

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**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: **Шилова Ольга Алексеевна**
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории
неорганического синтеза ФГБУН Ордена Трудового
Красного Знамени Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Маньшина Алина Анвяровна**
доктор химических наук, профессор кафедры
лазерной химии и лазерного материаловедения
Института химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского
государственного университета

Кривошапкин Павел Васильевич
кандидат химических наук, доцент,
директор научно-образовательного центра
химического инжиниринга и биотехнологий
ФГАОУ ВО Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета информационных
технологий, механики и оптики

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова
Российской академии наук

Защита состоится **17 октября 2018 г. в 11 часов** на заседании
диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по
адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу:
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного
совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии
силикатов им И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург,
наб. Макарова, д. 2.

Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ТОТЭ 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 ТОТЭ, 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 объёмных 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 $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{OR})_x]$ (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 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 объёмных 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-Галлана, разделение объёмного и зернограничного вкладов в общую электропроводность.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза оксидных нанопорошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами

криотехнологии и совместной кристаллизации солей. На примере системы $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 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 объёмных электролитов, формируемых на их основе.

2. Разработана методика получения нового высокотемпературного твердого электролита состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, характеризующегося более высокой ионной проводимостью ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см) по сравнению с традиционно используемым $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$.

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 ($\sigma_{550^\circ\text{C}} \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ 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 изобретение¹. 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)². 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 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 $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ³. 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 анализа³. 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 нейтронов⁴. Полученные образцы

¹ Пат. 2614322 РФ, 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 – Заявл. 29.12.2015; опубл. 24.03.2017, Бюл. № 9.

² Институт химии ДВО РАН

³ Совместно с Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

⁴ Budapest Neutron Centre (малоугловой дифрактометр «Yellow Submarine», Будапешт, Венгрия)

были изучены³ 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-Таллана 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 объемной и зернограничной составляющих общей электропроводности⁵. Электропроводность нескольких образцов в системе $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ была дополнительно измерена 4-х зондовым методом⁶. Газочувствительные свойства полученных тонкопленочных твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ при детектировании кислорода изучались³ 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. 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 объёмных твёрдых электролитов.

3. Взаимосвязь между электрофизическими параметрами полученных объёмных 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 твёрдых 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

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет

⁶ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

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 $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$ " (2015 г.); стипендией им. ак. РАН Я.Б. Данилевича за цикл работ "Создание нанокристаллических твердых электролитов в системе $SeO_2-Y_2O_3$ как перспективных компонентов среднетемпературных топливных элементов" (2017 г.).

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-Галлана. 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); L 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы, использованные при выполнении работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и посвященных им публикациях.

Глава 1 посвящена обзору литературных данных, касающихся наиболее известных классификаций твердых электролитов (**раздел 1.1**); приводятся данные о наиболее теоретически значимых и практически востребованных типах кислород-ионных (**раздел 1.2**) и протонных проводников (**разделы 1.3 и 1.4**). С точки зрения современной и фундаментальной литературы (**раздел 1.5**) рассмотрены основные факторы, оказывающие влияние на электропроводность оксидных электролитов. Представлен анализ отечественных и зарубежных публикаций, посвященных классическим и современным методам синтеза и консолидации оксидных порошков, а также подходам к формированию тонких пленок при получении объемных и планарных твердых электролитов, обладающих различным типом проводимости и рабочими температурами (**разделы 1.6-1.8**).

Глава 2 содержит описание используемых в данной работе методов синтеза и консолидации нанопорошков изучаемых составов, а также получения тонких оксидных пленок. Рассмотрены методы физико-химического анализа, применявшиеся для контроля процесса синтеза прекурсоров, оксидных нанопорошков, а также получения и исследования объемных и тонкопленочных твердых электролитов.

В **главе 3** обсуждаются основные результаты, достигнутые в ходе выполненные диссертационной работы.

Раздел 3.1 посвящен синтезу 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 совместного осаждения с элементами криотехнологии. Показано, что введение стадии криотехнологии (-25°C , 24 ч) позволяет

осуществлять глубокую дегидратацию получаемого ксерогеля (при его термическом анализе до 1000°C потеря массы уменьшается в 2,5 раза) и получать на его основе при последующем прокаливании высокодисперсный оксидный нанопорошок (средний размер ОКР от 4 (400°C) до 10 нм (600°C)) (**раздел 3.1.1**). С его использованием методом холодного прессования с последующим спеканием (1400°C, 2 ч) был получен высокотемпературный твердый электролит состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, характеризующийся достаточно высоким значением относительной плотности (92%) и относительно низкой открытой пористостью (~5%) (**раздел 3.1.2**). Высокие значения электропроводности и чисел ионного переноса при 800°C, демонстрируемые данным материалом ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см; $t_i = 0,98$), подтверждают эффективность частичного замещения оксида иттрия в его составе на Gd_2O_3 (**раздел 3.1.3**).

В **разделе 3.2** приведены результаты исследования нанопорошков в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, синтезированных методами совместного осаждения с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей, а также их консолидации с помощью методов холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания. Обсуждаются электрофизические свойства полученных среднетемпературных твердых электролитов.

В **разделе 3.2.1** проведен сравнительный анализ процессов термолиза ксерогелей состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), полученных указанными методами синтеза. Показано, что потери массы, соответствующие процессам дегидратации намного меньше в случае метода соосаждения, что связано с низкотемпературной обработкой (-25°C, 24 ч) образующихся гидроксидов, способствующей ослаблению межмолекулярного взаимодействия между частицами и, следовательно, увеличению дисперсности продукта, активируя процесс дегидратации. По результатам низкотемпературной адсорбции азота выявлено, что метод совместного осаждения позволяет получать порошки с удельной площадью поверхности на порядок большей по сравнению с методом совместной кристаллизации. 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 (таблица 1).

Таблица 1. Параметры микроструктуры нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, 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 ($P/P_0 = 0,99$).

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) свидетельствует о том, что независимо от метода синтеза полученные нанопорошки являются однофазными и характеризуются кубической структурой типа флюорита. Однако при синтезе методом совместного осаждения (600°C, 1 ч) были получены более высокодисперсные порошки (средний размер ОКР ~7-8 нм) по сравнению с методом совместной кристаллизации (~10-11 нм).

