

新型稀土锆酸盐材料研究进展

刘占国, 欧阳家虎, 夏校良, 相 琚, 周 玉

(哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 稀土锆酸盐是高温热障涂层与高温固体电解质的候选材料之一, 通式为 $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln 为稀土元素), 具有烧绿石结构或缺陷型萤石结构; 具有高熔点、低热导率、高热膨胀系数、高化学稳定性、相对低的传导温度、优良的离子导电性能和高辐射稳定性等特点, 在诸多领域得到广泛应用。综述了目前国内外稀土锆酸盐材料的热物理性能、电学性能和力学性能方面的最新研究进展, 展望了未来稀土锆酸盐材料在热障氧化物材料和固体氧化物燃料电池电解质方面的应用前景。

关键词: 稀土锆酸盐; 热物理性能; 电学性能; 力学性能

中图分类号: TQ133.3; TQ134.1⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)01-0032-09

Progress in Research of Novel Rare-Earth Zirconate Materials

LIU Zhanguo, OUYANG Jiahu, XIA Xiaoliang, XIANG Jun, ZHOU Yu

(Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: As one of the candidate materials for high temperature thermal barrier coating and high temperature solid electrolyte, rare-earth zirconates have the pyrochlore structure or defective fluorite structure, and their general formula is $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln : rare earth elements). With high melting point, low thermal conductivity, high thermal expansion coefficient, high chemical stability, relatively low temperature conductivity, and excellent ion conductivity and stability characteristics of high radiation, they are widely used in many fields. The state of the art of novel rare-earth zirconates, including their thermo-physical properties, electrical properties and mechanical properties, was reviewed to obtain a better understanding of their application potentialities as thermal barrier coatings materials and electrolytes of solid oxide fuel cells.

Key words: rare-earth zirconate; thermo-physical property; electrical property; mechanical property

1 前 言

稀土锆酸盐材料具有高熔点、低热导率、高热膨胀系数、高化学稳定性、相对低的传导温度、优良的离子导电性能和高辐射稳定性等特点, 在耐火材料、热障涂层材料、高温固体电解质材料和核废料中固定锕系元素的主体等诸多领域得到广泛应用^[1-2]。

2 稀土锆酸盐材料的晶体结构

稀土锆酸盐材料的通式为 $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln 为稀土元素), 具有烧绿石结构或缺陷型萤石结构, 主要由稀土阳离子和锆离子的半径比值和温度决定。文献[1]详细

介绍了稀土锆酸盐材料的晶体结构。烧绿石结构与缺陷型萤石结构均具有面心立方空间点阵, 烧绿石结构属于 $Fd3m(227)$ 空间群, 而缺陷型萤石结构属于 $Fm3m(225)$ 空间群。图1为烧绿石结构与萤石结构中阴离子排列示意图^[3]。烧绿石结构可以认为是一种有序的缺陷型萤石结构, 一个完整的烧绿石结构晶胞中包含8个 $Ln_2Zr_2O_7$ 分子单元。烧绿石型稀土锆酸盐分子式 $Ln_2Zr_2O_7$ 可以表示为 $Ln_2Zr_2O_6O'$, 有4种晶体学上不等价的原子位置。在其晶体结构中, 结晶位置 $16d$ 通常被半径较大的阳离子(如稀土元素)占据, 可以与8个氧离子配位, 形成立方体; 半径较小的 Zr^{4+} 离子位于 $16c$ 的空间位置, 仅被6个氧离子环绕, 并与之形成八面体。根据所处的结晶位置与化学环境, 烧绿石型稀土锆酸盐结构中有3种不同的氧离子晶格位置: $8b$, $48f$ 和 $8a$, 其中 O' 位于 $8b$ 空间位置; O 处于 $48f$ 空间位置; 而氧空位位于 $8a$ 的空间位置, 并处于4个 Zr^{4+} 离子形成的四面体中。萤石结构可以用通式 AO_2 表示, 阳离子只有

收稿日期: 2010-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50972030, 51002038, 51021002)

通信作者: 欧阳家虎, 男, 1968年生, 教授, 博士生导师

一种晶体学位置，而氧离子也只有一种晶体学位置，且处于周围阳离子的中心位置。对于缺陷型萤石结构来说，1/8 的氧离子空缺，而且氧空位的位置随机分布，这时阳离子的配位数为 7。稀土锆酸盐材料的有序无序转变实际上就是有序的烧绿石结构与无序的缺陷型萤石结构之间的转变。随着温度的升高，部分稀土锆酸盐材料会发生有序无序转变，即由有序的烧绿石结构转变为无序的缺陷型萤石结构。例如， $Gd_2Zr_2O_7$ ， $Sm_2Zr_2O_7$ 和 $Nd_2Zr_2O_7$ 发生有序无序转变的温度分别为 1 803，2 273 和 2 573 K；而 $La_2Zr_2O_7$ 则没有这种转变发生，从室温到熔点之间均为有序的烧绿石结构^[4]。在稀土锆酸盐材

