

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СО  
СВОЙСТВАМИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ  
СИСТЕМЫ  $ZrO_2-SrTiO_3-BiScO_3$**

---

**ivanov.oleg@bsu.edu.ru**

**Иванов О.Н., д-р физ.-мат. наук, снс,  
Суджанская И.В., канд. физ.-мат. наук,  
Даньшина Е.П., канд. физ.-мат. наук,  
Любушкин Р.А., канд. хим. наук,  
Япынцев М.Н.,  
Васильев А.Е.**

*Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет*

**Аннотация.** В статье приведены основные научные результаты, полученные за весь период выполнения проекта РФФИ № 14-41-08032, посвященного разработке керамического композиционного материала на основе системы  $ZrO_2-SrTiO_3-BiScO_3$ , предназначенного для использования в качестве твердого электролита. Также указаны возможные направления применения результатов в науке, технике и образовании.

**Ключевые слова:** твердые электролиты, ионная проводимость, сегнетоэлектрический фазовый переход, диэлектрическая релаксация.

Целью работы по проекту РФФИ № 14-41-08032 является получение керамического композиционного материала на основе системы  $ZrO_2-SrTiO_3-BiScO_3$ , обладающего высокой ионной проводимостью и предназначенного для использования в твердооксидных топливных элементах, выявление закономерностей фазо-и структурообразования в процессе синтеза в зависимости от состава и условий получения, установление взаимосвязи между особенностями состава, структуры и свойств материала и его электропроводностью, обусловленной транспортом ионов кислорода.

Исследования последних лет показали перспективность использования в качестве твердого электролита слоистой (условно двумерной) гетероструктуры на основе стабилизированного диоксида циркония со структурой флюорита и титаната стронция с кубической

решеткой типа перовскита  $ABO_3$  [1-3]. Было показано, что проводимость этой двухфазной системы не зависит от толщины слоев и выдвинуто предположение, что транспорт ионов кислорода осуществляется преимущественно вдоль границ раздела  $ZrO_2$ - $SrTiO_3$  и обусловлен сильным разупорядочением кислородной подрешетки вблизи межфазной границы.

Существенно, что структурную неупорядоченность  $SrTiO_3$ , способствующую высокой ионной проводимости, можно значительно увеличивать и контролировать, создавая, например, твердые растворы на основе двух- или многокомпонентных систем, одним из компонентов которой является сам  $SrTiO_3$ , а другие компоненты в узлах А и В структуры перовскита  $ABO_3$  содержат химические элементы, ионные радиусы которых сильно отличаются от ионного радиуса Sr (для узла А) и Ti (для узла В). В этом случае развитие структурной неупорядоченности может приводить и к появлению химической (и связанной с ней фазовой) неоднородности.

Новизну научного подхода, развиваемого в настоящем проекте, составляет переход от уже известной двухкомпонентной системы  $ZrO_2$ - $SrTiO_3$  к принципиально новой трехкомпонентной системе  $ZrO_2$ - $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ , в которой введение третьего компонента  $BiScO_3$  обеспечивает увеличение структурной неупорядоченности, способствующей повышению ионной проводимости композиционной керамической системы  $ZrO_2$ - $SrTiO_3$ - $BiScO_3$  по границам раздела компонент  $ZrO_2$  и  $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ . Высокая ионная проводимость была экспериментально обнаружена в слоистых (двумерных) образцах системы  $ZrO_2$ - $SrTiO_3$ . Для комплексного изучения особенностей свойств и структуры системы  $ZrO_2$ - $SrTiO_3$ , а также  $ZrO_2$ - $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ , в настоящем проекте были изучены объемные керамические материалы, в которых также возможно обеспечить формирование поверхностей раздела между фазами  $ZrO_2$  и  $SrTiO_3$  ( $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ ).

При выполнении проекта были получены следующие основные результаты:

- Лабораторная технология получения экспериментальных образцов, позволяющая получать керамический материал с необходимым набором фаз, соответствующий фазам компонент  $ZrO_2$  и ( $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ ). Основные технологическими операции - синтез исходных порошков, компактирование и спекание.
- Определение фазового состава и особенностей кристаллической структуры экспериментальных образцов. Основными фазами являются кубическая фаза  $ZrO_2$  с пространственной группой симметрии  $Fm\bar{3}m$  и

смеси кубической ( $Pm\bar{3}m$ ) и тетрагональной ( $P4mm$ ), образующейся в системе  $SrTiO_3$ - $BiScO_3$  (рис. 1).

