической структуры, окончательная стабилизация которой происходит во время последующей термообработки.

Целью настоящей работы было исследование влияния малых добавок оксида скандия (1–2 мол. %) на электропроводящие свойства керамики из диоксида циркония, допированного катионами иттрия и скандия.

Материалы и методы. В работе исследованы два состава стабилизированного диоксида циркония: Zr-7Y-1S (ZrO_2 –7 мол. % Y_2O_3 –1 мол. % Sc_2O_3) и Zr-6Y-2S (ZrO_2 –6 мол. % Y_2O_3 –2 мол. % Sc_2O_3). Порошки, полученные нитрат-органическим синтезом, термообработывали при 900 °С для удаления органических остатков и окончательной стабилизации кристаллической фазы диоксида циркония. После чего из порошков методом холодного одноосного прессования формовали образцы-таблетки, которые обжигали 6 часов при 1650 °С в воздушной атмосфере [1, 4].

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав керамических образцов определяли с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра (XRD, Stadi P, Stoe, Германия) при комнатной температуре. В качестве источника излучения применяли Cu-K α -излучение с β -фильтром, установленным на вторичном пучке, а регистрацию дифракционных сигналов осуществляли с помощью твердотельного пиксельного детектора. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° со скоростью 0,36°/мин.

Измерение электропроводности. Электропроводность спеченных керамических образцов измеряли двухзондовым методом на переменном токе частотой 20 кГц. Омические контакты формировали нанесением платиновой суспензии на торцы с последующим отжигом при 950 °С в течение 1 ч. Измерения проводили в воздушной атмосфере при циклическом нагреве/охлаждении (50–950 °С, 3 °С/мин) с контролем температуры платиновой термопарой типа S и регистрацией сигнала прецизионным вольтметром Solartron 7081 (точность $\pm 0,5$ °С). Удельную электропроводность рассчитывали на основе измеренного сопротивления, геометрии образца и температуры. Длительность одного цикла измерений составляла 10 ч. Регистрацию значений электропроводности проводили в диапазоне температур от 50 до 900 °С с шагом в 50 °С, что соответствует температурам работы твердого электролита.

Результаты. На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа керамических образцов, показывающие, что при введении в диоксид циркония вышеуказанного количества стабилизирующих оксидов в керамических образцах сформировалась кубическая фаза.

Зависимость логарифма электропроводности керамических образцов от обратной температуры во всем диапазоне от 50 до 950 °С для обоих образцов носит практически линейный характер (рис. 2). Таким образом, ионная проводимость определяется термической активацией, что типично для твердых электролитов на основе стабилизированного диоксида циркония.

