

УДК 544.6

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Gd_2Zr_2O_7$, ДОПИРОВАННОГО БЕРИЛЛИЕМ

© 2021 г. А. В. Шляхтина^{1, *}, Н. В. Горшков¹, И. В. Колбанев¹,
К. И. Шефер^{2, 3}, А. В. Касьянова^{4, 5}, Д. А. Медведев^{4, 5}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

³Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

⁴Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620219 Россия

⁵Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: annashl@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 21.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Впервые с использованием метода механической активации исходных оксидов и последующего отжига сырых прессовок при 1500°C синтезирована плотная керамика на основе $Gd_2Zr_2O_7$ с гетероэлактонным замещением циркония бериллием состава $Gd_2Zr_{1.9}Ce_{0.1}O_{6.9}$. Установлено, что использование метода механической активации позволило получить плотную керамику уже после 5-минутного отжига (гидростатическая плотность 88%) и газоплотную керамику после 4 ч отжига (гидростатическая плотность 97.3%). $Gd_2Zr_{1.9}Ce_{0.1}O_{6.9}$ имеет чисто кислород-ионную проводимость 4.0×10^{-3} См/см при 800°C, а основным преимуществом введения бериллия в циркониевую подрешетку $Gd_2Zr_2O_7$ явилось получение материала, в котором какая-либо значимая электронная или дырочная проводимость отсутствовала в широком интервале парциальных давлений кислорода и температур.

Ключевые слова: пироксид, импеданс, кислородная проводимость, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X21110117

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что для практических применений величина кислород-ионной проводимости электролитов твердотельных топливных элементов должна быть не ниже 8.4×10^{-3} См/см при 700°C [1]. Высокие значения кислород-ионной проводимости вплоть до 7.4×10^{-2} См/см при 700°C показывают твердые электролиты: 8YSZ (ZrO_2 , стабилизированный 8 мол. % Y_2O_3) [2, 3]; оксид церия, допированный гадолинием GDC ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$) [4, 5] и ZrO_2 , допированный скандием ScSZ [6, 7].

Среди серии цирконатов РЗЭ наиболее перспективным для получения высоких значений кислород-ионной и протонной проводимости является цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$. Собственная кислород-ионная проводимость цирконата гадолиния максимальна среди $Ln_2Zr_2O_7$ со структурой пироксидов [8–11]. В связи с этим предпринимались многочисленные попытки увеличить

кислород-ионную проводимость цирконата гадолиния путем легирования [12–17], и, без сомнения, интересно было бы получить протонный проводник на его основе. Однако до сих пор не удалось получить твердые растворы с протонной проводимостью на основе $Gd_2Zr_2O_7$ в связи с его низкой гидрофильностью, в отличие, например, от цирконатов самария, неодима и лантана.

На наш взгляд, интересна работа [14], где исследована проводимость $Gd_2Zr_{2-x}Nb_xO_7$ ($0 \leq x \leq 0.4$). Максимальная проводимость обнаружена у $Gd_2Zr_{2-x}Nb_xO_{7.1}$ ($x = 0.1$). Авторы полагают, что эта керамика обладает протонным вкладом, поскольку ее проводимость в водородной атмосфере была несколько выше, чем на воздухе. Твердые растворы на основе $Gd_2Zr_2O_7$, легированные кальцием, демонстрируют объемную кислород-ионную проводимость во всем температурном интервале измерений. Это отличает их от твердых растворов на основе пироксидов $Sm_2Zr_2O_7$, у которых

была установлена протонная составляющая объемной и зернограничной проводимости при температурах ниже 600°C [17, 18]. Следует отметить, однако, что небольшой вклад протонной проводимости наблюдали недавно авторы [19] во влажном воздухе при допировании магнием гадолиниевой подрешетки $Gd_2Zr_2O_7$.

Среди элементов II группы бериллий имеет наименьший ионный радиус $R_{кч=6} Be^{2+} = 0.45 \text{ \AA}$, тогда как ионный радиус циркония $R_{кч=6} Zr^{4+} = 0.72 \text{ \AA}$. Циркониевая позиция, таким образом, является наиболее предпочтительной для легирования малыми катионами. Гетеровалентное замещение в сложных оксидах нередко приводит к увеличению ионной проводимости [20–27].

Известно, что BeO имеет высокую температуру плавления – 2470°C. Летучесть BeO незначительна, а именно: давление пара оксида бериллия при 2000°C составляет 0.003 атм [28]. Таким образом, в отсутствие паров воды это наименее летучий из всех тугоплавких оксидов II А подгруппы (CaO , SrO , BaO). Оксид бериллия легко взаимодействует с MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 . Прокаленный BeO химически инертен. Очевидно, что это связано с его структурой: BeO кристаллизуется в структурном типе вюрцита, тогда как остальные оксиды II А подгруппы имеют структуру типа $NaCl$ [28]. При хранении на воздухе BeO не поглощает воду и CO_2 , в отличие от остальных оксидов II А подгруппы. Закономерно, что теплота гидратации оксидов $M^{2+}O$ в ряду BeO , MgO , CaO , SrO , BaO растет, и для BaO ее величина в пять раз выше, чем для BeO [28]. Гидроксид бериллия является слабым и скорее даже амфотерным основанием, склонным к полимеризации с образованием гидроксильных “оловых” мостиков, в результате чего мономер $n[Be(OH)_2]$ превращается в полимер $[Be(OH)_2]_n$ [28]. Образование мостиков $Be^{2+}-OH^- - Be^{2+}$ во влажном воздухе допированного бериллием цирконата гадолиния может способствовать появлению протонного вклада у твердого раствора $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$, исследуемого во влажной среде. Вследствие низкой летучести BeO можно ожидать, что вводимый на стадии механоактивации оксид бериллия полностью войдет в состав сложного оксида $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ после высокотемпературного синтеза.

В настоящей работе впервые предпринята попытка легирования циркониевой позиции пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ бериллием с целью получения кислород- и протонпроводящего материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керамики проводили с использованием механически активированной смеси оксидов Gd_2O_3 (99.9%, GdO -I, ТУ 48-4-200-72, Россия),

ZrO_2 (Aldrich Sem. Com. Inc. 99% ZrO_2), BeO (для люминофоров, ТУ 6090131575), взятых в соответствующей пропорции. Отжиг предварительно спрессованных в таблетки порошков (давление 680 МПа) проводили при 1600°C в течение 4 ч для $Gd_2Zr_2O_7$, при 1500°C в течение 5 мин и 4 ч для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$. Для отжига на воздухе использовали высокотемпературную муфельную печь F46100 (Barnstead International). Тип нагревателей Super Kanthal 33 ($MoSi_2$).

