

УДК 546.831-31:544.6.018.42-16:536.4

СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2 - Sc_2O_3$ – оксид редкоземельных элементов

Ю.Н.Караваяев, А.Д.Неуймин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 03.02.03 г.

Методом циклических ресурсных испытаний с выдержкой при температуре 900°C исследована стабильность структурных и электрических характеристик твердых электролитов системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ – оксид РЗЭ, изготовленных с использованием механического смешивания и измельчения и 3-кратного обжига при температурах: 1300 (воздух), 1920 (вакуум), 1300°C (воздух).

Методами рентгенографического анализа, спектроскопии комбинационного рассеивания света и температурной зависимости электропроводности показано, что причиной «старения» твердых электролитов является образование тетрагональной фазы с малым содержанием стабилизирующего оксида. Последняя, являясь метастабильной, по-видимому, частично распадается в процессе испытаний с выделением моноклинной фазы.

В разрезе $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02$ оксид РЗЭ степень «старения» твердых электролитов повышается, соответственно, с использованием Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 .

Стабильность характеристик твердых электролитов повышается с увеличением содержания Sc_2O_3 . При добавке 1–2 мол.% оксидов РЗЭ к составам, содержащим 10–11 мол.% Sc_2O_3 высокотемпературная кубическая структура твердых растворов сохраняется после их синтеза и в области пониженных температур, вплоть до комнатных, в результате чего электропроводность в этой области повышается. Этот эффект сохраняется и после испытаний. Добавки HfO_2 и Y_2O_3 при этом повышают стабильность электрических характеристик твердых электролитов.

The stability of the structural and electric characteristics of solid electrolytes in the system $ZrO_2 - Sc_2O_3$ – rare-earth oxide was investigated by the method of cyclic resource tests with a delay at 900°C. The specimens were prepared by means of mechanical mixing, milling and 3-stage annealing at the following temperatures: 1300 (air), 1920 (vacuum), 1300°C (air).

X-ray analysis, Raman spectroscopy and the temperature dependence of conductivity showed that aging is caused by the formation of a tetragonal phase with a small content of the stabilizing oxide. This phase is metastable and evidently disintegrates in the process of tests with the evolution of a monoclinic phase.

The aging degree in the cut $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02$ rare-earth oxide rises in the Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 series.

The stability of the solid electrolyte characteristics rises with increasing the content of Sc_2O_3 . With 1–2 mol % of rare earth oxides added to the composition containing 10–11 mol % of Sc_2O_3 , the high-temperature cubic structure of the solid solutions remains after their synthesis at lower temperatures, as well including the room temperature. As a result, this electrical conductivity rises in this region. This effect remains after tests in this case. Additions of HfO_2 and Y_2O_3 raise the stability of the electrical characteristics of the solid electrolytes.

ВВЕДЕНИЕ

Среди бинарных составов на основе диоксида циркония твердые электролиты системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ имеют в высокотемпературной области ($> 700^\circ C$) наиболее высокую ионную проводимость [1]. Вместе с этим электропроводность при содержании 9–12 мол.% Sc_2O_3 в низкотемпературной области резко понижается в результате обратимого фазового перехода высокотемпературной кубической (F) структуры в ромбоэдрическую (R) [2–4]. В ряде работ авторов статьи [5–9] было показано, что небольшие добавки (1–2 мол.%) оксидов железа, хрома, титана, редкоземельных элементов (РЗЭ) к твердым электролитам с составом $ZrO_2 + 10–11$ мол.% Sc_2O_3 способствуют формированию кубических твердых растворов в более широком интервале температур, вплоть до комнатных, в результате чего фазовый переход отсутствует, а электропроводность в области пониженных температур возрастает. Этот эффект повышает возможность использования наиболее электропроводных составов системы в качестве твердых электролитов для автомобильных λ -датчиков.

Механизм влияния добавки третьего оксидного компонента, как показано в работах [8, 10], не является однозначным, а зависит от вида добавки.

В настоящее время твердые электролиты системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ вновь интенсивно исследуются, особое внимание уделяют стабильности их характеристик в процессе эксплуатации, выяснению природы «старения». В этом плане представляло интерес провести систематическое исследование влияния малых добавок оксидов РЗЭ на стабильность структурных и электрических характеристик указанных твердых растворов.