Установлено, что при дальнейшем обжиге в интервале температур 600-1300°C керамических материалов на основе полученных нанопорошков сохраняется кубическая структура типа флюорита и не появляются кристаллические примеси (рисунок 1).

Мезоструктура синтезированных нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, по данным малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) (рисунок 2), имеет двухуровневую иерархическую организацию, при этом первичные частицы порошков, полученных методом совместного осаждения, обладают «диффузной» поверхностью, а при совместной кристаллизации солей – гладкой. Второй структурный уровень состоит из поверхностно-фрактальных агломератов размером ≥ 120 нм, фрактальная размерность (D_{s2}) которых в случае метода совместного осаждения при увеличении содержания оксида иттрия снижается с 2,60 ($x = 0,10$) до 2,34 ($x = 0,20$), а в условиях совместной кристаллизации изменяется не существенно ($D_{s2} = 2,36 \div 2,43 \pm 0,02$).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), при синтезе методом совместного осаждения оксидные нанопорошки характеризуются наличием агломератов, состоящих из наночастиц, средний размер которых уменьшается (с 13 до 10 нм) при увеличении содержания Y_2O_3 с 10 до 20%, что согласуется с данными РФА. 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, состоящих предположительно из нескольких кристаллитов, размером около 10 нм (по данным РФА).

В разделе 3.2.2 показано, что керамические образцы состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), полученные методом холодного прессования с последующим спеканием (1300°C, 2 ч) нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения, характеризуются более высокой относительной плотностью (87% ($x = 0,10$), 85% (0,15) и 82% (0,20)) и

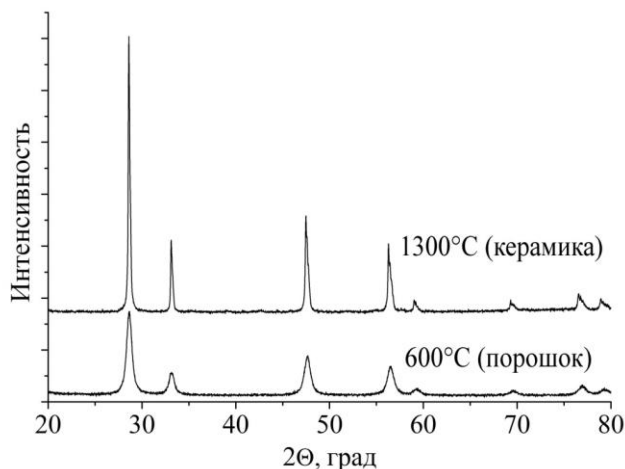


Рисунок 1. Рентгенограммы нанопорошка (а) состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$, синтезированного методом совместной кристаллизации солей, и полученного путём его холодного прессования с последующим спеканием керамического образца (б) ($a = 5, 412 \text{ \AA}$).

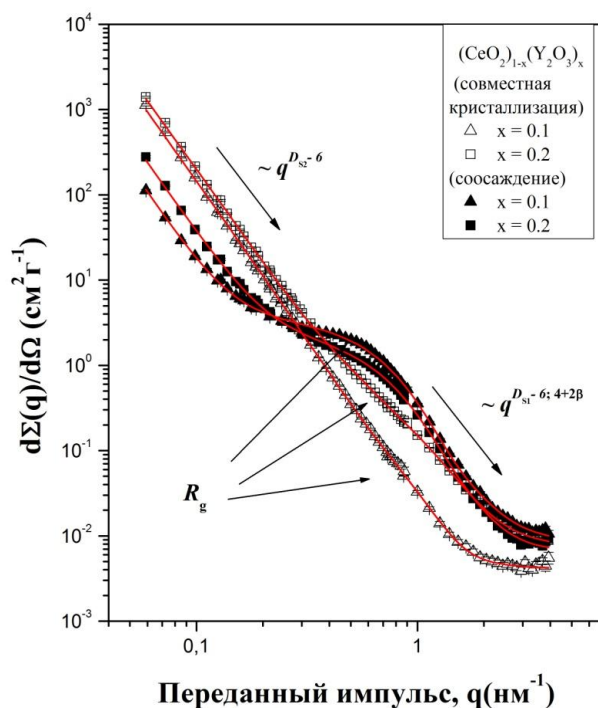


Рисунок 2. Дифференциальное макроскопическое сечение $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН нанопорошками $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,20$), полученными методами соосаждения и совместной кристаллизации, от переданного импульса q .

дисперсностью (средний размер ОКР – 68 ($x = 0,10$), 65 (0,15) и 61 нм (0,20)) по сравнению с образцами, полученными аналогичным методом консолидации нанопорошков, синтезированных методом совместной кристаллизации ($\rho_{\text{отн}}$ составляет 80% ($x = 0,10$), 78% (0,15) и 75% (0,20); средний размер ОКР равен 85 ($x = 0,10$), 81 (0,15), 78 нм (0,20)). Установленные зависимости хорошо согласуются с результатами РЭМ для данных керамических образцов: показано, что при увеличении содержания оксида иттрия независимо от метода синтеза происходит уменьшение среднего размера зерен спеченной при 1300°C керамики: от 800 ($x = 0,10$) до 350 нм (0,20) – в случае совместного осаждения, и с 1 мкм ($x = 0,10$) до 700 нм (0,20) – при совместной кристаллизации. Кроме того, повышение концентрации оксида иттрия приводит к снижению плотности керамики, характеризующейся средним размером пор около 50 нм (совместное осаждение) и 80-100 нм (совместная кристаллизация).

В связи с указанными выше закономерностями для проведения консолидации методом искрового плазменного спекания (при 1000°C и 1200°C, 5 мин) были выбраны нанопорошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), синтезированные методом совместного осаждения. Результаты РЭМ (рисунок 3) поверхности полученных керамических образцов 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 (0,15) и с 30 до 180 нм (0,20)).

