

УДК 621.35

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И КОНСОЛИДАЦИИ
НАНОПОРОШКОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$
В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

© 2025 М. В. Калинина¹, С. В. Мякин^{2,*}, М. А. Теплоногова³,
И. А. Дроздова¹, Н. В. Фарафонов^{1,2}, Н. Р. Локтюшкин^{1,2}

¹ НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ – ИХС,
199155, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 31

* e-mail: svmjakin@technolog.edu.ru

Поступила в редакцию 25.10.2024

После доработки 20.11.2024

Принята к публикации 27.02.2025

Жидкофазными методами совместного осаждения гидроксидов и совместной кристаллизации азотнокислых солей синтезированы высокодисперсные порошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). На их основе получена керамика, представляющая собой кубические твердые растворы типа флюорита с ОКР ~ 90 нм (1300°C) с открытой пористостью в интервале 2–14% и кажущейся плотностью 6–7 г/см³. Исследовано влияние методов синтеза и спекающих добавок на физико-химические и электрофизические свойства керамики. Установлено, что полученная керамика обладает преимущественно ионным типом электропроводности (числа переноса ионов $t_i = 0.78\text{--}0.96$ в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$). Электропроводность в твердых растворах осуществляется по вакансионному механизму и достигает значения $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.43 \cdot 10^{-2}$ См/см. По своим физико-химическим свойствам (плотность, открытая пористость, тип и механизм удельной электропроводности) полученные керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных электролитов для среднетемпературных топливных элементов.

Ключевые слова: соосаждение гидроксидов, совместная кристаллизация солей, твердые растворы, высокодисперсные порошки, плотность, пористость, электролитные материалы

DOI: 10.31857/S0132665125010113, EDN: EBCWIJ

ВВЕДЕНИЕ

Большая часть производимой электроэнергии в мире является продуктом выработки тепловых электростанций, использующих в качестве топлива ископаемые углеводороды (уголь, мазут, природный газ), что негативно сказывается на окружающей среде и увеличивает проблемы в области экологии.

В последние годы наиболее актуальными задачами являются переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике. В связи с этим основное внимание мирового научного сообщества обращено к поискам альтернативных источников энергии, из которых особый интерес представляет развитие экологически чистой и ресурсосберегающей водородной энергетики. Большое внимание привлекают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) — электрохимические устройства, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива и окислителя, раздельно подводимых к электродам, в электроэнергию.

Высокая термодинамическая эффективность, непрерывность функционирования в сочетании с хорошими экологическими характеристиками дают топливным элементам преимущества перед такими энергоустановками, как газовые микротурбины, двигатели внутреннего сгорания, ветрогенераторы и солнечные батареи [1–5].

Среднетемпературные топливные элементы функционируют в интервале 300–700 °С, что обуславливает их высокую энергетическую эффективность — КПД 50–70%, они значительно уменьшают влияние каталитических ядов на электроды, увеличивают скорость электродных реакций [6–8]. Кроме того, ТОТЭ представляя собой полностью керамическую систему, которая не оказывает отрицательного влияния на экологическую безопасность окружающей среды.

Создание высокоэффективных и дешевых твердооксидных топливных элементов особо актуально для России, поскольку две трети российских территорий (Дальний Восток, Сибирь и Арктика) малопригодны для централизованной энергетике.

Освоение Арктической зоны Российской Федерации во многом зависит от разработки систем надежного энергоснабжения, создания новых технологий и функциональных материалов для работы в экстремальных условиях Арктики.

Таким образом, актуальными являются разработка и создание новых технически ценных функциональных керамических материалов с заданными физико-химическими и электрофизическими свойствами для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

В последнее время большой интерес в качестве среднетемпературных электролитов вызывают материалы на основе диоксида церия, позволяющие существенно снизить рабочую температуру топливной ячейки (на 300–400 °С) [9–13]. Эти твердые электролиты должны обладать оптимальными эксплуатационными характеристиками, такими, как высокая ионная проводимость (10^{-2} – 10^{-3} См/см), низкая пористость для гарантии газоплотности ($<10\%$), термическая стойкость, кажущаяся плотность (6 – 7 г/см³) и механическая прочность.

На электрические свойства электролитов CeO_2 – Dy_2O_3 оказывает влияние множество факторов: условия проведения синтеза, дисперсность полученных порошков, плотность керамического материала, размер зерен и др. [8, 14–17].

Для получения керамики с заданной плотностью особое внимание уделяется как выбору метода синтеза порошков — прекурсоров, так и процессу консолидации синтезированных порошков, включающего в себя стадию

компактирования-прессования и процесс последующего спекания. Для ускорения процесса спекания, снижения температуры спекания и улучшения физико-химических свойств полученной керамики используются так называемые спекающие добавки, способствующие интенсификации физико-химических процессов, протекающих при обжиге [18].

Наиболее предпочтительными для синтеза нанопорошков являются жидкофазные методы: золь-гель метод, совместное осаждение гидроксидов, совместная кристаллизация солей. Метод совместного осаждения гидроксидов с низкотемпературной обработкой является наиболее привлекательным, так как дает возможность более тонко контролировать дисперсность и микроструктуру целевых продуктов [19, 20].