晶体结构主要与其阳离子半径比值有关，形成稳定烧绿石结构的条件为： $1.46 \leq r(A^{3+})/r(Zr^{4+}) \leq 1.78$ ；当比值小于 1.46 时，形成缺陷型萤石结构；当比值大于 1.78 时，则形成 $La_2Ti_2O_7$ 型单斜相结构。在常温常压下， $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La-Gd$) 为有序的烧绿石结构，而 $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = Tb-Lu, Y$) 为无序的缺陷型萤石结构。

3 稀土锆酸盐材料的热物理性能

在稀土锆酸盐的晶体结构中，每个 $A_2Zr_2O_7$ 分子单元中均存在一个氧空位，氧空位浓度高，使声子散射作用增强，所以稀土锆酸盐材料应该具有低热导率的特征。除此之外，稀土锆酸盐材料还具有熔点高、高温下相稳定性好和热膨胀系数大等优点，使其成为一类重要的高温结构或功能部件的候选材料，因此各国科学家对其热物理性能进行了广泛研究(见表 1)。

3.1 单一稀土锆酸盐材料的热物理性能

Suresh 等^[6-7]采用激光闪烁法测试了 4 种稀土锆酸盐 $La_2Zr_2O_7$ ， $Sm_2Zr_2O_7$ ， $Eu_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 在 673 ~ 1 373 K 之间的热导率。结果发现，在 1 373 K 时这 4 种稀土锆酸盐材料的热导率在 $1.0 \sim 1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间，是一类原子核反应堆中子吸收材料与控制棒材料的候选材料。Lutique 等^[8]测试了 $Nd_2Zr_2O_7$ 在 500 ~ 1 550 K 之间的热导率，发现 $Nd_2Zr_2O_7$ 的热导率几乎不随温度变化，一直保持在 $1.33 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右。Wu 等^[9]采用热压烧结法制备了 $Nd_2Zr_2O_7$ ， $Sm_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 陶瓷块体材料，并测试了其在 298 ~ 973 K 之间的热导率，结果发现这 3 种稀土锆酸盐材料的热导率几乎相同，在 $1.5 \sim 1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右，比相同条件下 7% Y_2O_3 - ZrO_2 陶瓷(7YSZ，质量分数)的热导率要低 30% 左右。Lehmann 等^[10]采用热压烧结法制备了 $La_2Zr_2O_7$ ， $Nd_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 块体材料，并测试了这些材料从室温到 1 673 K 之间的热物理性能。结果表明，这些材料的热导率在 $1.2 \sim 2.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间，在整个测试温度范围内 $La_2Zr_2O_7$ 的热导率比 $Nd_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 的热导率高，同时 $La_2Zr_2O_7$ 的热膨胀系数比 $Nd_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 的热膨胀系数低；从隔热性能与与基体材料的匹配情况来看， $Nd_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 比 $La_2Zr_2O_7$ 更适合作为高温热障涂层材料使用。

Schelling 等^[11]采用分子动力学模拟方法预测了 40 种烧绿石 $Ln_2B_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Lu$ ； $B = Ti, Mo, Sn, Zr, Pb$) 的热物理性能。在 1 473 K 时，这些材料的热导率在 $1.40 \sim 3.05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间，热膨胀系数在 $6.40 \sim 8.80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间，并从材料的密度和材料中声速角度对预测结果进行了解

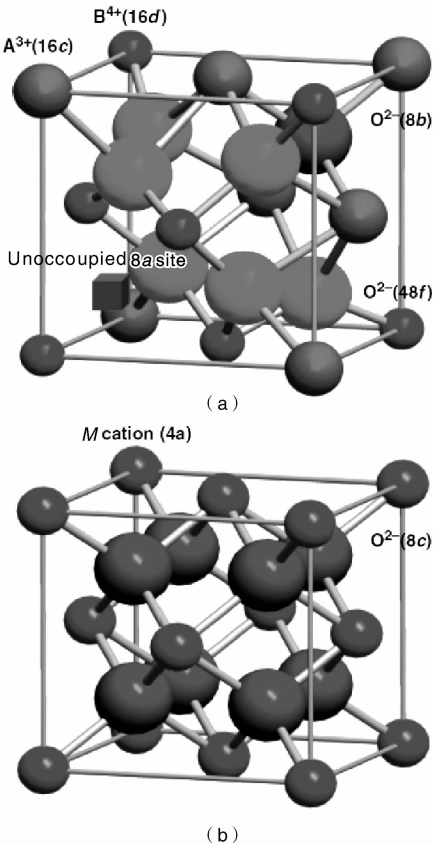


图 1 烧绿石结构(1/8 晶胞)与萤石结构

Fig. 1 Crystal structures of pyrochlore and defective fluorite: one eighth of unit cell of pyrochlore structure (a) and (b) fluorite structure

料中，稀土阳离子与锆离子之间的离子半径差异被认为是结构有序化的驱动力。当二者半径相差较大时，形成有序的烧绿石结构；当二者半径相差较小时，则形成无序的缺陷型萤石结构^[5]。事实上，用半径较大的四价阳离子置换锆离子或半径较小的三价阳离子置换稀土阳离子，都会使稀土锆酸盐晶体结构的有序化程度降低。根据文献[1]报道，在 0.1 MPa 下单一稀土锆酸盐材料的