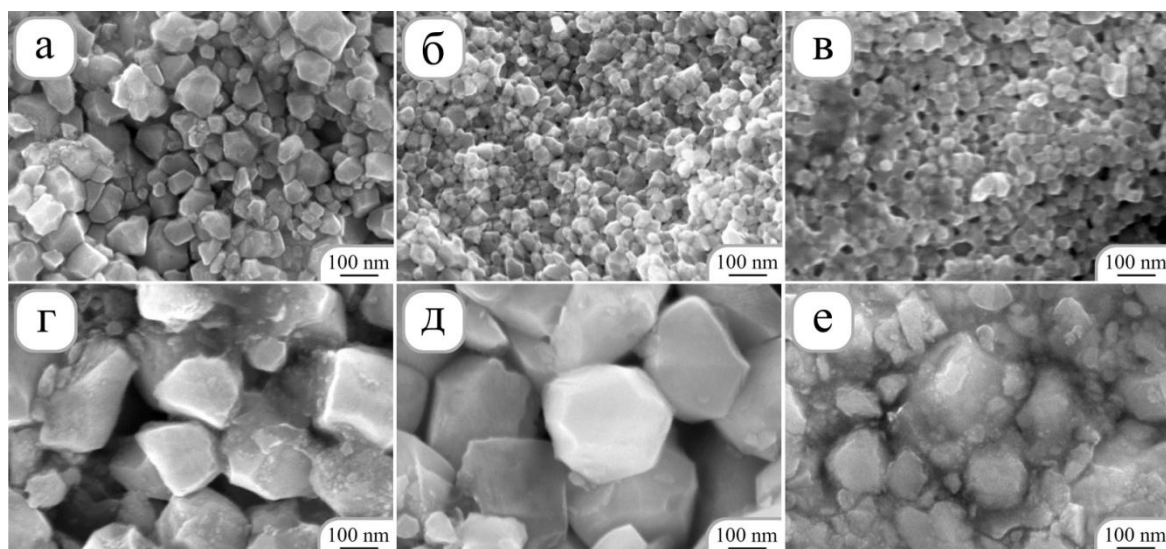


Рисунок 3. Микроструктура поверхности керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (а, г), $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$ (б, д) и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ (в, е), полученных методом искрового плазменного спекания при 1000 (сверху) и 1200°C (снизу).

В таблице 2 приведены основные физико-химические свойства образцов полученных твердых электролитов. Как видно из таблицы, увеличение содержания оксида иттрия в полученных образцах, независимо от температуры консолидации, как и в случае метода холодного прессования с последующим спеканием, приводит к уменьшению их плотности и среднего размера ОКР, что, вероятно, связано с искажением решетки диоксида церия при растворении в нем Y_2O_3 [9]. При этом увеличение температуры искрового плазменного спекания с 1000 до 1200°C приводило к росту относительной плотности образцов на ~10%. Кроме того, данным методом консолидации при 1200°C (5 мин) формируются материалы с меньшим средним размером ОКР (на 10-30%) и большим значением $\rho_{\text{отн}}$ (на 3-5%) по сравнению с образцами идентичных составов, полученными методом холодного прессования с последующим спеканием

при 1300°C (2 ч), что позволяет существенно повысить энергоэффективность и скорость изготовления среднетемпературных твёрдых электролитов в системе CeO₂–Y₂O₃.

Таблица 2. Физико-химические свойства керамических образцов состава (CeO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x (x = 0,10; 0,15 и 0,20), полученных методом искрового плазменного спекания

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								

В разделе 3.2.3 обсуждаются электрофизические свойства твердых электролитов состава (CeO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x (x = 0,10; 0,15 и 0,20), полученных различными методами консолидации. Установлено, что независимо от метода синтеза и консолидации нанопорошков, наибольшей величиной электропроводности обладают образцы, содержащие 10 мол.% Y₂O₃ (рисунок 4). Уменьшение величины электропроводности при увеличении содержания оксида иттрия в составе твердого раствора объясняется связыванием подвижных кислородных вакансий в «квазихимические комплексы» между ионом Y³⁺ и кислородной вакансией V_O^{••} [10, 11]. Таким образом, основным типом дефектов в данных твердых электролитах является однократно заряженный комплекс [Y_{Ce} - V_O^{••}], что приводит к уменьшению количества подвижных вакансий в электролите с ростом содержания оксида иттрия более 10%. Установлено, что образцы одинакового состава, полученные с использованием нанопорошков, синтезированных методом соосаждения (рисунок 4а), имеют более высокую проводимость (в ~2-2,5 раза) по сравнению с методом совместной кристаллизации солей. Определение соотношения электронной и ионной долей электропроводности в исследуемых образцах было проведено с помощью метода Веста-Таллана. Установлено, что электропроводность полученных твердых электролитов в системе CeO₂–Y₂O₃ является смешанной, а при высоких температурах (>600°C) возрастает вклад электронной составляющей проводимости. Так, для образца состава (CeO₂)_{0,90}(Y₂O₃)_{0,10}, обладающего наибольшей величиной электропроводности, число переноса ионов t_i при 300°C составило 0,89, тогда как при 700°C t_i = 0,70. Показано, что образцы, полученные методом искрового плазменного спекания при 1000 и 1200°C, обладают близкими значениями электропроводности (рисунок 4б). При этом данные материалы помимо повышенной на порядок скорости изготовления характеризовались в 1,5-2 раза более высокой проводимостью по сравнению с образцами аналогичного состава, полученными методом холодного прессования с последующим спеканием при 1300°C.

Раздел 3.3 посвящен изучению тонкоплёночных твёрдых электролитов состава (CeO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x (x = 0,10; 0,15 и 0,20), получаемых золь-гель методом с использованием в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров состава [M(C₅H₇O₂)_{3-x}(OR)_x]

