

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

На правах рукописи

Симоненко Татьяна Леонидовна

**Синтез и исследование твёрдых электролитов на основе ZrO_2 , CeO_2 и
 $BaCe(Zr)O_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Шилова Ольга Алексеевна

Санкт-Петербург – 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Обзор литературы	15
1.1. Классификация твердых электролитов	15
1.1.1. Упорядоченность структуры	15
1.1.2. Тип дефектной структуры	17
1.1.3. Характер электропроводности	18
1.1.4. Тип носителя заряда	19
1.1.5. Диапазон рабочих температур	20
1.1.6. Геометрия	21
1.2. Анионные проводники. Кислород-ионные проводники со структурой флюорита	22
1.2.1. Твердые электролиты на основе ZrO_2	22
1.2.2. Твердые электролиты на основе CeO_2	26
1.3. Протонные проводники. Материалы со структурой перовскита	27
1.4. Твердые электролиты на основе цератов и цирконатов бария	28
1.5. Факторы, влияющие на электропроводность твёрдых электролитов	30
1.5.1. Кристаллическая структура и химический состав	31
1.5.2. Геометрические параметры электролита	32
1.5.3. Микроструктура электролита	33
1.5.4. Плотность электролита	35
1.5.5. Размерный эффект	36
1.6. Методы получения оксидных порошков при создании твердых электролитов	37
1.6.1. Твердофазный синтез	38
1.6.2. Лазерная абляция	38
1.6.3. Гидротермальный метод	39
1.6.4. Золь-гель технология	40
1.6.5. Методы сжигания	42
1.6.6. Совместное осаждение гидроксидов металлов	43

1.6.7. Совместная кристаллизация солей	45
1.7. Методы получения тонкоплёночных электролитов	47
1.7.1. Химическое осаждение из паровой фазы	47
1.7.2. Спрей-пиролиз	50
1.7.3. Электрофоретическое осаждение	52
1.7.4. Методы погружения и вращения подложки	53
1.8. Методы консолидации твердых электролитов	56
1.8.1. Холодное прессование с последующим спеканием	56
1.8.2. Горячее прессование	58
1.8.3. Магнитно-импульсное прессование	59
1.8.4. Шликерное литьё	61
1.8.5. Искровое плазменное спекание	62
Заключение по главе 1	64
ГЛАВА 2. Методы синтеза и исследования	66
2.1. Получение нанопорошков	66
2.1.1. Совместное осаждение гидроксидов металлов с элементами криотехнологии	66
2.1.2. Совместная кристаллизация солей.....	67
2.1.3. Цитрат-нитратный синтез	67
2.2. Консолидация полученных нанопорошков	68
2.2.1. Холодное прессование с последующим спеканием	68
2.2.2. Искровое плазменное спекание	68
2.3. Получение тонких пленок	69
2.4. Методы исследования	69
2.4.1. Метод низкотемпературной адсорбции азота	69
2.4.2. Синхронный термический анализ	70
2.4.3. Инфракрасная спектроскопия	70
2.4.4. Ротационная вискозиметрия	70
2.4.5. Метод малоуглового рассеяния нейтронов	71

2.4.6. Рентгенофазовый анализ	71
2.4.7. Микроскопические методы анализа	71
2.4.8. Метод измерения адгезии	72
2.4.9. Метод определения открытой пористости	72
2.4.10. Методы исследования электрофизических свойств твердых электролитов	72
2.4.11. Исследование газочувствительных свойств тонких пленок	75
ГЛАВА 3. Результаты и их обсуждение	76
3.1. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллического высокотемпературного кислород-проводящего электролита в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$..	76
3.1.1. Синтез нанодисперсного оксида состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ методом совместного осаждения гидроксидов металлов	76
3.1.2. Консолидация нанопорошка состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ методом холодного прессования с последующим спеканием	80
3.1.3. Электрофизические свойства твердого электролита состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$	81
3.2. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллических среднетемпературных кислород-проводящих электролитов в системе $CeO_2-Y_2O_3$	82
3.2.1. Синтез нанодисперсных оксидов состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) методами совместного осаждения гидроксидов металлов и совместной кристаллизации солей	82
3.2.2. Консолидация нанопорошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания	94
3.2.3. Электрофизические свойства твердых электролитов состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$), полученных методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания	100
3.3. Золь-гель синтез и исследование физико-химических свойств тонких пленок состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$)	106
3.4. Электрофизические и хемосенсорные свойства тонкопленочных электролитов состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$)	113

3.5. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллических среднетемпературных кислород-проводящих электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$	117
3.5.1. Синтез нанодисперсных оксидов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) методом совместного осаждения гидроксидов металлов	117
3.5.2. Консолидация нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) методом холодного прессования с последующим спеканием	121
3.5.3. Электрофизические свойства твердых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,03; 0,05; 0,07$ и $0,10$), полученных методом холодного прессования с последующим спеканием	123
3.6. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллических высокотемпературных протонных проводников на основе цератов и цирконатов бария.....	124
3.6.1. Цитрат-нитратный синтез нанодисперсных оксидов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$)	124
3.6.2. Консолидация нанопорошков состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) методом искрового плазменного спекания	128
3.6.3. Электрофизические свойства твердых электролитов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$), полученных методом искрового плазменного спекания	129
ВЫВОДЫ	134
Перечень сокращений	137
Список использованной литературы	138
Приложение 1. Награды и РИД, полученные в ходе выполнения исследования	155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы и степень ее разработанности. В последнее время в мире все более остро отмечается необходимость развития сектора альтернативой, в частности, водородной энергетики, что связано с ежегодно возрастающим спросом на энергетические ресурсы, истощением ископаемых видов топлива и ухудшением экологической обстановки в мире. В связи с этим поиску и разработке современных материалов для создания электрохимических генераторов энергии международным научным сообществом уделяется повышенное внимание. Наиболее перспективными среди них считаются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), функционирующие на различных видах топлива (от водородного или бензино-водородного композиционного топлива до природного газа и биотоплива), не нуждающиеся в применении дорогостоящих катализаторов (благородных металлов) и характеризующиеся высоким КПД (до 85% с учетом утилизации тепла), а также высокой степенью экологической безопасности [1]. В качестве материала электролита большинства высокотемпературных ТОТЭ традиционно используются материалы на основе диоксида циркония, в частности твердый раствор состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$. Однако, для повышения величины кислород-ионной проводимости и улучшения механических свойств указанного твердого электролита необходим поиск новых легирующих компонентов и их сочетаний. Кроме того, высокие рабочие температуры (800-1000°C) ТОТЭ на основе электролитов данного типа приводят к дополнительным расходам энергии и ограничивают спектр сопутствующих материалов, пригодных для создания соответствующих устройств. В связи с этим наблюдается мировой тренд на снижение рабочих температур и разработку электролитных материалов, не уступающих по уровню кислород-ионной проводимости материалам на основе диоксида циркония. Наибольший в данном контексте интерес привлекают материалы на основе CeO_2 , обладающие высокой ионной проводимостью в среднетемпературном диапазоне, что позволяет существенно снизить рабочую температуру топливной ячейки (на 300-400°C) и тем самым повысить ресурс ее работы, расширить перечень материалов электродов, а также снизить стоимость вырабатываемой электроэнергии. Повышенное внимание в области среднетемпературных твердых электролитов вызывают также материалы со структурой перовскита на основе церата (BaCeO_3) и цирконата бария (BaZrO_3), сочетающие в себе высокую протонную проводимость и каталитическую активность, а также термическую и химическую стабильность [2, 3]. В литературе также имеются сведения о возможности достижения более высоких значений КПД топливных элементов при использовании в качестве электролитов

указанных протонных проводников [4]. Известно также, что улучшения электрофизических характеристик ТОГЭ можно достичь благодаря использованию в его конструкции тонкопленочных материалов, что позволяет достигать высокой плотности упаковки элементов и, следовательно, более высокого соотношения рабочей поверхности к объему. Кроме того, применение тонкопленочных электролитов даёт возможность повышения мощности и миниатюризации ТОГЭ, а электрофизические свойства материалов такого типа, как и в случае объёмных электролитов, определяются условиями синтеза и технологией их формирования [5]. Указанные твердые электролиты благодаря присущей им кислород-ионной или протонной проводимости являются также перспективными рецепторными компонентами резистивных газовых сенсоров на кислород и водород, потребность в которых активно растёт в различных областях науки и техники [6, 7]. Однако традиционно используемые методы синтеза указанных оксидов и подходы к получению соответствующих тонкопленочных и объёмных электролитов обладают рядом недостатков [5, 8]. Кроме того, несмотря на значительное количество работ, посвященных получению и исследованию твердых электролитов на основе оксидов циркония, церия, церата и цирконата бария, до сих пор нет четких представлений о влиянии условий синтеза и формирования материалов на их микроструктуру и электрофизические свойства. Таким образом, разработка новых подходов к синтезу и исследованию практически значимых оксидов на основе твердых растворов CeO_2 , ZrO_2 и $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния, в виде нанопорошков, тонких плёнок и объёмных материалов, на сегодняшний день является недостаточно изученной и актуальной задачей.

Целью диссертационной работы являлась разработка физико-химических основ направленного синтеза и изучение свойств нанокристаллических объёмных и тонкопленочных керамических электролитов на основе легированных оксидов циркония и церия, а также цератов и цирконатов бария, обладающих различными типами проводимости и рабочими температурами.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка физико-химических основ получения электролитных нанопорошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) и $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) с применением различных жидкофазных методов синтеза: совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации солей и цитрат-нитратного синтеза – выявление зависимости термического поведения, параметров кристаллической и поровой структуры, набора функциональных групп в составе ксерогелей и целевых оксидов, а также их микроструктуры и дисперсности от метода и условий синтеза.

2. Изучение процесса консолидации полученных нанопорошков методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания при формировании наноструктурированных объемных твердых электролитов – установление взаимосвязи их плотности, кинетики процесса уплотнения, фазового состава, микроструктуры и дисперсности с методом синтеза и химическим составом оксидных нанопорошков, а также с методом и температурой их консолидации.

3. Изучение процесса синтеза гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров состава $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(OR)_x]$ (где $M = Ce^{3+}$ и Y^{3+}) с заданным составом координационной сферы, определяющей их реакционную способность при гидролизе; разработка технологии формирования с их использованием тонкопленочных наноматериалов в системе $CeO_2-Y_2O_3$ на поверхности подложек различного типа; исследование микроструктуры, фазового состава и электрофизических характеристик полученных электролитов планарного типа; изучение их хемосенсорных свойств при детектировании кислорода в диапазоне концентраций 1-20%.

4. Измерение электрофизических характеристик полученных объемных электролитов методом импедансной спектроскопии, двухконтактным методом на постоянном токе, четырехзондовым методом: измерение и интерпретация частотных зависимостей импеданса материалов, измерение температурных зависимостей величины их кислород-ионной и протонной проводимости от химического состава, условий синтеза и консолидации. Определение чисел ионного и электронного переноса по методу Веста-Таллана, разделение объемного и зернограничного вкладов в общую электропроводность.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза оксидных нанопорошков состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$, $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), $(CeO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей. На примере системы $CeO_2-Y_2O_3$ проведено сравнительное исследование по определению влияния данных методов синтеза на дисперсность, фрактальную размерность, удельную площадь поверхности и структуру пор получаемых нанопорошков, а также микроструктуру, плотность и электрофизические свойства объемных электролитов, формируемых на их основе.

2. Разработана методика получения нового высокотемпературного твердого электролита состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$, характеризующегося более высокой ионной проводимостью ($\sigma_{800^\circ C} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см) по сравнению с традиционно используемым $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$.

3. С помощью искрового плазменного спекания синтезированных нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) получены среднетемпературные твёрдые электролиты и выявлены зависимости их физико-химических свойств (фазовый состав, средний размер ОКР и частиц, микроструктура, относительная плотность, открытая пористость, электропроводность) от химического состава. Показано, что данный метод по сравнению с холодным прессованием с последующим спеканием является более энергоэффективной технологией консолидации, позволяющей существенно сократить время (до 5-10 минут) и температуру (на 300 градусов) получения твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ с сохранением их наноразмерности, а также улучшенными (в 1,5-2 раза) значениями электропроводности.

4. Изучен процесс консолидации нанопорошков состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$), синтезированных цитрат-нитратным методом, с использованием искрового плазменного спекания, в результате чего показана возможность создания соответствующих объёмных твёрдых электролитов при существенном сокращении времени процесса (5 минут при максимальной температуре) и снижении температуры консолидации на 600-700 градусов (900°C) по сравнению с традиционно применяемыми при сохранении требуемой величины электропроводности ($\sigma_{550^\circ\text{C}} \approx 10^{-4} - 10^{-3} \text{ См/см}$).

5. Оптимизированы условия получения тонкоплёночных твёрдых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) с помощью золь-гель технологии, основанной на применении в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных комплексов состава $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{OR})_x]$ (где $\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}). В результате исследования электрофизических и микроструктурных характеристик полученных планарных наноструктур показана перспективность их применения в качестве компонентов ТОТЭ и рецепторных слоёв резистивных газовых сенсоров на кислород, а также установлено влияние химического состава материалов на их функциональные свойства (микроструктура, дисперсность, электропроводность, величина и время отклика на кислород).

Теоретическая значимость. Результаты, проведенного исследования дополняют фундаментальные знания о взаимосвязи между условиями синтеза наноматериалов различного типа (нанопорошки, тонкие пленки и объёмные материалы), их химическим составом и функциональными характеристиками, а также расширяют понимание явлений кислород-ионного и протонного переноса в твердооксидных электролитах объёмного и планарного типа, что вносит существенный вклад в развитие физической и неорганической химии, а также материаловедения.

Практическая значимость. Разработанные энергоэффективные методики совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации

солей, цитрат-нитратного синтеза и золь-гель технологии позволят снизить энергозатраты путем снижения температуры синтеза оксидных нанопорошков сложного химического состава и их консолидации при получении объемных и тонкопленочных керамических наноматериалов с требуемыми конструкционными и функциональными характеристиками (плотность, структура пор, механические и теплофизические свойства, тип и величина электропроводности), которые являются востребованными при создании компонентов альтернативных источников энергии – электролитов и электродов ТОТЭ, суперконденсаторов, рецепторных слоев резистивных газовых сенсоров, фотоанодов солнечных элементов и др.

Полученный в ходе исследования твердый электролит состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ благодаря высоким значениям кислород-ионной проводимости ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см) и относительной плотности (92%), а также достаточно низкой величине открытой пористости (5%) может эффективно применяться в качестве высокотемпературного твердого электролита ТОТЭ, что дополнительно подтверждается полученным патентом РФ на изобретение [9]. Исследованные материалы в системах $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO--CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, обладающие высокой кислород-ионной ($\sigma_{700^\circ\text{C}} \sim 10^{-2}$ См/см) и протонной (в случае цератов и цирконатов бария) проводимостью ($\sigma_{550^\circ\text{C}} \sim 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ См/см), могут быть рекомендованы в качестве среднетемпературных твердых электролитов, которые позволят снизить рабочие температуры ТОТЭ в среднем на 300-400 градусов. Изученные в работе тонкопленочные твердые электролиты в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ могут использоваться как компоненты среднетемпературных электролитов ТОТЭ планарного типа (о чем свидетельствуют низкие значения энергии активации электропроводности – около 0,6 эВ), а также в качестве рецепторных слоёв резистивных газовых сенсоров на кислород с высокой скоростью отклика (8-14 с) при достаточно низких рабочих температурах (300-450°C).

Методология и методы исследования. Получение слабоагломерированных ксерогелей и высокодисперсных порошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO--CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ проводилось с помощью методов совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации солей и цитрат-нитратного синтеза. Консолидация полученных нанопорошков выполнялась методами холодного прессования с последующим спеканием (ХППС) и искрового плазменного спекания (ИПС)¹. Синтез гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{OR})_x]$ ($\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}) с заданным составом координационной сферы осуществлялся путём частичного деструктивного замещения хелатных лигандов ацетилацетонатов металлов на алкоксильные фрагменты. Методом ротационной вискозиметрии измерялась динамическая

¹ Институт химии ДВО РАН

вязкость полученных растворов комплексов, тонкие плёнки которых далее методом dip-coating наносились на поверхность подложек различного типа, после чего при термообработке при 500-800°C производилась кристаллизация оксидных покрытий в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ². Термическое поведение ксерогелей и полученных на их основе оксидных нанопорошков в интервале температур 20-1200°C в потоке воздуха и аргона было изучено с помощью совмещенного (ДСК/ТГА/ДТА) термического анализа². Исследование их поровой структуры проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота. Мезоструктура нанопорошков в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ исследовалась с помощью малоуглового рассеяния нейтронов³. Полученные образцы были изучены² с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии, а также методом ИК-спектроскопии. Методом гидростатического взвешивания определены значения открытой пористости полученных керамических материалов. Электрофизические свойства изготовленных кислород-ионных твердых электролитов были исследованы двухконтактным методом на постоянном токе. С помощью метода Веста-Галлана для объёмных электролитов были определены числа переноса ионов и электронов. Электрофизические свойства протонных и ряда кислород-ионных твердых электролитов были исследованы методом импедансной спектроскопии, разделены вклады объёмной и зернограничной составляющих общей электропроводности⁴. Электропроводность нескольких образцов в системе $\text{BaO--CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ была дополнительно измерена 4-зондовым методом⁵. Газочувствительные свойства полученных тонкопленочных твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ при детектировании кислорода изучались² с помощью специализированной сенсорной установки, оснащённой прецизионной системой смешения газов.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработка физико-химических основ процессов синтеза оксидных нанопорошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) и $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации солей и цитрат-нитратного синтеза; зависимости их термического поведения, фазового состава, микроструктуры и дисперсности от метода и условий синтеза.

² Совместно с Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

³ Budapest Neutron Centre (малоугловой дифрактометр «Yellow Submarine», Будапешт, Венгрия)

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет

⁵ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

2. Влияние метода и условий синтеза и консолидации оксидных нанопорошков, а также их химического состава на относительную плотность, кинетику процесса уплотнения, фазовый состав, микроструктуру и дисперсность полученных объемных твердых электролитов.

3. Взаимосвязь между электрофизическими параметрами полученных объемных твердых электролитов (величиной кислород-ионной и протонной проводимости, числами ионного и электронного переноса, величиной объемной и зернограничной составляющих общей проводимости) и химическим составом, условиями синтеза и консолидации оксидных нанопорошков.

4. Оптимизация условий золь-гель синтеза тонкопленочных твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с использованием в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных комплексов состава $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{OR})_x]$ (где $\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}). Влияние условий синтеза и химического состава формируемых планарных наноматериалов на их микроструктуру, фазовый состав, электрофизические и хемосенсорные свойства при детектировании кислорода в диапазоне концентраций 1-20%.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Работа выполнялась в лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН под руководством д.х.н. проф. О.А. Шиловой. Исследования проводились в рамках тем НИР "Неорганический синтез и исследование структуры и свойств композиционных микро- и наноматериалов на основе силикатов и оксидов металлов с добавками наночастиц и полимерных связующих" (Гос. рег. № 01201353828; 2013-2015 гг.) и "Синтез из жидкой фазы и исследование практически значимых оксидных, неорганических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий с улучшенными функциональными и защитными свойствами для применения в альтернативной энергетике и биотехнологиях" (Гос. рег. № АААА-А16-116020210286-1; 2016-2018 гг.). Исследование было поддержано грантами РФФИ №15-33-51237 мол_нр, №17-03-01201 а; грантом Правительства Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов, молодых ученых, молодых кандидатов наук (в соответствии с распоряжением КНВШ от 17.11.2017 №167; диплом ПСП №17645); стипендией им. чл.-корр. АН ССР Н. А. Торопова за цикл работ по теме "Синтез и физико-химические свойства твердого электролита на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ " (2015 г.); стипендией им. ак. РАН Я.Б. Данилевича за цикл работ "Создание нанокристаллических твердых электролитов в системе

СеО₂–Y₂O₃ как перспективных компонентов среднетемпературных топливных элементов" (2017 г.) – см. Приложение 1.

Личный вклад автора. Автором проведен обзор литературы по теме исследования, совместно с научным руководителем были сформулированы цели и задачи, а также проведено планирование эксперимента. Автором были синтезированы все исследуемые нанопорошки, оптимизированы методики их консолидации методом холодного прессования с последующим спеканием и получены объемные твердые электролиты; проведены измерения их относительной плотности и открытой пористости; изучены электрофизические свойства полученных объемных электролитов двухконтактным методом на постоянном токе, а также методом Веста-Таллана. Автор принимал непосредственное участие в синтезе гетеролигандных комплексов церия и иттрия и получении с их использованием тонкопленочных электролитных материалов, а также обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, подготовке всех публикаций.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были представлены на 16 российских и международных научных конференциях в ряде устных и стендовых докладов: Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014»; XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014); V научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки-2015» (Санкт-Петербург, 2015); III Научно-технической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых (Санкт-Петербург, 2015); Региональной конференции – научной школе молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно - технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2015); Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург-2015» (SciDays-2015) (Санкт-Петербург, 2015); 10-ой Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (Санкт-Петербург, 2015); Международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2015); научной конференции «Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов», посвященной 80-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург, 2016); I Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2016 (Санкт-Петербург, 2016); VI Научно-технической

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2016» (Санкт-Петербург, 2016); Региональной конференции – научной школе молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно - технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2016); Четвертой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017); XVI Молодежной научной конференции ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2017); Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018» и 12-ом Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2018); X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» в рамках кластера конференций 2018 (Суздаль, 2018).

По теме диссертации автором опубликовано 22 научные работы, включая 1 патент РФ, 5 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, тезисы 16 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя: введение, обзор литературы (глава 1), описание экспериментальных методов и подходов (глава 2), обсуждение основных результатов работы (глава 3), выводы, перечень сокращений, список использованной литературы, включающий 217 наименований, 1 приложение. Общий объем работы составляет 160 страниц, в том числе 60 рисунков и 12 таблиц.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1. Классификация твердых электролитов

Понятие "твердый электролит" охватывает различные классы твердых веществ, электропроводность которых частично или полностью осуществляется за счет движения ионов. Неточность такого определения связана с тем, что экспериментально бывает очень трудно установить четкие границы области существования твердых электролитов. На практике часто возникают сложности при определении электронной составляющей общей электропроводности. Кроме того, величина этой составляющей меняется при изменении таких внешних параметров как, например, температура и плотность тока [10]. В связи с этим, универсальная классификация твердых электролитов отсутствует и их можно подразделить по множеству различных признаков. Таким образом, ниже будет приведена обобщённая классификация, затрагивающая наиболее важные с точки зрения ионики твердого тела и практического применения особенности твердых электролитов.

1.1.1. Упорядоченность структуры

Одним из важных параметров, позволяющих подразделять твёрдые электролиты на различные типы, является упорядоченность их структуры. При этом для них можно использовать обычную классификацию твердых тел. Таким образом, мы будем иметь следующее разделение, приведенное в таблице 1 [10].

Таблица 1. Классификация твердых электролитов по упорядоченности структуры

Состояние	Группировки	Тип электролита
Кристаллическое	Макромолекулы	Ионные кристаллы Ковалентные кристаллы
	Молекулы	Кристаллы с ван-дер-ваальсовыми связями Кристаллы с водородными связями
Аморфное		Стекла Ионообменные смолы Полимеры

Ионные кристаллы представляют собой самую большую и хорошо изученную группу кристаллических твердых электролитов. Их электротранспортные свойства определяются типом их дефектной структуры (разупорядоченности). Типичными представителями ионных

кристаллов являются галогениды щелочных металлов со структурой типа NaCl (фториды, бромиды, хлориды, иодиды лития, калия, натрия и рубидия), соединения со структурой типа CaF₂ (SrCl₂, BaF₂, CeO₂, Li₂O и др.), твердые электролиты типа MAg₄I₅ (M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺), ионные органические кристаллы (Na₂(COO)₂, NH₃CH₃I) [10, 11].

Основными условиями, позволяющими отнести ковалентные кристаллы к твердым электролитам является наличие в кристалле ковалентного типа связи как основного, так и примесных ионов, диффундирующих через кристаллическую решетку. В качестве примера можно привести кварц, который может содержать внедренные примесные ионы с известными коэффициентами диффузии.

Электрохимические свойства молекулярных кристаллов на сегодняшний день изучены недостаточно подробно. Ионная проводимость в таких соединениях может быть обусловлена диффузией собственных частиц или посторонних примесных ионов. Примерами таких кристаллов могут являться лед, кристаллогидрат сульфата меди, а также ряд ионообменных материалов (например, цеолиты, такие как шабазит - CaAl₂SiO₁₆·8H₂O, анальцит - Na₂O·Al₂O₃·4SiO₂·2H₂O) [10].

К твердым электролитам можно отнести не только кристаллические тела, но и некоторые материалы, не имеющие упорядоченной кристаллической решетки. Прежде всего, это различные стекла (например, ионные оксидные стекла, состоящие из "стеклообразователя" - SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃ и "стекломодификатора" - Na₂O, K₂O, Ag₂O и т.п. [12]), ионообменные смолы (катиониты и аниониты), и полимеры (полиакриловая кислота, полианилины). Практически все имеющиеся на сегодняшний день теории ионного транспорта в стеклах и ионообменных смолах в значительной степени сводятся к теории транспорта в кристаллах с точечными дефектами. В случае полимеров электропроводность, обычно носит ионный характер. Исключениями могут являться полупроводниковые полимеры, а также случаи приложения сильных электрических полей. Величина проводимости полимеров зависит от числа носителей заряда, их подвижности и заряда [10, 13].

В отдельную группу выделяют также композитные твердые электролиты, представляющие собой гетерогенные смеси твердых фаз. Создание композитных материалов в некоторых случаях позволяет улучшать не только электрофизические (появляется более высокая проводимость, возрастает число переноса ионов), но и механические свойства твердых электролитов (например, повысить ударную механическую стойкость или прочность). Хотя композитные материалы могут состоять из многих различных фаз, в области ионики твердого тела рассматриваются прежде всего двухфазные смеси: проводник-изолятор (AgI-Al₂O₃, LiI-Al₂O₃, LiI-SiO₂, CsCl-Al₂O₃) и проводник-проводник (AgBr-AgI, AgCl-AgI) [14].

1.1.2. Тип дефектной структуры

Кристаллические твердые электролиты по типу дефектной структуры, определяющей их транспортные свойства, могут быть четко разделены на три основных класса:

- 1) твердые электролиты с собственной разупорядоченностью;
- 2) твердые электролиты с примесной разупорядоченностью;
- 3) твердые электролиты со структурной разупорядоченностью.

В особый класс по данному признаку, как и в предыдущем случае, можно выделить твердые электролиты, имеющие аморфную структуру (в этом случае понятие разупорядоченности в известной мере теряет смысл, т.к. такие материалы характеризуются наличием относительного ближнего порядка, а разупорядоченность лежит в основе их строения):

- 4) аморфные твердые электролиты [13].

К первой группе можно отнести стехиометрические ионные кристаллы, характеризующиеся наличием точечных дефектов: дефектов Шоттки (вакансии в катионной и анионной подрешетках), дефектов Френкеля (катионные вакансии и катионы, внедренные в междоузлия) и антифренкелевских дефектов (анионные вакансии и анионы, внедренные в междоузлия). При этом наиболее распространенным типом разупорядоченности в указанных кристаллах являются дефекты Шоттки (галогениды щелочных металлов со структурой NaCl), тогда как френкелевские и антифренкелевские дефекты являются, скорее, исключением, так как их существование связано либо со значительными силами ван-дер-ваальсова притяжения (галогениды серебра), либо с особенностями кристаллической структуры (флюорит), обладающей достаточно просторными междоузлиями. Антишоттковские дефекты (междоузельные катионы и анионы) на сегодняшний день не были обнаружены ни в одной реальной кристаллической структуре [13].

К твердым электролитам с примесной разупорядоченностью (примесным твердым электролитам) относятся ионные кристаллы, легированные ионами со степенью окисления, отличной от степени окисления основного иона. В этом случае, как правило, происходит образование твердых растворов по типу замещения, когда примесный ион располагается в узле решетки основного соединения. При сравнительно малых количествах такие примесные ионы можно считать точечными дефектами (дефектами замещения) на фоне кристаллической решетки основного соединения. В качестве примера примесных твердых электролитов можно привести твердые растворы вида $MO_2-M'O_x$, где $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ce^{4+}$; $M' = Y^{3+}, Ca^{2+}$ [12, 13].

Кристаллическая структура электролитов третьей группы довольно разнообразна, однако общей их отличительной чертой является значительный избыток кристаллографических позиций, в которых могут находиться подвижные ионы. Как правило, число разрешенных позиций в несколько раз больше числа соответствующих ионов, что обуславливает относительную свободу их передвижения и, следовательно, высокую проводимость. Различают твердые электролиты со структурной разупорядоченностью катионов (α -AgI, Li_4SiO_4 , MAg_4I_5 , $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$), структурной разупорядоченностью анионов (K_2BaCl_4 , фториды металлов со степенью окисления +2 и +3, например, YF_3 , LuF_3 , LaF_3 , CeF_3 , PbF_2), а также семейство полиалюминатов металлов со степенью окисления +1 ($\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$, где n может принимать значения от 5 до 11, $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Ga}^+, \text{Tl}^+, \text{In}^+, \text{NH}_4^+$, а $\text{X} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$), обозначаемых общим термином β -глинозем. Особенно ценным свойством материалов данного семейства является возможность получать довольно высокую униполярную проводимость по целому ряду однозарядных катионов при низких температурах [11, 13].

Аморфные твердые электролиты характеризуются значительной ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных примесей. Поскольку в таких материалах отсутствует дальний порядок, нельзя говорить о формировании правильной системы «каналов проводимости», связывающих «решетку» регулярных точек, как это происходит в случае кристаллических ионных электролитов. Рассмотрим механизм проводимости стеклообразных тел. Сетку стекла формирует «стеклообразователь» (см. п. 1.2.1.), а «стекломодификаторы» разрывают ее в результате химической реакции и нарушают связи двух матричных катионов с анионами кислорода. Таким образом, проводимость материала обеспечивают щелочные катионы (или катионы серебра), расположенные в свободном пространстве между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода и слабо связанные с разупорядоченной сеткой [12].

1.1.3. Характер электропроводности

Подвижность ионов с зарядом одинакового знака в твердых электролитах может превосходить подвижность ионов другого знака в десятки тысяч и более раз. В таком случае можно говорить об униполярном характере проводимости, при которой ионный ток в материале переносится ионами только определенного знака. Примерами таких твердых электролитов являются галогениды щелочных металлов и серебра, β -глинозем (проводимость осуществляется катионами), галогениды бария, свинца, а также твердые растворы вида $\text{MO}_2\text{--M}'\text{O}_x$, где $\text{M} = \text{Zr}^{4+}$,

Hf^{4+} , Ce^{4+} ; $\text{M}' = \text{Y}^{3+}$, Ca^{2+} (проводимость осуществляется анионами). Кроме того, существуют материалы, где подвижными одновременно являются ионы двух «сортов», хотя и одного знака заряда (при этом униполярность сохраняется). Такую своеобразную двухионную проводимость называют со-ионной или ко-ионной. Наиболее изученный твердый электролит такого типа – $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$. Перенос заряда в этом кристалле осуществляется катионами серебра и ртути, хотя катионы серебра характеризуются большей подвижностью, и их доля в общем ионном токе превышает 90% [12, 15]. Помимо униполярной и со-ионной проводимости, выделяют также биполярный характер проводимости, при котором заряд переносят одновременно катионы и анионы. В ряде случаев униполярная проводимость при нагревании может перейти в биполярную. Например, в кристаллах KCl и NaCl при 630°C около 25% электропроводности обусловлено движением ионов хлора [16].

1.1.4. Тип носителя заряда

В твердых электролитах в процессах переноса заряда могут принимать участие два типа заряженных частиц: ионы различного «сорта» (катионы, анионы), а также электроны (или дырки) [12]. К твердым электролитам с ионной проводимостью можно отнести, например, серебропроводящие твердые электролиты ($\alpha\text{-AgI}$, AgI-MI , где $\text{M} = \text{Rb}^+$, K^+ , NH_4^+ ; AgI-HgI_2), литийпроводящие твердые электролиты (Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , Li_3N , LiXO_4 , где X – катионы фосфора, мышьяка, ванадия или хрома) [12], LaGaO_3 , легированный SrO и MgO ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, LSGM), твердые растворы на основе ZrO_2 с добавками CaO , MgO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 [14]. Если в твердых телах, в частности в ионных кристаллах, сосуществуют различные типы проводимости (ионная и электронная), то в этом случае говорят о возникновении электронно-ионной или смешанной проводимости [15]. Электронная составляющая общей проводимости определяется как температурой, так и величиной тока. В одних случаях вклад электронной проводимости может возрастать с увеличением температуры ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, твердые растворы на основе CeO_2 с добавками La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3), в других электронная проводимость может исчезать при высоких температурах ($\gamma\text{-CuBr}$) [10].

Твердые электролиты, ионная проводимость которых обеспечивается катионами, составляют группу катионных проводников: серебро-, медь-, литий-, натрий-, калийпроводящие твердые электролиты, а также материалы с переносом заряда одновалентными (Rb^+ , Tl^+ , Cs^+) и поливалентными катионами [12]. Если перенос заряда в материале осуществляется анионами, возникает анионная проводимость. К анионным проводникам относят кислород-, фтор-, хлор-,

сульфидпроводящие твердые электролиты. В отдельную группу выделяют твердотельные протонные электролиты, что связано с особыми проблемами ионного переноса в таких материалах. Протоны являются уникальными ионами, не имеющими электронной оболочки и способными образовывать водородные связи. По своей физической природе водородная связь не является отдельным типом связи, но вследствие ее существенной роли она выделяется в особую категорию [14]. Протонной проводимостью обладают слоистые кристаллогидраты $\text{H}\text{UO}_2\text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$), кристаллогидраты гетерополикислот, гидратированные оксиды и кислые фосфаты поливалентных элементов, материалы $\text{M}_m\text{X}_n(\text{AO}_4)_p$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$; $\text{X} = \text{H}^+, \text{D}^+$; $\text{A} = \text{S}^{6+}, \text{Se}^{6+}, \text{P}^{6+}, \text{As}^{6+}$) с динамически разупорядоченной сеткой водородных связей, материалы со структурой типа NASICON, β -глинозем, оксиды со структурой перовскита (ABO_3), а также семейство сложных оксидов со структурой перовскита $\text{A}_3(\text{B}'\text{B}_2'')\text{O}_9$ [14].

1.1.5. Диапазон рабочих температур

Современные твердые электролиты можно условно разделить на низко- (20-200°C), средне- (200-700°C) и высокотемпературные (700-1200°C) [17]. Температурные диапазоны даны весьма условно, так как в литературе нет единого мнения касательно границ рабочих температур твердых электролитов. К первой группе можно отнести полимерные ионообменные (по H_3O^+) мембраны (нафион/гетерополикислота), Li_3N , $\alpha\text{-AgI}$, $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ag_4RbI_5 . К среднетемпературным относят твердые электролиты NASICON, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, LaF_3 , CeO_2 и Bi_2O_3 , легированные оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) [12, 2]. Классическими представителями высокотемпературных твердых электролитов являются ионные проводники в системах $\text{MO}_2\text{-M}^{\text{I}}\text{O}$ и $\text{MO}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{O}_{1,5}$ ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Th}^{4+}$; $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$), а также протонные проводники со структурой перовскита (например, перовскиты на основе цератов бария и стронция $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CeO}_3$, перовскиты AZrO_3 , где $\text{A} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) [14]. На рисунке 1 представлена электропроводность некоторых вышеперечисленных ионных проводников в сравнении с жидкими электролитами, полупроводниками, металлами и диэлектриками [12].

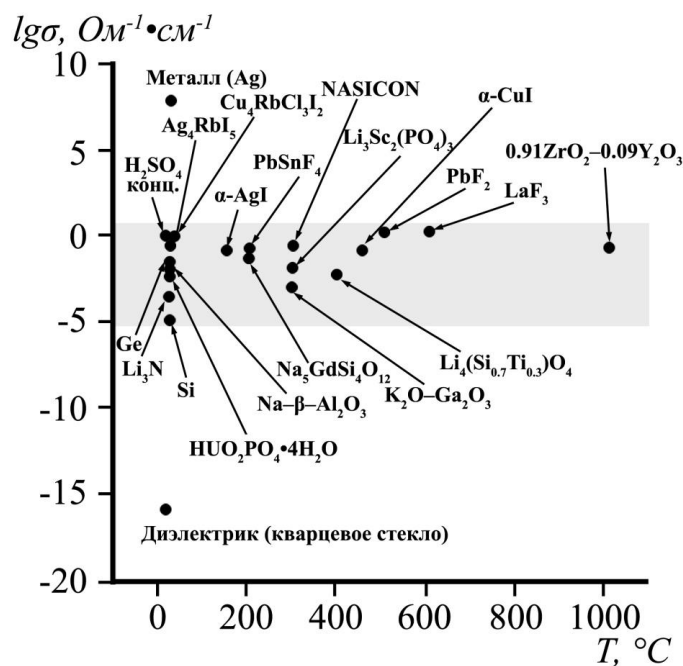


Рисунок 1 – Электропроводность наиболее интересных ионных проводников в сравнении с жидкими электролитами, полупроводниками, металлами и диэлектриками. Выделенный сектор представляет важную с практической точки зрения область значений проводимости [12].

1.1.6. Геометрия

В зависимости от области применения твердые электролиты могут характеризоваться различным типом геометрии. Так, например, при создании различных электрохимических устройств (топливные элементы, электролизеры, конвертеры) используют объемные [18] или планарные [19] твердые электролиты. В этом случае объемные электролиты могут быть выполнены в виде трубок или прямоугольных параллелепипедов (толщиной от нескольких сотен микрометров до нескольких миллиметров). Планарный тип геометрии предполагает получение твердых электролитов в виде тонких пленок (от десятков нанометров до нескольких микрометров). Следует отметить, что применение тонкопленочных твердых электролитов даёт возможность повышения мощности (за счет снижения внутреннего сопротивления топливной ячейки), снижения температуры ТОТЭ и их миниатюризации, а также позволяет решить проблему материалоемкости, что в итоге приводит к удешевлению вырабатываемой электроэнергии [20, 21].

1.2. Анионные проводники. Кислород-ионные проводники со структурой флюорита

Кислород-ионные твердые электролиты – частный случай анионных проводников, в которых перенос заряда осуществляется с помощью анионов кислорода (O^{2-}). Высокая ионная проводимость таких материалов может быть обеспечена большим количеством высокоподвижных носителей заряда. Кроме того, данные материалы могут обладать не только ионной, но и смешанно-ионной проводимостью. Для всех твердых электролитов существуют общие признаки, указывающие на наличие высокой ионной проводимости, которые в случае материалов с кислород-ионной проводимостью могут быть сформулированы следующим образом:

1. Наличие большого числа кислородных вакансий, распределенных равномерно в структуре кристаллической матрицы.
2. Малые значения энергии активации, которые обеспечиваются низким потенциальным барьером между занятыми и свободными позициями в кристаллической решетке.
3. «Открытая» структура с большими каналами проводимости (большой размер «окна проводимости»).
4. Низкие значения энергии связи металл-кислород.
5. Возможность варьирования кислородных полиэдров при легировании исходной матрицы гетеровалентными катионами [13, 14].

В последнее время твердые электролиты с кислород-ионной проводимостью и, в частности, материалы со структурой флюорита, привлекают значительное внимание ученых и исследователей по всему миру, что связано с перспективностью их применения в различных электрохимических устройствах (топливные элементы, газовые сенсоры и т.д.) [2, 22]. Традиционно, наибольший интерес с точки зрения ионики твердого тела вызывают оксидные материалы, обладающие структурой флюорита, в системах $MO_2-M^I O$ и $MO_2-M^{II} O_{1,5}$ ($M = Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+}$; $M^I = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$; $M^{II} = Sc^{3+}, Y^{3+}, Ln^{3+}$). Твердые растворы в указанных системах, особенно в случае CeO_2 и ThO_2 , имеют достаточно широкие области гомогенности [14, 23].

1.2.1. Твердые электролиты на основе ZrO_2

Чистый диоксид циркония может существовать в трех модификациях: моноклинной ($m-ZrO_2$, пр. гр. $P2_1/c$, устойчива при $T < 1100^\circ C$), тетрагональной ($t-ZrO_2$, пр. гр. $P42/nmc$, устойчива в температурном диапазоне $\sim 1100 - 2400^\circ C$) и кубической ($c-ZrO_2$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$,

устойчива при $T > 2400^\circ\text{C}$) [24]. Однако, как отмечалось в [14] отклонение состава от стехиометрического, может приводить к варьированию температур фазовых переходов.

С целью практического применения необходимо стабилизировать кубическую модификацию диоксида циркония введением двух- или трехвалентных катионов, например, оксидов щелочноземельных (ЩЗЭ) или редкоземельных элементов (РЗЭ), а также их комбинацией. Наиболее широкое применение для этих целей находят CaO , MgO , SrO , а также Y_2O_3 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 [25, 26]. Благодаря такому гетеровалентному замещению помимо стабилизации кубической структуры ZrO_2 , происходит также образование кислородных вакансий, обуславливающих ионную проводимость в формирующихся аниондефицитных твердых растворах типа $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x^{\text{I}}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} ; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sc}^{3+}$, Y^{3+} , Ln^{3+}). Замещение Zr^{4+} ионами металлов с меньшей степенью окисления с образованием кислородных вакансий в обозначениях Крёгера-Винка можно записать с помощью следующих квазихимических уравнений [27]:



где M'_{Zr} , M''_{Zr} – ион металла с меньшей валентностью на месте иона Zr^{4+} с отрицательным эффективным зарядом, $\text{V}_o^{\bullet\bullet}$, – кислородная вакансия с положительным зарядом, компенсирующим заряд допанта, 3O_o^\times – атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом.

Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), является одним из наиболее изученных твердых электролитов и находит широкое применение при создании электрохимических устройств. В качестве высокотемпературного электролита чаще всего используется ZrO_2 , содержащий 8 мол.% Y_2O_3 (8YSZ), так как в интервале температур 800–1000°C он демонстрирует максимум ионной проводимости ($\sigma_{1000^\circ\text{C}} = 1,3 \cdot 10^{-1}$ См/см, согласно данным [28]). В редких случаях содержание Y_2O_3 в твердом растворе на основе ZrO_2 увеличивают до 10 мол.%, так как в этом случае электролит обладает долговременной стабильностью. Данный факт связан с тем, что граница стабильности кубической фазы в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1000°C проходит вблизи концентрации Y_2O_3 10 мол.% (см. рисунок 2), в то время как YSZ при этой же температуре находится в области термодинамической устойчивости тетрагональной фазы, но может сохранять кубическую структуру вследствие медленной диффузии катионов [29]. Время термообработки и скорость охлаждения материалов в данной системе в значительной степени определяют микроструктуру и фазовый состав.

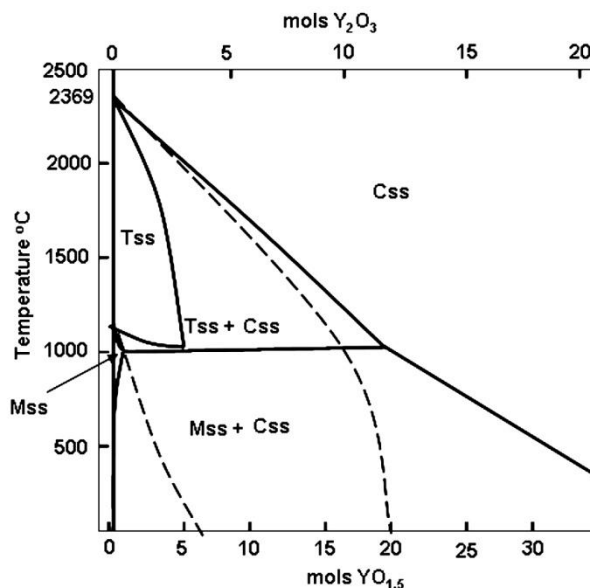


Рисунок 2 – Стабильная (сплошные линии) и метастабильная (пунктирные линии) фазовая диаграмма ZrO_2 - Y_2O_3 в области, богатой оксидом циркония [29].

Согласно [30], если скорость охлаждения или длительность термообработки достаточны для достижения фазового равновесия, в кубической матрице твердого раствора в системе ZrO_2 - Y_2O_3 происходит реакция выделения включений тетрагональной фазы, в соответствии с диаграммой состояния.

С целью увеличения ионной проводимости твердого электролита на основе диоксида циркония, в качестве допанта используют также оксид гадолиния. Фазовые диаграммы систем ZrO_2 - Y_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 обладают значительным сходством (см. рисунок 3) по таким важным параметрам, как широкая область устойчивости кубических твердых растворов типа флюорита, узкая область существования тетрагональной фазы (до ~ 3 мол.% Gd_2O_3) [31]. Однако границы существования фаз у различных авторов не всегда совпадают. Так, S. Dutta и коллеги [32] изучали фазовый состав и электрофизические свойства твердых электролитов, полученных на основе системы ZrO_2 - Gd_2O_3 в диапазоне концентраций 1,75-11 мол.% Gd_2O_3 при 1400°C. Авторским коллективом было установлено, что проводимость однофазных областей (тетрагональной – 2,5-5,5 мол.% Gd_2O_3 , кубической – 9-11 мол.% Gd_2O_3) была выше по сравнению с областями существования смесей кубической и тетрагональной фаз (6-9 мол.% Gd_2O_3). Показано, что наивысшими значениями объемной и зернограничной проводимости обладали составы, содержащие 2,5 и 4 мол.% Gd_2O_3 . Схожие результаты наблюдали авторы [33] при исследовании электропроводности в тройной системе ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 (концентрация оксида иттрия была постоянна и составляла 3 мол.%, в то время как содержание оксида гадолиния изменяли в пределах 0-1 мол.%). Отмечалось, что повышенной объемной

проводимостью по сравнению с ZrO_2 , содержащим 3 мол.% Y_2O_3 (3YSZ), характеризовались образцы, содержащие 0,25 и 0,50 ат.% Gd. При этом в качестве наиболее перспективного электролита для ТОТЭ был предложен состав с добавкой 0,25 ат.% Gd, ввиду удачного сочетания как повышенной объемной, так и зернограничной проводимости (по сравнению с 3YSZ).

Введение небольших количеств оксида магния (до 10 мол.%) в твердый раствор на основе диоксида циркония позволяет не только обеспечить ионную проводимость, но и повысить термическую стойкость получаемого твердого электролита (например, по сравнению с 3YSZ), что крайне важно при создании топливных элементов с высокими рабочими температурами. В настоящее время наиболее востребованными твердыми электролитами в системе ZrO_2 -MgO являются составы (см. рисунок 3), содержащие 8-10 мол.% MgO, представляющие собой смесь моноклинной фазы ZrO_2 и оксида магния в диапазоне рабочих температур 800-1000°C [24]. Однако материалы на основе данной системы имеют недостаток – они уступают по ионной проводимости твердым растворам в системе ZrO_2 - Y_2O_3 [34]. С целью улучшения электрофизических свойств материалов на основе системы ZrO_2 -MgO Е. Caproni и соавторы [35] вводили добавку 3YSZ, получая нанокompозиты составов $(ZrO_2:8 \text{ мол.}\% \text{ MgO})_x$ - $(YSZ)_{1-x}$ ($x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$). Было установлено, что ионная проводимость исследуемых материалов возрастала с увеличением содержания 3YSZ и при $x = 0,2$ достигала максимума с сохранением термической стойкости полученных нанокompозитов.

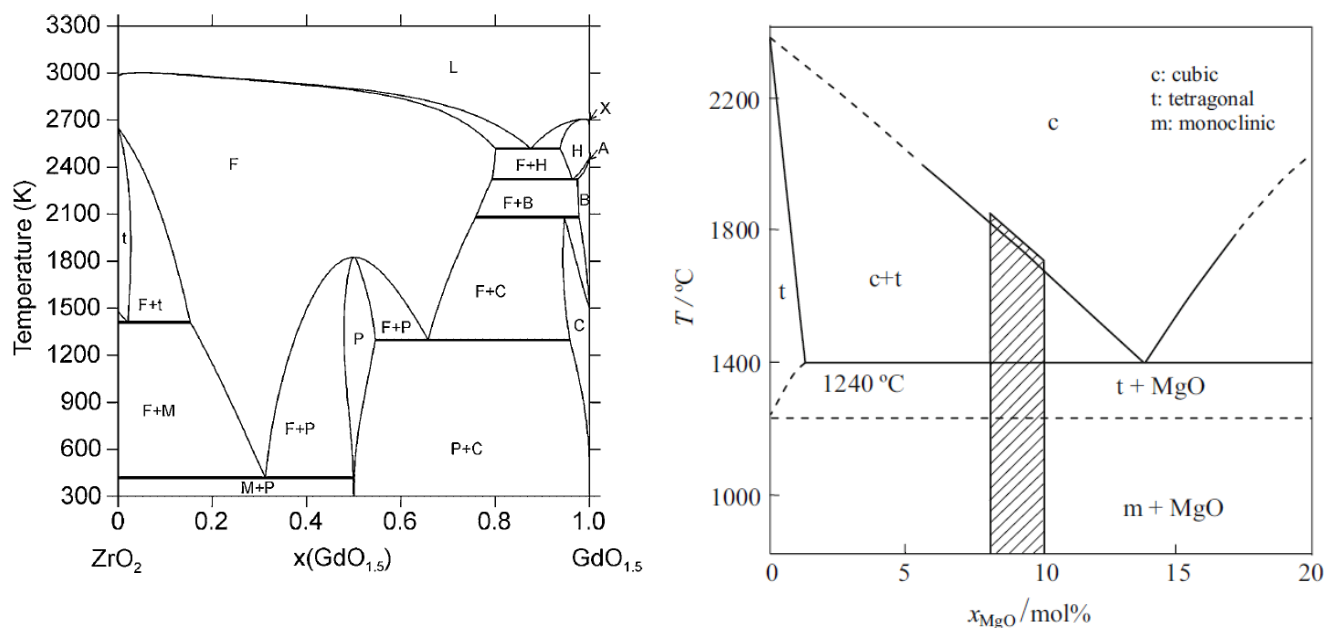


Рисунок 3– а) Фазовая диаграмма системы ZrO_2 - $GdO_{1,5}$ [31]; б) фазовая диаграмма системы ZrO_2 -MgO. Заштрихованная область обозначает диапазон составов твердых электролитов, обладающих наилучшими электрофизическими свойствами [24].