В данной работе исследована стабильность характеристик ряда твердых электролитов системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ – оксид РЗЭ в процессе их длительных отжигов при высокой температуре.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы готовили керамическим методом с использованием следующих химических реактивов и материалов: ZrO_2 – марка Ч, Sc_2O_3 – марка Д, Sm_2O_3 – СМО-Л, Yb_2O_3 – ИтО-Д, Y_2O_3 – 99.9%,

HfO_2 – GoO -1. Взятые в заданном соотношении оксидные смеси размешивали и измельчали в планетарной мельнице с контейнерами и шарами из агата. Режим приготовления смесей (время работы, соотношение масс оксидов, шаров и жидкости) подбирали таким образом, чтобы при необходимом измельчении и смешивании материала добиться минимального его загрязнения примесями Al_2O_3 и SiO_2 . Смесей прокаливали в течение 1 часа при температуре 1000°C , затем повторно измельчали. Удельную поверхность порошков определяли методом температурной десорбции аргона на установке «Десорбтметр-2», содержание примесей Al_2O_3 и SiO_2 – с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL, JСХА-733 «SUPERPROBE» (Япония) и установки рентгенодисперсионного микроанализа фирмы «LINK»-AN10/85S (Великобритания). Образцы прессовали в стальной пресс-форме и подвергали 3-стадийному обжигу при температурах: 1300°C (воздух) – 2 часа, 1920°C (вакуум) – 1 час, 1300°C (воздух) – 2 часа. Фазовый состав при комнатной температуре определяли рентгенографическим методом с помощью автоматической съемки дифрактограмм на аппаратно-программном комплексе ДРОН-3 IBM PC/AT в Cu K_α -излучении и методом спектроскопии комбинационного рассеивания света (СКРС) на микроспектрометре «Renishaw-1000» (Великобритания). Размеры зерен готовой керамики определяли на изломе образцов с использованием электронного микроскопа CAMEBAX фирмы CAMECA.

Электропроводность измеряли с использованием моста переменного тока P5083. Для определения ее температурной зависимости в области 400 – 1000°C использовали бруски удлиненной формы, на торцах которых при температуре 1200°C прижигали платиновые электроды. Измерения проводили на частоте 20 кГц. Стабильность характеристик твердых электролитов исследовали в процессе их циклических ресурсных испытаний, включающих в себя разогревание, выдержку при температуре 900°C и охлаждение образцов. Время выдержки одного цикла составляло 100 часов. После проведения четырех циклов вновь исследовали фазовый состав и электропроводность образцов. В ряде случаев для получения более подробной информации о фазовом составе ресурсные испытания были продлены.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ оксидных порошков, подготовленных для прессования образцов, показали, что содержание оксидов кремния и алюминия в них не превышает десятой доли процента. Удельная поверхность порошков равнялась 6 – 8 $\text{м}^2/\text{г}$, что соответствует средним размерам частиц со значениями 0.17 – 0.13 мкм. Линейная усадка образцов после обжига составила 15% , кажущаяся плотность – не менее 90% от теоретической, что говорит об удовлетворительном спекании материала. Кристаллиты полученной керамики имели размеры порядка 10 – 20 мкм.

В табл.1 приведены результаты рентгенографических исследований фазового состава образцов разреза $0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.06 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 0.02$ оксид РЗЭ и значения относительного уменьшения их электропроводности ($\Delta\kappa$) при разных температурах в результате ресурсных испытаний. Образцы с добавками Yb_2O_3 , HfO_2 , Y_2O_3 представлены фазой с тетрагональной структурой (Т); в отличие от образцов состава $0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.08 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ в них не присутствует β -фаза. Как видно, в тройных составах с мольной долей стабилизирующих оксидов, равной 0.08 , имеются более благоприятные условия для формирования однофазной области тетрагональной структуры. Вероятно, это связано с изменением величины среднего катионного радиуса оксидной добавки при уменьшении содержания Sc_2O_3 и введении в состав образцов оксидов РЗЭ. Отношение параметров элементарной ячейки (a/c) тетрагональной фазы в данных образцах имеет значения 0.9932 – 0.9912 , что указывает на малую степень тетрагональности и на близость структуры кристаллической решетки к кубической модификации. При добавке Sm_2O_3 структура образца представлена уже двумя фазами: кубической ($a = 5.1054 \text{ \AA}$) и моноклинной (М).