释。Liu 等^[12]采用第一性原理方法计算了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的理论弹性模量、结构稳定性和热导率。结果表明,在 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体结构中,La-O 键的键强比 Zr-O 键的键强弱,在高压下 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶体结构变得与缺陷型萤石结构接近, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中弱的 La-O 键在对结构稳定性、力学性能和热力学性能的影响中占有主要作用,并预测出 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的最小热导率约为 $1.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。文献[13-15]报道了单一稀土锆酸盐材料 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) 的热物理性能。结果表明,这些稀土锆酸盐材料的热导率在 $0.9\sim 2.0\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 之间,热膨胀系数在 $9.0\sim 12.0\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 之间。然而,不同文献报道的单一稀土锆酸盐的热导率存在很大差别,这是由于不同的研究者在材料的制备工艺、材料的致密度以及测试条件等方面都存在差异,而这些因素对材料热导率的影响很大,从而导致了不同研究者的测

试结果不同。因此,测试结果很难进行相互比较。但综合起来看,这些材料的热导率均比相同条件下 7YSZ 陶瓷的热导率低,热膨胀系数与 7YSZ 陶瓷相当或略高于 7YSZ。

Kutty 等^[16]和 Shimamura 等^[17]采用高温 X 射线方法测试了稀土锆酸盐 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) 从室温到 1 773 K 之间的热膨胀系数,发现烧绿石结构 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 的热膨胀系数随着稀土元素离子半径的增大逐渐减小;而对于缺陷型萤石结构, $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数比 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数大。最近, Fan 等^[18]采用经典分子动力学计算的方法预测了一系列稀土锆酸盐 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 的热膨胀系数,发现 Zr-O 键对热膨胀系数影响较大,其次是 Ln-O 键,而 O-O 键对热膨胀系数影响最小。

表 1 稀土锆酸盐材料的热物理性能
Table 1 Thermophysical properties of rare-earth zirconates

Materials	Thermal conductivity/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Thermal expansion/ $\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$	Ref
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.55(1 073 K)	9.0(1 073 K)	[10]
	1.30(1 373 K)	—	[6]
	1.98(1 473 K)	8.8(1 473 K)	[11, 15]
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.15(1 073 K)	—	[15]
	1.0(1 373 K)	—	[6]
	1.91(1 473 K)	11.0(1 473 K)	[11, 15]
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.50(973 K)	—	[9]
	1.50(1 373 K)	—	[7]
	2.09(1 473 K)	10.6(1 473 K)	[11, 15]
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.60(973 K)	—	[9]
	1.25(1 073 K)	9.5(1 073 K)	[10]
	1.83(1 473 K)	9.8(1 473 K)	[11, 15]
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.60(1 373 K)	11.0(1 473 K)	[7, 15]
$\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.34(1 073 K)	11.1(1 473 K)	[13, 14]
$\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.49(1 073 K)	—	[15, 14]
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.58(1 073 K)	—	[15, 14]
$\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.90(1 073 K)	9.1(1 073 K)	[10]
$\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.35(1 073 K)	8.8(1 073 K)	[10]
$\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.15(1 073 K)	9.0(1 073 K)	[10]
$\text{La}_{1.7}\text{Yb}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.70(1 473 K)	—	[21]
$\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.50(1 473 K)	—	[21]
$\text{NdYbZr}_2\text{O}_7$	1.44(1 473 K)	10.7(1 473 K)	[27]
$\text{SmYbZr}_2\text{O}_7$	1.47(1 473 K)	10.9(1 473 K)	[28]
$\text{GdYbZr}_2\text{O}_7$	1.36(1 473 K)	11.0(1 473 K)	[29]

3.2 置换型稀土锆酸盐材料的热物理性能

Lehmann 等^[10]采用 Nd, Eu, Gd 和 Dy 分别置换

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的部分 La 制备出 $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 块体材料,发

现这些材料的热导率均比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 低, 特别是 $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热导率在 1 073 K 时为 $0.90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 而在相同温度下, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热导率为 $1.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Wan 等^[19-20]研究了 $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $(\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系的热物理性能, 发现当 $x = 0.5$ 即 2 种稀土元素物质的量相等时, 这 2 个体系材料均具有最低的热扩散系数与热导率, 比在相同条件下一单一稀土锆酸盐的热导率低一倍左右, 是一种潜在的热障涂层陶瓷层材料。Bansal 等^[21]采用溶胶—凝胶法制备出 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.7}\text{Yb}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉体, 然后采用热压烧结法在 1 873 K 制备了陶瓷块体材料, 并测试了这些材料在 473 ~ 1 873 K 温度范围内的热导率; 由测试结果看出, 在 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中掺杂 Gd_2O_3 或 Yb_2O_3 后材料的热导率均降低, 特别是 Gd_2O_3 和 Yb_2O_3 共同掺杂的组分 $\text{La}_{1.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在相同条件下具有最低的热导率。