1.2.2. Твердые электролиты на основе CeO_2

Твердые электролиты на основе диоксида церия обладают почти на порядок большей ионной проводимостью ($\sim 10^{-1}$ - 10^{-2} См/см), чем материалы на основе диоксида циркония в температурном диапазоне 400-600°C [14, 17]. Данный факт обусловлен большим ионным радиусом катиона Ce^{4+} (0,87 Å) по сравнению с Zr^{4+} (0,84 Å), благодаря чему формируется кристаллическая структура с большими каналами проводимости, которые способствуют миграции анионов O^{2-} . При температурах выше 600°C и низких парциальных давлениях кислорода диоксид церия легко восстанавливается (появляется нестехиометрия по кислороду с образованием $\text{CeO}_{2-\delta}$), что приводит к увеличению доли электронной составляющей проводимости. Учитывая эти особенности, а также химическую устойчивость диоксида церия по отношению к широкому ряду электродных материалов и его высокую каталитическую активность при прямом окислении углеводородного топлива, данные материалы можно рекомендовать в качестве твердых электролитов (рабочий диапазон температур 400-600°C, $P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-19}$ атм) для среднетемпературных (СТ) ТОТЭ [36]. Разработка таких электрохимических устройств на сегодняшний день является одним из приоритетных направлений мировой энергетики. Данная тенденция к снижению рабочих температур ТОТЭ позволяет существенно расширить возможный круг используемых конструкционных материалов, упростить конструкцию топливных ячеек, увеличить срок службы вследствие замедления деградационных процессов, повысить эксплуатационную надежность и снизить стоимость данных устройств [37, 38]. При создании твердых электролитов для СТ ТОТЭ наиболее часто используются диоксид церия, легированный оксидами РЗЭ. Особый интерес в данном контексте представляют материалы в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [39, 40], так как обладают высокими значениями электропроводности, а также материалы в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ поскольку они сочетают необходимый уровень ионной проводимости с высокой стабильностью электрофизических характеристик в течение длительного времени эксплуатации [41, 42]. Чаще всего для практического применения в СТ ТОТЭ используют твердые электролиты на основе CeO_2 , содержащие 10-20 мол.% Y_2O_3 или Gd_2O_3 . По данным Y.-P. Fu [43] в области 0-12 мол.% Y_2O_3 при температуре 800 °C существует кубический твердый раствор типа флюорита на основе CeO_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), а затем, при увеличении концентрации оксида иттрия образуется смесь твердых растворов на основе кубических CeO_2 и Y_2O_3 (пр. гр. $Ia\bar{3}$) – рисунок 4. Границы существования различных твердых растворов в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ у различных авторов не всегда совпадают. Согласно данным, представленным в работе C. Rockenhäuser [44], при 800°C твердые растворы со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) наблюдаются в пределах от чистого

диоксида церия до ~ 29 мол.% Gd_2O_3 , а от 29 до ~ 78 мол.% Gd_2O_3 формируется смесь твердых растворов со структурой флюорита и биксбиита (пр. гр. Ia3).

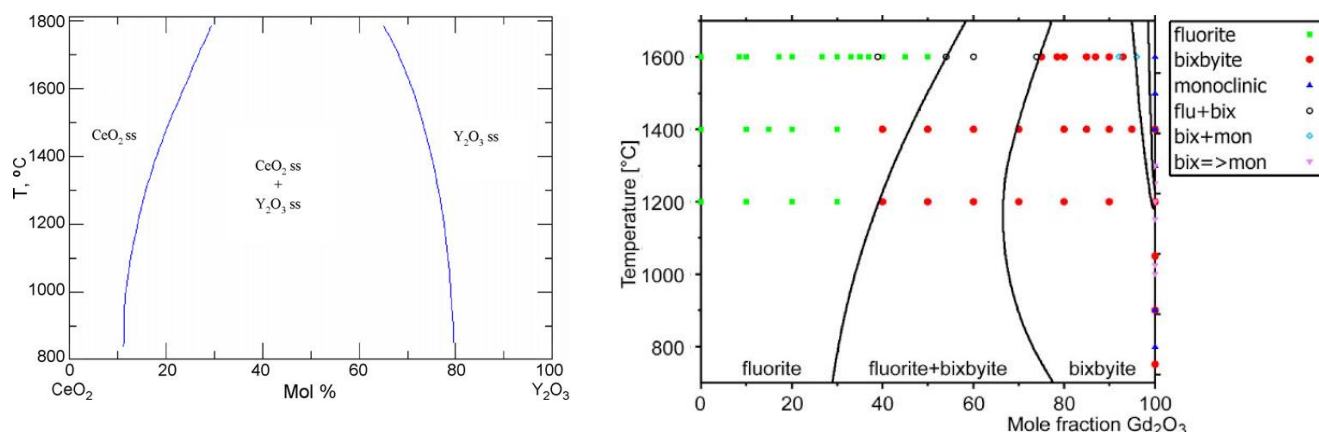


Рисунок 4 – Фазовые диаграммы систем CeO_2 - Y_2O_3 (а) [43] и CeO_2 - Gd_2O_3 (б) [44].

При этом В. Zhu и коллеги в своей работе [45] отмечают, что высокий уровень ионной проводимости сохраняется также и в двухфазных нанокompозитах на основе диоксида церия.

Образование подвижных кислородных вакансий, обеспечивающих ионную проводимость твердых электролитов в системах CeO_2 - Gd_2O_3 и CeO_2 - Y_2O_3 , происходит при гетеровалентном замещении катионов Ce^{4+} на Gd^{3+} или Y^{3+} и описывается квазихимическим уравнением, аналогичным уравнению (2) (см. п. 1.3.1.).

1.3. Протонные проводники. Материалы со структурой перовскита

На сегодняшний день все более значительный интерес представляют материалы, в которых протонная проводимость проявляется лишь в результате контакта со средой, содержащей водород или водородсодержащие газы. В таких протонных проводниках ионы водорода рассматривают как дефекты, концентрация которых определяется внешними параметрами – температурой, парциальными давлениями газов и т.д [14]. Данный класс материалов называют высокотемпературными протонными проводниками – ВТПП (диапазон рабочих температур 400-1000°C). Благодаря своим уникальным электрофизическим характеристикам они находят широкое применение в качестве электролитов для различных электрохимических устройств, включая сенсоры на водород, реакторы (для получения аммиака, водорода, дегидрирования низших алканов), электролизеры и ТОТЭ [46, 47]. Материалы со структурой перовскита с общей формулой ABO_3 представляют собой наиболее многочисленную группу ВТПП и демонстрируют превосходные сочетания физико-химических характеристик: высокую протонную проводимость и каталитическую активность, а также

термическую и химическую стабильность [48]. С целью улучшения электрофизических свойств в катионную В-подрешетку перовскитов вводят акцепторные примеси, что способствует образованию кислородных вакансий. Образующиеся при этом твердые растворы могут быть записаны в виде общей формулы $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, где А – ШЦЗЭ (как правило, Ba^{2+} , Sr^{2+} или Ca^{2+}), В – элемент со степенью окисления +4 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Hf^{4+} , Ce^{4+}), М – элемент с меньшей (чем у В) степенью окисления, чаще всего +2 или +3 (как правило РЗЭ). В сухой атмосфере такие твердые растворы характеризуются кислородно-дырочной проводимостью, а в среде, содержащей водород или пары воды в их кристаллической структуре формируются протонные (водородные) дефекты, обуславливающие появление протонного типа проводимости согласно квазихимическим уравнениям:



где $V_o^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия, O_o^{\times} – атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом, $(OH)_o^{\bullet}$ – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом, h^{\bullet} – дырка, $2H_i^{\bullet}$ -атом водорода в междоузлии с эффективным положительным зарядом [46, 48-49].

1.4. Твердые электролиты на основе цератов и цирконатов бария

Среди ВТПП высокий интерес вызывают твердые электролиты на основе церата бария ($BaCeO_3$), характеризующиеся максимальными значениями протонной проводимости по сравнению с другими барийсодержащими соединениями со структурой перовскита. Это обусловлено большими ионными радиусами и относительно низкими значениями электроотрицательности катионов в А и В-подрешетках веществ с общей формулой ABO_3 , а также достаточно высоким вкладом зернограницной составляющей в общую проводимость [49, 50].

Церат бария при различных температурах может претерпевать несколько фазовых переходов, однако в литературе нет единого мнения об их точных температурных диапазонах. В работе Д. Медведева и коллег [49] дан обзор результатов наиболее современных работ, посвященных исследованию кристаллической структуры данного соединения. Согласно указанному обзору при комнатной температуре наиболее термодинамически стабильной для $BaCeO_3$ является орторомбическая структура типа перовскита (пр. гр. $Pm\bar{c}n$), при 257-300°C происходит фазовый переход II рода ($Pm\bar{c}n \rightarrow In\bar{c}n$), а затем, при 357-400°C – фазовый переход I

рода в ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $F\bar{3}2/n$). Наконец, при 880-907°C в результате фазового перехода II рода происходит переход в кубическую структуру ($Pm\bar{3}m$). Введение акцепторных примесей в катионную В-подрешетку $BaCeO_3$ позволяет влиять не только на его электрофизические свойства, но и существенно изменять температуру его фазовых переходов. Так, S. Yamaguchi и коллеги [51], исследуя твердые растворы $BaCe_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$, ($x = 0,1-0,2$), отмечали, что при высоких концентрациях иттербия наблюдалось снижение температур фазовых переходов второго рода и повышение температуры фазового перехода первого рода. При гетеровалентном замещении церата бария образование кислородных вакансий в анионной подрешетке описывается квазихимическими уравнениями аналогичными уравнениям (1) и (2) (см. п. 1.3.1). В атмосфере воздуха или инертного газа материалы на основе церата бария могут иметь смешанный кислород-ионный (по вакансиям кислорода) и электронно-дырочный тип проводимости [14, 49]:



В среде, содержащей водород или пары воды протонная проводимость в таких электролитах описывается квазихимическими уравнениями (3) и (4). Несмотря на высокий уровень протонной проводимости, существенным недостатком твердых электролитов на основе $BaCeO_3$ является их низкая химическая стабильность во влажной среде и атмосфере, содержащей CO_2 , H_2S , SO_2 [50, 3].

Материалы на основе цирконата бария ($BaZrO_3$) также рассматриваются в качестве перспективных ВТПП, так как обладают более высокой химической стабильностью по сравнению с твердыми электролитами на основе $BaCeO_3$. Цирконат бария при комнатной температуре обладает кубической структурой (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и, как видно из диаграммы состояния (рисунок 5), не претерпевает фазовых переходов во всем диапазоне рабочих температур ВТПП. $BaZrO_3$ характеризуется очень узкой областью гомогенности и высокой температурой плавления ($\sim 2620^\circ C$), а также обладает низкими значениями коэффициента теплового расширения и теплопроводности [52, 53]. Однако твердые электролиты на основе цирконата бария обладают существенным недостатком – требуется использование высоких ($>1500^\circ C$) температур для достижения высокой плотности получаемой керамики, что может сопровождаться испарением оксида бария и негативно отражаться на уровне протонной проводимости [47, 54].

Достижение оптимальных электрофизических характеристик при сохранении высокой химической стабильности возможно при введении со-допантов (Zr^{4+} , Y^{3+}) в катионную В-подрешетку $BaCeO_3$ [3, 54]. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что химическая стабильность твердых растворов $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ возрастает при увеличении

содержания циркония, в то время как величина протонной проводимости растет с увеличением концентрации церия [55, 56]. В то же время с увеличением содержания циркония в таких сложных оксидах наблюдается склонность к формированию кубической кристаллической решетки типа перовскита, а при уменьшении его содержания возможно формирование орторомбической или ромбоэдрической решетки [54-55, 57-59].

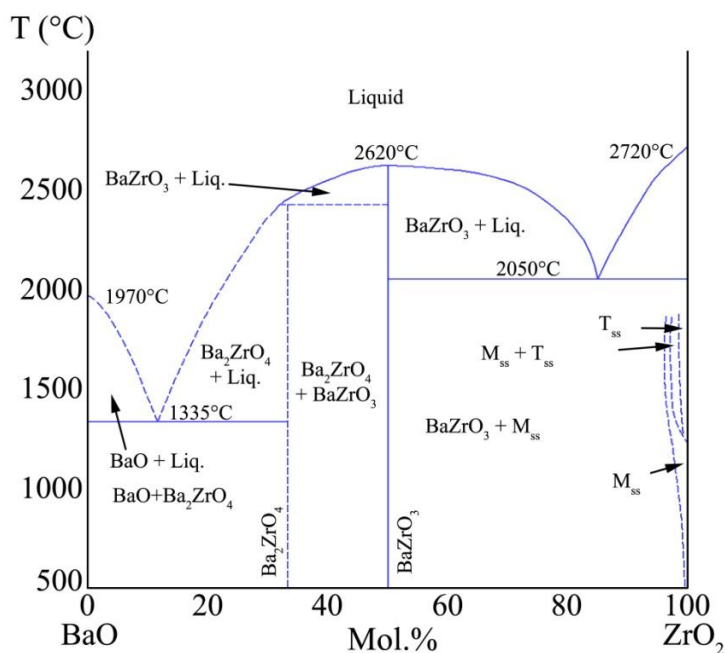


Рисунок 5 – Фазовые диаграммы системы BaO – ZrO₂ [52].

Тем не менее, в настоящее время пока не было найдено оптимального химического состава, так как значения электропроводности, полученные различными исследователями для одних и тех же составов, могут существенно различаться [60, 61]. Это связано, вероятно, с тем, что электрофизические свойства данных твердых электролитов в значительной степени определяются методом синтеза и консолидации исходных порошков, плотностью полученной керамики, а также ее кристаллической структурой, параметры которой не всегда хорошо согласуются у различных авторов [54-55, 57-59].

1.5. Факторы, влияющие на электропроводность твёрдых электролитов

Влияние тех или иных факторов на электропроводность твердых электролитов обычно рассматривают с точки зрения их воздействия на концентрацию подвижных носителей заряда и их энергию активации. Концентрацию носителей заряда, как правило, можно оценить в рамках теории, учитывающей образование одиночных дефектов и простейших парных комплексов. Однако в случае энергии активации ситуация обстоит значительно сложнее: на сегодняшний

день отсутствуют четкие представления, опираясь на которые, можно было бы управлять этой величиной. Энергия активации определяется множеством факторов и ее значения не всегда воспроизводятся в различных исследованиях. Тем не менее, энергия активации вносит существенный вклад в электропроводность, так как эти величины связаны экспоненциальной зависимостью [13, 25]. Ниже на примере оксидных электролитов будет рассмотрено влияние нескольких основных факторов на электропроводность.

1.5.1. Кристаллическая структура и химический состав

При гетеровалентном замещении соединений со структурой флюорита катионами с меньшей степенью окисления образуются, как правило, твердые растворы замещения, в которых согласно принципу электронеutrальности возникают кислородные вакансии. Одновременно с этим происходит изменение параметров кристаллической решетки. Влияние геометрических факторов (различия в ионных радиусах допантов и атомов в регулярных узлах, образование кислородных вакансий) на энергию активации проводимости в материалах со структурой флюорита неоднократно рассматривалось в литературе [25, 62-65]. Было выдвинуто предположение, что ионная проводимость в твердых растворах с кристаллической решёткой типа флюорита тем больше, чем меньше разница между ионными радиусами катиона основного вещества и допанта [63, 64]. Однако, такая зависимость наблюдается не во всех структурах типа флюорита. Так, например, в случае материалов на основе диоксида церия по мере увеличения радиуса примесного катиона, наблюдается тенденция к уменьшению энергии активации ионной проводимости. Кроме того, чисто геометрическая модель не объясняет изменения электропроводности в изоструктурном ряду оксидов $ZrO_2-HfO_2-CeO_2-ThO_2$, содержащих одинаковые допанты [13, 62, 65]. В связи с этим она является весьма грубым приближением для оценки электропроводности оксидных твердых электролитов.

Концентрация допантов также оказывает значительное влияние на ионную проводимость твердых электролитов. Согласно ассоциативной теории, величина ионной проводимости должна постоянно возрастать с увеличением содержания допанта. Однако, для твердых растворов со структурой флюорита этого не происходит и максимум их проводимости наблюдается при относительно небольших концентрациях легирующих компонентов (порядка 4-20 мол.%) с последующим уменьшением электропроводности при увеличении содержания допанта. Такая закономерность при высоких концентрациях добавок может объясняться взаимодействием дефектов между собой (катион-вакансия, вакансия-вакансия) с образованием

более сложных комплексов (по сравнению с парными ассоциатами), снижающих подвижность вакансий [13, 67, 68]. Энергия связи в данных сложных комплексах обусловлена не только кулоновским взаимодействием, но также включает в себя компонент, связанный с релаксацией кристаллической решетки вокруг дефекта, который, в свою очередь, определяется ионным радиусом, эффективным зарядом и поляризуемостью легирующих металлов [36, 66-68]. Кроме того, авторы [36] и [66] отмечают, что энергия активации подвижности кислородных вакансий в материалах на основе диоксида церия в низко- (350-600°C) и высокотемпературном (> 600°C) диапазонах определяется различными факторами. Так, при низких температурах величина энергии активации представляет собой сумму энтальпии ассоциации катион-вакансия (ΔH_a) и миграционной энтальпии (ΔH_m). При повышенных температурах вклад энтальпии ассоциации существенно снижается, кислородные вакансии становятся свободными. Таким образом, общая величина энергии активации подвижности вакансий уменьшается и для преодоления энергетического барьера им необходимо обладать лишь энергией ΔH_m [36, 66].

1.5.2. Геометрические параметры электролита

Как уже было отмечено ранее (см. п. 1.2.6), применение тонкопленочных электролитов при создании ТОТЭ позволяет существенно снизить рабочие температуры и повысить мощность топливной ячейки за счет снижения ее полного внутреннего сопротивления. Так, согласно [69] уменьшение толщины электролита на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, до 10 мкм позволяет снизить рабочую температуру до 700-800°C. Рассмотрим влияние толщины твердого электролита на его электропроводность. В работе [70] методом механохимической активации были получены порошки состава 8YSZ, из которых с помощью холодного изостатического прессования с последующим спеканием при 1873К были получены образцы толщиной от 150 мкм до 1,2 мм и постоянным диаметром 10 мм. Было установлено, что в диапазоне низких температур (363-473К) с увеличением толщины электролита наблюдалось уменьшение энергии активации объемной проводимости от 0,2 до 0,05 эВ, тогда как при более высоких температурах (473-733К) отмечалось повышение E_a от 1,07 до 1,11 эВ с увеличением его толщины. Вклад зернограничной проводимости в общую не оценивался. Авторы [71] исследовали электропроводность твердых электролитов состава $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, на основе порошков, полученных цитрат-нитратным методом, с их последующим холодным прессованием и спеканием при 1400°C. Толщина полученных образцов варьировалась в диапазоне 200-900 мкм. Было показано, что величина ионной

проводимости при 500°C возрастает от 1,34 до 2,29 мСм/см с уменьшением толщины электролита, что связано с увеличением вклада зернограничной проводимости в общую проводимость. Кроме того, в случае энергии активации объемной проводимости наблюдалась обратная (по сравнению с данными [70]) зависимость: при температурах ниже 350°C E_a объемной проводимости падает от 0,93 до 0,88 эВ с уменьшением толщины электролита, тогда как при температурах выше 350°C энергия активации падает от 0,82 до 0,75 эВ с увеличением его толщины. Kosacki и коллеги [72] исследовали электропроводность эпитаксиальных пленок диоксида циркония, стабилизированного 9,5 мол.% оксида иттрия, полученных импульсным лазерным напылением на монокристаллических подложках MgO. Толщина пленок варьировалась в диапазоне от 15 нм до 2 мкм. Было показано, что в диапазоне толщин от 60 нм до 2 мкм при температурах 400-800°C величина проводимости падала примерно на один порядок с уменьшением толщины пленки, тогда как при толщинах пленок менее 60 нм наблюдалось существенное увеличение электропроводности (на ~ 2 порядка), достигавшей максимума при толщине электролита 15 нм ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 0,6 \text{ См/см}$). Наблюдаемый эффект в случае пленок толщиной менее 60 нм авторы связывали с возможным вкладом проводимости межфазной границы MgO/YSZ в общую электропроводность. Исследование Jiang и коллег [73] также было посвящено получению эпитаксиальных пленок основе ZrO_2 с добавками 9 и 14 мол.% Y_2O_3 на монокристаллических подложках MgO. Однако, полученные ими результаты значительно отличались от зависимостей, полученных в работе [72]. Согласно [73], независимо от того являлись ли полученные пленки эпитаксиальными или же поликристаллическими, при уменьшении их толщины от 50 до 12 нм, величина их электропроводности падала в 3-7 раз.

Таким образом, влияние геометрии электролита на величину его электропроводности однозначно оценить довольно трудно, ввиду противоречивых результатов исследований различных научных групп. В свою очередь эти противоречия могут быть отчасти связаны с дополнительным влиянием ряда неучтенных факторов – микроструктуры, метода и условий синтеза, консолидации, а также плотностью материалов электролитов.

1.5.3. Микроструктура электролита

В большинстве случаев на практике, в частности при создании ТОТЭ, используются поликристаллические твердые электролиты, которые, как правило, можно рассматривать как композиционные (гетерогенные), состоящие из объемной и межзеренной фаз [12, 13]. Это приводит к неоднородности дефектной структуры и, как следствие, различным значениям

объемной и зернограничной составляющих общей электропроводности [25]. Увеличению объемной проводимости твердых электролитов может способствовать повышение плотности [74], а также рост размеров зерен [75]. На величину зернограничной проводимости оксидных твердых электролитов могут оказывать влияние несколько факторов: плотность материала (см. п. 3.4), размер зерен (более подробно размерный эффект будет рассмотрен в разделе 3.5), площадь границ зерен, а также температура и время термообработки [12, 74-78]. Так, в работе [74] при изучении твердых электролитов состава 8YSZ максимум проводимости по границам зерен ($\sigma_{gb} = 1,0-2,1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 420°C) наблюдался у образцов, обожженных в интервале температур 1150-1350°C. Образцы, полученные при более высоких температурах обжига (1400-1450°C) демонстрировали меньшие значения общей ионной проводимости за счет значительного снижения вклада зернограничной проводимости ($\sigma_{gb} = 1,9-1,8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 420°C). Подобные результаты были зафиксированы также при исследовании твердых растворов в системах $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [75] и $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [78]. Кроме того, было установлено, что выдержка длительностью 4-12 часов приводит к незначительному (на ~5% при 420°C) снижению величины зернограничной проводимости твердых электролитов состава 8YSZ [74], дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к снижению зернограничной проводимости в ~ 2 раза [76]. Величина ионной проводимости по границам зерен в твердом электролите может быть больше или меньше проводимости по объему зерен в зависимости от процессов сегрегации допантов и геометрической структуры границ зерен [12, 78-80]. Таким образом, сегрегация легирующих добавок из объема материала к границам зерен в процессе спекания приводит к частичному или полному блокированию процесса переноса заряда через границы зерен. В работах [78, 79] выдвигается предположение, что процессам сегрегации способствует рост зерен в процессе обжига, поэтому для повышения зернограничной проводимости необходимо разрабатывать методы консолидации и оптимизировать температуры обжига таким образом, чтобы минимизировать рост зерен и обеспечить высокую плотность получаемых твердых электролитов. Также для улучшения проводимости по границам зерен в некоторых случаях вводят добавки оксидов ЩЗЭ. Так, в работе P.-S. Cho [80] и коллег в твердые растворы состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ добавляли 2 мол.% CaO, в результате чего происходило значительное (в ~50 раз) повышение зернограничной проводимости полученных материалов. Такой эффект авторы объясняют изменением структуры границ зерен твердого электролита: происходит ее упорядочение с образованием четких границ зерен. Таким образом, варьируя параметры микроструктуры твердых электролитов, можно значительно повысить величину их общей электропроводности за счет увеличения объемного или зернограничного вкладов.

1.5.4. Плотность электролита

Электротранспортные свойства твердых электролитов в значительной степени определяются также плотностью материала. Поры, возникающие в поликристаллическом образце, можно рассматривать как дополнительную фазу (наряду с зернами и их границами, см. п. 3.3). Таким образом, условно мы будем иметь дело уже с трехфазной системой [12]. Как правило, снижение плотности твердых электролитов приводит к ухудшению электропроводности. Так, в работе [81] исследовалось влияние плотности на электрофизические свойства электролитов состава 8YSZ. Максимальные значения электропроводности были получены для образцов, характеризовавшихся относительной плотностью $> 95\%$ ($\sigma_{1000^\circ\text{C}} = 16$ См/см). При снижении плотности наблюдалось незначительное уменьшение объемной (в $\sim 4,5$ раза) и существенное падение зернограничной (на 2 порядка) проводимостей. Аналогичные результаты были получены в работе М. Anwar и коллег [82]. Было показано, что увеличение относительной плотности твердых электролитов состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ с 78 до 87% приводит к увеличению электропроводности при 800°C от 2,2 до $5,4 \cdot 10^{-3}$ См/см за счет значительного роста зернограничной проводимости. При этом отмечается, что образцы с относительной плотностью 85% ($T_{\text{обжига}} = 1300^\circ\text{C}$) и 87% ($T_{\text{обжига}} = 1400^\circ\text{C}$) обладали близкими значениями электропроводности, а значения энергии активации в рабочем диапазоне температур ($700\text{-}800^\circ\text{C}$) в первом случае были ниже ($E_a = 0,73$), чем во втором ($E_a = 0,76$). Такой эффект авторы связывают с ростом размера зерен при увеличении температуры обжига, который может оказывать негативное влияние на величину зернограничной проводимости.

С целью снижения температуры спекания и повышения плотности на практике применяют различные спекающие добавки, например, оксиды ЩЗЭ, кобальта и лития [83-85]. В работе [84] сообщается, что введение 0,25 ат.% оксида кобальта в твердые растворы на основе диоксида церия позволяет получать высокоплотные керамические материалы ($\sim 99\%$ от рентгеновской плотности) при температуре обжига 1300°C (2 ч.), а также значительно повышать величину зернограничной проводимости. G. Accardo и коллеги [85] исследовали влияния добавки 1 и 2 мол.% оксида лития на процесс спекания и электрофизические свойства твердых растворов состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Было показано, что образцы, содержащие 1 мол.% Li_2O , характеризовались относительной плотностью 97% уже при температуре обжига 1250°C , тогда как обычно для получения плотной керамики на основе диоксида церия используются температуры порядка 1500°C . Кроме того, было установлено, что величина ионной проводимости полученных образцов, не отличается от таковой для образцов, полученных при 1500°C без добавок оксида лития ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 5,2 \cdot 10^{-2}$ См/см).

Таким образом, для минимизации негативного влияния повышенной пористости твердых электролитов на их электротранспортные свойства необходимо разрабатывать новые эффективные методы и подходы к консолидации исходных порошков, позволяющие достигать высоких значений плотности и сохранять высокодисперсное состояние получаемых материалов.

1.5.5. Размерный эффект

В настоящее время твердые электролиты с наноразмерными зернами привлекают все больший интерес как наиболее перспективные материалы для высокоэффективных электрохимических устройств. Это связано прежде всего с размерными эффектами, обуславливающими повышенный вклад зернограничной проводимости в общую, который возрастает с уменьшением размеров зерен в отличие от микрокристаллических материалов, где наблюдается прямо противоположная зависимость. Наиболее ярко такие аномалии свойств проявляются в образцах с размером зерен менее 100 нм. Некоторые исследователи [86] связывают увеличение зернограничной проводимости в нанозеренных твердых электролитах с влиянием поверхностного натяжения наночастиц на кислород-ионную проводимость, другие [87, 88] объясняют данный эффект исходя из представлений о существовании пространственного заряда. Влияние размерного эффекта на электропроводность твердых электролитов было зафиксировано экспериментально различными исследователями. Так, в работе [89] были изучены твердые электролиты в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (5-15 мол.% Gd_2O_3) с размером зерен 0,1-10 мкм. Установлено, что зависимость ионной проводимости от размеров зерен имеет нелинейный характер с максимумом ($\sigma_{400^\circ\text{C}} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$) при 300-500 нм. Дальнейшее уменьшение размеров зерен приводит к падению электропроводности. Авторы [75] также изучали твердые растворы на основе диоксида церия с добавками 10-20 мол.% оксида гадолиния. Ими было установлено, что при увеличении размера зерен наблюдается рост объемной и падение зернограничной проводимости. Кроме того, выше определенной температуры обжига (1400°C), когда размер зерен превышает 1,5 мкм, значительное снижение зернограничной проводимости становится определяющим, что приводит к уменьшению общей проводимости на 15-25% (при 800°C). В случае твердых электролитов на основе диоксида циркония авторы [90, 91] также отмечают, что уменьшение размера зерен от микро- до наноуровня оказывает положительный эффект на величину проводимости по границам зерен и, как следствие, общей электропроводности. Так, К. Rajeswari и соавторы [90], исследуя твердые электролиты состава 8YSZ, полученные методом искрового плазменного спекания, зафиксировали увеличение ионной проводимости в 4,5 раза при снижении размера зерен от 10 до 0,51 мкм, и в ~4 раза при

дальнейшем уменьшении размера зерен до 60 нм. Наблюдаемая зависимость также связывалась с увеличением вклада зернограничной составляющей в общую электропроводность. Описанный выше размерный эффект сохраняется и в случае тонкопленочных электролитов [92, 93]. Например, в работе [93] отмечается повышение величины ионной проводимости нанокристаллических тонких пленок на основе ZrO_2 (размер зерен составлял 20 нм) на два порядка по сравнению с объемными микрокристаллическими образцами (с размером зерен 2,4 мкм). Однако для тонкопленочных электролитов наблюдалось падение ионной и значительное увеличение электронной проводимости (более чем на шесть порядков при 600°C) при уменьшении размера зерен от 5 мкм до 10 нм.

Таким образом, результаты множества научных исследований уверенно подтверждают большую роль «размерного эффекта» при создании твёрдых электролитов, который существенно влияет на величину их электропроводности, но сложившаяся теоретическая база в данном направлении пока отсутствует. В связи с этим данный вопрос остаётся очень актуальным при разработке новых подходов к направленному созданию твёрдых электролитов с улучшенными электротранспортными свойствами (высокой ионной проводимостью по границам зерен и низкой долей электронной проводимости).

1.6. Методы получения оксидных порошков при создании твердых электролитов

Как было отмечено ранее (см. пп. 3.3-3.5), на электропроводность твердых электролитов оказывают значительное влияние его микроструктура, плотность, а также размер зерен итогового керамического материала. Указанные факторы в свою очередь определяются методом синтеза и консолидации порошков [12, 36]. В последние десятилетия существенно возрос интерес к получению нанопорошков и созданию на их основе нанокристаллических материалов, что обуславливается широкими перспективами их использования в различных областях техники, том числе и в качестве твердых электролитов для ТОТЭ [86-87, 94]. Последний факт связан с возможностью улучшения их механических и электротранспортных свойств [87-93]. На сегодняшний день существует большое количество методов и подходов к получению высокодисперсных порошков, однако все они обладают различными недостатками. В связи с этим, разработка новых оптимизированных технологий, позволяющих получать наноразмерные порошки с контролируемым, зачастую сложным, химическим составом и заданными физико-химическими свойствами, является актуальной задачей современного материаловедения [12, 94-95].

1.6.1. Твердофазный синтез

Твердофазный синтез представляет собой классический и наиболее широко распространенный метод получения керамических порошков, который заключается в механическом смешении и одновременном измельчении реагентов с их последующей термической обработкой. В качестве исходных веществ при синтезе оксидных твердых растворов, как правило, используют простые оксиды и/или карбонаты металлов, входящих в целевой продукт, однако, зачастую используют и другие термически разлагаемые соединения, например, ацетаты, нитраты, сульфаты и т.д. [95-96]. Основным преимуществом этого метода является сравнительная простота технологии. К недостаткам твердофазного синтеза можно отнести низкую дисперсность и гранулометрическую неоднородность получаемых порошков, долгие времена их механической обработки, а также вероятность получения неоднородного конечного продукта. Кроме того, необходимо использование высоких температур для создания плотной керамики на основе порошков, полученных указанным методом. Так, в работе [47] порошки состава $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, полученные с помощью твердофазного синтеза при 1050°C (5 ч.), по данным рентгенофазового анализа (РФА), характеризовались помимо основной фазы перовскита наличием примесных фаз: тетрагонального и моноклинного ZrO_2 , а также Y_2O_3 . Увеличение температуры синтеза до 1150°C также не привело к получению однофазного порошка заданного состава, но позволило снизить концентрацию примесных фаз; размер частиц такого порошка составлял ~ 678 нм. Консолидация полученных порошков методом холодного прессования с последующим спеканием при 1450°C (5 ч.) не позволила получить плотные керамические материалы ($\rho_{\text{отн}} = 56,9\%$). Авторы [42, 97] с помощью твердофазного синтеза получали порошки состава $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Gd}^{3+}$ или Y^{3+} ; $0,05 \leq x \leq 0,4$), а затем проводили их консолидацию методом холодного прессования с последующим спеканием. Было показано, что для получения однофазных керамических материалов на основе исследуемых порошков необходимо использование температуры не ниже 1600°C (5 ч.). Средний размер зерен полученных твердых электролитов составлял 2-3,6 мкм.

1.6.2. Лазерная абляция

Под термином "лазерная абляция" подразумевается процесс испарения вещества с поверхности твердой мишени под воздействием импульсного лазерного излучения, после чего происходит конденсация материала в виде порошка. Данный процесс может осуществляться в газовых и жидких средах, а также в разреженных атмосферах и в вакууме. Изменяя параметры

лазерной абляции (длина волны лазерного излучения, плотность энергии и длительность лазерного импульса, температура подложки) можно регулировать размеры частиц получаемых порошков [95, 98-99]. Среди преимуществ данного метода можно выделить возможность получения химически чистых нанопорошков (размер частиц до 5-10 нм и менее) с довольно узким распределением частиц по размерам, возможность формирования метастабильных фаз за счет быстрого нагрева и охлаждения аблированного вещества (до 10^{10} К/с) в условиях высокого давления плазменного факела в области воздействия лазерного излучения. К недостаткам можно отнести низкую производительность (~ 1 г/ч [99]) и высокую энергоемкость метода, а также высокую стоимость оборудования. Кроме того, возможны сложности, связанные с поддержанием заданного химического состава, особенно при получении соединений с широкой областью гомогенности (например, карбидов и нитридов переходных металлов) [98, 100]. Авторы [101] получали нанопоршки диоксида церия методом лазерной абляции в дистиллированной воде, этаноле и в водно-этанольной смеси (1:1). Скорость получения порошков составляла от 30 до 50 мг/ч. По результатам просвечивающей электронной микроскопии нанопорошки CeO_2 характеризовались бимодальным распределением частиц по размерам с максимумами при 5 и 20-25 нм. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии нанопорошки, полученные лазерной абляцией в водной среде, состояли из небольших частиц сферической формы, а также крупных полых сфер и их фрагментов. Порошки, полученные в водно-этанольной и этанольной средах, характеризовались наличием на поверхности сферических частиц волокнистых структур, которые, вероятно, были сформированы из неокисленного материала мишени (металлического церия) в процессе абляции. РФА исследуемых нанопорошков показал, что они обладали кубической структурой типа флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) со средним размером области когерентного рассеяния (ОКР) 17-19 нм.

1.6.3. Гидротермальный метод

Данный метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высоких температурах (до 500°C) и давлении (10-80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые при обычных условиях – некоторые оксиды, силикаты, сульфиды и т.д. [102]. Существует два режима проведения гидротермального синтеза: высокотемпературный гидролиз и гидротермальная обработка продуктов реакции. В первом случае растворение и взаимодействие исходных реагентов происходит непосредственно в

автоклаве. Если взаимодействия растворенных компонентов не происходит, используют второй способ – растворы каждого из реагентов готовят отдельно, а непосредственно синтез происходит при смешении этих растворов в автоклаве. Применение гидротермального метода позволяет управлять морфологией получаемых порошков за счет варьирования условий синтеза: температуры, концентрации и pH исходных растворов, продолжительности процесса. Достоинствами данного метода является возможность получать хорошо закристаллизованные слабоагрегированные высокодисперсные порошки с узким распределением по гранулометрическому составу. К недостаткам гидротермального метода можно отнести затруднительность получения однофазных порошков сложного химического состава, а также высокую стоимость и сложность эксплуатации технологического оборудования [95, 103]. Данный метод позволяет получать нанопорошки для создания различных функциональных материалов, в том числе для создания ТОТЭ [104-106]. Например, авторы [104] получали нанопорошки в системах $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ со средним размером ОКР 9-15 нм с помощью гидротермального метода синтеза. Использование нанопорошков позволило снизить температуру спекания с 1500°C до $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$, а также уменьшить размер зерен полученных керамических образцов до $0,5\text{-}0,7$ мкм, что в свою очередь позволяет улучшить электротранспортные свойства исследуемых в данной работе твердых электролитов. В работе [106] также использовался гидротермальный метод для получения нанопорошков состава $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$, на основе которых были созданы тонкопленочные электролиты (толщиной $0,5$ мкм) с помощью печатных технологий. Отмечается, что варьирование условий синтеза позволило контролировать не только размер (от 6 до 40 нм), но и форму частиц получаемого нанопорошка. Аналогично результатам работы [104] применение высокодисперсных порошков в данном случае позволило снизить температуру обжига и получать плотные бездефектные покрытия электролита уже при 1300°C .

1.6.4. Золь-гель технология

Сущность данного метода заключается в том, что первоначально приготовленный раствор реагентов переводят в золь – коллоидный раствор, а затем в гель, после чего проводят сушку и термообработку полученного материала. [107]. Данный метод позволяет получать различные типы наноматериалов при невысоких температурах синтеза – нанопорошки, волокна, нанотрубки, тонкие пленки, объемные керамические материалы и матрицы композиционных материалов [108]. Одними из наиболее распространенных исходных

реагентов для проведения золь-гель синтеза являются алкоксиды металлов [109], в частности тетраэтоксисилан – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [110-111]. При добавлении воды в спиртовой раствор алкоксида происходит гидролиз с образованием мономеров гидроксидов, которые выступают в качестве активных центров в реакции поликонденсации. Реакции гидролиза и поликонденсации алкоксидов, как правило, протекают одновременно, приводя к образованию димеров, а затем и более сложных структур [112]. Кроме алкоксидов используются также оксоалкоксиды и другие металлоорганические соединения, например алкилы металлов типа MR_n [113-114]. Применяют также неорганические соли, ацетаты и ацетилацетонаты [114-118]. В последнее время все чаще в качестве прекурсоров для золь-гель синтеза используют гидролитически активные алкоксиацетилацетонаты металлов [119-120]. Применение такого типа прекурсоров, в отличие от классических подходов, позволяет получать нанопорошки и тонкопленочные материалы сложного химического состава, целевые характеристики которых возможно задавать, изменяя состав координационной сферы комплексов и, соответственно, реакционную способность, а также реологические характеристики их растворов в процессе гидролиза и поликонденсации. Однако, процесс синтеза такого типа прекурсоров достаточно сложен, а также необходим строгий контроль их свойств в процессе синтеза для получения целевого продукта с заданными свойствами. Так, в работе [119] с использованием раствора алкоксиацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия был получен прозрачный гель, на основе которого синтезирован высокодисперсный (средний размер ОКР при 800°C составил $\sim 6 \pm 2$ нм, при 1050°C – 21 ± 3 нм; удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}} = 155 \text{ м}^2/\text{г}$) однофазный сложный оксид в системе $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ в кубической модификации. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были определены размеры агломератов частиц тонкой пленки состава $0,60\text{ZrO}_2\text{--}0,25\text{HfO}_2\text{--}0,15\text{Y}_2\text{O}_3$, полученной путем нанесения раствора прекурсоров на поверхность полированной SiC-пластины. После сушки и термообработки (500°C) полученного покрытия, по результатам АСМ, средний размер агломератов частиц составлял 150 ± 30 нм, перепад высот на площади 25 мкм^2 не превышал 25 нм. С применением аналогичного подхода в работе [120] на основе гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x(\text{OC}_5\text{H}_{11})_y]$ ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Y}^{3+}$) были получены тонкие пленки состава 8YSZ на поверхности кремниевых подложек. Согласно РФА формирование однофазной кубической кристаллической структуры полученных пленок начиналось уже при температуре 600°C , при этом не наблюдалось кристаллических фаз продуктов возможного взаимодействия материала подложки и оксидной пленки. По результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ), исследуемые тонкие пленки, полученные при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$ на воздухе, являлись сплошными со средним размером ОКР < 10 нм, средний размер пор составил ~ 7 нм. Пленки,

прошедшие предварительную кристаллизацию в атмосфере аргона при 500-700°C, обладали сетчатой структурой со средним размером пор 5-50 нм. Увеличение температуры обжига полученных тонких пленок до 1200°C приводило к увеличению среднего размера ОКР до ~40 нм (на воздухе) и ~30 нм (в атмосфере аргона). Установлено, что исследуемые оксидные пленки характеризовались максимальным классом адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B).

1.6.5. Методы сжигания

В основе данных методов синтеза лежит окислительно-восстановительная реакция между исходными реагентами (как правило, неорганическими солями) и органическими восстановителями (этиленгликоль, глицин, лимонная кислота, мочевины и др.), протекающая при термообработке полученных смесей. Процесс сжигания сопровождается активным газовыделением, что обуславливает формирование вспененных порошков. Полученные продукты реакции характеризуются специфической морфологией и состоят из пленок сложной формы, размер и толщина которых, определяются интенсивностью газовыделения в процессе синтеза [121]. К методам сжигания можно отнести, например, цитрат-нитратный синтез и метод Печини.

Цитрат-нитратный синтез представляет собой термолиз смеси нитратов металлов (NO_3^- -группы выполняют роль окислителя) и лимонной кислоты, выступающей в качестве комплексообразователя (хелатирующего агента) и вещества, поддерживающего процесс горения. Данный метод не требует использования этиленгликоля (в отличие от метода Печини), что позволяет снизить температуру синтеза почти на 100 градусов. Кроме того, в процессе синтеза происходит формирование аморфного гелеобразного вещества, а не полимера, как это происходит в методе Печини [122]. Данный метод обладает рядом преимуществ: он не чувствителен к присутствию воды, отсутствует необходимость в тщательном контроле за ходом реакции, позволяет получать гель с гомогенным распределением в нем катионов металлов, подходит для получения многокомпонентных материалов, является достаточно простым и масштабируемым [123]. Среди недостатков метода Печини можно выделить неудобство при получении больших объемов целевых продуктов, а также высокую вероятность загрязнения получаемых порошков углеродсодержащими солями (в основном карбонатами) [107]. Авторы [124-125] синтезировали твердые растворы на основе церата бария с использованием нитратов соответствующих металлов и лимонной кислоты. Установлено, что образование однофазных

твердых растворов с орторомбической структурой типа перовскита без примесных фаз происходило при температуре 1100°C. Отмечалось, что все полученные порошки после обжига при 1100°C сохраняли высокую дисперсность (средний размер ОКР ~20 нм), но являлись агломерированными (средний размер агломератов ~ 110 нм).

Метод, предложенный Печини, является весьма универсальным и позволяет получать различные типы оксидных материалов, например ферриты, купраты, манганиты, кобальтиты. В основе данного метода лежит способность α -гидроксокарбоновых кислот образовывать хелатные комплексы с различными катионами, а также вступать в реакцию поликонденсации (этерификации) с многоатомными спиртами. Чаще всего при этом используются лимонная кислота и этиленгликоль [107]. В результате реакции неорганических солей (чаще всего нитратов) с лимонной кислотой или другой многоосновной карбоновой кислотой образуются карбоксилаты металлов. Далее к полученному раствору добавляют этиленгликоль или другой многоатомный спирт, в результате чего начинается реакция этерификации и восстановления нитрат-иона (чуть ниже 100 °C), которая заканчивается образованием полимера (~ 200°C) – вязкого прозрачного геля [123]. В работах [38, 126-127] методом Печини были получены нанопорошки в системах $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. В качестве исходных реагентов использовались нитраты соответствующих металлов, лимонная кислота и этиленгликоль. Все полученные нанопорошки являлись однофазными и характеризовались кубической структурой типа флюорита со средним размером ОКР от 5-11 нм (при 400°C) до 20-29 нм (при 900°C). Начало кристаллизации целевых продуктов происходило в интервалах температур 400-550°C. Во всех случаях полученные нанопорошки являлись агломерированными.

1.6.6. Совместное осаждение гидроксидов металлов

Метод совместного осаждения гидроксидов металлов является одним из наиболее популярных жидкофазных низкотемпературных методов, так как позволяет контролировать дисперсность и микроструктуру синтезируемых нанопорошков при варьировании условий синтеза, дает возможность достаточно легко масштабировать синтез продуктов заданного химического состава и требуемой дисперсности (5-100 нм), является достаточно простым и не требует дорогостоящего оборудования. Сущность данного метода заключается в добавлении к раствору исходных реагентов (неорганических солей) раствора, содержащего ион-осадитель (OH^- ; как правило, для этого используют растворы $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, KOH , NaOH). Очевидно, что такой

ион должен образовывать практически нерастворимые соединения со всеми металлами, входящими в целевой продукт. Поскольку величины произведений растворимости осаждаемых гидроксидов могут различаться в значительной степени, во избежание разделения фаз и достижения синхронности и полноты осаждения необходимо контролировать значения рН раствора осадителя. Кроме того, значительное влияние на процесс осаждения гидроксидов металлов оказывают также скорость и температуры осаждения, а также концентрации растворов исходных реагентов и осадителя, времени нахождения осадка в маточном растворе [107]. С целью получения оксидных нанопорошков полученный гелеобразный осадок отделяют от раствора фильтрованием, сушат, а затем проводят термообработку при температурах выше температуры полного разложения соответствующего гидроксида [123]. Различают два варианта проведения совместного осаждения гидроксидов: прямое и обратное. Прямое осаждение представляет собой введение осадителя в раствор исходных солей. В таком случае гидроксиды металлов будут осаждаться неодновременно: сначала будет происходить осаждение гидроксидов с меньшим рН-осаждения, а по мере увеличения концентрации осадителя в растворе будет происходить осаждение гидроксидов других металлов. В случае обратного осаждения раствор соли добавляют к раствору осадителя, что в большей степени способствует достижению синхронности осаждения гидроксидов с различными значениями рН-осаждения. Существенным недостатком метода химического осаждения гидроксидов металлов является высокая степень агломерации целевых порошков, а также их широкое распределение по гранулометрическому составу. Данный факт обусловлен высокой степенью взаимодействия между частицами, характерного для гидрогелей и связанного с явлением синерезиса. Это приводит к сжатию отдельных участков с формированием крупных агломератов во всем объеме осадка.

С целью повышения дисперсности конечных порошков (за счет снижения коагуляции осаждаемых частиц и предотвращения образования их агломератов) процесс осаждения рекомендуется проводить с использованием разбавленных растворов ($\sim 0,1-0,2$ М) [128]. Кроме того, одним из наиболее эффективных способов борьбы с агломерацией получаемых порошков является криохимическая обработка соосажденных гидроксидов. Применение элементов криотехнологии позволяет ослабить силы взаимодействия кристаллических частиц осадка между собой, осуществить глубокую дегидратацию гелей и сохранить высокую дисперсность и химическую гомогенность соосажденных порошков [129-131]. Однако при использовании криохимической обработки необходимо учитывать, что быстрое замораживание полученных осадков с использованием температур жидкого азота может способствовать неполной криокристаллизации гидроксидов с сохранением некоторого количества аморфной фазы в

криогранулах. Это будет способствовать сегрегации отдельных компонентов и нарушению гомогенности продукта осаждения. Поэтому в некоторых случаях целесообразно проводить заморозку осажденного продукта при температурах от -50 до -25°C [128, 132-134]. Так, в работах [132-133] с помощью метода совместного осаждения с криохимической обработкой при -25°C были получены высокодисперсные порошки в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, удельная площадь поверхности которых составляла $75\text{-}90\text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что средний размер агломератов полученных порошков после сушки лежит в узком диапазоне ($30\text{-}50\text{ нм}$). Установлено, что использование криохимической обработки позволило снизить температуру начала кристаллизации исследуемых твердых растворов до 350°C , тогда как в случае отсутствия стадии замораживания полученные порошки при этой же температуре являлись рентгеноаморфными. В температурном диапазоне $500\text{-}600^{\circ}\text{C}$ был зафиксирован переход псевдокубической структуры исследуемых нанопорошков ($c\text{'-ZrO}_2$) в тетрагональную ($t\text{-ZrO}_2$). По данным РФА средний размер ОКР изученных твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ составлял от 3 нм (400°C) до 40 нм (1400°C). Керамические материалы на основе полученных нанопорошков могут быть использованы в качестве твердых электролитов для ТОТЭ, а также электрохимических датчиков кислорода в оксидных расплавах. Авторы [134] использовали нанопорошки в системе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, полученные методом совместного осаждения с элементами криотехнологии, для создания наноструктурированных оксидных пленок для газовых сенсоров. Полученные высокодисперсные порошки характеризовались кубической структурой типа флюорита со средним размером ОКР $10\text{-}12\text{ нм}$ при 600°C . Было показано, что введение стадии криотехнологии не только снижает температуру начала кристаллизации твердых растворов ($с\text{ }570^{\circ}\text{C}$ до 540°C), но и значительно снижает количество воды в рентгеноаморфных ксерогелях.

1.6.7. Совместная кристаллизация солей

Данный метод заключается в переводе смеси растворов исходных реагентов (неорганических солей, чаще всего нитратов) в твердое состояние с сохранением гомогенности получаемого вещества. Процесс совместной кристаллизации реализуется в три стадии: на первом этапе происходит растворение и смешение исходных реагентов, далее производят удаление растворителя и получение твердофазного продукта, после чего следует его термообработка с образованием целевого твердого раствора или соединения. Для кристаллизации вещества необходимо создать пересыщение исходной смеси реагентов кристаллизуемым веществом, для чего ее необходимо переохладить (перегреть). В этом случае

происходит зарождение новой фазы - образуются центры кристаллизации, при росте которых изменяется их форма, состав и дефектность. В процессе кристаллизации происходит как первичное зародышеобразование (возникновение центров кристаллизации в объеме исходной фазы), так и вторичное (кристаллизация на поверхности уже сформировавшихся кристаллов новой фазы). Во время роста кристаллов происходит адсорбция кристаллизующегося вещества на поверхности первичных центров кристаллизации с последующим его встраиванием в их кристаллическую решетку [135]. Данный метод способствует взаимодействию химических компонентов на ионно-молекулярном уровне, позволяет свести к минимуму роль высокотемпературной диффузии благодаря высокой степени гомогенизации, а также является достаточно простым и не требует сложного оборудования. Однако нанопорошки, полученные с помощью данного метода характеризуются высокой степенью агломерированности частиц с широким распределением их по размерам [131]. В работе [115] методом совместной кристаллизации солей был получен твердый раствор состава $(\text{ZrO}_2)_{0,97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$. Было показано, что полученные порошки характеризовались наличием агломератов, средний размер которых составлял 0,5-3 мкм ($S_{\text{уд}} = 45 \text{ м}^2/\text{г}$). При 1000°C и выше, по данным РФА, наблюдалось формирование однофазных твердых растворов на основе тетрагонального диоксида циркония. При повышении температуры обжига с 600°C до 1300°C наблюдалось увеличение среднего размера ОКР исследуемых порошков в интервале 20-100 нм. Показано, что на основе полученных порошков могут быть получены как плотные (при 1300°C), так и пористые керамические материалы, которые могут использоваться в качестве твердых электролитов ТОТЭ, газовых сенсоров, биоматериалов, фильтров и подложек для получения тонких мембранных покрытий. Авторы [135] с использованием аналогичной методики получали порошки кобальтита никеля (NiCo_2O_4). Как и в работе [115], было показано, что исследуемые порошки (после термообработки при 150°C) являлись агломерированными с бимодальным распределением частиц по размерам в интервалах 1,8-3,5 мкм и 3,5-5,4 мкм. Установлено, что процесс кристаллизации кобальто-никелевой шпинели начинается в интервале температур 450 - 550°C с образованием устойчивой кристаллической структуры при 700°C (средний размер ОКР $\sim 46 \text{ нм}$), которая остается стабильной при дальнейшей термообработке до 1300°C (средний размер ОКР $\sim 115 \text{ нм}$). Отмечается, что полученные нанопорошки являются перспективными для получения на их основе интерконнекторов ТОТЭ, электродов суперконденсаторов, а также катализаторов выделения кислорода в электрохимических устройствах.

