

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

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА ОСНОВЕ ZrO_2 , CeO_2 И $BaCe(Zr)O_3$, ДОПИРОВАННЫХ
ОКСИДАМИ МАГНИЯ, ИТТРИЯ И ГАДОЛИНИЯ**

Симоненко Татьяна Леонидовна

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Научный руководитель:
д.х.н., проф. **О.А. Шилова**



Санкт-Петербург 2018

ПРИМЕНЕНИЕ



энергетика



хемосенсорика



катализ



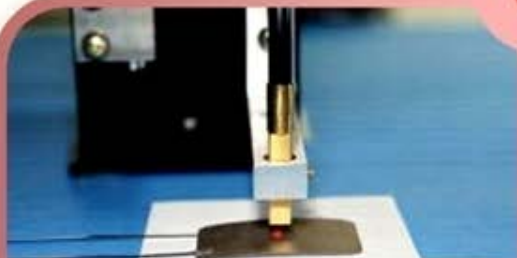
оптика



электролизёры



медицина



пьезоэлектрики



электроника



абразивы



ЦЕЛЬ РАБОТЫ

**разработка физико-химических основ
направленного синтеза и изучение
нанокристаллических объемных и тонкопленочных
керамических электролитов на основе
допированных оксидов циркония и церия, а также
цератов и цирконатов бария, обладающих
различными типами проводимости и рабочими
температурами**

СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

состав	$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}$ $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$	$(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (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)	$\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-6}$ (x=0, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8)
тип электропроводности	кислород-ионная			протонная
температурный класс эксплуатации электролита	высоко-температурный	среднетемпературный		
метод получения нанопорошков	совместное осаждение гидроксидов металлов с элементами криотехнологии			цитрат-нитратный синтез
метод получения объёмных электролитов	холодное прессование с последующим спеканием			искровое плазменное спекание
метод получения планарных электролитов	золь-гель технология (dip-coating)			

ЗАДАЧИ

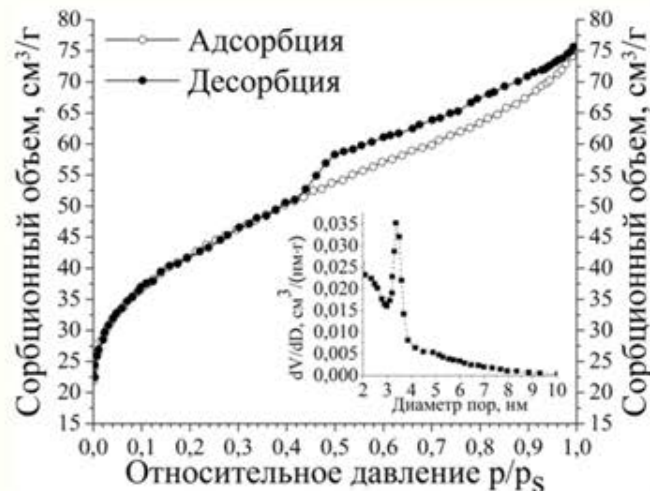
1. Разработка физико-химических основ получения электролитных нанопорошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) 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 микроstructures 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, микроstructures 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 $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{OR})_x]$ (где $\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}) с заданным составом координационной сферы, определяющей их реакционную способность при гидролизе; разработка технологии формирования с их использованием тонкопленочных наноматериалов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ на поверхности подложек различного типа; исследование микроstructures, 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.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СОСТАВА

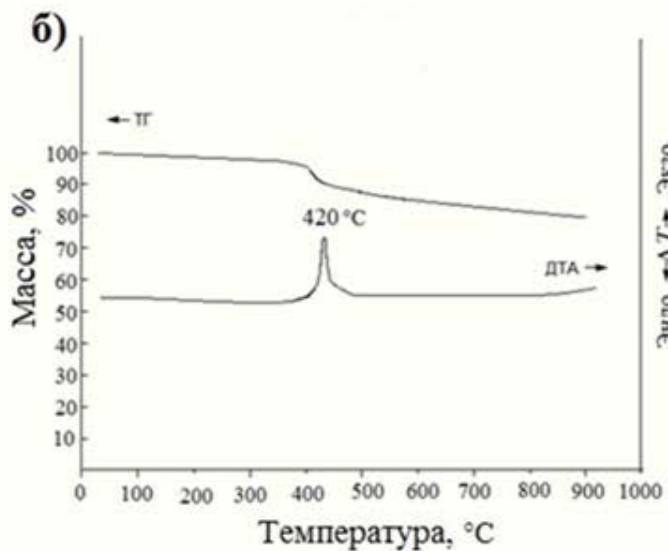
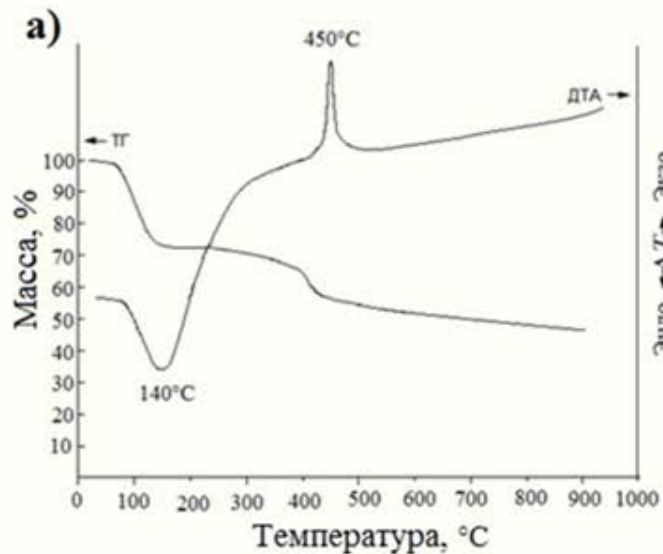


схема синтеза ксерогелей и оксидных нанопорошков методом соосаждения

- 1 смесь растворов нитратов металлов ($\approx 0,1M$)
- 2 водный раствор гидрата аммиака ($\approx 1M$)
- 3 смешивание растворов, выпадение осадка, фильтрация
- 4 замораживание осадка при $-25^\circ C$
- 5 сушка ($100-120^\circ C$)
- 6 термообработка ($600^\circ C$)

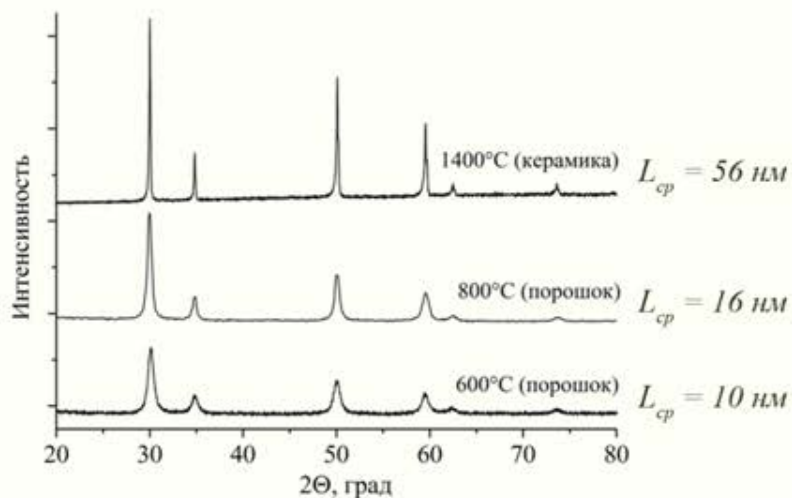


Изотерма адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для ксерогеля состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$

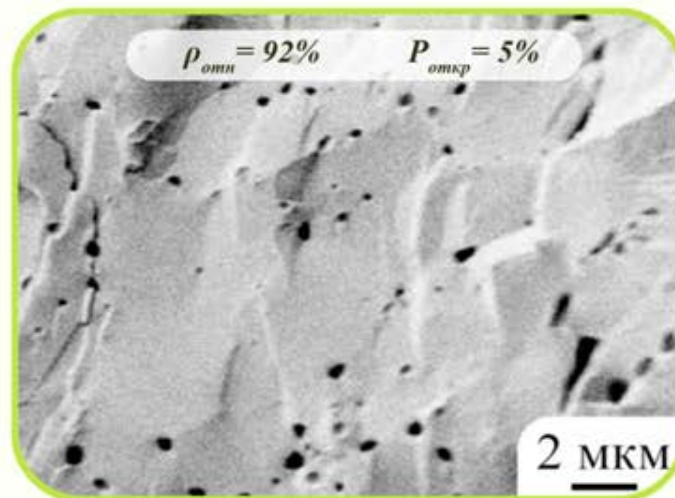


Стадии процесса термолиты ксерогеля $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ полученного методом совместного осаждения: а) без низкотемпературной обработки ксерогеля, б) после замораживания ксерогеля при $-25^\circ C$ (24 ч)

КОНСОЛИДАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СОСТАВА $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$