Yamazaki 等^[22]测试了 $(\text{La}_{1-x}\text{Pu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.80$) 体系在室温到 1 273 K 之间的热膨胀系数, 发现该体系的热膨胀系数随着 Pu 含量的增加逐渐增大。Mandal 等^[23]采用高温 X 射线法测试了 $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系的晶格热膨胀行为, 发现在室温到 1 473 K 之间该体系没有相变发生, 平均热膨胀系数随着体系中 Nd 含量的增加逐渐降低。最近, Wang 等^[24]研究发现 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系均为单相烧绿石结构, 其中 $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在室温到 1 473 K 之间具有最低的热膨胀系数 ($8.93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 而 $\text{La}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 抗烧结性能最好。

除了选择同价稀土元素掺杂稀土锆酸盐材料外, 文献^[25-26]报道了碱土金属元素掺杂对 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料热物理性能的影响。在 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中掺杂 $n(\text{MgO}) = (0 \sim 30.0)\%$ 后, 体系仍保持为烧绿石结构, 其热膨胀系数比未掺杂的 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高。当 $n(\text{MgO}) = 7.5\%$, 平均热膨胀系数达到最大值 $11.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 并从缺陷化学的角度对试验结果进行了解释, 但掺杂 MgO 后其热导率有所增加。

Liu 等^[27-29]采用无压烧结工艺制备了致密的稀土锆酸盐 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), 并研究了该体系的热物理性能。测试结果表明, $(\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固溶体在室温到 1 673 K 范围内的热导率在 $1.34 \sim 1.99 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间, 且随着温度的升高而逐渐减小, 在 1 073 ~ 1 273 K 附近达到最小值, 继续升高温度有略微增大的趋势; 在相同温度条件下, $(\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固溶体在 A 位, 2 种稀土元素 (Ln^{3+} 与 Yb^{3+}) 等物质的量 $x = 0.5$ 时具有最低的热导率, 这是由于当 $x = 0.5$ 时其有效声子平均自由程最小。(Ln_{1-x}

Yb_x) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固溶体中, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数最大, $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数最小, 主要与晶体结构和氧空位分布有关。($\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固溶体的平均热膨胀系数在 373 ~ 1 673 K 范围内处于 $10.52 \sim 11.78 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间, 并且随着体系中 Yb 含量的增加逐渐减小。

4 稀土锆酸盐材料的电学性能

4.1 单一稀土锆酸盐材料的电学性能

稀土锆酸盐 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是本征阴离子导体, 在晶体结构中无需掺杂即存在氧空位。由于离子传导是氧化物电解质材料的主要导电机制, 通过 A 或 Zr 位的掺杂, 可以合成不同导电性的物质, 在固体氧化物燃料电池中具有重要的应用价值, 因此近年来 A 或 Zr 位的掺杂改性研究受到广泛关注。

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的阳离子半径比值 $r(\text{Gd}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})$ 为 1.46, 处于烧绿石相和缺陷型萤石相边界, 研究发现适量的较大离子半径元素的掺杂可提高其离子电导率。Dijk 等^[30-32]研究了阳离子有序对 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 离子导电性的影响。结果表明, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的活化能为 0.77 eV, 指前因子大约为 $2 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的活化能为 0.87 eV, 指前因子大约为 $1 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可见与 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相比, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是一个更好的氧离子导体。Meilicke 等^[33]研究也表明 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是一种潜在的固体电解质材料。Yamamura 等^[34-36]对单一系列锆酸盐 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$) 与稀土锆酸盐固溶体的结构和电性能进行较为系统的研究。结果发现, 在缺陷型萤石相范围内, 电导率随着离子半径比值的增加而增大; 而在烧绿石相范围内, 临近缺陷型萤石相与烧绿石相的边界附近出现电导率最大值。离子传导活化能在萤石相范围内随离子半径比值增加而降低, 在烧绿石相内达到最小值 (此时对应着最大的电导率), 然后随着离子半径比值的继续增加而增大。 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 1 073 K 时具有单一稀土锆酸盐最大的电导率 ($8.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 其次是烧绿石相的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。但在两相边界区附近出现电导率最大值的情况, 究其原因仍不是很清楚。另外, 文献中有关阳离子半径比值与出现不同晶体结构相边界条件的关系尚存在疑问, 由此得出的有关掺杂性质、结构与电导率之间的关系仍需实验验证。另外, Shinozaki 等^[37]报道了烧绿石相 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料的电导率在低温范围内可以与很好的氧离子导体相媲美, 氧离子传导活化能低, 而且其电导率随着使用时间的增加几乎不变化, 显示出 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是有希望在低温下应用的氧离子导体材料 (见表 2)。

表 2 稀土锆酸盐材料的电导率

Table 2 Electrical conductivity of rare-earth zirconates

Materials	Temperature/K	Electrical conductivity/ $\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Ref.
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	993	4.75	[30]
	1 000	4.10	[31]
	1 173	5.80	[41]
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1 373	6.95	[37]
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1 000	0.03	[31]
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1 073	8.30	[34–59]
$\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1 173	4.7	[41]
$\text{Gd}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$	1073	4.55	[52–54]
$\text{SmGdZr}_2\text{O}_7$	1 173	26.9	[70]
$\text{NdYb}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{Zr}_2\text{O}_7$	1173	17.9	[49]