1.7. Методы получения тонкопленочных электролитов

В настоящее время создание тонкопленочных твердых электролитов, в которых в ряде случаев расположение атомов задается на уровне одного монослоя структурных единиц, является чрезвычайно актуальной задачей современного материаловедения. Прежде всего это обусловлено возможностью решения проблемы снижения рабочих температур ТОТЭ и повышения их мощности за счет снижения внутреннего сопротивления топливной ячейки. Кроме того, ячейки и батареи топливных элементов планарной конструкции на основе тонкопленочных компонентов позволяют достигать высокой плотности упаковки элементов и, следовательно, более высокого соотношения рабочей поверхности к объему. Применение тонкопленочных материалов позволяет добиться миниатюризации средне- и высокотемпературных ТОТЭ, а также позволяет решить проблему материалоемкости, что в итоге приводит к удешевлению вырабатываемой электроэнергии [12, 20-21]. Кроме того, в настоящее время планарные оксидные твердые электролиты активно используются в качестве рецепторных компонентов резистивных газовых сенсоров на кислород, водород, углекислый газ, аммиак и т.д. [7, 136-138]. На сегодняшний день имеется большое разнообразие методов получения планарных электролитов: методы физического осаждения из паровой фазы (например, вакуумное испарение или ионное распыление [139]), химические методы синтеза (химическое осаждение из паровой фазы [140-147], золь-гель метод [120, 130] и т.д.), а также методики, основанные на механических принципах получения или нанесения пленок (пропитка тонких слоев инертного материала, прокатка и т.д. [148]). Большую популярность также приобретает использование печатных технологий для создания пленок различной толщины [106, 149]. Кроме того, для получения толстопленочных материалов достаточно распространенными являются трафаретная и трансферная печать [150-151]. Необходимо подчеркнуть, что все имеющиеся методы получения планарных электролитов имеют свои недостатки, поэтому окончательный выбор метода в конечном итоге определяется всем спектром требований, предъявляемых к получаемому материалу.

1.7.1. Химическое осаждение из паровой фазы

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) является одним из наиболее популярных методов создания тонкопленочных материалов, так как позволяет получать пленки различных типов, например, пленочные проводники, полупроводники, диэлектрики, резисторы,

варисторы, ферриты. В процессе CVD подложка помещается в камеру, заполненную парами одного или нескольких соединений, являющихся компонентами осаждаемого вещества. После протекания химической реакции между исходными реагентами происходит конденсация продуктов реакции из паровой фазы на подложке. Для активации химической реакции используют тепловое воздействие, высокочастотное электромагнитное поле, оптическое или рентгеновское излучение, электрический дуговой разряд, электронную бомбардировку или используют подложки с каталитически активной поверхностью [140]. В настоящее время для получения тонких пленок твердооксидных электролитов активно применяется метод химического осаждения металлоорганических соединений из паровой фазы (MOCVD), что обусловлено несколькими факторами. Во-первых, процесс осаждения проводится в интервале температур (в среднем 400-700°C), которые являются рабочими для среднетемпературных ТОТЭ, что позволяет минимизировать возможные механические напряжения при формировании гетероструктур "несущий электрод/тонкопленочный электролит". Кроме того, умеренные температуры роста пленок позволяют избежать твердофазных реакций между несущим электродом и формирующейся пленкой электролита, что позволяет проводить осаждение на любом из электродов (как на аноде, так и на катоде) [141-142]. Как правило, в качестве прекурсоров в методе MOCVD используют β -дикетонаты металлов (например, дипивалоилметанаты и ацетилацетонаты металлов). Так, в работах [141-142] указанным методом были сформированы гетероструктуры, состоящие из тонкопленочного электролита (8YSZ) и несущего пористого анода (NiO-YSZ). Установлено, что полученные пленочные электролиты являлись газоплотными и обладали преимущественно кубической кристаллической структурой типа флюорита. Толщины исследуемых пленок в интервале температур осаждения (500-700°C) увеличивались от 4 до 16 мкм; скорость осаждения также возрастала в диапазоне 0,8-2,0 мкм/час. На основе полученных пленок толщиной 8-10 мкм была изготовлена и испытана электрохимическая ячейка, мощность которой составила 175-1200 мВт/см² в интервале температур 600-900°C. Газопроницаемость получаемых данным методом пленок в значительной степени определяется пористостью материала подложки. Авторы [143] показали, что при осаждении на корунд пленки в системе ZrO₂-Sc₂O₃ (8 мол.% Sc₂O₃) являются газоплотными уже при толщине последних в 1 мкм, тогда как при осаждении на пористый анод (NiO/YSZ) для обеспечения газонепроницаемости пленок электролита необходимо было увеличить их толщину до 3,5-4 мкм. Были изучены электрофизические свойства полученных тонкопленочных электролитов (1 мкм) на корундовых подложках в среднетемпературном диапазоне ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 0,2 \text{ См/см}$; $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$). Метод MOCVD позволяет формировать пленки не только на поверхности плоских, но и трубчатых подложек, что может быть полезно

при создании трубчатых микро-ТОТЭ. Так, в работе [144] на внутренней поверхности кварцевой трубки были получены пленки в системе $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$. Было показано, что увеличение температуры осаждения в интервале $600\text{-}800^\circ\text{C}$ способствует увеличению содержания кристаллической фазы в исследуемых пленках. Размер их зерен при повышении температуры увеличивался от 50 до 300 нм. Установлено, что увеличение температуры осаждения приводило к снижению пористости с 40 до 8% и получению более плотных однородных пленок.

Зачастую при осуществлении метода CVD для генерации паровой фазы применяют распыление растворов или суспензий в виде аэрозоля. Скорость роста пленки в зависимости от параметров осаждения может варьироваться от нескольких единиц до 100 нм/мин. Авторами [145] в диапазоне температур $300\text{-}650^\circ\text{C}$ были получены тонкие пленки в интервале толщин 50-270 нм в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Осаждение проводилось на монокристаллические кремниевые и поликристаллические сапфировые подложки. Показано, что температура осаждения определяет микроструктуру формируемых пленок, а также влияет на скорость осаждения. Так, при повышении температуры CVD-процесса от 400°C до 600°C скорость роста пленок электролита увеличивалась от 12 до 75 нм/мин, а также происходило изменение микроструктуры: от аморфной (300°C) до мелкозернистой (450°C , размер зерен 5 нм) и столбчатой (600°C , размер зерен 20 нм). Установлено, что при температурах выше 500°C скорость роста пленок зависит также и от концентрации растворов прекурсоров: она увеличивается с 7 до 60 нм/мин при увеличении концентрации от 0,005 до 0,025 моль/л.

Достаточно эффективной при получении плотных тонкопленочных электролитов на пористых подложках является сочетание методов химического и электрохимического осаждения из паровой фазы (CVD-EVD). Данный метод состоит из двух этапов. Сначала осуществляется процесс CVD с образованием оксидной пленки, перекрывающей поры подложки. После того как все поры будут закрыты дальнейший процесс образования оксида протекает благодаря градиенту электрохимического потенциала элементов на оксидной пленке. При этом ионы кислорода диффундируют через пленку и взаимодействуют с парами прекурсоров (как правило это хлориды металлов) с образованием оксида. В результате образуется пленка оксида металла на пористой подложке [146]. Так, в работе [147] было показано, что применение метода CVD-EVD (температура осаждения 1000°C , давление 10 Торр, скорость осаждения 1,14 мкм/час) позволяет получать газонепроницаемые тонкие пленки электролита (толщиной 4-7 нм) в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (7,3-7,9 мол.%) на поверхности пористой многослойной подложки (металл – Ni/YSZ анод – YSZ). Осажденный методом CVD-EVD слой

электролита характеризовался кубической структурой с незначительным количеством моноклинной фазы 2-7%.

Таким образом, химическое осаждение из паровой фазы позволяет получать различные типы пленок и тонко варьировать параметры их микроструктуры (степень кристалличности, размер зерен, плотность, однородность, шероховатость), химический состав и толщину. Однако, существенными недостатками данной группы методов является вероятность отклонения состава целевого продукта от стехиометрии, необходимость в использовании прекурсоров сложного состава, а также использовании специализированного дорогостоящего оборудования.

1.7.2. Спрей-пиролиз

Данный метод представляет собой распыление раствора прекурсоров в виде аэрозоля с последующим его пиролизом на нагретой подложке, при котором происходит термостимулируемая реакция между кластерами атомов различных химически активных веществ, находящихся в жидкой или паровой фазе. В качестве прекурсоров обычно используются неорганические соли (обычно нитраты), растворённые в воде и органических растворителях (бутилкарбитол, этанол, этиленгликоль и тетраэтиленгликоль). Такой метод позволяет формировать сплошные пленки, которые даже при очень малой толщине (100 нм) не содержат микропор. Кроме того, имеется возможность задавать различную микроструктуру полученных пленок в зависимости от параметров процесса спрей-пиролиза (природа материала подложки и ее температура, концентрация прекурсоров, форма и размер капель, скорость распыления, тип и скорость газа-носителя, геометрические характеристики системы распыления) [140]. Авторами [152] было показано, что при низких скоростях распыления (60 л/час) формировались крупные капли, содержащие избыток растворителя, что приводило к растрескиванию формирующихся пленок в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Увеличение скорости распыления до 105 л/час позволяло избегать появления трещин и получать однородные сплошные пленки. Температура подложки поддерживалась в интервале температур 250-450°C, получаемые пленки являлись кристаллическими и характеризовались кубической структурой типа флюорита. Величина проводимости сформированных пленок электролитов при 800°C составляла 0,11 См/см. Установлено, что толщина пленок оказывала значительное влияние на мощность итоговой электрохимической ячейки: при толщине порядка 2 мкм были зафиксированы значения мощности 280-350 мВт/см² в диапазоне температур 600-650°C, тогда

как с увеличением толщины пленочных электролитов до 3,3 мкм мощность топливной ячейки повышалась от 370 до 510 мВт/см² в аналогичном интервале температур. Однако, получаемые с помощью спрей-пиролиза пленки не всегда обладают кристаллической структурой. Так, в работе [153] пленочные электролиты состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0-0,05$), полученные на монокристаллических подложках MgO при температуре 390°C, являлись не полностью закристаллизованными с включениями аморфной фазы. При последующей термообработке в интервале температур 900-1300°C были получены однородные бездефектные тонкие пленки (толщина ~700 нм), характеризующиеся кубической кристаллической структурой типа флюорита. Однако, высокие температуры обжига, по данным РЭМ, привели к укрупнению зерен с 26 нм (900°C) до 495 нм (1300°C). Метод спрей-пиролиза используется не только при получении тонкопленочных электролитов, но и нанокompозитных катодов и барьерных слоев для ТОТЭ [154-155]. Авторами [154] с помощью данного метода при температуре 250°C с последующей термообработкой осажденных пленок при 650-1000°C (2 ч) были получены нанокompозитные катоды сложного состава $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta})_{1-x} - (\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})_x$ ($x = 0-0,5$). Установлено, что при температурах 800°C и выше сформированные тонкие пленки (толщина 6 мкм) характеризуются наличием двух кристаллических фаз – кубического флюорита ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) и орторомбического перовскита ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$), не содержат примесных фаз. Пористость исследуемых пленок, термообработанных при 800°C, составляла порядка 50%. Показано, что дальнейшее повышение температуры обжига в интервале 800-1000°C способствует получению более плотных пленок со средним размером зерен от 30 до 50 нм. Установлено, что полученные нанокompозитные тонкие пленки демонстрируют повышенные значения мощности (0,9 Вт/см² при 650°C) при испытании их в электрохимической ячейке по сравнению с аналогичными материалами, полученными методом трафаретной печати (0,56 Вт/см², 650°C). В работе [155] при температурах 350-450°C с последующей обработкой при 900°C были получены однородные тонкопленочные барьерные слои состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-x}$, препятствующие взаимной диффузии катода и электролита в процессе работы топливной ячейки. Установлено, что увеличение толщины пленок с 400 до 1200 нм способствует образованию трещин от 2 до 25%. Показано также, что наряду со скоростью распыления на качество (количество трещин) получаемых пленок оказывает значительное влияние температура осаждения. Так, была установлена нелинейная зависимость пористости сформированных пленок от температуры осаждения: при температуре 350°C величина их пористости составляла 66%, при 450°C – 44%; минимум (36%) был зафиксирован при 410°C. Несмотря на описанные выше достоинства спрей-пиролиза при получении тонкопленочных материалов необходимо учитывать и некоторые его недостатки:

необходимость использования (в большинстве случаев) последующей термообработки, вероятность растрескивания полученных пленок, необходимость многократного повторения циклов осаждения и термообработки для достижения достаточной толщины формируемых пленок.

1.7.3. Электрофоретическое осаждение

Данный метод представляет собой осаждение на электроде заряженных частиц вещества, диспергированных в жидкой среде [140]. Различают анодное (частицы вещества заряжены отрицательно и осаждаются на аноде) и катодное электрофоретическое осаждение (частицы заряжены положительно и осаждение протекает на катоде). На сегодняшний день метод электрофоретического осаждения привлекает повышенный интерес, так как позволяет получать пленки различного функционального назначения: износостойкие и антиокислительные керамические покрытия, пленки для устройств микроэлектроники и твердооксидных топливных элементов, а также новых композиционных или биоактивных покрытий для медицинских имплантатов [156]. Кроме того, возможно получение однородных по толщине пленок на подложках различной, в том числе сложной формы; длительность процесса осаждения мала (от нескольких секунд до нескольких минут); возможен прецизионный контроль толщины получаемых пленок; стехиометрический состав получаемых пленок четко соответствует составу исходных порошков. Однако осажденные пленки являются рыхлыми и имеют низкую адгезию к подложке, вследствие чего требуется проведение дополнительного обжига. При проведении электрофоретического осаждения используют коллоидные растворы (суспензии), состоящие из органического растворителя (например, изопропанола, ацетилацетона) и дисперсной фазы осаждаемого вещества, которую получают измельчением низкодисперсных порошков или в результате химической реакции непосредственно в растворителе). Распределение частиц по размерам в используемых растворах оказывает существенное влияние на морфологию получаемых пленок. Авторами [157] при получении протонпроводящих пленок электролитов состава $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) на поверхности композитных подложек (NiO–BCY–C) было показано, что использование коллоидных растворов, характеризующихся бимодальным распределением частиц по размерам (в данном случае имелись максимумы при 172 и 766 нм), приводило к растрескиванию формируемых пленок еще до их обжига. Исследование процесса седиментации частиц в исходных коллоидных растворах показало, что в интервале 60-120 мин после приготовления они

характеризуются унимодальным распределением частиц по размерам, а в диапазонах времен 0-60 мин и 120-180 мин наблюдалось бимодальное распределение. Использование растворов с унимодальным распределением частиц дисперсной фазы позволило получить однородные плотные пленки толщиной $\sim 9,2$ мкм с размером зерен в интервале 0,6-1,4 мкм (после обжига пленок при 1450°C , 4 ч). Величина проводимости пленки ВСУ, сформированной на поверхности подложки NiO-ВСУ-С составляла $1,6 \cdot 10^{-2}$ См/см при 600°C , а энергия активации была равна 0,35 эВ. Электрохимическая ячейка, сконструированная с использованием такой гетероструктуры демонстрировала максимальные значения мощности при 600°C – $74,2$ мВт/см². Для повышения седиментационной устойчивости коллоидных растворов часто используются различные стабилизаторы. Так, в цикле работ [158-160] было продемонстрировано, что введение спиртового раствора иода (0,1 г/л) в коллоидный раствор позволило снизить размер агломератов дисперсной фазы 8YSZ в нем с 0,188 мкм (без введения стабилизатора) до 0,092 мкм. После осаждения электролитные пленки 8YSZ, сформированные на поверхности анода (NiO-YSZ), характеризовались рыхлой неоднородной структурой, в связи с чем требовалось проведение дальнейшей термической обработки. Установлено, что после обжига при 1400°C (6 ч) были получены плотные закристаллизованные пленки 8YSZ. Показано, что толщина подложки также оказывает влияние на скорость роста получаемых пленок: при фиксированном времени осаждения (4 мин) увеличение толщины подложки NiO-YSZ с 0,5 до 2 мм приводило к повышению скорости роста пленок и, как следствие, их толщина увеличивалась с 5 до 20 мкм. Величина мощности единичной топливной ячейки при 800°C на основе полученных гетероструктур уменьшалась с 1,4 до 0,37 Вт/см² при увеличении толщины пленок электролита.

1.7.4. Методы погружения и вращения подложки

Метод погружения (dip-coating) является достаточно простым в исполнении и позволяет наносить тонкие пленки на подложках различной, в том числе сложной, формы. Формирование пленки указанным методом проводят, как правило, из суспензий, золь или истинных растворов в три этапа: погружение подложки в раствор, выдержка ее в растворе в зафиксированном состоянии, извлечение подложки. Процессы погружения и извлечения подложки из раствора необходимо производить с постоянной скоростью. После нанесения пленок производится их сушка и обжиг. Необходимая толщина покрытия достигается повторением циклов "нанесение-сушка-обжиг" [146]. Толщину получаемых пленок можно

варьировать, изменяя вязкость используемых жидкостей, скорость извлечения подложки, а также концентрацию дисперсной фазы. В работе [161] было показано, что снижение вязкости используемых растворов прекурсоров с 12,2 до 7,4 мПа·с способствует уменьшению толщины сверхпроводящих пленок состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с 265 до 158 нм. Однако, отмечалось, что полученные пленки были неравномерны по толщине: по краям подложки наблюдалось формирование более толстого покрытия, чем в середине. В области альтернативной энергетики метод погружения активно используется для создания тонкопленочных компонентов ТОТЭ, гетероструктур (например, электролит/электрод, электролит/барьерное покрытие/электрод), а также планарных и микротрубчатых топливных элементов в целом. Так, авторами [162] с использованием данного метода на поверхности электролита (8YSZ) были сформированы барьерные покрытия ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ – GDC) различной толщины (100-700 нм) и пористости (0-47%). Все полученные пленки после сушки (70°C) с последующей термообработкой (500-800°C) характеризовались кубической кристаллической структурой типа флюорита. Показано, что пленки, полученные за один цикл нанесения (толщина 100-120 нм) являлись однородными и характеризовались наличием пор сферической формы. Пленки большей толщины, полученные за 3 (290 нм) и 5 циклов (540 нм), характеризовались формированием сетки взаимосвязанных канальных пор, однако на некоторых участках поперечного сечения таких пленок наблюдались дефекты на границах раздела между слоями. Полученные плотные и пористые пленки GDC различной толщины были протестированы в топливной ячейке. Установлено, что наибольшие значения мощности ($P_{800^\circ C} = 0,27 \text{ Вт/см}^2$) независимо от их толщины демонстрируют пористые пленки, тогда как плотные пленки (толщина 100 нм) несколько уступают им ($P_{800^\circ C} = 0,24 \text{ Вт/см}^2$). Отмечено, что использование таких барьерных слоев предотвращает диффузию катионов из катодного слоя в слой электролита, позволяет снизить поляризационные потери (в ~ 7 раз) и способствует кислород-ионному переносу на границе катод/электролит, о чем свидетельствуют повышенные значения мощности топливного элемента. В работе [163] была продемонстрирована возможность создания многослойных микротрубчатых ТОТЭ методом погружения. Так, с применением последовательных циклов "нанесение-сушка" на углеродном стержне были последовательно получены несущий слой анода (NiO/YSZ, толщина 500 мкм), функциональный анодный слой (NiO- ZrO_2 - Sc_2O_3 , толщина 35 мкм), электролит (ZrO_2 - Sc_2O_3 , толщина 15 мкм), катод ($LaMnO_3$ - ZrO_2 - Sc_2O_3 , толщина 20 мкм) и катодный токосъемник ($LaMnO_3$, толщина 25 мкм). Далее проводилась трехступенчатая одновременная термообработка сформированных пленочных структур: осуществляли нагрев до 120°C (выдержка 1 ч), затем до 450°C (выдержка 1 ч) и до 1400°C (выдержка 2 ч). Установлено, что границы раздела фаз между электролитом, анодным и катодным функциональными слоями

были однородными и непрерывными, без каких-либо дефектов. Несущий слой анода и функциональный анодный слой характеризовались наличием однородных крупных пор, величина открытой пористости составляла 49% и 27% соответственно. Мощность полученных микротрубчатых топливных ячеек увеличивалась с 203 мВт/см² до 715 мВт/см² в диапазоне температур 650-800°C

Метод вращения (spin-coating) позволяет получать тонкие пленки на плоских подложках. Процесс формирования пленок происходит следующим образом: капля раствора прекурсора наносится в центральную часть подложки, а затем начинается её вращение, в результате чего под действием центробежной силы капля распределяется по поверхности [146]. Данный метод является также востребованным при создании планарных ТОТЭ и их компонентов. Так, в работе [164] методом вращения с последующей термообработкой при 650°C (4 ч) были получены тонкопленочные электролиты состава 8YSZ. Было установлено, что при повышении содержания нанопорошка 8YSZ в исходной суспензии в интервале 10-50 мас.% толщина полученных пленок увеличивалась с 0,76 мкм до 2,47 мкм. Кроме того, было выявлено, что пленки, полученные из суспензий, содержащих 10 масс.% дисперсной фазы, являлись наименее однородными, с большим количеством пор. Увеличение концентрации дисперсной фазы в суспензиях позволило получать более однородные пленки, содержащие небольшое количество мелких пор. Отмечено, что все полученные тонкопленочные электролиты являлись кристаллическими и характеризовались кубической структурой типа флюорита. Авторами [165] была показана эффективность метода вращения подложки при получении тонкопленочных гетероструктур на примере электролита 8YSZ и барьерного покрытия GDC, сформированных на несущем аноде (NiO-YSZ). Согласно результатам РФА все полученные пленки являлись кристаллическими с кубической структурой Fm3m. Толщина исследуемых гетероструктур 8YSZ/GDC варьировалась от 2 до 8 мкм. Установлено, что пленки электролита являлись плотными и характеризовались однородной структурой. Продемонстрировано, что при увеличении концентрации связующего (этилцеллюлоза) от 2,8 до 7,9 масс.% в исходных суспензиях приводило к увеличению пористости полученных пленок от 1 до 8%. Тестовая электрохимическая ячейка, сконструированная с использованием полученных пленок, характеризовались максимальными значениями мощности $P_{600^{\circ}\text{C}} = 200 \text{ мВт/см}^2$ при общей толщине гетероструктуры 8YSZ/GDC 2 мкм. Несмотря на ряд важных преимуществ методов погружения и вращения подложки (простота исполнения, возможность получения однородных тонких пленок толщиной около 100 нм, в случае метода погружения - возможность получения пленок различных форм и размеров), у них имеется ряд ограничений: неоднородность формируемых пленок по толщине, в случае метода погружения покрытие наносится со всех

сторон подложки; необходимость использования плоских подложек с низкой степенью шероховатости – в случае метода вращения подложки [166].

1.8. Методы консолидации твердых электролитов

Термин «консолидация» в аспекте получения компактных керамических материалов в русскоязычном варианте предложил использовать Бальшин М.Ю. [167]. За рубежом этот термин активно применяется, в первую очередь, для обозначения таких процессов как прессование и формование разнообразных порошковых материалов. Хасанов и соавторы [168] отмечают, что процесс консолидации включает в себя не только процессы порошковой металлургии (формование, прессование, спекание), но и другие, например, получение композиционных материалов методами, при которых меньшая объёмная часть структурных элементов расплавляется или вводится в жидком виде. Таким образом, согласно [168] консолидация – это процесс, при котором главная объёмная часть структурных элементов остаётся в твёрдом состоянии. В настоящее время получение плотных твердооксидных электролитов на основе высокодисперсных порошков с сохранением наноразмерности итоговых материалов (важность размерного фактора была рассмотрена в п. 1.6.5) представляет собой серьёзную проблему. Это обусловлено физико-химическими особенностями нанопорошков: склонность к агломерированию, высокая сорбционная активность, повышенное межчастичное и пристенное трение при прессовании, а также пониженная насыпная плотность по сравнению с более низкодисперсными порошками. Указанные факторы могут приводить к появлению градиента плотности, внутренних напряжений получаемых материалов и, как следствие, к их растрескиванию и разрушению. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методов и подходов к консолидации нанопорошков и получению на их основе высокоплотных бездефектных электролитных наноматериалов.

1.8.1. Холодное прессование с последующим спеканием

Холодное прессование с последующим спеканием (ХППС) является традиционным и весьма распространённым методом консолидации порошков различных составов в виде изделий разнообразных форм. Пресс-формы, используемые в методе холодного прессования в общем случае состоят из матрицы и двух пуансонов (верхнего и нижнего). Нижний пуансон закрывает отверстие в нижней части матрицы, в которую засыпается формуемый порошок.

После этого в верхнее отверстие матрицы пресс-формы помещается верхний пуансон, к которому прикладывается давление прессования. Далее нижний пуансон удаляется и проводится извлечение полученного компакта из матрицы с помощью верхнего пуансона [168-169]. Процесс консолидации при использовании холодного прессования завершается стадией спекания полученных образцов при температурах ниже точки плавления основного компонента. Среди достоинств такого метода можно выделить его универсальность и простоту, а также возможность масштабирования при реализации многоместной схемы прессования. Основным недостатком всех разновидностей холодного прессования является анизотропия свойств (градиент плотности, деформации, макродефекты – трещины, сколы и т.д.) полученных изделий по объёму, что обуславливается возникновением градиента напряжений в процессе формования. Кроме того, для получения высокоплотных образцов необходимо применение высоких температур обжига, что приводит к укрупнению зерен и может отрицательно сказываться на свойствах итоговой керамики. Так, в работе [170] был исследован процесс получения нанокомпозитов состава $(\text{CeO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1} - (\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\alpha\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 5, 10, 15$ масс.%) в качестве твердых электролитов для среднетемпературных ТОТЭ. Консолидация нанопорошков проводилась методом холодного прессования (10 МПа) с последующим спеканием при 1500°C (2 ч). Установлено, что полученные образцы характеризовались низкими значениями открытой пористости (в интервале 0,19-0,31%). Показано, что размер зерен исследуемых керамических электролитов составлял 0,6-2,71 мкм. Отмечено, что увеличение размера зерен отрицательно сказывается на величине электропроводности. Для повышения плотности керамических образцов при проведении консолидации методом холодного прессования зачастую используется обжиг в несколько стадий. Авторы [171] при создании твердых электролитов состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{1,9}$ ($x=0,00; 0,01; 0,03; 0,05$) после проведения холодного прессования (187 МПа) осуществляли двуступенчатый обжиг полученных образцов: при 1650°C (5 мин) и далее при 1500°C (5 ч). Установлено, что применение двухстадийного обжига позволило достичь значений относительной плотности 94-96%. В работе [82] было исследовано влияние температуры последующего обжига в интервале $1200-1400^\circ\text{C}$ (5 ч) на микроструктуру твердых электролитов состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, полученных методом холодного прессования (50 МПа). Показано, что при увеличении температуры обжига происходит уплотнение полученных образцов (относительная плотность растет с 79 до 87%), а также наблюдается значительный рост зерен (с 1,7 до 4,7 мкм). Отмечалось, что при температурах 1300 и 1400°C наблюдался аномальный рост зерен, приводящий к формированию закрытых пор и препятствующий дальнейшему уплотнению керамических образцов. Достичь высоких значений плотности керамических образцов, полученных методом холодного

прессования с последующим спеканием, позволяет применение различных спекающих добавок (оксидов ЩЗЭ, CoO, Li₂O). Так, в работе [172] было продемонстрировано, что добавка 1 мол.% CoO к нанокompозитным порошкам сложного состава Ce_{0,8}Nd_{0,2}O_{1,9} – La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-δ} способствует процессу спекания и получению плотных (> 95% от теоретической плотности) керамических электролитов. Однако, авторы данной работы отмечают, что в процессе спекания происходила сегрегация оксида кобальта из объема материала к границам зерен, что затрудняло процесс переноса ионов по границам зерен исследуемых твердых электролитов.

1.8.2. Горячее прессование

Горячее прессование - один из наиболее востребованных методов консолидации, заключающийся в спекании порошков или заготовок с одновременным приложением давления, что позволяет сократить время получения высокоплотных материалов с незначительным градиентом плотности по их объему. Данный метод эффективен при получении твердых сплавов и полупроводников, синтезе металлокерамических композитов, термопластичном формовании титана, твердофазном спекании, а также создании керамических материалов на основе карбидов и нитридов кремния, бора, алюминия. Тем не менее, использование горячего прессования имеет некоторые ограничения, связанные с высокими требованиями, предъявляемыми к материалу пресс-формы: химическая инертность по отношению к консолидируемым порошкам при высоких температурах, жаропрочность, отсутствие свойств сверхпластичности, экономичность [168]. Как правило, горячее прессования проводят в графитовых пресс-формах в инертной атмосфере или при пониженном давлении с использованием индукционного нагрева. Так, в работе [173] был изучен процесс консолидации и микроструктура керамических наноматериалов состава 60%Al₂O₃–38,8%ZrO₂–1,2%Y₂O₃, полученных на основе рентгеноаморфных и нанокристаллических порошков методом горячего прессования в диапазоне температур 1000-1200°C (30 мин.; P = 50 МПа). Было выявлено, что образцы, полученные с использованием рентгеноаморфных нанопорошков, достигали максимальных значений относительной плотности 98,7% уже при 1000°C, тогда как процесс уплотнения нанокристаллических порошков до максимальных значений относительной плотности (98,5%) завершался при 1200 °C. Такое различие авторы данной работы объясняют тем, что рентгеноаморфные порошки обладают большими значениями свободной энергии по сравнению с кристаллическими, что ускоряет процесс диффузии по поверхности и объему во время горячего прессования. Кроме того, процесс кристаллизации рентгеноаморфных

порошков сопровождался уменьшением свободной энергии системы, что также способствовало лучшему уплотнению формируемых компактов. По данным РЭМ, полученные объемные керамические наноматериалы характеризуются однородной микроструктурой, являются высокоплотными и практически беспористыми с размером зерен 90 нм (для образцов, полученных из аморфных порошков) и 200 нм (для образцов, полученных из нанокристаллических порошков). Авторы [174] исследовали процесс получения композиционных керамических материалов на основе 3YSZ, армированного частицами (W,Ti)C и Al_2O_3 для нужд стоматологии и изготовления режущих инструментов. Консолидацию используемых порошков проводили в атмосфере аргона при температуре 1650°C (30 мин, P = 30 МПа). Установлено, что метод горячего прессования позволяет получать высокоплотные (0,4-0,7% открытой пористости) керамические материалы, характеризующиеся однородной микроструктурой со средним размером зерна менее 1 мкм. В работе [175] было изучено влияние температуры горячего прессования на микроструктуру итоговых керамических материалов состава 3YSZ. Давление прессования было постоянным и составляло 45 МПа, время выдержки при максимальной температуре – 2 мин. Установлено, что в диапазоне 1050-1600°C происходит существенный рост среднего размера зерен с 0,2 до 25 мкм. Показано, что наименьшей пористостью характеризовались образцы, полученные при 1050°C (0,2-3,1%).

1.8.3. Магнитно-импульсное прессование

Магнитно-импульсное прессование (МИП) относится к динамическим методам консолидации, при которых уплотнение осуществляется ударными волнами. Данный метод основан на концентрации силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, за счет чего происходит сухое интенсивное прессование порошков. Данный метод позволяет создавать импульсные давления до 5 ГПа длительностью в несколько микросекунд. Применение магнитно-импульсного прессования позволяет достигать более высоких значений плотности получаемых материалов по сравнению со статическим прессованием, снижения температуры последующего спекания, относительно просто управлять параметрами волны сжатия, благодаря чему возможно исключить появление локальных неоднородностей в формируемых компактах. При использовании данного метода требуются высокопрочные пресс-формы, способные выдерживать высокие давления, что ограничивает возможности получения крупногабаритных образцов (более 100 мм по высоте). Кроме того, в формируемых данным методом образцах возникают нерелаксированные напряжения, что связано с воздействием на

них импульсных магнитных полей, в связи с чем требуется дополнительная термообработка полученных компактов [168]. Группой российских ученых было продемонстрировано, что данный метод может быть успешно применен для получения плотных керамических электролитов на основе диоксида циркония [87]. В данной работе была проведена консолидация нанопорошков состава $9,5\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 90,5\% \text{ZrO}_2$ методом МИП (1,2 ГПа). Полученные таким образом заготовки имели форму дисков ($d = 30$ мм) толщиной 1-3 мм и характеризовались значениями относительной плотности 68%. При последующем спекании таких компактов в интервале температур $950-1400^\circ\text{C}$ наблюдалось увеличение относительной плотности до 98%, а также значительный рост размеров зерен в диапазоне 90-800 нм. Для формирования многослойных трубчатых ТОТЭ авторы [176] комбинировали методы ленточного литья и радиального магнитно-импульсного прессования, которое представляет собой осесимметричное сжатие цилиндрической проводящей трубы под давлением, создаваемым импульсным магнитным полем индуктора амплитудой 25-30 Тл. При этом проводящая труба выполняет функцию пуансона в процессе прессования. Пленки электролита состава $91,5\% \text{ZrO}_2 - 8,5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (толщина 10-30 мкм), а также пористого катода состава $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (толщина 10-70 мкм), полученные с помощью технологии ленточного литья, последовательно наматывались на стальной стержень и помещались внутрь медной трубы. Далее был реализован метод радиального магнитно-импульсного прессования: осуществлялось осесимметричное сжатие проводящей (медной) трубы под действием магнитного давления $\sim 0,2$ ГПа с образованием монолитных компактов трубчатой формы, которые после спекания при $1150-1250^\circ\text{C}$ достигали значений относительной плотности 97-99% (в случае электролитов) и пористости 27-46% (в случае катода). Мощность трубчатых ТОТЭ, сформированных на основе полученных гетероструктур, составляла $1,3 \text{ Вт/см}^2$ при 945°C . В работе [177] было продемонстрировано, что метод магнитно-импульсного прессования является наиболее эффективным методом консолидации по сравнению с одноосным прессованием, ультразвуковым компактированием и гидростатическим обжатием, позволяющим получать высокоплотные керамические образцы при более низких температурах (на $300-400$ градусов) с сохранением наноразмерного состояния. Так, при консолидации нанопорошков состава $20\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 80\% (\text{ZrO}_2 - 3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ методом МИП ($P = 1,4$ ГПа) относительная плотность образцов до спекания составляла 70-80%, тогда как при использовании других выше указанных методов были получены значительно менее плотные компакты (относительная плотность 35-60%). Как отмечено в данной работе, достижение высоких значений плотности с помощью магнитно-импульсного прессования возможно благодаря ослаблению сил пристеночного трения и адиабатичности процесса МИП. Установлено, что после проведения термообработки

при 1350°C были получены плотные (97%) керамические образцы, характеризующиеся мелкозернистой структурой со средним размером зерен 100-120 нм (ZrO_2) и 200-250 нм (Al_2O_3).

1.8.4. Шликерное литье

Шликерное литье является одним из наиболее популярных и активно используемых на практике методов консолидации порошков, позволяя получать керамические изделия сложной формы без использования высоких давлений, что предотвращает возникновение нерелаксированных механических напряжений и трещин в получаемых образцах. Данный метод относится к обширной группе методов формования литьем, которая включает в себя также центробежное литье, ленточное литье, вальцевание каландровым способом, литье с замораживанием в тонкостенных формах [168]. Используемые шликеры представляют собой суспензии, состоят из дисперсной фазы, стабилизатора, пластификатора и связующего. Процесс консолидации осуществляется в несколько стадий: приготовленный шликер, зачастую под давлением, заливается в пористую керамическую/гипсовую форму, далее дисперсионная среда откачивается или впитывается в используемую форму, при этом на ее стенках формируется плотный слой заданной толщины из дисперсной фазы. После сушки полученный образец извлекают из формы и проводят его обжиг. Многостадийный технологический процесс получения шликеров, их сушки с последующим обжигом и механической обработкой является достаточно длительным и трудоемким. Кроме того, введение пластификаторов в состав шликера может загрязнять итоговые образцы различными примесями, а также способствовать образованию пор, затрудняя получение плотных материалов. Шликерное литье широко используется при получении трубчатых ТОТЭ. Так, авторами [178-179] с использованием данного метода были получены среднетемпературные твердые электролиты состава $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ и $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ в форме усеченных конусов. После обжига при 1400°C (4 ч) толщина стенки сформированных электролитов составляла 0,196 мм ($Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$) и 0,26 мм ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$), а величина относительной плотности имела значение $\sim 97\%$. Согласно результатам РЭМ поверхность исследуемых образцов электролитов являлась однородной и беспористой, однако на микрофотографиях сколов наблюдалось небольшое количество закрытых пор в объеме материала. Мощность топливных ячеек, собранных на основе полученных электролитов в диапазоне температур 500-700°C составляла 140-300 мВт/см². Авторами [180] методом шликерного литья были успешно получены также высокотемпературные твердые электролиты состава 8YSZ. Выявлено, что с увеличением

температуры обжига в интервале 1350-1550°C (3 ч) происходило увеличение относительной плотности формируемых материалов с 88,5 до 96,6%. Однако даже наиболее плотные образцы характеризовались наличием открытых пор на поверхности и, как в случае [178-179], закрытых пор в объеме материала. Наряду со шликерным литьем для получения твердых электролитов часто используется ленточное литье. В работе [181], посвященной получению твердого электролита в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, данным методом с последующим обжигом при 980°C (2 ч) были получены плотные (относительная плотность 92%) однородные керамические покрытия состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. Толщина сформированных электролитов составляла 175 мкм. Показано, что исследуемые образцы характеризуются преимущественно однородной микроструктурой с небольшим количеством открытых пор и средним размером зерен < 200нм.

1.8.5. Искровое плазменное спекание

На сегодняшний день всё более активно развивается такой универсальный, экспрессный и энергоэффективный подход к созданию нанокристаллических керамических материалов различной плотности с требуемыми функциональными и конструкционными характеристиками как искровое плазменное спекание (ИПС). Сущность данного метода консолидации заключается в нагреве вещества за счёт пропускания через его объём импульсов электрического тока под действием внешней механической нагрузки. Применение ИПС позволяет существенно снизить температуру и сократить время процесса консолидации по сравнению с классическим спеканием и горячим прессованием, а также сохранить нанокристаллическое состояние материала. К преимуществам данного метода можно отнести также возможность достижения максимальной относительной плотности (99,9%) без использования дополнительных спекающих добавок, получения функционально-градиентных материалов за счет создания градиента температур в процессе консолидации, контроля поровой структуры (однородной или иерархической) получаемых материалов [182]. Эффективность и механизм спекания в методе ИПС зависит от электропроводности консолидируемых материалов – в случае токопроводящих материалов консолидация протекает за счет эффекта перколяции, тогда как в случае диэлектриков спекание происходит за счет эффекта Пельтье. При этом такая особенность метода ИПС в некоторых случаях может отрицательно сказываться на однородности спекания и свойствах итоговых образцов. В работах [183-184] представлены результаты по получению средне- и высокотемпературных твердых электролитов состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, 10% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}$ 92% ZrO_2 и 10% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}$ 92% ZrO_2 с добавкой 5 масс.% Al_2O_3 с использованием метода ИПС.

Показано, что данный метод консолидации позволяет снизить температуру обжига на 400-600 градусов по сравнению с холодным прессованием с последующим спеканием (1500-1600°C) при достижении относительной плотности порядка 96%. Показано, что ИПС является экспрессным (время консолидации составляло 5 минут) и позволяет получать керамические наноматериалы с однородной микроструктурой, состоящей из четко ограненных зерен, средний размер которых составлял 20 нм ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) и 99 нм ($10\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\%\text{ZrO}_2$). В случае нанокompозитных электролитов $10\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\%\text{ZrO}_2$ с добавкой 5 масс.% Al_2O_3 наблюдалось бимодальное распределение зерен по размерам с максимумами при 53 нм (зерна Al_2O_3) и 128 нм (зерна твердого раствора на основе ZrO_2). Однако, на границах зерен данных нанокompозитов отмечается формирование небольшого количества пор со средним размером ~20 нм. В работе [183] отмечается существенное повышение электропроводности высокотемпературных твердых электролитов $10\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\%\text{ZrO}_2$ (в 2 раза) и $10\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}92\%\text{ZrO}_2$ с добавкой 5 масс.% Al_2O_3 (на порядок) по сравнению с аналогичными материалами, полученными традиционным холодным прессованием. Этот факт авторы данного исследования связывают с уменьшением размера зерен от микро- до наноуровня. При этом авторы [184], напротив, отмечают снижение на порядок общей проводимости твердых электролитов состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ за счет значительного падения объемной составляющей проводимости (на 1,5-2 порядка) при уменьшении размера зерен. В работе [185] было продемонстрировано, что использование дополнительной ИПС-обработки (1450°C, 3 мин) позволяет значительно повысить твердость протонпроводящих электролитов состава $\text{BaCe}_{0,7}\text{In}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Было установлено, что электролиты, полученные с помощью холодного прессования с последующим спеканием при 1450°C (6 ч) и 1550°C (2 ч) после применения дополнительной ИПС-обработки характеризовались значениями твердости по Виккерсу порядка 5,4 ГПа по сравнению с 3,4 ГПа для BaCeO_3 , полученного традиционным спеканием при 1600°C в течение 10 ч. Кроме того, сообщается, что образцы состава $\text{BaCe}_{0,7}\text{In}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, прошедшие дополнительную ИПС-обработку, характеризуются повышенными значениями проводимости ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 7,5$ мСм/см; $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 19$ мСм/см; атмосфера влажного воздуха) по сравнению с твердыми электролитами аналогичного состава без применения искрового плазменного спекания ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 5,22$ мСм/см; $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 14$ мСм/см; атмосфера влажного воздуха).

Заключение по главе 1

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о том, что в настоящее время уделяется повышенное внимание к разработке твердых электролитов с различным типом проводимости для создания на их основе высоко- и среднетемпературных ТОТЭ, а также рецепторных слоев газовых сенсоров. Наиболее перспективными в данном контексте представляются кислород-ионные проводники на основе диоксида циркония и церия, а также протонные проводники со структурой перовскита в системе $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$. Тем не менее на сегодняшний день нет оптимальных универсальных методов получения наноструктурированных объемных и тонкопленочных электролитов с контролируемым, зачастую сложным химическим составом и необходимыми физико-химическими свойствами (высокая кислород-ионная/протонная проводимость, плотность, термическая и химическая стойкость, механическая прочность). Показано, что наиболее перспективными методами синтеза, позволяющими направленным образом получать данные вещества в виде нанопорошков и тонких плёнок являются низкотемпературные жидкофазные методы: совместное осаждение гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместная кристаллизация солей, цитрат-нитратный и золь-гель синтез. В частности, метод совместного осаждения с элементами криотехнологии позволяет осуществлять синтез продуктов заданного химического состава, задавая микроструктуру и необходимую дисперсность получаемых порошков. Метод совместной кристаллизации солей, как было показано в предыдущих исследованиях [115, 135], представляет собой достаточно простой и удобный способ получения нанопорошков, способствующий взаимодействию химических компонентов на ионно-молекулярном уровне и позволяющий свести к минимуму роль высокотемпературной диффузии благодаря высокой степени гомогенизации. Цитрат-нитратный синтез в свою очередь является наиболее подходящим для получения барийсодержащих материалов, так как позволяет избежать разделения фаз, а также интенсифицировать процессы разложения нитрата бария за счет протекания окислительно-восстановительной реакции в присутствии органических компонентов. Золь-гель метод позволяет получать не только нанопорошки, но и тонкие пленки твердых электролитов, а использование в качестве прекурсоров гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов металлов в отличие от классических подходов даёт возможность тонко контролировать кинетику процессов гидролиза и поликонденсации прекурсоров, изменять реологические свойства их растворов и, как следствие, варьировать микроструктуру и толщину формируемых покрытий. Результаты проведённого обзора литературы также свидетельствуют, что наряду с классическими методами прессования (холодное прессование с

последующим спеканием) требуется использование современных подходов к консолидации твердых электролитов, в частности, искрового плазменного спекания. ИПС является наиболее эффективным методом управляемой, экспрессной и энергоэффективной консолидации нанопорошков при формировании нанокристаллических материалов с улучшенными функциональными и конструкционными характеристиками. Кроме того, отмечено, что на величину электропроводности формируемых твердых электролитов оказывает влияние множество факторов и, несмотря на значительное количество исследовательских работ, посвященных данной проблеме, не существует удовлетворительной единой модели, хорошо описывающей взаимосвязь условий синтеза и консолидации с микроструктурой и электрофизическими свойствами получаемых материалов. В связи с этим очень важным является проведение более систематических исследований для установления указанных закономерностей.

ГЛАВА 2. Методы синтеза и исследования

2.1. Получение нанопорошков

2.1.1. Совместное осаждение гидроксидов металлов с элементами криотехнологии

Методом совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии были получены нанопорошки состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,10$; $0,15$; $0,20$) и $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,03$; $0,05$; $0,07$ и $0,10$). Для проведения синтеза использовались следующие реагенты: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.). На первом этапе были приготовлены разбавленные водные растворы нитратов металлов ($\sim 0,1$ М). Значения pH осаждения всех получаемых гидроксидов, определенные с помощью потенциометрического титрования (pH-метр 150 М) соответствующих солей водным раствором гидрата аммиака, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения pH осаждения получаемых гидроксидов металлов

Осаждаемый гидроксид	pH начала осаждения (при исходной концентрации осаждаемого катиона, равной 0,1 М)	pH завершения осаждения
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	1,9	3,75
$\text{Y}(\text{OH})_3$	6,8	7,5
$\text{Gd}(\text{OH})_3$	9,6	10,5
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10,0	12,4
$\text{Ce}(\text{OH})_3$	8,3	9,8

С целью осуществления максимально полного осаждения необходимых гидроксидов и получения осадка с высокой степенью гомогенности использовался метод обратного осаждения [129-131]. При проведении соосаждения гидроксидов металлов в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ необходимый уровень pH (12.3-12.5, 10.7-11.0 и 10.1-10.3, соответственно) обеспечивали применением достаточно концентрированного водного раствора гидрата аммиака (1 М). Обратное осаждение производили с минимальной скоростью добавления к нему раствора солей ($0,02 \text{ см}^3/\text{с}$) при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Затем полученный гелеобразный осадок отделяли фильтрованием и подвергали охлаждению (-25°C , 24 ч), что способствовало дезагломерированию соосажденного продукта, а также позволяло осуществить его глубокую дегидратацию и сохранить высокую дисперсность получаемых порошков. Следует

учитывать, что температура замораживания осадка не должна быть очень низкой, поскольку при быстром замораживании (например, при температуре жидкого азота) криокристаллизация гидроксидов может протекать лишь частично и есть вероятность сохранения некоторого количества аморфной фазы в гранулах образовавшегося ксерогеля, что приведет к нарушению гомогенности конечного продукта [9]. Полученные в результате сушки (150°C, 1 ч) рентгеноаморфные ксерогели затем подвергались термообработке (600°C, 1 ч), в ходе которой происходило формирование нанопорошков с устойчивой кристаллической структурой.

2.1.2. Совместная кристаллизация солей

Синтез нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) также был проведен методом совместной кристаллизации солей. В качестве исходных реагентов были использованы $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), на основе которых были приготовлены водные растворы с концентрацией 0,5 моль/л. На первом этапе синтеза полученные растворы солей смешивали в заданном стехиометрическом соотношении, а затем выпаривали на водяной бане в течение 5 ч до образования пересыщенного раствора, в котором постепенно происходило первичное зародышеобразование и формирование на поверхности раствора мелких кристалликов. Далее полученный пересыщенный раствор охлаждали при температуре 3-5°C, что способствовало адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания. Полученный таким образом кристаллогидрат подвергали термической обработке при 150°C (1 ч) для удаления адсорбционной воды, а затем проводили его термообработку при 600°C (1 ч), в процессе которой происходило формирование устойчивой кристаллической структуры полученных нанопорошков [130-131].

2.1.3. Цитрат-нитратный синтез

Нанопорошки составов $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) были получены цитрат-нитратным методом. На начальном этапе необходимые навески солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (о.с.ч.) были растворены в минимальном количестве дистиллированной воды. К полученному раствору нитратов добавляли моногидрат лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, о.с.ч.) в мольном соотношении целевого продукта к лимонной кислоте 1:2. Полученную смесь упаривали при 200°C до образования вязкой системы, которая при дальнейшем нагреве самовоспламенялась с образованием целевых вспененных оксидных

нанопорошков. Остаточный углерод удалялся в результате дальнейшей термообработки на воздухе при 900°C (5 ч).

2.2. Консолидация полученных нанопорошков

2.2.1. Холодное прессование с последующим спеканием

Нанопорошки составов $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,03$; 0,05; 0,07 и 0,10) и $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10$; 0,15 и 0,20), полученные по методикам, описанным в п.п. 2.1.1 и 2.1.2, далее применялись для изучения процесса консолидации методом холодного прессования с использованием гидравлического ручного пресса (ПГР-10) при давлении 150 МПа. Последующее спекание полученных образцов в муфельной печи Nabertherm проводили при 1300°C (в случае твердых растворов на основе CeO_2) и 1400°C (в случае твердых растворов на основе ZrO_2) в течение 2 часов. Скорость нагрева составляла 10°/мин.