Более низкая температура для синтеза легированного бериллием образца была выбрана в связи с нежелательной возможностью внедрения бериллия в обе подрешетки – Gd и Zr , что наблюдали ранее при легировании $Nd_2Zr_2O_7$ кальцием в подрешетку неодима при 1600°C [29].

Керамику растирали в порошок и анализировали методом РФА на приборе ДРОН-3М (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ - 75^\circ$, шаг 0.1, $\tau = 3$ с).

Микроструктура керамики исследована методом СЭМ на микроскопе JEOL JSM-6390LA.

Образцы для импедансных измерений представляли собой таблетки диаметром 8.8–9.6 и толщиной 2.0–3.6 мм. В качестве электродов на торцы образцов было нанесено платиновое пористое покрытие. Импедансные измерения кислород-ионной проводимости в сухой воздушной атмосфере для $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$, синтезированного в течение 5 мин, были проведены с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN в диапазоне температур от 300 до 800°C в режиме ступенчатого нагрева с шагом 50°C и выдержкой 2 ч. Частотный диапазон импедансных измерений менялся от 0.1 Гц до 1 МГц, амплитуда переменного сигнала варьировалась от 50 до 500 мВ.

Общая проводимость цирконатов была оценена также с применением 4-зондового метода на постоянном токе. Измерения проводились с использованием микропроцессорной системы Zirconia-M при температурах 500–900°C в сухом воздухе, а также во влажных окислительной и восстановительной атмосферах. Влажные атмосферы ($p_{H_2O} = 0.02$ атм) получали пропуском газов через водяной барботер, термостатированный при температуре 25°C. Кроме того, для оценки ионного и электронного вкладов в общую проводимость была исследована проводимость как функция парциального давления кислорода p_{O_2} при температурах от 700 до 900°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и микроструктура керамики $Gd_2Zr_{2-x}Be_xO_{7-x/2}$ ($x = 0, 0.1$). Данные рентгеновской дифракции исследуемых образцов представлены на рис. 1. Параметр решетки изменяется следующим образом: 10.515(3), 10.533(2),

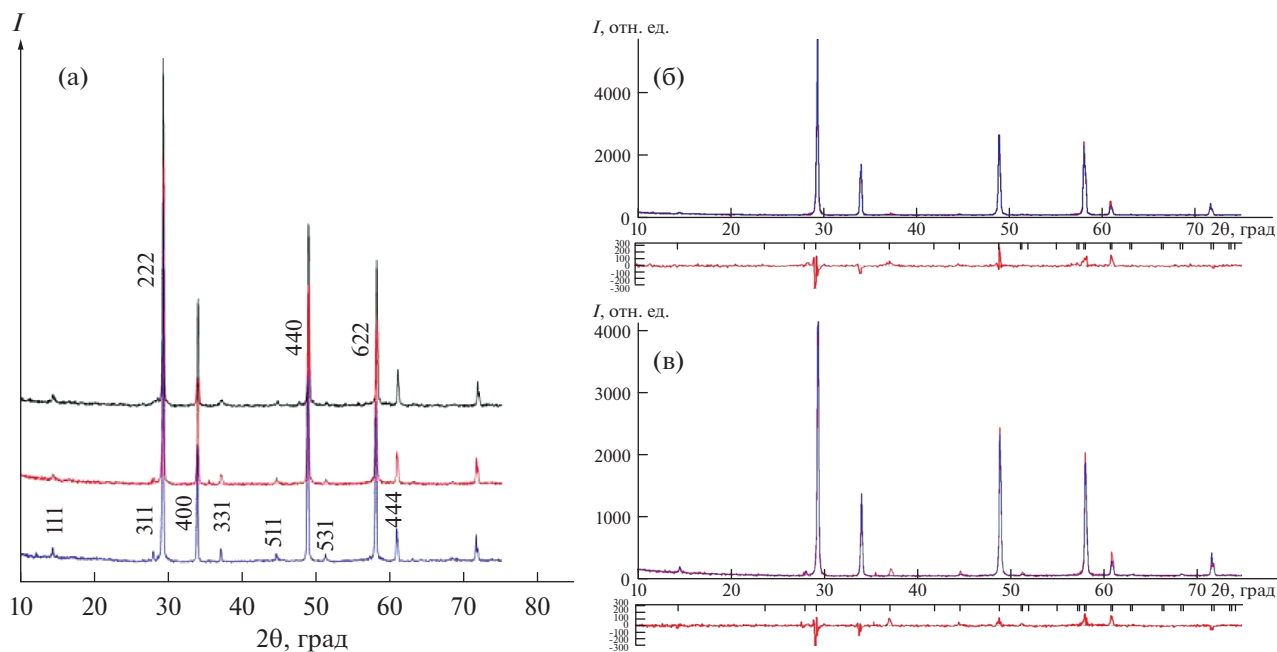


Рис. 1. Диффрактограммы $Gd_2Zr_2O_7$ (синяя кривая), $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при $1500^\circ C$) (красная кривая) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 4 ч при $1500^\circ C$) (черная кривая) (а); сравнение экспериментальной диффрактограммы $Gd_2Zr_2O_7$ (красная кривая) с теоретической, полученной в результате уточнения по Ритвельду (синяя кривая) (б); сравнение экспериментальной диффрактограммы $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при $1500^\circ C$) (красная кривая) с теоретической, полученной в результате уточнения по Ритвельду (синяя кривая) (в).

10.541(4) Å для $Gd_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при $1500^\circ C$) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 4 ч при $1500^\circ C$) соответственно. Подобный необычный эффект увеличения параметра элементарной ячейки при легировании малым катионом был обнаружен для $Gd_2Zr_{1.7}Li_{0.3}O_{6.55}$ при введении лития в циркониевую подрешетку, когда параметр кубической ячейки увеличился от 10.5346(2) Å для чистого $Gd_2Zr_2O_7$ до 10.5708(2) Å для $Gd_2Zr_{1.7}Li_{0.3}O_{6.55}$ [15]. Тем не менее, увеличение параметра в этом случае оказалось закономерным, поскольку радиус 6-координированного лития (0.76 Å) чуть больше радиуса 6-координированного Zr (0.72 Å). При замещении бериллием ионный радиус допанта в любой позиции будет меньше, чем ионный радиус катионов решетки $Gd_2Zr_2O_7$. Поэтому для более точной оценки параметра и распределения катионов был использован метод рентгеноструктурного анализа (РСА) с уточнением по Ритвельду. В качестве модельной структуры использовалась структура пирохлора из базы данных ICSD, № 165816. Результаты анализа представлены на рис. 1б для $Gd_2Zr_2O_7$ и на рис. 1в для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при $1500^\circ C$). В ходе уточнения структуры чистого пирохлора занятость основных позиций гадолиния и циркония уменьшалась, доля разупорядоченности структуры за счет перехода катионов в позиции соседней катионной подрешетки росла (табл. 1). При уточнении