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза и консолидации на физико-химические свойства твердых растворов в системе $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ для электролитов среднетемпературных топливных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker. Для расшифровки дифрактограмм использовали международную базу данных ICDD-2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы WINFIT 1.2.1. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова–Шеррера: $D_{\text{ОКР}} = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где λ – длина волны $\text{CuK}\alpha$, β – ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [21]. Определение открытой пористости и плотности образцов делали методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [22]. Для изучения функционально-химического состава поверхности исследуемых образцов использовали метод индикаторного определения активных центров или метод динамической рН-метрии [23]. Измерения рН суспензии проводили с использованием рН-метра “Мультистест” ИПЛ-301 (НПП “СЕМИКО”, Россия) через 5, 10, 20, 30, 45, 60 с и далее через каждые 30 с в интервале от 1 до 5 мин после погружения навески порошка. Измерение удельной электропроводности проводили двухконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 100–900 °С на установке “Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокерамики в разных газовых средах” [19]. Методом Веста–Таллана были определены числа переноса ионов и электронов твердых электролитов [24]. Вклад ионной и электронной долей проводимости оценивали по формулам: $t_e = R_{\text{air}}/R_e$ и $t_{\text{и}} = 1 - t_e$, где R_{air} и R_e – сопротивление образца, измеренное на воздухе и в атмосфере инертного газа, а t_e и $t_{\text{и}}$ – числа переноса электронов и ионов соответственно. Для изучения микроструктуры керамики был использован растровый электронный микроскоп Tescan Amber GMH (Tescan, Чехия). Исследования проведены в ЦКП ИОНХ РАН.

Синтез порошков состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$). Синтез порошков-прекурсоров проводили методами совместного осаждения гидроксидов с последующей низкотемпературной обработкой и совместной кристаллизации азотнокислых солей с разным концентрационным соотношением оксидов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Для синтеза использовали азотнокислые соли церия и диспрозия: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) и $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), из которых были приготовлены растворы с концентрацией ~0.1 М. Синтез методом

совместного осаждения гидроксидов проводили с использованием обратного титрования с последующей низкотемпературной обработкой (-25°C). В качестве осадителя был выбран водный раствор гидрата аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ~ 1 М.

Синтез методом совместной кристаллизации осуществлялся путем выпаривания раствора солей на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора.

Затем полученные в результате двух методов синтеза ксерогели высушивали при 120°C 1 ч, подвергали термообработке при 600°C 1 ч для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Синтезированные порошки консолидировали методом одноосного холодного прессования и спекания при 1300°C 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение кристаллической структуры твердых растворов составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), полученных методом совместного осаждения гидроксидов.

С помощью рентгенофазового анализа обнаружено, что все исследованные составы представляют собой кубические твердые растворы типа флюорита. На рис. 1 в качестве примера представлены рентгенограммы керамики состава: $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$, обожженной при 600 и 1300°C , показан процесс формирования твердых растворов, обладающих кубической структурой типа флюорита. В табл. 1 представлены кристаллическая структура, параметры решетки и ОКР керамики всех синтезированных составов.

По результатам рентгенофазового анализа можно заключить, что в интервале температур 600 – 1300°C сохраняется однофазность керамических образцов, полученных на основе синтезированных порошков – см. рис. 1.

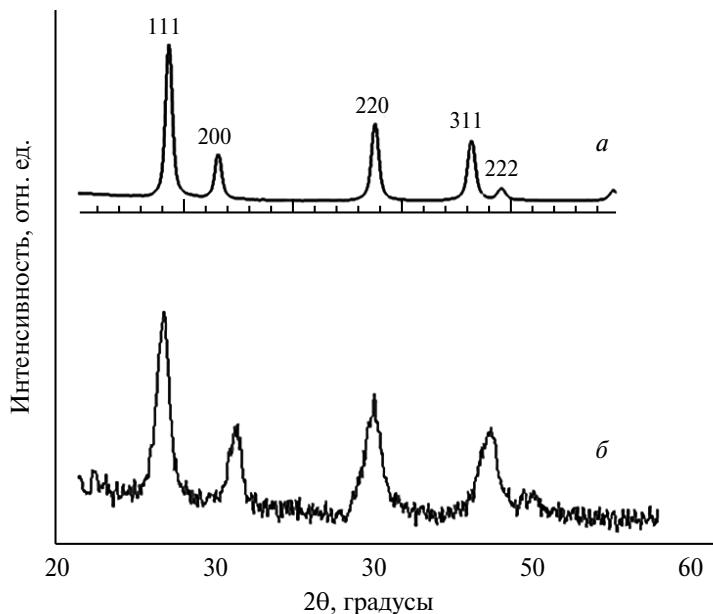


Рис. 1. Рентгенограммы порошка и керамического образца состава $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$ с добавкой 3% ZnO , синтезированного методом соосаждения, обжиг при 1300°C (*a*) и 600°C (*b*).

Таблица 1. Изменение параметров кубической кристаллической решетки типа флюорита (Fm3m) и ОКР от состава полученной керамики с добавкой 3% ZnO, синтезированной методом соосаждения на основе порошка-прекурсора в системе $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$

Состав, %	ОКР, нм	Параметры решетки $a \pm 0.02 \text{ \AA}$
CeO_2 (95) – Dy_2O_3 (5)	90	5.3875
CeO_2 (90) – Dy_2O_3 (10)	88	5.3924
CeO_2 (85) – Dy_2O_3 (15)	84	5.3973
CeO_2 (80) – Dy_2O_3 (20)	76	5.4037

Как видно из табл. 1, концентрация вводимой добавки Dy_2O_3 не влияет на изменение кристаллической структуры кубического твердого раствора, однако влияет на изменение параметра решетки, а именно с увеличением концентрации оксида диспрозия параметр кубической кристаллической решетки закономерно увеличивается в соответствии с законом Вегарда, значения ОКР находятся в пределах 76–90 нм.