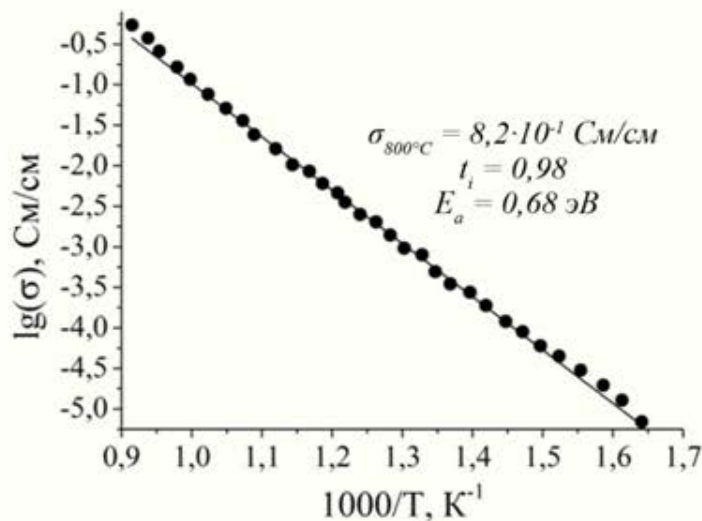


Рентгенограммы нанопорошка, прокалённого при 600°C (1 ч) и 800°C (1 ч) и полученного на его основе керамического образца (1400°C, 2 ч) состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ ($a=5,411$ Å)



Микроструктура скола керамического образца состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$, полученного методом холодного прессования с последующим спеканием при 1400°C, в течение 2 часов

Температурная зависимость
удельной электропроводности
твёрдого электролита
 $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КСЕРОГЕЛЕЙ И НАНОПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$

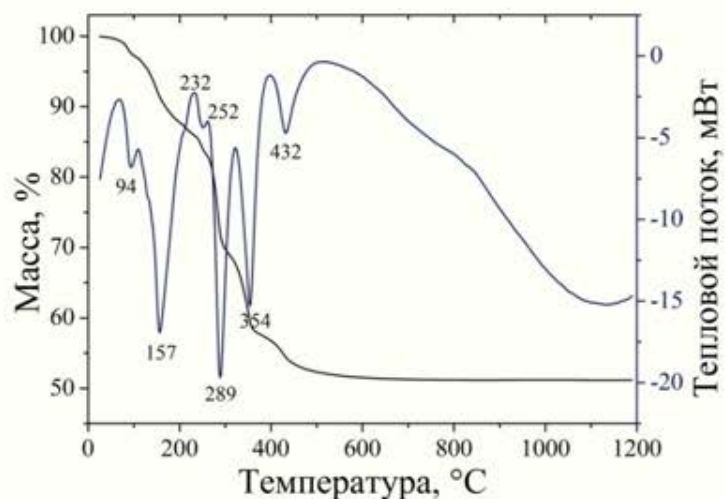
схема синтеза ксерогелей и оксидных
нанопорошков методом совместной кристаллизации солей

1 смешивание растворов нитратов металлов
($\approx 0.2M$)

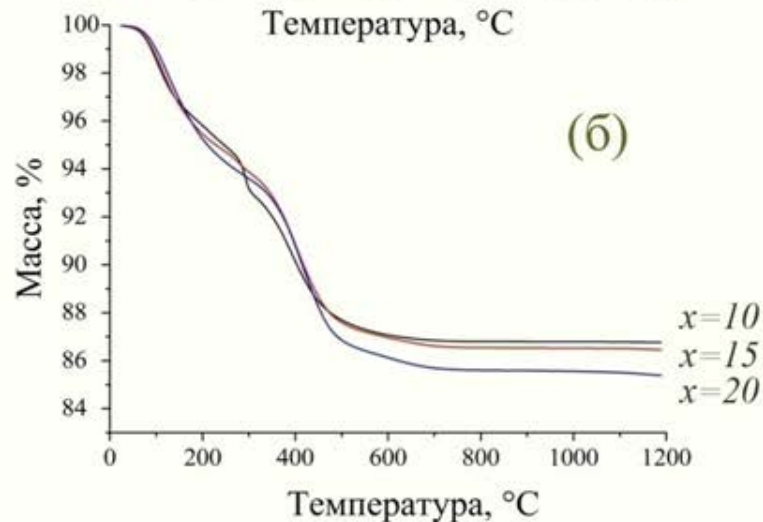
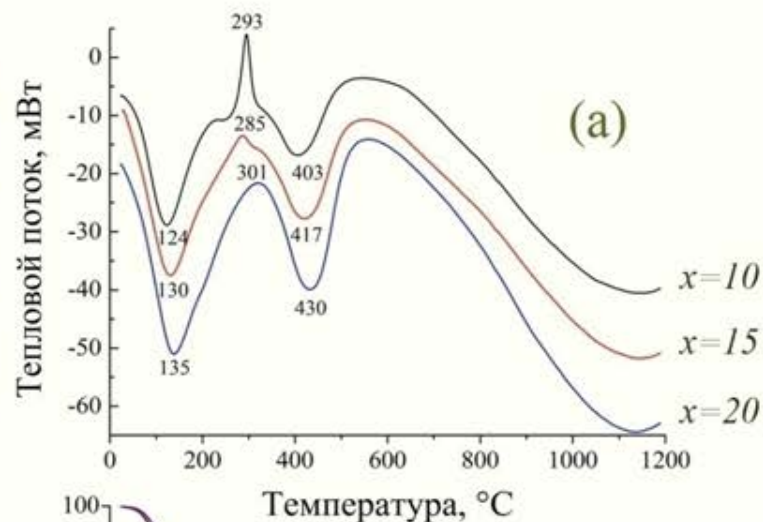
2 упаривание раствора в течение 5ч,
получение пересыщенного раствора

3 охлаждение пересыщенного раствора,
образование кристаллогидратов

4 дегидратация, разложение нитратов
и кристаллизация нанопорошка при $600^\circ C$

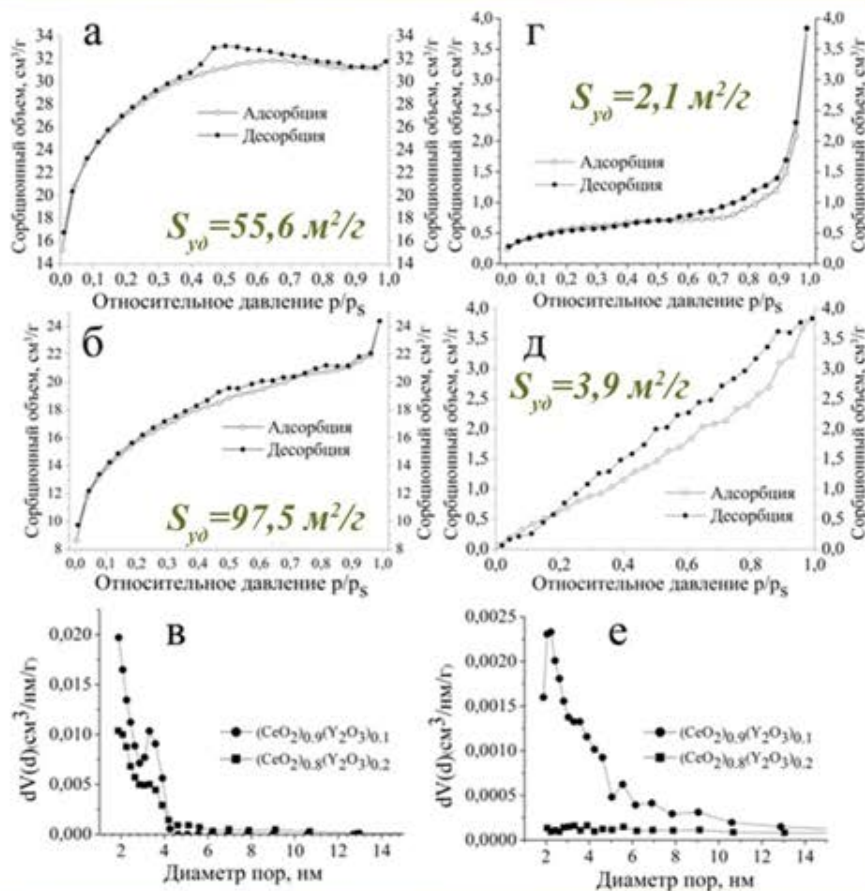


Кривые ДСК и ТГА ксерогелей состава $(CeO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,20}$ полученных методом совместной кристаллизации солей

