

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, ст. науч. сотр.,
Суджанская И.В., канд. физ.-мат. наук,
Любушкин Р.А., канд. хим. наук,
Даньшина Е.П., канд. физ.-мат. наук,
Япрынцев М.Н., аспирант,
Васильев А.Е., студент
*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*

Аннотация. В статье рассмотрены основные результаты работ, выполняемых в рамках гранта РФФИ «Синтез, структура и электрофизические свойства композиционного керамического материала со свойствами твердого электролита на основе системы $ZrO_2-SrTiO_3-BiScO_3$ » на первом этапе выполнения проекта. Также обоснована актуальность исследований и приведены краткие сведения об используемых при выполнении проекта методах и научных подходах.

Ключевые слова: твердый электролит, композиционная керамика, кристаллическая структура.

Актуальность проекта

В настоящее время в качестве твердого электролита твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) традиционно используют керамические материалы на основе диоксида циркония ZrO_2 , в которых электрическая проводимость осуществляется благодаря переносу ионов кислорода. Основная проблема использования ТОТЭ связана с высокой температурой протекания процесса преобразования энергии (рабочие температуры для традиционных ТОТЭ составляют $\sim 800 \div 1000$ °C). С одной стороны, само достижение таких температур требует значительных энергетических затрат, а с другой – тепло быстро разрушает металлические, пластиковые и керамические компоненты генераторов. В большинстве конструкций также используется дорогостоящий катализатор – платина.

Поэтому актуальной проблемой физического материаловедения является разработка новых материалов с ионной проводимостью с заданной величиной удельной электропроводности и необходимым интервалом рабочих температур.

Предлагаемые методы и подходы

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 . 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.

Ранее авторами настоящего проекта было показано, что перспективной с точки зрения создания керамических систем с контролируемой и высокой степенью структурной неупорядоченности и фазовой неоднородности, является двухкомпонентная система $SrTiO_3$ - $BiScO_3$. Для этой системы ионные радиусы элементов, занимающих позиции А и В в структуре перовскита будут $r(Sr^{2+})=1,12 \text{ \AA}$, $r(Bi^{3+})=1,34 \text{ \AA}$, $r(Ti^{4+})=0,745 \text{ \AA}$ и $r(Sc^{3+}) = 0,885 \text{ \AA}$. Видно, что радиусы ионов, занимающих в твердых растворах одну и ту же позицию, значительно различаются ($r(Sr^{2+})/r(Bi^{3+})=0,836$ и $r(Ti^{4+})/r(Sc^{3+})=0,842$, что и приводит к развитию в системе $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ значительной структурной неупорядоченности и появлению при последовательном увеличении в системе содержания $BiScO_3$ фазовой неоднородности, проявляющейся как сосуществование полярной тетрагональной и неполярной кубической фаз в определенном диапазоне составов и температур. Такое сосуществование фаз в системе $SrTiO_3$ - $BiScO_3$,

обнаруженное экспериментально, характерно для релаксорных сегнетоэлектриков, хотя индивидуальные компоненты системы сегнетоэлектрическими свойствами не обладают.

Причина появления свойств релаксорных сегнетоэлектриков в системе $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$ связана с тем, что ее краевые компоненты при комнатной температуре характеризуются существенно различной кристаллической структурой: кубической $Pm\bar{3}m$ структурой у SrTiO_3 и моноклинной $C2/c$ у BiScO_3 . В этом случае при некоторых молярных концентрациях будет происходить переход от одной кристаллической структуры к другой, в том числе, и посредством формирования промежуточных фаз, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами за счет частичного замещения ионов Sr^{+2} ионами Bi^{+3} и ионов Ti^{+4} ионами Sc^{+3} .