На рис. 2–4 представлены микрофотографии нанопорошка (ОКР порошка, рассчитанная по рентгеновским данным, составляет 14–15 нм) и керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$, синтезированных методом совместного осаждения гидроксидов и обожженных соответственно при 600 и 1300 °С.

На микрофотографии рис. 2 видно начало образования кристаллической фазы с отдельными кристаллами размером от 3 до 25 микрон (подтверждено также рентгенофазовым анализом – рис. 1б), имеются некоторые поровые пространства.

На рис. 3 наблюдается спекание образца при 1300 °С, происходит полная кристаллизация образца с образованием кристаллов. Видны вершины зерен, четко видна их огранка, что доказано также с помощью рентгеновских исследований (см. рис. 1а), и просматриваются отдельные поры.

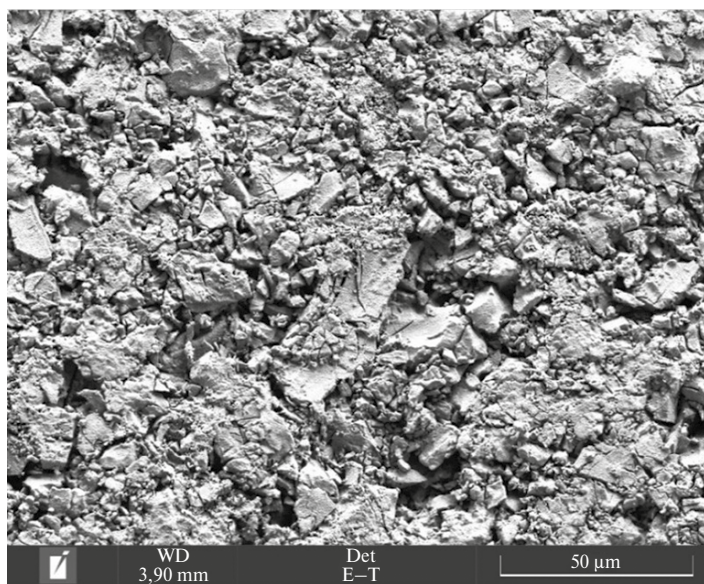


Рис. 2. Микрофотография порошка состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$ после обжига при 600 °С.

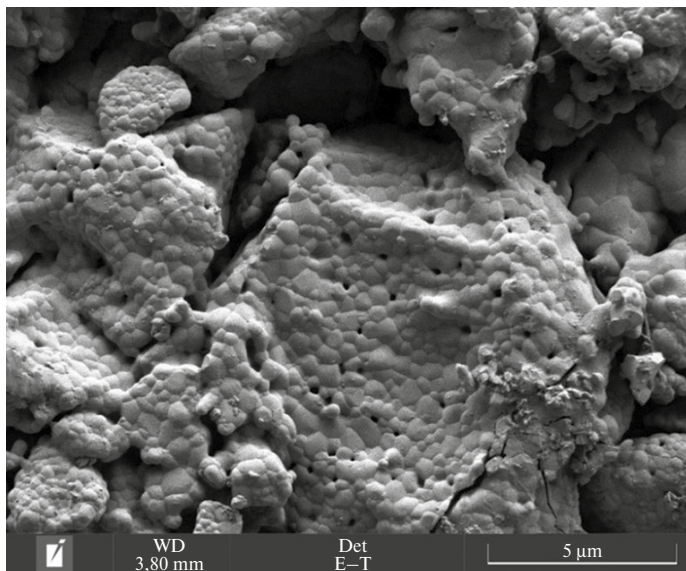


Рис. 3. Микрофотография микроструктуры керамики $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$, спеченной при 1300°C . Наблюдается спекание образца при 1300°C .

На рис. 4 при большом увеличении видна микроструктура керамики с размером зерен в интервале от 0.2 до 0.8 мкм с четко очерченными границами зерен и отдельными порами, такая микроструктура характерна для керамических образцов.

На рис. 5, 6 приведены микрофотографии керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$ после обжига при 1300°C . На рис. 6 также представлена микрофотография микроструктуры с кристаллическими зернами размером в интервале от 0.1–0.4 мкм с четкими границами, а также отдельными порами.

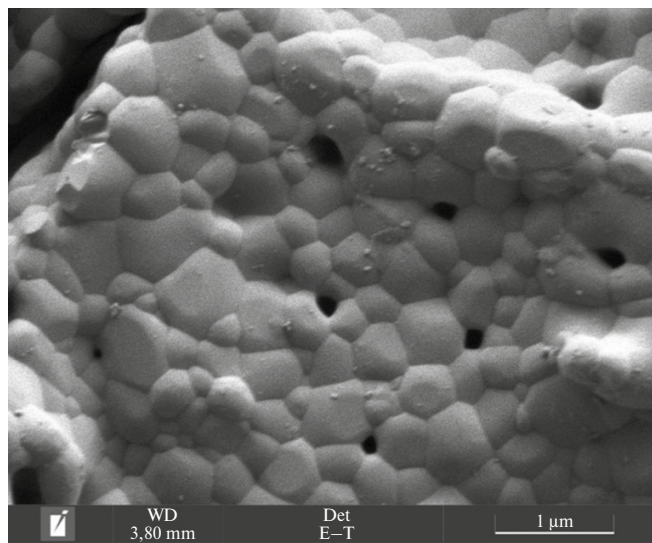


Рис. 4. Микрофотография микроструктуры керамики $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$, полученной на основе порошка и спеченной при 1300°C без спекающей добавки.