Таблица 1

Уменьшение электропроводности ($\Delta\kappa$) и изменения в фазовом составе образцов разреза $0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.06 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 0.02$ оксид РЗЭ в результате ресурсных испытаний

№	Состав, мол. доля	$\Delta\kappa$, %		Фазовый состав*	
		450°C	1000°C	после 3-стадийного обжига	после испытаний
1	$0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.08 \text{ Sc}_2\text{O}_3$	48	30	F + β + Т (сл.)	F + β
2	$0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.06 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 0.02 \text{ Yb}_2\text{O}_3$	38	21	Т	F + М (сл.)
3	$0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.06 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 0.02 \text{ HfO}_2$	47	29	Т	F
4	$0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.06 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 0.02 \text{ Y}_2\text{O}_3$	52	31	Т	Т
5	$0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.06 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 0.02 \text{ Sm}_2\text{O}_3$	51	34	F + М	Т

* F, Т, М, β – фазы твердых растворов с кубической типа флюорита, тетрагональной, моноклинной, ромбоздрической структурами.

Здесь, очевидно, на формирование структуры оказало свое влияние увеличение среднего катионного радиуса стабилизирующей оксидной добавки, минимально необходимого количества которой в условиях твердофазного синтеза не хватило для образования однофазной кубической области.

Электропроводность образцов с трехкомпонентным составом в данном разрезе ниже, чем у образца с составом $0.92 ZrO_2 + 0.08 Sc_2O_3$, что обусловлено изменением фазового состава и увеличением среднего катионного радиуса стабилизирующей добавки. Графики ее температурной зависимости (рис.1) в области ниже $650-600^\circ C$ имеют более прямолинейный характер, указывающий на отсутствие заметных проявлений фазового перехода $\beta \leftrightarrow F$, благодаря чему электропроводность образца с Yb_2O_3 при $400^\circ C$ выше, чем при двухкомпонентном составе. У образца с Sm_2O_3 в исследованной температурной области не наблюдается резкого изменения энергии активации его проводимости, что говорит о незначительном содержании в нем моноклинной фазы.

После ресурсных испытаний в образцах с Yb_2O_3 и Ho_2O_3 рентгенографически фиксируется фаза с кубической структурой (см. табл.1), что указывает на вероятность распада тетрагональной структуры в условиях данного отжига на термодинамически более устойчивые кубическую и моноклинную фазы. При добавках Yb_2O_3 и Sm_2O_3 образцы имеют тетрагональную структуру. В то же время на спектрограммах (метод СКРС) образцов с тройными составами фиксируются рефлексы, соответствующие следующим значениям частотного сдвига ($\Delta\nu$): $149-150$, $259-261$, $320-323$ cm^{-1} (рис.2). Как показано в работе [11], эти значения являются ха-

рактерными для тетрагональной структуры твердых растворов на основе ZrO_2 с малым содержанием стабилизирующей добавки. Так, в ряде работ отмечается, что в системе $ZrO_2 - Sc_2O_3$, вследствие медленной кинетики фазообразования в процессе спекания керамики в температурной области кубической фазы образуется высокотемпературная модификация тетрагональной структуры – фаза T' , которая может сохраняться в образцах при их охлаждении в печи в нормальных условиях [11–14]. Являясь метастабильной, T' -фаза в процессе отжига при температурах ниже $1200^\circ C$ диспропорционирует с образованием смеси, состоящей из кубической фазы с большим содержанием стабилизирующей добавки и тетрагональной фазы с малым содержанием добавки и более низкой проводимостью. Этот процесс определяет наиболее заметное снижение электропроводности за сравнительно короткий промежуток времени.

Как видно (см. рис.2), рефлексы тетрагональной фазы образца с добавкой Sm_2O_3 имеют более высокую интенсивность, чем у образца с Yb_2O_3 , что указывает на более высокое содержание в нем образовавшейся после распада T' -фазы тетрагональной фазы с малым содержанием стабилизирующей добавки. Для сравнения на рис.2 приведена спектрограмма образца с составом $0.97 (0.90 ZrO_2 + 0.10 HfO_2) + 0.03 Y_2O_3$, который, как установлено в работе [15], имеет тетрагональную структуру ($a/c = 0,9869$). Спектрограммы этого образца и образцов,