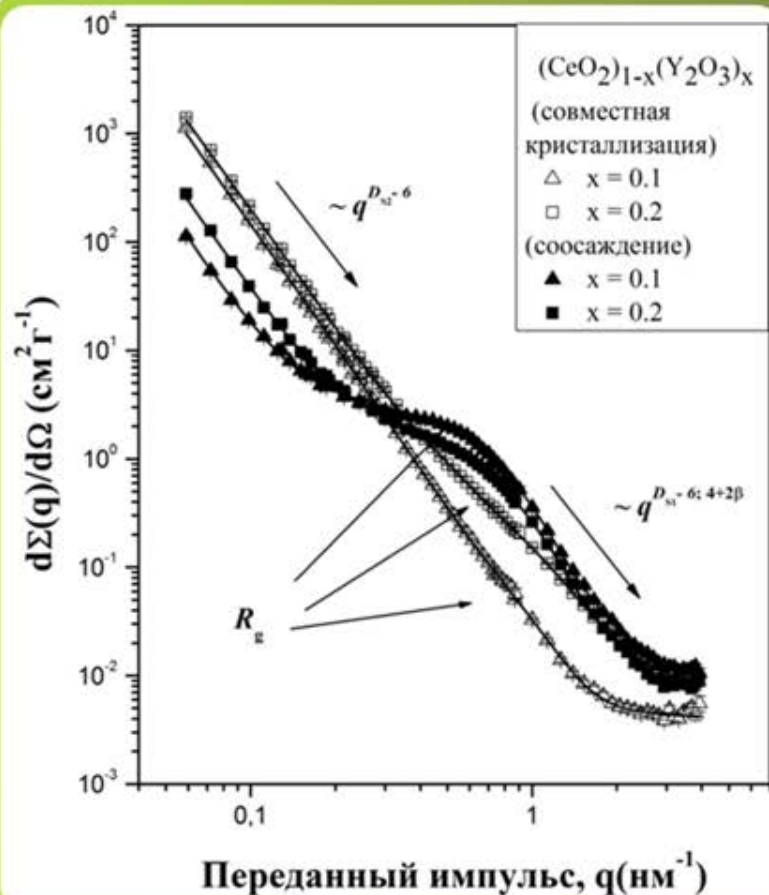


Кривые ДСК (а) и ТГА (б) ксерогелей состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ полученных методом совместного осаждения

ИЗУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$

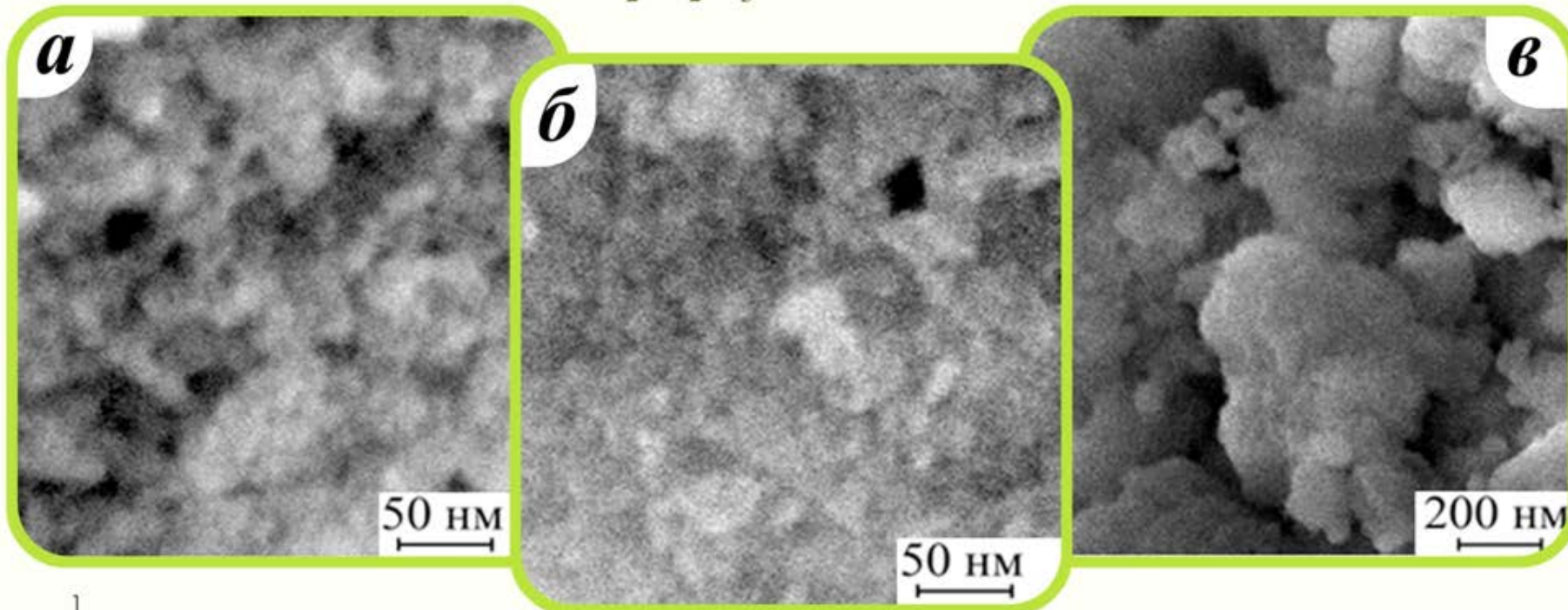


Изотермы адсорбции-десорбции нанопорошков $(CeO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$ (а, г), $(CeO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,20}$ (б, д) и соответствующие им кривые распределения пор по размерам (в, е), (метод соосаждения (слева), совместной кристаллизации (справа))

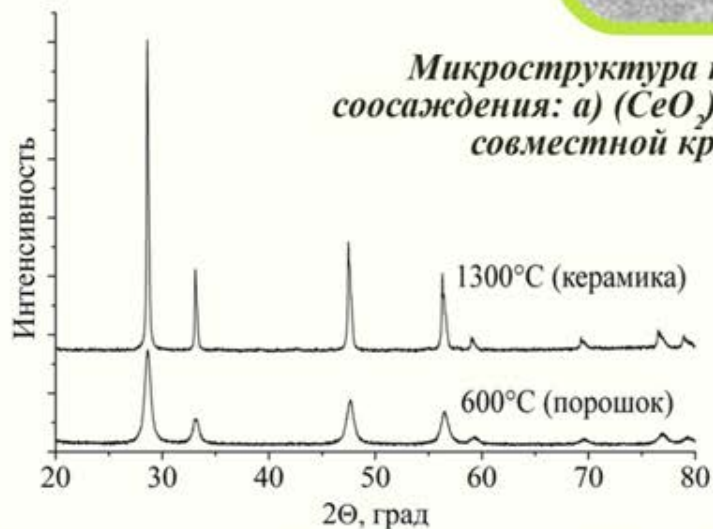


Дифференциальное макроскопическое сечение $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН нанопорошками $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, полученными методом совместной кристаллизации (открытые символы) и соосаждения (закрытые символы), от переданного импульса q

ИЗУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ МЕТОДАМИ РЭМ И РФА



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) $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (600°C)



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 ($a = 5, 41240\text{Å}$)

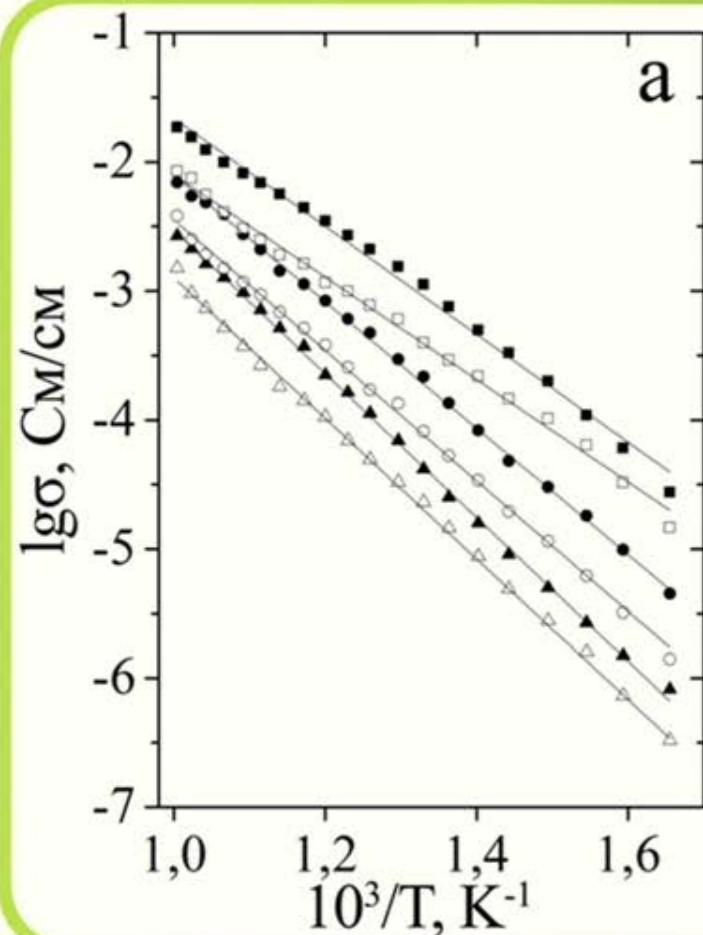
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$

X	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %*	$\rho_{\text{откр}}$, %	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

*Физико-химические свойства керамических
образцов состава*

$(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, ($x = 0,10; 0,15; 0,20$),