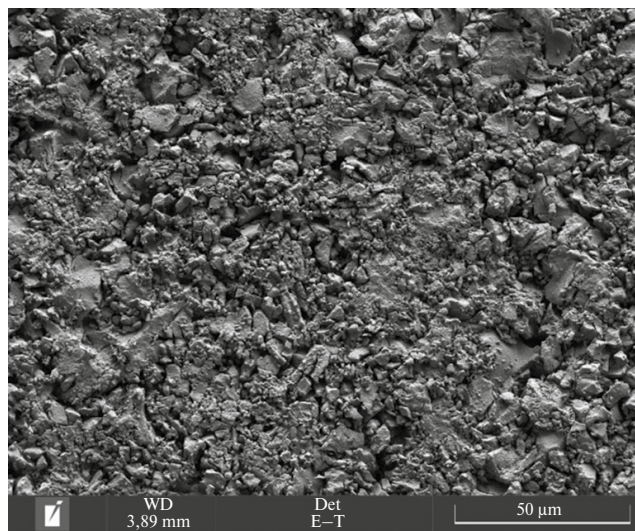


Рис. 5. Микрофотография керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$ после обжига при 1300°C .

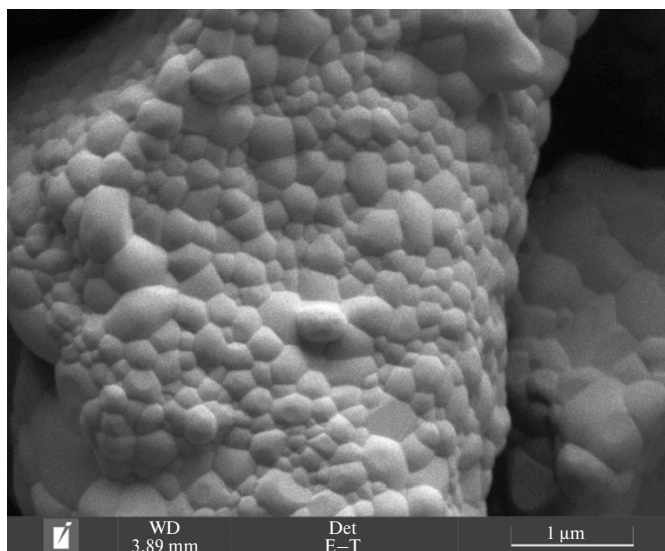


Рис. 6. Микрофотография микроструктуры керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$, полученной после обжига при 1300°C без спекающей добавки.

Для всех керамических образцов на основе порошков-прекурсоров в системе $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$, синтезированных двумя методами, были определены плотность и открытая пористость (табл. 2). Выявлено, что образцы обладают достаточно высокой пористостью. Для получения более плотной керамики с меньшими значениями открытой пористости были проведены исследования по подбору и введению спекающих добавок перед процессом консолидации керамических образцов. Существенную роль на процесс уплотнения влияет контролируемое введение спекающих добавок.

Таблица 2. Физико-химические свойства керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$, ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) с добавкой 3% ZnO на основе порошков-прекурсоров, синтезированных методами совместного осаждения и совместной кристаллизации

Состав	ρ^* , г/см ³	ρ_b , г/см ³	$\Delta L/L$, %	ОКР, нм (1300°C)	P, %
Совместное осаждение					
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$	6.94	6.35	14.5	90	11.2
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$	6.21	5.87	17.3	88	10.3
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$	7.12	6.46	15.7	84	12.1
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}$	6.87	6.24	16.2	76	14.2
Совместная кристаллизация					
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$	7.30	6.87	19.8	85	5.4
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$	7.65	7.12	19.2	78	3.4
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$	6.93	6.35	18.5	70	2.5
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}$	7.42	6.68	17.5	68	4.6

Обозначения: ρ^* , г/см³ – теоретическая плотность; ρ_b , г/см³ – кажущаяся плотность; $\Delta L/L$, % – усадка; P, % – открытая пористость.

Механизм действия таких добавок различен и определяется как природой основного материала и добавки, так и их высокотемпературным взаимодействием. В нашей работе к синтезированным порошкам – шихте, обожженной при 600 °С, добавляли спекающие добавки в количестве 3 мас. % сверх основной массы шихты [25]. Как показали исследования, добавление диоксида циркония увеличило пористость и уменьшило плотность всех исследуемых образцов, их исключили из дальнейшего исследования.

Добавка оксида цинка значительно увеличила плотность и уменьшила пористость образцов. Сравнивая пористость образцов, полученных методом совместного осаждения гидроксидов, с пористостью образцов, полученных методом совместной кристаллизации, можно сделать вывод, что последние обладают меньшей пористостью, тогда как плотность в обоих случаях примерно одинаковая (см. табл. 2).

Кислотно-основные характеристики поверхности образцов исследовали методом динамической рН-метрии посредством измерения кинетики рН суспензии.

