

Жидкофазный синтез и исследование физико-химических свойств керамических электролитных наноматериалов в системе $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ для твердооксидных топливных элементов

М. В. Калинина, Д. А. Дюскина, Н. Ю. Ковалько, С. В. Мякин,
М. Ю. Арсентьев, Н. А. Христюк, О. А. Шилова

Методом совместной кристаллизации растворов азотнокислых солей синтезированы высокодисперсные порошки состава: $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$, $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$ и на их основе получены нанокерамические материалы с кристаллической кубической структурой типа флюорита, с размером зерна кристаллитов ~ 68 – 81 нм (1300 °С). Изучены механические и электрофизические свойства полученной керамики; выявлено, что она обладает открытой пористостью 2 – 6 % и преимущественно ионным (число переноса ионов $t_i = 0,82 - 0,71$ в интервале 300 – 700 °С) типом электропроводности, обусловленным образованием подвижных кислородных вакансий при гетеровалентном замещении Ce^{4+} на Sm^{3+} ; $\sigma_{700\text{ °C}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ См/см. Показана перспективность использования полученных керамических материалов в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.

Ключевые слова: совместная кристаллизация солей, оксиды, высокодисперсные порошки, электропроводность, топливные элементы, нанокерамика, электролитные материалы.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-2-72-82

Введение

В настоящее время все более возрастает спрос на энергетические ресурсы, при этом ископаемые виды топлива постепенно истощаются, а экологическая обстановка в мире ухудшается. В связи с этим активное развитие получает альтернативная, водородная энергетика. Для ее дальнейшей разработки необходим поиск и создание современных материалов для электрохимических генераторов энергии. Перспективными среди них являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

Топливные элементы имеют огромную область применения — от аккумуляторов в портативных электронных устройствах до крупномасштабного производства электроэнергии и автономного ее использования (например, на удаленных районах Крайнего Севера). Энергоустановки на основе топливных элементов экономичнее традиционных

почти в два раза. Их КПД может достигать 85 %, а количество вредных выбросов почти в 100 раз ниже из-за отсутствия непосредственного химического контакта топлива с окислителем [1].

Снижение рабочей температуры и разработка среднетемпературных твердооксидных топливных элементов является важной задачей материаловедения на мировом уровне, поскольку при высокой рабочей температуре ТОТЭ возникают сложности при совместимости материалов электродов и электролита, что приводит к значительному увеличению их стоимости. В результате снижения рабочей температуры при использовании среднетемпературных ТОТЭ можно увеличить круг используемых конструкционных материалов, уменьшить деградацию данных устройств и тем самым увеличить их эксплуатационный срок службы. В среднетемпературных ТОТЭ возможно использование в качестве топлива природных углеводородов (в

частности, метана), которые превращаются в монооксид углерода и водород непосредственно внутри самого топливного элемента [2]. Такие возможности делают среднетемпературные ТОТЭ особенно привлекательными в отсутствие развитой водородной инфраструктуры в нашей стране.

Одной из основных частей ячейки топливного элемента является электролит. Электролиты различают по их ионно-транспортному механизму: анионные, протонные и ионносмешанные. Принцип работы среднетемпературных и высокотемпературных топливных элементов основан на транспортировке иона кислорода (O_2^-) от катода к аноду. Данный процесс осуществляется только при наличии кислородных вакансий, поэтому оптимальным является тот материал электролита, в кристаллической решетке которого присутствуют анионные вакансии. В настоящее время в качестве среднетемпературных электролитов все больший интерес привлекают наноматериалы с кислород-ионной проводимостью на основе диоксида церия, позволяющие снизить рабочую температуру топливной ячейки на 300 – 400 °С, но при этом не уступающие по своим электрофизическим характеристикам традиционно используемым материалам на основе диоксида циркония YSZ (в частности керамики состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$) [3]. Однако, при высокой ионной проводимости электролитные материалы на основе диоксида циркония обладают низкой удельной электропроводностью [4]. Таким образом, разработка новых электролитных материалов на основе многокомпонентных систем оксидов переходных металлов, например, $CeO_2-Sm_2O_3$ при создании среднетемпературных топливных элементов с высокими эксплуатационными характеристиками является актуальной задачей современного материаловедения [3]. Важной задачей создания эффективных электролитных материалов для твердооксидных топливных элементов является разработка экономичной технологии их получения. Одним из путей решения этой задачи является использование жидкофазных, низкотемпературных методов синтеза, а именно: методы совместной кристаллизации солей, совместного осаждения гидроксидов, золь-гель, гидротермальный и др. Применение данных методов синтеза позволяет получить высокодисперсные нанопорошки и нанокерамические материалы на их основе и при этом за счет снижения температуры синтеза порошков и спекания керамики уменьшить энергозатраты [5]. Получение и исследование твердооксидных электролитных материалов по схеме “состав – технология синтеза – структура – свойства” позволяет

достигнуть их необходимых и оптимальных характеристик [6, 7]. Керамические материалы для электролитов должны иметь ультрадисперсную, низкопористую структуру и обладать ионной проводимостью при рабочей температуре ТОТЭ.