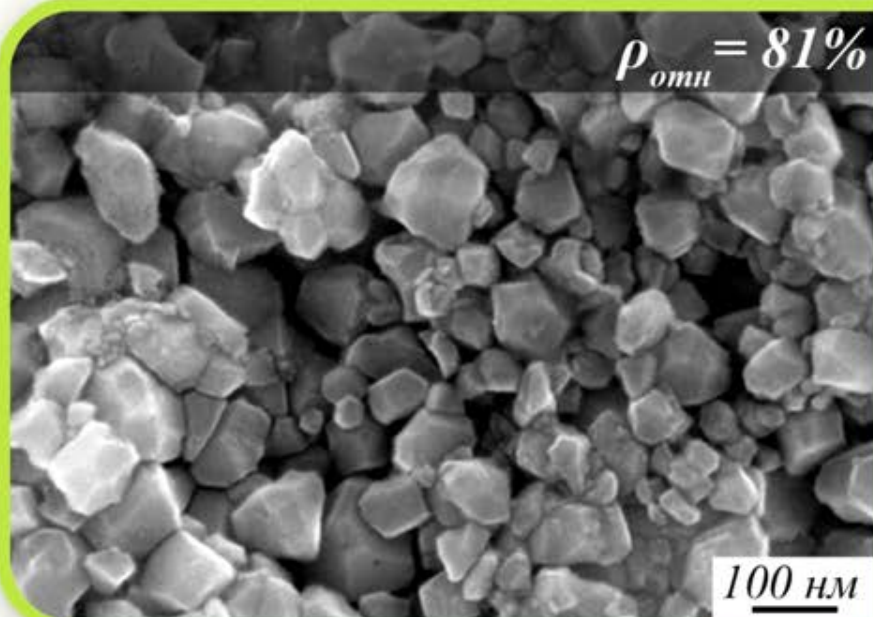
*полученных методом холодного прессования
с последующим спеканием при 1300°С*



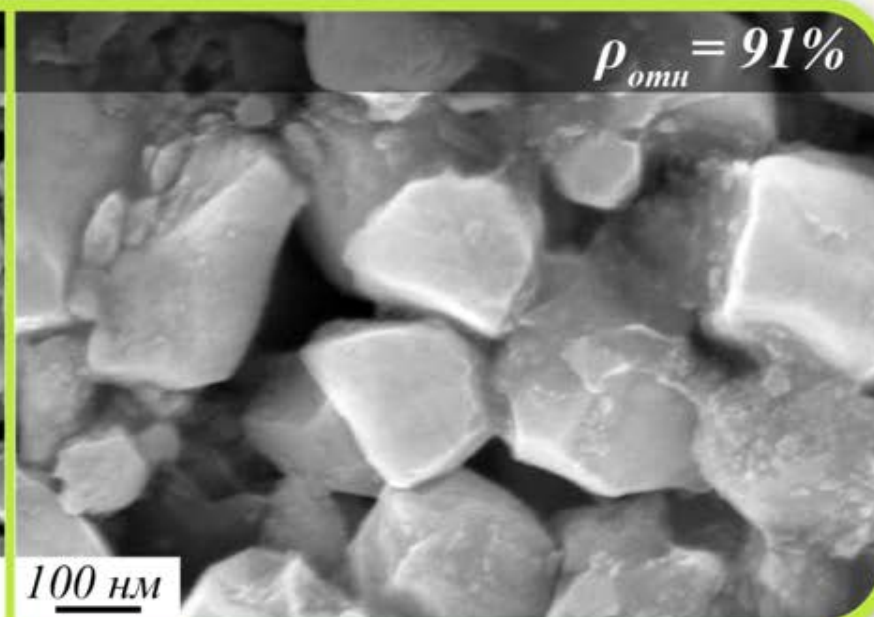
*Температурная зависимость удельной
электропроводности керамических образцов
 $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, полученных методом
соосаждения при x : ■ – 0.10; ● – 0.15;
▲ – 0.20; и методом совместной кристал-
лизации при x : □ – 0.10; ○ – 0.15; △ – 0.20*

**МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ
В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ (ИПС)**

Растровая электронная микроскопия

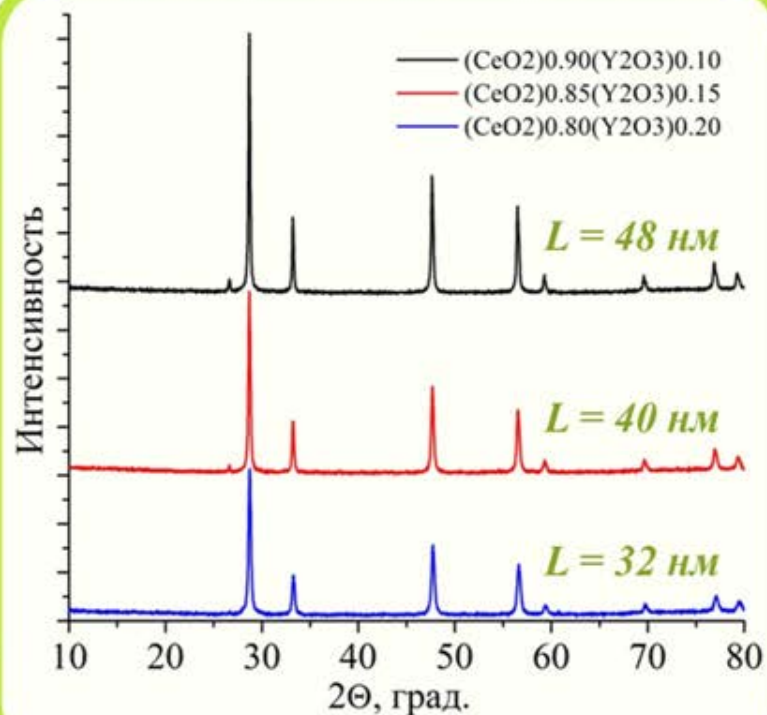


*Скол таблетки $(CeO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$
(1000°C, 4.5kH)*

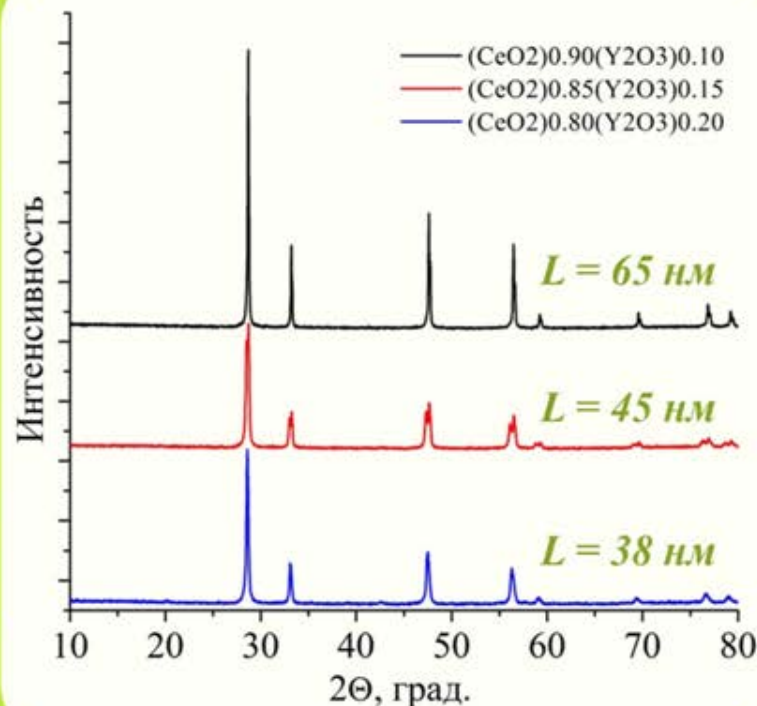


*Скол таблетки $(CeO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$
(1200°C, 4.5kH)*

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИПС



Рентгенограммы керамических образцов, полученных методом ИПС при $1000\text{ }^\circ\text{C}$

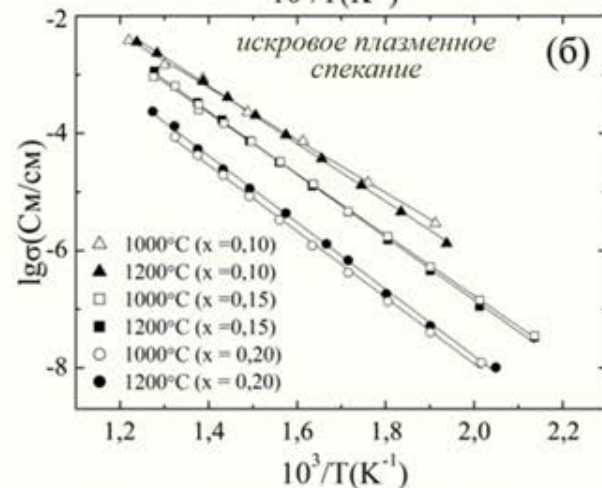
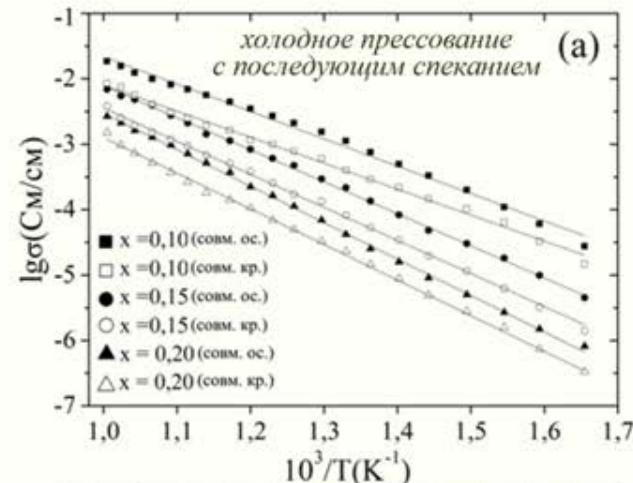