2.2.2. Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание нанопорошков составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10$; 0,15 и 0,20) и $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0$; 0,5; 0,6; 0,7 и 0,8), полученных по методикам, описанным в п.п. 2.1.1 и 2.1.3, проводили на установке SPS-515S (“Dr.Sinter*LABTM”, Япония) по следующей методике: 1 г порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10,5 мм), подпрессовывали (давление 20,7 МПа), далее заготовку помещали в камеру спекания, понижали давление до 10^{-5} атм, после чего проводили спекание. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для упрощения извлечения полученного образца, использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения теплопотерь при разогреве. Температуру процесса искрового плазменного спекания контролировали с помощью оптического пирометра, сфокусированного на отверстии глубиной 5,5 мм, расположенном на внешней стенке пресс-формы. Спекание образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10$; 0,15 и 0,20) проводили при температурах 1000 и 1200°C (скорость нагрева 200°/мин), а образцов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0$; 0,5; 0,6; 0,7 и 0,8) при температуре 900°C. Спекаемые образцы выдерживали при максимальной температуре в течение 5 минут и далее охлаждали до комнатной температуры (около 45 минут). Давление прессования составляло 57,3 МПа и выдерживалось постоянным в течение всего процесса. Разогрев спекаемого материала проводили постоянным электрическим током с принудительной

подачей низковольтных импульсов в режиме ON/OFF пакетами 12/2 (длительность пакета импульса 39,6 мс / пауза 6,6 мс) и частотой 50 Гц. Максимальная сила тока при спекании составила 600 А, напряжение – 4 В.

2.3. Получение тонких пленок

Тонкие пленки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) были получены с применением золь-гель технологии. В качестве исходных реагентов использовались синтезированные ацетилацетонаты церия $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ (х.ч) и иттрия $[\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ (х.ч). На первом этапе синтеза были приготовлены раствор β -дикетонатов данных металлов в необходимых соотношениях в изоамиловом спирте с суммарной концентрацией металлов 0,2 моль/л, после чего проводили его термообработку при температуре $131 \pm 2^\circ\text{C}$. В результате этого происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты с образованием гидролитически активных гетеролигандных комплексов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^i)_x]$ (где $\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}). Далее методом dip-coating (скорость погружения и извлечения подложки 1 мм/с) на поверхность монокристаллических кремниевых и поликристаллических Al_2O_3 -подложек были нанесены тонкие пленки полученных растворов гетеролигандных прекурсоров. Аналогично тонкие пленки полученных растворов с требуемым соотношением металлов также наносились на поверхность специализированных датчиков, представляющих собой подложки из оксида алюминия с нанесенным с одной стороны платиновым микронагревателем, а с другой - платиновыми встречно-штыревыми электродами, предназначенных для измерения электрофизических и хемосенсорных свойств твердых электролитов планарного типа. За счет влаги воздуха в объеме нанесенных пленок происходили процессы гидролиза и поликонденсации, а в результате последующей сушки формировались покрытия ксерогеля. На следующем этапе проводили термообработку образцов при температурах $500\text{-}800^\circ\text{C}$ (1 ч) с целью кристаллизации тонких оксидных пленок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) [130].

2.4. Методы исследования

2.4.1. Метод низкотемпературной адсорбции азота

Определение параметров микроструктуры полученных ксерогелей и нанопорошков проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора сорбции газа QuantaChrome Nova 4200В. Перед проведением измерений образцы дегазировали при $200 \div 250^\circ\text{C}$

при пониженном давлении (2 – 4 ч). На основании полученных данных была рассчитана удельная площадь поверхности $S_{уд}$ образцов с использованием многоточечного метода Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 10 точкам. Относительная погрешность определения $S_{уд}$ составляла 4%. Удельный объем пор был определен по предельному заполнению ($P/P_0 = 0,99$), относительная погрешность при этом составляла 6% [186]. Расчет распределения пор по размерам осуществляли на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЛН). Тип поровой структуры и форма пор синтезированных нанопорошков были определены путем анализа вида полученных для них изотерм адсорбции и формы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно международной классификации ИЮПАК [187].

2.4.2. Синхронный термический анализ

Термическое поведение ксерогелей и оксидных нанопорошков было изучено с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600. Анализ проводился в Al_2O_3 -тиглях в потоке воздуха и аргона (100 мл/мин) в диапазоне температур 20–1200°C (скорость нагрева 20°/мин). Таким образом был показан ступенчатый характер процесса разложения и кристаллизации изучаемых порошков, сопровождающийся потерей массы и различными тепловыми эффектами.

2.4.3. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры пропускания порошков в виде суспензий в вазелиновом масле в стеклах КВг записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 в диапазоне волновых чисел 500-4000 cm^{-1} . ИК-спектры отражения с поверхности полученных керамических образцов и тонких плёнок на различных подложках записывались с использованием приставки диффузного отражения EasiDiff (Pike Technologies Inc.) в диапазоне волновых чисел 350-800 cm^{-1} (время накопления сигнала 60 с).

2.4.4. Ротационная вискозиметрия

Методом ротационной вискозиметрии были изучены реологические свойства растворов гетеролигандных прекурсоров $M(C_5H_7O_2)_{3-x}(C_5H_{11}O^i)_x$ (где $M = Ce^{3+}$ и Y^{3+}) (вискозиметр Брукфильда Fungilab SMART L, скорость сдвига 10-100 об./мин, шпиндель L2, температура во время измерений $22 \pm 2^\circ C$). В результате было показано, что при иницировании процессов их

гидролиза и поликонденсации наблюдается формирование связнодисперсной системы, сопровождающееся ростом динамической вязкости соответствующих растворов.

2.4.5. Метод малоуглового рассеяния нейтронов

Метод малоуглового рассеяния нейтронов использовался для анализа мезоструктуры полученных нанопорошков. Измерения были проведены на установке МУРН “Yellowsubmarine” (реактор BNC, Будапешт, Венгрия), работающей в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводились на двух длинах волн нейтронов $\lambda = 0,46$ и $1,2$ нм, $\Delta\lambda/\lambda = 18\%$. Использование двух дистанций образец-детектор ($SD = 1,3$ и $5,6$ м) позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $5 \cdot 10^{-2} < q < 3,7$ нм⁻¹. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным BF_3 детектором. Исходные спектры для каждого интервала по q корректировались с применением стандартной процедуры [188] с учетом рассеяния арматурой установки, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены с учетом эффективности детектора [188] и толщины L_S для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали программу VerSANS [189]. Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [190].

2.4.6. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker (($CuK\alpha_1$) = 1.5418 Å) Ni-фильтр ($E = 40$ keV, $I = 40$ mA, время накопления сигнала 0,3 с/точка, шаг 0.02°). Для расшифровки дифрактограмм использовали международную базу данных ICDD-2006, оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметров кристаллической ячейки проводили с помощью программы «WINFIT 1.2.1.», использующей Фурье-преобразование профиля рефлекса [191].

2.4.7. Микроскопические методы анализа

Растровая электронная микроскопия (CarlZeiss NVision-40) использовалась для изучения морфологии поверхности полученных нанопорошков, керамических образцов и тонких пленок.

Рельеф материалов анализировался с использованием детектора вторичных электронов, а равномерность распределения компонентов подтверждалась с помощью детектора обратно рассеянных электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 1 кВ. Химический состав объектов исследования определялся с помощью энергодисперсионной приставки-микроанализатора INCA X-MAX (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ и фокусном расстоянии 5 мм.

Толщина полученных тонких пленок оценивалась методом РЭМ с использованием детекторов отражённых электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру и вторичных электронах на сколах Si-подложек.

Сканирующая зондовая микроскопия применялась для исследования морфологии и рельефа поверхности полученных тонких пленок и была проведена с помощью зондового микроскопа Solver Pro-M (NT-MDT, Россия). Сканирование поверхности проводилось в режиме прерывисто-контактной ACM с использованием зондов типа NSG10 серии "GOLDEN". В результате были получены топографические изображения и микрофотографии в режиме фазового контраста.

2.4.8. Метод измерения адгезии

Измерение адгезии (с отнесением к классам адгезии по международным стандартам ISO и ASTM) полученных тонких пленок измеряли с помощью адгезиметра Elcometer 107 стандартным методом поперечных насечек [193-194].

2.4.9. Метод определения открытой пористости

Определение открытой пористости керамических образцов после обжига проводили с помощью метода гидростатического взвешивания по стандартной методике [192].

2.4.10. Методы исследования электрофизических свойств твердых электролитов

Методом импедансной спектроскопии исследовали электрофизические свойства полученных объемных и планарных твердых электролитов, обладающих кислород-ионной и протонной проводимостью. Измерения проводились в диапазоне частот 1МГц – 0,01Гц на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT302. Керамические образцы для измерений имели цилиндрическую форму: диаметр 9 мм, высота 1,7 – 1,9 мм. На торцевую поверхность образцов

наносили серебряную пасту марки Degussa, которую затем вжигали для получения Ag-электродов. Для измерения электрофизических свойств тонких пленок их наносили на поверхность специализированных датчиков, представляющих собой подложку из оксида алюминия с нанесенным с одной стороны платиновым микронагревателем, а с другой - платиновыми встречно-штыревыми электродами. Измерения импеданса кислород-ионных твердых электролитов проводились в ячейке из кварцевого стекла в интервале температур 250–600°C на воздухе. Температура в измерительной ячейке поддерживалась микропроцессорным измерителем-регулятором ТРМ101 (ОВЕН) с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ и контролировалась цифровым вольтметром 34420А (Agilent) с хромель-алюмелевой термопарой.

Для измерений электропроводности протонпроводящих твердых электролитов на их торцевые поверхности были нанесены платиновые электроды с помощью метода распыления платины в аргоновой плазме (установка Scancoat Six NHV Ltd). Измеряемые образцы имели форму параллелепипеда с длиной 7-10 мм. Оценку проводимости протонных твердых электролитов проводили в увлажнённом ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,13$ кПа) и сухом ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,75$ кПа) воздухе, влажность газа задавали циркуляцией его через барботеры с контролируемой температурой воды – 20°C. Исследования электропроводности ячейки Pt/BCZY/Pt проводили в диапазоне температур 200÷700°C. Величину сопротивления образцов находили экстраполяцией спектра импеданса на ось активных сопротивлений с использованием программного обеспечения ZView Scribner Associates, Inc (Version 3.3c). Электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = l/(SR), \quad (6)$$

где R – сопротивление образца, l – его толщина, S – площадь поперечного сечения.

С помощью *четырёхзондового метода* была дополнительно исследована электропроводность протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Применение данного метода позволяет измерить общее сопротивление электролитов на постоянном токе, полностью избегая при этом влияния электродов. Измеряемые образцы имели форму параллелепипеда с длиной 7-10 мм. Схема автоматизированной установки, на которой проводились измерения, представлена на рисунке 6. Измерения четырёхзондовым методом были проведены во влажном ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ кПА) и сухом ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,04$ кПА) воздухе. Значение сопротивления R исследуемого образца в каждой точке рассчитывалось по тангенсу наклона вольтамперной зависимости, состоящей из пяти точек.

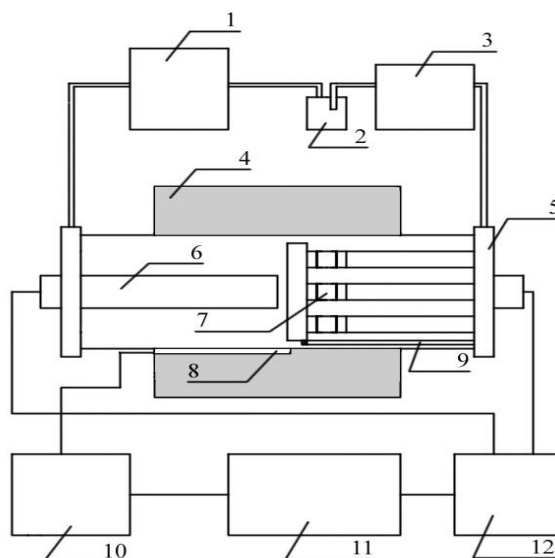


Рисунок 6. Схема автоматизированной установки для измерений электропроводности четырехзондовым методом (1 – кислородный насос; 2 – осушитель/барботер; 3 – компрессор; 4 – печь; 5 – измерительная ячейка на 5 образцов; 6 – датчик pO_2 ; 7 – образец; 8 – управляющая термопара; 9 – измерительная термопара; 10 – терморегулятор; 11 – ПК; 12 – Блок АЦП-ЦАП).

Двухконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 25-1000°C также была измерена удельная электропроводность полученных кислород-проводящих объемных керамических электролитов. На торцы измеряемых образцов были нанесены платиновые электроды путем вжигания платиновой проводящей пасты. Измерения проводили на установке "Комплекс программно-аппаратурный для исследования электрических свойств нанокристаллической керамики", включающего в себя термостатируемое нагревательное устройство, регулятор температуры, две термопары, программно-измерительный блок (рисунок 7) [195]. Величину удельной электропроводности определяли по формуле (6). Относительная погрешность измерений составляла не более 10%.

Методом Веста-Таллана были определены числа переноса ионов и электронов объемных твердых электролитов. Данный метод также был применён с использованием установки "Комплекс программно-аппаратурный для исследования электрических свойств нанокристаллической керамики" и основан на том, что при наложении потенциала менее 2 В в среде с низким парциальным давлением кислорода происходит постепенное запираение ионного тока вследствие поляризации [196-197].

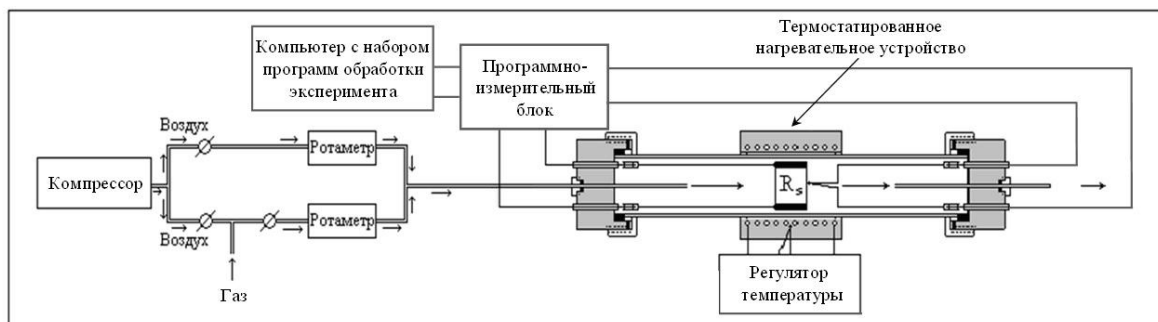


Рисунок 7. Схема установки "Комплекс программно-аппаратурный для исследования электрических свойств нанокристаллической керамики" [195].

В качестве инертного газа использовали смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (данной смеси соответствует парциальное давление кислорода 10^3 Па). Измерения проводили на постоянном токе в слабых ($U = 0,5$ В) полях после длительного (до 30 мин) спада тока. Вклад ионной и электронной долей проводимости оценивали по формулам:

$$t_e = R_{\text{air}}/R_e, \quad (7)$$

$$t_i = 1 - t_e, \quad (8)$$

где t_e и t_i – числа переноса электронов и ионов соответственно, R_{air} и R_e – сопротивление образца, измеренное на воздухе и в атмосфере инертного газа.

2.4.11. Исследование газочувствительных свойств тонких пленок

Газочувствительные свойства полученных оксидных плёнок изучались на специализированной прецизионной установке. В качестве детектируемого сигнала для оксидных плёнок измеряли сопротивление с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A, отклик на кислород рассчитывался по формуле: $S = R_{\text{gas}}/R_{\text{Ar}}$ (где R_{gas} – сопротивление плёнки при заданной концентрации кислорода, R_{Ar} – сопротивление плёнки в среде аргона). Газовая среда создавалась в кварцевой ячейке с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с пропускной способностью 200 и 1000 мл/мин (стабильность сигнала $\pm 0,5$ мл/мин). Чувствительность к кислороду изучалась в широком диапазоне концентраций – 1-20 %. Бескислородная среда в ячейке создавалась с помощью аргона (99,99995% чистоты), к которому ступенчато подавались различные концентрации кислорода. Отклики измерялись в температурном интервале 300-450°C с шагом в 50°C.

ГЛАВА 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллического высокотемпературного кислород-проводящего электролита в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – Gd_2O_3 – MgO

Выбор данной системы обусловлен необходимостью стабилизации кубической структуры диоксида циркония в широком диапазоне температур эксплуатации (100–1200°C), что возможно достичь легированием оксидами металлов с более низкой степенью окисления (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , MgO). Это позволяет осуществить гетеровалентное замещение ионов в катионной подрешетке кристаллической решетки ZrO_2 и тем самым увеличить концентрацию кислородных вакансий и, следовательно, улучшить электрофизические свойства керамики, а именно ионную долю проводимости, которая является основным критерием применимости материала в качестве электролита при изготовлении ТОТЭ. Введение небольших количеств оксида магния (до 10 мол.%) в твердый раствор на основе диоксида циркония позволяет не только обеспечить ионную проводимость, но и повысить термическую стойкость получаемого твердого электролита (например, по сравнению с 3YSZ), что крайне важно при создании топливных элементов с высокими рабочими температурами. При этом известно, что частичное замещение иттрия на гадолиний в твердых электролитах со структурой флюорита, как правило, позволяет повысить величину их ионной проводимости. В связи с этим для улучшения электрофизических свойств традиционно используемых материалов на основе ZrO_2 перспективным подходом является его одновременное легирование оксидами иттрия, гадолиния и магния при сохранении тетрагональной или кубической кристаллической решетки. При этом оптимальным суммарным количеством легирующих компонентов является 8-10 мол.%. Таким образом, в качестве объекта исследования был выбран состав $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$.

3.1.1. Синтез нанодисперсного оксида состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ методом совместного осаждения гидроксидов металлов

Методом совместного осаждения с элементами криотехнологии (см. п. 2.1.1) был получен рентгеноаморфный ксерогель (сушка 150°C, 1 ч.), который далее прокаливался при

600°C в течение 1 часа с образованием нанопорошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$.

Процессы термолитза полученного ксерогеля изучены с помощью синхронного (ТГА/ДСК/ДТА) термического анализа (рисунок 8). Для сравнения на рисунке 8а приведены данные термического анализа для осадка, не подвергнутого низкотемпературной обработке при -25°C . Как видно из кривой ДТА, в ходе нагрева имеет место двухступенчатая потеря массы, сопровождающаяся эндотермическим (минимум при $\sim 140^\circ\text{C}$) и экзотермическим эффектом (максимум при 450°C).

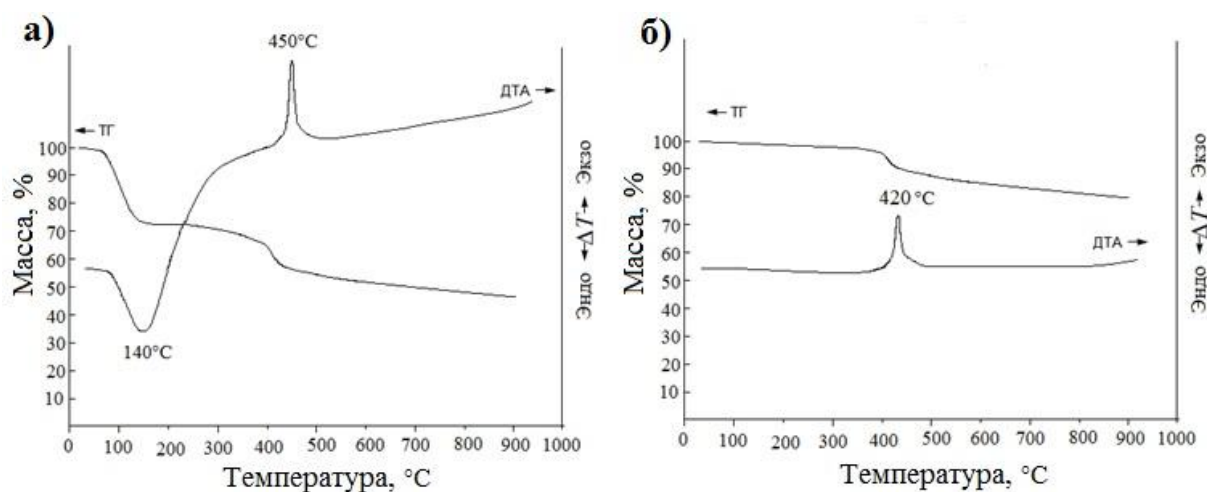


Рисунок 8. Стадии процесса термолитза ксерогеля $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, полученного методом совместного осаждения: а) без низкотемпературной обработки ксерогеля, б) после замораживания ксерогеля при -25°C (24 ч).

Экзоэффект на кривой ДТА, по данным РФА, свидетельствует о процессе кристаллизации твердого раствора на основе диоксида циркония в метастабильной кубической структуре типа флюорита (c-ZrO_2). При замораживании соосажденных гидроксидов в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ограничивается диффузионная подвижность частиц, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия между частицами осадка. На кривой ДТА (рисунок 8б), характеризующей процесс термолитза ксерогеля после замораживания при -25°C , отсутствует эндотермический эффект, соответствующий дегидратации, то есть удаление большей части воды происходит в процессе заморозки осадка. Потеря массы для ксерогеля, прошедшего воздействие пониженных температур, составила около 20%. На кривой ДТА также фиксируется снижение температуры кристаллизации ($450^\circ\text{C} \rightarrow 420^\circ\text{C}$). Это связано с тем, что низкотемпературная обработка осадка позволяет сохранить наноразмерное состояние частиц и увеличить химическую активность ксерогеля [129]. На основании результатов термического

анализа был выбран режим дальнейшей термической обработки исследуемого ксерогеля (600°C , 1ч), в результате которой будут завершены основные процессы термолиза.

Ксерогель, полученный методом совместного осаждения с элементами криотехнологии в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, был исследован с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 9). Как видно из рисунка сорбционную кривую для образца ксерогеля можно отнести к IV типу по классификации ИЮПАК, характеризующемуся наличием мезопор, в которых происходит капиллярная конденсация адсорбтива, вызывающая появление гистерезиса [198]. Данный вывод также может быть подтвержден кривой распределения пор по размерам (рисунок 9, врезка), свидетельствующей о наличии мезопор со средним размером 3,5 нм; удельный объем пор составляет $0,08\text{ см}^3/\text{г}$.

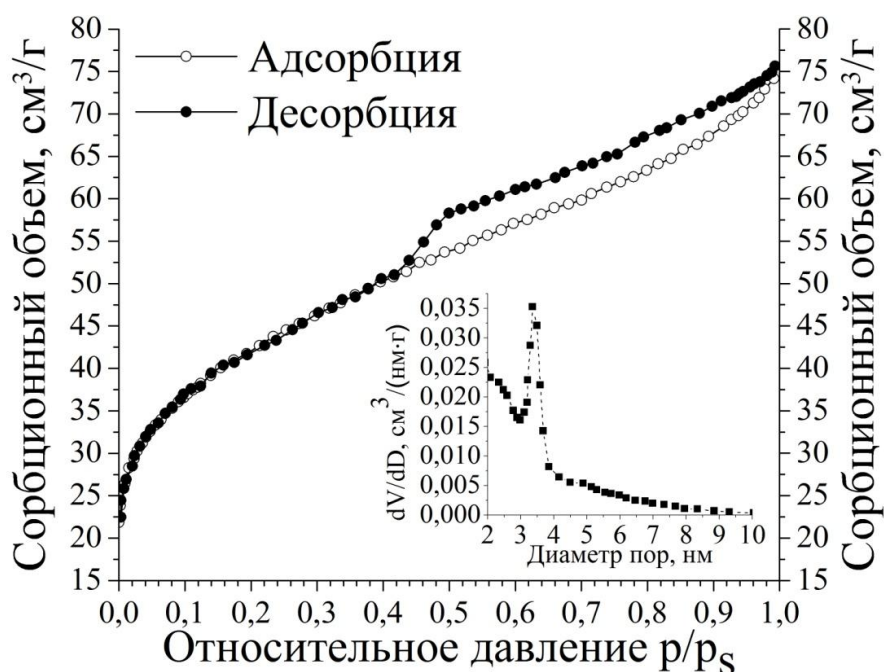


Рисунок 9. Изотерма адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для ксерогеля состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$.

Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$ данного ксерогеля составила $151\text{ м}^2/\text{г}$. Ход петли капиллярно-конденсационного гистерезиса можно отнести к типу НЗ по классификации ИЮПАК, что свидетельствует о щелевидной форме пор.

Результаты рентгенофазового анализа полученного нанопорошка свидетельствуют о формировании кубической кристаллической структуры типа флюорита ($a=5,411\text{ \AA}$) после проведения обжига при 600°C в течение 1 часа. По результатам РФА, исследуемый нанопорошок характеризуется средним размером ОКР около 10 нм. При дальнейшем обжиге в

интервале температур 600–1400°C кубическая структура твердого раствора сохраняется (рисунок 10).

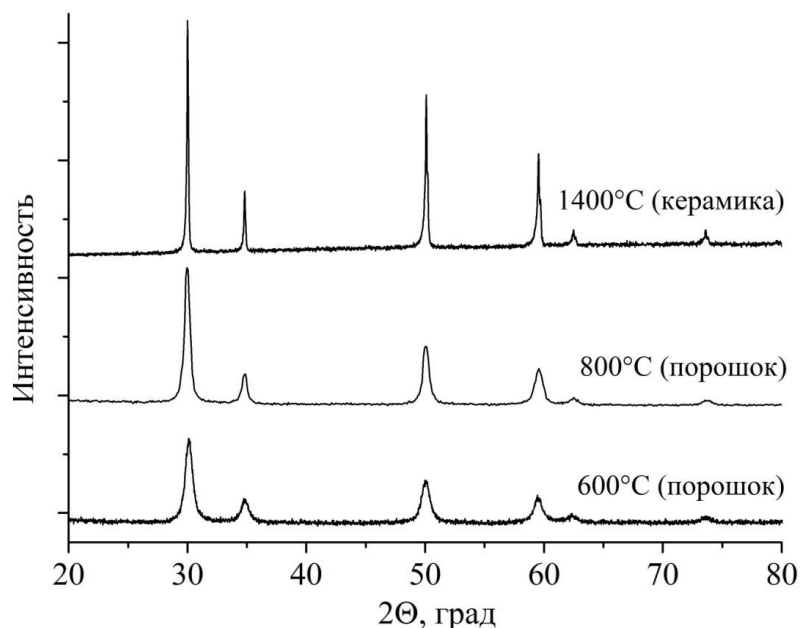


Рисунок 10. Рентгенограммы нанопорошка, прокалённого при 600°C (1 ч) и 800°C (1 ч) и полученного на его основе керамического образца (1400°C, 2 ч) состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ ($a=5,411 \text{ \AA}$).

Одним из важных параметров нанокристаллических оксидных порошков является их устойчивость к росту кристаллитов при термообработке [129, 9]. На рисунке 11 представлена температурная зависимость среднего размера ОКР полученного кубического твердого раствора. Видно, что скорость процесса роста кристаллитов в интервале температур 400–1400°C (4 нм → 56 нм) близка к линейной.

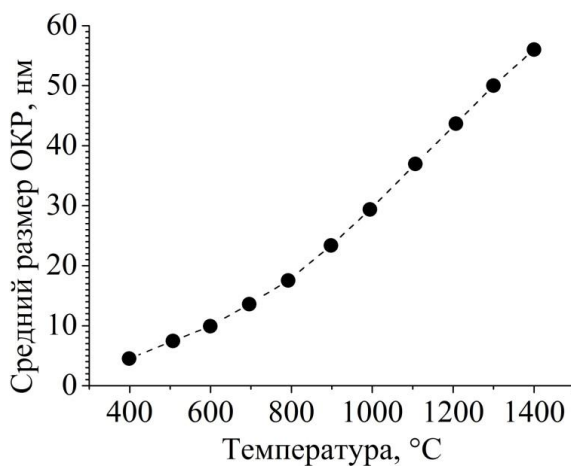


Рисунок 11. Изменение среднего размера ОКР твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ в интервале температур 400–1400°C.

3.1.2. Консолидация нанопорошка состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ методом холодного прессования с последующим спеканием

Консолидация полученного нанопорошка на основе ZrO_2 , обожженного при 600°C , проводилась методом ХППС при давлении 150 МПа. Изотермическая выдержка при температуре 1400°C составляла 2 ч, а скорость нагрева – $350\text{-}400^\circ/\text{ч}$. Достаточно большая скорость нагрева была выбрана с целью снижения скорости роста кристаллитов. По данным РФА полученные керамические образцы характеризовались кубической кристаллической структурой типа флюорита (рисунок 10) со средним размером ОКР около 56 нм. Открытая пористость, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляла ~5 %, а относительная плотность – 92%. Микроструктура керамических образцов состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ была исследована методом растровой электронной микроскопии (рисунок 12). Из микрофотографии видно, что полученный материал является достаточно плотным со средним размером зерен 1-2 мкм. В структуре образца наблюдается также небольшое количество пор со средним размером 400-600 нм. Результаты анализа микроструктуры скола керамического образца в режиме контраста по среднему атомному номеру свидетельствуют об однородности материала и отсутствии примесей. Энергодисперсионный элементный микроанализ полученного керамического материала свидетельствует о соответствии его химического состава заданному.

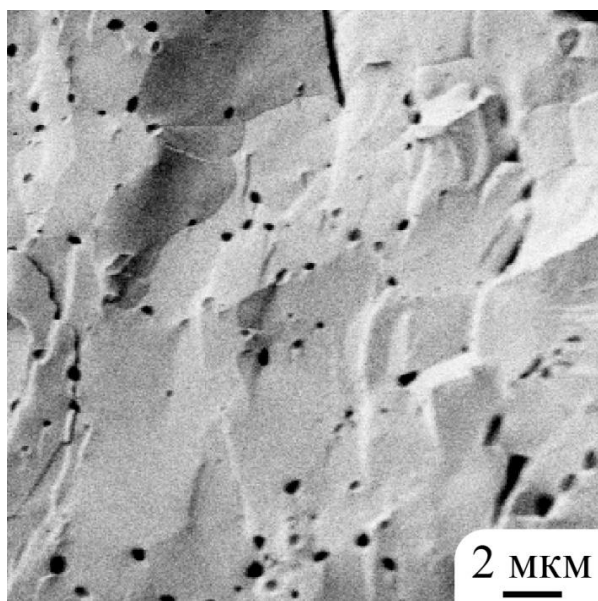
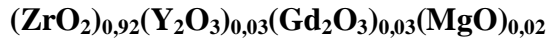
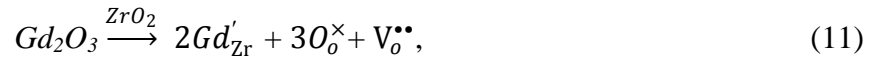


Рисунок 12. Микроструктура скола керамического образца состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, полученного методом холодного прессования с последующим спеканием при 1400°C , в течение 2 часов.

3.1.3. Электрофизические свойства твердого электролита состава



Образование кислородных вакансий, обуславливающих появление ионной проводимости в кубической решетке ZrO_2 при добавлении Y_2O_3 , Gd_2O_3 и MgO , происходит в соответствии со следующими квазихимическими уравнениями (в обозначениях Крёгера-Винка [27]):



где Y'_{Zr} , Gd'_{Zr} , Mg_{Zr}'' – ион иттрия, гадолиния или магния на месте иона Zr^{4+} с отрицательным эффективным зарядом, $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия с положительным зарядом, компенсирующим заряд допанта, $3\text{O}_\text{o}^\times$ – атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом.

Температурная зависимость удельной электропроводности твердого электролита состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ (рисунок 13) носит полупроводниковый характер, полученный материал обладает кислород-ионным механизмом проводимости ($\sigma_{800}^\circ\text{C} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см) с числом переноса ионов $t_i = 0,98$ и энергией активации $E_a = 0,68$ эВ.

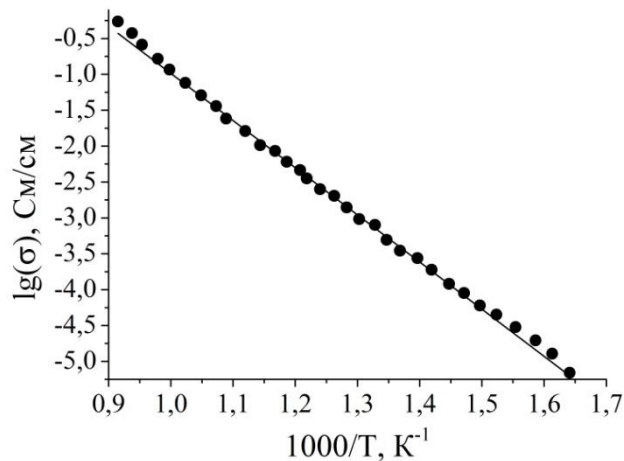


Рисунок 13. Температурная зависимость удельной электропроводности твердого электролита $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$.

По результатам исследования электрофизических свойств полученного твердого электролита состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, было установлено, что он обладает улучшенными значениями электропроводности при 800°C по сравнению с 8YSZ [24], что подтверждает эффективность частичного замещения оксида иттрия в его составе на Gd_2O_3 и

MgO. Кроме того, полученный керамический электролит обладает достаточно высокими значениями плотности (92%), низкими значениями открытой пористости (~5%), а также высокими значениями чисел ионного переноса ($t_i = 0,98$), что позволяет рекомендовать его в качестве высокотемпературного твердого электролита для ТОТЭ. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения предложенной методики синтеза керамики состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ при получении твердого электролита на основе диоксида циркония для твердооксидных топливных элементов.

3.2. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллических среднетемпературных кислород-проводящих электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

3.2.1. Синтез нанодисперсных оксидов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) методами совместного осаждения гидроксидов металлов и совместной кристаллизации солей

С использованием жидкофазных методов синтеза: совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии (см. п.п. 2.1.1) и совместной кристаллизации солей (см. п.п. 2.1.2) получены рентгеноаморфные ксерогели (сушка 150°C , 1 ч) и высокодисперсные порошки (обжиг 600°C , 1 ч) состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,10; 0,15; 0,20$). Термическое поведение ксерогелей указанного состава, полученных методом совместного осаждения, осуществляли с использованием синхронного ТГА/ДСК термического анализа в токе воздуха и аргона (рисунок 14). Как видно из рисунка, изменение состава газового потока на термическое поведение порошков влияет менее существенно, чем варьирование соотношения металлов. Для всех образцов при нагревании характерно ступенчатое уменьшение массы, сопровождающееся эндотермическими эффектами в интервалах $20\text{--}300^\circ\text{C}$ (Δm имеет значение $\sim 5\text{--}6\%$ – в токе воздуха; $\sim 3\text{--}4\%$ – в токе аргона) и $300\text{--}550^\circ\text{C}$ ($\Delta m \sim 6\text{--}7\%$ – в токе воздуха; $\sim 4\text{--}5\%$ – в токе аргона), относящиеся к процессам дегидратации и разложения сложных гидроксидов церия и иттрия. Показано, что интенсивность данных эффектов и величина соответствующих ступеней потери массы (как и суммарная потеря массы навески в результате нагрева до 1200°C) в токе воздуха выше, чем в инертной атмосфере, и растут с увеличением содержания иттрия. Результаты анализа также свидетельствуют о появлении в температурном интервале $200\text{--}300^\circ\text{C}$ на кривой ДСК экзоэффекта для ксерогелей составов $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$, интенсивность которого, как и сопровождающая потеря массы, растёт с уменьшением

содержания иттрия. В интервале 300-550°C происходит также и кристаллизация образующегося кубического твердого раствора в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. Однако, экзотермический эффект процесса кристаллизации кубического твердого раствора отсутствует. Это связано с тем, что кристаллизация носит плавный непрерывный характер и происходит одновременно с разложением гидроксидов. Установлено, что проведение термического анализа в токе инертного газа приводит к уменьшению интенсивности данного процесса – уменьшаются значения теплового эффекта и потери массы (Δm для состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ имеет значение ~2% – в токе воздуха и ~1% – в токе аргона). Определено также смещение максимума данного экзоэффекта на 8 градусов в низкотемпературную область с 293 (для $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$) до 285°C (для $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$) при увеличении содержания иттрия – в кислородсодержащей атмосфере, и, соответственно, с 294 до 286°C – в токе аргона.

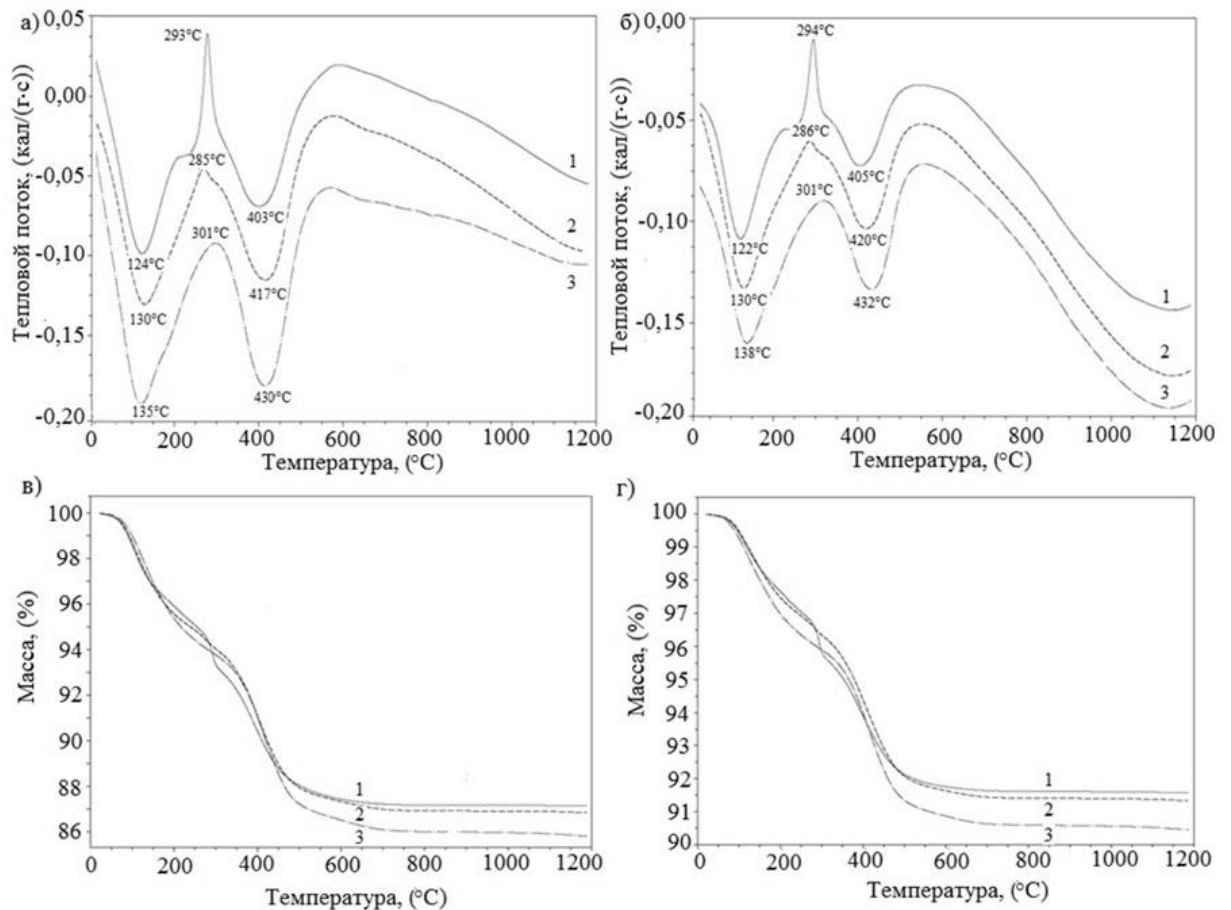


Рисунок 14. Кривые ДСК ксерогелей в потоке воздуха (а) и в среде аргона (б); кривые ТГА в потоке воздуха (в) и в среде аргона (г) ксерогелей, полученных методом совместного осаждения, состава: 1 - $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$; 2 - $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$; 3 - $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$.

Как видно из рисунка 14, все вышеописанные процессы сопровождаются увеличением теплового эффекта с ростом концентрации иттрия. Такая закономерность связана с тем, что

разложение гидроксида иттрия, являющегося составной частью смешанного гидроксида, довольно сложный процесс, он происходит ступенчато и сопровождается рядом эндоэффектов. Сравнительный анализ исследований процесса термолитиза на воздухе и в среде аргона показывает схожесть процессов, однако в инертной атмосфере тепловые эффекты намного менее интенсивны. Таким образом, результаты синхронного (ТГА/ДСК) анализа полученных ксерогелей наглядно отражают зависимость их термического поведения от соотношения металлов и газового состава атмосферы [130].

Процесс термолитиза кристаллогидратов, синтезированных методом совместной кристаллизации нитратов церия и иттрия, в токе воздуха и аргона также был изучен методом синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа (рисунок 15).

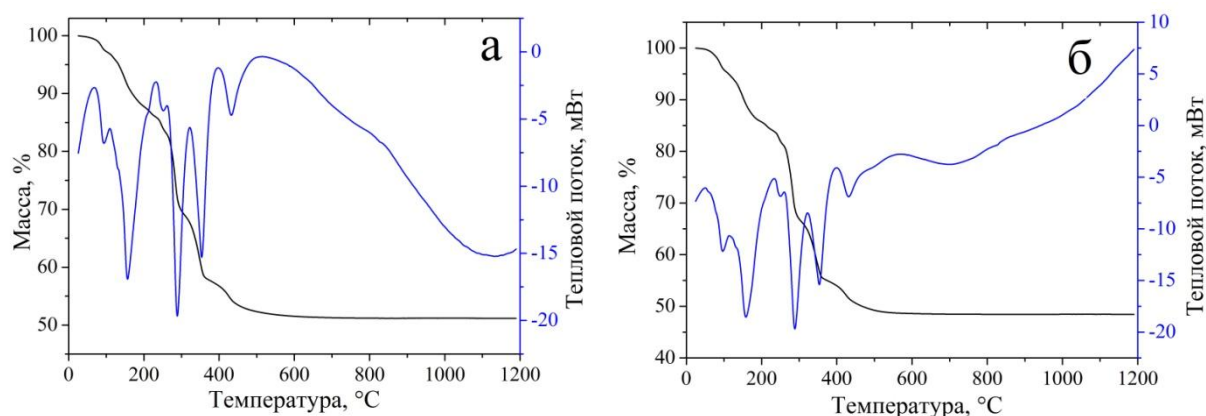


Рисунок 15. Кривые ДСК и ТГА в потоке воздуха (а) и в среде аргона (б) порошка состава $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.20}$, полученного методом совместной кристаллизации.

Как видно из термограмм порошка, соответствующего целевому составу $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.20}$, при повышении температуры имеет место сложный процесс 6-ступенчатой потери массы, который сопровождается 6 эндотермическими эффектами с минимумами при 94, 157, 252, 289, 354 и 432°C – в токе воздуха, и при 97, 158, 250, 288 и 354 и 431°C – в токе аргона. Они связаны с процессами дегидратации и разложением нитратов церия и иттрия. Максимумы первых двух низкотемпературных тепловых эффектов смещаются в область более высоких температур при нагревании порошка в инертной атмосфере, а следующие 2 эффекта, напротив, смещаются при этом в область более низких температур. Положение минимума теплового эффекта 5-й ступени потери массы не зависит от состава потока газа. Малоинтенсивный эндотермический эффект с минимумом при 431-432°C соответствует 6-й ступени потери массы (~8% в токе воздуха; ~5% в инертной атмосфере). Как видно из кривых ТГА, масса порошков стабилизируется при температуре около 500°C, а общее значение потери массы при нагреве до 1200°C составило в обоих случаях около 50%.

Сравнительный анализ процессов термолитза ксерогелей, полученных двумя методами синтеза (методом соосаждения гидроксидов и совместной кристаллизации солей) показал, что потери массы, соответствующие процессам дегидратации намного меньше в первом случае. Такие результаты связаны с тем, что при синтезе более «тонким» химическим методом – совместного осаждения гидроксидов металлов – использовали элементы криотехнологии, а именно заморозку осажденных гидроксидов при температуре -25°C , при которой происходит удаление адсорбционной и большей части кристаллизационной воды на этапе замораживания осажденных гидроксидов. Это происходит в связи с тем, что обработка гидроксидов при -25°C способствует ослаблению межмолекулярного взаимодействия между частицами и, следовательно, увеличению дисперсности осажденного продукта, активируя процесс дегидратации.

Методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 16) проведены исследования синтезированных ксерогелей и нанопорошков составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,10; 0,15; 0,20$), полученных разными методами жидкофазного синтеза.

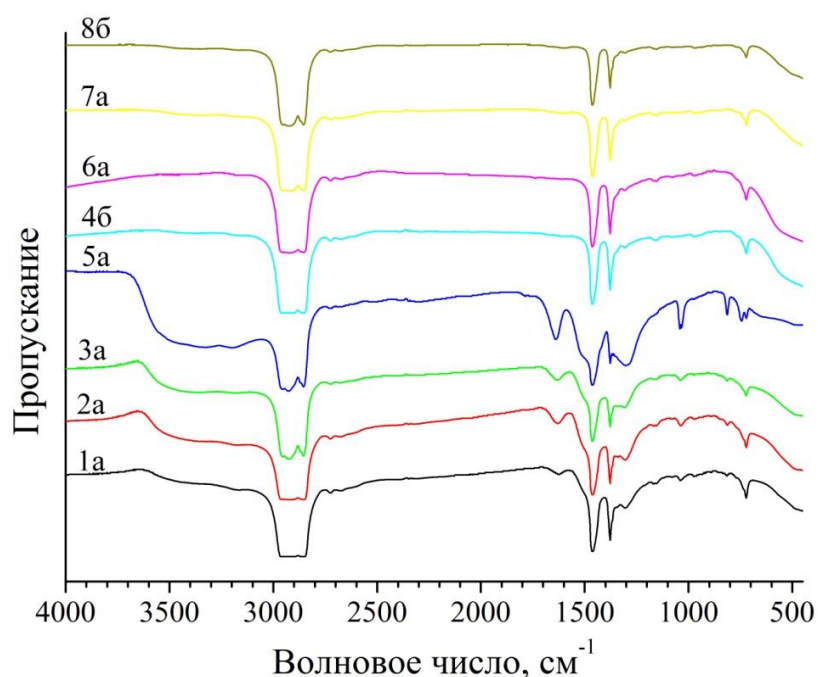


Рисунок 16. ИК-спектры пропускания ксерогелей (1-4) и нанопорошков (5-8), полученных методом соосаждения (а) и совместной кристаллизации (б)

1а, 5а – $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$; 2а, 6а – $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$; 3а, 7а – $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$;

4б, 8б – $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$.

Полосы поглощения в интервале 3000-3750 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп), а также в области 1600-1630 см^{-1} (деформационные колебания НОН) свидетельствуют о наличии в составе ксерогелей кристаллизационной воды, причем ее количество в образцах (1-3), полученных методом соосаждения, значительно меньше, чем в образце (4), полученном методом совместной кристаллизации. Данный вывод находится в согласии с результатами термического анализа, а также подтверждает эффективность применения элементов криотехнологии при проведении синтеза методом соосаждения. В области 400-500 см^{-1} наблюдается небольшая полоса колебаний Се(У)-О. Полосы поглощения с максимумами при 1316, 1041 и 815 см^{-1} в образце (4) относятся к колебаниям связей нитрат-ионов нитратов церия и иттрия. После проведения термообработки при 600°C в течение 1 ч на ИК-спектрах пропускания образцов (5-8) отсутствуют полосы поглощения, характерные для кристаллизационной воды и нитрат-ионов, что свидетельствует об их удалении и формировании метастабильной кристаллической структуры твердых растворов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

По результатам низкотемпературной адсорбции азота, нанопорошки составов $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$, полученные с помощью метода совместного осаждения и обожженные при 600°C, характеризуются значениями удельной площади поверхности 55,6 и 97,5 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно (таблица 3).

Таблица 3. Параметры микроструктуры нанопорошков $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота

Состав	Метод синтеза	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$	$V_{\text{пор}}^*, \text{см}^3/\text{г}$
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$	Соосаждение	$55,6 \pm 0,6$	1,1	0,054
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$		$97,5 \pm 1,0$	1,1	0,038
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$	Совместная кристаллизация	$2,1 \pm 0,1$	1,9	0,005
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$		$3,9 \pm 0,8$	2,2	0,009

* Удельный объем пор определен по предельному заполнению ($P/P_0 = 0,99$) [186].

Изотермы сорбции данных порошков (рисунок 17 а, б), по-видимому, относятся к смешанному типу. Ветвь адсорбции, предположительно, относится к I типу, характерному для микропористых материалов [199]. В то же время появление на кривых гистерезиса вызвано наличием мезопор, в которых и происходит капиллярная конденсация адсорбтива, что указывает на IV тип изотерм, присущий мезопористым материалам. Данные выводы подтверждаются кривыми распределения пор по размерам (рисунок 17 в), которые свидетельствуют о наличии в исследуемых твердых растворах не только микропор со средним размером ~ 1 нм, но и незначительного количества мезопор размером до 5-6 нм. Ход петли капиллярно-конденсационного гистерезиса порошков состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ и

$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ по классификации ИЮПАК можно отнести к типу H2, что свидетельствует о бутылкообразной форме пор.