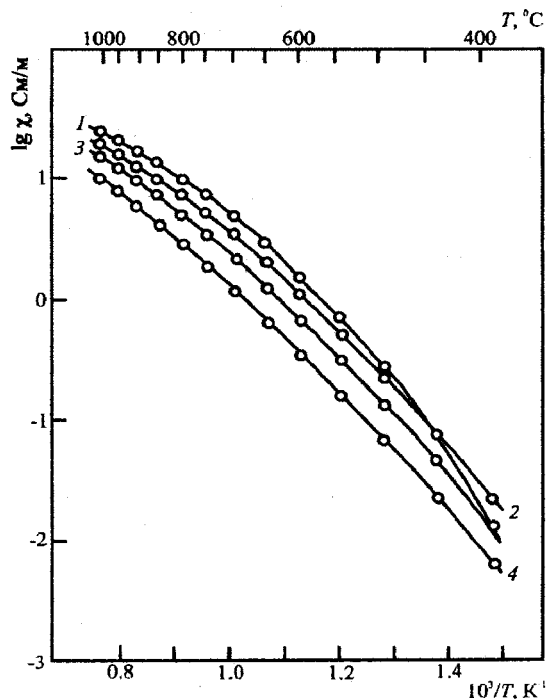


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности образцов: 1 – $0.92 ZrO_2 + 0.08 Sc_2O_3$; 2 – $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + Yb_2O_3$; 3 – $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02 Sm_2O_3$ до ресурсных испытаний; 4 – $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02 Sm_2O_3$ после ресурсных испытаний

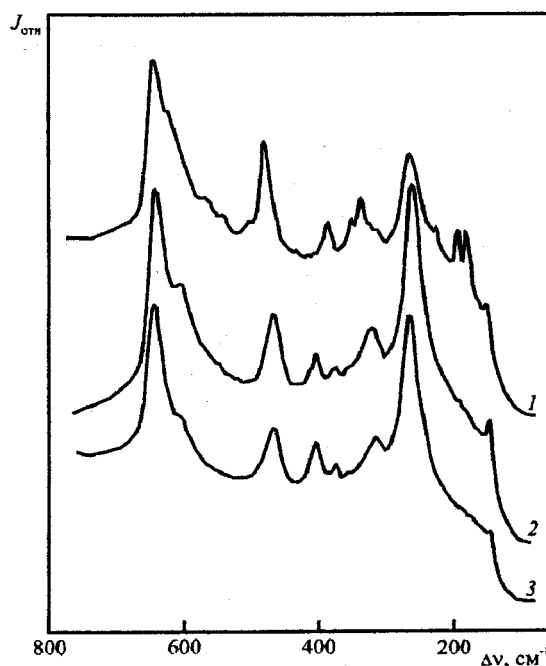


Рис.2. Спектрограммы образцов: 1 – $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02 Yb_2O_3$ до ресурсных испытаний; 2 – $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02 Sm_2O_3$ после ресурсных испытаний (400 часов); 3 – образец $0.97 (0.90 ZrO_2 + 0.10 HfO_2) + 0.03 Y_2O_3$

исследованных в данной работе, совершенно идентичны. На спектрограмме образца с Yb_2O_3 присутствуют также рефлексы моноклинной фазы ($\Delta u = 179$ и 191 см^{-1}), что согласуется с данными рентгенографического анализа.

Рефлексы малоэлектропроводной тетрагональной фазы на спектрограммах трехкомпонентных образцов были зафиксированы уже после отжига в течение 400 часов, а в случае образца $0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.08 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ — только после 460 часов. Замена части Sc_2O_3 оксидами РЗЭ ускорила процесс изменения фазового состава образцов в процессе испытаний, что следует объяснить более высокой вероятностью образования в них T' -фазы. По значениям $\Delta\kappa$ при температурах 450 и 1000°C (см. табл.1) наиболее заметное снижение электропроводности зафиксировано для составов, содержащих Y_2O_3 и Sm_2O_3 , что, по-видимому, соответствует изменению их фазовых составов в процессе отжига. Факт более заметного снижения электропроводности при температуре 450°C, по сравнению с ее значениями при 1000°C, позволяет предположить наличие в низкотемпературной области фазы с еще более низкой, чем у тетрагональной фазы, электропроводностью.