Цель данной работы — получение направленным жидкофазным синтезом и исследование физико-химических свойств нанодисперсных порошков и керамических электролитных материалов на их основе в системе $CeO_2-Sm_2O_3$ для твердооксидных 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”, использующей Фурье-преобразование профиля рефлекса. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова – Шерера: $D_{OKP} = 0,9 \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, где λ — длина волны CuK_{α} , β — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [8]; дифференциальный термический анализ (ДТА) использовали для изучения процессов термализации, протекающих в ксерогелях и порошках при нагревании в интервале температур 20 – 1000 °С (дериватограф Q-1000 фирмы MOM). Измерение удельной площади поверхности синтезированных нанопорошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 4200V. На основании полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности $S_{БЭТ}$ образцов с использованием модели Брюнауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Расчет распределения пор по размерам осуществляли на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ, Barrett – Joyner – Halenda — ВЖН); термическую обработку порошков проводили в печи фирмы Naberterm с программным управлением в интервале температур 25 – 1300 °С в течение 1 – 2 ч с последующим медленным охлаждением печи; определение открытой пористости образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [9]. Измерение электросопротивления полученных керамических материалов проводили двухконтактным методом на постоянном токе в интервале

температур 250 – 1000 °С на установке “Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокерамики в разных газовых средах” [10]; методом Веста – Таллана были определены числа переноса ионов и электронов объемных твердых электролитов [11, 12]. В качестве инертного газа использовали смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (данной смеси соответствует парциальное давление кислорода 10^3 Па). Измерения проводили на постоянном токе в слабых ($U = 0,5$ В) полях после длительного (до 30 мин) спада тока. Вклад ионной и электронной долей проводимости оценивали по формулам: $t_e = R_{air}/R_e$ и $t_i = 1 - t_e$, где t_e и t_i — числа переноса электронов и ионов соответственно, R_{air} и R_e — сопротивление образца, измеренное на воздухе и в атмосфере инертного газа. Для изучения функционально-химического состава поверхности керамических материалов использовали метод индикаторного определения активных центров [13,14]; измерение микротвердости проводили в соответствии с ГОСТ 9450-76 на микротвердомере ПМТ-3 [15].

Обсуждение полученных результатов

Синтез ксерогелей, нанопорошков и керамических материалов составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10$)

Синтез ксерогелей и нанодисперсных порошков с разным концентрационным соотношением оксидов в системе $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ осуществляли методом совместной кристаллизации азотнокислых солей с последующей ультразвуковой обработкой [16, 17]. Для синтеза использовали азотнокислые соли церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (чда) и самария $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (хч), из которых были приготовлены растворы с концентрацией ~ 0,5 М. Полученные растворы смешивали с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора.

По мере протекания процесса выпаривания увеличивается степень пресыщения, что обуславливает начало процесса кристаллизации, а именно зарождение новой фазы в виде центров кристаллизации, превращающихся в мелкие кристаллики, которые концентрируются в растворе. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре 3 – 5 °С, что способствует адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей (рис. 1).

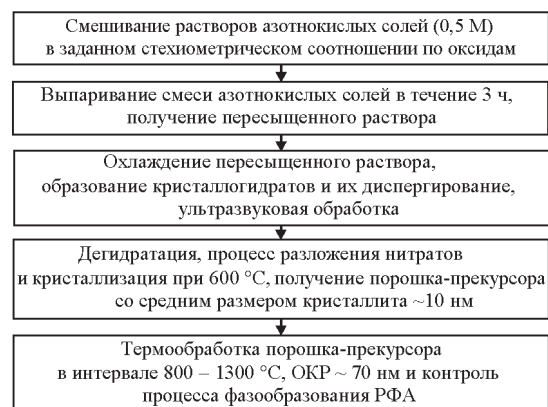


Рис. 1. Схема синтеза нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$ методом совместной кристаллизации солей.

Fig. 1. Scheme of synthesis of nanopowders $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$ by the method of joint crystallization of salts.

Для улучшения дисперсности кристаллических частиц, а также уменьшения интервала распределения их по размерам кристаллогидрат подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Процесс диспергирования порошка проводили в дистиллированной воде, после ультразвуковой обработки порошок получался практически монодисперсный.