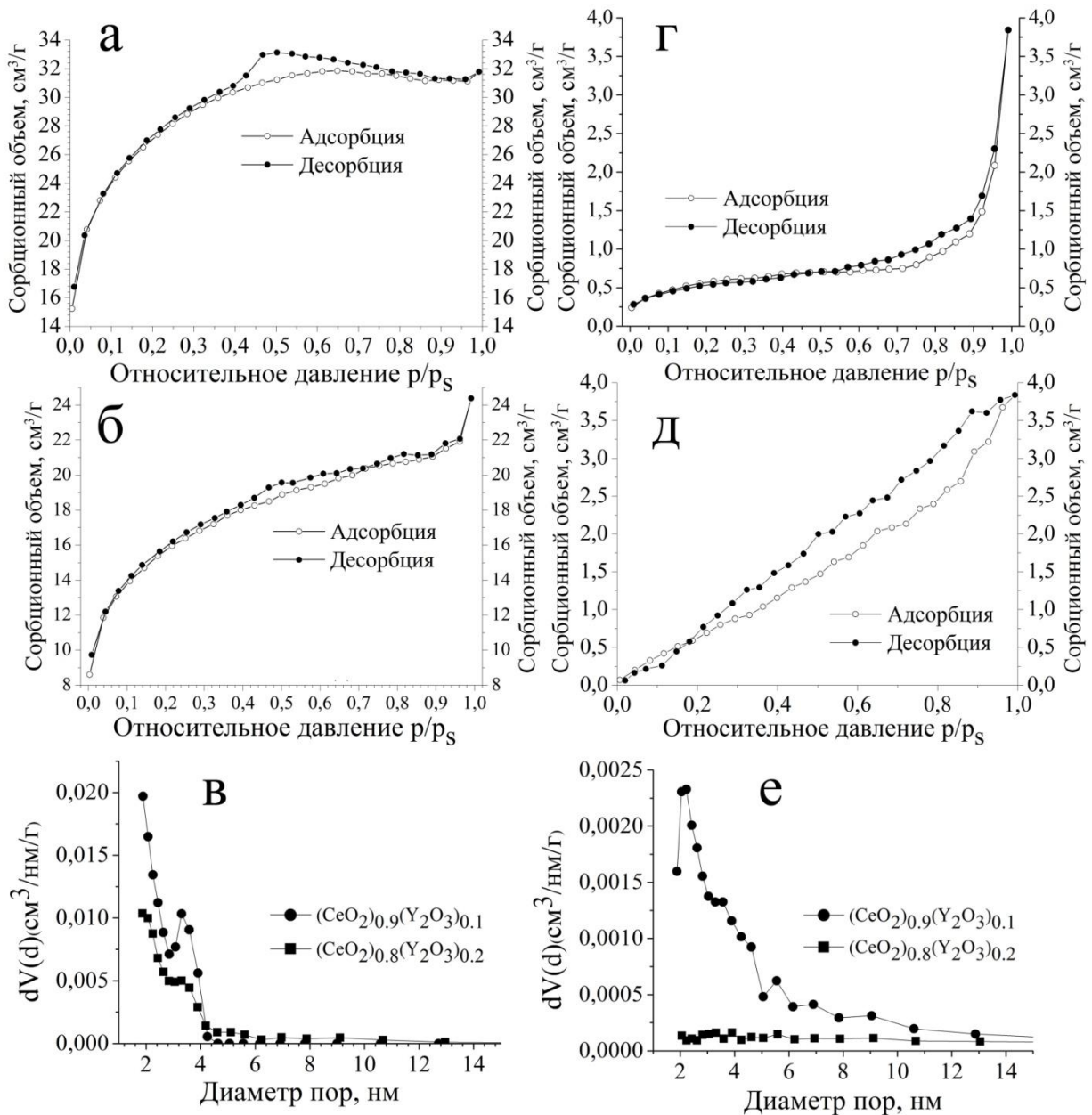


Рисунок 17. Изотермы адсорбции-десорбции нанопорошков $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (а, г), $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ (б, д) и соответствующие им кривые распределения пор по размерам (в, е), (метод соосаждения (слева), совместной кристаллизации (справа)).

Порошки указанных составов, полученные методом совместной кристаллизации и обожженные при 600°C , также характеризуются изотермами комбинированного типа. Анализ кривых адсорбции говорит, что они относятся ко II типу (рисунок 17 г, д), характерному для непористых образцов. Такие результаты обуславливают низкие значения удельной площади поверхности (таблица 3). Однако, слабовыраженный гистерезис и кривые распределения пор по

размерам (рисунок 17 е) указывают на наличие мезопор, средний размер которых возрастает по сравнению с методом соосаждения до 8-10 нм, а их удельный объем уменьшается на порядок (0,005-0,009 см³/г). Петли гистерезиса в данном случае относятся к типу НЗ, указывающему на наличие щелевидных пор.

Результаты анализа полученных порошков методом низкотемпературной адсорбции азота, свидетельствуют о том, что метод совместного осаждения позволяет получать порошки с удельной площадью поверхности (55,6 - 97,5 м²/г) на порядок большей по сравнению с порошками, полученными методом совместной кристаллизации (2,1 - 3,9 м²/г). Нанопорошки, полученные методом соосаждения с элементами криотехнологии, являются микропористыми с небольшим количеством мезопор, размер которых в 1,5-2 раза меньше по сравнению с порами, характерными для порошков, полученных методом совместной кристаллизации. При этом их форма также зависит от метода синтеза: соосаждение гидроксидов приводит к формированию бутылкообразных пор, а совместная кристаллизация солей позволяет получать щелевидные поры. Таким образом, полученные данные позволяют выбрать метод синтеза порошков с наиболее предпочтительными параметрами – размером частиц, показателями пористости и величиной удельной площади поверхности, которые необходимы для получения керамики.

Изучение кристаллической структуры полученных нанопорошков (рисунок 18) было проведено с помощью рентгенофазового анализа (РФА), результаты которого хорошо согласуются с данными низкотемпературной адсорбции азота.

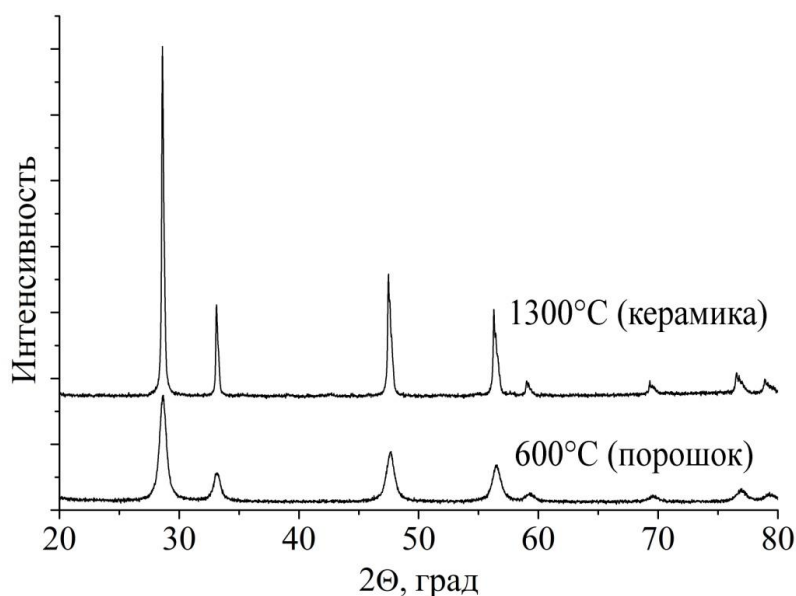


Рисунок 18. Рентгенограммы нанопорошка (а) и керамического образца (б) состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$, полученного методом совместной кристаллизации ($a = 5, 412 \text{ \AA}$).

РФА свидетельствует о том, что при синтезе методом совместного осаждения после обжига при 600°C в течение 1 ч были получены более высокодисперсные твердые растворы, обладающие кубической структурой типа флюорита со средним размером ОКР ~7-8 нм. В то время как нанопорошки, синтезированные методом совместной кристаллизации, обладают аналогичной структурой, но бóльшим средним размером ОКР (~10-11 нм). Данный факт указывает на то, что метод соосаждения позволяет получать более мелкодисперсные порошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,10; 0,15; 0,20$), чем в случае использования метода совместной кристаллизации. При дальнейшем обжиге в интервале температур 600-1300°C сохраняется однофазность керамических образцов, полученных на основе синтезированных нанопорошков.

Мезоструктура полученных нанопорошков была изучена с использованием малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) – дифракционного метода, который используется для изучения мезоструктуры в физике конденсированного состояния вещества, в физико-химических процессах дисперсных систем и т.д. В МУРН используется излучение с длиной волны в несколько ангстрем, т.е. порядка межатомных расстояний в конденсированной фазе вещества. Данный метод широко применяется при изучении ядерных и магнитных неоднородностей в различных материалах, в том числе при исследовании пористых сред, сплавов, нанопорошков, неорганических и органических золь-гель нанокompозитов и т.п., в которых присутствует сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от десятков ангстрем до сотен микрометров.

На рисунке 19 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН для образцов нанопорошков $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,1$ и $0,2$), полученных методами соосаждения и совместной кристаллизации, соответственно. Дифференциальное макроскопическое сечение $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН описывает вероятность взаимодействия нейтронов с ядрами частиц порошков. Как видно из рисунка 19, зависимости сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН для образцов нанопорошков $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,20$) синтезированных разными методами, существенно различаются. Так, в области больших $q \geq 0,35 \text{ нм}^{-1}$ МУРН для образцов, полученных методом соосаждения, превышает рассеяние для нанопорошков, синтезированных методом совместной кристаллизации. Это, очевидно, связано с разницей значений $S_{\text{уд}}$ (\approx в 25 раз, см. таблица 4) для образцов, синтезированных разными методами, которая, как известно [200], линейно входит в выражение для сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$. При $q \leq 0,35 \text{ нм}^{-1}$, где МУРН определяется рассеянием на неоднородностях с характерными размерами $d_c \geq 18 \text{ нм}$, наблюдается обратная картина – рассеяние для образцов, полученных методом совместной кристаллизацией, начинает существенно превышать рассеяние для нанопорошков, полученных методом соосаждения.

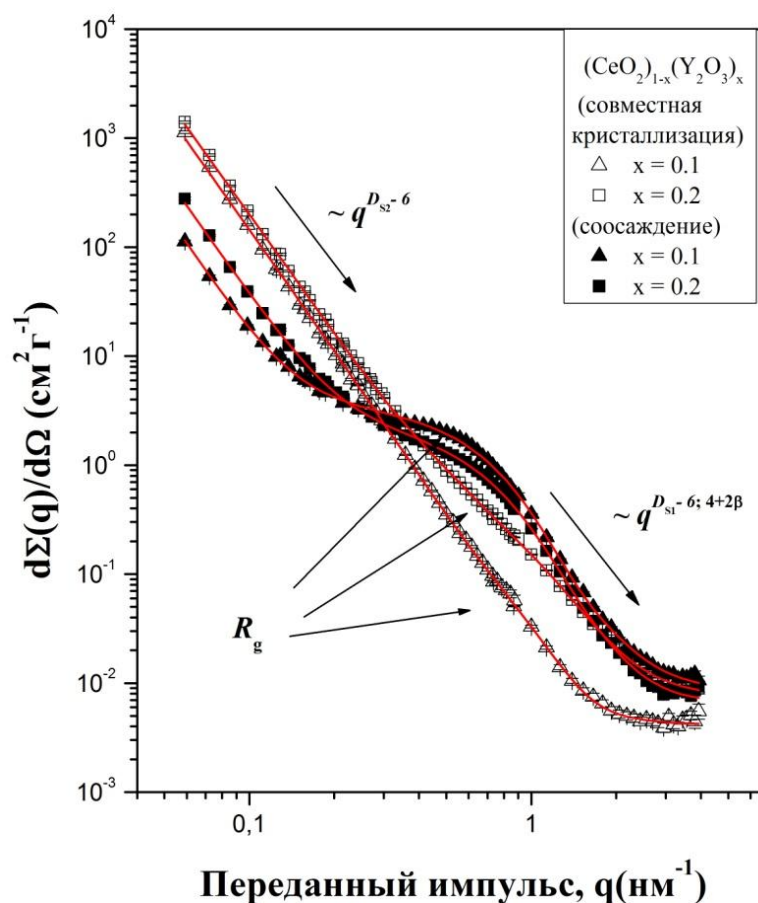


Рисунок 19. Дифференциальное макроскопическое сечение $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН нанопорошками $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,20$), полученными методом совместной кристаллизации (белые маркеры) и соосаждения (черные маркеры), от переданного импульса q . Сплошные линии - результаты подгонки экспериментальных данных по формуле (12).

Это означает, что метод соосаждения позволяет получать нанопорошки, более однородные по ядерной плотности в мезоскопическом масштабе, чем при использовании метода совместной кристаллизации.

В то же время, общим для всех образцов является тот факт, что на соответствующих им кривых рассеяния можно выделить два диапазона: в области больших и малых переданных импульсов, где поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ подчиняется степенным законам $q^{-\Delta}$ с разными значениями показателей степени $\Delta = n_1$ и n_2 , соответственно. В промежуточной области, диапазон которой, как и место расположения на кривой рассеяния, явно зависит как от метода синтеза, так и от значения индекса нестехиометрии x , поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью (режим Гинье).

Таким образом, картина рассеяния, наблюдаемая для нанопорошков $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,20$), полученных как соосаждением, так и совместной кристаллизацией, является

типичной для рассеяния на системах с неупорядоченной структурой, в данном случае пористой (твердая фаза–пора), и свидетельствует о том, что в них существуют два типа рассеивающих неоднородностей, очень сильно отличающихся по характерному масштабу. Возможно, что это и независимые структуры, однако наиболее вероятно то, что данные порошки состоят из крупномасштабных неоднородностей (агломератов), построенных из небольших первичных неоднородностей (частиц). Для детального анализа наблюдаемой картины рассеяния было использовано обобщенное унифицированное экспоненциально-степенное выражение, учитывающее наличие в рассеивающей системе двух структурных уровней [201]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^2 \left(G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\operatorname{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_i} \right) + I_{inc} \quad (12)$$

Суммирование в (12) производится по числу структурных уровней. В наиболее общем случае выражение (12) обуславливает наличие 4-х свободных параметров для каждого структурного уровня, таких как: G_i – Гинье префактор, который прямо пропорционален произведению числа неоднородностей в рассеивающем объеме и средней плотности амплитуды рассеяния нейтронов ρ на них [202]; R_{gi} – радиус гирации; B_i – степенной префактор, который зависит от характеристик локальной структуры [203], и n_i – показатель степени. Параметр I_{inc} – некоторая, не зависящая от q , константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав исследуемых нанопорошков в виде сорбированной воды.

Для получения окончательных результатов выражение (12) сворачивалось с функцией разрешения установки, которая аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [190]. Экспериментальные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались методом наименьших квадратов (МНК) во всем исследуемом диапазоне q . Результаты данного анализа представлены на рисунке 19 и в таблице 4. Приведенные в таблице 4 данные показывают, что все нанопорошки $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,20$) представляют собой пористые системы с двухуровневой иерархической структурой, при этом метод синтеза и содержание оксида иттрия оказывают определенное влияние на ее параметры. Мезоструктура нанопорошков, полученных методом соосаждения, характеризуется наличием в них первичных частиц с характерным размером $d_1 = 2 \cdot (5/3)^{1/2} R_{g1} \approx 7$ нм и обладающих «диффузной» поверхностью [204], из которых формируются крупномасштабные ($d_2 \geq 120$ нм) поверхностно-фрактальные агломераты с фрактальной размерностью поверхности раздела фаз (твердая фаза-

пора) $D_{s2} = 6 - n_2$, существенно уменьшающейся с увеличением содержания Y_2O_3 с $D_{s2} = 2,60 \pm 0,06$ ($x = 0,1$) до $2,34 \pm 0,05$ ($x = 0,2$).

В случае образцов, полученных методом совместной кристаллизации, 1-й структурный уровень состоит из частиц, обладающих практически гладкими в масштабе используемых в данном эксперименте длин волн нейтронов границами $D_{s1} \approx 2$, из которых – на 2-м структурном уровне – формируются крупномасштабные ($d_2 \geq 120$ нм) поверхностно-фрактальные агломераты с фрактальной размерностью $D_{s2} = 2,36 \div 2,43 \pm 0,02$. Увеличение содержания иттрия в данном случае приводит к росту (почти в 1,5 раза) характерного размера d_1 первичных частиц, практически не влияя на фрактальную размерность D_{s2} .

Таблица 4. Параметры мезоструктуры нанопорошков $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,20$), синтезированных методами соосаждения и совместной кристаллизации, полученные из анализа данных МУРН

Образец	$(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$			
	Соосаждение		Совместная кристаллизация	
Параметры	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,1$	$x = 0,2$
d_2 (nm)	≥ 120			
$B_2 \cdot 10^6$ ($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot nm^{-n}$)	$2,6 \pm 0,7$	$1,7 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,5$	20 ± 1
$n_2 = 6 - D_{s2}$	$3,40 \pm 0,06$	$3,66 \pm 0,05$	$3,64 \pm 0,02$	$3,57 \pm 0,02$
G_1 ($cm^2 \cdot g^{-1}$)	$3,8 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,3$	$0,11 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,2$
$d_1 = 2 \cdot (5/3)^{1/2} \cdot R_{g1}$ (nm)	$7,1 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,5$	$8,8 \pm 0,4$
$B_1 \cdot 10^5$ ($cm^2 \cdot g^{-1} \cdot nm^{-n}$)	$2,0 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,05$
$n_1 = 6 - D_{s1}$ или $4 + 2\beta$	$4,24 \pm 0,03$	$4,21 \pm 0,05$	$3,97 \pm 0,12$	$3,87 \pm 0,10$
$I_{inc} \cdot 10^2$ ($cm^2 \cdot g^{-1}$)	$0,93 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,1$

Микроструктура полученных нанопорошков была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 20).

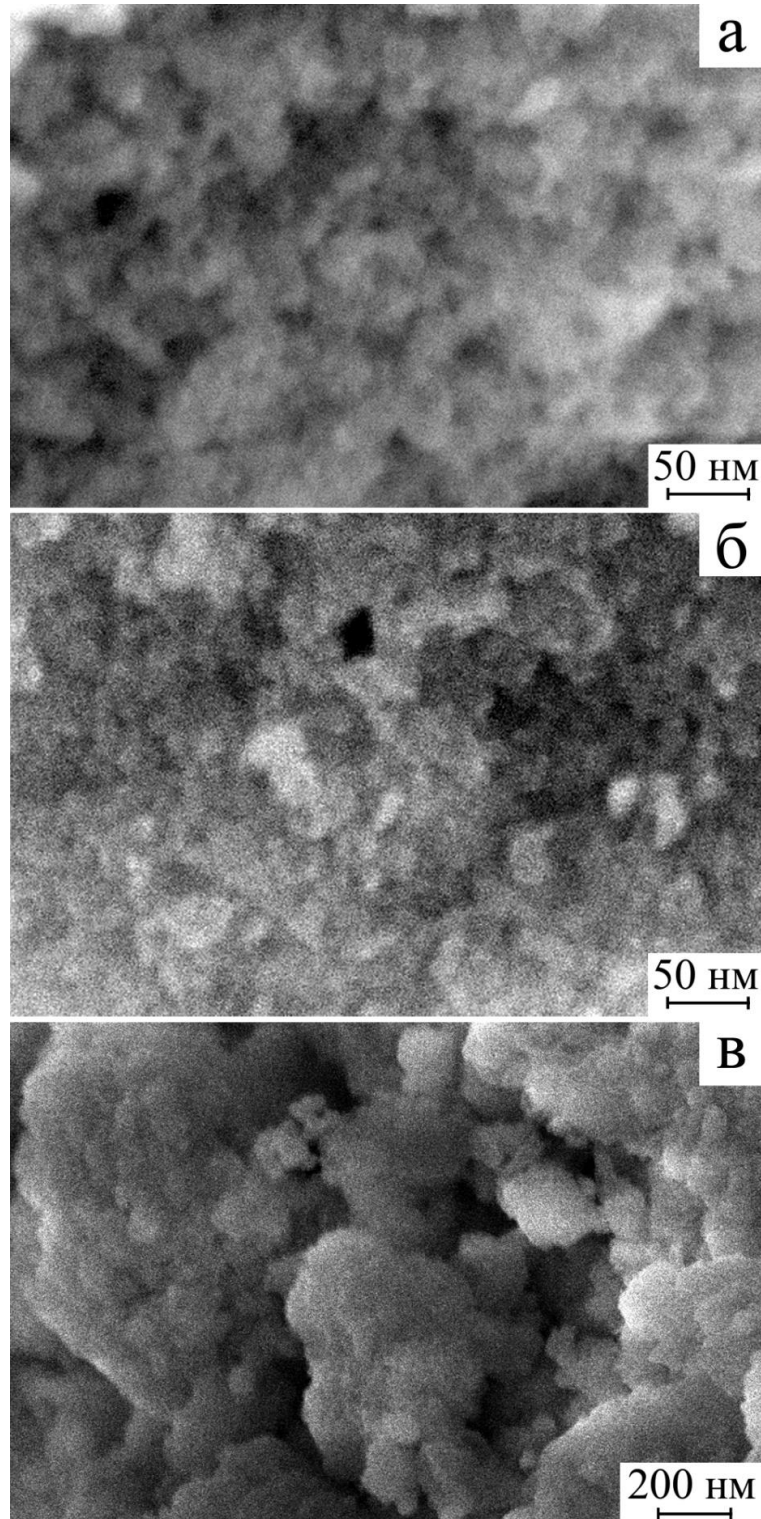


Рисунок 20. Микроструктура порошков, синтезированных методом соосаждения: а) $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$; б) $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ и методом совместной кристаллизации - в) $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$.

Анализ микрофотографий свидетельствует, что, как в случае совместного осаждения, так и при совместной кристаллизации наблюдается формирование агломерированных

нанопорошков. В первом случае агломераты состоят из наночастиц, средний размер которых незначительно уменьшается (с 13 до 10 нм) при увеличении содержания Y_2O_3 с 10 до 20%, что хорошо согласуется с результатами РФА. Кроме того, при синтезе методом совместной кристаллизации формируются агломераты с более сложной иерархической структурой, состоящие из глобулярных образований размером около 500-700 нм, которые, в свою очередь, образованы из наночастиц размером ~ 50 нм. Предположительно они состоят из нескольких кристаллитов, размер которых, по данным РФА, составляет около 10 нм [131].

3.2.2. Консолидация нанопорошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания

Консолидация нанопорошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x=0,10; 0,15; 0,20$), полученных методом совместного осаждения с элементами криотехнологии и методом совместной кристаллизации, проводилась методом ХППС ($P = 150$ МПа). Изотермическая выдержка при температуре $1300^\circ C$ составляла 2 ч. Микроструктура полученных керамических образцов была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 21).

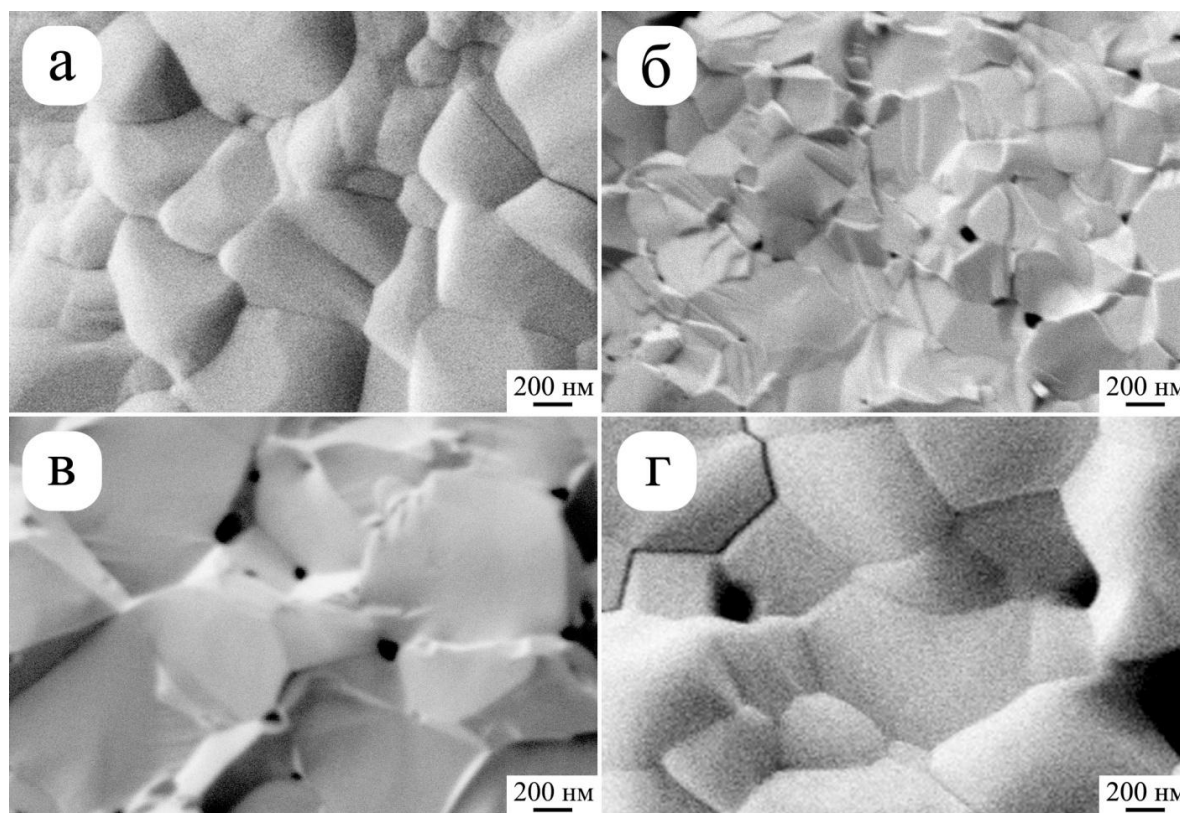


Рисунок 21. Микроструктура сколов керамических образцов состава $(CeO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$ (а, в) и $(CeO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,20}$ (б, г), полученных методом ХППС нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения (сверху) и совместной кристаллизации (снизу).

Результаты РЭМ свидетельствуют о том, что керамические образцы, полученные на основе нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения являются более плотными и содержат меньшее количество пор по сравнению с образцами, полученными на основе нанопорошков, синтезированных методом совместной кристаллизации.

Видно, что при увеличении содержания оксида иттрия в обоих случаях происходит замедление процесса роста зерен сформированной керамики: от 800 до 350 нм – в случае совместного осаждения, и от 1 мкм до 700 нм – в случае совместной кристаллизации. Кроме того, повышение концентрации Y_2O_3 приводит к снижению плотности полученной керамики, характеризующейся наличием пор, средний размер которых составляет около 50 нм (в случае совместного осаждения) и 80-100 нм (в случае совместной кристаллизации).

В таблице 5 представлены основные физико-химические свойства полученных керамических образцов в системе CeO_2 - Y_2O_3 . Как видно из данной таблицы, метод соосаждения позволяет получать более плотные (на ~7%) и высокодисперсные образцы (средний размер ОКР меньше на ~20%), что хорошо согласуется с результатами РЭМ и РФА. Увеличение содержания оксида иттрия в полученных образцах приводит к снижению их плотности, что, вероятно, связано с искажением решетки диоксида церия. Кроме того, при этом наблюдается замедление роста ОКР.

Таблица 5. Физико-химические свойства керамических образцов состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), полученных методом ХППС

X	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %*	$P_{\text{откр}}$, %	ОКР, нм	$\sigma_i \cdot 10^{-2}$ *, См·см ⁻¹ (700°С)	E_a , эВ
Совместное осаждение							
0,10	6,02	6,92	87	1,6	68	1,49	1,13
0,15	5,80	6,81	85	2,3	65	0,49	1,17
0,20	5,53	6,71	82	3,6	61	0,15	1,23
Совместная кристаллизация							
0,10	5,57	6,92	80	5,8	85	0,61	1,16
0,15	5,31	6,81	78	6,3	81	0,26	1,21
0,20	5,01	6,71	75	7,7	78	0,07	1,34

* $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментальная плотность; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность; $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность; $P_{\text{откр}}$ – открытая пористость; σ_i – величина ионной проводимости; E_a – энергия активации.

Было показано, что использование нанопорошков, полученных методом совместного осаждения гидроксидов с элементами криотехнологии, позволило получить более плотные и высокодисперсные твердые электролиты по сравнению с образцами на основе нанопорошков, полученных методом совместной кристаллизации солей. В связи с этим для проведения консолидации методом ИПС были выбраны нанопорошки, полученные методом совместного осаждения.

Кинетика процесса консолидации нанопорошков и уплотнения получаемых материалов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) методом ИПС была изучена путём контроля смещения плунжера в зависимости от времени и температуры спекания (рисунок 22 а, б).

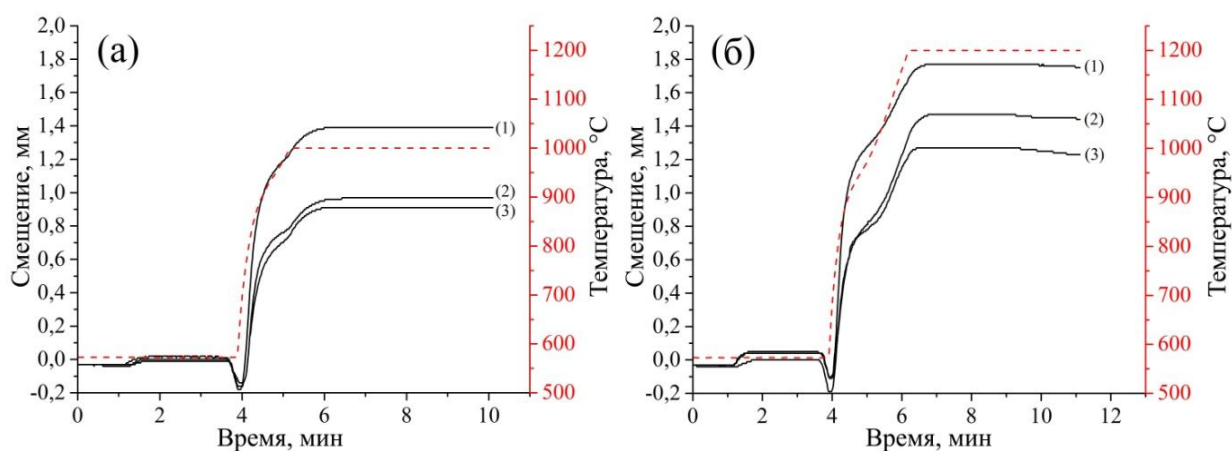


Рисунок 22. Динамика уплотнения нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) в ходе искрового плазменного спекания при температурах 1000 (а) и 1200°C (б):

1 – $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, 2 – $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$, 3 – $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$.

Выявлено, что уплотнение спекаемого порошка происходит в несколько стадий и обусловлено, во-первых, механическим воздействием, которое на начальном этапе спекания (в области температур до $\sim 600^\circ\text{C}$) приводит к деструкции агломератов и перегруппировке частиц порошка. Последующие стадии уплотнения являются следствием резкого термического воздействия, которое сопровождается активным газовыделением и расширением спекаемого порошка, вероятно, связанным с удалением сорбированных газов с поверхности оксидных наночастиц (3,5-4 минута процесса спекания). Далее происходит интенсификация процессов пластического течения и степенной ползучести в консолидируемом порошке с его быстрым уплотнением на 4-5 минуте. Показано, что динамика уплотнения нанопорошка существенно зависит от его химического состава – с увеличением содержания оксида иттрия наблюдается замедление процесса консолидации. Таким образом, в ходе искрового плазменного спекания твёрдых растворов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ усадка для них при 1000°C составила 30 ($x=0,10$), 23 ($x=0,15$) и 21% ($x=0,20$), а при 1200°C – 39 ($x=0,10$), 34 ($x=0,15$) и 28% ($x=0,20$).

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ свидетельствует о том, что все они являются однофазными и обладают кубической структурой типа флюорита (рисунок 23). Для образцов, полученных при 1000°C , наблюдается незначительная примесь графита, связанная с использованием графитовой фольги в процессе спекания. Установлено, что твердые электролиты, полученные при 1000°C , обладали средним размером ОКР 32 ($x=0,20$), 40 ($x=0,15$) и 48 нм ($x=0,10$). При этом повышение температуры спекания на 200 градусов приводило к увеличению ОКР на ~ 10 -30% – 38 ($x=0,20$), 45 ($x=0,15$) и 62 нм ($x=0,10$). Для всех образцов, независимо от температуры консолидации, отмечалась общая тенденция: с увеличением содержания оксида иттрия уменьшалось значение среднего размера ОКР.

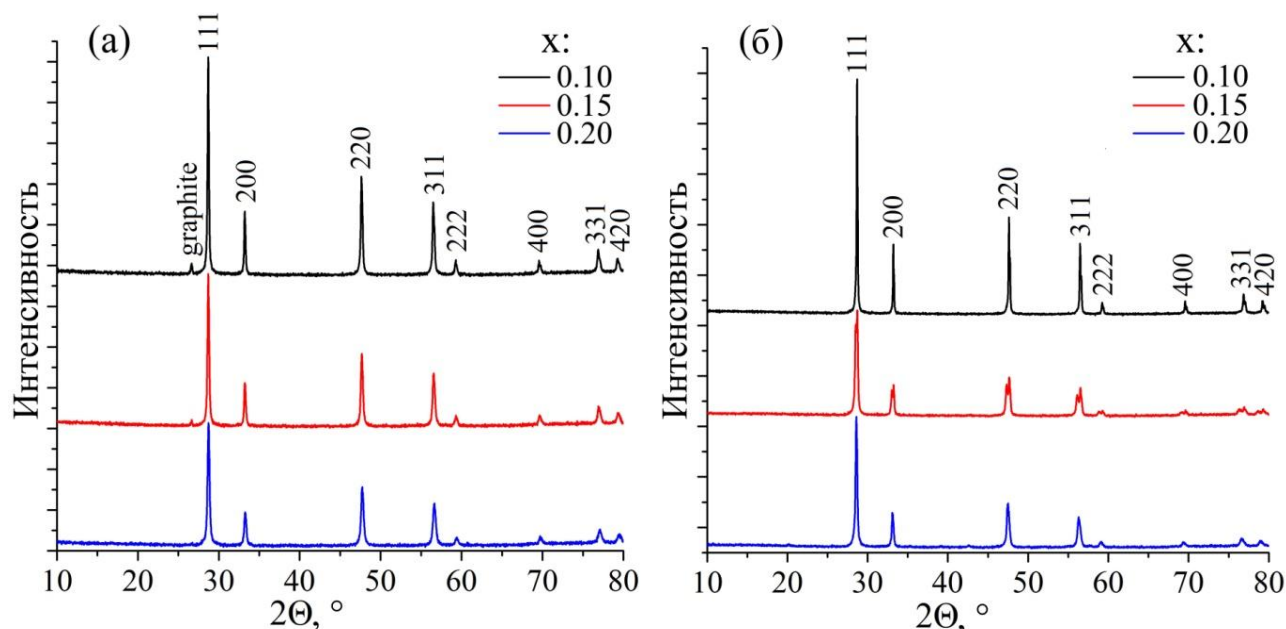


Рисунок 23. Рентгенограммы керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$), полученных методом ИПС при 1000 (а) и 1200°C (б).

Полученные в результате искрового плазменного спекания нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ твёрдые электролиты были также изучены с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения (рисунок 24). Как видно из спектров, для всех образцов в диапазоне волновых чисел 350 - 550 см^{-1} наблюдаются полосы, характерные для колебаний связей $\text{Ce}-\text{O}$. При этом с увеличением содержания оксида иттрия всё более отчётливо проявляется плечо около 600 см^{-1} , относящееся к колебаниям связей $\text{Y}-\text{O}$, и происходит увеличение ширины полосы в сторону меньших длин волн.

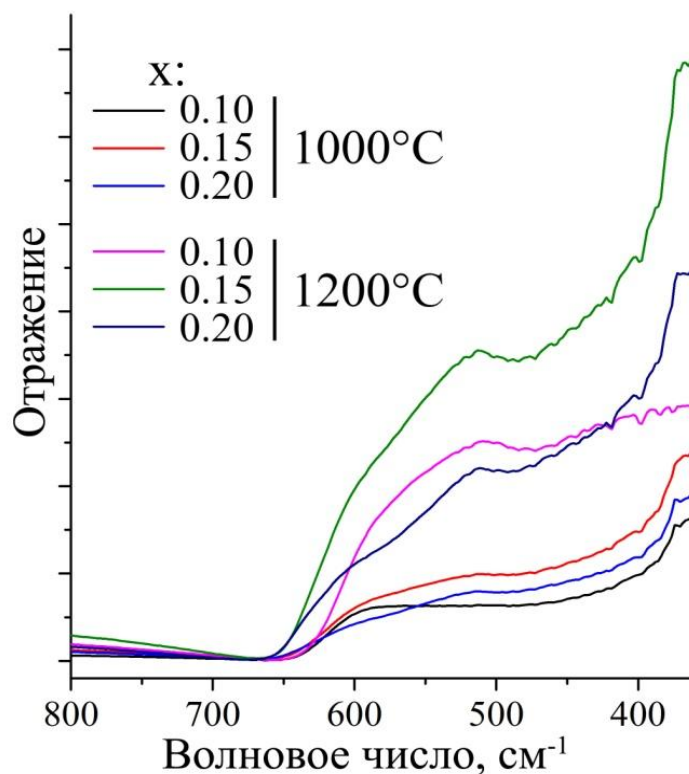


Рисунок 24. ИК-спектры диффузного отражения поверхности образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, полученных при различных температурах искрового плазменного спекания.

Результаты растровой электронной микроскопии (рисунок 25) поверхности полученных керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10, 0,15$ и $0,20$) свидетельствуют о формировании нанокристаллических материалов, состоящих из ограниченных зёрен, средний размер которых увеличивался в 4-6 раз с ростом температуры консолидации (с 80 до 300 нм ($x=0,10$); с 50 до 300 нм ($x=0,15$) и с 30 до 180 нм ($x=0,20$)). Как видно, результаты анализа микроструктуры полученных твёрдых электролитов хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа, в частности наблюдается уменьшение размера зёрен с увеличением содержания оксида иттрия. Изучение микроструктуры поверхности керамических образцов в режиме контраста по среднему атомному номеру подтвердило однородность материалов и отсутствие примесей другого химического состава.

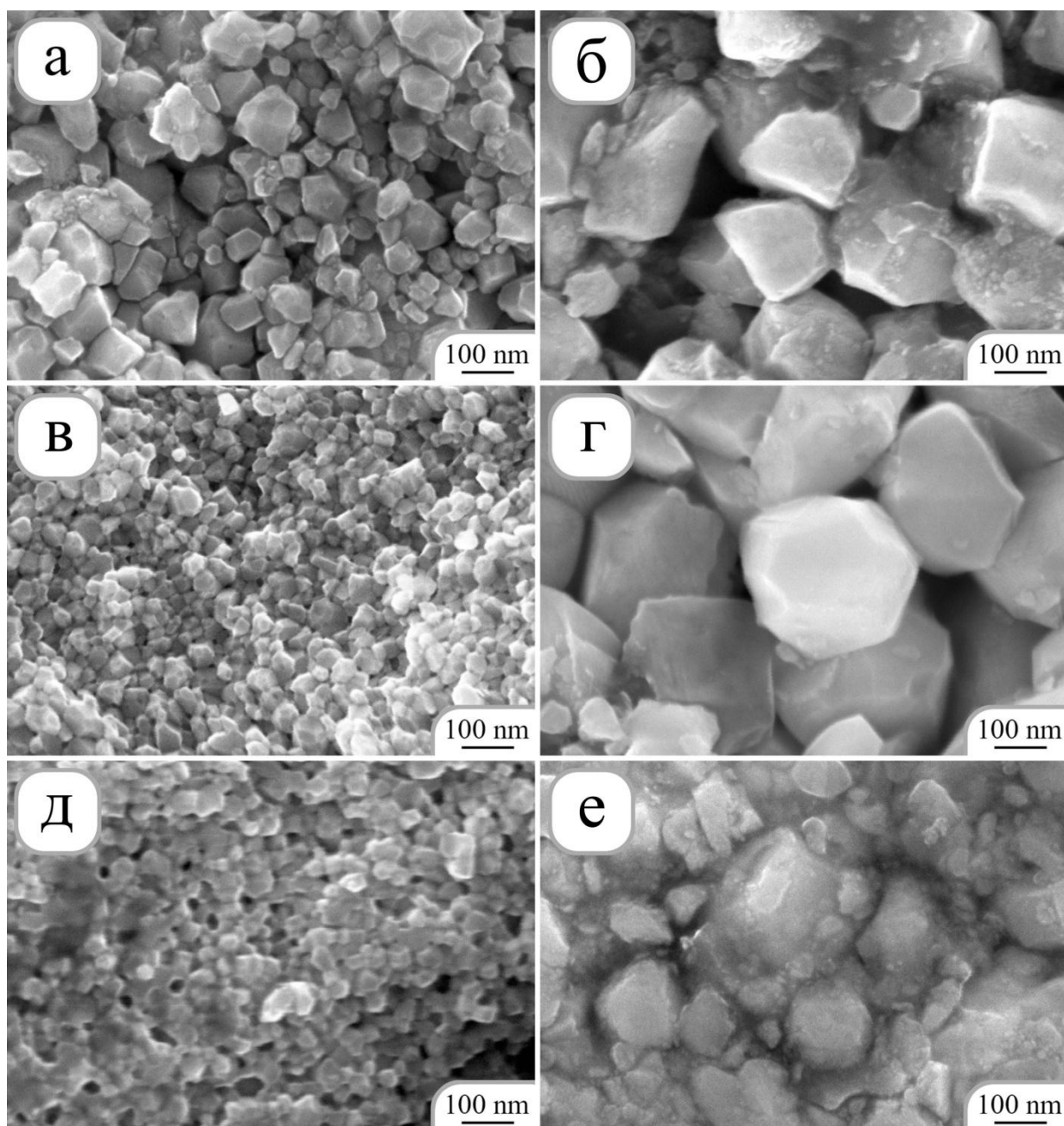


Рисунок 25. Микроструктура поверхности керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (а, б), $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$ (в, г) и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ (д, е), полученных методом ИПС при 1000 (слева) и 1200°C (справа).

Для всех керамических образцов, полученных на основе нанопорошков в системе CeO_2 – Y_2O_3 , были определены основные физико-химические свойства (таблица 6). Как видно из данной таблицы, увеличение содержания оксида иттрия в полученных образцах, независимо от температуры консолидации, как и в случае метода ХППС, приводит к снижению их плотности, что, вероятно, связано с искажением решетки диоксида церия при растворении в нем Y_2O_3 [131]. При этом образцы, полученные методом ИПС при температуре 1200°C, характеризовались на ~10% большими значениями плотности, чем образцы, полученные при

1000°C. Кроме того, в случае искрового плазменного спекания нанопорошков при 1200°C (время выдержки 5 мин) по сравнению с образцами идентичных составов, полученными методом ХППС при 1300°C (время выдержки 2 ч), удалось достичь уменьшения среднего размера ОКР (на 10-30%) и увеличения относительной плотности (на 3-5%), что позволяет существенно повысить энергоэффективность и скорость изготовления среднетемпературных твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Таблица 6. Физико-химические свойства керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$), полученных методом ИПС

X	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %*	ОКР, нм	$\sigma \cdot 10^{-3}$, См·см ⁻¹ (550°C)*	E_a (b), эВ*	E_a (gb), эВ*	E_a (sum), эВ*
1000°C								
0,10	5,74	6,92	83	48	4,12	0,77	1,06	0,89
0,15	5,31	6,81	78	40	2,04	0,92	1,16	1,06
0,20	4,83	6,71	72	32	0,32	0,95	1,17	1,13
1200°C								
0,10	6,44	6,92	93	62	5,21	0,80	1,12	0,98
0,15	5,92	6,81	87	45	2,31	0,86	1,15	1,03
0,20	5,57	6,71	84	38	0,47	1,00	1,18	1,12

* $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментальная плотность; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность; $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность; σ – величина общей проводимости; E_a (b) – энергия активации объемной электропроводности; E_a (gb) – энергия активации зернограничной электропроводности; E_a (sum) – энергия активации общей электропроводности

3.2.3. Электрофизические свойства твердых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$), полученных методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания

Электропроводность образцов керамики в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных методом ХППС нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения с элементами криотехнологии (см. п. 3.2.1 и 3.2.2), была исследована с помощью импедансной спектроскопии. На рисунке 26 а, б приведены типичные спектры импеданса керамических образцов $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$.

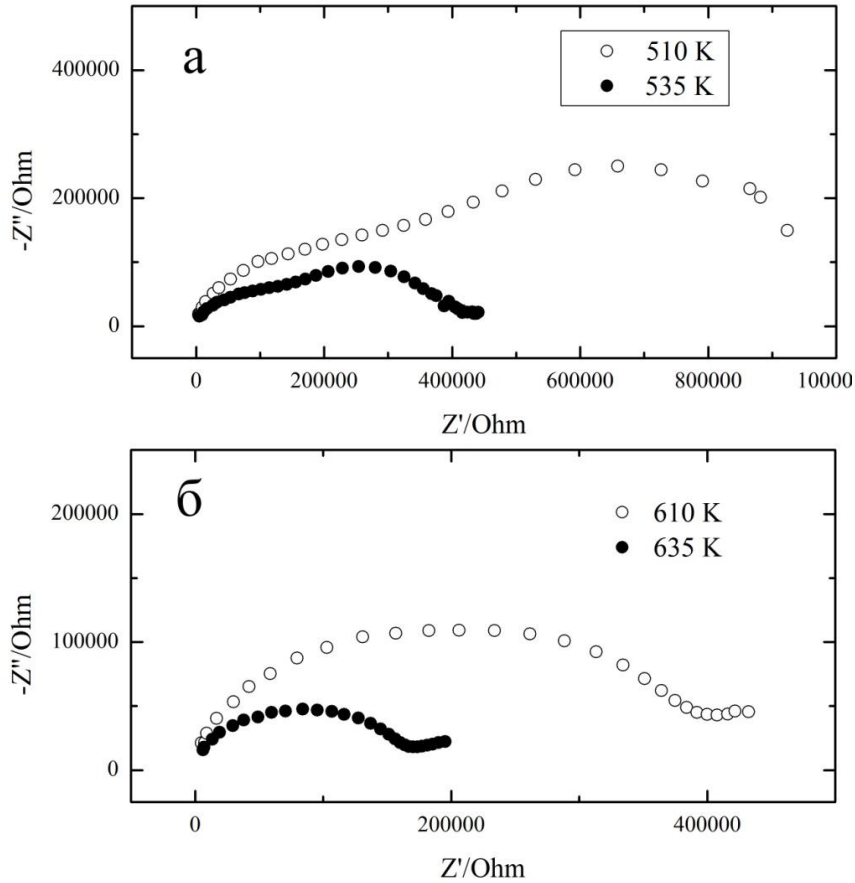


Рисунок 26. Спектры импеданса керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (а) и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ (б), полученных методом соосаждения (ХППС).

Эквивалентная схема, использовавшаяся для расчетов спектров, представлена на рисунке 27.

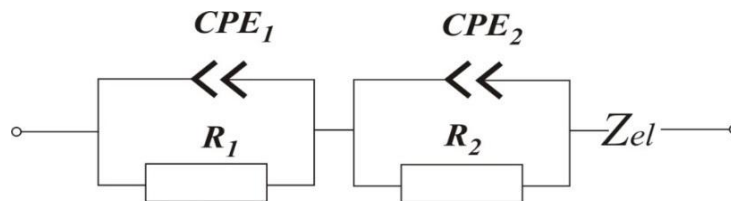


Рисунок 27. Эквивалентная схема для расчета спектров импеданса образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$.

Полное электрическое сопротивление оксидной керамики обычно состоит из сопротивления объема зерен керамики, сопротивления границ зерен и сопротивления границы раздела электрод/электролит [205, 206]. В нашем случае импеданс электрохимической ячейки $\text{Ag}[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x]|\text{Ag}$, ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) складывается из сопротивления объема зерен R_1 с параллельным ему постоянно-фазовым элементом CPE_1 , сопротивления границ зерен R_2 с параллельным ему постоянно-фазовым элементом CPE_2 и электродного импеданса Z_{el} (рисунок 27).

Двухконтактным методом на постоянном токе также была измерена температурная зависимость электропроводности твердых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$), полученных методом ХППС нанопорошков, синтезированных методами совместного осаждения с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей. Результаты исследования температурных зависимостей электропроводности образцов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ двухконтактным методом и методом импедансной спектроскопии представлены на рисунке 28 а, б.

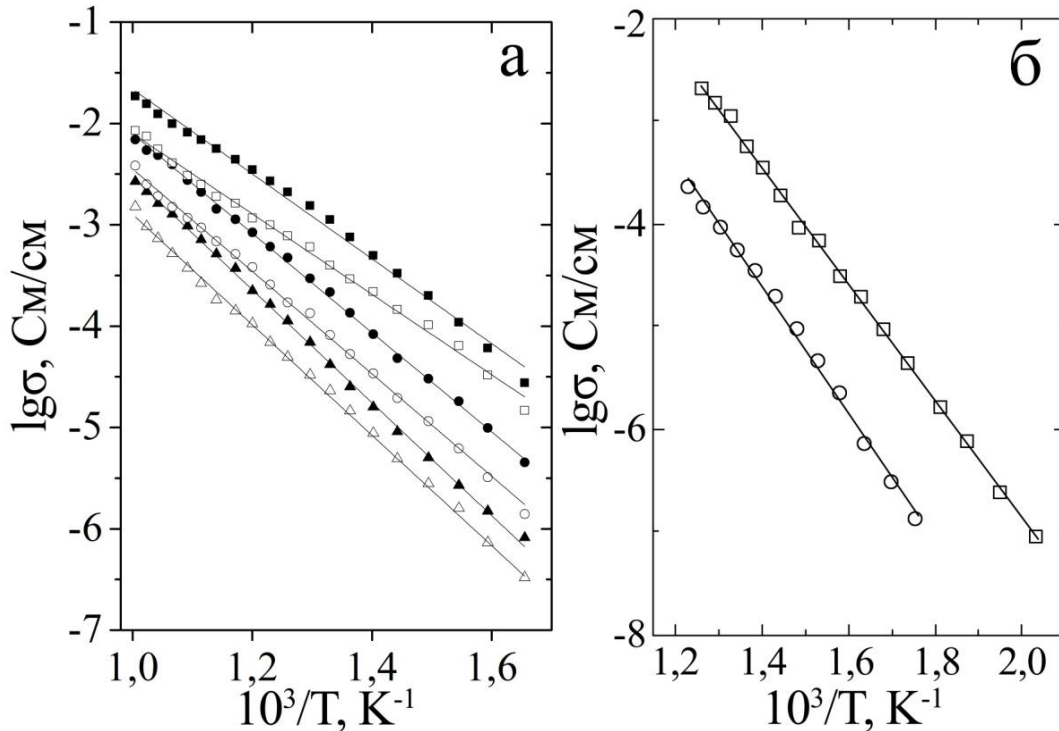


Рисунок 28. а) Температурная зависимость удельной электропроводности керамических образцов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, полученных методом ХППС нанопорошков, синтезированных методом соосаждения, x : ■ – 0.10; ● – 0.15; ▲ – 0.20; и методом совместной кристаллизации, x : □ – 0.10; ○ – 0.15; △ – 0.20 (двухконтактный метод); б) Температурная зависимость общей электропроводности керамических образцов □ – $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ и ○ – $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.2}$, полученных методом ХППС нанопорошков, синтезированных методом соосаждения (метод импедансной спектроскопии).

Данные, полученные двумя методами измерения, находятся в хорошем согласии и свидетельствуют о том, что керамика CeO_2 , содержащая 10 мол.% Y_2O_3 , обладает более высокой проводимостью по сравнению с образцами, содержащими 15 и 20 мол.% Y_2O_3 , что свидетельствует о наличии максимума на графиках электропроводности. Подобные результаты наблюдались ранее для толсто пленочных образцов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [205, 207]. В таблице 5

приведены значения ионной проводимости и энергии активации для всех исследованных составов керамики в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных методом ХППС.