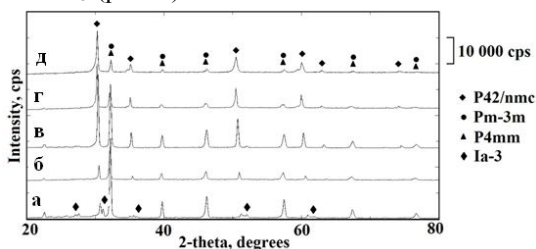


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов керамической системы  $xY_{0,1}Zr_{0,9}O_{2-(1-x)(0,6SrTiO_3 - 0,4BiScO_3)}$ ,  $x=0,2$  (а);  $0,3$  (б);  $0,5$ (в);  $0,7$ (г);  $0,8$ (д)

- Идентификация температурных областей реализации размытого сегнетоэлектрического фазового перехода, высокотемпературной диэлектрической релаксации и высокотемпературной ионной проводимости экспериментальных образцов различного состава (рис. 2).
- Определение количественных характеристик размытого сегнетоэлектрического фазового перехода: температура Бёрнса, постоянная Кюри-Вейсса, степень размытия фазового перехода, степень диэлектрической релаксации.
- Получение температурной зависимости среднего времени высокотемпературной диэлектрической релаксации на основе обработки диаграмм Коул-Коула и определение энергии активации релаксационного процесса (рис. 3 и таблица 1).
- Установление особенностей в поведении высокотемпературной электропроводности (идентификация двух механизмов электропроводности и оценка их энергий активации).
- Установление закономерностей изменения высокотемпературной ионной (транспорт ионов кислорода) проводимости в зависимости от степени неоднородности и неупорядоченности образцов разрабатываемой системы, определяемой и контролируемой химическим составом. Определение энергии активации проводимости, значения проводимости, частотной зависимости проводимости, выделение вкладов в общую проводимость от проводимости межзеренных границ и объемной проводимости Рис. 4 и таблица 2).

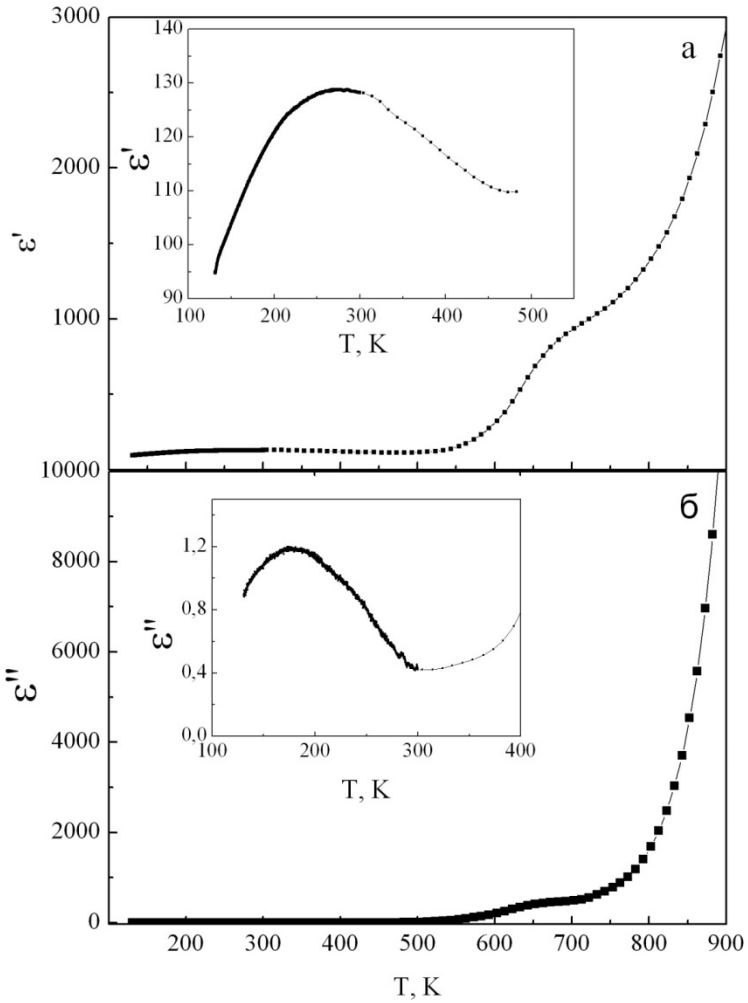


Рисунок 2 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  (a) и  $\epsilon''$  (б) образца керамического материала  $0,5\text{Y}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2-0,5(0,6\text{SrTiO}_3 - 0,4\text{BiScO}_3)$