4.2 掺杂稀土锆酸盐材料的电学性能

Moon 等^[38]采用传统的固相反应法制备了 $\text{Gd}_2\text{Ti}_x\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ，并研究该体系的电导率，发现 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})_2\text{O}_7$ 主要由氧空位传导，且其等温电导率比 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高 2 个数量级以上。Moreno 等^[39–40]研究了可移动氧离子的交互作用对氧离子动力学的影响规律。对于 $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ 体系，研究发现，锆含量的增加导致氧空位数量增加以及氧离子长程迁移的活化能增加，而单个氧离子跃迁的活化能基本保持不变。氧空位含量的增加会导致离子与离子之间的交互作用增强从而导致长程迁移活化能增大，因此除了氧空位数量以及单个氧离子跃迁的活化能，氧离子之间的交互作用也是决定离子电导率的一个关键因素。

Moreno 等^[41–42]采用机械化学法合成 $\text{Dy}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体，并对其晶体结构变化与电导率之间的关系进行了研究。随着 Zr 含量的增加，材料的结构无序化程度逐渐增大；体系的电导率随着 Zr 含量的增加逐渐增加。1 173 K 时， $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的电导率约为 $5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。随后他们制备 $\text{Gd}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体，并研究了氧离子迁移动力学的规律，研究发现离子迁移活化能几乎不依赖于 Zr 含量的变化，即在该体系中结构无序度对氧离子迁移动力学影响不大，然而这个结果却和 $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ 体系结果不一致^[43]。最近 Xia 等^[44]研究发现采用五价的 Nb 取代 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的 Zr，在还原气氛下测试电导率与空气气氛下相比略微升高，结合开路电压测试结果，说明掺杂降低了氧离子传导，而引入了质子传导。

关于掺杂稀土锆酸盐材料的电导率研究，过去主要集中在对晶体结构中 B 位掺杂改性，最近的研究发现对结构中的 A 位采用同价稀土元素掺杂能改善稀土锆酸盐材料的电导率。Mandal 等^[45–46]采用固相反应法制备 $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 2$) 材料，研究了该体系的物相结构和电导率。随着 Nd 含量的增加，从 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 到

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 结构的有序化程度逐渐增加。在 696 K 时 $\text{GdNdZr}_2\text{O}_7$ 的电导率与纯 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相比，大约提高一个数量级。随后他们又采用化学法合成了 $\text{Nd}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2$) 固溶体^[47]，Raman 光谱显示结构无序度随着 Gd 含量增加而增大，离子传导活化能和指前因子随着 Gd 含量的增加而增大，在还原气氛下测试电导率与空气气氛下相比没有明显变化，说明该体系中的电子电导率可忽略不计。Liu 等^[48]采用化学共沉淀法合成 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体，发现 $(\text{Nd}_{0.7}\text{Yb}_{0.3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 1 173 K 下最大的电导率约为 $9.32 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。最近 Liu 等^[49]又采用 Yb 与 Gd 共掺杂研究对 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 电导率影响规律，化学共沉淀法合成 $\text{NdYb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体， $\text{NdYb}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 1 173 K 下最大的晶粒电导率约为 $1.79 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，电导率只比 $n(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2) = 8\%$ (8YSZ) 的略低。

Díaz-Guillén 等^[50–51]采用 La 取代缺陷型萤石相 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的 Gd，通过交流阻抗对 $\text{Gd}_{2-x}\text{La}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系的电导率进行研究。 $\text{Gd}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在低温 ($\leq 773 \text{ K}$) 下具有最大的电导率，但在高温下电导率几乎不依赖于 La 含量变化 ($x \leq 1$ 时)，原因在于具有较高 La 含量的材料结构更有序，从而导致较弱的离子—离子交互作用，这也说明了结构有序无序性在确定离子迁移动力学上的重要性。而采用 La 取代烧绿石型 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的 Gd 时，虽然结构有序度的增加造成可移动的氧空位数减少，但由于离子传导活化能的降低，当 $x \leq 0.8$ 时离子电导率在中温阶段几乎不随 La 含量的变化而改变^[52–53]。对同价稀土掺杂的 $\text{Gd}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, 0 \leq x \leq 0.8$) 材料体系^[54]，Gd 位被半径较小的稀土元素取代时，得到缺陷型萤石相。而 Gd 位被半径较大的稀土元素取代时会使结构的有序度增加。对比结果表明 $\text{Gd}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 固溶体具有更小的氧离子传导活化能，是一类优良的氧离子导体材料。Liu 等^[55]考察 Sm 取代 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中 Gd 对其电导率的影

响,研究发现该材料在氧分压为 $0.1 \times 10^{-15} \sim 0.10$ MPa 范围内都是纯氧离子导体,而且 Sm 取代 Gd 可以明显提高 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的电导率,这和 Yamamura 的研究结果一致^[56-60]。最近 Xia 等^[61]采用 Eu 取代 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中 Gd, Raman 光谱研究结果显示取代导致结构发生有序无序转变,也可以提高其电导率。Díaz-Guillén 等^[62-64]又对阳离子半径对高度无序的烧绿石相离子导体氧离子动力学的影响进行研究。研究发现,对于一个固定 B 位阳离子,随着 A 位阳离子半径增大,单胞体积增大会导致活化能降低;而对于 A 位固定阳离子半径,随着 B 位阳离子半径增大,结构无序度增大会导致氧离子的交互作用增强,活化能也会增大。