Электропроводность в твердых растворах на основе диоксида церия осуществляется по вакансионному механизму. Энтальпия образования кислородных вакансий в CeO_2 достаточно высока (4,6-5,0 эВ), поэтому при температурах ниже 1000°C и высоких значениях P_{O_2} в кубической структуре нелегированного CeO_2 кислородные вакансии практически отсутствуют [36]. Однако они могут образоваться при гетеровалентном замещении диоксида церия катионами более низкой валентности. Процессы дефектообразования, обеспечивающие ионную проводимость твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ происходят при гетеровалентном замещении катионов Ce^{4+} на Y^{3+} и описываются следующим квазихимическим уравнением в обозначениях Крёгера-Винка [27]:



где Y'_{Ce} – ион иттрия на месте иона Ce^{4+} с эффективным отрицательным зарядом, $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия с эффективным положительным зарядом, компенсирующим заряд допанта, 3O_0^\times – атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом.

Из данных, представленных на рисунке 28а, видно, что образцы одного состава, полученные разными методами синтеза, различаются по величине проводимости. Такая закономерность связана с тем, что метод совместного осаждения позволяет получать керамику, характеризующуюся меньшими размерами ОКР, что, согласно литературным данным, может способствовать достижению более высокой ионной проводимостью [208, 209].

Из условия электронейтральности кубической ячейки CeO_2 следует, что при замещении двух ионов Ce^{4+} на Y^{3+} возникает одна вакансия кислорода, т.е. с ростом концентрации оксида иттрия количество кислородных вакансий также растет (уравнение 13). Однако в нашем случае уменьшение электропроводности объясняется связыванием подвижных кислородных вакансий в «квазихимические комплексы» между ионом Y^{3+} и кислородной вакансией $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ [206, 210]. В этом случае основным типом дефектов является однократно заряженный комплекс $[\text{Y}'_{\text{Ce}} - \text{V}_0^{\bullet\bullet}]$, что приводит к уменьшению подвижных вакансий в электролите и увеличению энергии активации.

Определение соотношения электронной и ионной доли электропроводности в исследуемых образцах было проведено с помощью метода Веста-Таллана. В качестве примера в таблице 7 представлены данные соотношения чисел переноса ионов и электронов для керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученной методом ХППС. Из этих данных можно заключить, что проводимость является смешанной с числом переноса ионов – $t_i = 0,89$ при 300°C и $t_i = 0,70$ при

700°C. Видно, что при высоких температурах резко возрастает вклад электронной проводимости.

Таблица 7. Характеристика смешанной электропроводности образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученного методом ХППС: числа переноса ионов t_i и электронов t_e в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	t_i	t_e
300	0,89	0,11
400	0,84	0,16
500	0,78	0,22
600	0,73	0,27
700	0,70	0,30

Электропроводность образцов составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10, 0,15$ и $0,20$), полученных методом ИПС порошков, синтезированных методом совместного осаждения с элементами криотехнологии (см. п. 3.2.1 и 3.2.2) была измерена методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1МГц - 100Гц. На рисунке 29 приведены типичные спектры импеданса керамических образцов $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученных при различных температурах ИПС, а также эквивалентная схема, использовавшаяся для расчетов спектров импеданса.

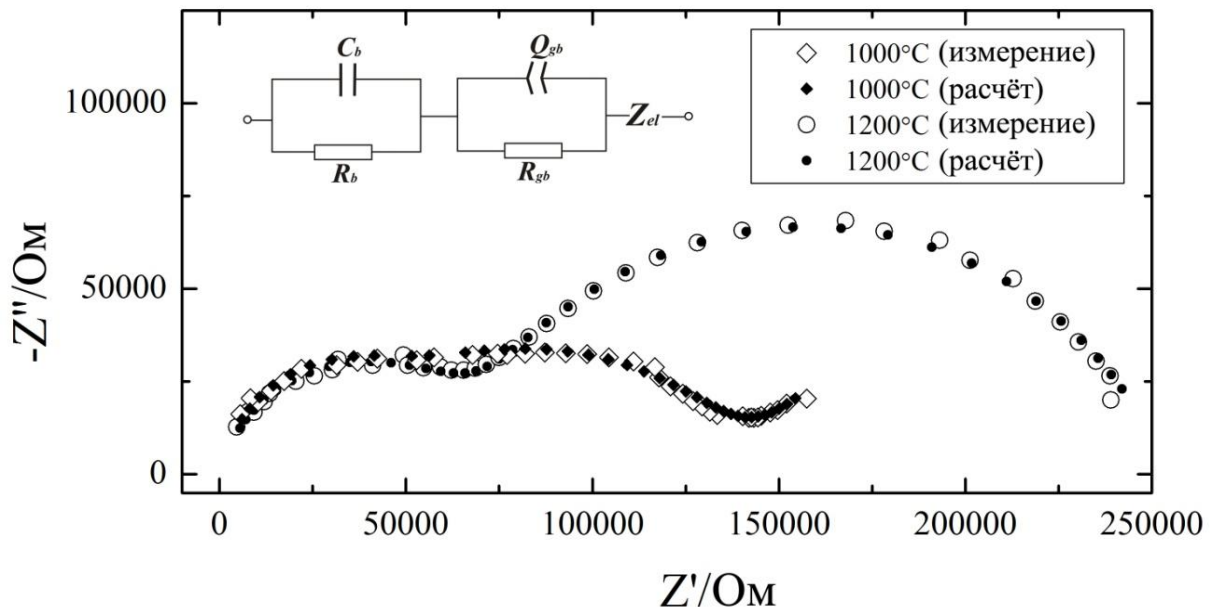


Рисунок 29. Спектры импеданса ($T = 250^\circ\text{C}$) образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученных методом ИПС при 1000 и 1200°C. На врезке показана эквивалентная схема для расчета спектров импеданса (R_b – сопротивление зерен, R_{gb} – сопротивление границ зерен, C_b – емкость, Q_{gb} – постоянно-фазовый элемент, Z_{el} – импеданс границы раздела электрод/электролит).

В данном случае полное электрическое сопротивление электрохимической ячейки $\text{Ag}[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x]|\text{Ag}$, ($x = 0,10, 0,15$ и $0,20$) складывается из сопротивления объема зерен керамики (R_b), сопротивления границ зерен (R_{gb}) и импеданса границы раздела электрод-электролит (Z_{el}). Электропроводность рассчитывали по формуле (6).

На рисунке 30а показаны температурные зависимости общей электропроводности твердых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$), полученных методом ИПС нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения с элементами криотехнологии. Видно, что образцы, содержащие 10 мол.% Y_2O_3 , как и в случае твердых электролитов, полученных методом ХПС, обладают максимальными значениями проводимости и минимальными величинами энергии активации по сравнению с образцами, содержащими 15 и 20 мол.% Y_2O_3 .

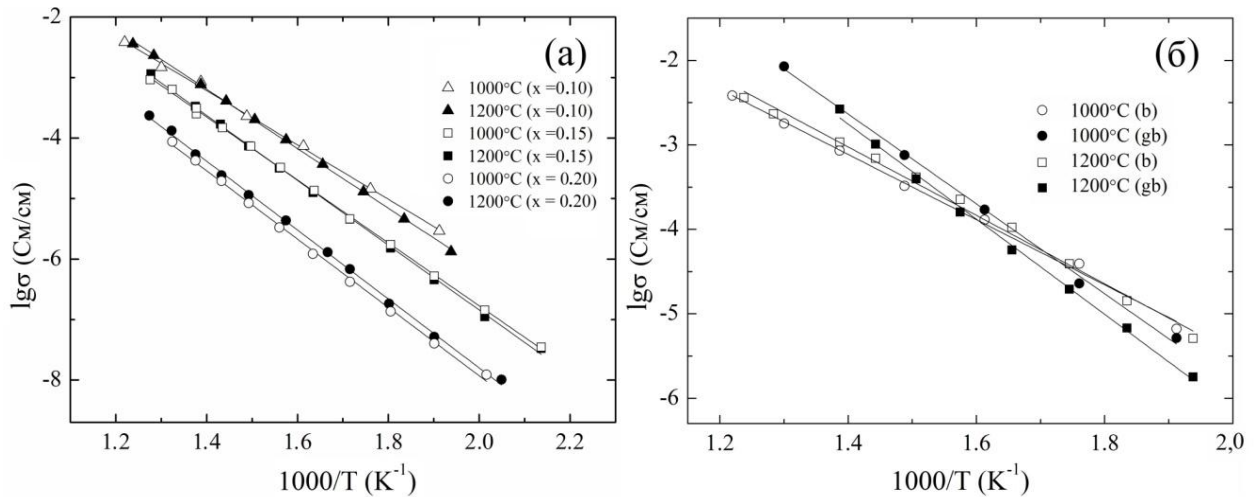


Рисунок 30. Температурные зависимости общей электропроводности керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) (а); температурная зависимость объемной (b) и зернограничной (gb) проводимостей для образцов $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученных методом ИПС при 1000 и 1200°C (б).

Из данных, представленных на рисунке 30а видно, что образцы одного и того же состава, полученные методом ИПС при различных температурах, обладают близкими значениями проводимости. Увеличение температуры спекания с 1000 до 1200°C позволяет повысить плотность получаемой керамики на $\sim 10\%$ (таблица 6), что должно способствовать росту общей проводимости образцов. Однако, как было показано на рисунке 25, при повышении температуры спекания наблюдается значительный рост зерен исследуемых образцов. Наиболее четко это проявляется для образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, для которого при увеличении температуры спекания наблюдается и существенное увеличение сопротивления границ зерен (рисунок 29), что может отрицательно сказываться на величине электропроводности

наноразмерной керамики. Как видно из рисунка 30а, при низких температурах (181-352°C) более высокие значения общей проводимости имеет образец $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученный при температуре 1000°C. На рисунке 30б представлены температурные зависимости объемной и зернограничной проводимостей образцов $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученных методом ИПС при 1000 и 1200°C. При пониженных температурах основной вклад в сопротивление электролита, полученного методом ИПС при 1200°C, вносят границы зерен, в то время как в случае образцов, полученных при 1000°C, вклад объема и границ зерен практически одинаков.

Таким образом, нами было показано, что применение метода ИПС позволяет при более низких температурах (1000°C) получать нанокристаллические твердые электролиты с электропроводностью, сопоставимой с данным показателем для более плотных материалов, получаемых при 1200°C и более высоких температурах. Кроме того, было установлено, что керамические образцы аналогичных составов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученные методом ХППС при 1300°C, обладают более высокими значениями энергии активации и меньшей величиной общей проводимости по сравнению с образцами, полученными методом ИПС при 1000 и 1200°C. Таким образом, метод ИПС позволяет при гораздо более низких температурах (на 300 градусов) и на порядок меньшем времени выдержки (5 минут при максимальной температуре) получать нанокристаллические твердые электролиты, обладающие более высокой проводимостью по сравнению с классическими подходами.

3.3. Золь-гель синтез и исследование физико-химических свойств тонких пленок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$)

Как было показано нами ранее [211], наноразмерные оксидные тонкие пленки на основе системы $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученные жидкофазными методами синтеза перспективны в качестве компонентов резистивных газовых сенсоров с высокой скоростью отклика (в диапазоне температур 400-800°C) для мониторинга сред с различным содержанием озона и газов-восстановителей (CO_2+CO). В связи с этим, помимо объемных твердых электролитов также с помощью золь-гель технологии (см. п. 2.3) был изучен процесс получения тонкопленочных наноструктур следующего состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$). В качестве прекурсоров при этом использовались гидролитически активные гетеролигандные комплексы $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^i)_x]$ ($\text{M} = \text{Ce}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) с управляемым составом координационной сферы, определяющим их реакционную способность при гидролизе. Реологические свойства растворов синтезированных гетеролигандных комплексов указанных составов были изучены с

помощью ротационной вискозиметрии. Так, было показано, что при добавлении к ним гидролизующего агента (раствор воды в этаноле) наблюдается логарифмический рост динамической вязкости (η). В частности, для целевого состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ за 40 минут с момента инициирования процессов гидролиза и поликонденсации значение η раствора комплексов растёт на 16% – с 5,85 до 6,8 сП (рисунок 31). Кроме того, установлено, что динамическая вязкость растворов также имеет логарифмический рост при увеличении скорости сдвига с 10 до 100 об./мин.

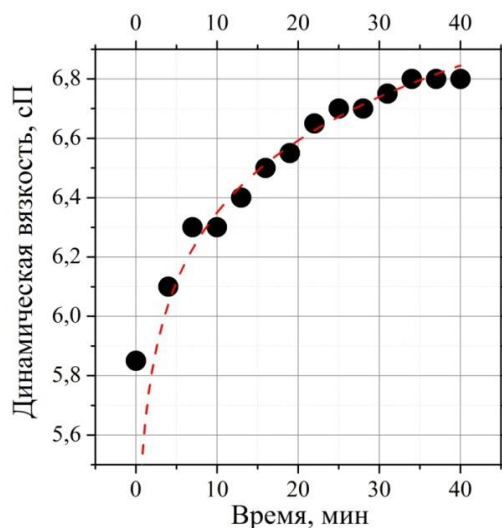


Рисунок 31. Изменение динамической вязкости раствора гетеролигандных комплексов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})_x]$ (где $\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}) при гидролизе для целевого состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

Далее тонкие плёнки растворов данных прекурсоров с различным соотношением металлов методом dip-coating наносились на поверхность полированных монокристаллических кремниевых и поликристаллических Al_2O_3 -подложек, а также специализированных Pt/ Al_2O_3 /Pt сенсорных датчиков (рисунок 32), приспособленных для измерения электрофизических и хемосенсорных свойств планарных полупроводниковых материалов.



Рисунок 32. Внешний вид поверхности специализированных Pt/ Al_2O_3 /Pt сенсорных датчиков, применяемых для изучения электрофизических характеристик тонкопленочных электролитов.

Далее в объёме полученных плёнок за счёт влаги воздуха инициировались процессы гидролиза и поликонденсации. После формирования покрытий ксерогеля на Si- и Al₂O₃-подложках с целью кристаллизации оксидных плёнок они подвергались термообработке на воздухе при температурах 500, 600, 700 и 800°C в течение 1 часа. Сенсорные датчики с нанесёнными плёнками так же в течение 1 часа прокаливались при 600°C, после чего по аналогичной методике на их поверхность наносился второй слой оксидных покрытий.

Кристаллическая структура полученных тонких пленок состава (CeO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x (x = 0,10; 0,15; 0,20), полученных по вышеописанной (см. п. 2.3) золь-гель технологии, была исследована с помощью рентгенофазового анализа. На рисунке 33 в качестве примера представлены рентгенограммы тонких пленок состава (CeO₂)_{0,80}(Y₂O₃)_{0,20}, нанесенных на полированные монокристаллические кремниевые и поликристаллические сапфировые подложки. Как видно из рентгенограмм, материал подложки не оказывает влияния на кристаллическую структуру пленок – в обоих случаях получены планарные наноматериалы со структурой флюорита и средним размером кристаллитов около 14 нм при температуре кристаллизации 800°C. Как видно из рисунка 33б, интенсивность рефлексов, относящихся к Al₂O₃-подложке, значительно превосходит интенсивность характеристических отражений пленок, что подтверждает тонкоплёночную структуру оксидных покрытий. При снижении температуры синтеза с 800 до 500°C средний размер кристаллитов формируемых тонких оксидных пленок исследуемых составов уменьшается с 14 до 8 нм.

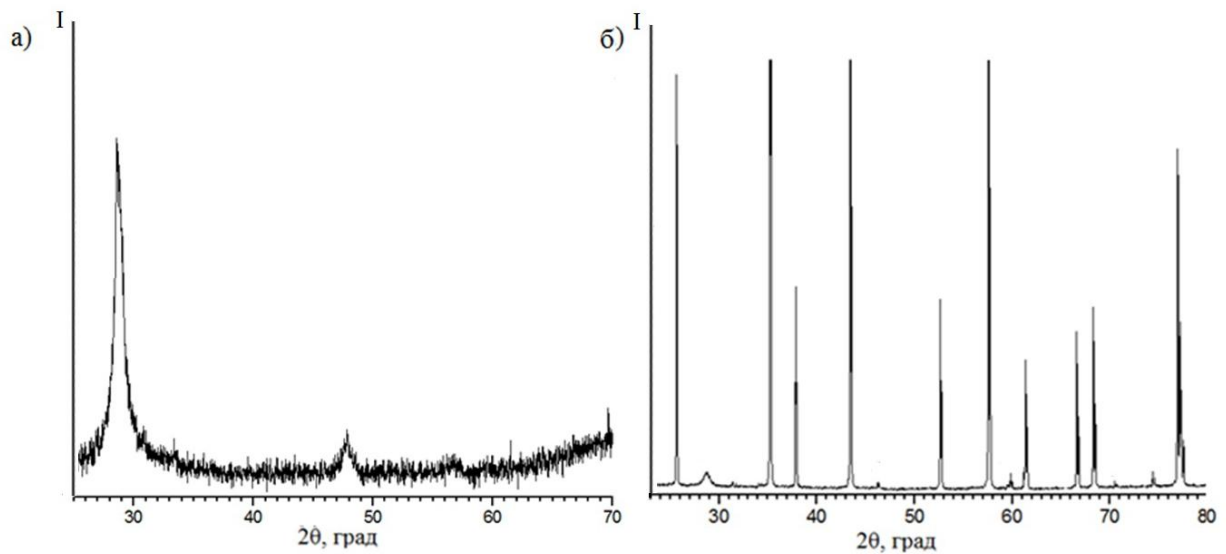


Рисунок 33. Рентгенограммы тонких пленок состава (CeO₂)_{0,8}(Y₂O₃)_{0,2}, нанесённых на поверхность Si- (а) и Al₂O₃-подложек (б) (t_{кр}=800°C).

Рентгенограммы двухслойных тонкоплёночных наноструктур состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), нанесённых на поверхность Pt/Al₂O₃/Pt сенсорных датчиков и кристаллизованных при 600°C, также свидетельствуют о формировании планарных твёрдых электролитов со структурой флюорита и средним размером кристаллитов около 8 нм (рисунок 34). Уменьшающаяся интенсивность соответствующего рефлекса (111) и заметное увеличение его ширины с ростом содержания оксида иттрия свидетельствуют о некотором уменьшении размера кристаллитов и степени кристалличности материала.

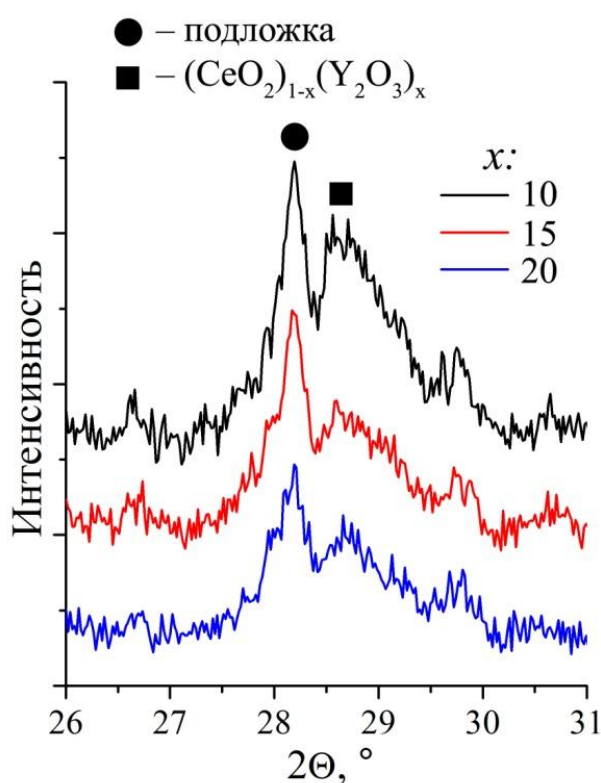


Рисунок 34. Рентгенограммы тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, нанесённых на поверхность сенсорных датчиков.

Микроструктура оксидных плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), нанесённых на поверхность полированных кремневых подложек и прокалённых при температурах 500÷800°C, исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 35). Как видно из микрофотографий, получены высокодисперсные однородные тонкоплёночные структуры, обладающие ячеистой микроструктурой со средним размером частиц от 8 (500°C) до 14 нм (800°C), что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. При этом с ростом температуры наблюдается формирование более текстурированных покрытий с ячеистой микроструктурой и увеличение размера пор между агломератами оксидных наночастиц.

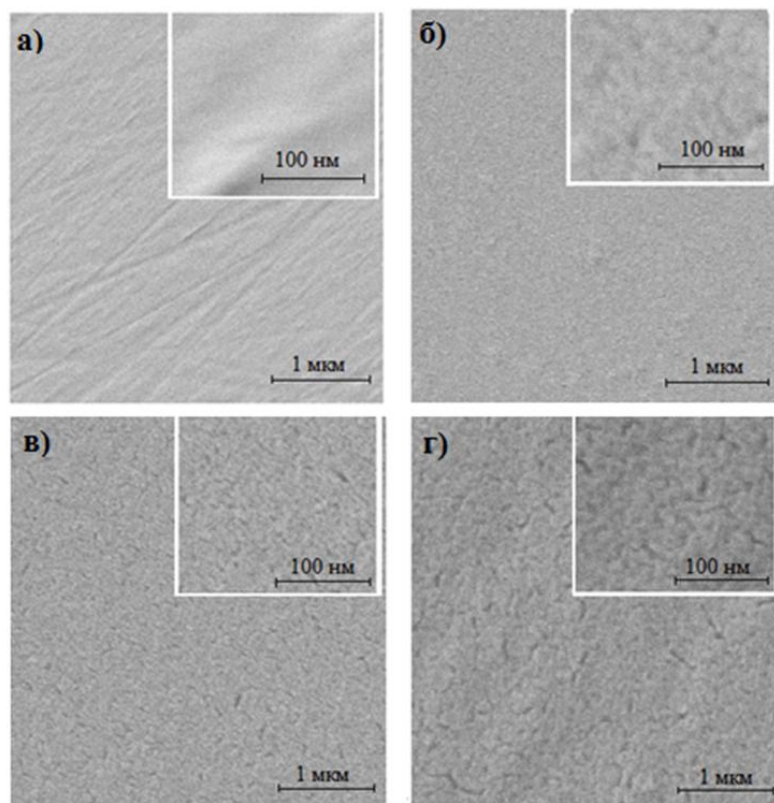


Рисунок 35. Микроструктура тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, нанесённых на поверхность полированных монокристаллических Si-подложек и кристаллизованных при 500 (а), 600 (б), 700 (в) и 800°C (г).

С помощью РЭМ также было показано, что поверхность получаемых тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) становится более текстурированной с увеличением содержания оксида иттрия (рисунок 36). Также установлено, что формируемые тонкоплёночные наноструктуры не имеют существенных дефектов в виде разрывов и примесных включений, которые могли бы негативно влиять на их функциональные характеристики.

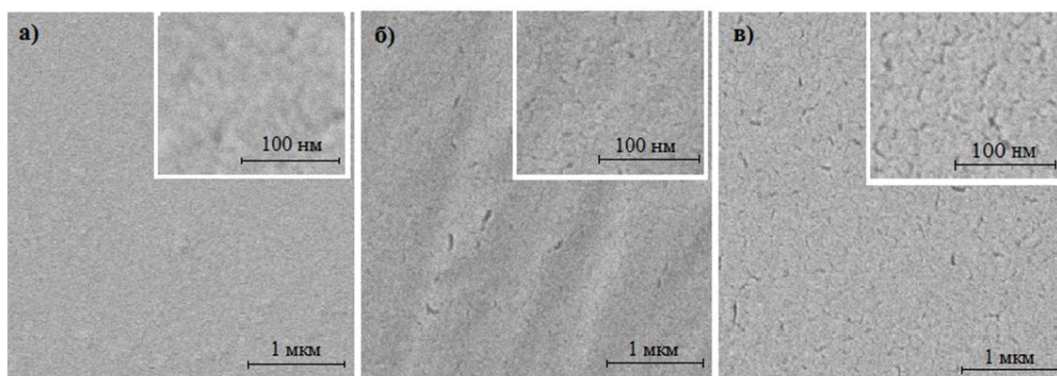


Рисунок 36. Микроструктура тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10$ (а), 0,15 (б) и 0,20 (в)), нанесённых на поверхность полированных монокристаллических Si-подложек и кристаллизованных при 600°C.

Морфология нанесённых на поверхность полированных монокристаллических Si-подложек оксидных плёнок также была изучена с помощью сканирующей зондовой микроскопии (рисунок 37). Как видно из микрофотографий, покрытия различных составов, кристаллизация которых производилась при 800°C, являются наноструктурированными и повторяют рельеф кремниевых подложек, что свидетельствует о хорошей адгезии к подложкам и их тонкоплёночной структуре. По результатам исследования установлено, что плёнки являются сплошными, а максимальный перепад высот на их поверхности на площади 25 мкм² не превышает 30 нм.

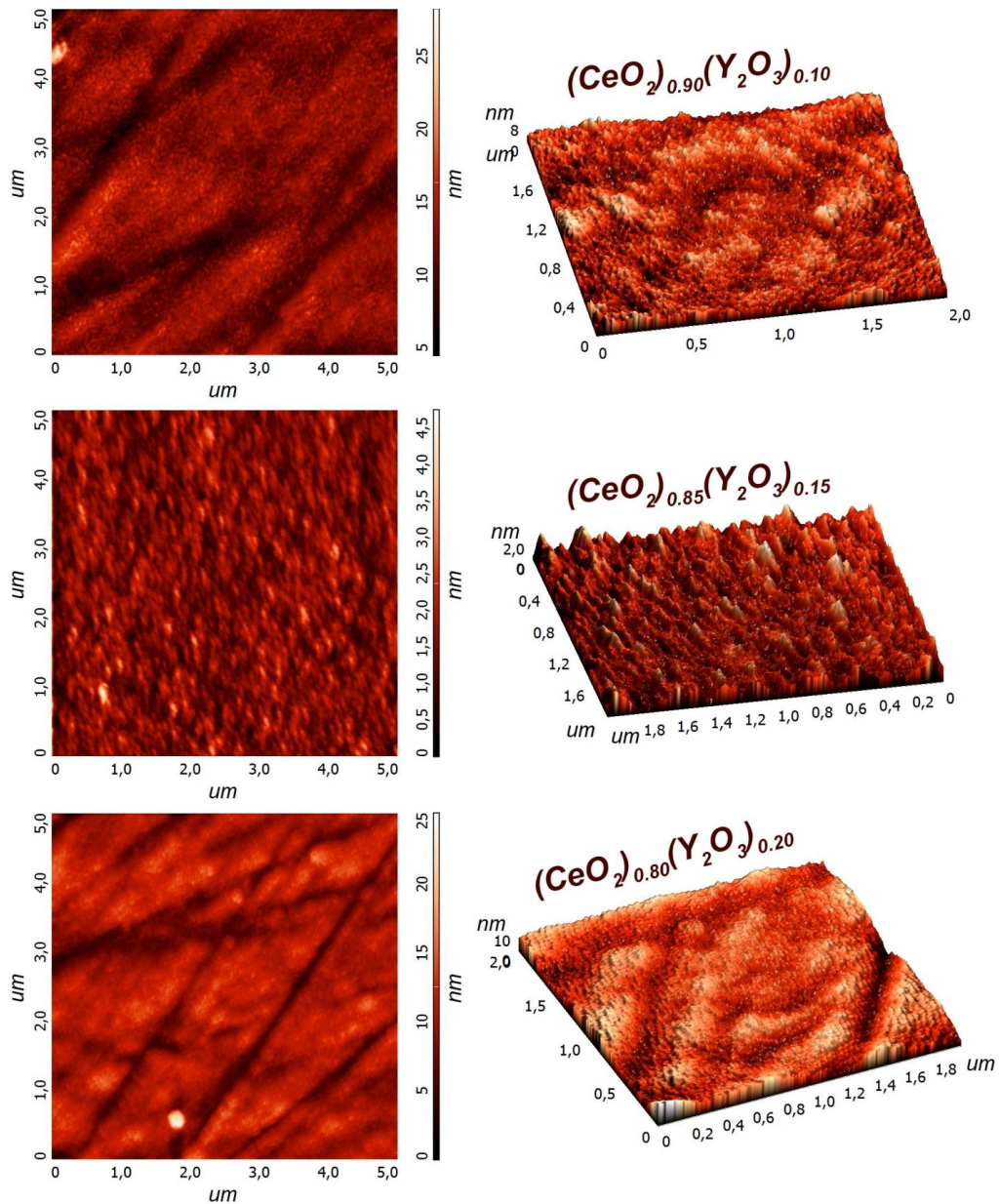


Рисунок 37. Микроструктура тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, нанесённых на поверхность полированных монокристаллических Si-подложек и кристаллизованных при 800°C (по данным сканирующей зондовой микроскопии).

Оксидные покрытия, нанесённые на поверхность Pt/Al₂O₃/Pt сенсорных датчиков (рисунок 38), по данным РЭМ, также являются высокодисперсными – средний размер частиц для них не превышает 30 нм. Установлено, что достаточно большая шероховатость применяемых Al₂O₃-подложек ($R_a = 400$ нм) в некоторых случаях приводит к разрывам формируемых планарных твёрдых электролитов, а нанесение второго слоя приводит к частичному устранению образующихся дефектов.

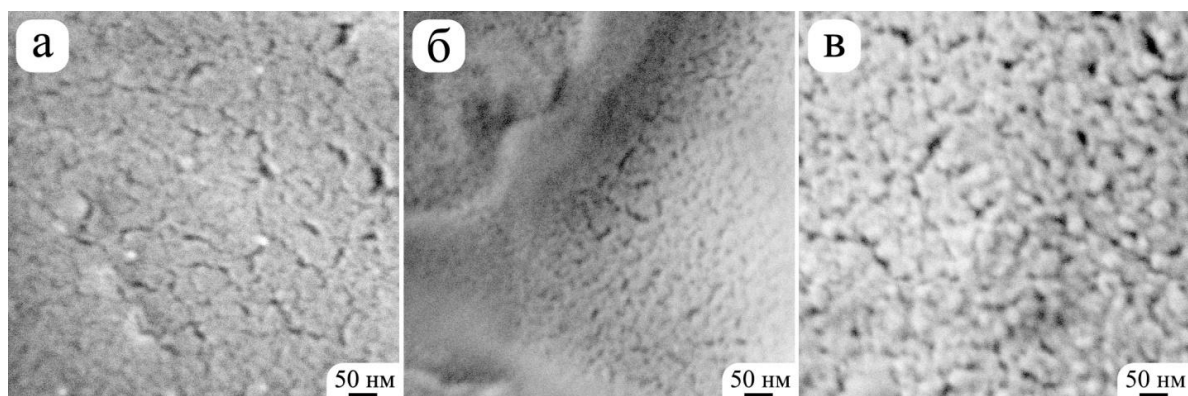


Рисунок 38. Микроструктура тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (где x : 0,10 (а), 0,15 (б) и 0,20 (в)), нанесённых на поверхность сенсорных датчиков.

Для определения толщины формируемых тонкоплёночных оксидных наноструктур были изготовлены сколы Si-подложек, обладающих наименьшей шероховатостью из применяемых материалов, с нанесенными на их поверхность покрытиями. В результате изучения их микроструктуры методом РЭМ (рисунок 39) с использованием детекторов отражённых электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру (плёнки, кристаллизованные при 600 и 700°C) и вторичных электронов (800°C) было установлено, что толщина оксидных плёнок с ростом температуры кристаллизации уменьшается с 50 (600°C) до 30 нм (800°C). Из микрофотографий также видно, что перепад высот по толщине является очень незначительным, а дефекты в виде разрывов оксидных плёнок отсутствуют.

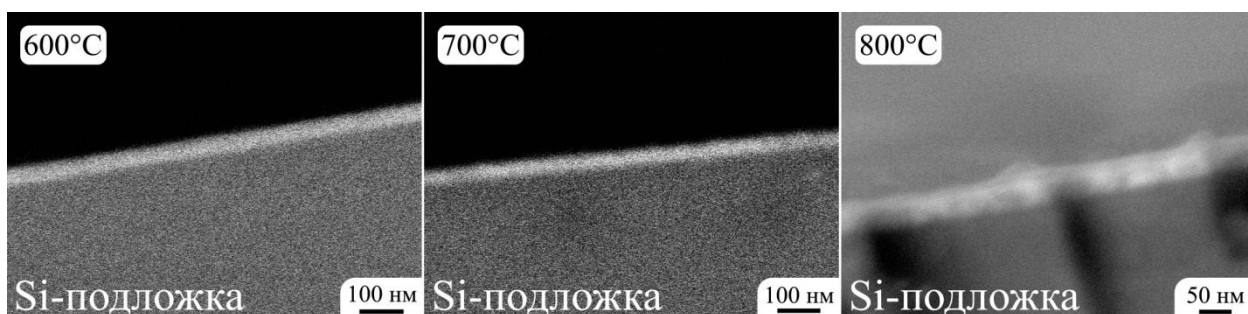


Рисунок 39. Микроструктура сколов Si-подложек с нанесенными на их поверхность тонкими плёнками состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, кристаллизованными при различных температурах.

С помощью энергодисперсионного элементного микроанализа было установлено, что химический состав формируемых тонкоплёночных наноструктур соответствует заданному, а результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об отсутствии существенного взаимодействия с материалом подложек с образованием кристаллических примесей.

Методом поперечных насечек была оценена адгезия формируемых тонких оксидных покрытий к подложкам. В результате было показано, что во всех случаях они характеризуются максимальным классом адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B).

3.4. Электрофизические и хемосенсорные свойства тонкоплёночных электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$)

Далее изучались электрофизические характеристики двухслойных плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), нанесённых на поверхность Pt/Al₂O₃/Pt сенсорных датчиков и кристаллизованных при 600°C (рисунок 40).

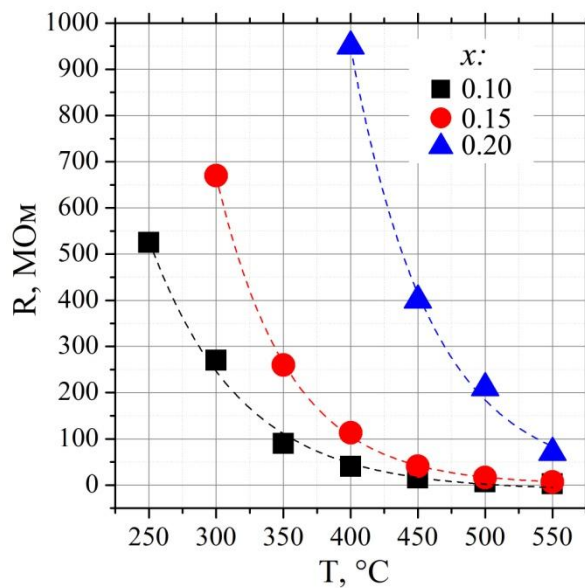


Рисунок 40. Температурная зависимость сопротивления тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, нанесённых на сенсорные датчики.

Как видно из рисунка, сопротивление полученных нанокристаллических планарных твёрдых электролитов с ростом температуры с 250 до 550°C экспоненциально снижается на несколько порядков. Кроме того, как и в случае объёмных электролитов соответствующего состава, показан рост электропроводности оксидных плёнок с уменьшением содержания оксида иттрия в рассматриваемом концентрационном диапазоне, которое обусловлено уменьшением количества подвижных кислородных вакансий (что обусловлено образованием однократно

положительно заряженных комплексов между ионами иттрия и вакансиями кислорода) и соответствующим уменьшением скорости кислород-ионного транспорта. Установлено, что исследуемые тонкие пленки обладают кислород-ионной проводимостью, основной вклад в которую вносит проводимость по границам зерен.

Было определено, что с уменьшением содержания иттрия в составе формируемых тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ наблюдается снижение энергии активации электропроводности с $0,92 \pm 0,10$ ($x=0,20$) до $0,60 \pm 0,12$ эВ ($x=0,10$) (таблица 8).

Таблица 8. Энергия активации электропроводности для тонкопленочных наноструктур состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$

x	$E_{\text{акт}}$, эВ
10	$0,60 \pm 0,12$
15	$0,80 \pm 0,14$
20	$0,92 \pm 0,10$

В ходе исследования также были изучены хемосенсорные свойства тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), нанесённых на поверхность встречно-штыревых платиновых электродов специализированных Pt/Al₂O₃/Pt датчиков, при детектировании различных газов. В частности, показано, что данные материалы являются перспективными рецепторными компонентами резистивных газовых сенсоров на кислород (рисунок 41). Как видно из графиков, отражающих чувствительность данных планарных твёрдых электролитов к кислороду, максимальный отклик ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}} = 1,75$) к 20% O₂ наблюдается для оксидной плёнки состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ при температуре измерений 450°C. Снижение температуры до 300°C для данного состава приводит к нелинейному снижению отклика до 1,65. При этом на минимальную из рассматриваемых концентраций (1%) кислорода в газовой смеси максимальный отклик (1,4) фиксируется, напротив, при 300°C.

Для тонкопленочных твёрдых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$ было обнаружено снижение чувствительности к кислороду. При этом максимальный отклик ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}} = 1,45$) на 20% кислорода был зафиксирован при 350°C, а снижение температуры измерений до 300°C не позволило определить сигнал ввиду более высокого сопротивления оксидной плёнки по сравнению с составом $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$. Отклик на 1% O₂ также является более низким (около 1,25), чем в случае состава с меньшим содержанием оксида иттрия.

При изучении рецепторных свойств тонкопленочных наноструктур состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ установлено существенное снижение чувствительности к кислороду по сравнению с составами $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$. Так, отклик около 1,1 в данном

случае характерен для всего изучаемого диапазона концентраций O_2 , а минимальная температура детектирования в связи с высокими значениями сопротивления составляет $450^\circ C$.

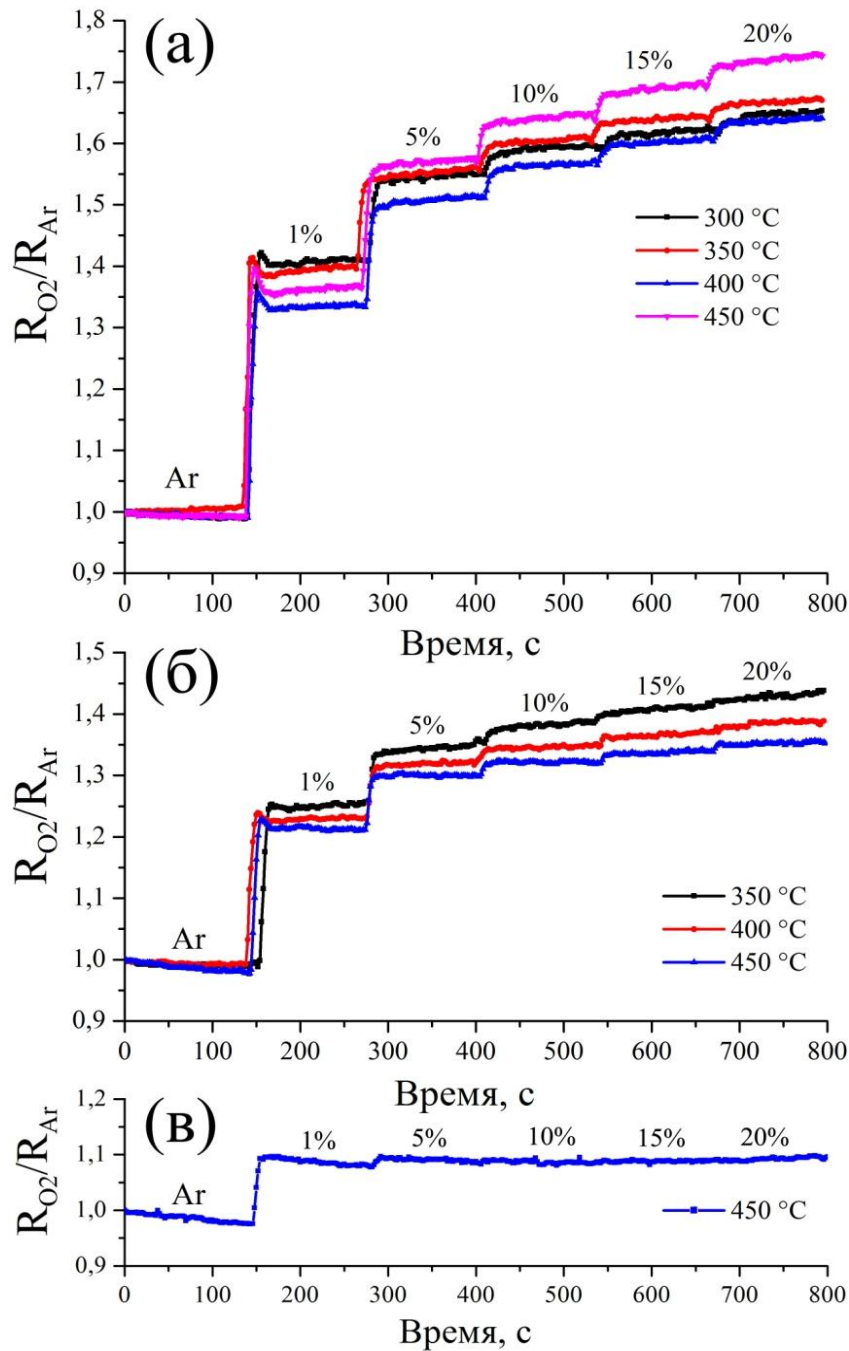


Рисунок 41. Чувствительность тонких плёнок состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10$ (а); $0,15$ (б) и $0,20$ (в)) к кислороду при концентрациях 1-20% при различных температурах.

Воспроизводимость хемосенсорного сигнала полученных тонкоплёночных оксидных наноструктур изучалась при детектировании 20% кислорода (рисунок 42). Как видно из графика, для тонких плёнок всех составов наблюдается высокая циклическая стабильность отклика, но в случае состава $(CeO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,20}$ в виду его низкого значения наблюдается

ощутимый вклад наклона базовой линии, который требуется компенсировать путём математической обработки. При детектировании других концентраций кислорода также наблюдается хорошая воспроизводимость сигнала и достаточно высокое значение отношения сигнал/шум.

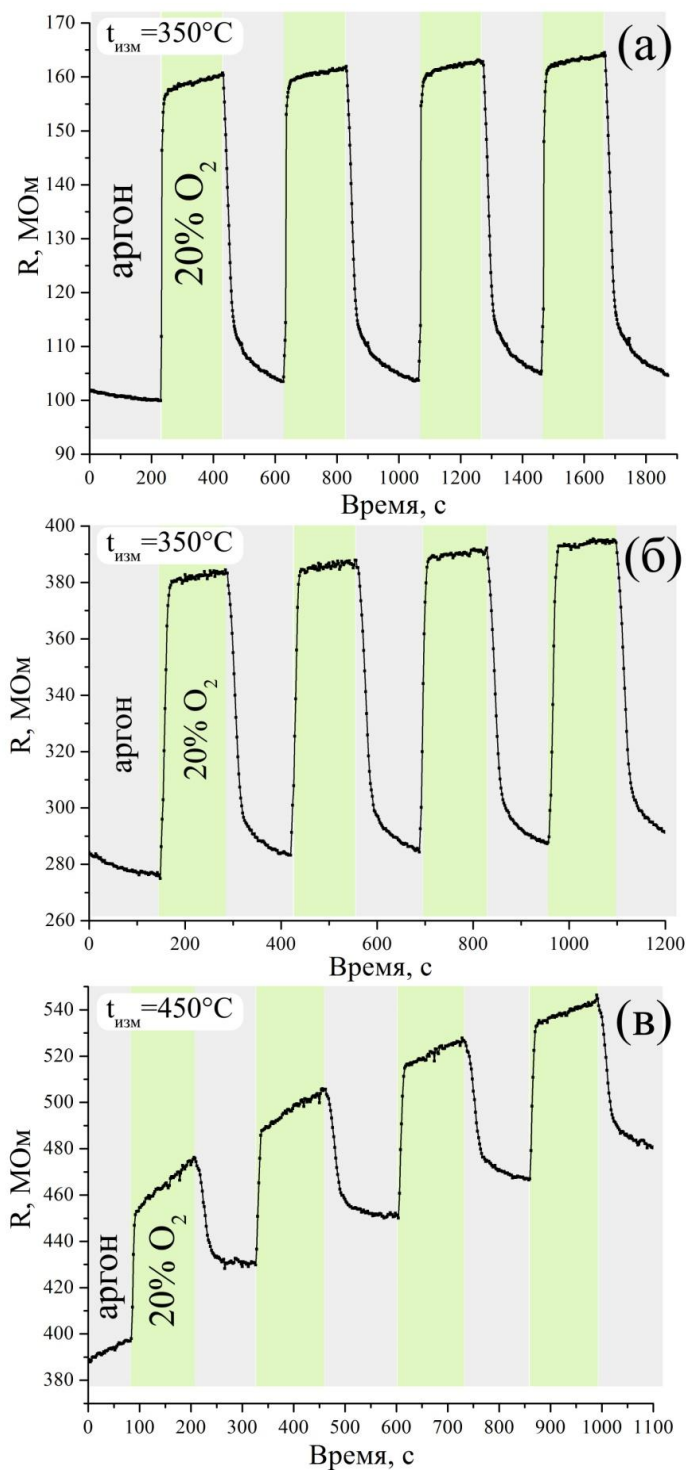


Рисунок 42. Воспроизводимость отклика тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10$ (а), 0,15 (б) и 0,20 (в)) на 20% кислорода.

По результатам измерений хемосенсорных характеристик тонкоплёночных структур состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), нанесённых на поверхность встречно-штыревых платиновых электродов специализированных Pt/Al₂O₃/Pt датчиков, при детектировании кислорода наблюдается высокая скорость отклика (таблица 9). При этом время отклика, в частности, для тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ уменьшается с ростом температуры с 14 (300°C) до 8 секунд (450°C).

Таблица 9. Время отклика тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ при детектировании кислорода при различных температурах

x	Время отклика, с			
	300°C	350°C	400°C	450°C
10	14	10	10	8
15	14	12	10	8
20	–	–	–	8

Таким образом, был изучен процесс получения тонкоплёночных твёрдых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) на подложках различного состава и показана зависимость их микроструктурных и электрофизических характеристик от содержания иттрия, условий кристаллизации и толщины. В частности, была показана перспективность 2D-наноструктур состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ в качестве рецепторных компонентов резистивных газовых сенсоров на кислород, что свидетельствует и об их применимости при создании твердооксидных топливных элементов планарного типа.

3.5. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллических среднетемпературных кислород-проводящих электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$

3.5.1. Синтез нанодисперсных оксидов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) методом совместного осаждения гидроксидов металлов

Методом совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии были получены рентгеноаморфные ксерогели (сушка 200°C, 1 ч) состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$), которые затем подвергались обжигу (600°C, 1 ч), в результате чего происходило формирование нанопорошков с устойчивой кристаллической структурой [212].

Стадии процесса термолиза ксерогелей, полученных методом совместного осаждения гидроксидов с элементами криотехнологии, представлены на рисунке 43. Для всех образцов ксерогелей состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) наблюдается трехступенчатая

потеря массы, сопровождающаяся эндотермическими эффектами в интервалах температур 25-310°C (потеря массы $\Delta m = 6,3-6,6\%$) и 340-600°C ($\Delta m = 4,8 - 6\%$), а также экзотермическим эффектом в интервале 310-340°C ($\Delta m = 0,7-1,1\%$). Эндотермические эффекты с минимумами при $\sim 127^\circ\text{C}$ обусловлены удалением остатков растворителя и процессами десорбции физически связанной воды с поверхности частиц ксерогелей. В интервале температур 290-340°C наблюдается экзоэффект, который может быть обусловлен процессом кристаллизации. На третьей ступени потери массы, сопровождающейся поглощением энергии, происходят процессы разложения гидроксидов металлов. При этом, как видно из кривых ДСК, с увеличением содержания гадолиния ($x = 0,07-0,10$) в области температур 300-350°C для соответствующего эндотермического эффекта характерно появление ярко выраженного плеча. Данный факт связан с тем, что гидроксид гадолиния разлагается при более низкой температуре, чем гидроксид церия. Кроме того, из кривых ТГА видно, что с увеличением содержания гадолиния растёт также и суммарная потеря массы при термообработке ксерогелей до 1200°C в кислородсодержащей атмосфере.

Как видно из результатов термического анализа ксерогелей, основная потеря массы завершается при температуре около 600°C, поэтому с целью получения твёрдых растворов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) далее ксерогели подвергались термообработке при 600°C в течение 1 часа.

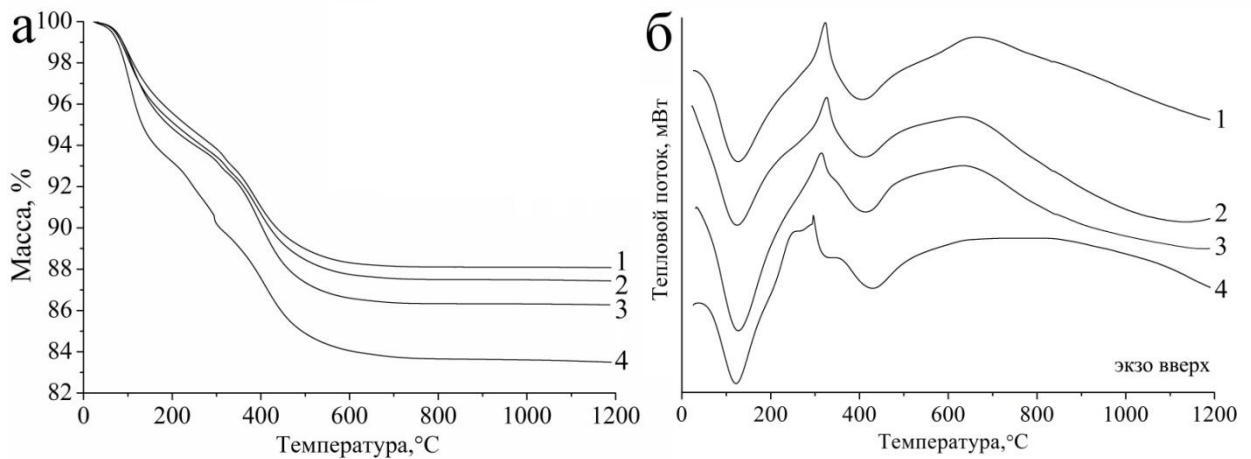


Рисунок 43. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) в потоке воздуха для ксерогелей: 1 – $(\text{CeO}_2)_{0,97}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}$; 2 – $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,05}$; 3 – $(\text{CeO}_2)_{0,93}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,07}$; 4 – $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

Полученные ксерогели и нанопорошки в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ были исследованы с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. В качестве примера на рисунке 44 представлены изотермы адсорбции-десорбции и соответствующие им кривые распределения пор по размерам для ксерогеля (сушка 200°C, 1 ч) и нанопорошка (обжиг 600°C, 1 ч) состава

(CeO₂)_{0,90}(Gd₂O₃)_{0,10}. Как видно из рисунка 44а сорбционную кривую для образца ксерогеля можно отнести к IV типу по классификации ИЮПАК, характеризующемуся наличием мезопор, в которых происходит капиллярная конденсация адсорбтива, вызывающая появление гистерезиса [199]. Данный вывод также подтверждается кривой распределения пор по размерам (рисунок 44а, врезка), свидетельствующей о наличии мезопор со средним размером 3,5 нм; удельный объем пор составляет 0,09 см³/г. Удельная площадь поверхности S_{уд} данного ксерогеля составила 103 м²/г. Капиллярно-конденсационный гистерезис можно отнести к типу НЗ по классификации ИЮПАК, что свидетельствует о щелевидной форме пор [199].