Следует отметить, что тетрагональная фаза с низким содержанием стабилизирующей добавки также является метастабильной, особенно в области, расположенной ниже температуры моноклинно-тетрагонального фазового перехода, где она распадается на кубическую и моноклинную фазы [15]. В нашем случае, в процессе циклических ресурсных испытаний образцов разреза $0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.06 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 0.02$ оксид РЗЭ, наряду с выделением тетрагональной фазы с малым содержанием добавки, возможно, происходит и ее частичный распад с выделением моноклинной фазы, микроскопические содержания которой, в случае её сегрегации на границах зерен, заметно понизят электропроводность.

В табл.2 представлены результаты исследований образцов с более высоким содержанием Sc_2O_3 . Как видно, добавка небольших количеств оксидов иттрия и гольмия к твердому раствору $0.90 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Sc}_2\text{O}_3$, в составе которого, наряду с кубической, содержится и заметное количество ромбоэдрической фазы, способствует стабилизации высокотемпературной кубической структуры в области пониженных температур, вплоть до комнатных. Для твердого раствора $0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.11 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ добавка 1 мол.% Y_2O_3 является недостаточной для полной стабилизации кубической структуры, поэтому в его составе еще фиксируются следы ромбоэдрической фазы [9]. Однако после ресурсных испытаний эта фаза уже не обнаруживается. Эффект стабилизации кубической структуры обусловлен растворением в твердом растворе $\text{ZrO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ дополнительного оксида, радиус катиона которого заметно больше, чем у иона скандия [16].

Таблица 2

Уменьшение электропроводности ($\Delta\kappa$) и изменения в фазовом составе образцов систем $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ — оксид РЗЭ в результате ресурсных испытаний

№	Состав, мол. доля	$\Delta\kappa$, %		Фазовый состав	
		450°C	1000°C	после 3-стадийного обжига	после испытаний
1	$0.90 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Sc}_2\text{O}_3$	40	21	F + β	F + β
2	$0.99 (0.90 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Sc}_2\text{O}_3) + 0.01 \text{ Ho}_2\text{O}_3$	33	15	F	F
3	$0.99 (0.90 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Sc}_2\text{O}_3) + 0.01 \text{ Y}_2\text{O}_3$	31	14	F	F
4	$0.98 (0.90 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Sc}_2\text{O}_3) + 0.02 \text{ Y}_2\text{O}_3$	15	15	F	F
5	$0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.11 \text{ Sc}_2\text{O}_3$	29	13	F + β	F + β
6	$0.99 (0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.11 \text{ Sc}_2\text{O}_3) + 0.01 \text{ Y}_2\text{O}_3$	26	12	F + β (сл.)	F

Увеличение до определенного предела объема элементарной ячейки в кристаллической решетке твердого раствора способствует формированию кубической структуры [8, 10], которая сохраняется и после ресурсных испытаний.

Графики температурной зависимости электропроводности образцов $0.90 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ и $0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.11 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ (рис. 3, 4) в области ниже 700°C имеют перегибы, отражающие изменение энергии активации их проводимости в результате фазового перехода $\beta \leftrightarrow F$. Как видно на примере образцов с добавками Ho_2O_3 и Y_2O_3 , благодаря формированию кубической структуры в низкотемпературной области их электропроводность заметно повысилась. В высокотемпературной области электропроводность образцов с добавками несколько ниже, что связано с увеличением среднего катионного радиуса стабилизирующей добавки. После ресурсных испытаний их графики температурной зависимости электропроводности располагаются ниже, а в низкотемпературной области имеют более криволинейный характер, что выражается в более высоких значениях относительного уменьшения электропроводности ($\Delta\kappa$) при температуре 450°C, чем при 1000°C (см. табл.2). Это указывает на вероятность образования малых количеств моноклинной фазы на границах зерен электролита.

При исследовании структуры образцов данного разреза методом СКРС рефлексы тетрагональной фазы с малым содержанием стабилизирующей добавки были обнаружены только на спектрограмме образца с добавкой 1 мол.% Ho_2O_3 (рис.5). Отсутствие тетрагональной фазы в составе образца с добавкой 1 мол.% Y_2O_3 , при том же содержании Sc_2O_3 , говорит о более высоких стабилизирующих свойствах Y_2O_3 при формировании кубической структуры.