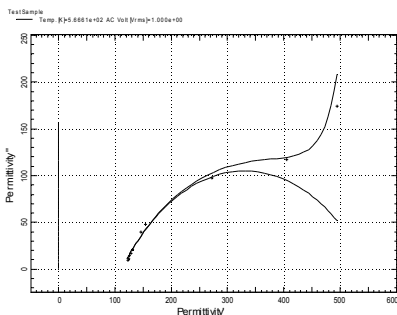


Рисунок 3 – Диаграмма Коула-Кола для состава 0,3Z-0,7STBS при температуре 560 К

Таблица 2.1. Значения энергии активации релаксационного процесса для образцов различного состава

Состав, x	$U$ , эВ
0,2Z-0,8STBS	1,02
0,3Z-0,7STBS	1,22
0,5Z-0,5STBS	1,78
0,7Z-0,3STBS	1,41
0,8Z-0,2STBS	0,88

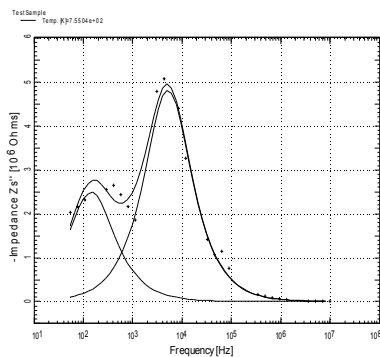


Рисунок 4 – Частотные зависимости мнимой части импеданса для образцов 0,3Z-0,7STBS

Таблица 2 – Значения энергии активации релаксационного процесса и электропроводности для образцов различного состава

состав	U, эВ	Egb, эВ	Ebulk	Ettotal
0,2Z-0,8STBS	1,02	0,59	0,41	0,89
0,3Z-0,7STBS	1,22	0,97	1,07	1,12
0,5Z-0,5STBS	1,78	1,09	1,31	1,27
0,7Z-0,3STBS	1,41	1,26	1,02	1,15
0,8Z-0,2STBS	0,88	1,27	0,95	0,99

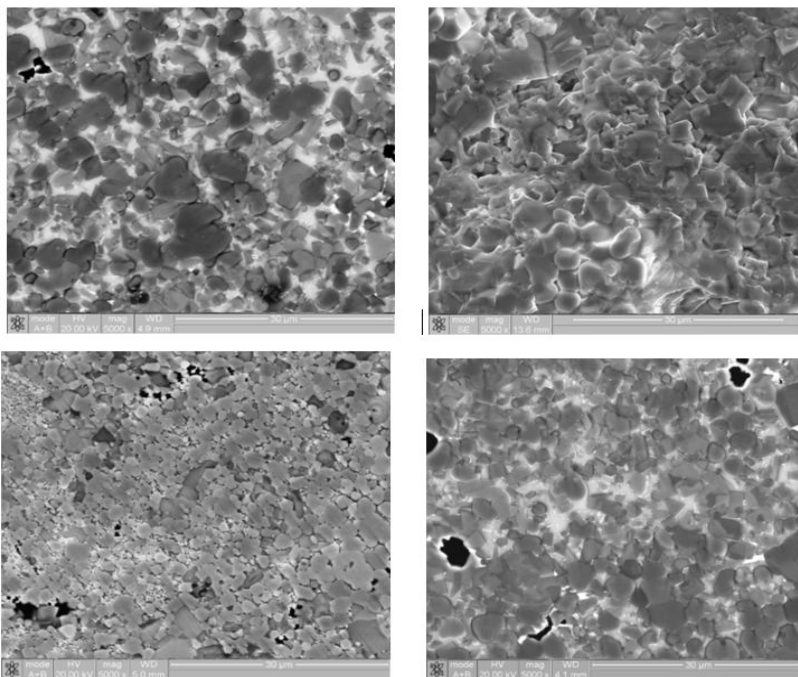


Рисунок 5 – РЭМ-изображения поверхности образцов 0,3Z-0,7STBS, 0,5Z-0,5STBS, 0,7Z-0,3STBS и 0,8Z-0,2STBS (изображения даны в порядке слева направо и сверху вниз)