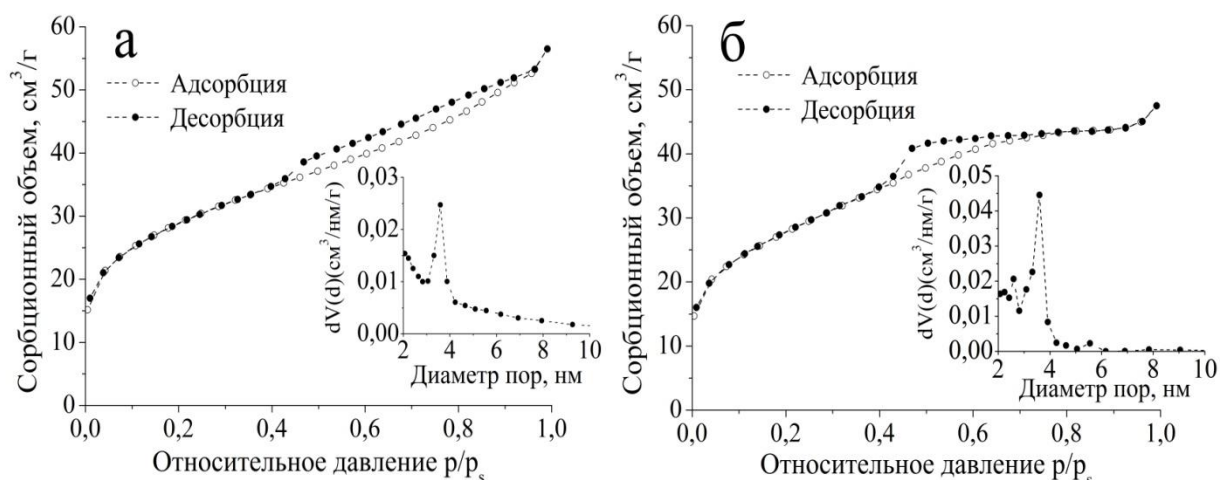


Рисунок 44. Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для: (а) ксерогеля (сушка при 200°С) и (б) нанопорошка (термообработка 600°С) состава (CeO₂)_{0,90}(Gd₂O₃)_{0,10}.

Нанопорошок, полученный после термообработки ксерогеля при 600°С (1 ч) также обладает мезопористой структурой, о чем свидетельствует изотерма адсорбции-десорбции (рисунок 44,б), которая как и в случае ксерогеля может быть отнесена к IV типу. Однако, тип гистерезиса Н2 в данном случае говорит об изменении формы пор на бутылкообразную [198, 199]; удельный объем пор в данном случае составил 0,08 см³/г.

Для прокалённых при 600°С нанопорошков с увеличением количества оксида гадолиния значение удельной площади поверхности возрастает в интервале 70 – 81 м²/г, средний размер пор незначительно уменьшается с ~3,6 нм до ~3,4 нм, а их удельный объем возрастает с 0,05 до 0,08 см³/г (таблица 10). Как было показано ранее (см. п.3.2.1), для твердых растворов в системе CeO₂-Y₂O₃ при увеличении содержания оксида иттрия наблюдались аналогичные зависимости параметров микроструктуры от количества допанта.

Таблица 10. Параметры микроструктуры нанопорошков $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$), определенные методом низкотемпературной адсорбции азота

Состав	Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{Г}$	Средний размер пор $D_{\text{пор}}$, нм	Удельный объем пор $V_{\text{пор}}^*$, $\text{см}^3/\text{Г}$
$(\text{CeO}_2)_{0,97}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}$	70 ± 1	3,6	0,05
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	74 ± 1	3,6	0,06
$(\text{CeO}_2)_{0,93}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,07}$	77 ± 1	3,5	0,06
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$	81 ± 2	3,4	0,08

* Удельный объем пор определен по предельному заполнению ($P/P_0 = 0.99$) [186]

Рентгенофазовый анализ полученных нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) свидетельствует о формировании кубической структуры типа флюорита после термообработки при 600°C в течение 1 часа. При увеличении содержания Gd_2O_3 наблюдается уменьшение среднего размера ОКР с 14 до 10 нм. Последующее прокалывание при более высоких температурах не приводит к нарушению однофазности нанопорошков и керамики на их основе (рисунок 45).

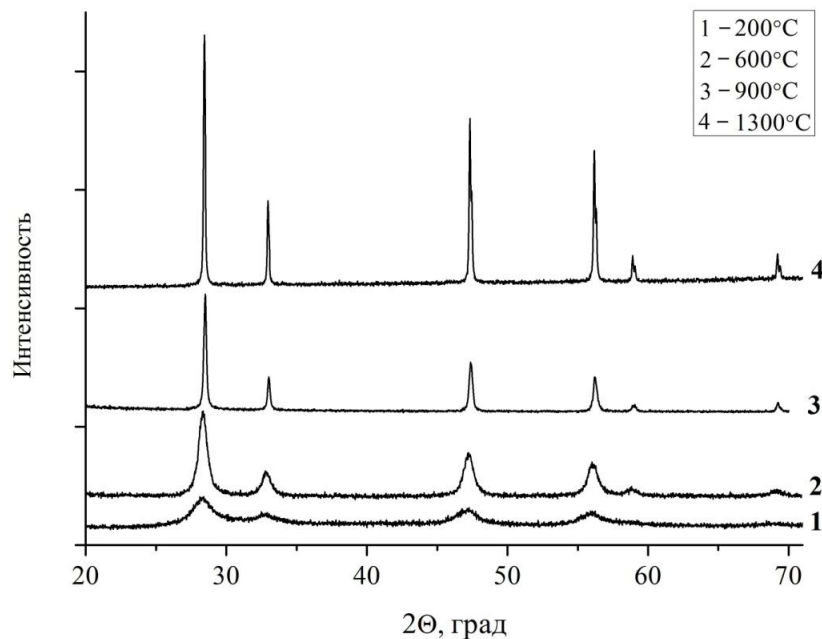


Рисунок 45. Рентгенограммы ксерогеля (1), нанопорошков (2, 3) и керамического образца (4) состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$ ($a = 5,418 \text{ \AA}$).

По результатам растровой электронной микроскопии (рисунок 46), исследуемые нанопорошки состоят из частиц сферической формы, средний размер которых уменьшается с 25 до 15 нм при увеличении содержания Gd_2O_3 с 3 до 10%, что хорошо согласуется с результатами РФА. Таким образом, согласно РЭМ-изображениям, размер оксидных частиц в 1,5-2 раза больше размера кристаллитов, регистрируемых с помощью РФА. Это

свидетельствует либо о незначительной агрегации первичных частиц, либо об образовании структуры "кристаллическое ядро/аморфная оболочка". На возможность образования подобных структур указывает ряд авторов [213, 214]. При этом характерным является то, что при увеличении концентрации Gd_2O_3 размер кристаллического ядра уменьшается.

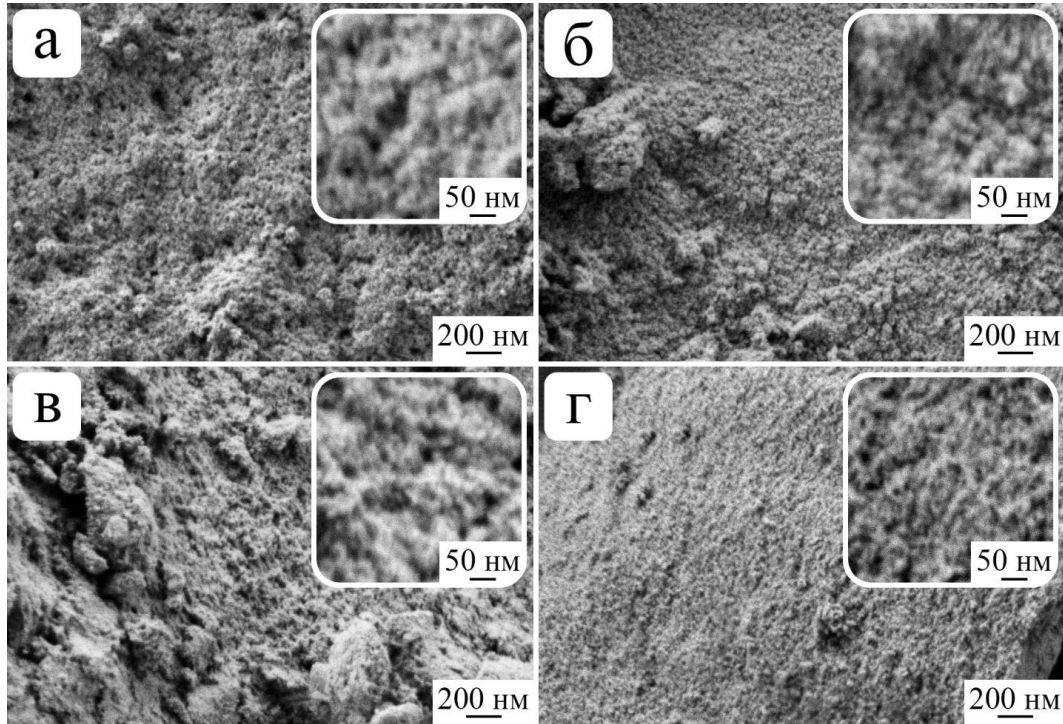


Рисунок 46. Микроструктура нанопорошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ после термообработки при $600^\circ C$: а) $x=0,03$; б) $x=0,05$; в) $x=0,07$; г) $x=0,10$.

3.5.2. Консолидация нанопорошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) методом холодного прессования с последующим спеканием

Консолидация нанопорошков указанного состава, полученных методом совместного осаждения с элементами криотехнологии (после обжига при $600^\circ C$, 1 ч) проводилась путем ХППС ($P = 150$ МПа; изотермическая выдержка при $1300^\circ C$ составляла 2 ч) [212]. Для всех керамических образцов, полученных на основе нанопорошков в системе $CeO_2-Gd_2O_3$, были определены основные физико-химические свойства (таблица 11). Как видно из данной таблицы, увеличение содержания оксида гадолиния в полученных образцах приводит к снижению их плотности, что, вероятно, связано с искажением решетки диоксида церия при введении в нее Gd_2O_3 [42]. Кроме того, наблюдается замедление роста кристаллитов. При этом в случае керамики состава $(CeO_2)_{0,90}(Gd_2O_3)_{0,10}$ по сравнению с ранее изученным твёрдым раствором

$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ наблюдается уменьшение среднего размера ОКР и относительной плотности, а также увеличение открытой пористости.

Таблица 11. Физико-химические свойства керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) и $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$

Состав	$\rho_{\text{эксп}}^*$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	$P_{\text{откр}}$, %	ОКР, нм	$\sigma_i \cdot 10^{-2}$, См·см ⁻¹ (700°C)
$(\text{CeO}_2)_{0,97}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}$	6,21	7,22	86	4	71	0,10
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	6,07	7,23	84	6	69	0,30
$(\text{CeO}_2)_{0,93}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,07}$	5,93	7,23	82	7	66	1,00
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$	5,79	7,24	80	9	64	2,78
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$	6,02	6,92	87	2	68	1,49

* $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментальная плотность; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность; $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность; $P_{\text{откр}}$ – открытая пористость; σ_i – величина ионной проводимости.

Результаты растровой электронной микроскопии (рисунок 47) сколов полученных образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) свидетельствуют о формировании нанокристаллической керамики, состоящей из огранённых зёрен, средний размер которых уменьшается с ростом содержания гадолиния с 530 ($x=0,03$) до 330 нм ($x=0,10$). Из микрофотографий также видно, что количество пор с ростом содержания Gd_2O_3 увеличивается, а их средний размер растёт со 180 ($x=0,03$) до 220 нм ($x=0,10$). Результаты анализа микроструктуры сколов керамических образцов в режиме контраста по среднему атомному номеру свидетельствуют об однородности материалов и отсутствии примесей.

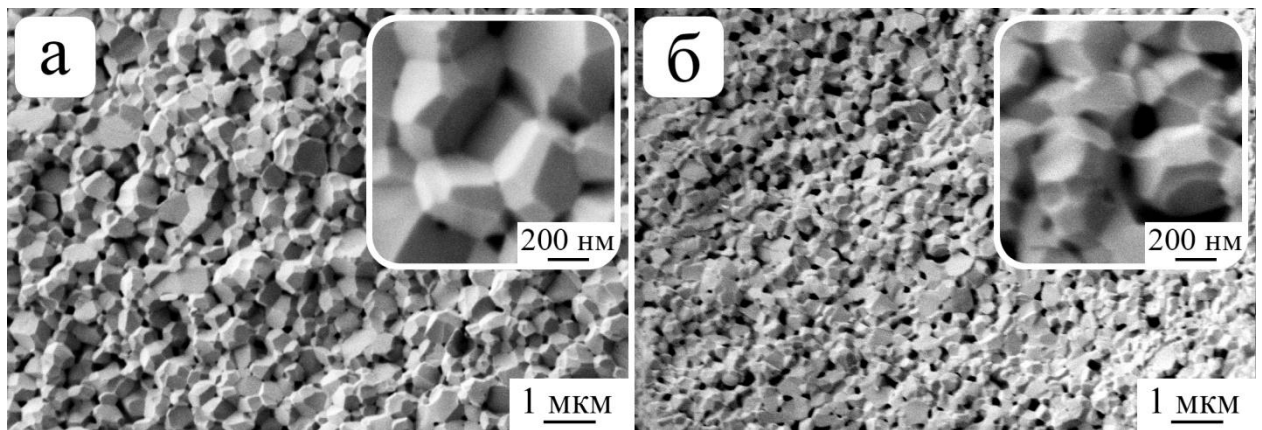
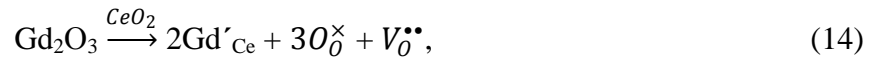


Рисунок 47. Микроструктура сколов керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,97}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}$ (а) и $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (б), полученных методом ХППС (изотермическая выдержка 1300°C в течение 2ч).

3.5.3. Электрофизические свойства твердых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0,03; 0,05; 0,07$ и $0,10$), полученных методом холодного прессования с последующим спеканием

Образование подвижных кислородных вакансий, обеспечивающих ионную проводимость твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$, происходит при гетеровалентном замещении Ce^{4+} на Gd^{3+} и описывается следующим квазихимическим уравнением в обозначениях Крёгера-Винка [27]:



где Gd'_{Ce} – ион гадолиния с отрицательным эффективным зарядом на месте иона церия, $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия с положительным эффективным зарядом, компенсирующим заряд допанта, O_0^\times – атом кислорода в регулярном узле с нейтральным зарядом.

Электропроводность образцов составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) была измерена с помощью двухконтактного метода на постоянном токе (рисунок 48).

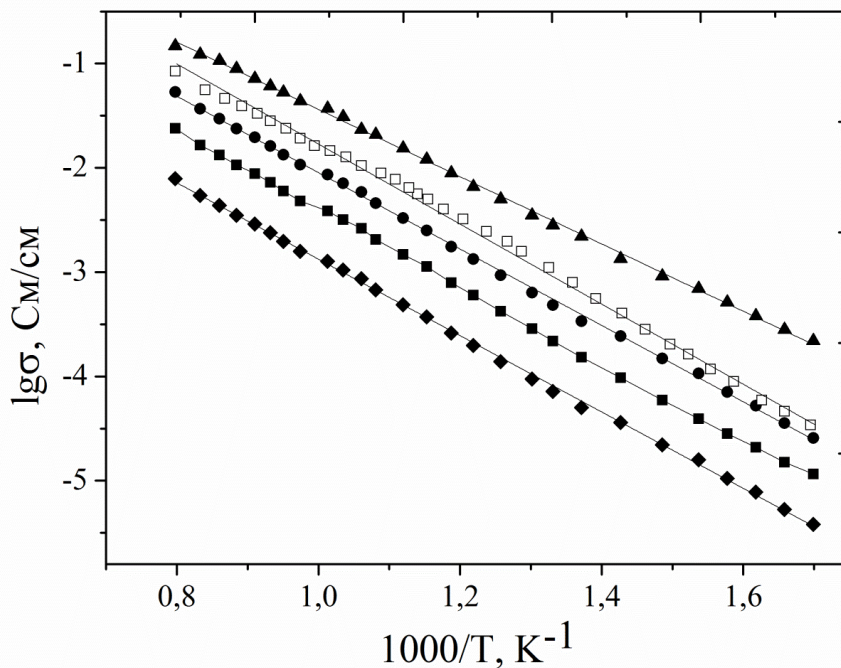


Рисунок 48. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: \blacklozenge – $(\text{CeO}_2)_{0,97}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}$; \blacksquare – $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,05}$; \bullet – $(\text{CeO}_2)_{0,93}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,07}$; \blacktriangle – $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$; \square – $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

Как видно из рисунка 48, наибольшей электропроводимостью в среднетемпературном диапазоне ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) обладают образцы, содержащие 10 мол.% Gd_2O_3 : $\sigma_{500^\circ\text{C}} = 4,50 \cdot 10^{-3} \text{ Cm/cm}$,

$\sigma_{700^\circ\text{C}} = 3,75 \cdot 10^{-2}$ См/см. При этом ранее изученный нами твёрдый электролит состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученный в аналогичных условиях (методом ХППС нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения), имел в ~ 2 раза более низкую ионную проводимость (см. таблицу 11). С помощью метода Веста-Таллана было определено соотношение электронной и ионной доли электропроводности в исследуемых образцах. В качестве примера в таблице 12 представлены данные соотношения чисел переноса ионов и электронов для керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученных методом ХППС. Полученные значения свидетельствуют о том, что данные твердые электролиты обладают смешанной проводимостью с числом переноса ионов – $t_i = 0,87$ (300°C) и $t_i = 0,74$ (700°C). Видно, что при повышении температуры резко возрастает вклад электронной составляющей в общую величину электропроводности [212].

Таблица 12. Характеристика смешанной электропроводности образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученного методом: числа переноса ионов t_i и электронов t_e в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	t_i	t_e
300	0,87	0,13
400	0,84	0,16
500	0,80	0,20
600	0,76	0,24
700	0,74	0,26

3.6. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокристаллических высокотемпературных протонных проводников на основе цератов и цирконатов бария

3.6.1. Цитрат-нитратный синтез нанодисперсных оксидов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$)

Термическое поведение порошков состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных цитрат-нитратным методом в результате инициирования окислительно-восстановительной реакции в ходе термообработки реакционных систем при 300°C , было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в токе воздуха (250 мл/мин) в интервале температур 20-1200 $^\circ\text{C}$ (скорость нагрева 20 $^\circ$ /мин). Как видно из термограмм порошков состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 49), их термическое поведение в целом является подобным.

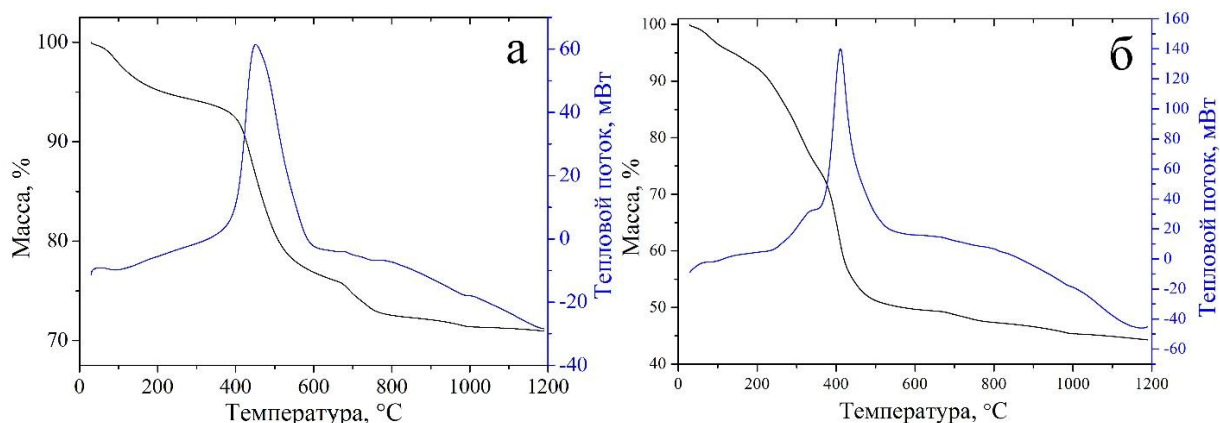


Рисунок 49. Кривые ТГА и ДСК порошков состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (б), полученных в результате термообработки реакционных систем при 300°C .

Так, в первом случае (масса навески составляла 12,8810 мг), при нагревании порошка до 1200°C наблюдается 5 ступеней потери массы ($\Delta m=29\%$), первая из которых ($\sim 6\%$) находится в интервале температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$ и сопровождается малоинтенсивным эндотермическим эффектом с минимумом при 92°C , что связано с удалением сорбированных атмосферных газов и воды. На следующем этапе ($350\text{--}670^\circ\text{C}$) имеет место наибольшая ступень потери массы ($\sim 17,5\%$), а соответствующий ей экзотермический эффект с максимумом при 451°C свидетельствует об окислении остаточного углерода, образовавшегося в результате пиролиза органических компонентов реакционной системы. В ходе дальнейшего нагрева в интервалах температур $670\text{--}770$, $670\text{--}770$ и $670\text{--}770^\circ\text{C}$ наблюдается три ступени потери массы на 3,1, 1,3 и 0,5%, соответственно, связанные с завершением процессов разложения компонентов реакционной системы. В случае порошка состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (масса навески 12,1640 мг), как и других цирконийсодержащих порошков, имеет место два отличия. Во-первых, в диапазоне температур $20\text{--}350^\circ\text{C}$ наблюдается три ступени потери массы (в сумме около 24%), а не одна, как для порошка $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. При этом третья ступень потери массы (около 16%) сопровождается экзотермическим эффектом, что можно отнести к окислению органических компонентов, для которых не завершился процесс пиролиза в ходе термообработки при 300°C . В качестве второго отличия можно отметить более значительное уменьшение массы в интервале температур $350\text{--}670^\circ\text{C}$, связанное с окислением остаточного углерода. Максимум соответствующего экзотермического эффекта (411°C) при этом смещён на 40 градусов в сторону меньших температур. В диапазоне температур $670\text{--}1200^\circ\text{C}$ в целом термическое поведение порошка подобно первому случаю, а общая потеря массы в результате термического анализа ставила около 56%. Таким образом, можно предположить, что в ходе цитратного синтеза оксидов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (где $x=0,5; 0,6; 0,7; 0,8$) имеет место менее интенсивная окислительно-восстановительная реакция, в результате чего не завершается процесс пиролиза органических компонентов. Как видно из результатов термического анализа основные процессы окисления и разложения в исследуемых нанопорошках завершаются до 1000°C , в

связи с чем был выбран режим их последующей термообработки при 900°C с выдержкой в течение 5 часов.

По результатам низкотемпературной адсорбции азота, нанопорошки составов $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, полученные с помощью цитрат-нитратного синтеза и обожженные при 900°C, характеризуются значениями удельной площади поверхности – 5,31 м²/г и 12,55 м²/г, соответственно. Анализ сорбционных кривых (рисунок 50) говорит о том, что они относятся ко II типу (IUPAC), характерному для непористых образцов. Такие результаты обуславливают низкие значения удельной площади поверхности. Однако, слабовыраженный гистерезис и кривые распределения пор по размерам указывают на наличие мезопор, средний размер которых составляет 2,5 нм в случае состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и 3,2 нм в случае $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. При этом удельный объем пор в первом случае (0,014 см³/г) в два раза меньше, чем во втором (0,031). Петли гистерезиса относятся к типу H3, указывающему на наличие щелевидных пор.

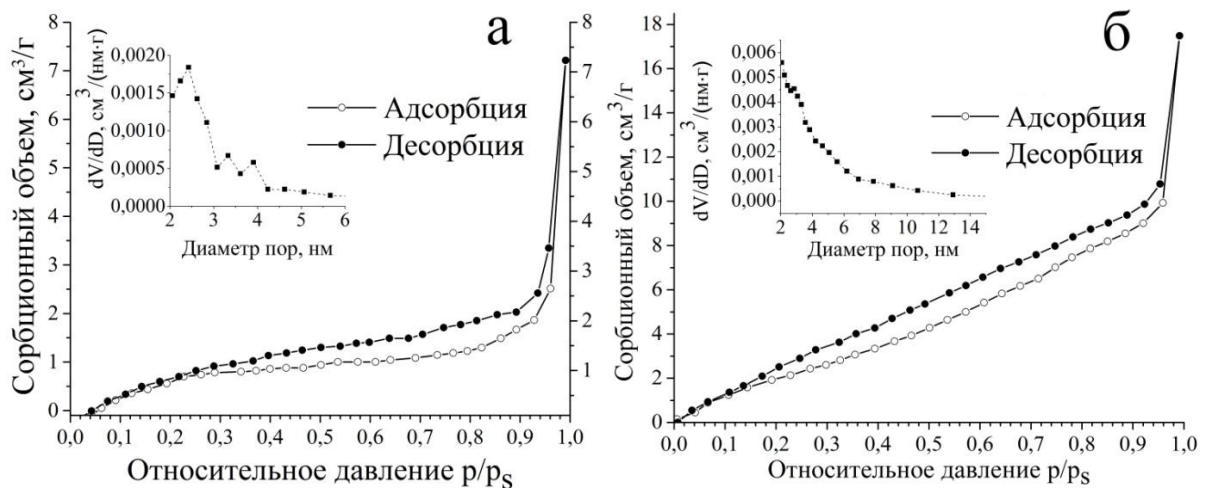


Рисунок 50. Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для нанопорошков состава: (а) $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и (б) $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Кристаллическая структура полученных после термообработки при 900°C нанопорошков была исследована с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 51). Как видно из рентгенограмм, порошок состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ имеет орторомбическую кристаллическую решётку типа перовскита, а средний размер кристаллитов в данном случае составляет 30 нм. При этом для порошков состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (где $x=0,5\div 0,8$) наблюдается формирование кубической кристаллической решётки типа перовскита и рост среднего размера ОКР с 13 (x=0,5) до 20 нм (x=0,8). Таким образом, показано, что для промежуточных составов из рассматриваемого ряда веществ имеет место формирование более высокодисперсных порошков. Наличие малоинтенсивных рефлексов на рентгенограммах при ~24 и ~34° связано с незначительным содержанием гидроксида бария, что может объясняться протеканием частичного гидролиза формируемых высокодисперсных оксидов во влажной атмосфере.

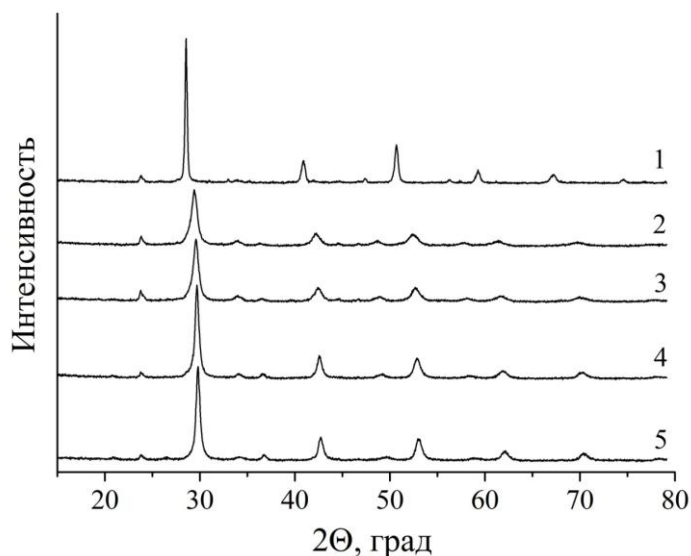


Рисунок 51. Рентгенограммы нанопорошков, полученных цитрат-нитратным методом и прокалённых при 900°C: 1 – $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 2 – $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 3 – $\text{BaCe}_{0,3}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 4 – $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 5 – $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

По данным РЭМ (рисунок 52), в результате термообработки при 900°C в течение 5 часов частицы нанопорошков состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ имеют близкую к кубической форму (средний размер частиц для состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ составил 35 нм), а для порошка состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ формируются частицы различной формы - кубические, сферические и вытянутые со средним размером около 80 нм, что может объясняться различными типами кристаллической решётки данных оксидов. При этом размер частиц для всех порошков примерно в 3 раза больше соответствующего им среднего размера кристаллитов, определённого по результатам рентгенофазового анализа. Таким образом, можно предположить, что наночастицы полученных порошков, как правило, состоят из трёх кристаллитов.

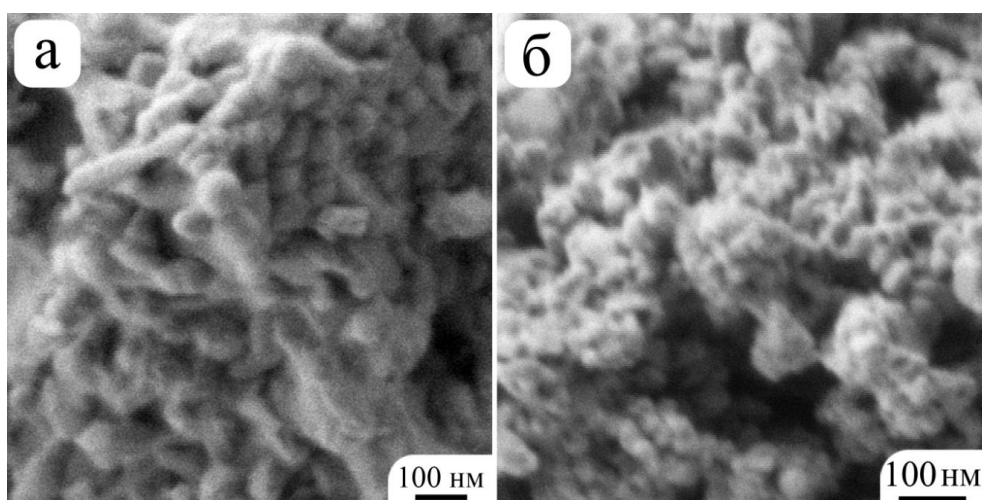


Рисунок 52. Микроструктура (по данным РЭМ) нанопорошков состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (б) после термообработки при 900°C.

3.6.2. Консолидация нанопорошков состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) методом искрового плазменного спекания

Рентгенофазовый анализ (рисунок 53) поверхности керамических материалов, сформированных в результате консолидации методом ИПС (900°C , $57,3$ МПа) полученных нанопорошков, также свидетельствует о формировании орторомбической кристаллической решётки для состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и кубической - для $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (где $x=0,5\div 0,8$). Важно отметить, что размер кристаллитов для последних в связи с незначительным временем консолидации (5 мин) практически не изменяется (увеличивается на 2-3 нм) и соответствует таковым для используемых порошков. Для состава же $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается рост среднего размера ОКР до 53 нм. Из вида рентгенограмм полученных твёрдых электролитов также следует, что в ходе искрового плазменного спекания практически полностью разлагается примесь гидроксида бария, присутствующая в небольшом количестве в соответствующих порошках.

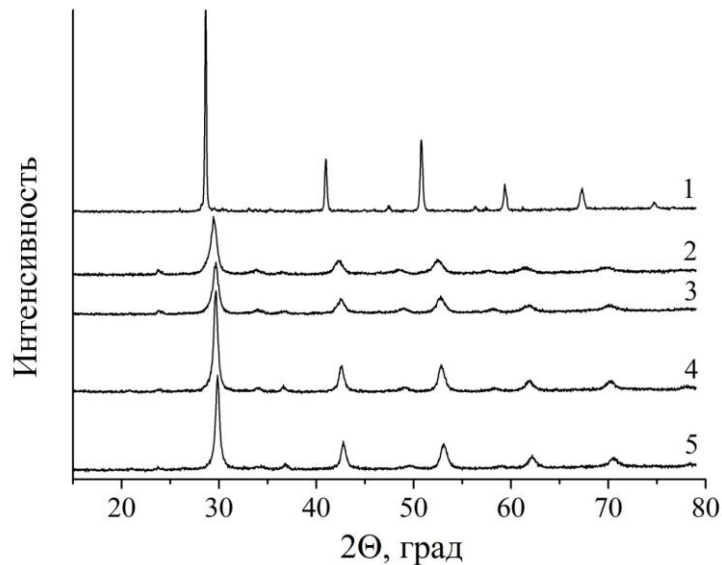


Рисунок 53. Рентгенограммы керамических образцов, полученных методом ИПС при 900°C : 1 – $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 2 – $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 3 – $\text{BaCe}_{0,3}\text{Zr}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 4 – $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, 5 – $\text{BaCe}_{0,1}\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

Анализ микроструктуры сколов полученных в результате ИПС образцов твёрдых электролитов методом растровой электронной микроскопии (рисунок 54) свидетельствует о высокодисперсном состоянии материалов. Так, для керамического образца состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ средний размер зёрен составляет около 150 нм, которые согласно данным РФА (средний размер ОКР около 53 нм) состоят в среднем из трёх кристаллитов. Для материалов

состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (где $x=0,5\div 0,8$) в связи с частичным замещением катионов церия на цирконий, как и для аналогичных нанопорошков, наблюдается существенное уменьшение среднего размера зёрен. В частности, результаты анализа микроструктуры скола образца состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, свидетельствуют о формировании зёрен размером в среднем около 80 нм (почти в два раза меньше, чем для образца состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), состоящих из 5 кристаллитов (по данным РФА).

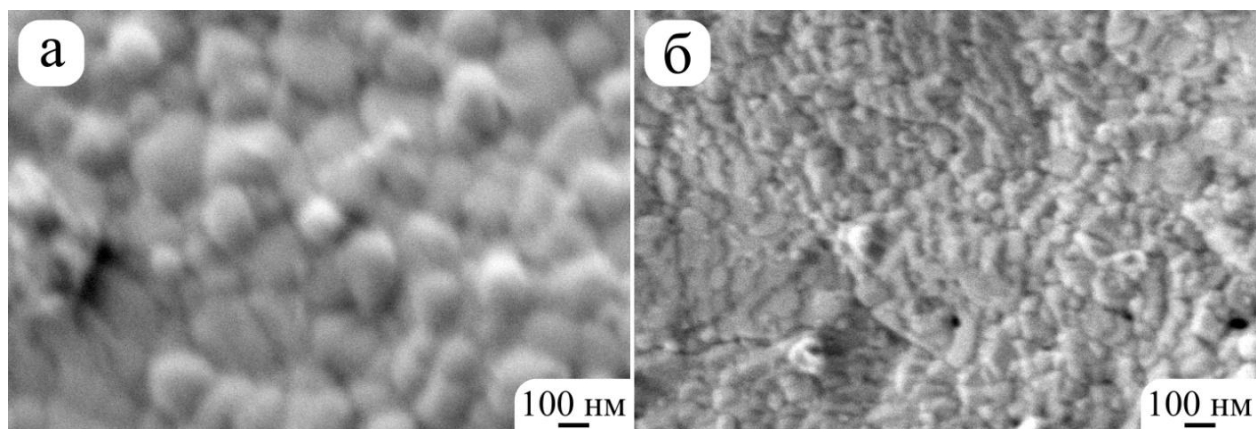


Рисунок 54. Микроструктура (по данным РЭМ) сколов керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

Относительная плотность полученного методом ИПС керамического образца состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ имеет значение около 70%, а при введении в состав циркония (для образцов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) наблюдается её уменьшение до 60%. Таким образом, с помощью комплекса методов анализа показано, что частичное замещение катионов церия на цирконий приводит к замедлению процессов укрупнения частиц и кристаллитов, а также уплотнения формируемых твёрдых электролитов.

3.6.3. Электрофизические свойства твердых электролитов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$), полученных методом искрового плазменного спекания

Импеданс-спектры, полученных протонпроводящих образцов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) имеют форму полуокружностей, несколько вытянутых по оси абсцисс. На рисунке 55 в качестве примера представлены спектры импеданса твердых электролитов состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Повышение температуры приводит к смещению спектра по частотам, таким образом, в диапазоне высоких температур ($>500^\circ\text{C}$) наблюдаются участки, соответствующие релаксационным процессам с большим значением емкости – электродные

процессы. При температурах ниже 400-500°C наблюдаются участки спектров, соответствующие объему и границам зерен, позволяющие оценить их вклад в общую проводимость. При этом для вычисления общей проводимости подходят как низко-, так и высокотемпературные участки спектров импеданса.

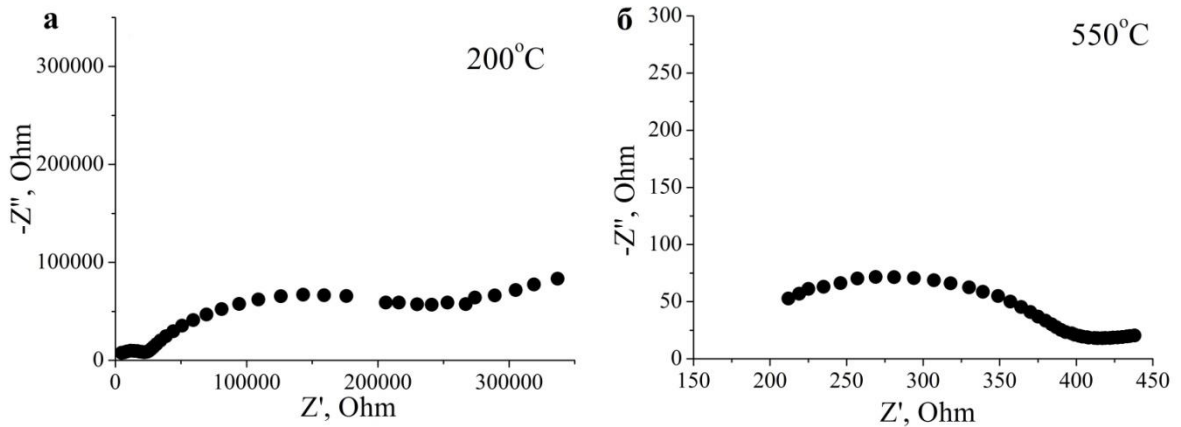


Рисунок 55. Спектры импеданса образца $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, измеренные при 200 (а) и 500°C (б).

Для оценки вкладов поляризации электродов, объема и границ зерен в общую проводимость, был использован метод эквивалентных схем. Полученные спектры импеданса выходят из начала координат, поэтому для их расшифровки была использована модель последовательных блоков из параллельно соединенных сопротивлений и элементов постоянной фазы (constant phase element – CPE) (рисунок 56).

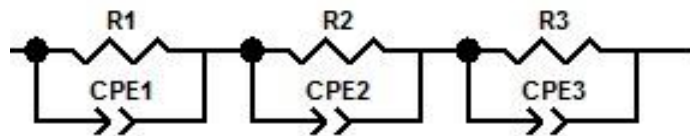


Рисунок 56. Эквивалентная схема ячейки.

На рисунке 57 представлены температурные зависимости общей электропроводности твердых электролитов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$), измеренные во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,35$ кПа). Из рисунка видно, что максимальной электропроводностью характеризуются твердые электролиты состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, что согласуется с литературными данными для этих составов [49]. Несмотря на то, что проводимость этого образца превышает электропроводность образцов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (0,5; 0,6; 0,7 и 0,8) минимум на порядок, твердые электролиты в системе $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ характеризуются значительной химической нестабильности в атмосферах воды и углекислого газа, что затрудняет их использование в качестве твердых электролитов ТОТЭ. Максимальные значения электропроводности среди образцов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (0,5; 0,6; 0,7 и 0,8)

демонстрирует образец $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, ввиду наименьшего содержания циркония, что также согласуется с литературными источниками [215]. Энергии активации, определенные из тангенса угла наклона температурных зависимостей электропроводности, представленных на рисунке 57, лежат в диапазоне 0,5–0,65 эВ, что характерно для исследуемых систем в частности и для протонных проводников в целом [216]. Полная проводимость образцов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) находится в диапазоне $10^{-4} - 10^{-3}$ См/см при 550°C , что соответствует или, в случае образца состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, превышает литературные данные для схожих составов [217]. Такой уровень проводимости является достаточным для эффективного использования исследованных материалов в качестве твердого электролита ТОТЭ.

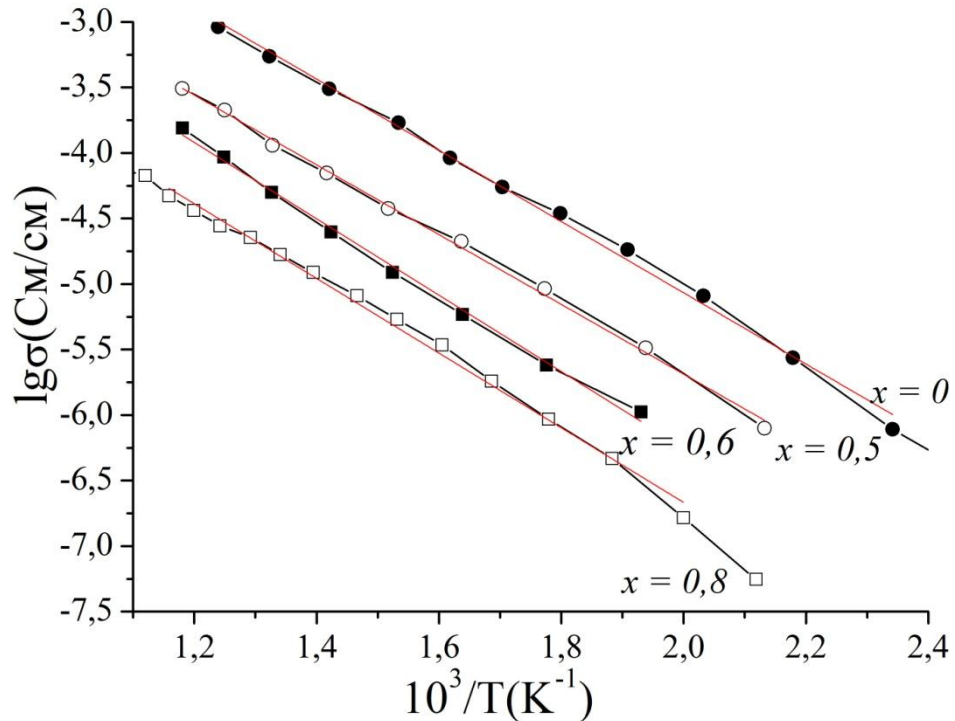


Рисунок 57. Температурная зависимость общей проводимости образцов $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; \text{ и } 0,8$) во влажном воздухе ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2,35$ кПа).

На рисунке 58а показаны зависимости объемной и зернограничной проводимостей (во влажном воздухе) полученных твердых электролитов $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ от состава при температуре 200°C . Представленные зависимости свидетельствуют о том, что объемная проводимость исследуемых твердых электролитов состава превышает зернограничную на несколько порядков. При этом увеличение содержания диоксида циркония приводит к уменьшению вклада объемной в общую электропроводность. На рисунке 58б дополнительно показано, что даже в случае образца с наименьшим содержанием циркония – $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, сопротивление границ зерен вносит определяющий вклад в общую проводимость образца.

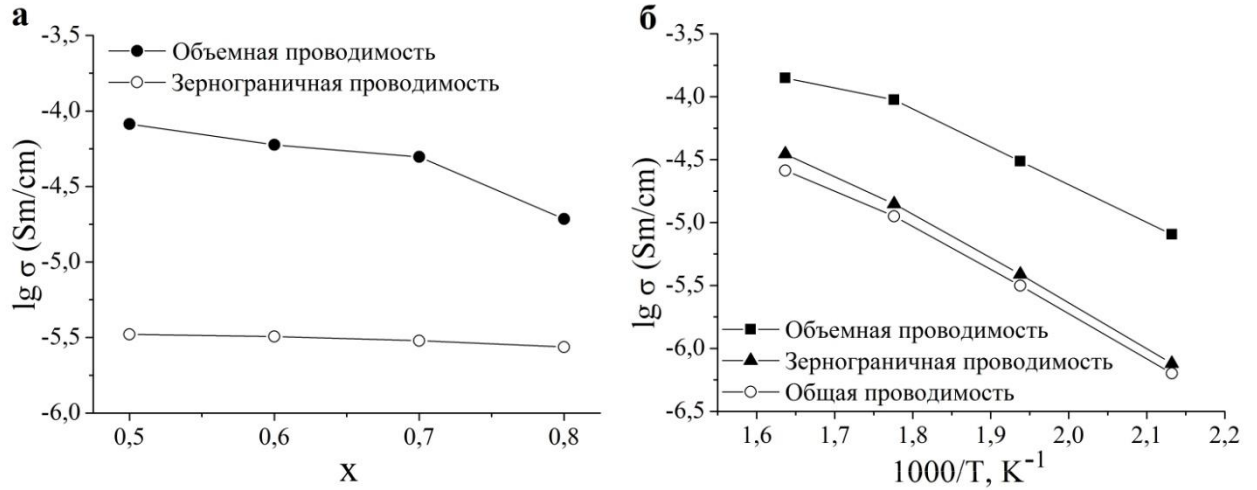


Рисунок. 58. Зависимость объемной и зернограничной проводимости образцов $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ от состава ($x = 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) при 200°C (а); температурная зависимость объемной, зернограничной и общей проводимости образца состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

В результате измерений, направленных на детектирование протонной проводимости (рисунок 59) было зафиксировано увеличение проводимости при повышении влажности воздуха ($p(\text{H}_2\text{O})$: 0,04-2,35кПа).

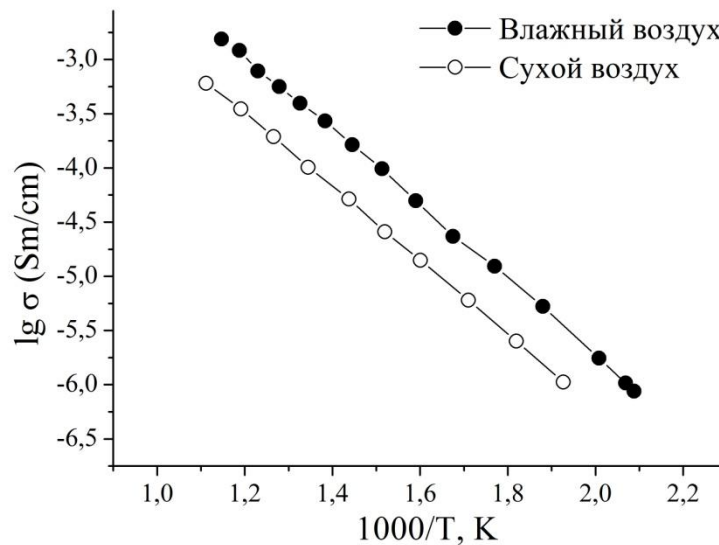


Рисунок 59. Температурная зависимость проводимости образца состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2,35$ кПа) и сухом ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,04$ кПа).

Искусственное осушение воздуха значительно сказывается на величине проводимости, ввиду исчезновения протонного вклада. Энергии активации проводимости в случае сухого ($E_a = 0,74$ эВ) и влажного ($E_a = 0,65$ эВ) воздуха также различаются, что может быть объяснено

сменой носителя заряда и описано с помощью следующих квазихимических уравнений (в обозначениях Крёгера-Винка):



Протон, в структуре оксида, может быть представлен и как группа OH^- , занимающая кислородный узел, т.е. $\text{OH}^\bullet_\text{O}$. В связи с этим реакцию (17) согласно [14] можно записать как:



Энергия активации переноса протона ниже, чем иона кислорода, поэтому повышение влажности приводит к снижению энергии активации в целом.

Дополнительно четырехзондовым методом были изучены температурные зависимости проводимости образца состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 60).

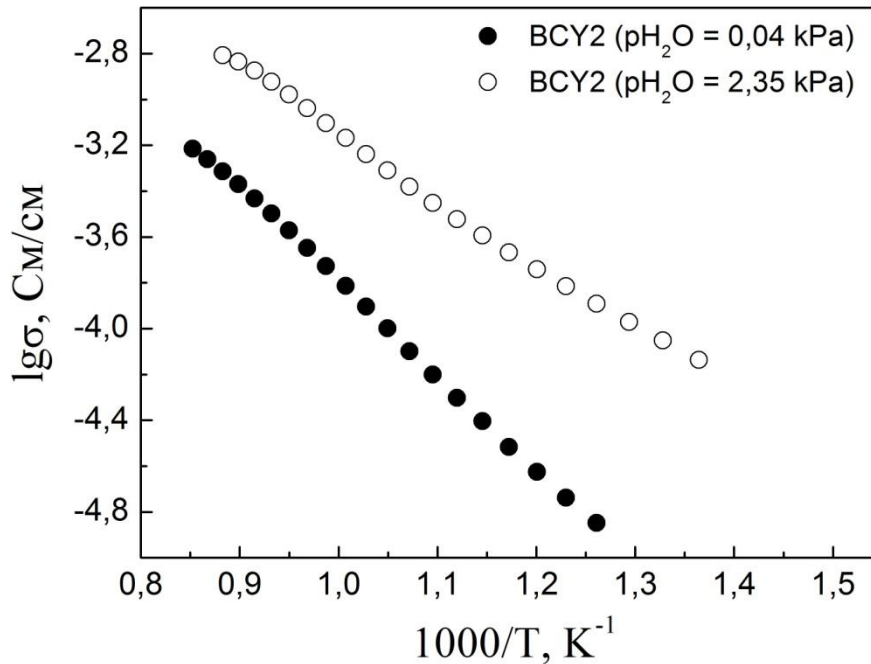


Рисунок 60. Температурная зависимость общей проводимости образца состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, полученная четырехзондовым методом во влажном ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2,35$ кПа) и сухом ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,04$ кПа) воздухе.