Рентгенограммы керамических образцов, полученных методом ИПС при $1200\text{ }^\circ\text{C}$

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИПС

**Физико-химические свойства керамических образцов
состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$)**

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*
Искровое плазменное спекание (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
Искровое плазменное спекание (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
Холодное прессование с последующим спеканием при 1300°C								
0.10	6.02	6.92	87	68	3.16	-	-	1.13
0.15	5.80	6.81	85	65	0.79	-	-	1.17
0.20	5.53	6.71	82	61	0.23	-	-	1.23



Температурные зависимости общей
электропроводности керамических образцов состава
 $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$) (a);
температурная зависимость объемной (b) и
зернограничной (gb) проводимостей для образцов
 $(CeO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$

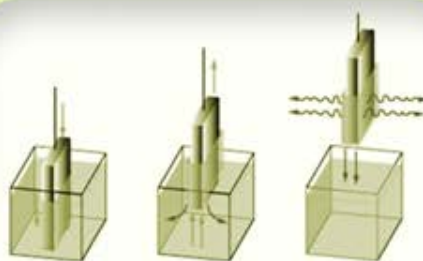
СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$ (золь-гель технология)

1

Получение растворов гидролитически активных гетеролигандных комплексов $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(C_5H_{11}O)_x]$ ($M = Ce^{3+}, Y^{3+}$) с различным соотношением металлов

2

Нанесение тонких плёнок полученных растворов прекурсоров на разные типы подложек (Si, Al_2O_3 сенсорные датчики $Pt/Al_2O_3/Pt$)



dip-coating

(метод погружения подложек)

1 мм/с

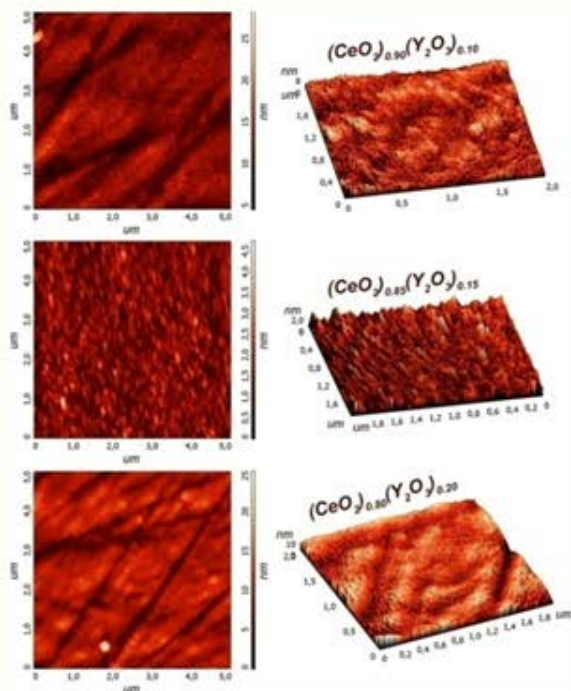
3

Формирование плёнок ксерогеля в результате протекающих процессов гидролиза и поликонденсации прекурсоров за счёт влаги воздуха и испарения растворителя

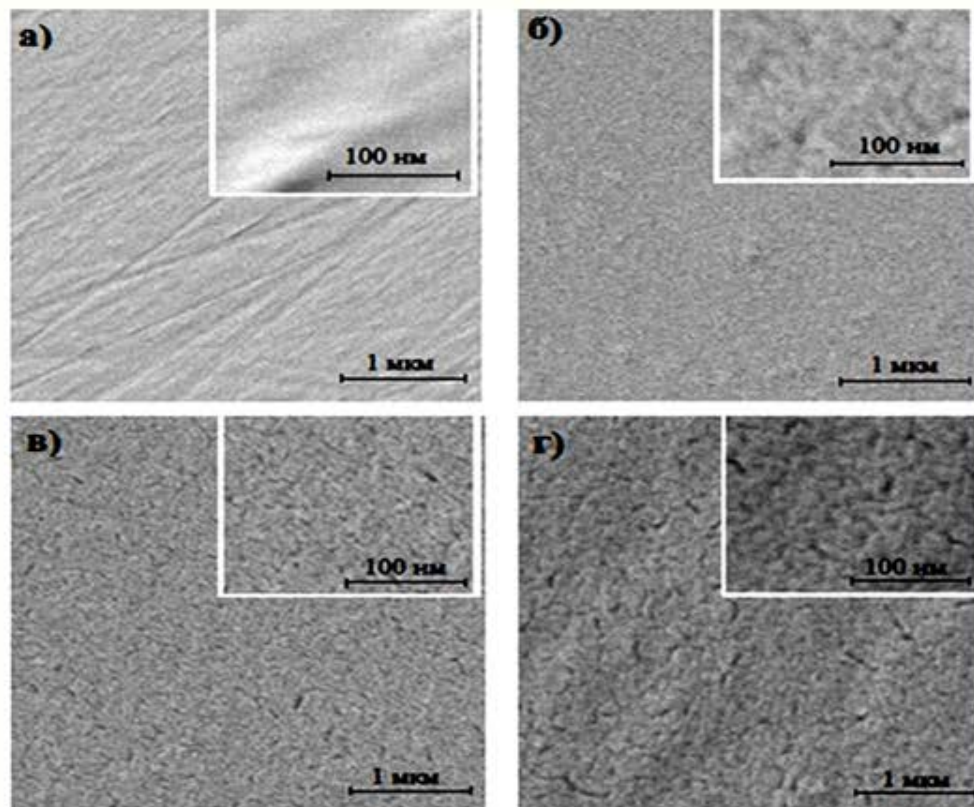
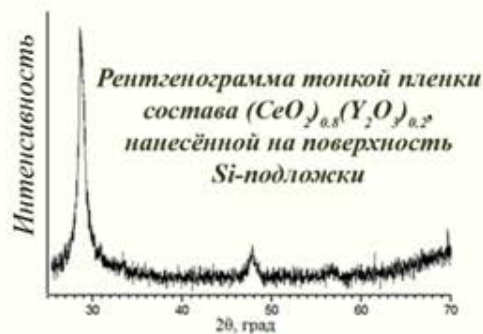
4

Кристаллизация тонкоплёночных твёрдых электролитов состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0.10, 0.15$ и 0.20) в результате термообработки покрытий ксерогеля на воздухе при различных температурах

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$

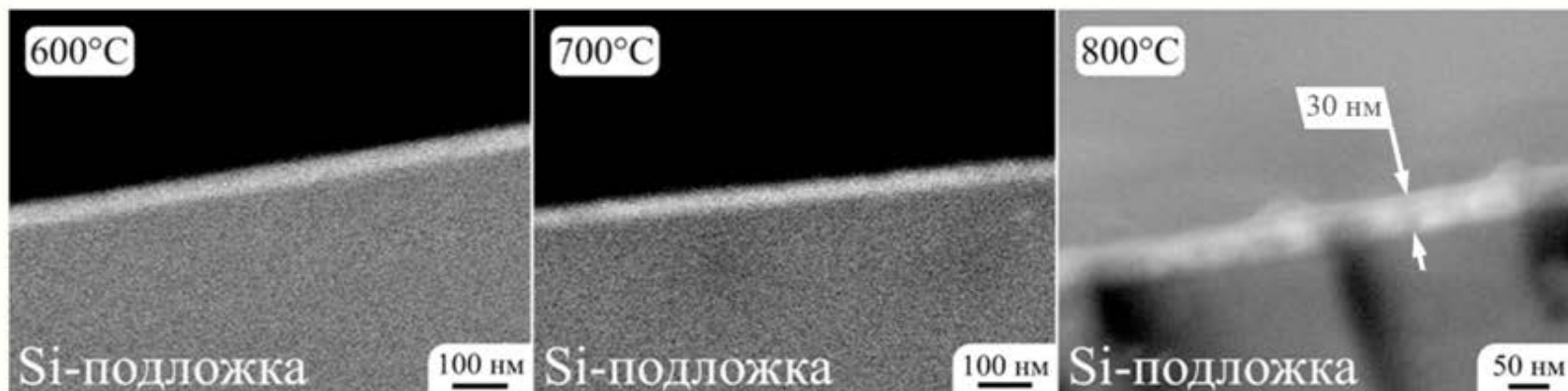


Морфология плёнок состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, кристаллизация которых проводилась при $800^\circ C$ (по данным сканирующей зондовой микроскопии)