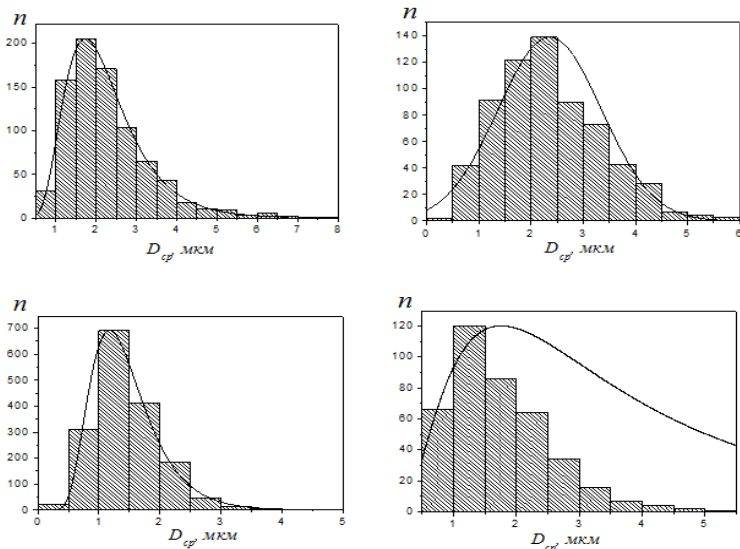


Рисунок 6 – Гистограммы распределения зерен по размерам образцов 0,3Z-0,7STBS, 0,5Z-0,5STBS, 0,7Z-0,3STBS и 0,8Z-0,2STBS

Результаты проекта предназначены для использования в науке, технике и образовании.

В науке: установленные закономерности влияния реальной структурной неупорядоченности и неоднородности на высокотемпературную ионную проводимость образцов разрабатываемой системы будут способствовать развитию и углублению физических представлений о влиянии реальной структуры на физические свойства твердых тел; разрабатываемые технологические способы получения керамических материалов многокомпонентных систем могут быть использованы при разработке новых научных и технологических подходов к получению неоднородных материалов, физические свойства которых будут в значительной мере определяться реальной структурой материалов, целенаправленно «задаваемой» в процессе их получения.

В технике: разрабатываемая керамическая система может быть использована при создании твердооксидных топливных элементов.

В образовании: результаты проекта могут быть использованы при подготовке специалистов, бакалавров и магистров по специальностям

«физика конденсированного состояния», «материаловедение и технологии материалов», «наноматериалы» и т.д. (разработка лекционных курсов, постановка лабораторных работ, подготовка курсовых и дипломных работ); при подготовке диссертационных работ кандидатов и докторов наук; при проведении научных стажировок для молодых преподавателей и ученых вузов РФ, организации курсов повышения квалификации.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08032 «р\_офи\_м».*

### **Список литературы:**

1. Garsia-Barriocanal, J. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $ZrO_2:Y_2O_3/SrTiO_3$  heterostructures [Text] / J. Garsia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, M. R. Daz-Guilln, K.J. Moreno, J.A. Daz-Guilln, E. Iborra, A.F. Fuentes, S.J. Pennycook, C.J. Santamaria // Chem. Phys. Chem. 2009. Vol. 10. P.676 680.
2. Pennycook, Timothy J. Seeing oxygen disorder in YSZ/SrTiO<sub>3</sub> colossal ionic conductor heterostructures using EELS [Text] / Pennycook T., Oxley M.P. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2011. Vol. 54. P. 3507 - 33511.
3. Garsia-Barriocanal, J. Tailoring Disorder and Dimensionality: Strategies for Improved Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes [Text]/ Garsia-Barriocanal J., Rivera-Calzada A., Varela M., Sefrioui Z., R. Daz-Guilln M., Moreno K.J., Daz-Guilln J.A., Iborra E., Fuentes A.F., Pennycook S.J., Santamaria C.J. //Chem. Phys. Chem. 2009. Vol. 10. P.1003 1011.