Liu 等^[65]采用 Yb 取代 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的 Sm,研究发现固溶体的结构无序度随 Yb 含量的增加而增大,缺陷型萤石结构的电导率明显低于烧绿石相,而且电导率也得到了改善,在该体系中 $(\text{Sm}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 1 173 K 的最大电导率为 $1.71 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Xia 等^[66-67]分别采用 Y 与 Dy 取代 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的 Sm, Raman 光谱研究结果表明固溶体的结构无序度随掺杂元素含量的增加而增大,电导率研究结果显示适量的掺杂都提高了其离子电导率,而且研究发现烧绿石相的电导率明显高于缺陷型萤石相的电导率。

Liu 等^[68,70]采用化学法合成 $\text{SmYb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体,研究发现 $\text{SmGdZr}_2\text{O}_7$ 在 1 173 K 下最大的晶粒电导率约为 $2.69 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,不同氧分压条件下的电导率测试表明该材料体系为氧离子导体。最近 Shlyakhtina 等^[69]对烧绿石型 $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 的多晶型以及高温电导率进行详细研究,发现氧离子电导率主要受 2 个晶体化学因素即 Ln^{3+} 与 M^{4+} 离子半径(几何因子)与 M-O 结合键(能量因子)之间的影响。几何因子控制阳离子缺陷与氧空位的形成,氧空位的浓度主要由组元离子的相对半径比值决定。另外这些材料中的离子传输参数主要由可移动氧离子与传输通道之间的关系决定。

5 稀土锆酸盐材料的力学性能

Choi 等^[71]采用热压烧结工艺(1 500 °C, 28 MPa)制备了 3 种稀土锆酸盐 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) 材料,测试结果表明这 3 种稀土锆酸盐陶瓷材料的力学性能很差,抗弯强度在 40 ~ 80 MPa 之间,断裂韧性在 0.8 ~ 1.1 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 之间。由于稀土锆酸盐陶瓷材料的力学性能较差,使其在实际工程应用中受到了一定的限制。根据陶瓷材料的韧化理论,从韧化陶瓷的显微组织形成方式上,可将陶瓷增韧的方法分为 2 类^[72]: 一类是自

增韧陶瓷,主要是通过成分设计或烧结等工艺使陶瓷材料微观组织内部自生出增韧相,氧化锆相变增韧陶瓷即为此类;另一类是加入起增韧作用的第二相组元来增韧陶瓷,颗粒增韧、晶须增韧和纤维增韧即为此类。对于热障氧化物陶瓷材料而言,由于涂层制备工艺的限制,使得晶须增韧和纤维增韧都很难在实际应用中实现,而采用抗氧化的氧化物颗粒来增韧稀土锆酸盐陶瓷材料成为最有可能实现的方法之一。Li 等^[73-75]采用超高压烧结技术(4.5 GPa)分别制备了纳米 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷(1 000 °C, 10 min)、 BaTiO_3 增韧 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1 450 °C, 10 min) 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 增韧 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1 650 °C, 5 min) 复相陶瓷材料,发现纳米 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷的断裂韧性提高了约 41%; BaTiO_3 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 增韧的复相陶瓷材料断裂韧性提高了约 23%,增韧后 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷的断裂韧性达到 1.9 ~ 2.0 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,但对增韧后复相陶瓷材料的相稳定性和热物理性能并未进行深入研究。因此,稀土锆酸盐陶瓷材料的韧化便成为近年来研究者十分关注的课题之一。

6 结 语

稀土锆酸盐是高温热障涂层与高温固体电解质的候选材料之一。作为高温热障涂层材料,应进一步研究降低稀土锆酸盐的热导率,提高稀土锆酸盐的断裂韧性和抗烧结能力的方法,并探索提高稀土锆酸盐热障涂层的高温热循环使用寿命的新途径;作为高温固体电解质材料,可以考虑将稀土锆酸盐作为薄膜电解质使用,探索低成本的薄膜制备技术,或者作为 CeO_2 或 LaGaO_3 基电解质的保护层材料来使用。

参考文献 References

- [1] Subramanian M A, Aravamudan G, Subba Rao G V. Oxide Pyrochlores-A Review[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, 15(2): 55 - 143.
- [2] Cao X Q(曹学强). *Thermal Barrier Coating Materials*(热障涂层材料)[M]. Beijing: Science Press, 2007: 142 - 264.
- [3] Wan C L, Qu Z X, Du A B, et al. Order-Disorder Transition and Unconventional Thermal Conductivities of the $(\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Series[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04113.x.
- [4] Michel D, Perez-y-Jobra M, Collongues R. Etude de la Transformation Ordre-Desordre de la Structure Fluorite a la Structure Pyrochlore pour des Phases $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{Ln}_2\text{O}_3$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 1974, 9(11): 1 457 - 1 468.
- [5] Wuensch B J, Eberman K W. Order-Disorder Phenomena in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Oxides [J]. *JOM-Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2000, 52(7): 19 - 21.