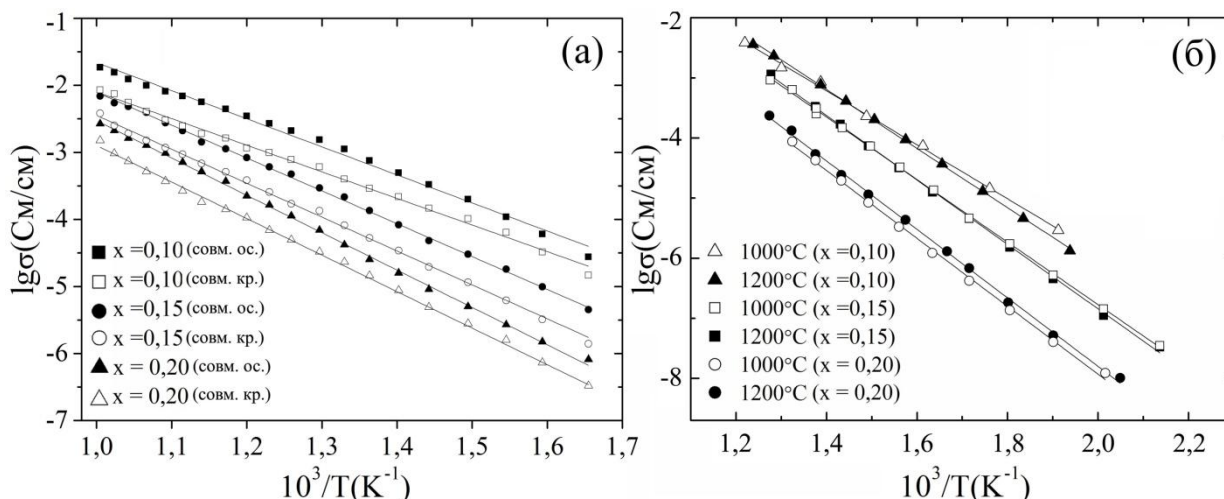


Рисунок 4. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15$ и $0,20$), полученных методом холодного прессования нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения и совместной кристаллизации (двухконтактный метод) (а), и керамических образцов аналогичного состава, полученных методом искрового плазменного спекания при 1000 и 1200°C нанопорошков, синтезированных методом соосаждения (импедансная спектроскопия) (б).

(где $M = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}). Реологические свойства растворов данных комплексов были изучены с помощью ротационной вискозиметрии – было показано, что при добавлении к ним гидролизующего агента (раствор воды в этаноле) при скорости сдвига 100 об./мин 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 иницирования процессов гидролиза и поликонденсации значение η раствора комплексов растёт на 16% – с 5,85 до 6,80 сП. Кроме того, установлено, что при увеличении скорости сдвига с 60 до 100 об./мин динамическая вязкость растворов прекурсоров растёт с 5,50 до 5,85 сП (для целевого состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$), с 4,90 до 5,30 сП ($(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$) и с 4,30 до 4,70 сП ($(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$). Как видно, значение вязкости растворов снижается с ростом содержания комплексов иттрия. 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, приспособленных для измерения электрофизических и хемосенсорных свойств планарных полупроводниковых материалов. Далее в объёме полученных плёнок за счёт влаги воздуха иницировались процессы гидролиза и поликонденсации. После формирования покрытий ксерогеля на Si- и Al_2O_3 -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 прокаливались при 600°C в течение 1 часа, после чего по аналогичной методике на их поверхность наносился второй слой оксидных покрытий. По данным РФА, полученные планарные наноматериалы обладают структурой флюорита и средним размером кристаллитов около 8 нм. Результаты РЭМ поверхности материалов свидетельствуют о формировании высокодисперсных однородных тонкоплёночных структур, обладающих ячеистой микроструктурой со средним размером частиц от 8 (500°C) до 14 нм (800°C), а изучение их сколов позволило оценить толщину оксидных плёнок (рисунок 5), которая с ростом температуры кристаллизации уменьшается с 50 (600°C) до 30 нм (800°C). Из микрофотографий видно, что перепад высот по толщине является незначительным, а дефекты в виде разрывов покрытий

отсутствуют. По данным сканирующей зондовой микроскопии, максимальный перепад высот на их поверхности на площади 25 мкм^2 не превышает 30 нм. Оценка адгезии полученных тонкоплёночных наноструктур к поверхности подложек методом поперечных насечек позволила отнести материалы к максимальным классам адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B).

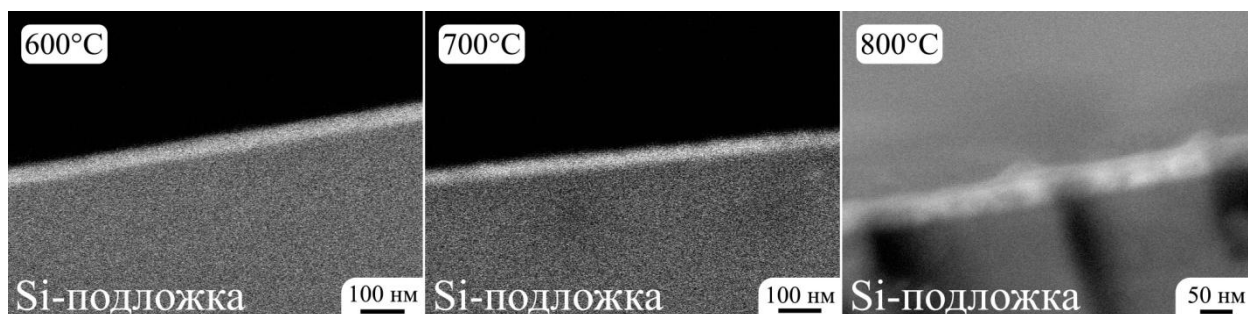


Рисунок 5. Микроструктура сколов Si-подложек с нанесенными на их поверхность тонкими плёнками состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, кристаллизованными при различных температурах.

Далее (в **разделе 3.4**) обсуждаются 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/ Al_2O_3 /Pt сенсорных датчиков и кристаллизованных при 600°C . Показано, что 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, а также снижение энергии активации электропроводности с $0,92 \pm 0,10$ ($x = 0,20$) до $0,60 \pm 0,12$ эВ ($x = 0,10$).

В ходе исследования также были изучены хемосенсорные свойства тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) при детектировании различных газов. В частности, показано, что данные материалы являются перспективными рецепторными компонентами резистивных газовых сенсоров на кислород (рисунок 6). 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% O_2 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)