Полученные в результате сушки (200 °С, 1 ч) рентгеноаморфные ксерогели подвергали термообработке (600 °С, 1 ч) для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Затем проводили консолидацию полученных нанопорошков путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при 1300 °С 2 ч [18].

Исследование термолиты синтезированных ксерогелей осуществляли методом дифференциального термического анализа; в качестве примера на рис. 2 представлена термограмма порошка состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$.

Как видно из рис. 2, основная стадия процесса дегидратации синтезированного кристаллогидрата без ультразвуковой обработки протекает в две стадии в интервале температур 60–240 °С. В диапазоне температур 270 – 320 °С наблюдается экзоэффект, связанный с началом кристаллизации кубического твердого раствора типа флюорита на основе оксида церия. Процессам дегидратации и разложения азотнокислых солей соответствует потеря массы ~ 40 %. Температурный интервал дегидратации кристаллогидрата, подвергнутого ультразвуковой

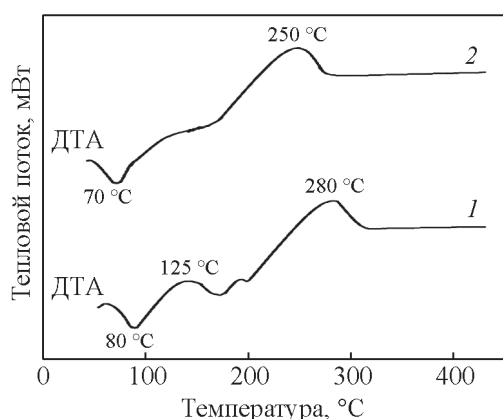


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа ксерогеля состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$: 1 — до УЗ-обработки, 2 — после УЗ-обработки.

Fig. 2. Results of differential thermal analysis of composition xerogel $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$: 1 — prior to ultrasonic-treatment, 2 — after ultrasonic-treatment.

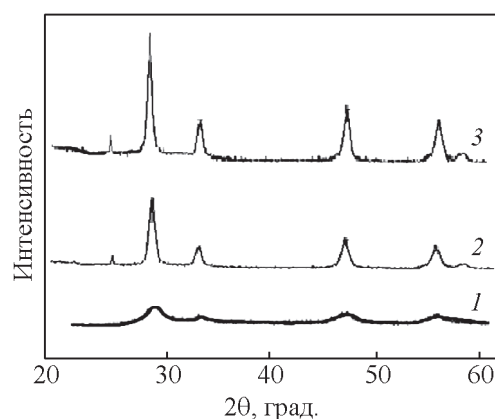


Рис. 3. Дифрактограммы: 1 — ксерогеля (150 °С), 2 — нанопорошков (600 °С), 3 — керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ (1300 °С).

Fig. 3. Diffraction pattern of: 1 — xerogel (150 °C), 2 — nanopowders (600 °C), 3 — ceramics of composition $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ (1300 °C).

обработке, более узкий и осуществляется практически в одну стадию. Такие особенности связаны с тем, что ультразвуковые волны, воздействуя на порошок кристаллогидрата ослабляют связи между молекулами азотнокислых солей и молекулами кристаллизационной воды. При этом уменьшается дисперсность порошка, облегчая процессы дегидратации и разложения солей. Ультразвуковая обработка также влияет на кристаллизацию порошка, а именно, снижает температуру его перехода в кристаллическую фазу с 290 до 250 °С.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при 600 °С в исследуемых порошках образуется кубический твердый раствор типа флюорита, со средним размером ОКР ~ 10 нм. Последующие обжиги при более высоких температурах (1300 °С) не приводят к нарушению однофазности нанопорошков и керамики на их основе. В качестве примера на рис. 3 представлена последовательность образования кубического твердого раствора типа флюорита образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$.

В табл. 1 представлены рентгеноструктурные характеристики исследуемого образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$.

По данным РФА на рис. 4 приведены изменения среднего размера ОКР образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ в зависимости от обработки ультразвуком в интервале температур 600–1300 °С.

Таблица 1

Рентгеноструктурные характеристики керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ после обжига при 1300 °С

Table 1

X-ray diffraction characteristics of ceramic composition $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ after firing at 1300 °С

2θ	d_{hkl}	I	hkl
28,485	3,13097	999	111
33,008	2,71150	279	200
47,376	1,91732	445	220
56,212	1,63510	327	311
58,951	1,56549	60	222
69,246	1,35575	51	400
76,509	1,24412	104	331
78,875	1,21262	65	420
88,192	1,10697	85	422

Параметр элементарной ячейки $a = 5,41848 \text{ \AA}$, структура — Fm3m.