по Ритвельду состава допированного бериллием образца (ион бериллия помещался в подрешетку циркония) отношение количества гадолиния к количеству циркония в лантаноидной подрешетке увеличивалось. Рост параметра решетки в данном случае можно объяснить, прежде всего, повышением в ней доли более крупных ионов гадолиния (1.053 Å для 8-координированного иона, характерного для его основной подрешетки) по сравнению с долей ионов циркония (0.72 Å для 6-координированного иона, характерного для его основной подрешетки). В целом, занятость позиций в катионной подрешетке уменьшалась. Наличие вакансий в структуре в результате уменьшения занятости атомных позиций может также приводить к расширению решетки за счет электростатических сил отталкивания между ионами одного заряда. При помещении иона бериллия в подрешетку гадолиния занятость этой позиции стремилась к нулю. Занятость позиции бериллия в подрешетке циркония при уточнении увеличивалась. Этот результат подтверждает включение ионов бериллия именно в подрешетку циркония.

Относительная плотность образцов изменялась в следующем порядке: 89.3% для $Gd_2Zr_2O_7$, 85.5% для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при $1500^\circ C$) и 95% для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 4 ч при $1500^\circ C$). Последующее гидростатическое взвешивание в толуоле показало, что плотность состав-

Таблица 1. Уточнение структуры $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$ (отжиг 5 мин при $1500^\circ C$) по Ритвельду

Образец	Формула по результатам уточнения	ПЭЯ**, нм	Занятость позиций	R_{exp} , R_p , GoF
$Gd_2Zr_2O_7$	$Gd_{1.82}Zr_{1.82}O_7$ ($\rho = 7.18 \text{ г/см}^3$)	10.5212(8)	Gd1 0.66(2) Zr1 0.36(2) Gd2 0.36(2) Zr2 0.66(2) O1 1.00(2) O2 1.00(2) O3 0.83(7)	9.22 12.12 3.00
$Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$	$Gd_{1.62}Zr_{1.52}Ve_{0.39}O_7$ ($\rho = 6.34 \text{ г/см}^3$)	10.5387(6)	Gd1 0.686(6) Zr1 0.189(1) Gd2 0.202(4) Zr2 0.655(6) Ve 0.21(8) O1 1.00(2) O2 1.00(4) O3 0.685(4)	10.05 13.07 3.16

Примечание. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) 1000 нм; ПЭЯ – параметры элементарной ячейки.

ляет 88 и 97.3% для $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$, синтезированного в течение 5 мин и 4 ч соответственно. Следует отметить, что механическая активация позволила получить плотную керамику после 5-минутного отжига, что свидетельствует об эффективности данного метода при синтезе сложных оксидов. Данные СЭМ подтвердили высокие значения плотности для $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$ с разным временем спекания. На рис. 2а показана микроструктура поверхности керамики $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$, синтезированной в течение 5 мин, а на рис. 2б – микроструктура той же керамики, но после 4-часового отжига. Видно, что зерна в плотной керамики подросли до 2 мкм, то-

гда как в менее плотной они в среднем имели величину ~ 0.5 мкм.

Общая проводимость $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$. Частотные зависимости проводимости $Gd_2Zr_2O_7$ (рис. 3а) и $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$, полученного в результате 5-минутного отжига при $1500^\circ C$ (рис. 3б) имеют плато при низких значениях частот. Зависимости σ_{tot} , полученные из низкочастотного плато, для различных температур описываются уравнением Аррениуса

$$\sigma_{tot} T = \sigma_{tot} \exp(-E_a/k_B T), \quad (1)$$

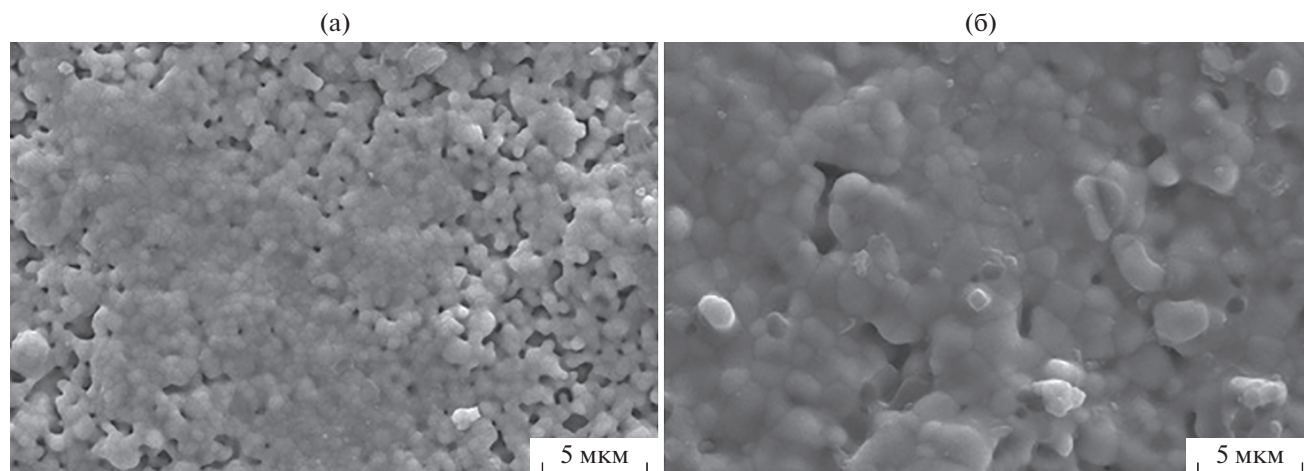


Рис. 2. Микроструктура $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$, синтезированного при $1500^\circ C$ кратковременным 5-минутным отжигом (а) и в течение 4 ч (б).