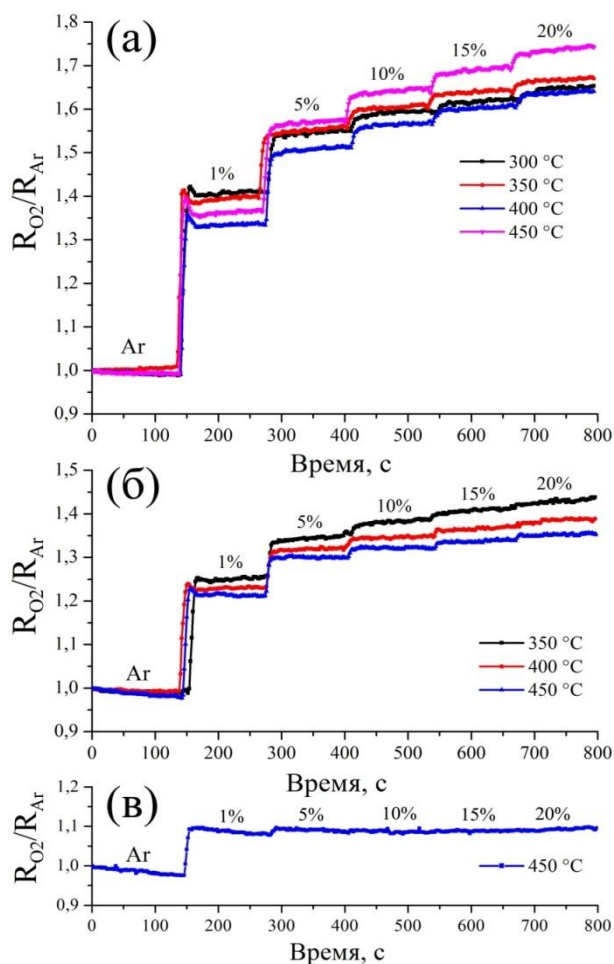


Рисунок 6. Чувствительность тонких плёнок состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10$ (а); $0,15$ (б) и $0,20$ (в)) к кислороду при концентрациях 1-20% при различных температурах.

фиксируется, напротив, при 300°C. Для оксидных покрытий состава $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ наблюдается существенное снижение отклика и рост температуры детектирования кислорода. Была показана хорошая циклическая воспроизводимость сигнала. При этом время отклика, в частности, для планарных твёрдых электролитов 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).

Раздел 3.5 содержит результаты исследования ксерогелей и нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$), синтезированных методом совместного осаждения с элементами криотехнологии, а также их консолидации методом холодного прессования с последующим спеканием. Рассмотрены электрофизические свойства полученных среднетемпературных твердых электролитов и проведён сравнительный анализ электропроводности для составов $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

В **разделе 3.5.1** в том числе с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа был изучен процесс кристаллизации оксидных нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07$ и $0,10$), синтезированных методом совместного осаждения с элементами криотехнологии. Установлено, что основная потеря массы завершается до 600°C, поэтому с целью получения нанопорошков указанного состава ксерогели подвергались термообработке при указанной температуре в течение 1 часа. С помощью низкотемпературной адсорбции азота было определено, что ксерогели и оксидные нанопорошки в системе $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ характеризуются мезопористой структурой (рисунок 7) со средним размером пор ~3,5 нм. При этом термообработка ксерогелей до 600°C приводит к снижению удельной площади поверхности на ~50-60% (в частности для состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$ $S_{\text{уд}}$ падает со 130 до 81 м²/г). По результатам РФА, ксерогели являются рентгеноаморфными, а оксидные нанопорошки имеют кубическую кристаллическую структуру типа флюорита. При этом увеличение содержания Gd_2O_3 (с 3 до 10 мол.%) приводит к уменьшению среднего размера ОКР полученных нанопорошков с 14 до 10 нм, что согласуется с результатами РЭМ (средний размер частиц уменьшается с 25 до 15 нм). Последующий обжиг нанопорошков и керамики на их основе в интервале температур 600-1300°C не приводит к разделению фаз.

В **разделе 3.5.2** рассмотрены основные физико-химические свойства (таблица 3) керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07$ и $0,10$), полученных с помощью холодного прессования с последующим спеканием при 1300°C (2 ч) синтезированных нанопорошков. Показано, что увеличение содержания Gd_2O_3 (как и в случае твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$) приводит к снижению относительной плотности материалов, а также уменьшению среднего размера ОКР. При этом в случае керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$ по

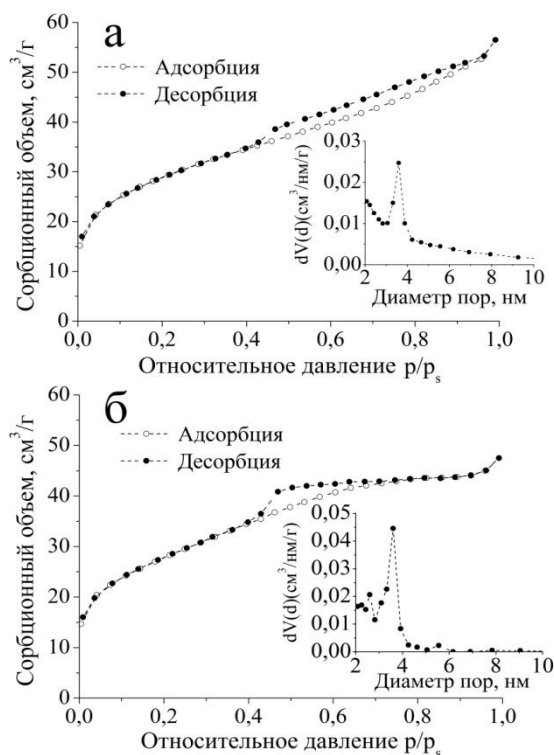


Рисунок 7. Изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для: (а) ксерогеля (200°C), (б) – оксидного нанопорошка (600°C) состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

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 3. 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°С)
$(\text{CeO}_2)_{0,97}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}$	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

Результаты РЭМ (рисунок 8) сколов полученных образцов свидетельствуют о формировании наноразмерной керамики, состоящей из огранённых зёрен, средний размер которых уменьшается с ростом содержания гадолиния с 530 ($x=0,03$) до 330 нм (0,10). Количество пор с ростом содержания Gd_2O_3 увеличивается, а их средний размер растёт со 180 ($x=0,03$) до 220 нм (0,10).