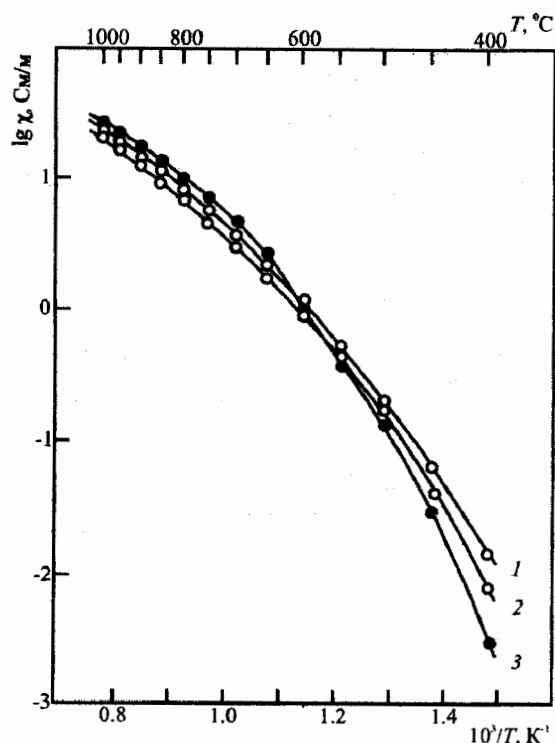


Рис.3. Температурные зависимости электропроводности образцов: 1 — 0.99 ($0.90 ZrO_2 + 0.10 Sc_2O_3$) + 0.01 Ho_2O_3 до ресурсных испытаний; 2 — 0.99 ($0.90 ZrO_2 + 0.10 Sc_2O_3$) + 0.01 Ho_2O_3 после ресурсных испытаний; 3 — $0.90 ZrO_2 + 0.10 Sc_2O_3$

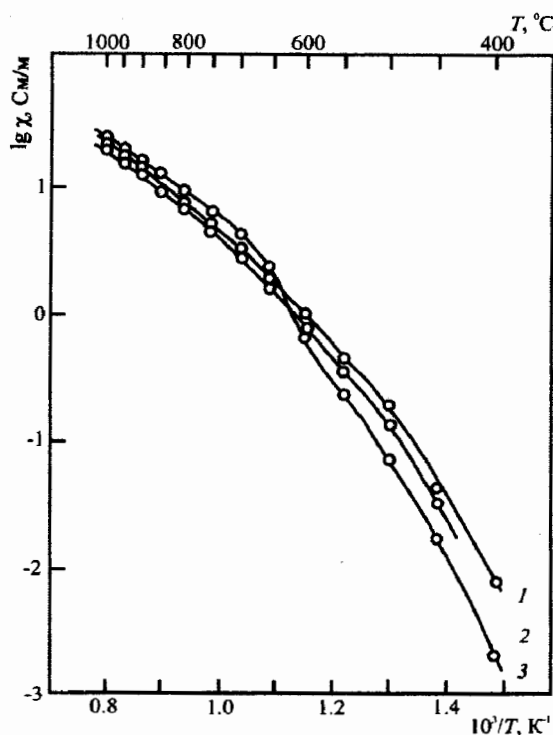


Рис.4. Температурные зависимости электропроводности образцов: 1 — 0.99 ($0.89 ZrO_2 + 0.11 Sc_2O_3$) + 0.01 Y_2O_3 до ресурсных испытаний; 2 — 0.99 ($0.89 ZrO_2 + 0.11 Sc_2O_3$) + 0.01 Y_2O_3 после ресурсных испытаний; 3 — $0.89 ZrO_2 + 0.11 Sc_2O_3$

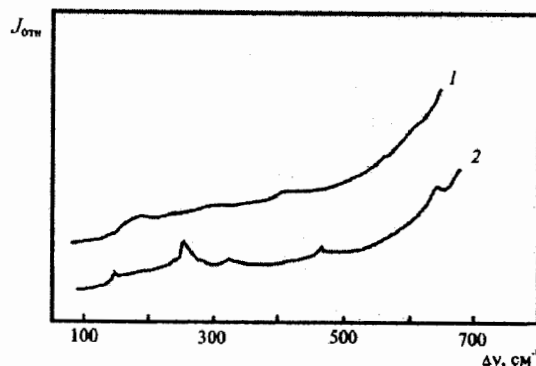


Рис.5. Спектрограммы образца 0.99 ($0.90 ZrO_2 + 0.10 Sc_2O_3$) + 0.01 Ho_2O_3 после ресурсных испытаний в течение 100 ч (1) и 400 ч (2)