На данном рисунке видно увеличение угла наклона кривой, полученной во влажной атмосфере при температуре около 750°C . Данный эффект дополнительно подтверждает факт наличия протонного переноса в исследуемых твердых электролитах, характерного для температурного участка ниже 800°C . При повышении температуры слабосвязанная вода удаляется из структуры электролита и электроперенос осуществляется только за счет кислород-ионной составляющей проводимости, что приводит к увеличению энергии активации.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы направленного синтеза оксидных нанопорошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) и $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации солей и цитрат-нитратного метода. Изучен процесс консолидации синтезированных нанопорошков методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания при изготовлении объемных твердых электролитов с различными типами проводимости и рабочими температурами; разработана методика получения тонкоплёночных твёрдых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) с помощью золь-гель технологии.
2. Методом совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии синтезирован твердый раствор состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ (средний размер ОКР от 4 (400°C) до 10 нм (600°C)), на основе которого методом холодного прессования с последующим спеканием (1400°C , 2 ч) получен высокотемпературный твердый электролит, характеризующийся высокими значениями относительной плотности (92%), ионной проводимости ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см) и чисел ионного переноса ($t_i = 0,98$).
3. На примере системы $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ показано, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки (средний размер ОКР ниже на ~30%, удельная площадь поверхности выше в 25 раз, средний размер пор меньше в 1,5 раза) с диффузной поверхностью агломератов, а также формировать на их основе более плотные (на ~7%) и малопористые (в 2-3 раза) объёмные среднетемпературные электролиты, обладающие ионной проводимостью в 2 раза выше ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,49 \cdot 10^{-2}$ См/см), чем при использовании метода совместной кристаллизации солей.
4. Показано, что для полученных керамических образцов в системах $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ увеличение содержания оксидов иттрия (с 10 до 20 мол.%) и гадолиния (с 3 до 10 мол.%) приводит к уменьшению среднего размера ОКР на ~10% в случае использования в качестве метода консолидации холодного прессования с последующим спеканием (1300°C , 2ч) и на 35-40% при использовании искрового плазменного спекания ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$, 5 мин). Установлено, что увеличение концентрации легирующих добавок в

указанных диапазонах способствует уменьшению среднего размера зерен полученных объемных твердых электролитов в $\sim 1,5$ -2 раза (независимо от метода консолидации) и снижению величины их относительной плотности на 5-6% в случае холодного прессования с последующим спеканием и на 9% – искрового плазменного спекания.

5. Выявлено, что керамические образцы состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученные методом холодного прессования с последующим спеканием на основе нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, характеризуются более низкими значениями среднего размера ОКР (на 6%) и относительной плотности (на 7%), а также более высокими значениями открытой пористости (в ~ 4 раза) и ионной проводимости (в ~ 2 раза) по сравнению с твердыми электролитами состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученными в аналогичных условиях.
6. Показано, что применение метода искрового плазменного спекания позволяет значительно снизить температуру (на 300 градусов) и сократить время (в 24 раза) консолидации нанопорошков в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, синтезированных методом совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, по сравнению с методом холодного прессования с последующим спеканием (1300°C , 2 ч) при изготовлении нанокристаллических твердых электролитов, характеризующихся сопоставимыми значениями относительной плотности, более высокой дисперсностью (средний размер ОКР в случае искрового плазменного спекания на ~ 10 -30% меньше) и в 1,5 раза более высокими значениями электропроводности.
7. Применение метода искрового плазменного спекания для консолидации нанопорошков состава $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$ и $0,8$) при изготовлении соответствующих протонпроводящих твердых электролитов позволило почти в 2 раза снизить температуру (до 900°C) по сравнению с традиционно применяемыми значениями (1400 - 1800°C) и на порядок сократить время (до 5 минут) при достижении требуемой величины электропроводности ($\sigma_{550^\circ\text{C}} \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ См/см).
8. С использованием золь-гель технологии, основанной на применении в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных комплексов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{OR})_x]$ (где $\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}) получены тонкоплёночные (толщина 30-50 нм) нанокристаллические (средний размер ОКР ~ 8 нм) твердые электролиты состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$). Установлено, что с уменьшением содержания оксида иттрия с 20 до 10% снижается энергия активации электропроводности (с 0,92 до 0,60 эВ). Показано, что полученные планарные оксидные наноструктуры являются перспективными рецепторными компонентами резистивных газовых сенсоров с высокой

скоростью отклика (8-14 с) на кислород – со снижением содержания оксида иттрия с 20 до 10% наблюдается рост отклика (R_{O_2}/R_{Ar}) до значений 1,40 (1% O₂) и 1,65 (20% O₂) при снижении рабочей температуры с 450 до 300°C.

Перечень сокращений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВТПП – высокотемпературные протонные проводники

ИПС – искровое плазменное спекание

МИП – магнитно-импульсное прессование

ОКР – область когерентного рассеяния

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СТ ТОТЭ - среднетемпературные твердооксидные топливные элементы

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы

ХППС – холодное прессование с последующим спеканием

ЩЗЭ – щелочноземельные элементы

BCY – церат бария, легированный иттрием

CVD – химическое осаждение из паровой фазы

CVD-EVD – комбинированный метод химического и электрохимического осаждения из паровой фазы

GDC – диоксид церия, легированный оксидом гадолиния

МОСVD – химическое осаждение металлоорганических соединений из паровой фазы

E_a – энергия активации

$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности

YSZ – диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия

8YSZ – ZrO_2 , содержащий 8 мол.% Y_2O_3

3YSZ – ZrO_2 , стабилизированный 3 мол.% Y_2O_3

Список использованной литературы

1. Pachauri, R. K. A study, analysis and power management schemes for fuel cells / R. P. Pachauri, Y. K. Chauhan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 43. – P. 1301-1319.
2. Mahato, N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2015. – Vol. 72. – P. 141-337.
3. Da Silva, F. S. Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review / F. S. da Silva, T. M. de Souza // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 26020-26036.
4. Demin, A. K. Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor / A. K. Demin, P. E. Tsiakaras, V. A. Sobyenin, S. Yu. Hramova // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 152-153. – P. 555-560.
5. Mahmud, L. S. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review / L. S. Mahmud, A. Muchtar, M. R. Somalu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 72. – P. 105-116.
6. Izu, N. Fast response of resistive-type oxygen gas sensors based on nano-sized ceria powder / N. Izu, W. Shin, N. Murayama // *Sensors and Actuators B*. – 2003. – Vol. 93. – P. 449-453.
7. Taniguchi, N. Characteristics of novel $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_3$ proton conducting ceramics and their application to hydrogen sensors / N. Taniguchi, T. Kuroha, C. Nishimura, K. Iijima // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 2979-2983.
8. Irshad, M. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance / M. Irshad, K. Siraj, R. Raza [et al.] // *Applied Sciences*. – 2016. – Vol.6. – P. 75. – doi:10.3390/app6030075.
9. Пат. 2614322 Российская Федерация, МПК⁵¹ H01M 8/12, C04B 35/48, C04B 35/622, C01G 25/02, C01F 17/00, C01F 5/00 Способ жидкофазного синтеза многокомпонентного керамического материала в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ для создания электролита твердооксидного топливного элемента / Л. В Морозова, М. В. Калинина, Т. Л. Егорова, О. А. Шилова ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). – № 2015157173 ; заявл. 29.12.2015 ; опубл. 24.03.2017, Бюл. № 9, 11 с.
10. Хладик, Дж. Физика электролитов: Процессы переноса в твердых электролитах и электродах / Дж. Хладик, Ф.К. Фонг, Г. Амсел. и др.; Ред. Дж. Хладик; [пер. с англ. И.Н. Грознова и др. ; под ред. Я.М. Колотыркина]. – М. : Мир, 1978. –555 с.
11. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. / Антони Р. Вест; [Пер. с англ. А. Р. Кауля, И. Б. Куценка; под. ред. Ю.Д. Третьякова]. – М. : Мир, 1988. – 2 ч., 336 с.
12. Иванов-Шиц, А. К. Ионика твердого тела: в 2 т. / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 1 т., 616 с.

13. Чеботин, В. Н. Электрохимия твердых электролитов / В. Н. Чеботин, М. В. Перфильев; под ред. В. Н. Чеботина. – М. : Химия, 1978. – 312 с.
14. Иванов-Шиц А. К. Ионика твердого тела: в 2 т. / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. – 2 т., 1000 с.
15. Гуревич, Ю. Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич. – М. : Наука, 1986. – 176 с.
16. Левин, А. И. Теоретические основы электрохимии / А. И. Левин. – 2-е изд., перераб. – М. : Metallurgia, 1972. – 544 с.
17. Пономарева, А. А. Современное состояние и перспективы изготовления и эксплуатации топливных элементов, работающих на метане (обзор) / А. А. Пономарева, А. Г. Иванова, О. А. Шилова, И. Ю. Кручинина // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 1. – С. 7-32.
18. Пат. 2422952 Российская Федерация, МПК⁵¹ H01M 8/12, C04B 35/48, B82B 1/00. Объемный твердый электролит для высокотемпературных электротехнических устройств и способ его изготовления / А. С. Липилин, С. Н. Шкерин, А. В. Никонов, А. В. Спиринов, В. В. Иванов, С. Н. Паранин, В. Р. Хрустов ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН (ИЭФ УрО РАН). – № 2010116056/07 ; заявл. 22.04.2010 ; опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18. – 11 с.
19. Липилин, А. С. ТОТЭ и энергосистемы на их основе: состояние и перспективы / А. С. Липилин // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7. – № 2. – С. 61-72.
20. Дунюшкина, Л. А. Твердооксидные топливные элементы с пленочным электролитом: проблемы и перспективы / Л. А. Дунюшкина // Электрохимическая энергетика. – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 196-206.
21. Cassidy, M. Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells / M. Cassidy // Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment. – 2017. – Vol. 6. – P. 1-22.
22. Erana, G. Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices / G. Erana. – Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. – 336 p.
23. Yokokawa, H. Electrolytes for solid-oxide fuel cells / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita [et al.] // MRS Bulletin. – 2005. – Vol. 30. – P. 591-595.
24. Liu, T. A review of zirconia-based solid electrolytes / T. Liu, X. Zhang, X. Wang [et al.] // Ionics. – 2016. – Vol. 22. – P. 2249-2262.
25. Демиденко, Л. М. Электропроводность огнеупорных материалов / Л. М. Демиденко, Ю. А. Полонский. – М. : Metallurgia, 1985. – 120 с.
26. Andrievskaya, E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / E. R. Andrievskaya / Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – P. 2363-2388.

27. Крёгер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер; [пер. с англ. В. П. Зломанова и др.; под ред. О. М. Полторака]. – М. : Мир, 1969. – 654 с.
28. Yamamoto, O. Low temperature electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Application, Eds. : W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England. – 2003. – 1002 p.
29. Yashima, M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application / M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 86. – P. 1131-1149.
30. Савченко, Н.Л. Трансфорционно-упрочнённые керамические и металлокерамические композиты для эксплуатации в условиях высокоростного трения : дис. ... д-ра хим. наук: 05.16.09 / Савченко Николай Леонидович. – Томск, 2015. – 265 с.
31. Fabrichnaya, O. Phase equilibria and thermodynamic properties of the ZrO_2 - $GdO_{1.5}$ - $YO_{1.5}$ system / O. Fabrichnaya, Ch. Wang, M. Zinkevich [et al.] // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2005. – Vol. 26. – P. 591-604.
32. Dutta, S. Electrical properties of ZrO_2 - Gd_2O_3 ceramics / S. Dutta, S. Bhattacharya, D. C. Agrawal // Materials Science and Engineering B. – 2003. – Vol. 100. – P. 191-198.
33. Cyran, J. Effect of the gadolinium oxide addition on the electrical properties of tetragonal zirconium dioxide / J. Cyran, J. Wyrwa, E. Drozd [et al.] // Archives of metallurgy and materials. – 2015. – Vol. 60. – P. 993-998.
34. Caproni, E. Preparation and characterisation of zirconia-yttria/zirconia-magnesia composites / E. Caproni, R. Muccillo // Advanced powder technology V: Materials Science Forum. – 2006. – Vol. 530-531. – P. 389-394.
35. Caproni, E. Development of zirconia-magnesia/zirconia-yttria composite solid electrolytes / E. Caproni, F. M. S. Carvalho, R. Muccillo // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 1652-1654.
36. Сальников, В. В. Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе CeO_2 методами рамановской и импедансной спектроскопии / В. В. Сальников, Е. Ю. Пикалова // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 10. – С. 1895-1903.
37. Tarancón, A. Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature / A. Tarancón // Energies. – 2009. – Vol. 2. – P. 1130-1150.
38. Ramos-Alvarez, P. Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells / P. Ramos-Alvarez, M. E. Villafuerte-Castrejón, G. González [et al.] // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – P. 519-532.
39. Arabaci, A. Preparation and characterisation of 10 mol% Gd doped CeO_2 (GDC) electrolyte for SOFC application / A. Arabaci, M. F. Öksüzömer // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 6509-6515.

40. Prasad, D. H. Synthesis of nano-crystalline $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte by novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs / D. H. Prasad, J.-W. Son, B.-K. Kim [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28. – P. 3107-3112.
41. Ma, J. Preparation and characterization of dense $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics / J. Ma, T. S. Zhang, L. B. Kong [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24. – P. 2641-2648.
42. Zhang, T. S. Aging behavior and ionic conductivity of ceria-based ceramics: a comparative study / T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 170. – P. 209-217.
43. Fu, Y.-P. Ionic conductivity and mechanical properties of Y_2O_3 -doped CeO_2 ceramics synthesis by microwave-induced combustion / Y.-P. Fu // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35. – P. 653-659.
44. Rockenhäuser, C. Electron Microscopical Investigation of Interdiffusion and Phase Formation at $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ -Interfaces / C. Rockenhäuser. Springer. – 2015. – P. 102.
45. Zhu, B. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300-600 °C) solid oxide fuel cells / B. Zhu, S. Li, B.-E. Mellander // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – Vol. 10. – P. 302-305.
46. Анимица, И. Е. Протонный транспорт в сложных оксидах : учебное пособие / И. Е. Анимица. – Екатеринбург : Изд-во Урал ун-та, 2014. – 216 с.
47. Лягаева, Ю. Г. Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария / Ю. Г. Лягаева, Д. А. Медведев, А. К. Демин [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2014. – Т. 48. – № 10. – С. 1388-1393.
48. Atta, N. F. Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterisation, and Applications / N. F. Atta, A. Galal, E. H. El-Ads [et al.] // Chapter 4 from the book *Perovskite Materials – Synthesis, Characterisation, Properties and Applications*. Edited by L. Pan, G. Zhu. – InTech, 2016. – P. 107-151.
49. Medvedev, D. BaCeO_3 : Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 60. – P. 72-129.
50. Лягаева, Ю. Г. Протонпроводящие материалы на основе BaCeO_3 – BaZrO_3 : синтез, свойства и применение : дис. ... к-та хим. наук: 02.00.05 / Юлия Георгиевна Лягаева. – Екатеринбург, 2016. – 150 с.
51. Yamaguchi, S. Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO_3 / S. Yamaguchi, N. Yamada // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 162. – P. 23-29.
52. Paschol, J.O. A. Phase equilibria in the pseudoquaternary $\text{BaO-UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_2$ system / J. O. A. Paschoal, H. Kleykamp, F. Thümmel // *Journal of Nuclear Materials*. – 1987. – Vol. 151. – P. 10-21.
53. Azad, A.-M. On the development of high density barium metazirconate (BaZrO_3) ceramics / A.-M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 334. – P. 118-130.

54. Barison, S. High conductivity and chemical stability of $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors prepared by a sol-gel method / S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – Vol. 18. – P. 5120-5128.
55. Ricote, S. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ / S. Ricote, N. Bonanos, G. Caboche // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180. – P. 990-997.
56. Coors, W. G. Fabrication of Yttrium-Doped Barium Zirconate for High Performance Protonic Ceramic Membranes / W. G. Coors, A. Manerbino, D. Martinefski, S. Ricote // Chapter 3 from the book *Perovskite Materials – Synthesis, Characterisation, Properties and Applications*. Edited by L. Pan, G. Zhu. – InTech, 2016. – P. 83-106.
57. Sawant, P. Synthesis, stability and conductivity of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for proton conducting SOFC / P. Sawant, S. Varma, B. N. Wani, S. R. Bharadwaj // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 3848-3856.
58. Pagnier, T. A neutron diffraction study of $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ / T. Pagnier, I. Charrier-Cougoulic, C. Ritter, G. Lucazeau // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2000. – Vol. 9. – P. 1-9.
59. Tu, C-S. Temperature-dependent structures of proton-conducting $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ ceramics by Raman scattering and x-ray diffraction / C-S. Tu, R. R. Chien, V. H. Schmidt [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 155403.
60. Ricote, S. Conductivity study of dense $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ prepared by solid state reactive sintering at 1500°C / S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W. G. Coors // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 7954-7961.
61. Katahira, K. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 / K. Katahira, Y. Kochi, T. Shimura, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 138. – №. 1. – P. 91-98.
62. Kim, D-J. Lattice parameters, ionic Conductivities, and Stability Limits in Fluorite-Structure MO_2 Oxide ($\text{M} = \text{Hf}_{4+}, \text{Zr}_{4+}, \text{Ce}_{4+}, \text{Th}_{4+}, \text{U}_{4+}$) Solid Solutions / D.-J. Kim // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – Vol. 72. – P. 1415-1421.
63. Catlow, C. R. A. Transport in doped fluorite oxides / C. R. A. Catlow // *Solid State Ionics*. – 1984. – Vol. 12. – P. 67-73.
64. Kilner, J. A. A Study of Oxygen Ion Conductivity in Doped Non-Stoichiometric Oxide / J. A. Kilner and R. J. Brook // *Solid State Ionics*. – 1982. – Vol. 6. – P. 237-252.
65. Yahiro, H. Electrical properties and microstructure in the system ceria-alkaline earth oxide / H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, H. Arai // *Journal of Materials Science*. – 1988. – Vol. 23. – P. 1036-1041.
66. Koettgen, J. Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: trapping and blocking / J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein [et al.] // *Physical chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – P. 14291-14321.

67. Marrocchelli, D. Structural disorder in doped zirconias, Part II: Vacancy Ordering Effects and the Conductivity Maximum / D. Marrocchelli, P. A. Madden, S. T. Norberg, S. Hull // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 1365-1373.
68. Skinner, S. J. Oxygen ion conductors / S. J. Skinner, J. A. Kilner // *Materials Today*. – 2003. – Vol. 6. – P. 30-37.
69. Бобренок, О. Ф. Разработка твердооксидного топливного элемента с пониженными рабочими температурами / О. Ф. Бобренок, М. Р. Предтеченский // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 511-516.
70. Zhao, W. Influence of thickness on the electrical conductivity of YSZ electrolytes / W. Zhao, I. J. Kim, J. Gong // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2010. – Vol. 118. – P. 550-554.
71. Liu, W. Influence of thickness on oxide ionic conductivity in Sm^{3+} and Nd^{3+} co-doped CeO_2 electrolyte / W. Liu, B. Liu, W. Pan // *Key Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 434-435. – P. 710-713.
72. Kosacki, I. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films / I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – P. 1319-1326.
73. Jiang, J. Microstructure and ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films deposited on MgO / J. Jiang, X. Hu, N. Ye, J. L. Hertz // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97. – P. 1131-1136.
74. Chen, X. J. Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte / X.J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – Vol. 335. – P. 246-252.
75. Öksüzömer, M. A. F. Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ($\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method / Öksüzömer, M. A. F. // *Ceramics International*. – 2013 – Vol. 39. – P. 7305-7315.
76. Muccillo, E. N. S. Effect of processing methodology on microstructure and ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia / E. N. S. Muccillo, R. Muccillo // *ECS Transactions*. – 2010. – Vol. 28. – P. 325-331.
77. Xing, Y.-Z. Influence of microstructure on the ionic conductivity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia deposits / Y.-Z. Xing, C.-J. Li, Q. Zhang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91. – P. 3931-3936.
78. Tian, C. Ionic conductivity and microstructure of $\text{CeO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ solid electrolytes / C. Tian, S.-W. Chan // *Materials Research Society Symposia Proceedings*. Materials Research Society. – 1999. – Vol. 548. – P. 623-628.
79. Mori, T. Influence of microstructure on oxide ionic conductivity in doped CeO_2 electrolytes / T. Mori // *Journal of Electroceramics*. – 2006. – Vol. 17. – P. 749-757.

80. Cho, P.-S. Improvement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria by the addition of CaO / P.-S. Cho, S. B. Lee, D.-S. Kim [et al.] // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – Vol. 9. – P. A395-A398.
81. Gibson, I. R. Sinterability of commercial 8 mol.% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity / I. R. Gibson // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol. 33. – P. 4297-4305.
82. Anwar, M. Effect of sintering temperature on the microstructure and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte / M. Anwar, S. A. M. Ali, A. M. Abdalla [et al.] // *Processing and Application of Ceramics*. – 2017. – Vol. 11. – P. 67-74.
83. Ahmad, S. I. Sintering temperature effect on density, structural and morphological properties of Mg- and Sr-doped ceria / S. I. Ahmad, P. K. Rao, I. A. Syed // *Journal of Taiban University for Science*. – 2016. – Vol. 10. – P. 381-385.
84. Zhang, T. Sintering and grain growth of CoO-doped CeO_2 ceramics / T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 22. – P. 27-34.
85. Accardo, G. Influence of lithium on the sintering behavior and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / G. Accardo, C. Ferone, R. Cioffi // *Energy Technology*. – 2016. – Vol. 4. – P. 409-416.
86. Глинчук, М. Д. Особенности ионной проводимости кислорода в оксидной нанокерамике / М. Д. Глинчук, П. И. Быков, Б. Хилчер // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – № 11. – С. 2079-2084.
87. Иванов, В. В. Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна керамики в субмикронном диапазоне / В. В. Иванов, С. Н. Шкерин, А. С. Липилин [и др.] // *Электрохимическая энергетика*. – 2010. – Т. 10. – № 1. – С. 3-10.
88. Tschöpe, A. Grain-size dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide. II: Space charge model / A. Tschöpe // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 139. – P. 267-280.
89. Baldinozzi, G. Ionic conductivity in nanocrystalline Gd doped ceria / G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset [et al.] // *MRS Proceedings*. – 2008. – Vol. 1122. – 1122-O06-02. doi:10.1557/PROC-1122-O06-02.
90. Rajeswari, K. Effect of nano-grain size on the ionic conductivity of spark plasma sintered 8YSZ electrolyte / K. Rajeswari, M. B. Suresh, D. Chakravarty [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 511-517.
91. Polla, P. T. B. Evaluation of electrical conductivity and density of 8 mol% yttria-stabilized zirconia produced by Spark Plasma Sintering / P. T. B. Polla, M. I. Valentini, N. V. Junior [et al.] // *Proceedings of 2nd International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry*. São Paulo: Blucher. – 2016. – P. 123-135. DOI 10.5151/chempro-s3ie2016-11.

92. Hui, S. R. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes / S. R. Hui, J. Roller, S. Yick [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 172. – P. 493-502.
93. Kosacki, I. Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films / I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. U. Anderson // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 136-137. – P. 1225-1233.
94. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
95. Порозова, С. Е. Получение наночастиц и наноматериалов: учебное пособие / С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева. – Пермь : Изд-во Перм. гос. ун-та, 2010. – 135 с.
96. Гаврилова, Л. Я. Учебно-методический комплекс дисциплины "Методы синтеза и исследование перспективных материалов" [Электронный ресурс] / Л. Я. Гаврилова ; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Нанотехнологии и перспективные материалы" [и др.]. – Электрон. дан. (1,43 Мб). – Екатеринбург : [б. и.], 2008. – Режим доступа: <http://hdl.handle.net/10995/1474>.
97. Zhang, T. S. High-temperature aging behavior of Gd-doped ceria / T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong [et al.] // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2004. – Vol. 7. – P. J13–J15.
98. Пячин, С. А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие / С. А. Пячин, М. А. Пугачевский. – Хабаровск, 2013. – 38 с.
99. Дубов, Д. А. Получение нанопорошков тугоплавких оксидов методом лазерного испарения / Д. А. Дубов, Вл. Н. Сытников, В. Н. Сытников // *Сборник научных трудов НГТУ*. – 2005. – Т. 42. – № 4. – С. 1-8.
100. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р. А. Андриевский // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431-448.
101. Lapin, I. Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles / I. Lapin, A. Shabalina, V. Svetlichnyi // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 683. – P. 281-287.
102. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. /Редкол.: И. Л. Кнунянц (гл.ред) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 1 т., 623 с.
103. Вурappa, K. Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing / K. Вурappa, M. Yoshimura. – Noyes Publications. William Andrew Publishing, LLC. – 2001. – 870 p.
104. Dudek, M. Synthesis of ceria-based nanopowders suitable for manufacturing solid oxide electrolytes / M. Dudek, M. Mróz, Ł. Zych, E. Drożdż-Cieśla // *Materials Science-Poland*. – 2008. – Vol. 26. – P. 319-330.
105. Kim, B. Preparation of NiO-YSZ composite powder through 2-step hydrothermal synthesis and its application to solid oxide fuel cell anode functional layer / B. Kim, K. Cho, D. Shin // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 15. – P. 536-539.

106. Xu, Y Continuous hydrothermal flow synthesis of Gd-doped CeO₂ (GDC) nanoparticles for inkjet printing of SOFC / Y. Xu, N. Farandos, M. Rosa [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2018. – Vol. 15. – P. 315-327.
107. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов : учебное пособие / Ю. Д. Третьяков, В.И. Пугтяев. – М. : Изд-во Моск. ун-та : Наука, 2006. – 400 с.
108. Симоненко, Н. П. Золь-гель синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов: ZrO₂, 8%Y₂O₃–92%ZrO₂, 15%Y₂O₃–60%ZrO₂–25%HfO₂, Y₃Al₅O₁₂ и Y₃Fe₅O₁₂ : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Симоненко Николай Петрович. – М., 2013. – 262 с.
109. Kessler, V. G. Molecular structure design and synthetic approaches to the heterometallic alkoxide complexes (soft chemistry approach to inorganic materials by the eyes of a crystallographer) / V. G. Kessler // *Chemical Communications*. – 2003. – Iss. 11. – P. 1213-1222.
110. Шилова О. А. Состав и структура тонких композиционных платиносодержащих пленок, полученных из кремнезольей / О. А. Шилова, Н. Н. Губанова, А. Г. Иванова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2017. – Т. 62. – С. 650-657.
111. Петрова, И. В. Исследование реологических свойств золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана в присутствии борной кислоты, нитрата гадолиния и органических полиолов / И. В. Петрова, О. А. Шилова // *Физика и химия стекла*. – 2016. – Т. 42. – С. 75-85.
112. Максимов, А. И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб. : ООО "Техномедиа" / Изд-во Элмор, 2007. – 255 с.
113. Турова, Н.Я. Оксоалкоксиды металлов. Синтез, свойства, структура / Н.Я. Турова // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73. – №11. – С. 1131-1154.
114. Danks, A. E. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis / A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf // *Materials Horizons*. – 2016. – Vol. 3. – P. 91-112.
115. Морозова, Л. В. Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения / Л.В. Морозова, Т.И. Панова, И.А. Дроздова, О.А. Шилова // *Перспективные материалы*. – 2011. – №13. – С. 561-568.
116. Султанова, Н.М. Исследование водных растворов полиакриламида методом динамического рассеяния света / Н.М. Султанова, И.А. Белова, Н.А. Шабанова, К.И. Попов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Т. XXV. – №2 (118). – С. 45-50.
117. Briančin, J. Acetate Sol-Gel Synthesis of PMN Ceramics from Nb-Ethylene glycol-Tartarate Complex / J. Briančin, H. Bruncková, L'. Medvecký // *Ferroelectrics*. – 2011. – Vol. 319. – P. 11-18.
118. Berezina, O. Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol-gel method / O. Berezina, D. Kirienko, A. Pergament [et al.] // *Thin solid Films*. – 2015. – Vol. 574. – P. 15-19.

119. Севастьянов, В. Г. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония-гафния-иттрия с использованием золь-гель техники / В. Г. Севастьянов, Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 3. – С. 355-361.
120. Симоненко, Н. П. Получение тонких пленок $8\%Y_2O_3-92\%ZrO_2$ (8YSZ) с применением золь-гель технологии / Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 7. – С. 878-886.
121. Симоненко, Н. П. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсного цирконата лантана / Н. П. Симоненко, К. А. Сахаров, Е. П. Симоненко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 12. – С. 1588-1595.
122. Ростокина, Е. В. Получение особо чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната золь-гель методом / Е. В. Ростокина : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Ростокина Елена Евгеньевна. – Нижний Новгород, 2015. – 147 с.
123. Михайлов, М. Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М. Д. Михайлов. – СПб. : Изд-во Политех. ун-та, 2012. – 259 с.
124. Medvedev, D. Novel composite solid state electrolytes on the base of $BaCeO_3$ and CeO_2 for intermediate temperature electrochemical devices / D. Medvedev, V. Maragou, E. Pikalova [et al.] // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 221. – P. 217-227.
125. Lyagaeva, Ju. G. Structure and transport properties of composite materials on a basis of $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-\delta}$ and $BaCe_{0.8}Nd_{0.2}O_{3-\delta}$ / Ju. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev // Chimica Techno Acta. – 2015. – Vol. 2. – P. 28-41.
126. Winck, L. B. Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the Pechini method / L. B. Winck, J. L. A. Ferreira, J. M. G. Martinez [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 16408-16415.
127. Dudek, M. Ceramic electrolytes in the $CeO_2-Gd_2O_3-SrO$ system – preparation, properties and application for solid oxide fuel cells / M. Dudek // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7. – P. 2874-2889.
128. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы: учебное пособие / Под общ. ред. В. В. Лучинина и О. А. Шиловой / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». СПб., 2013. – 218 с.
129. Калинина, М. В. Синтез и физико-химические свойства твердооксидного нанокompозита на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$ / М. В. Калинина, Л. В. Морозова, Т. Л. Егорова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 5. – С. 86-95.
130. Егорова, Т. Л. Жидкофазный синтез и физико-химические свойства ксерогелей, нанодисперсных порошков и тонких пленок на основе системы $CeO_2-Y_2O_3$ / Т. Л. Егорова, М. В.

- Калинина, Е. П. Симоненко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 9. – С. 1115-1124.
131. Егорова, Т. Л. Исследование влияния методов жидкофазного синтеза нанопорошков на структуру и физико-химические свойства керамики в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ / Т. Л. Егорова, М. В. Калинина, Е. П. Симоненко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 10. – С. 1283-1293.
132. Арсентьев, М. Ю. Физико-химические характеристики нанокристаллических композитов на основе ZrO_2 , Al_2O_3 и оксидов РЗЭ / М. Ю. Арсентьев, П. А. Тихонов, М. В. Калинина // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 4. – С. 607-619.
133. Panova, T. I. Synthesis and investigation of the structure of ceramic nanopowders in the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system / T. I. Panova, M. Yu. Arsent'ev, L. V. Morozova, I. A. Drozdova // Glass Physics and Chemistry. – 2010. – Vol. 36. – P. 470-477.
134. Арсентьев, М. Ю. Синтез и свойства сенсорных оксидных наноразмерных пленок в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ / М. Ю. Арсентьев, М. В. Калинина, П. А. Тихонов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 3. – С. 478-484.
135. Коваленко, А. С. Особенности синтеза и исследование нанокристаллической кобальто-никелевой шпинели / А. С. Коваленко, О. А. Шилова, Л. В. Морозова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 1. – С. 135-145.
136. Chaudhari, R. M. Studies of Gas Sensing Performance of Barium Zirconate (BaZrO_3) / R. M. Chaudhari, V. B. Gaikwad, P. D. Hire [et al.] // Sensors & Transducers Journal. – 2011. – Vol. 127. – P. 76-87.
137. Izu, N. Development of resistive oxygen sensors based on cerium oxide thick film / N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama // Journal of Electroceramics. – 2004. – Vol. 13. – P. 703-706.
138. Telipan, G. Preparation and characterization of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ binary-oxides and their CO_2 gas-sensing properties / G. Telipan, L. Pîslaru-Dănescu, V. Marinescu [et al.] // Sensors Letters. – 2015. – Vol. 13. – P. 1-8.
139. Jilani, A. Advance deposition techniques for thin film and coating / A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, A. H. Hommad // Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings. Edited by N. N. Nikitenkov. – InTech, 2017. – P. 137-149.
140. Чопра, К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. – пер. с англ. с сокращениями канд. техн. наук И. П. Гавриловой; под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. М. М. Колтуна. – М. : Мир, 1986. – 435 с.
141. Бобренок, О. Ф. Формирование пленок твердых электролитов на пористых несущих анодах / О. Ф. Бобренок, М. Р. Предтеченский // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 5. – С. 616-621.

142. Гельфонд, Н. В. Осаждение из газовой фазы тонких пленок электролитов на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия / Н. В. Гельфонд, О. Ф. Бобренок, М. Р. Предтеченский [и др.] // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 718-725.
143. El Habra, N. A Study on Sc_2O_3 -Stabilized Zirconia Obtained by MOCVD as a Potential Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells / N. El Habra, A. Sartori, M. Bolzan [et al.] // Chemical Vapor Deposition. – 2012. – Vol. 18. – P. 289-294.
144. Sawka, A. Deposition of Sm_2O_3 -doped CeO_2 layers using the MOCVD method / A. Sawka, A. Kwatara // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 1446-1452.
145. Schlupp, M. V. F. Thin film growth of yttria stabilized zirconia by aerosol assisted chemical vapor deposition / M. V. F. Schlupp, M. Prestat, J. Martynczuk, J. L. M. Rupp [et al.] // Journal of Power Sources. – 2012. – Vol. 202. – P. 47-55.
146. Дунюшкина, Л. А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Л. А. Дунюшкина. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015. – 126 с.
147. Hermawan, E. Densification of an YSZ electrolyte layer prepared by chemical/electrochemical vapor deposition for metal-supported solid oxide fuel cells / E. Hermawan, G. S. Kim, H. C. Ham [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 10450-10459.
148. Büchler, O. Preparation of thin film functional layers for anode-supported sofc by the roll coating process / O. Büchler, M. Bram, R. Mücke, H. P. Buchkremer // ECS Transactions. – 2009. – Vol. 25. – P. 655-663.
149. Tomov, R. I. Inkjet printing of direct carbon solid oxide fuel cell components / R. I. Tomov, M. Dudek, S. C. Hopkins [et al.] // ECS Transactions. – 2013. – Vol. 57. – P. 1359-1369.
150. Pijolat, C. Screen-printing for the fabrication of solid oxide fuel cells (sofc) / C. Pijolat // Printed Films. Materials Science ad Applications in Sensors, Electronics and Photonics. A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – 2012. – Vol. 26. – P. 469-495.
151. Lee, C. H. Transfer printing methods for flexible thin film solar cells: basic concepts and working principles / C. H. Lee, D. R. Kim, X. Zheng // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – P. 8746-8756.
152. Reolon, R. P. Electrochemical performance of gadolinia-doped ceria (CGO) electrolyte thin films for ITSOFC deposited by spray pyrolysis / R. P. Reolon, C. M. Halmenschlagger, R. Neagu [et al.] // Journal of Power Sources. – 2014 – Vol. 261. – P. 348-355.
153. Vestli, M. Characterization of terbium and samarium co-doped ceria films prepared using ultrasonic spray pyrolysis / M. Vestli, E. Lust, G. Nurk // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – P. F812-F820.

154. Dos Santos-Gómes, L. LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spray-pyrolysis / L. dos Santos-Gómes, J. M. Porrás-Vázquez [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – P. 1647-1653.
155. Szymczewska, D. Spray pyrolysis of doped-ceria barrier layers for solid oxide fuel cells / D. Szymczewska, A. Chrzan, J. Karczewski [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 313. – P. 168-176.
156. Besra, L. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) / L. Besra, M. Liu // *Progress in Materials Science*. – 2007. – Vol. 52. – P. 1-61.
157. Itagaki, Y. Anode-supported SOFC with thin film of proton-conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by electrophoretic deposition / Y. Itagaki, Y. Yamamoto, H. Aono, H. Yahiro // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2017. – Vol. 125. – P. 528-532.
158. Das, D. Suspension chemistry and electrophoretic deposition of zirconia electrolyte on conducting and non-conducting substrates / D. Das, R. N. Basu // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – Vol. 48. – P. 3254-3261.
159. Das, D. Electrophoretic Deposition of Thin Film Zirconia Electrolyte on Non-conducting NiO-YSZ Substrate / D. Das, R. N. Basu // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 73. – P. 90-93.
160. Das, D. Electrophoretically deposited thin film electrolyte for solid oxide fuel cell / D. Das, R. N. Basu // *Advances in Applied Ceramics*. – 2014. – Vol. 113. – P. 8-13.
161. Yang, Z. Influence of Dip-coating Temperature upon Film Thickness in Chemical Solution Deposition / Z. Yang, P. Song, F. Feng [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2018. – Vol. 28. – P. 7500205; doi: 10.1109/TASC.2018.2795245.
162. Hierso, J. Nanostructured ceria-based thin films ($\leq 1 \mu\text{m}$) As cathode/electrolyte interfaces // J. Hierso, P. Boy, K. Vallé, J. Vulliet [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – Vol. 197. – P. 113-119.
163. Hedayat, N. Fabrication of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells by sequential dip-coating and reduced sintering steps / N. Hedayat, D. Panthi, Y. Du // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 258. – P. 694-702.
164. Palisoc, S. T. Spin-coated YSZ Thin Films on Silica Substrate / S. T. Palisoc, R. A. Tegio, M. Natividad [et al.] // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. – 2012 – Vol. 3. – P. 1-4
165. Kim, H. J. Slurry spin coating of thin film yttria stabilized zirconia/gadolinia doped ceria bi-layer electrolytes for solid oxide fuel cells / H. J. Kim, M. Kim, K. C. Neoh [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 327. – P. 401-407.
166. Biswas, M. Chemical solution deposition technique of thin-film ceramic electrolytes for solid oxide fuel cells / M. Biswas, P.-C. Su // *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*. Edited by N. N. Nikitenkov. – InTech, 2017. – P. 319-343., doi: 10.5772/66125.

167. Бальшин, М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. – Москва : Металлургия, 1972. – 336 с.
168. Хасанов, О. Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
169. Соколов, В. М. Технологии изготовления объемных наноматериалов / В. М. Соколов. – Томск: ТПУ, 2009. – 29 с.
170. Ionascu, A. M. Electrical conductivity studies of scandia doped ceria ceramic composites / A. M. Ionascu, G. Raikova, E. Mladenova, I. Mercioniu // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2015. – Vol. 10. – P. 1275-1280.
171. Daza, P. C. C. Influence of microstructural characteristics on ionic conductivity of ceria based ceramic solid electrolytes / P. C. C. Daza, R. A. M. Meneses, J. L. A. Ferreira [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – P. 2138-2145.
172. Chen, L. Enhanced sintering of $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-\delta}-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ using CoO as sintering aid / L. Chen, D. F. Zhou, Y. Wang [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 3583-3589.
173. Xu, X. Low-temperature fabrication of $A_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ nanocomposites through hot pressing of amorphous powders / X. Xu, X. Xu, J. Liu [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 15065-15071.
174. Acchar, W. Mechanical properties of hot-pressed ZrO_2 reinforced with (W, Ti)C and Al_2O_3 additions / W. Acchar, Y. B. F. Silva, C. A. Cairo // Materials Science and Engineering A. – 2010. – Vol. 527. – P. 480-484.
175. Саенко, С. Ю. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования / С. Ю. Саенко, Н. Н. Белаш, Э. С. Геворкян [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18. – № 1. – С. 47-52.
176. Иванов, В. В. Формирование многослойных структур твердооксидного топливного элемента / В. В. Иванов, А. С. Липилин, А. В. Спириин [и др.] // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". – 2007. – Т. 46. – № 2. – С. 75-88.
177. Анненков, Ю. М. Эффективность методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности / Ю. М. Анненков, В. В. Иванов, А. С. Ивашутенко, И. В. Власов // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 7. – С. 39-42.
178. Sui, J. Slip-Cast $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Cone-Shaped SOFC / J. Sui, J. Liu // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – P. 1335-1337.
179. Sui, J. Cone-shaped cylindrical $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ electrolyte prepared by slip casting and its application to solid oxide fuel cells / J. Sui, L. Dong, J. Liu // Journal of Rare Earths. – 2012. – Vol. 30. – P. 53-56.

180. Dou, J. Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties / J. Dou, H. Li, L. Xu [et al.] // *Rare Metals*. – 2009. – Vol. 28. – P. 372-377.
181. Meier, L. P. Tape casting of nanocrystalline ceria gadolinia powder / L. P. Meier, L. Urech, L. J. Gauckler // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24. – P. 3753-3758.
182. Tokita, M. Recent and future progress on advanced ceramics sintering by spark plasma sintering / M. Tokita // *Nanotechnologies in Russia*. – 2015. – Vol. 10. – P. 261-267.
183. Vasile, B. S. Microstructure and electrical properties of zirconia and composite nanostructured ceramics sintered by different methods / B. S. Vasile, E. Andronescu, C. Ghitulica [et al.] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 2535-543.
184. Shimonosono, T. Electrical conductivity of Gd-doped ceria with nano-sized grain / T. Shimonosono, Y. Sakka, Y. Hirata // *Transaction of the Materials Research Society of Japan*. – 2009. – Vol. 34. – P. 555-559.
185. Sergiienko, S. A. Structure and transport properties of the spark plasma sintered barium cerate based proton conductor / S. A. Sergiienko, V. A. Kolotygin, N. D. Shcherban [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 14905-14914.
186. Lowell, S. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density / S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes / Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2012. – 349 p.
187. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // *Pure & Appl. Chem*. – 1985. – Vol. 57. – P. 603-619. – ©1985 IUPAC.
188. Wignall, G. D. Absolute calibration of small-angle neutron scattering data / G. D. Wignall, F. S. Bates // *Journal of Applied Crystallography*. – 1987. – Vol. 20. – P. 28-40.
189. Keiderling, U. The new 'BerSANS-PC' software for reduction and treatment of small angle neutron scattering data / U. Keiderling // *Applied Physics A*. – 2002. – Vol. 74 [Suppl.]. – S1455-S1457.
190. Schmatz, W. Neutron small-angle scattering: experimental techniques and applications / W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel // *Journal of applied Crystallography*. – 1974. – Vol. 7. – P. 96-116.
191. Krumm, S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis / S. Krumm // *Materials Science Forum*. – 1996. – Vol. 228—231. – P. 183 – 188.
192. ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости // Москва: Издательство стандартов, 1981.
193. ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза // Москва: Стандартинформ, 2014.

194. ASTM D3002-07, Standard Guide for Evaluation of Coatings Applied to Plastics (Withdrawn 2016), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007
195. Арсентьев, М. Ю. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокompозитов для суперконденсаторов / М. Ю. Арсентьев, П. А. Тихонов, М. В. Калинина [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38. – № 5. – С. 653-664.
196. Тихонов, П. А. Прибор для измерения электронной и ионной проводимости окисных материалов / П. А. Тихонов, А. К. Кузнецов, М. В. Кравчинская // *Заводская лаборатория*. – 1978 – № 7. – С. 837-838.
197. Пивоварова, А. П. О механизме электронной проводимости в метаниобате лантана / А. П. Пивоварова, В. И. Страхов, В. П. Попов // *Письма в ЖТФ*. – 2002. – Т. 28. – № 19. – С. 43-49.
198. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / под общ. ред. акад. РАН В. Я. Шевченко, акад. РАН О. И. Киселева, проф. В. Я. Соколова. – СПб. : Химиздат, 2015. – 368 с.
199. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; пер. с англ. А. П. Карнаухова. – 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
200. Debye, P Scattering by an Inhomogeneous Solid / P. Debye, A. M. Bueche // *Journal of Applied Physics*. – 1949. – Vol. 20. – P. 518-525.
201. Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering / G. Beaucage // *Journal of Applied Crystallography*. – 1995. – Vol. 8. – P. 717-728.
202. Guinier A. Small-Angle Scattering of X-rays / A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker, K.L. Yudowitch. – New York: Wiley, 1955. P. 17.
203. Teixeira, J. On Growth and Form-Fractal and Non-Fractal Pattern in Physics / J. Teixeira. – Ed. by H.E. Stanley and N. Ostrovsky. Boston: Martinus Nijloff Publ., 145 (1986).
204. Schmidt, P. W. Small-angle x-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four / P. W. Schmidt, D. Avnir, D. Levy [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – Vol. 94. – P. 1474-1479.
205. Sarkar, P. AC conductivity and conductivity relaxation studies in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system / P. Sarkar, P. S. Nicholson // *Solid State Ionics*. – 1986. – Vol. 21. – P. 49-53.
206. Padmasree, K. P. Electrical conduction and dielectric relaxation process in $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte system / K. P. Padmasree, R. A. Montalvo-Lozano, S. M. Montemayor, A. F. Fuentes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 8584-8589.
207. Yue, H. M. Electrical properties of nanocrystalline $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ thin films prepared by sol-gel method / H. M. Yue, Z. L. Liu, Y. Wang, K. L. Yao // *Inorganic Materials*. – 2003. – Vol. 39. – P. 720-724.
208. Tian, C. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 / C. Tian, S.-W. Chan // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 134. – P. 89-102.

209. Wang, C. Influence of CeO_2 addition on crystal growth behavior of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solution / C. Wang, Y. Wang, W. Huang [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – P. 2087-2094.
210. De Florio, D. Z. Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy / D. Z. de Florio, R. Muccillo // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 123. – P. 301-305.
211. Арсентьев, М. Ю. Формирование и исследование сенсорных тонких слоев на основе оксидов циркония, редкоземельных элементов (Ce, Y, Tb) и получение МОП структур на их основе / М. Ю. Арсентьев, М. В. Калинина, П. А. Тихонов [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 820-826.
212. Simonenko, T. L. Synthesis and physicochemical properties of nanopowders and ceramics in a $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system / T. L. Simonenko, M. V. Kalinina, N. P. Simonenko [et al.] // *Glass Physics and Chemistry*. – 2018. – Vol. 44. – No. 4. – P. 314-321.
213. Ильвес, В.Г. Свойства аморфно-нанокристаллического порошка Gd_2O_3 , полученного импульсным электронным испарением. / В. Г. Ильвес, С. Ю. Соковнин, С. А. Упоров, М. Г. Зуев // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – № 6. – С. 1171-1179.
214. Альмяшева, О. В. Особенности строения наночастиц переменного состава со структурой типа флюорита, сформированных в гидротермальных условиях на основе систем $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ / О. В. Альмяшева, А. В. Смирнов, Б. А. Федоров [и др.] // *Журнал общей химии*. – 2014. – Т. 84. – №5. – С.711-716.
215. Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – Vol. 33. – № 1. – P. 333-359.
216. Gdula-Kasica, K. Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate / K. Gdula-Kasica, A. Mielewczyk-Gryn, S. Molin [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol. 225. – P.245–249.
217. Fabbri, E. Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A. D'Epifano, E. D. Bartolomeo [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – P. 558–564.

**Приложение 1. Награды и РИД, полученные в ходе выполнения
исследования**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2614322

**Способ жидкофазного синтеза многокомпонентного
керамического материала в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$
для создания электролита твердооксидного топливного
элемента**

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН) (RU)**

Авторы: **с.м. на обороте**

Заявка № 2015157173

Приоритет изобретения **29 декабря 2015 г.**

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **24 марта 2017 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **29 декабря 2035 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 614 322** (13) **C1**

(51) МПК
H01M 8/12 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01F 5/00 (2006.01)

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2015157173, 29.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.12.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.12.2015

(45) Опубликовано: 24.03.2017 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

197227, Санкт-Петербург, а/я 405, Воропаю
Сергею Александровичу

(72) Автор(ы):

Морозова Людмила Викторовна (RU),
Калинина Марина Владимировна (RU),
Егорова Татьяна Леонидовна (RU),
Шилова Ольга Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт химии
силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2050641 C1, 20.12.1995. RU
2442752 C2, 20.02.2012. RU 2194666 C2,
20.12.2002. US 4365011 A1, 21.12.1982. US
5130210 A1, 14.07.1992. JP 4790978 B2,
12.10.2011.(54) Способ жидкофазного синтеза многокомпонентного керамического материала в системе ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - MgO для создания электролита твердооксидного топливного элемента

(57) Формула изобретения

Способ жидкофазного синтеза многокомпонентного керамического материала в системе ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - MgO для создания электролита твердооксидного топливного элемента осуществляют путем выбора в качестве исходных реагентов солей $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, из которых приготавливают разбавленные растворы и осуществляют обратное осаждение гидроксидов из соответствующих солей водным раствором аммиака NH_4OH до полного осаждения всех гидроксидов и получения осадка, затем гелеобразный осадок фильтруют и подвергают замораживанию при $-25^\circ C$ в течение 24 часов, после чего синтезированный порошок твердого раствора $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ подвергают термообработке при $800^\circ C$, затем методом одноосного прессования при давлении 150 МПа формируют компакты, которые обжигают при температуре $1400^\circ C$ в трубчатой печи с изотермической выдержкой в 2 часа и скоростью нагрева $350-400^\circ C/ч$.



ПРАВИТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

ДИПЛОМ

серия ПСП № 17645

ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ГРАНТОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА
ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ, МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ,
МОЛОДЫХ КАНДИДАТОВ НАУК 2017 Г.

Евгения Степановна Степановна

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова Российской академии наук

ГУБЕРНАТОР САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Г.С. ПОЛТАВЧЕНКО



Правительство Санкт-Петербурга
Комитет по науке и высшей школе

СПРАВКА

(Приложение к диплому ПСП № 17645 победителя конкурса)

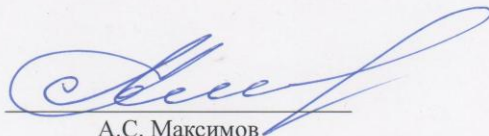
Егорова Татьяна Леонидовна

является победителем конкурса грантов 2017 года
для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга,
аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов,
расположенных на территории Санкт-Петербурга,
в соответствии с распоряжением Комитета по науке и высшей школе

от 17.11.2017 г. № 167

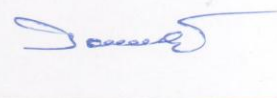
Место учебы (работы)	<i>Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук</i>
Категория победителя конкурса	<i>Аспирант</i>
Научное направление	<i>Химия</i>
Тема проекта	<i>Разработка научных основ создания новых нанокристаллических твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ как перспективных компонентов среднетемпературных топливных элементов блочной и планарной конструкции</i>

Председатель Комитета
по науке и высшей школе



А.С. Максимов

Председатель
научного совета конкурса



В.Е. Романов





ДИПЛОМ

НАГРАЖДАЕТСЯ

Симоненко Татьяна Леонидовна

стипендией имени академика
Я.Б.Данилевича

за цикл работ “Создание нанокристаллических
твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ как
перспективных компонентов среднетемпературных
топливных элементов”

ДИРЕКТОР ИХС РАН,
АКАДЕМИК В.Я.ШЕВЧЕНКО

Санкт-Петербург

2017