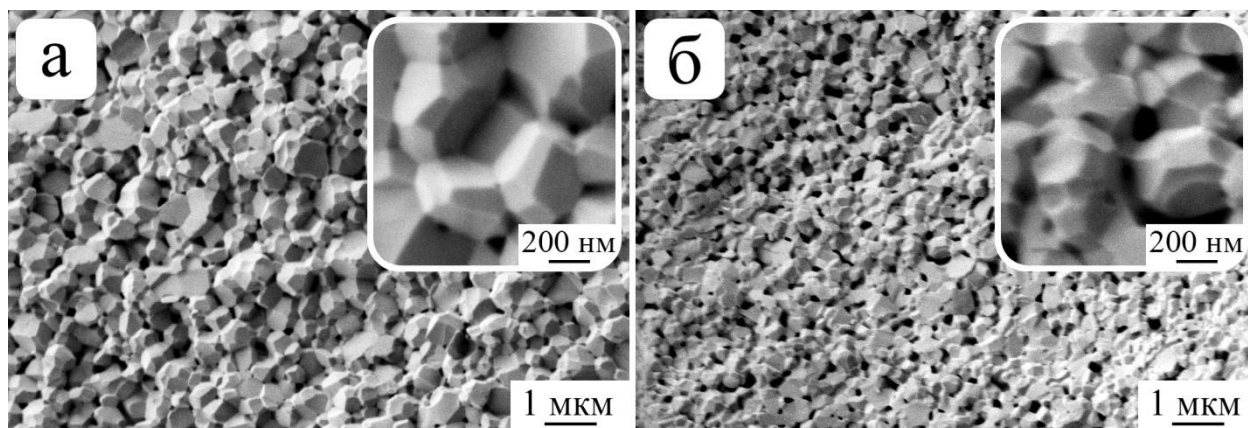


Рисунок 8. Микроструктура сколов керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,97}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}$ (а) и $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (б), полученных методом холодного прессования с последующим спеканием (выдержка при 1300°С в течение 2ч).

В **разделе 3.5.3** обсуждаются 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 $0,10$): величина их электропроводности (двухконтактный метод), а также числа переноса ионов и электронов (метод Веста-Таллана). Установлено, что материалы обладают смешанной проводимостью, при этом наибольшая электропроводность (рисунок 9) в среднетемпературном диапазоне (500–700°С) зафиксирована для состава 10 мол.% Gd_2O_3 : $\sigma_{500^\circ\text{C}} = 4,50 \cdot 10^{-3}$ См/см ($t_i = 0,80$), $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 3,75 \cdot 10^{-2}$ См/см ($t_i = 0,74$), что в ~2 раза выше, чем для полученного аналогичным методом образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ (см. таблицу 3).

Раздел 3.6 посвящен обсуждению результатов исследования 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, а также их консолидации методом искрового плазменного спекания. Рассматриваются микроструктурные и электрофизические свойства полученных протонпроводящих твердых электролитов.

В **разделе 3.6.1** показано, что термическое поведение порошков состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ в целом является подобным: основные процессы окисления и разложения завершаются до 1000°С, в связи с чем был выбран режим последующей термообработки полученных нанопорошков (900°С, 5 ч). По результатам низкотемпературной адсорбции азота

установлено, что все синтезированные нанопорошки 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 $0,8$) можно отнести к непористым материалам, что обуславливают низкие значения удельной площади поверхности – от $5,31 \text{ м}^2/\text{г}$ ($x = 0$) до $12,55 \text{ м}^2/\text{г}$ ($x = 0,5$). По результатам РФА, порошок состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ имеет орторомбическую кристаллическую решётку (средний размер ОКР 30 нм), а для составов $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,5 \div 0,8$) наблюдается формирование кубической кристаллической решётки типа перовскита и рост среднего размера ОКР с 13 ($x = 0,5$) до 20 нм ($0,8$).

По данным РЭМ (рисунок 10), 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 $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ~35 нм), а для порошка состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ формируются частицы более сложной формы со средним размером около 80 нм, что может объясняться различиями в их кристаллической структуре. При этом размер частиц для всех порошков в ~3 раза больше соответствующего им среднего размера кристаллитов (по результатам РФА). Таким образом, можно предположить, что наночастицы полученных порошков, как правило, состоят из трёх кристаллитов. Для керамического образца состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ средний размер зёрен составляет около 150 нм, а в случае материалов состава $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,5 \div 0,8$), как и для соответствующих нанопорошков, наблюдается существенное уменьшение среднего размера зёрен (рисунок 11). В частности, для твердого электролита состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ средний размер зёрен составляет около 80 нм. Относительная плотность полученного керамического образца состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ имеет значение около 70%, а при частичном замещении церия цирконием наблюдается её уменьшение до 60%.

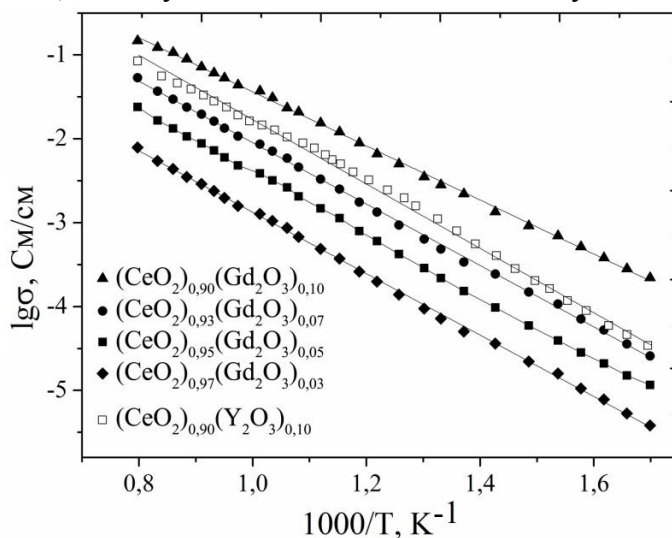


Рисунок 9. Температурные зависимости удельной электропроводности полученных керамических образцов в системах $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$.

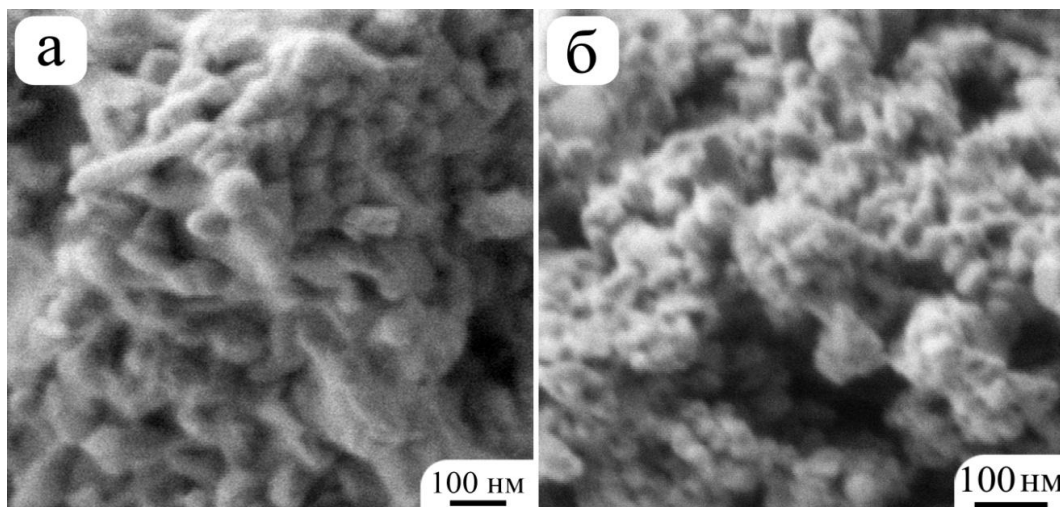


Рисунок 10. Микроструктура (РЭМ) нанопорошков состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