Не менее важно, что проведенные ранее эксперименты показали, что проводимость образцов этой системы существенно увеличивается в высокотемпературной области (выше ~ 773 °C). В этой же температурной области была обнаружена сильная диэлектрическая релаксация, частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости удовлетворяли уравнению Коул-Коула и характеризовались распределением времен релаксации (распределение времен релаксации характерно для неоднородных систем). Температурная зависимость среднего времени релаксации подчинялась уравнению Аррениуса. Как и в случае других соединений со структурой перовскита [1], высокотемпературная диэлектрическая релаксация в системе $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$ связана с переориентацией в электрическом поле электрических диполей, на микроскопическом уровне соответствующему движению ионов кислорода по вакантным позициям в элементарной ячейке кристаллической решетки. Существенно, что энергия активации релаксационного процесса и энергия активации проводимости для образцов системы $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$ практически совпадают, что может свидетельствовать о тождественности физических механизмов проводимости, соответствующих данной области температур, и диэлектрической релаксации. В случае релаксации движение ионов кислорода ограничено малыми расстояниями, определяющими переориентацию соответствующего электрического диполя, при проводимости движение ионов кислорода происходит на макроскопические расстояния. Но в обоих случаях имеет место движение одних и тех же ионов кислорода в одинаковом потенциальном рельефе.

Существенно, что процесс ионной проводимости будет сильно зависеть от неоднородности и неупорядоченности образцов системы $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$. Эта же неоднородность и неупорядоченность является одной из главных причин формирования в этой системе в области более низких температур релаксорного сегнетоэлектрического состояния. В этом случае неоднородность и неупорядоченность исследуемой системы можно, во-первых, целенаправленно изменять, варьируя соотношение компонент системы или изменяя величину кислородной нестехиометрии с помощью высокотемпературного отжига в различных газовых средах, и, во-вторых, оценивать из результатов анализа диэлектрических и механических свойств, изучения карт распределения фаз, данных рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (степень размытия фазового перехода, степень диэлектрической релаксации, соотношение объемов полярной и неполярной фаз, средние размеры фаз, сила упругого смягчения в релаксорном состоянии, объем критического зародыша при фазовом переходе и т.д.). Иными словами, для системы $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$ существует принципиальная возможность изучать влияние реальной структуры (неупорядоченность и неоднородность) на высокотемпературную проводимость с использованием характеристик неоднородности и неупорядоченности, полученных из анализа другого физического явления (формирования релаксорного сегнетоэлектрического состояния).

Таким образом, новизну научного подхода, развиваемого в предлагаемом проекте, составляет переход от уже известной двухкомпонентной системы $\text{ZrO}_2\text{-SrTiO}_3$ к принципиально новой трехкомпонентной системе $\text{ZrO}_2\text{-SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$, в которой введение третьего компонента BiScO_3 должно обеспечить увеличение структурной неупорядоченности, способствующей повышению ионной проводимости композиционной керамической системы $\text{ZrO}_2\text{-SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$ по границам раздела компонент ZrO_2 и $\text{SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$.

Целью проекта явилось выявление закономерностей фазо- и структурообразования в процессе синтеза керамического композиционного материала на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-SrTiO}_3\text{-BiScO}_3$ обладающего высокой ионной проводимостью и предназначенного для использования в твердооксидных топливных элементах, в зависимости от состава и условий получения, установление взаимосвязи между особенностями состава, структуры и свойств материала и его электропроводностью, обусловленной транспортом ионов кислорода.

Основные научные результаты

На первом этапе выполнения проекта была разработана лабораторная технология получения экспериментальных образцов разрабатываемого композиционного керамического материала системы ZrO_2 - $SrTiO_3$ - $BiScO_3$ в зависимости от состава (соотношения компонент ZrO_2 и $SrTiO_3$ - $BiScO_3$) и условий получения (время и температура спекания, состав газовой атмосферы – бескислородная или кислородсодержащая - при спекании, давления прессования и способа прессования (изостатическое, плазменное искровое спекание и т.д.). Также были определены фазовый состав (количество фаз, идентификация фаз), кристаллическая структура (тип симметрии, параметры элементарной ячейки) экспериментальных образцов.