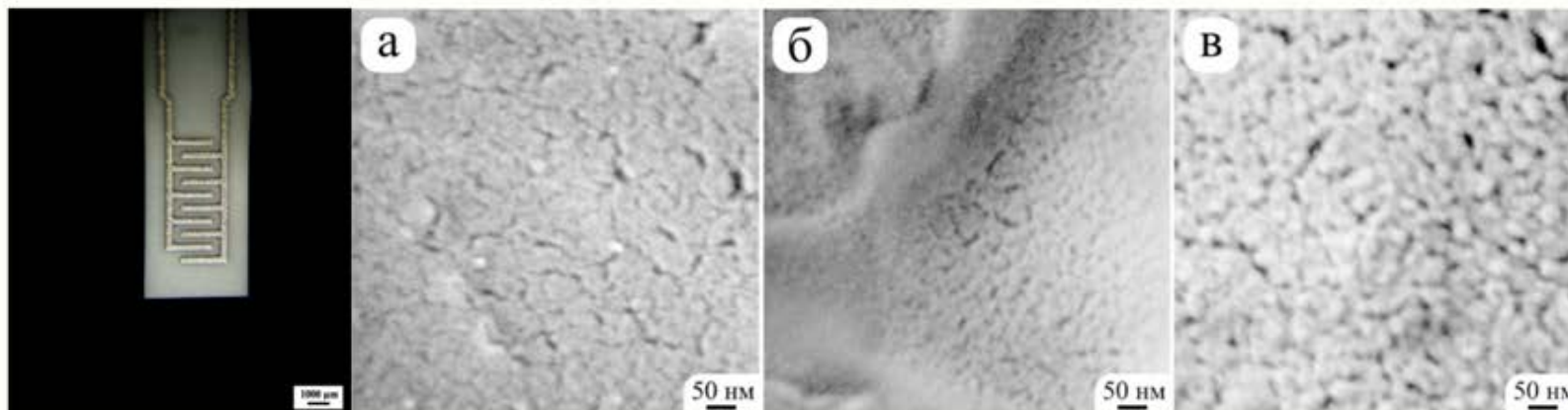


Микроструктура плёнок состава $(CeO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$ на полированных монокристаллических Si-подложках, полученных при различных температурах:
а - термообработка при $500^\circ C$, 1ч; б - $600^\circ C$, 1ч; в - $700^\circ C$, 1ч; г - $800^\circ C$, 1ч (по данным растровой электронной микроскопии)

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$



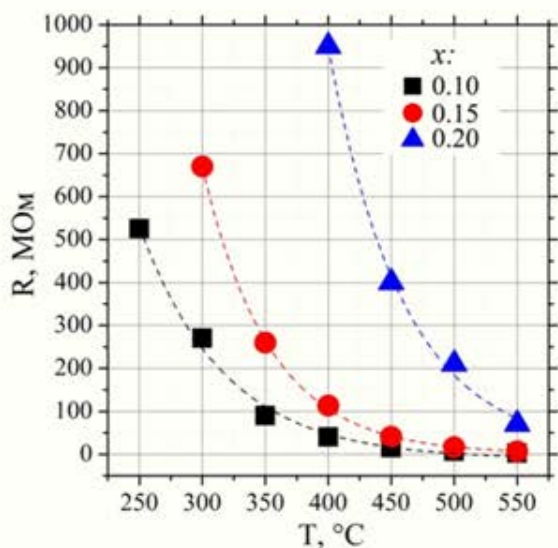
Микроструктура сколов Si-подложек с нанесенными на их поверхность тонкими плёнками состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ кристаллизованными при различных температурах (по данным РЭМ)



Внешний вид сенсорного датчика Pt/ Al_2O_3 /Pt с нанесённой на его поверхность рецепторной плёнкой состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$

Микроструктура тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ нанесённых на поверхность сенсорных датчиков $x = 0.10$ (а), 0.15 (б) и 0.20 (в) (по данным РЭМ)

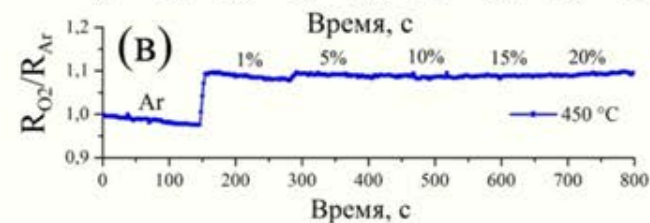
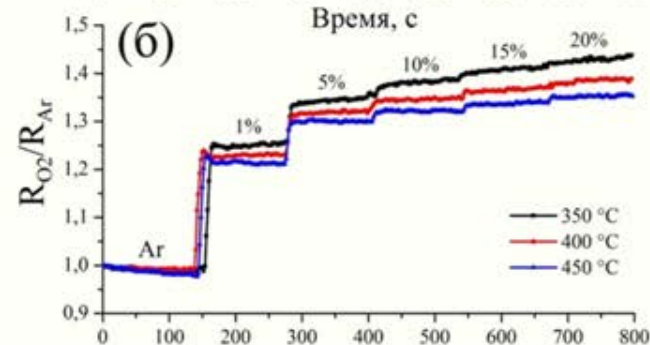
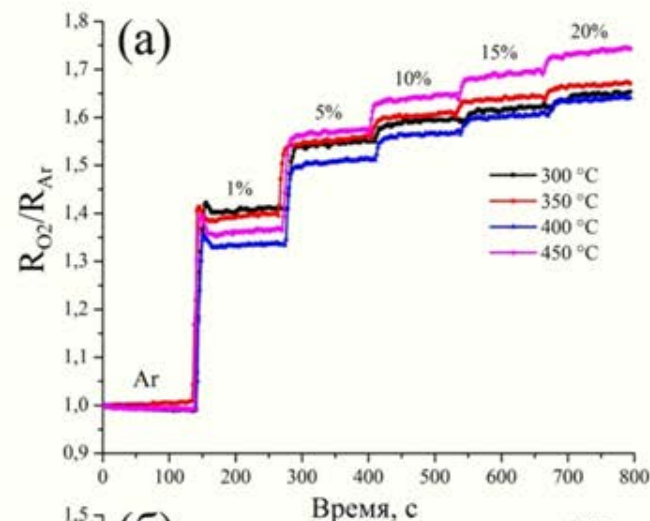
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ХЕМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ $CeO_2-Y_2O_3$



Температурная зависимость сопротивления тонких плёнок состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ нанесённых на сенсорные датчики

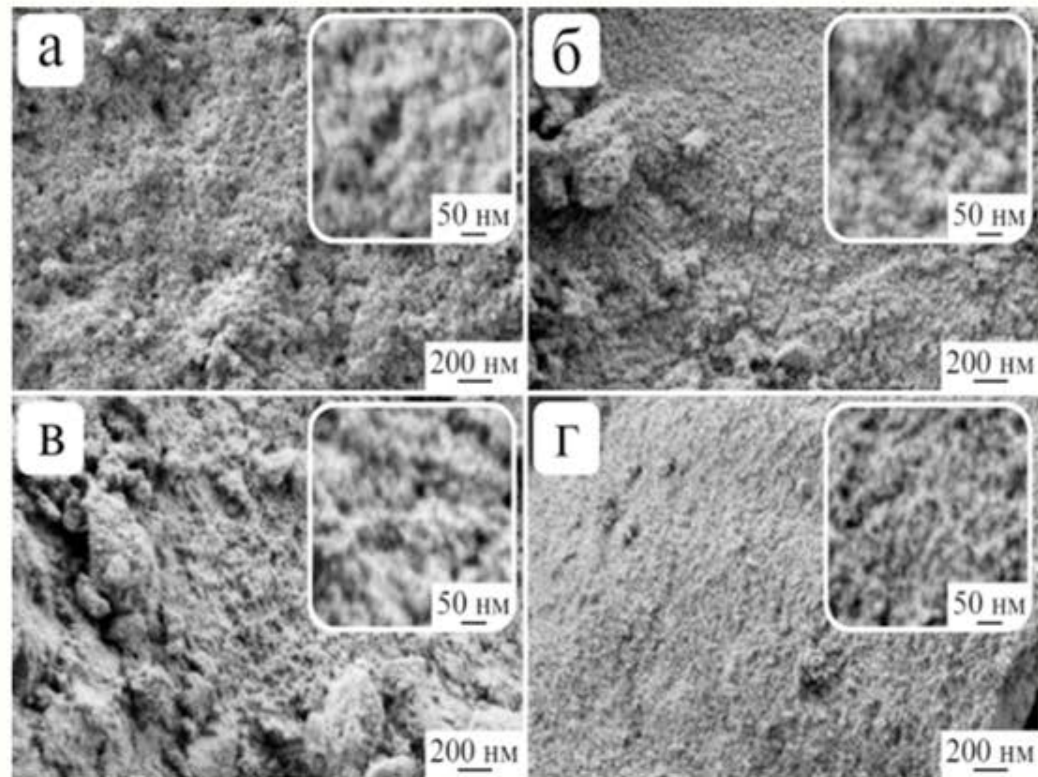
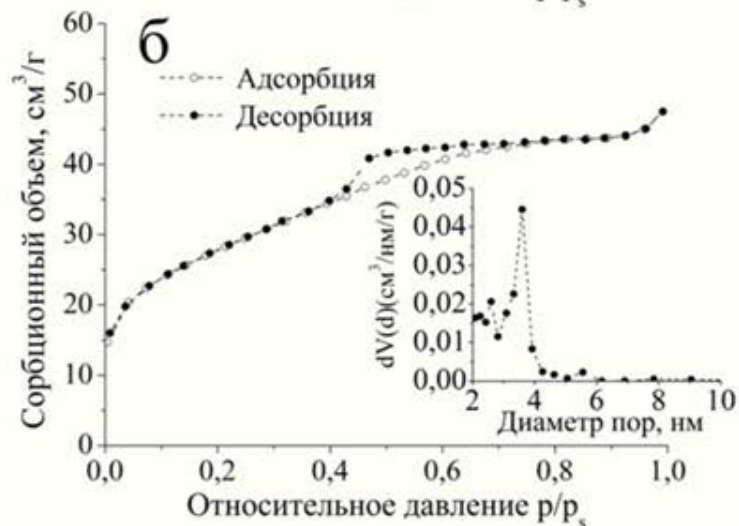
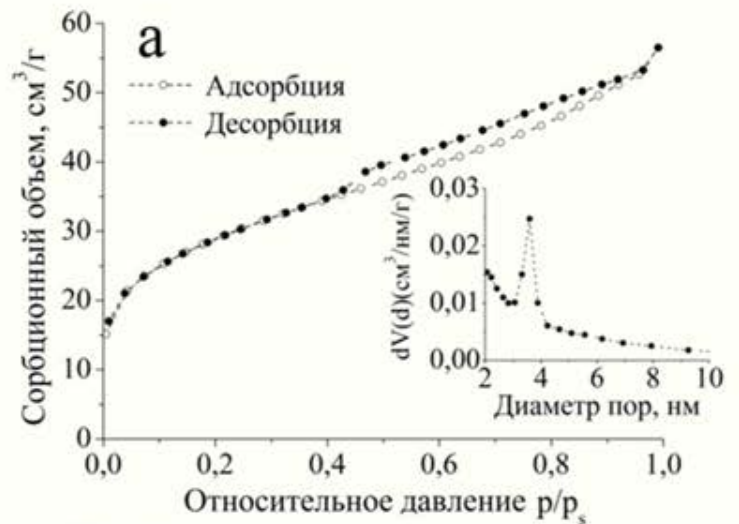
Время отклика тонких плёнок состава $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ при детектировании кислорода при различных температурах