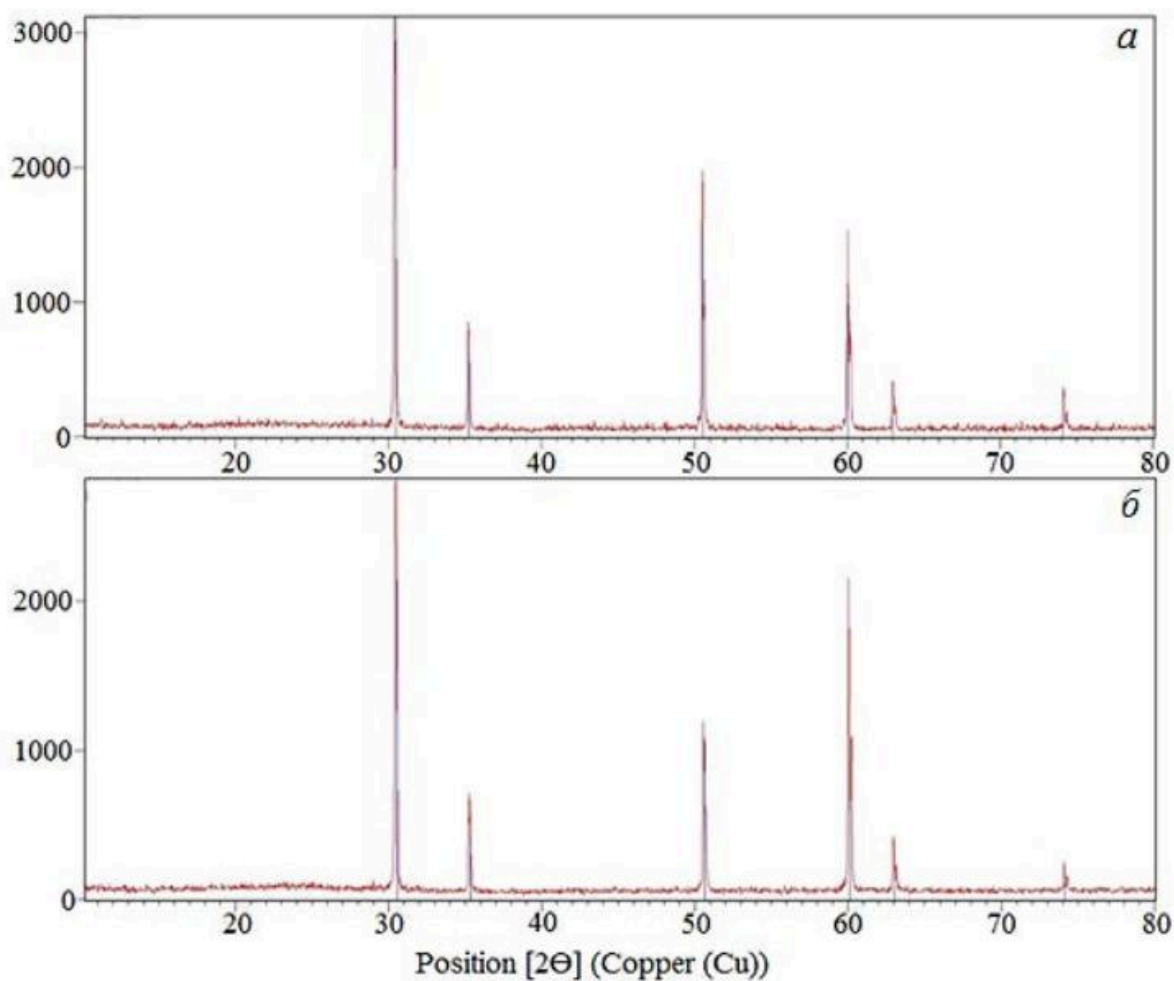


Рис. 1. Дифрактограммы керамических образцов:
а — состава Zr–6Y–2S; б — состава Zr–7Y–1S

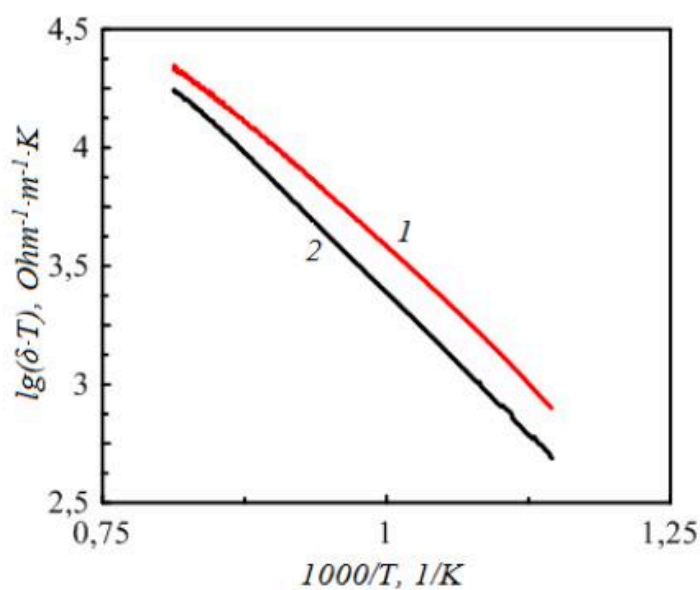


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов:
1 — состава Zr–6Y–2S; 2 — состава Zr–7Y–1S

Значения энергии активации электрической проводимости рассчитывали по тангенсу угла наклона зависимостей логарифма электропроводности от обратной температуры. Для образца Zr-7Y-1S она составила 0,93 эВ, для образца Zr-6Y-2S была ниже и равнялась 0,85 эВ, что свидетельствует о том, что в этом образце ионам кислорода было «легче проходить» через слой твердого электролита. Численные значения энергии активации и электропроводности согласуются между собой: при 900 °С для образца Zr-6Y-2S ($E_a=0,85$ эВ) электропроводность составила $17,0 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, для образца Zr-7Y-1S ($E_a=0,93$ эВ) — $13,9 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Обсуждение. Сравнение экспериментальные данные двух близких по составу керамических образцов, полученных в одинаковых условиях, показывает, что даже небольшая замена иттрия скандием — на 1 мол. % в диоксиде циркония приводит к повышению электропроводящих свойств керамического материала. Это связано с тем, что замещение ионов Zr^{4+} , имеющих ионный радиус 0,87 Å, на ионы Sc^{3+} меньшего ионного радиуса (0,83 Å) сопровождается увеличением расстояния между атомами этих металлов — пространства с меньшим сопротивлением на пути ионов кислорода. Таким образом, изменение содержания скандия от 1 до 2 мол. % способствует появлению большего количества участков кристаллической решетки ZrO_2 с повышенной проводимостью.

Список источников

- [1] Хорошавцева Н.В., Денисова Э.И., Карташов В.В., Денисова О.В., Меркулов О.В., Чукин А.В. Изучение электропроводящих свойств керамики на основе стабилизированного диоксида циркония. *Международный научно-исследовательский журнал*, 2024 № S5 (143). <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.159>
- [2] Бастриков Р.М., Карташов В.В. Подготовка порошка сульфатированного диоксида циркония к помолу. *Новые огнеупоры*, 2025, № 1, с. 47–52.
- [3] Бастриков Р.М., Карташов В.В. Подготовка порошка стабилизированного диоксида циркония к спеканию керамики. *Новые огнеупоры*, 2025, № 2, с. 28–35.
- [4] Хорошавцева Н.В., Денисова Э.И., Карташов В.В., Денисова О.В., Меркулов О.В. Влияние добавки Sc_2O_3 на свойства керамики из ZrO_2 с постоянным значением Y_2O_3 . *Нанотехнологии. Информация. Радиотехника (НИР-24)*. Всерос. молодежной науч.-практ. конф.: материалы. Омск, ОмГТУ, 2024, с. 159–161.