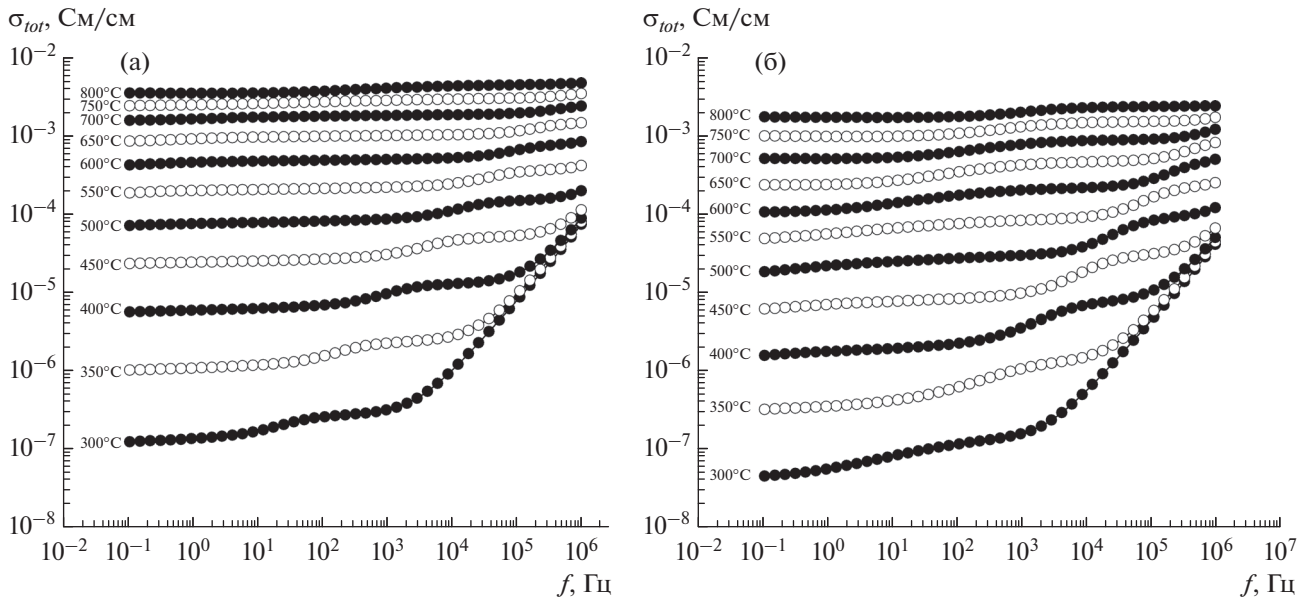


Рис. 3. Частотные зависимости электропроводности $Gd_2Zr_2O_7$ (а) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (б) при различных температурах.

где σ_{0tot} – предэкспоненциальный фактор, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Для $Gd_2Zr_2O_7$ σ_{tot} (рис. 4) выше, чем для допированного Be образца: так, при $800^\circ C$ для чистого цирконата гадолиния – 6.5×10^{-3} См/см, а для легированного – 1.7×10^{-3} См/см. При этом значения энергии активации общей проводимости исследованных образцов имеют близкие значения: 1.16 эВ для чистого и 1.17 эВ для легированного.

Годографы импеданса для исследованных образцов (рис. 5) имеют вид трех полуокружностей и могут быть интерпретированы эквивалентной схемой (вставка на рис. 5а) из трех последовательных участков: $(R_b CPE_b)$, $(R_{gb} CPE_{gb})$, $(R_e CPE_e)$, где R_b – сопротивление объема зерен, R_{gb} – сопротивление границы зерен и R_e – сопротивление границы электрод/керамика, а CPE_b , CPE_{gb} и CPE_e – элементы постоянной фазы. Полуокружность, обусловленная объемным вкладом зерен $(R_b CPE_b)$ с емкостью в диапазоне $\sim 10^{-11}$ Ф, наблюдалась на высоких частотах для температур $300\text{--}550^\circ C$ у $Gd_2Zr_2O_7$, $300\text{--}550^\circ C$ у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$. Полуокружность $R_{gb} CPE_{gb}$ соответствует вкладу границ зерен с емкостью в диапазоне $\sim 10^{-9}\text{--}10^{-8}$ Ф, затем следует полуокружность $R_e CPE_e$, соответствующая электродным процессам. Процессы на границе электрод/электролит можно отнести к переносу заряда (e^-) между цирконатом и электродом, а также к переносу заряда (O^{2-}) между образцом и газовой фазой.

Проводимость объема и границ зерен σ_b и σ_{gb} была рассчитана из значений соответствующих сопротивлений (R_b и R_{gb}) по уравнению

$$\sigma_{b,gb} = l/R_{b,gb}S, \tag{2}$$

где l – толщина образца, S – площадь электрода.

Значения $\sigma_{b,gb}$, полученные из соответствующих сопротивлений, для различных температур описываются уравнением Аррениуса в следующем виде:

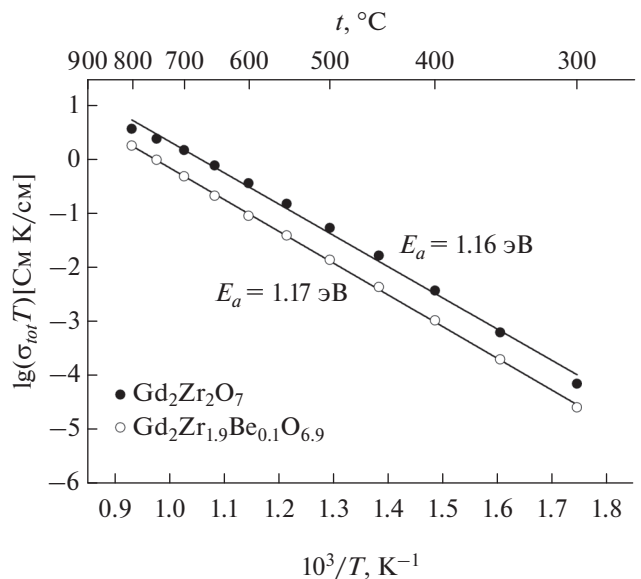


Рис. 4. Общая электропроводность в координатах Аррениуса для $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$.