Сопоставление полученных результатов показывает, что для суспензий образцов, полученных методом совместной кристаллизации, наблюдается общая тенденция к росту рН с течением времени, что свидетельствует об основном характере поверхности и может быть обусловлено преобладанием на ней “двойных” гидроксильных групп $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Dy}$), возникающих вследствие разупорядочения элемент-кислородной мостиковой структуры поверхности. Вместе с тем в течение первых 30–60 с в суспензиях образцов с содержанием Dy_2O_3 10 и 15% происходит снижение рН, что указывает на наличие относительно небольшого количества кислотных центров, вероятнее всего имеющих льюисовский характер и образованных катионами металла. При наименьшем содержании диспрозия (5%) наблюдается противоположная тенденция к первоначальному росту рН с последующим незначительным снижением, что может быть вызвано присутствием соответственно основных центров Льюиса (ионов кислорода) и кислотных

гидроксильных групп (центров Бренстеда), образованных одиночными ОН-группами М-ОН, характерными для преимущественно ненарушенной поверхности оксида церия (рис. 7).

Существенное снижение рН наблюдается и для суспензий всех образцов, полученных методом совместного осаждения, что также указывает на преобладание бренстедовских кислотных центров (гидроксильных групп) на их поверхности. По-видимому, при синтезе с использованием данного метода не происходит столь

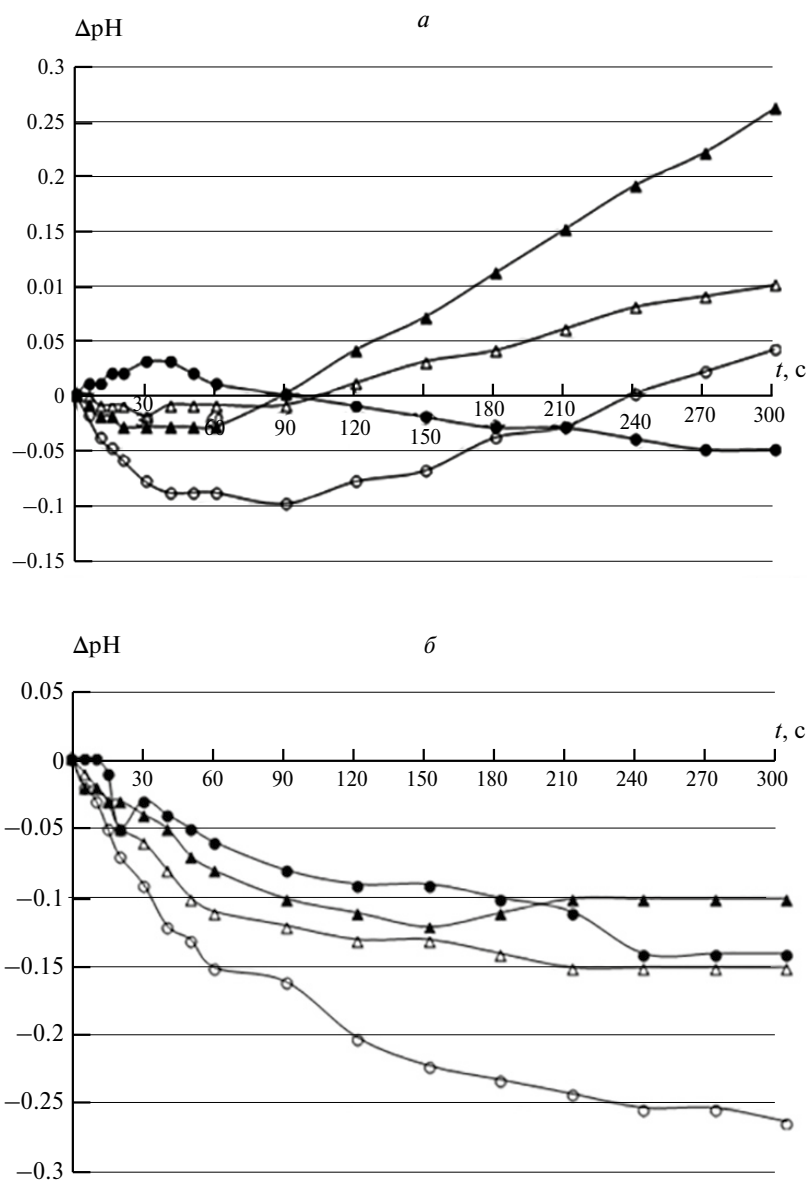


Рис. 7. Кинетика изменения рН водных суспензий образцов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$, полученных методами совместного осаждения (а) и совместной кристаллизации (б): $x = 0.05$ (●); 0.10 (○), 0.15 (▲); 0.20 (△).

существенного разупорядочения структуры поверхности, как при совместной кристаллизации.

Следует отметить, что у суспензий образцов, полученных обоими методами, при содержании Dy_2O_3 10% наблюдается наиболее кислая реакция в первые 2 мин, после чего в случае совместной кристаллизации происходит рост pH, а при соосаждении – дальнейшее снижение. Возможной причиной является наиболее интенсивное взаимодействие соседних OH-групп при введении оксида диспрозия в данном количестве, приводящее к максимальному снижению содержания двойных гидроксидов.

Наиболее высокие значения pH для суспензий образцов обеих серий наблюдаются при содержании Dy_2O_3 15%.