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



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

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Gd_2O_3$

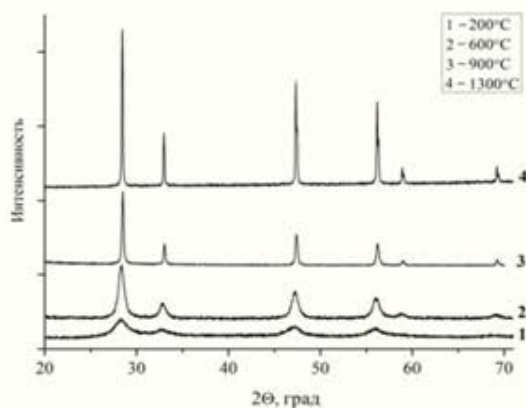


Микроструктура нанопорошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ после термообработки при $600^\circ C$:

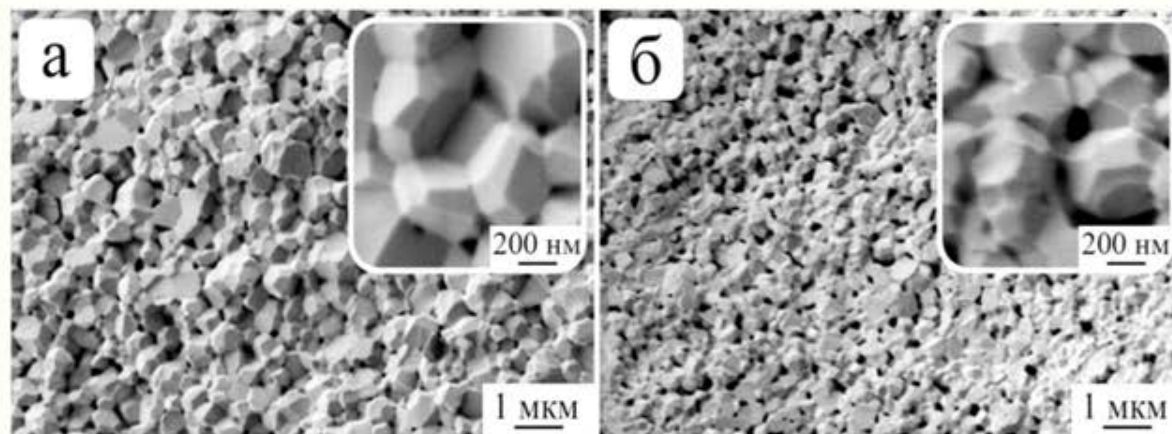
а) $x=0,03$; б) $x=0,05$; в) $x=0,07$; г) $x=0,10$

Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для:
 (а) ксерогеля (сушка при $200^\circ C$) и
 (б) оксидного нанопорошка ($600^\circ C$)
 состава $(CeO_2)_{0,90}(Gd_2O_3)_{0,10}$

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Gd_2O_3$



Рентгенограммы ксерогеля (1), нанопорошков (2, 3) и керамического образца (4) состава $(CeO_2)_{0,90}(Gd_2O_3)_{0,10}$ ($a = 5,418 \text{ \AA}$)



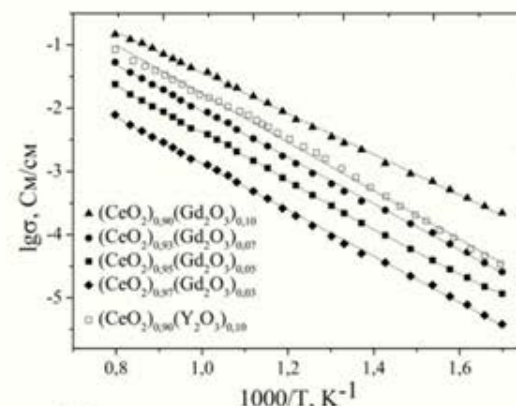
Микроструктура сколов керамических образцов состава $(CeO_2)_{0,97}(Gd_2O_3)_{0,03}$ (а) и $(CeO_2)_{0,90}(Gd_2O_3)_{0,10}$ (б), полученных методом холодного прессования с последующим спеканием (изотермическая выдержка 1300°C в течение 2ч)

Физико-химические свойства керамических образцов состава $(CeO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) и $(CeO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$

Состав	$\rho_{\text{эксп}}^*$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	$P_{\text{отпр}}$, %	ОКР, нм	$\sigma_i \cdot 10^{-2}$, См·см ⁻¹ (700°C)
$(CeO_2)_{0,97}(Gd_2O_3)_{0,03}$	6,21	7,22	86	4	71	0,10
$(CeO_2)_{0,95}(Gd_2O_3)_{0,05}$	6,07	7,23	84	6	69	0,30
$(CeO_2)_{0,93}(Gd_2O_3)_{0,07}$	5,93	7,23	82	7	66	1,00
$(CeO_2)_{0,90}(Gd_2O_3)_{0,10}$	5,79	7,24	80	9	64	2,78
$(CeO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$	6,02	6,92	87	2	68	1,49

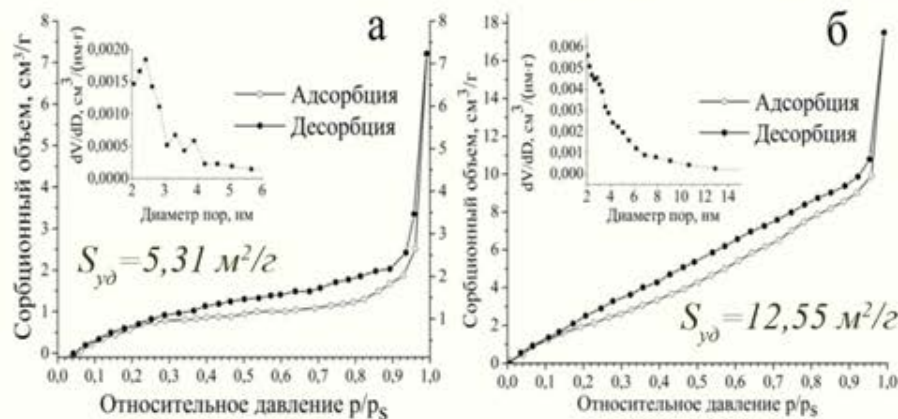
* $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментальная плотность; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность;

$\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность; $P_{\text{отпр}}$ – открытая пористость; σ_i – величина ионной проводимости

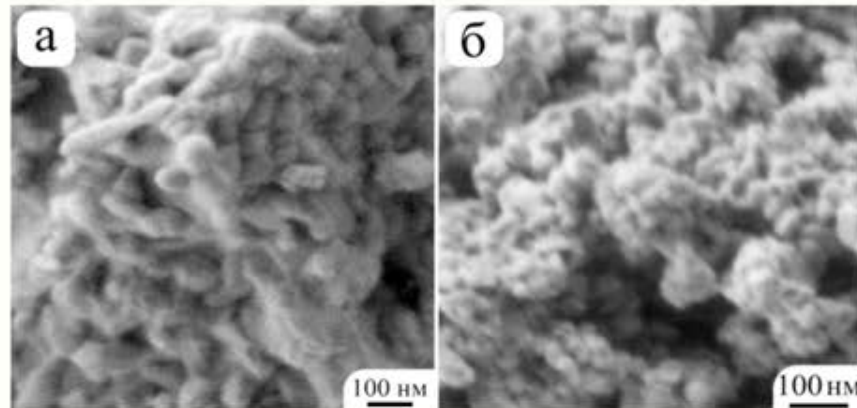


Температурные зависимости удельной электропроводности полученных керамических образцов в системах $CeO_2-Gd_2O_3$ и $CeO_2-Y_2O_3$