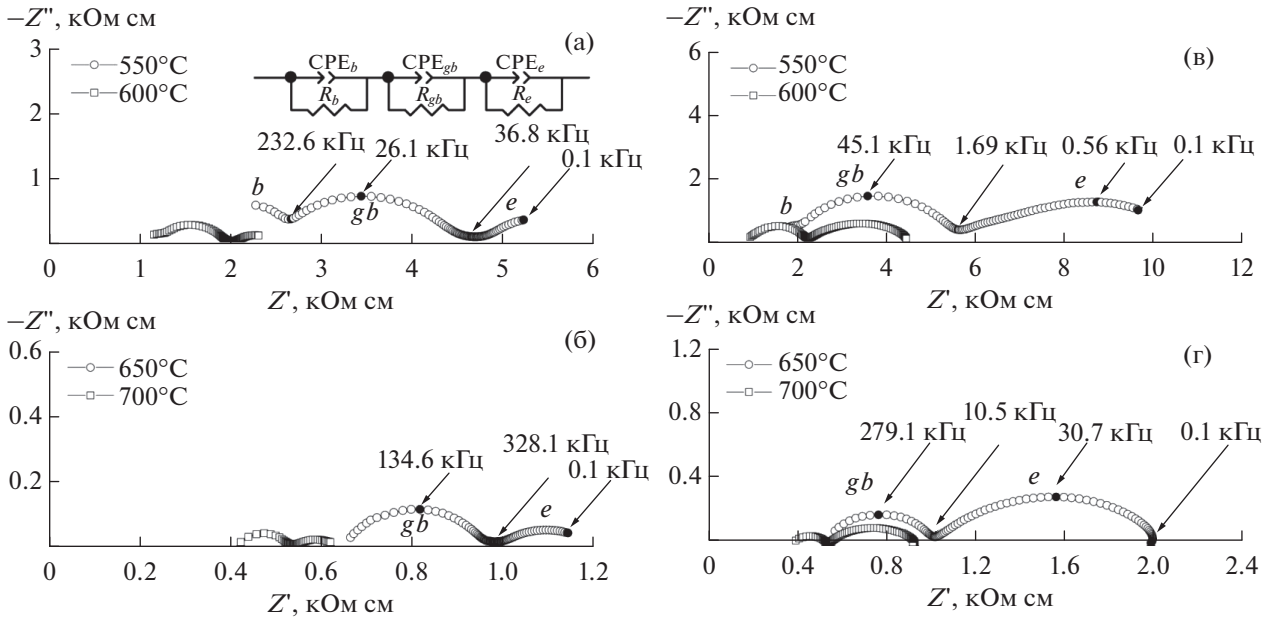


Рис. 5. Годографы импеданса для различных температур $Gd_2Zr_2O_7$ (а, б) и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ (в, г) (вставка на рис. 5а – эквивалентная схема импеданса).

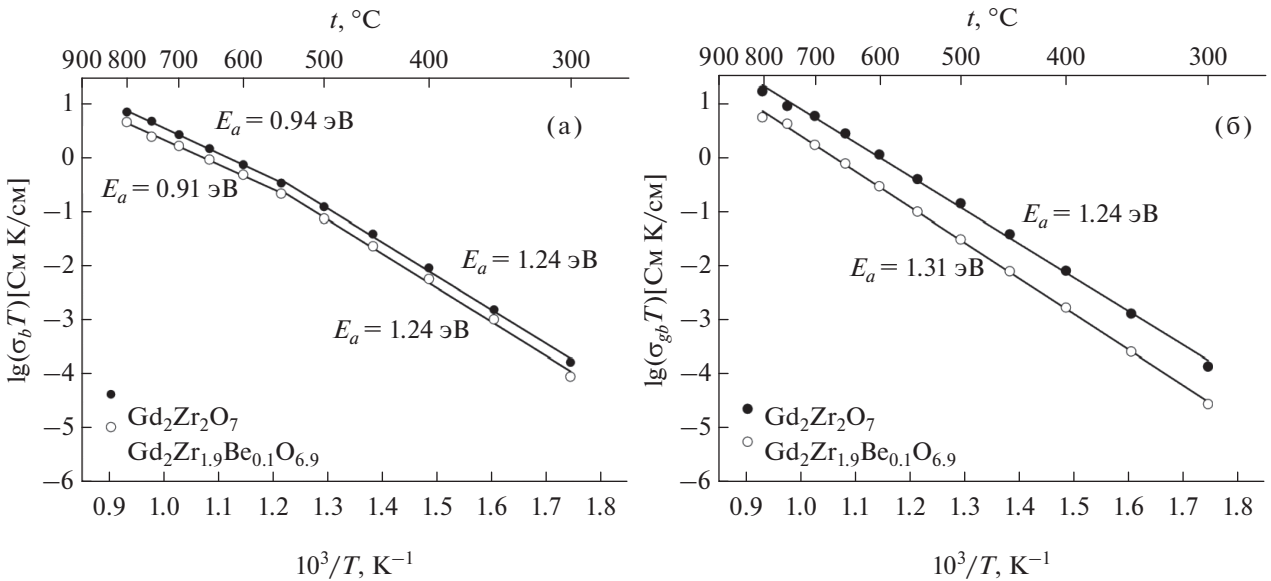


Рис. 6. Электропроводность объема (а) и границ (б) зерен в координатах Аррениуса для $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$.

$$\sigma_{b,gb}T = \sigma_{0b,gb} \exp(-E_a/k_B T). \quad (3)$$

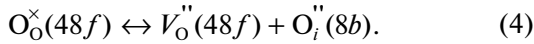
Зависимости проводимости объема зерен σ_b в координатах Аррениуса (рис. 6а) имеют два участка: 300–550 и 550–800°C, что соответствует различным значениям энергий активации. Так, энергии активации проводимости объема зерен $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ для температур ниже 550°C одинаковы (1.24 эВ), при этом для темпера-

тур выше 550°C у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ энергия активации $E_a = 0.91$ эВ, а у $Gd_2Zr_2O_7$ $E_a = 0.94$ эВ (табл. 2). Значения проводимости объема зерен во всем температурном диапазоне для $Gd_2Zr_2O_7$ незначительно выше, чем для $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$.

Проводимость границ зерен σ_{gb} в координатах Аррениуса (рис. 6б) у $Gd_2Zr_2O_7$ значительно выше, чем у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$. При этом значение

энергии активации проводимости границ зерен $Gd_2Zr_2O_7$ меньше, чем у $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ (1.24 и 1.31 эВ соответственно).

Уменьшение значений межзеренной проводимости, сопровождающееся увеличением энергии активации, для легированного цирконата может свидетельствовать о затруднении миграции кислородных вакансий в границах зерен по механизму



В результате легирования $Gd_2Zr_2O_7$, наряду с образованием дополнительных кислородных вакансий, происходит формирование акцепторных

дефектов по механизму: $Be_{Zr}^{\prime\prime\prime} + V_O^{\prime} \leftrightarrow \{Be_{Zr}^{\prime\prime\prime} \cdot V_O^{\prime}\}$. Взаимодействие этих дефектов структуры наиболее сильно влияет на электропроводность и энергию активации межзеренной границы.

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ можно рассчитать из известных зависимостей [30]:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \frac{1}{j\epsilon_0\omega S} Z^{*-1}, \quad (5)$$

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) = \frac{l}{S} Z^{*-1}, \quad (6)$$

$$\text{tg}\delta(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}, \quad (7)$$

где $\omega = 2\pi f$, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, z^* – комплексный импеданс; s и l – площадь электрода и толщина образца. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости

Таблица 2. Энергия активации проводимости объема зерен, межзеренной границы и общей проводимости

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{эВ}$		
		σ_b	σ_{gb}	σ_{tot}
$Gd_2Zr_2O_7$	300–550	1.24	1.24	1.16
	550–800	0.94		
$Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$	300–550	1.24	1.31	1.17
	550–800	0.91		

сти $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ от частоты представлены на рис. 7а и 7б соответственно. Видно, что для обоих образцов в интервале температур 400–800°С на низких частотах реализуется “плавающий максимум”, положение которого меняется с частотой. Такое поведение характеризует процессы релаксации кислородных вакансий кислород-ионных проводников [31]. Отсутствие частотно-независимого максимума диэлектрической проницаемости означает, что данные материалы стабильны в исследуемом интервале температур и процессы окисления и фазовые переходы в исследуемом температурном интервале в них отсутствуют [32].