- [6] Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah M V, *et al.* Investigation of the Thermal Conductivity of Selected Compounds of Gadolinium and Lanthanum[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 249(2-3): 259-261.
- [7] Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah M V, *et al.* Investigation of the Thermal Conductivity of Selected Compounds of Lanthanum, Samarium and Europium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 269(1-2): L9-L12.
- [8] Lutique S, Konings R J M, Rondinella V V, *et al.* The Thermal Conductivity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore and the Thermal Behaviour of Pyrochlore-Based Inert Matrix Fuel [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 352(1-2): 1-5.
- [9] Wu J, Wei X, Padture N P, *et al.* Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(12): 3 031-3 035.
- [10] Lehmann H, Pitzer D, Pracht G, *et al.* Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1 338-1 344.
- [11] Schelling P K, Phillpot S R, Grimes R W. Optimum Pyrochlore Compositions for Low Thermal Conductivity [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2004, 84(2): 127-137.
- [12] Liu B, Wang J Y, Zhou Y C, *et al.* Theoretical Elastic Stiffness, Structure Stability and Thermal Conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(9): 2 949-2 957.
- [13] Xu Q, Pan W, Wang J, *et al.* Preparation and Thermophysical Properties of $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic for Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(22): 2 804-2 807.
- [14] Xu Q, Pan W, Wang J, *et al.* Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(1): 340-342.
- [15] Wang J, Pan W, Xu Q, *et al.* Thermal Conductivity of the New Candidate Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. *Key Engineering Materials*, 2005, 280-283: 1 503-1 506.
- [16] Kutty K V G, Rajagopalan S, Mathews C K, *et al.* Thermal Expansion Behaviour of Some Rare Earth Oxide Pyrochlores[J]. *Materials Research Bulletin*, 1974, 29(7): 759-766.
- [17] Shimamura K, Arima Tatsumi, Idemitsu K, *et al.* Thermophysical Properties of Rare-Earth-Stabilized Zirconia and Zirconate Pyrochlores as Surrogates for Actinide-Doped Zirconia[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2007, 28(3): 1 074-1 084.
- [18] Fan Q B, Zhang F, Wang F C, *et al.* Molecular Dynamics Calculation of Thermal Expansion Coefficient of a Series of Rare-Earth Zirconates[J]. *Computational Materials Science*, 2009, 46(3): 716-719.
- [19] Wan C L, Pan W, Xu Q, *et al.* Effect of Point Defects on the Thermal Transport Properties of $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: Experiment and Theoretical Model [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(14): 144 109.
- [20] Pan W, Wan C L, Xu Q, *et al.* Thermal Diffusivity of Samarium-Gadolinium Zirconate Solid Solutions[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 455(1-2): 16-20.
- [21] Bansal N P, Zhu D. Effects of Doping on Thermal Conductivity of Pyrochlore Oxides for Advanced Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 459(1-2): 192-195.
- [22] Yamazaki S, Yamashita T, Matsui T, *et al.* Thermal Expansion and Solubility Limits of Plutonium-Doped Lanthanum Zirconates[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 294(1-2): 183-187.
- [23] Mandal B P, Tyagi A K. Preparation and High Temperature-XRD Studies on a Pyrochlore Series with the General Composition $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 437(1-2): 260-263.
- [24] Wang J, Bai S, Zhang H, *et al.* The Structure, Thermal Expansion Coefficient and Sintering Behavior of Nd^{3+} -Doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ for Thermal Barrier Coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476(1-2): 89-91.
- [25] Qu Z, Pan W, Wan C, *et al.* Thermal Expansion Coefficients of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Doped with MgO [J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 336-338: 2 331-2 333.
- [26] Qu Z, Wan C, Pan W. Thermal Expansion and Defect Chemistry of MgO -doped $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(20): 4 913-4 918.
- [27] Liu Z G, Ouyang J H, Zhou Y, *et al.* Order-Disorder Transition and Thermal Conductivity of $(\text{YbNd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Solid Solutions[J]. *Philosophical Magazine*, 2009, 89(6): 553-564.
- [28] Liu Z G, Ouyang J H, Zhou Y, *et al.* Influence of Ytterbium- and Samarium-Oxides Codoping on Structure and Thermal Conductivity of Zirconate Ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(4): 647-652.
- [29] Liu Z G, Ouyang J H, Zhou Y, *et al.* Densification, Structure, and Thermophysical Properties of Ytterbium-Gadolinium Zirconate Ceramics[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009, 6(4): 485-491.
- [30] van Dijk T, de Vries K J, Burggraaf A J. Electrical Conductivity of Fluorite and Pyrochlore $\text{Ln}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}$) Solid Solutions[J]. *Physica Status Solidi A*, 1980, 58(1): 115-125.
- [31] Burggraaf A J, van Dijk T, Verkerk M J. Structure and Conductivity of Pyrochlore and Fluorite Type Solid Solutions [J]. *Solid State Ionics*, 1981, 5: 519-522.
- [32] van Dijk M P, de Vries K J, Burggraaf A J. Oxygen Ion and Mixed Conductivity in Compounds with the Fluorite and Pyrochlore Structure [J]. *Solid State Ionics*, 1983, 9-10(2): 913-920.
- [33] Meilicke S, Haile S. Order-Disorder Transitions in Gadolinium