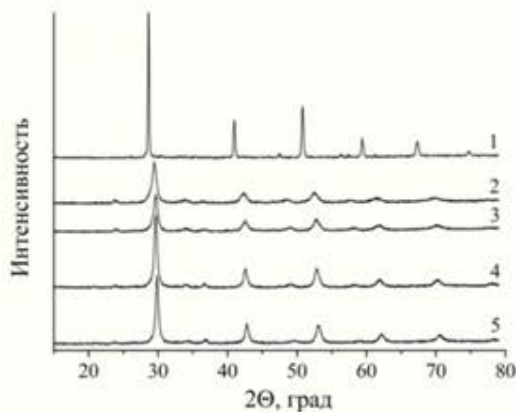
ИЗУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $BaO-CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$



Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для нанопорошков состава: $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (а) и $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (б) ($900^\circ C$)

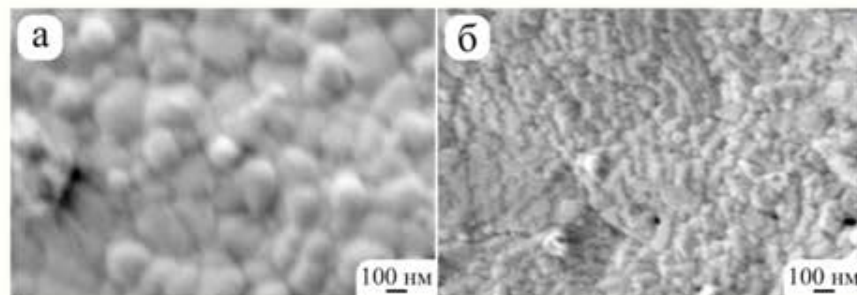


Микроструктура (РЭМ) нанопорошков состава $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (а) и $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (б)



Рентгенограммы керамических образцов, полученных методом ИПС при $900^\circ C$:

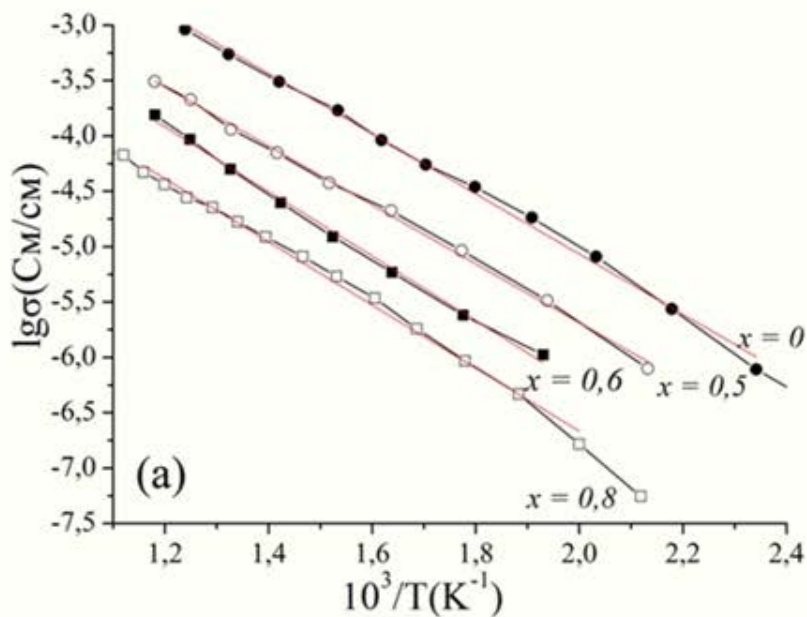
- 1 – $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ 2 – $BaCe_{0,1}Zr_{0,8}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ 3 – $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$
4 – $BaCe_{0,3}Zr_{0,6}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ 5 – $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,1}O_{3-\delta}$



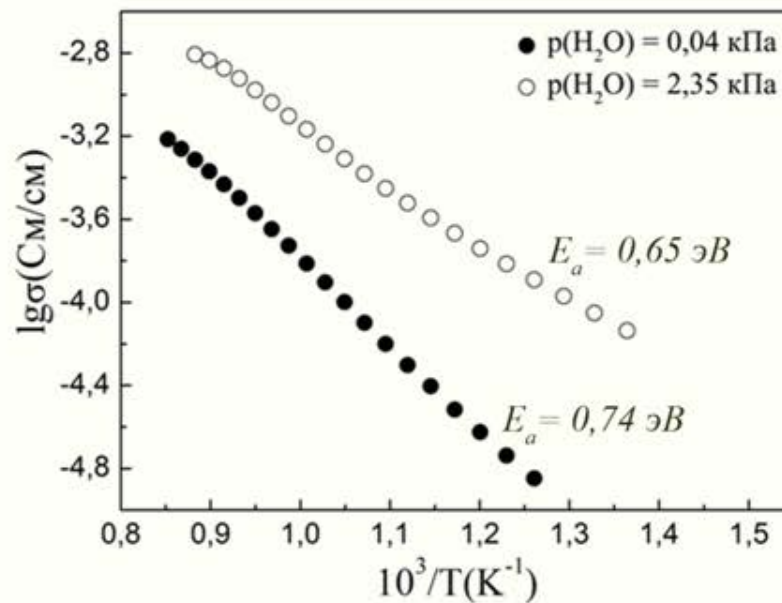
Микроструктура (РЭМ) сколов керамических образцов состава

- $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (а) и $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (б)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ В СИСТЕМЕ $BaO-CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$



Температурная зависимость общей проводимости образцов $BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6$ и $0,8$) во влажном воздухе ($P_{H_2O} = 2,35$ кПа)



Температурная зависимость общей проводимости образца состава $BaCe_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, полученная четырехзондовым методом во влажном ($P_{H_2O} = 2,35$ кПа) и сухом ($P_{H_2O} = 0,04$ кПа) воздухе

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) был 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 $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ было показано, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки (средний размер ОКР выше на ~30%, удельная площадь поверхности – 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 (1000-1200°C, 5 мин). Установлено, что увеличение концентрации допантов в указанных диапазонах способствует уменьшению среднего размера зерен полученных объемных твердых электролитов в ~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).

ВЫВОДЫ

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 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 $\sim 10\text{-}30\%$ 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 ($1400\text{-}1800^\circ\text{C}$) 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 ($R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$) до значений 1,40 (1% O_2) и 1,65 (20% O_2) при снижении рабочей температуры с 450 до 300°C .

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **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, Н. П. Симоненко, Г. П. Копица, О. В. Глумов, Н. А. Мельникова, И. В. Мурин, L. Almásy, О. А. Шилова // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т.62. – №10. – С. 1283-1293.
2. **Егорова, Т. Л.** Жидкофазный синтез и физико-химические свойства ксерогелей, нанодисперсных порошков и тонких пленок на основе системы $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ / Т. Л. Егорова, М. В. Калинина, Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, О. А. Шилова, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61. – №9. – С. 1115-1124.
3. Калинина, М. В Синтез и физико-химические свойства твердооксидного нанокompозита на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ / М. В. Калинина, Л. В. Морозова, **Т.Л. Егорова**, М.Ю. Арсентьев, И.А. Дроздова, О.А Шилова. // Физика и химия стекла. – 2016 – Т.42. – №5. – С. 86-95.
4. 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, Л. В. Морозова, **Т. Л. Егорова**, О. А. Шилова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 820-826.
5. **Симоненко, Т. Л.** Исследование процесса синтеза и физико-химических свойств нанопорошков и керамики в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ / Т.Л. Симоненко, М.В. Калинина, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, Т.В. Хамова, О.А. Шилова // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – № 4. – С.-в печати.
6. Пат. 2614322 РФ 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 – Заявл. 29.12.2015; опубли. 24.03.2017, Бюл. № 9.

А также **16 тезисов** докладов на научных конференциях.



Спаси́бо за внима́ние!

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность заведующей лабораторией неорганического синтеза д.х.н., проф. О.А. Шиловой за научное руководство настоящей диссертационной работой, к.х.н. М.В. Калининой за ценные консультации и помощь при выполнении данного исследования. Автор благодарит коллектив сотрудников кафедры "Химия твердого тела" Института химии СПбГУ (под руководством д.х.н., проф. И. В. Мурина) в лице к.х.н. О. В. Глумова, к.х.н. Н. А. Мельниковой за помощь в исследовании электрических свойств полученных объемных и планарных твердых электролитов методом импедансной спектроскопии; сотрудников лаборатории сорбционных процессов Института химии ДВО РАН (к.х.н. Е. К. Папынова и асп. О.О. Шичалина) за помощь в проведении консолидации синтезированных нанопорошков методом искрового плазменного спекания; Г.П. Копицу (ЛНС, ИХС РАН; Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт») за помощь в исследовании синтезированных нанопорошков методами низкотемпературной адсорбции азота и малоуглового рассеяния нейтронов; коллектив лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН (под руководством чл.-корр. РАН В.Г. Севастьянова) в лице д.х.н. Е. П. Симоненко, к.х.н. Н. П. Симоненко и асп. А. С. Мокрушина за помощь в синтезе тонкопленочных материалов и исследовании их газочувствительных свойств, а также изучении полученных высокодисперсных, объемных и тонкопленочных материалов с использованием комплекса физико-химических методов.