Электрофизические свойства $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ при высоких температурах. Исследование электрофизических свойств проводили для двух образцов $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ – низкоплотного и высокоплотного. На рис. 8 представлены Аррениусовские зависимости общей проводимости газоплотной кера-

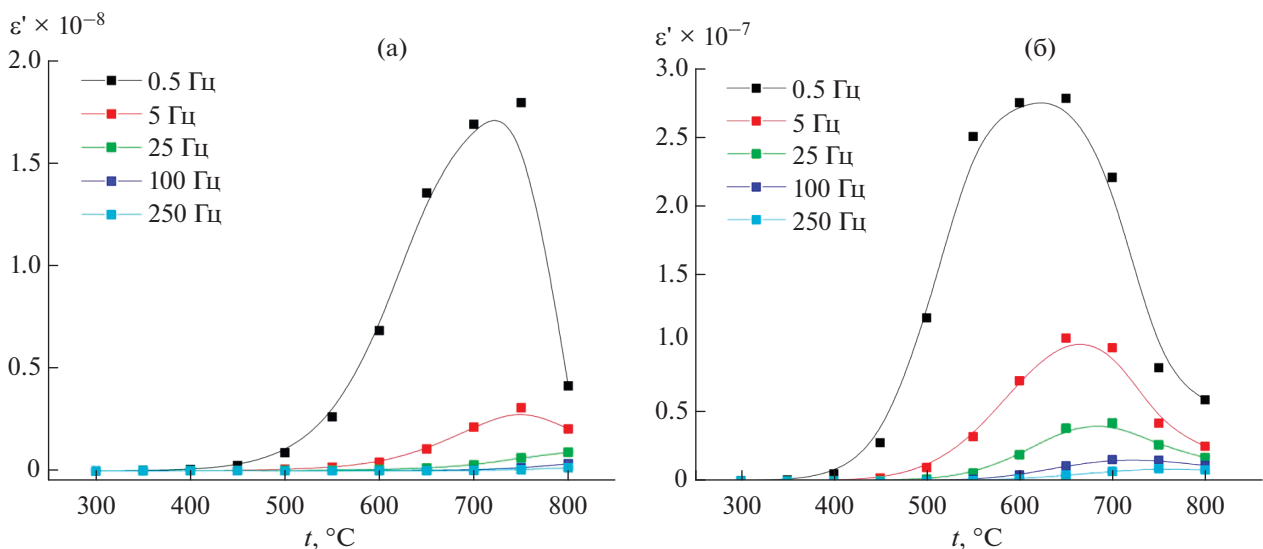


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для $Gd_2Zr_2O_7$ (а) и $Gd_2Zr_{1,9}Be_{0,1}O_{6,9}$ (б) на низких частотах 0.5–250 Гц.

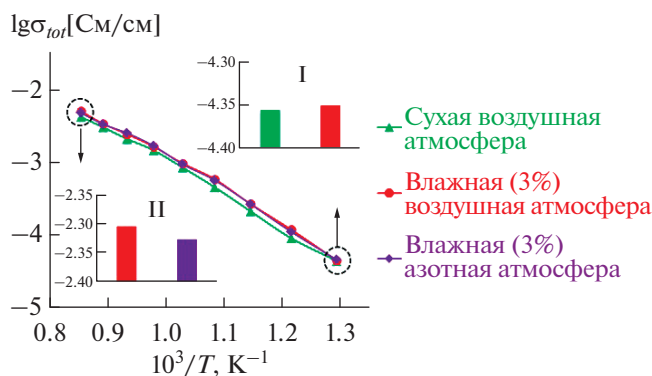


Рис. 8. Аррениусовские зависимости общей проводимости $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$ в различных атмосферах; на вставках показаны примеры сопоставления проводимостей, измеренных в различных атмосферах.

мики $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$ в различных атмосферах, которые отличаются по парциальному давлению как кислорода, так и паров воды, оказывающих влияние на протонную проводимость. Согласно представленным данным, керамика $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$ обладает полупроводниковым типом проводимости, энергия активации попадает в диапазон 0.99 ± 0.05 эВ для всех рассмотренных атмосфер. Эти данные согласуются со значением энергии активации объемной проводимости, измеренной двухзондовым методом (табл. 2).

Протонный транспорт в оксидах возникает при их контакте с водородсодержащими компонентами газовой атмосферы. При этом концентрация протонов снижается с увеличением температуры вследствие экзотермической природы реакции

гидратации. Поскольку для исследуемых материалов даже в условиях низких температур (500–600°C) не наблюдается существенных различий между значениями проводимости, измеренными в сухом (0.1 об. % H_2O) и влажном (3 об. % H_2O) воздухе (вставка I на рис. 8), можно утверждать, что в материалах отсутствует значимый протонного транспорта.

Электронная проводимость p -типа проявляется в материалах при высоких температурах в окислительных атмосферах, а n -типа – в восстановительных (т.е. при низких парциальных давлениях кислорода). При анализе данных на вставке II к рис. 8 не установлено сильных различий проводимости, измеренной во влажной воздушной и влажной азотной атмосферах, отличающихся парциальным давлением кислорода, даже при очень высоких температурах. Это указывает на отсутствие значимой электронной проводимости исследуемых образцов.

С целью оценки электролитических свойств была также измерена электропроводность керамики с разной продолжительностью отжига в зависимости от парциального давления кислорода (рис. 9). Сравнение общей проводимости образцов с разной продолжительностью отжига показывает чуть более высокую проводимость образца, полученного 4-часовым отжигом при 1500°C (рис. 9б), что, очевидно, связано с его более высокой плотностью. Полученные данные указывают на формирование широкой электролитической области, соответствующей ионной проводимости материалов. Величина ионной проводимости была определена на горизонтальном плато представленных зависимостей и составила 0.4×10^{-3} ,