Среди составов с добавкой 1 мол.% оксидов РЗЭ лучшую стабильность электрических характеристик имеет образец с более высоким содержанием Sc_2O_3 . Для него характерны низкие значения $\Delta\epsilon$, как при высокой, так и при пониженной температуре. Самые низкие значения $\Delta\epsilon$ при температуре $450^\circ C$ в разрезе имеет образец с добавкой 2 мол.% Y_2O_3 . Вероятно, в данном случае увеличение содержания стабилизирующей добавки к диоксиду циркония понижает температуру трансформации тетрагональной структуры в кубическую при высокотемпературном спекании керамики, что уменьшает возможность образования и заделки Т'-структуры.

Отметим, что в данном разрезе стабильность структурных и электрических характеристик выше, чем в разрезе $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02$ оксид РЗЭ, что обусловлено более высоким содержанием Sc_2O_3 и, следовательно, меньшей возможностью образования в процессе спекания тетрагональной фазы и ее высокотемпературной модификации — Т'-фазы, в результате распада которой образуются малопроводящие фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом циклических ресурсных испытаний при температуре $900^\circ C$ исследована стабильность структурных и электрических характеристик твердых электролитов системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ — оксид РЗЭ.

Показано, что причиной «старения» твердых электролитов является образование тетрагональной фазы с малым содержанием стабилизирующего оксида. Последняя, являясь метастабильной, по-видимому, частично распадается в процессе испытаний с выделением моноклинной фазы.

В разрезе $0.92 ZrO_2 + 0.06 Sc_2O_3 + 0.02$ оксид РЗЭ степень «старения» твердых электролитов повышается с использованием соответственно Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 .

Стабильность характеристик твердых электролитов повышается с увеличением содержания Sc_2O_3 . При добавке к составам, содержащим 10–11 мол.% Sc_2O_3 1–2 мол.% оксидов РЗЭ, высокотемпературная кубическая структура твердых растворов сохраняется после их синтеза и в области пониженных температур, вплоть до комнатных, в результате чего их электропроводность в этой области повышается. Данный эффект сохраняется и после испытаний. Добавки Nb_2O_5 и Y_2O_3 при этом повышают стабильность электрических характеристик твердых электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелов В.П., Пальгуев С.Ф. // Докл. АН СССР. 1979. Т.248, № 6. С.1356.
2. Spiridonov F.M., Popova L.N., Popilskii R.Ya. // J. Solid State Chem. 1970. V.2, №3. P.430.
3. Ruh R., Garrett H., Domogala R., Palel V. // J. Amer. Ceram. Soc. 1977. V.60, №9–10. P.399.
4. Ishii T., Iwata T., Tejima Yu., Yamaji A. // Solid State Ionics. 1992. V.57, №1–2. P.153.
5. Неуймин А.Д., Караваев Ю.Н., Пальгуев С.Ф. // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1974. Вып. 21. С.132.
6. Караваев Ю. Н., Неуймин А.Д., Пальгуев С.Ф., Лакеева З.Н. // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Вып.23. С.95.
7. Караваев Ю.Н., Неуймин А.Д., Пальгуев С.Ф. // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Вып.23. С.109.
8. Караваев Ю.Н., Неуймин А.Д., Пальгуев С.Ф. // Неорганические материалы. 1985. Т.21, №7. С.1172.
9. Караваев Ю.Н., Неуймин А.Д., Пальгуев С.Ф. // Тез. докл. Второго всесоюз. совещ. по химии твердого тела. Свердловск, 1978. Ч.1. С.131.
10. Arachi Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2001. V.148, №5. P.520.
11. Nomura K. et al. // Solid State Ionics. 2000. V.132. P.235.
12. Badwal S.P.S. // J. Mat. Sci. 1987. V.22. P.4125.
13. Badwal S.P.S., Ciacchi F., Rajendran S., Drennan J. // Solid State Ionics. 1998. V.109, №3–4. P.167.
14. Badwal S.P.S. // Solid State Ionics. 1992. V.52. P.23.
15. Караваев Ю.Н., Юровских Л.И., Мартымянова З.С., Зырянов В.Г. // Неорганические материалы. 1998. Т.34, №11. С.1302.
16. Гороновский Ж.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987.