В **разделе 3.6.3** обсуждаются результаты исследования электрофизических характеристик протонпроводящих 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 $0,8$): температурные зависимости общей проводимости и детектирование протонной проводимости. Установлено, что максимальной электропроводностью характеризуются твердые электролиты состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 12а). Наибольшие значения электропроводности среди материалов 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 $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, что согласуется с литературными данными [12]. На примере состава $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (рисунок 12б) было подтверждено наличие протонной составляющей по уменьшению его проводимости при снижении влажности воздуха.

Кроме того, показано различие энергии активации проводимости в случае сухого ($E_a = 0,74$ эВ) и влажного ($E_a = 0,65$ эВ) воздуха, что может быть объяснено сменой носителя заряда. Увеличение угла наклона кривой во влажной атмосфере при температуре около 750°C дополнительно подтверждает наличие протонного переноса в исследуемых твердых электролитах, характерного для температурного участка ниже 800°C . Установлено, что 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 [13].

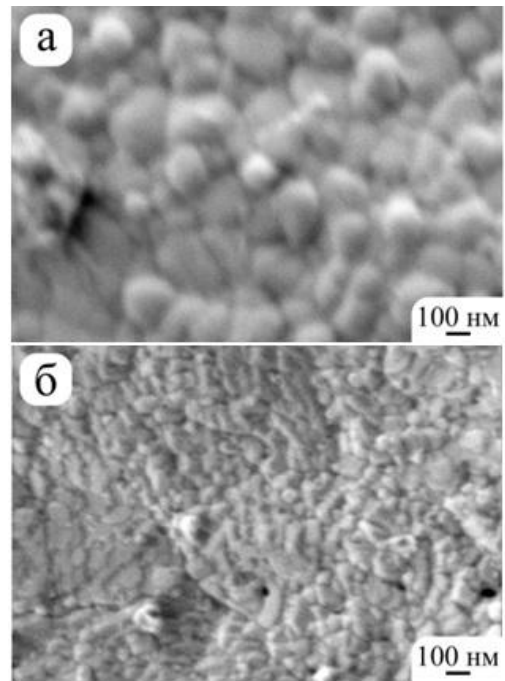


Рисунок 11. Микроструктура (РЭМ) сколов керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

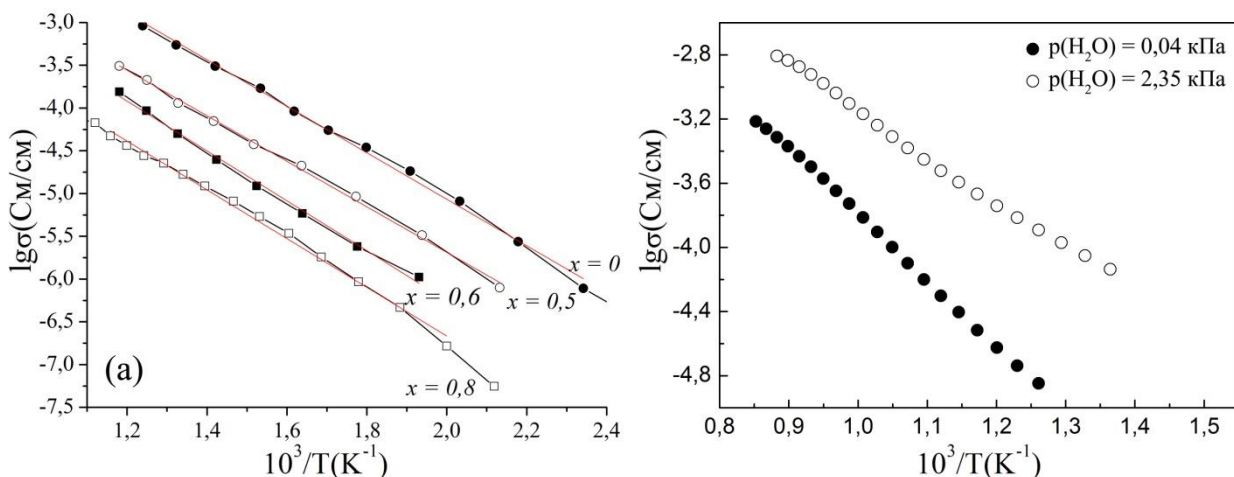


Рисунок 12. Температурная зависимость общей проводимости образцов состава: а – $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0,5; 0,6; \text{ и } 0,8$) во влажном воздухе ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2,35$ кПа, импедансная спектроскопия); б – $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2,35$ кПа) и сухом ($p(\text{H}_2\text{O}) = 0,04$ кПа) воздухе (четырёхзондовый метод).

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 ~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 тонкопленочные (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 0,60эВ). 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

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. Глузов, Н. А. Мельникова, И. В. Мушин, 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 нанокомпозита 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. **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, E. P. Simonenko, T. V. Khamova, O. A. Shilova // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No. 4. – P. 314-321.

Патент на изобретение:

6. Пат. 2614322 РФ, 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 – Заявл. 29.12.2015; опублик. 24.03.2017, Бюл. № 9.

Публикации в других изданиях:

7. Арсентьев, М.Ю. Формирование и исследование сенсорных тонких слоев на основе оксидов циркония, редкоземельных элементов и получение МОП (металл-оксид-полупроводник) – структур на их основе / М. Ю. Арсентьев, М.В. Калинина, П.А. Тихонов, Л.В. Морозова, **Т. Л. Егорова**, И.И. Хламов, О.А. Шилова /

Сборник тезисов Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» (8-12 сентября 2014 г., Суздаль). – Иваново.: ОАО Изд-во "Иваново", 2014. – С.66.