Электрические свойства образцов керамики составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Электропроводность образцов составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) была измерена с помощью двухконтактного метода на постоянном токе. Были исследованы температурные зависимости удельной электропроводности всех составов, синтезированных разными методами как без спекающей добавки, так и со спекающей добавкой. В качестве примера на рис. 8 представлены кривые температурной зависимости удельной электропроводности образцов всех составов, синтезированных методом совместной кристаллизации без спекающей добавки, а на рис. 9 – со спекающей добавкой 3 мас. % ZnO. На рис. 10 также представлены температурные зависимости удельной электропроводности керамики, синтезированной на основе порошков-прекурсоров методом соосаждения

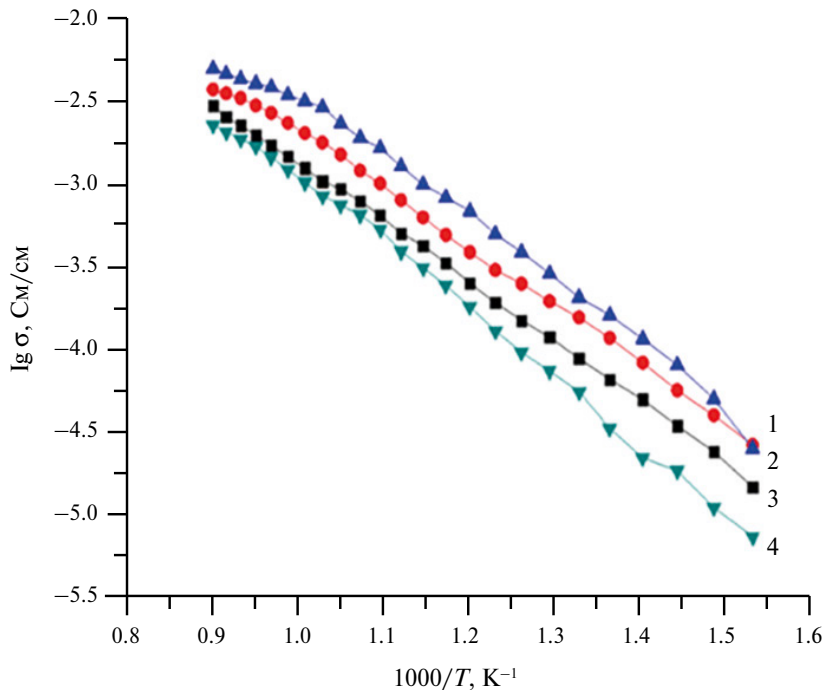


Рис. 8. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$, $x = 0.15$ (1); 0.10 (2); 0.05 (3); 0.20 (4) без добавки на основе порошков-прекурсоров, синтезированных методом кристаллизации солей.

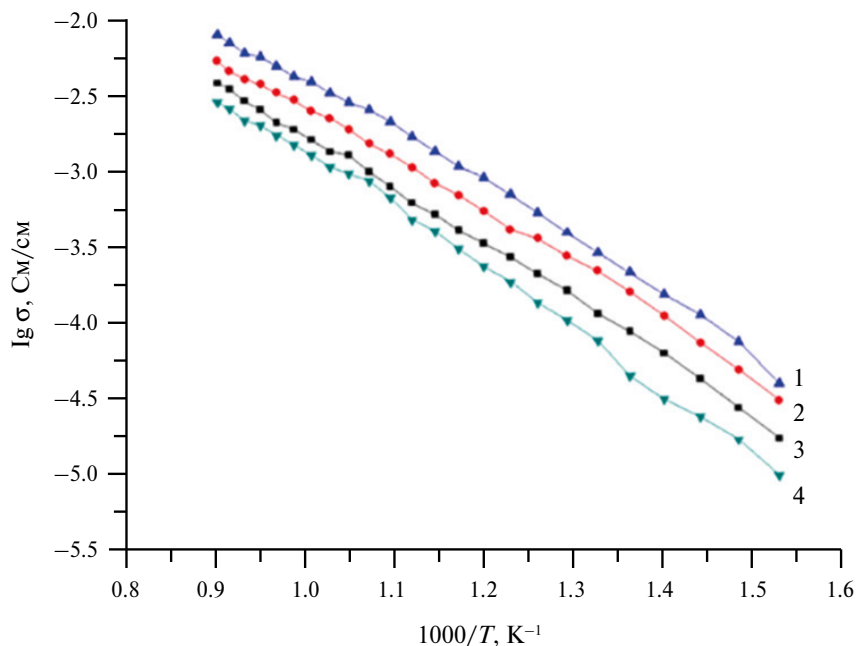


Рис. 9. Температурные зависимости удельной электропроводности керамики состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$, $x = 0.15$ (1); 0.10 (2); 0.05 (3); 0.20 (4) с добавкой 3% ZnO на основе порошков-прекурсоров, синтезированных методом кристаллизации солей.