- Zirconate: A Potential Electrolyte Material in Solid Oxide Fuel Cells[C]//. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Boston: This Symposium, 1995: 135: 55–60.
- [34] Yamamura H, Nishino H, Kakinuma K, *et al.* Electrical Conductivity Anomaly around Fluorite-Pyrochlore Phase Boundary [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 158(3–4): 359–365.
- [35] Yamamura H, Nishino H, Kakinuma K. Ac Conductivity for $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore-Type Composition [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, 112(10): 553–558.
- [36] Nishino H, Matsunaga N, Kakinuma K, *et al.* Crystal Structure and Electrical Conductivity of Pyrochlore-Type Composition Systems, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, 112(5): S738–S741.
- [37] Shinozaki K, Miyauchi M, Kuroda K, *et al.* Oxygen-Ion Conduction in the $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Phase [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1979, 62(9–10): 538–539.
- [38] Moon P K, Tuller H L. Ionic Conduction in the $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ System [J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28–30(1): 470–474.
- [39] Moreno K J, Suárez G M, Fuentes A F, *et al.* Cooperative Oxygen Ion Dynamics in $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_7$ [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(13): 132 301.
- [40] Barriocanal J G, Moreno K J, Suarez G M, *et al.* Effect of Cooperativity on Ion Dynamics in Oxygen Conducting $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_7$ [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(33–36): 2 813–2 818.
- [41] Moreno K J, Guevara-Liceaga M A, Fuentes A F, *et al.* 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]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(3): 928–934.
- [42] Moreno K J, Fuentes A F, Amador U, *et al.* Influence of Structural Disorder on the Dynamics of Mobile Oxygen Ions in $\text{Dy}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(41–43): 3 947–3 955.
- [43] Moreno K J, Fuentes A F, García-Barriocanal J, *et al.* 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]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(1): 323–330.
- [44] Xia X L, Gao S, Liu Z G, *et al.* the Influence of Pentavalent Nb Substitution for Zr on Electrical Property of Oxide-Ion Conductor $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(19): 5 301–5 306.
- [45] Mandal B P, Banerji A, Sathe V, *et al.* Order-Disorder Transition in $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Solid Solution: An X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopic Study [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(10): 2 643–2 648.
- [46] Mandal B P, Deshpande S K, Tyagi A K. Ionic Conductivity Enhancement in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore by Nd Doping [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(4): 911–916.
- [47] Mandal B P, Dutta A, Deshpande S K, *et al.* Nanocrystalline $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore: Facile Synthesis and Electrical Characterization [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(9): 2 855–2 862.
- [48] Liu Z G, Ouyang J H, Zhou Y, *et al.* Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Neodymium-Ytterbium Zirconate Ceramics [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10): 3 261–3 265.
- [49] Liu Z G, Ouyang J H, Sun K, *et al.* Preparation, Characterization and Electrical Conductivity Studies of $\text{NdYb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1.0$) Ceramics [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8 466–8 470.
- [50] Díaz-Guillén J A, Díaz-Guillén M R, Almanza J M, *et al.* Effect of La Substitution for Gd in the Ionic Conductivity and Oxygen Dynamics of Fluorite-Type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(35): 356 212.
- [51] Díaz-Guillén M R, Díaz-Guillén J A, Fuentes A F, *et al.* The $\text{Gd}_{2-y}\text{La}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ Solid Solution as a New Electrolyte for High and Intermediate-Temperature SOFCs [J]. *ECS Transactions*, 2008, 12(1): 333–342.
- [52] Díaz-Guillén J A, Díaz-Guillén M R, Padmasree K P, *et al.* Synthesis and Electrical Properties of the Pyrochlore-Type $\text{Gd}_{2-y}\text{La}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ Solid Solution [J]. *Boletín De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio*, 2008, 47(3): 159–164.
- [53] Díaz-Guillén J A, Díaz-Guillén M R, Padmasree K P, *et al.* High Ionic Conductivity in the Pyrochlore-Type $\text{Gd}_{2-y}\text{La}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ Solid Solution ($0 \leq y \leq 1$) [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(38): 2 160–2 164.
- [54] Díaz-Guillén J A, Fuentes A F, Díaz-Guillén M R, *et al.* The Effect of Homovalent A-Site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore-Type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 186(2): 349–352.
- [55] Liu Z G, Ouyang J H, Zhou Y, *et al.* Effect of Sm Substitution for Gd on the Electrical Conductivity of Fluorite-Type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 876–880.
- [56] Yamamura H, Nishino H, Kakinuma K, *et al.* Electrical Conductivity Anomaly around Fluorite-Pyrochlore Phase Boundary [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 158(3–4): 359–365.
- [57] Yamamura H, Nishino H, Kakinuma K. Ac Conductivity for $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore-Type Composition [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, 112(10): 553–558.
- [58] Nishino H, Matsunaga N, Kakinuma K, *et al.* Crystal Structure and Electrical Conductivity of Pyrochlore-Type Composition Systems, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2004, 112(5): S738–S741.
- [59] Yamamura H, Nishino H, Kakinuma K. Relationship between Oxide-Ion Conduction and Dielectric Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Hav-