8. **Егорова, Т. Л.** Синтез и физико-химические свойства композиционных наноматериалов на основе оксидов ZrO_2 и SeO_2 для альтернативной энергетики / Т. Л. Егорова // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10-12 декабря 2014 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2014. – С. 81-82.

9. **Егорова, Т. Л.** Синтез и физико-химические свойства композиционных наноматериалов на основе оксидов Zr и Se функционального назначения / Т.Л. Егорова, М.В. Калинина, Л.В. Морозова, С.М. Богданов, И.Г. Полякова, И.А. Дроздова, О.А. Шилова // Сборник тезисов V научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Неделя науки-2015» (25-27 марта 2015 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2015 – С. 228.

10. Богданов, С. М. Синтез и физико-химические свойства композиционных наноматериалов на основе оксидов переходных металлов и ZrO_2 для альтернативной энергетики / С. М. Богданов, **Т. Л. Егорова**, М. В. Калинина, Л. В. Морозова, О. А. Шилова // Сборник тезисов III Научно-технической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых (12-13 марта 2015 г., Санкт-Петербург). – Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015 – С.166-168.

11. **Егорова, Т. Л.** Синтез и физико-химические свойства твердого электролита на основе системы ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - MgO / **Т. Л. Егорова**, М.В. Калинина, Л.В. Морозова, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова // Сборник тезисов Региональной конференции «Инновационно - технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (22-23 октября 2015 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2015 г. – С.25.

12. **Егорова, Т.Л.** Синтез и электротранспортные свойства нанокompозитных материалов на основе системы SeO_2 - Gd_2O_3 для твердооксидных топливных элементов / Т.Л. Егорова, М. В. Калинина, Л. В. Морозова, М. Ю. Арсентьев, О. А. Шилова // Сборник материалов Форума «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург-2015» (20-22 октября 2015 г., Санкт-Петербург). – М.: ООО «БУКИ ВЕДИ», 2015. – С. 142-144.

13. Калинина, М.В. Керамические электролитные наноматериалы с кислородно-ионной проводимостью для твердооксидных топливных элементов / М. В. Калинина, Л.В. Морозова, **Т. Л. Егорова**, М. Ю. Арсентьев, О. А. Шилова // Сборник тезисов 10-ой Всероссийской конференции Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (16-18 ноября 2015 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – С.74-75.

14. **Егорова, Т. Л.** Синтез и исследование электродных наноматериалов на основе оксидов переходных элементов для средне- и высокотемпературных топливных элементов / Т.Л. Егорова, М. В. Калинина, Л. В. Морозова, О. А. Шилова // Сборник тезисов Международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (24-26 ноября 2015 г., Санкт-Петербург). СПб.: ИХС РАН – 2015 г. – С.128-129.

15. **Егорова, Т. Л.** Синтез высокодисперсных порошков и керамических наноматериалов на основе SeO_2 разными химическими методами и исследование их свойств. / **Егорова Т. Л.**, М. В. Калинина, Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, О. А. Шилова // Материалы научной конференции «Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов», посвященной 80-летию Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН (4-5 марта 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2016. – С. 56-59.

16. **Егорова, Т. Л.** Синтез и исследование оксидных электролитных материалов на основе диоксида церия. / Т. Л. Егорова, М. В. Калинина, Г. П. Копица, О. А. Шилова // Сборник тезисов I Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2016), (14-19 марта 2016 г., Санкт-Петербург). – Гатчина.: ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2016. – С.97.

17. **Егорова, Т. Л.** Разработка и исследование керамических наноматериалов на основе SeO_2 как компонентов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. / Т.Л. Егорова, М. В. Калинина, Л. В. Морозова, О. А. Шилова // Материалы VI Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) «НЕДЕЛИ НАУКИ-2016» (30 марта-1 апреля 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2016. – С. 267.

18. **Егорова, Т. Л.** Разработка и исследование керамических наноматериалов на основе SeO_2 как компонентов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов / Т.Л. Егорова, М. В. Калинина, О. А. Шилова // Сборник тезисов Региональной конференции «Инновационно - технологическое

сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (5-7 октября 2016 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2016. – С.41.

19. **Егорова, Т. Л.** Создание новых электролитных материалов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с использованием альтернативных методов жидкофазного синтеза. / Т. Л. Егорова, М.В. Калинина, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Г. П. Копица, О. А. Шилова // Сборник тезисов Четвертой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (25-29 июня, 2017г., Суздаль). 2017 г. – С.57.

20. **Симоненко, Т. Л.** Создание нанокристаллических твердых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ как перспективных компонентов среднетемпературных топливных элементов / Т. Л. Симоненко // Сборник тезисов XVI Молодежной научной конференции ИХС РАН (5-6 декабря 2017 г., Санкт-петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2016. – С.34.

21. **Симоненко, Т. Л.** Исследование процесса консолидации среднетемпературных электролитных наноматериалов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ методами искрового плазменного спекания и холодного прессования с последующим спеканием / Т. Л. Симоненко, М. В. Калинина, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, О. В. Глумов, Н. А. Мельникова, И. В. Мурин, О. О. Шичалин, Е. К. Папынов, О.А. Шилова // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (21-27 мая 2018 г., Санкт-Петербург). – СПб.: «НОВБЫТХИМ», 2018. – С.318.

22. **Симоненко, Т. Л.** Получение нанопорошков состава $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ и их консолидация методом искрового плазменного спекания при создании протонпроводящих твердых электролитов / Т. Л. Симоненко, М. В. Калинина, Н. П. Симоненко, Е. П. Симоненко, О. В. Глумов, Н. А. Мельникова, И. В. Мурин, О. О. Шичалин, Е. К. Папынов, Шилова О.А. // Сборник тезисов X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» в рамках кластера конференций 2018 (1-6 июля 2018 г., Суздаль). – С. 394.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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. 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.
10. 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 [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2003. – Vol. 39. – P. 720-724.
11. 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 [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 8584-8589.
12. Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides / K. D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – Vol. 33. – №. 1. – P. 333-359.
13. 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность главному научному сотруднику лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН 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 и к.х.н. Н. А. Мельниковой за помощь в исследовании электрофизических 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 (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 академика Н. Т. Кузнецова) в лице чл.-корр. РАН В. Г. Севастьянова, 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 нанопорошков, объемных и тонкопленочных материалов с использованием комплекса физико-химических методов; всем сотрудникам лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН, соавторам и друзьям за помощь в работе и всяческую поддержку.