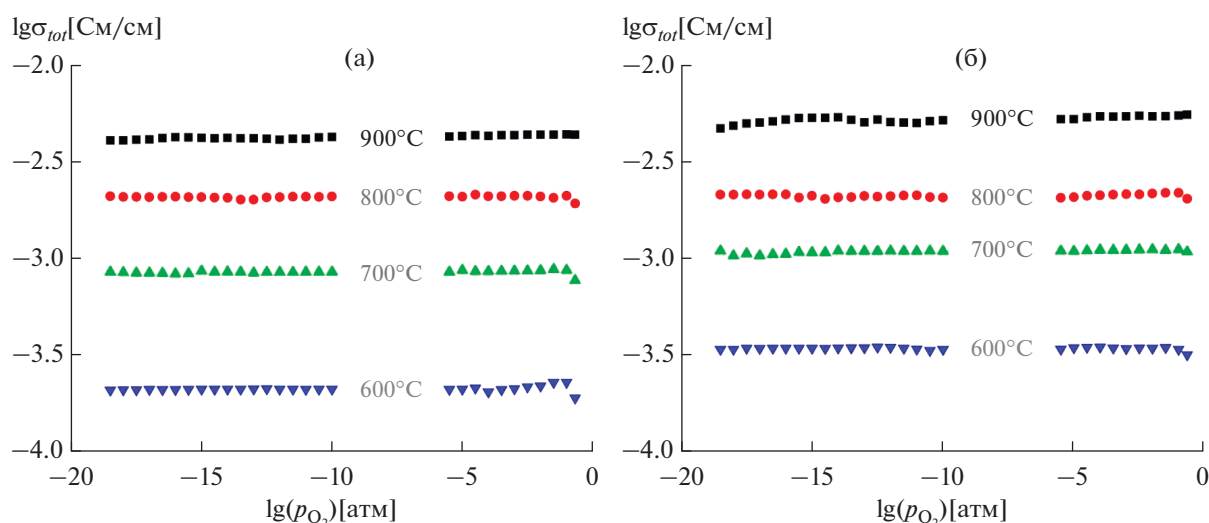


Рис. 9. Общая проводимость $Gd_2Zr_{1.9}Ve_{0.1}O_{6.9}$ как функция парциального давления кислорода при различных температурах и различной продолжительности отжига: 5 мин (а), 4 ч (б).

0.95×10^{-3} , 4.0×10^{-3} и 6.5×10^{-3} См/см при 600, 700, 800 и 900°C соответственно. Значения проводимости, измеренные при различных p_{O_2} , находятся в полном соответствии с данными, представленными на вставке II к рис. 8.

Кислород-ионная проводимость плотного образца $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ оказалась выше, чем у $Gd_{1.55}Li_{0.45}Zr_2O_{6.55}$ [33], $Gd_2(Zr_{0.9}Mo_{0.1})_2O_{7.2}$ [34], но ниже, чем у твердого раствора $Gd_{1.7}Li_{0.3}Zr_2O_{6.7}$ ($\sim 3.0 \times 10^{-2}$ См/см при 800°C), полученного при легировании литием гадолиниевой подрешетки [15]. Однако, в отличие от Li-допированных материалов на основе $Gd_2Zr_2O_7$, в $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ отсутствуют значимые электронная и дырочная проводимости в широком интервале парциальных давлений кислорода. Это достаточно редкий случай реализации чисто кислород-ионной проводимости, которая сохраняется в широком интервале температур (600–900°C) и парциальных давлений кислорода, что является благоприятным фактором для применения полученных цирконатов в качестве электролитов электрохимических устройств, в которых потенциально возможно достижение высокой эффективности из-за отсутствия паразитного электронного тока [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием механической активации оксидов и последующего высокотемпературного отжига при температуре 1500°C в течение 5 мин и 4 ч синтезированы образцы $Gd_2Zr_{2-x}Be_xO_{6.9}$ ($x = 0.1$) со структурой пироклора. Хотя проводимость $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ оказалась ниже (4×10^{-3} См/см при 800°C), чем у $Gd_2Zr_2O_7$, следует подчеркнуть, что у твердого раствора $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ отсутствовала какая-либо значимая электронная или дырочная проводимость в широком интервале парциальных давлений кислорода и температур (600–900°C). Эта особенность, т.е. широкая область чисто ионной проводимости, выделяет его из ряда других материалов на основе $Gd_2Zr_2O_7$, допированных малыми катионами [15, 33, 34]. Протонная проводимость у $Gd_2Zr_{1.9}Be_{0.1}O_{6.9}$ не найдена.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на низких частотах позволяет предположить устойчивость этого материала в окислительных условиях при высоких температурах (до 800°C). Несомненным преимуществом метода механоактивации является получение достаточно плотного материала (гидростатическая плотность 88%) после кратковременного 5-минутного отжига при 1500°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦХФ РАН (№ АААА-А20-120013190076-0).

Уточнение структуры проведено в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4).

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы А.В. Шляхтина, И.В. Колбанев придумали и разработали эксперимент, синтезировали образцы и провели их структурное исследование. Авторы Н.В. Горшков, А.В. Касьянова провели исследования керамики методом импедансной спектроскопии. Автор К.И. Шефер проводила уточнение структуры образцов. Авторы А.В. Шляхтина, Н.В. Горшков, Д.А. Медведев участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Lenser C., Menzler N.H., Guillon O. Comparison of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Electrolyte Materials for Operation at 500°C // *Solid State Ionics*. 2020. V. 344. P. 115138. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115138>
2. Yeh T.-H., Hsu W.-C., Chou C.-C. Mechanical and Electrical Properties of ZrO_2 (3Y) Doped with $RENbO_4$ (RE = Yb, Er, Y, Dy, YNd, Sm, Nd) // *J. Phys. IV*. 2005. V. 128. P. 213–219.
3. Yoon S., Noh T., Kim W., Choi J., Lee H. Structural Parameters and Oxygen-Ion Conductivity of Y_2O_3 - ZrO_2 and MgO - ZrO_2 at High Temperature // *Ceram. Int*. 2013. V. 39. P. 9247–9251. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.032>
4. Xia C., Liu M. Microstructures, Conductivities, and Electrochemical Properties of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ and GDC-Ni Anodes for Low-Temperature SOFCs // *Solid State Ionics*. 2002. V. 152. P. 423–430.
5. Li B., Wei X., Pan W. Improved Electrical Conductivity of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ and $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95}$ by Co-Doping // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 35. P. 3018–302. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.002>
6. Gao Z., Moggi L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. A Perspective on Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Energy Environ. Sci*. 2016. V. 9. № 5. P. 1602–1644. <https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>
7. Lee D.S., Kim W.S., Choi S.H., Kim J., Lee H.W., Lee J.H. Characterization of ZrO_2 Co-Doped with Sc_2O_3 and CeO_2 Electrolyte for the Application of Intermediate Temperature SOFCs // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. № 1–2. P. 33–39.
8. Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K., Nomura K. Electrical Conductivity Anomaly around Fluorite-Pyrrhoclore Phase Boundary // *Solid State Ionics*. 2003. V. 158. № 3–4. P. 359–365.