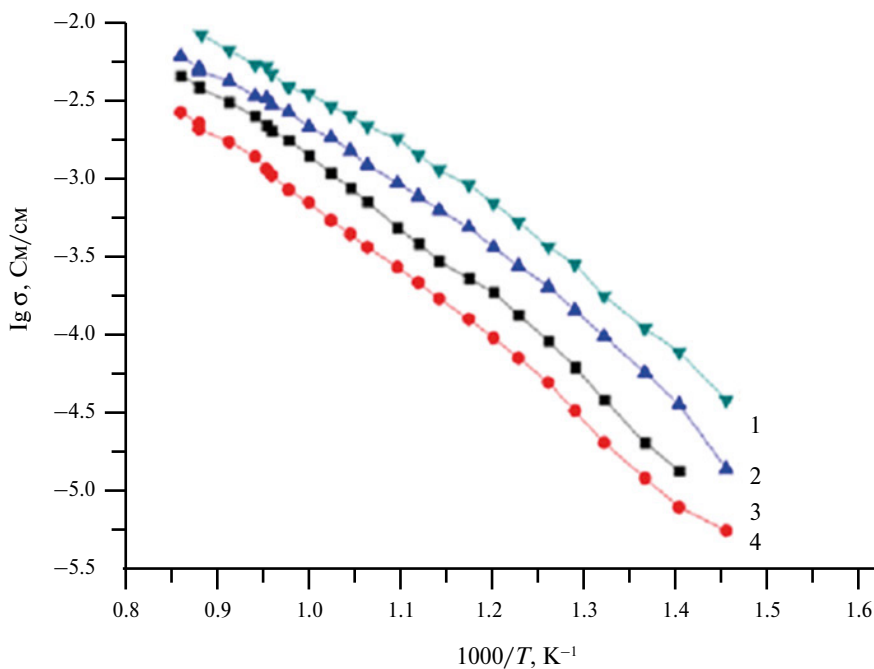


Рис. 10. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$, $x = 0.15$ (1); 0.10 (2); 0.05 (3); 0.20 (4) с добавкой 3% ZnO на основе порошков-прекурсоров, синтезированных методом соосаждения гидроксидов.

со спекающей добавкой. Видно, что для всех образцов наблюдается рост электропроводности с повышением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости. Кроме того, из рисунков следует, что при повышении температуры в диапазоне от 500 до 900 °С удельная электропроводность у всех образцов возрастает. Было выявлено, что образцы с содержанием 10–15% оксида диспрозия обладают более высокой проводимостью, при большей концентрации оксида диспрозия проводимость уменьшается. Такой эффект может быть связан с тем, что подвижные кислородные вакансии могут образовывать квазихимические комплексы $(\text{Dy}'_{\text{Ce}} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ между ионом Dy^{3+} и кислородной вакансией $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ [8]. Это приводит к тому, что число подвижных вакансий уменьшается и, как следствие, снижается электропроводность образцов. Наибольшей ионной проводимостью в диапазоне температур 500–1000 °С обладает образец, содержащий 15 мол. % Dy_2O_3 . Для большей наглядности в табл. 3 представлены значения удельной электропроводности керамики всех составов как без спекающей добавки, так и с добавкой.

В табл. 3 для сравнения приведены значения удельной электропроводности керамики со спекающей добавкой на основе порошков-прекурсоров, синтезированной разными методами.

Таким образом, можно сделать вывод, что спекающая добавка ZnO не только снижает открытую пористость образцов, но и влияет на величину удельной электропроводности.

Как следует из рис. 10, образцы на основе порошков-прекурсоров, полученные методом соосаждения, обладают более высокой удельной электропроводностью. Такой результат связан с тем, что метод соосаждения позволяет получить более высокодисперсные порошки и на их основе более плотную керамику.

В табл. 4 представлены числа переноса электронов и ионов для образцов различного состава и метода получения. Анализируя данные из табл. 4, можно заключить, что для полученных твердооксидных электролитов характерен смешанный тип проводимости. При этом с повышением температуры доля электронной проводимости возрастает.

Таким образом, в твердых растворах в системе $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ электропроводность осуществляется по вакансионному механизму, преобладает ионная проводимость с числами ионного переноса $t_i = (0.96\text{--}0.78)$ в интервале температур 300–700 °С.

Таблица 3. Сравнение значений удельной электропроводности при 700 °С керамики всех составов на основе порошков-прекурсоров, синтезированных разными методами без использования спекающей добавки и с добавкой 3% ZnO

Состав	Удельная электропроводность, $\sigma_{700^\circ\text{C}} \cdot 10^{-2}$, См/см			
	Метод соосаждения		Метод совместной кристаллизации	
	Без добавок	3% ZnO	Без добавок	3% ZnO
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$	0.23	0.28	0.11	0.21
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$	0.29	0.38	0.24	0.36
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$	0.37	0.43	0.39	0.42
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.20}$	0.16	0.22	0.12	0.17

Таблица 4. Характеристики электронной и ионной составляющих электропроводности

Состав	Метод	$T, ^\circ\text{C}$	t_i^*	t_e
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}$	Соосаждение	400	0.85	0.15
		700	0.83	0.18
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$		400	0.93	0.07
		700	0.85	0.15
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$		400	0.96	0.04
		700	0.84	0.16
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$	Кристаллизация	400	0.80	0.20
		700	0.78	0.22
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.10}$		400	0.87	0.13
		700	0.83	0.17
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$		400	0.91	0.09
		700	0.85	0.15

* t_i — число переноса ионов, t_e — число переноса электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместного осаждения гидроксидов с низкотемпературной обработкой и методом совместной кристаллизации солей синтезированы высокодисперсные порошки состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) с ОКР $\sim 14\text{--}15$ нм. Путем консолидации порошков-прекурсоров получена керамика, обладающая кубической структурой типа флюорита с ОКР 90 нм (1300°C), открытой пористостью в интервале 2–14%, кажущейся плотностью 6.24–7.12%.

Проведены сравнительные исследования пористости и плотности керамических образцов, спеченных с добавлением и без добавления спекающих добавок ZrO_2 и ZnO . Выявлено, что образцы всех синтезированных составов с добавлением спекающей добавки ZnO имеют наименьшую пористость и наибольшие значения плотности, а введение спекающей добавки ZrO_2 не приводит к ожидаемым результатам, а именно к снижению открытой пористости и увеличению кажущейся плотности.