В качестве примера на рис.1 представлена дифрактограмма образца состава $0,5ZrO_2 - 0,5(0,6SrTiO_3 - 0,4BiScO_3)$, полученная с помощью универсального порошкового дифрактометра RigakuUltima IV.

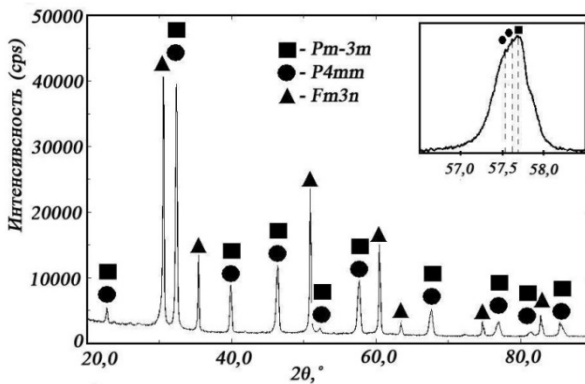


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца состава $0,5ZrO_2 - 0,5(0,6SrTiO_3 - 0,4BiScO_3)$

Из анализа дифрактограммы следует, что полученный образец состоит из кубической фазы с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$, соответствующий кубической модификации диоксида циркония, и твердого раствора, состоящего из неполярной кубической фазы с симметрией $Pm\bar{3}m$ и полярной тетрагональной фазы с симметрией $P4mm$ и характерного для двухкомпонентной системы $SrTiO_3 - BiScO_3$ [2].

Сосуществование полярной и неполярной фаз связано с реализацией в системе $SrTiO_3 - BiScO_3$ размытого сегнето-

электрического фазового перехода. Размытие сегнетоэлектрического фазового перехода – характерная особенность многих многокомпонентных керамических систем. Оно может быть связано с флуктуациями состава, что приводит к ионному разупорядочению в подрешетке *A* и/или подрешетке *B* в структуре перовскита ABO_3 . Вследствие этого в кристалле существуют локальные наноразмерные области, отличающиеся как химическим составом, так и температурами Кюри. При изменении температуры эти области последовательно включаются в процесс фазового превращения и, следовательно, фазовый переход происходит в некотором температурном интервале.

На рис. 2 представлено изображение поверхности образца состава $0,5ZrO_2 - 0,5(0,6SrTiO_3 - 0,4BiScO_3)$, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп Quanta 600 F).

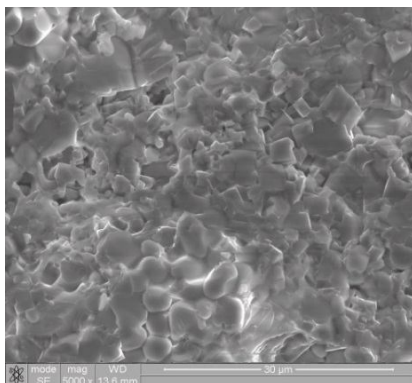


Рисунок 2 – РЭМ-изображение поверхности образца состава $0,5ZrO_2 - 0,5(0,6SrTiO_3 - 0,4BiScO_3)$

Полученный образец имеет хорошо выраженную зерненную структуру, представленную двумя видами зерен: первые зерна имеют кубическую огранку и соответствуют компоненту ZrO_2 , а вторые зерна с формой неправильных вытянутых сфер соответствуют компоненту $0,6SrTiO_3 - 0,4BiScO_3$.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08032 «р_офи_м».

Список литературы:

1. C. Ang, Z. Yu, L. E. Cross. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi: SrTiO₃ // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. No. 1. P. 228 – 236
2. Ivanov O., Danshina E., Tuchina Y., Sirota V. Ferroelectricity in SrTiO₃-BiScO₃ system // Phys. Stat. Sol. B, 2010. Vol. 248. № 4. P. 1006 – 1009.