9. *Nishino H., Yamamura H., Arai K., Kakinuma K., Nomura K.* Effect of Cation Radius Ratio and Unit Cell Free Volume on Oxide-Ion Conductivity in Oxide Systems with Pyrochlore-Type Composition // *Ceram. Soc. Japan.* 2004. V. 112. P. 541–546.
10. *Shlyakhtina A.V., Pigalskiy K.S.* Tolerance Factor as the Basic Criterion in Searching for Promising Oxygen-Ion and Proton Conductors among $\text{Ln}_{2-x}\text{D}_x\text{M}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$; $\text{M} = \text{Sn, Ti, Zr, Hf}$; $\text{D} = \text{Sr, Ca, Mg}$; $x = 0, 0.1$) $3+/4+$ Pyrochlores // *Mater. Res. Bull.* 2019. V. 116. P. 72–78.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.021>
11. *Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G.* New Solid Electrolytes of the Pyrochlore Family // *Russ. J. Electrochem.* 2012. № 1. P. 1–25.
<https://doi.org/10.1134/S1023193512010144>
12. *Liu Z.G., Ouyang J.H., Zhou Y., Xia X.L.* Effect of Sm Substitution for Gd on the Electrical Conductivity of Fluorite-Type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. № 2. P. 876–880.
13. *Moreno K.J., Fuentes A.F., Garcia-Barriocanal J., Leon C., Santamaria J.* Mechanochemical Synthesis and Ionic Conductivity in the $\text{Gd}_2(\text{Sn}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) Solid Solution // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. № 1. P. 323–330.
14. *Xia X.L., Gao S., Liu Z.G., Ouyang J.H.* The Influence of Pentavalent Nb Substitution for Zr on Electrical Property of Oxide-Ion Conductor $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. № 19. P. 5301–5306.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.086>
15. *Anokhina I.A., Animitsa I.E., Voronin V.I., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Molchanova N.G., Vylkov A.I., Dedyukhin A.E., Zaikov Y.P.* The Structure and Electrical Properties of Lithium Doped Pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 1949–1961.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.025>
16. *Moreno K.J., Guevara-Liceaga M.A., Fuentes A.F., García-Barriocanal J., León C., Santamaria J.* Room-Temperature Synthesis and Conductivity of the Pyrochlore Type $\text{Dy}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) Solid Solution // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. № 3. P. 928–934.
17. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Gomes E., Lyskov N.V., Konyshva E.Yu., Kharitonova E. P., Karyagina O.K., Kolbanev I.V., Shcherbakova L.G.* Evolution of Oxygen-Ion and Proton Conductivity in Ca Doped $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) Zirconates, Located Near Pyrochlore–Fluorite Phase Boundary // *Materials.* 2019. V. 12. № 15. P. 2452.
<https://doi.org/10.3390/ma12152452>
18. *Eurenius K.E.J., Ahlberg E., Knee C.S.* Role of B-Site Ion on Proton Conduction in Acceptor-Doped $\text{Sm}_2\text{B}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{B} = \text{Ti, Sn, Zr}$ and Ce) Pyrochlores and C-Type Compounds // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 3946–3954.
19. *Sadykov V., Shlyakhtina A., Lyskov N., Sadovskaya E., Cherepanova S., Ereemeev N., Kharitonova E.* Oxygen Diffusion in Mg-Doped Sm and Gd Zirconates with Pyrochlore Structure // *Ionics.* 2020. V. 26. P. 4621–4633.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03614-5>
20. *Горелов В.П., Балакирева В.Б., Воронников В.А.* Протонная проводимость акцепторно допированного Sr_2CeO_4 // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 11. С. 1235–1240.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110058>
21. *Тарасова Н.А., Галишева А.О., Анимица И.Е.* Проводимость новых сложных оксидов $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.9}$ ($\text{M} = \text{Mg, Zn}$) со структурой Раддлсдена–Поппера // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. С. 63–70.
22. *Агаркова Е.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Курици-на И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Музина В.А., Осико В.В., Табачкова Н.Ю.* Структурные, механические и транспортные свойства кристаллов оксида циркония, частично стабилизированного скандием и иттрием // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 7. С. 793–798.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519070021>
23. *Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю.* Приготовление и свойства стабильных суспензий порошков $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ с различным размером частиц для электрофоретического осаждения // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 993–1000.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520090095>
24. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Дроздова И.А., Шилова О.А.* Приготовление и характеристика нанокерамики для твердооксидных топливных ячеек // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 1. С. 85–93.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518010107>
25. *Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Политова Е.Д.* Фазообразование, микроструктура и ионная проводимость керамики $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Ge,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 7. С. 775–780.
<https://doi.org/10.1134/S002016851707010X>
26. *Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* Высокотемпературные и композиционные протонпроводящие электролиты // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 4. С. 335–346.
<https://doi.org/10.1134/S002016851707010X>
27. *Тарасова Н.А., Анимица И.Е., Галишева А.О., Анохина И.А.* Структура и электрические свойства нового Zn-замещенного кислородного проводника на основе BaLaInO_4 // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. С. 108–112.
28. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю.* Неорганическая химия элементов. Книга I. М.: Издательство Химия, 2001. 472 с.
29. *Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Konyshva E.Yu., Chernyak S.A., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Shcherbakova L.G.* Gas-Tight Proton-Conducting $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) Ceramics // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. № 7. P. 1475–1486.
30. *Barsoukov E., Macdonald J.R.* Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Canada: Wiley, 2005. P. 129–204.
31. *Shlyakhtina A.V., Pygalskiy K.S., Belov D. A., Lyskov N.V., Kharitonova E.P., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Kary-*

- agina O.K., Sadovskaya E.M., Sadykov V.A., Ereemeev N.F.* Proton and Oxygen Ion Conductivity in the Pyrochlore/Fluorite Family of $Ln_{2-x}Ca_xScMO_{7-\delta}$ ($Ln = La, Sm, Ho, Yb$; $M = Nb, Ta$; $x = 0, 0.05, 0.1$) Niobates and Tantalates // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 7. P. 2376–2392.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03912C>
32. *Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N., Kolbanev I.V., Chernyak S.A., Konyseva E. Yu.* Valence State of Europium and Samarium in $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Eu, Sm$) Based in Oxygen – Ion Conductors // *Ceram. Int.* 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.099>
33. *Liu Z.-G., Gao S., Ouyang J.-H., Xia X.-L.* Influence of MoO_3 Doping on Structure and Electrical Conductivity of Defect Fluorite-Type $Gd_2Zr_2O_7$ // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 506. № 2. P. 868–871.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.101>
34. *Anokhina I.A., Animitsa I.E., Buzina A.F., Voronin V.I., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Zaikov Y.P.* Synthesis, Structure and Electrical Properties of Li^+ -Doped Pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ // *Chim. Techno Acta.* 2020. V. 7. № 2. P. 51–60.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2020.7.2.02>
35. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.A.* Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceramic Membranes with Mixed Conductivity: Improving Efficiency // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 703–749.