Обнаружено, что в твердых растворах в системе $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ электропроводность осуществляется по вакансионному механизму, преобладает ионная проводимость с числами ионного переноса $t_i = 0.78\text{--}0.96$ в интервале температур 300–700 $^\circ\text{C}$. Показано, что наилучшими характеристиками обладает образец состава $(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.15}$ со спекающей добавкой 3 мас. % ZnO , $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.43 \cdot 10^{-2}$ См/см.

Сопоставление полученных результатов с известными российскими и зарубежными аналогами [26], у которых электропроводность находится в пределах $10^{-4}\text{--}10^{-2}$ См/см, показывает, что синтезированные электролитные материалы являются конкурентоспособными на мировом уровне.

Полученные керамические электролитные материалы по своим физико-химическим (плотность, открытая пористость) и электрофизическим свойствам (величина, тип и механизм электропроводности) могут быть использованы в качестве компонентов твердооксидных среднетемпературных топливных элементов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы 0081-2022-0007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maric R., Mirshekari G.* Solid Oxide Fuel Cells. From Fundamental Principles to Complete Systems, CRC Press, 2021. 256 p.
2. *Ponomareva A.A., Ivanova A.G., Shilova O.A., Kruchinina I.Yu.* Current state and prospects of manufacturing and operation of methane-based fuel cells (review) // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 1. P. 1–19.
3. *Ponomareva A., Babushok V., Simonenko E., Simonenko N., Sevast'janov V., Shilova O., Kruchinina I.* Influence of pH of solution on phase composition of samariumstrontium cobaltite powders synthesized by wet chemical technique // Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 87, № 1. P. 74–82.
4. *Galushko A.S., Panova G.G., Ivanova A.G., Masalovich M.S., Zagrebelnyy O.A., Kruchinina I.Yu., Shilova O.A.* An overview of the functional ceramic and composite materials for microbiological fuel cells // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. V. 8. № 4. P. 433–454.
5. *Pachauri Y.K., Chauhan R.P.* A study, analysis and power management schemes for fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 43. P. 1301–1319.
6. *Rekas M.* Electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. V. 60. P. 891–896.
7. *Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // Progr. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 141–337.
8. *Sal'nikov V.V., Pikalova E.Y.* Raman and impedance spectroscopic studies of the specific features of the transport properties of electrolytes based on CeO_2 // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 1944–1952.
9. *Kalinina M.V., Dyuskina D.A., Arsent'ev M.Y., Mjakin S.V., Shilova O.A.* Synthesis and characterization of ceria- and samaria-based powders and solid electrolytes as promising components of solid oxide fuel cells // Ceramics. 2022. № 5. P. 1102–1114.
10. *Ramos-Alvarez P., Villafuerte-Castrejón M.E., González G., Cassir M., Flores-Morales C., Chávez-Carvayar J.A.* Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 1. P. 519–532.
11. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Shilova O.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Liquid-phase synthesis and physicochemical properties of xerogels, nanopowders and thin films of the $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system // Russian J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1061–1069.
12. *Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.* Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 886–905.
13. *Jud E., Gauckler L.-J.* The effect of cobalt oxide addition on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ // J. Electroceram. 2005. V. 15. P. 159–166.
14. *Tian C., Chan S.-W.* Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 // Solid State Ionics. 2000. V. 134. P. 89–102.
15. *Moghadasi M., Du W., Li M., Pei Z.J.* Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 16966–16972.

16. *Fathy A., Wagih A., Abu-Oqail A.* Effect of ZrO_2 content on properties of Cu- ZrO_2 nanocomposites synthesized by optimized high energy ball milling // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 2. P. 2319–2329.
17. *Li Z., He Q., Xia L., Xu Q.* Effects of cathode thickness and microstructural properties on the performance of protonic ceramic fuel cell (PCFC): A 3D modelling study // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 6, P. 4047–4061.
18. *Хасанов О.Л.* Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Изд-во Томского политехнического университета. 2008. 212 с.
19. *Shilova O.A., Antipov V.N., Tikhonov P.A., Kruchinina I.Y., Panova T.I., Morozova L.V., Moskovskaya V.V., Kalinina M.V., Tsvetkova I.N.* Ceramic nanocomposites based on oxides of transition metals of ionistors // *Glass Physics and Chemistry*. 2013. V. 39. № 5. P. 570–578.
20. *Rempel A.A., Gusev A.I.* // *Nanocrystalline Materials*. Cambridge International Science Publishing, 2004, 351 p.
21. *Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P.* Low temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996. V. 16. P. 945–952.
22. Межгосударственный стандарт ГОСТ 473.4-81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости: утв. постановлением Госстандарта СССР от 22 июня 1981 г. № 3036.
23. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб: Лань, 2017. 284 с.
24. *Pivovarova A.P., Strakhov V.I., Popov V.P.* On the mechanism of electron conductivity in lanthanum metaniobate // *Tech. Phys. Letters*. 2002. V. 28. P. 815–817.
25. *Лягаева Ю.Г., Медведев Д.А., Демин А.К., Ярославцева Т.В., Плаксин С.В., Поротникова Н.М.* Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария // *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48. № 10. С. 1388–1393.
26. *Галлямов А.Н., Казанцев А.Л., Сквородников П.В., Пойлов В.З.* Обзор современных функциональных материалов, используемых в твердооксидных топливных элементах, работающих на водородном топливе // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2022. № 4. С. 38–62.