Определение параметров микроструктуры синтезированных порошков осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота.

В качестве примера на рис. 5 представлены изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для нанопорошков состава $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$ (термообработка 600 °С).

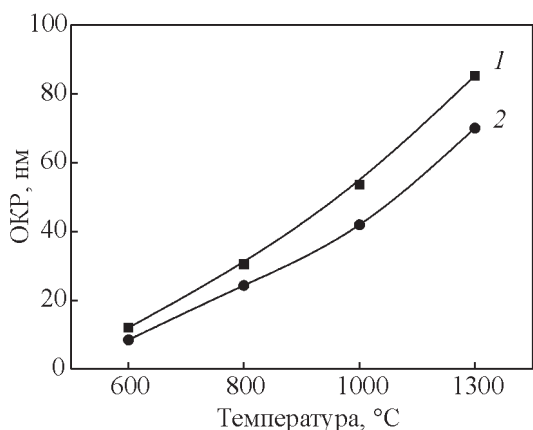


Рис. 4. Зависимость значения ОКР керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ от температуры: 1 — до УЗ-обработки, 2 — после УЗ-обработки.

Fig. 4. Dependence of the values of the OKR ceramic composition of $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ on temperature: 1 — prior to ultrasonic-treatment, 2 — after ultrasonic-treatment.

Как видно из рис. 5, характерный вид кривой адсорбции-десорбции относится к IV типу по классификации ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC), что свидетельствует о мезопористой структуре порошка. Вид капиллярно-конденсационного гистерезиса типа H1 по классификации ИЮПАК свидетельствует о преобладании цилиндрических мезопор размером 11 нм [19].

Характеристики микроструктуры синтезированных порошков всех составов представлены в табл. 2.

Оптимальные значения плотности, пористости и микротвердости полученных материалов являются необходимым условием функциональности электролитов твердооксидных топливных элементов [20]. Важность этих характеристик обусловлена тем, что электролиты должны быть газонепроницаемыми. В табл. 3 приведены физико-химические свойства керамики синтезированных составов.

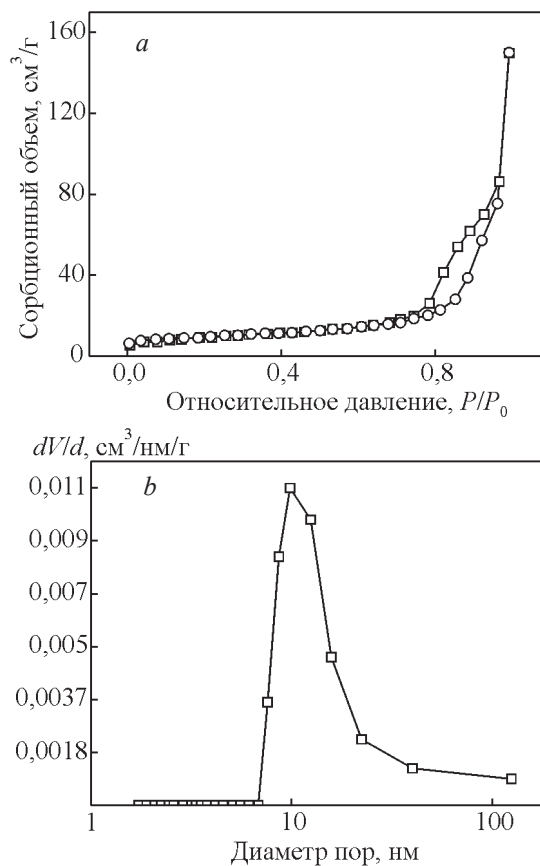


Рис. 5. Изотерма адсорбции-десорбции (a) и дифференциальная кривая распределения пор по размерам (b) для нанопорошка состава $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$ (термообработка 600 °C).

Fig. 5. Adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution differential curve (b) for nanopowder of composition $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$ (heat treatment 600 °C).

Результаты изучения функционально-химического состава поверхности синтезированных порошков методом индикаторного определения активных центров представлены в табл. 4.

Таблица 2

Характеристики микроструктуры синтезированных порошков

Table 2

Characteristics of microstructure of the synthesized powders

Состав	Удельная площадь поверхности, $S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Средний размер пор, нм	Удельный объем пор, $V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$
$(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$	40	11	0,075
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$	63	8	0,082
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$	74	2	0,087

Таблица 3

Физико-химические свойства керамических образцов

Состав	Расчетная плотность, $P_{расч}$, г/см ³	Кажущаяся плотность, $P_{экс}$, г/см ³	Ионная проводимость, $\sigma_i \cdot 10^{-2}$, См·см ⁻¹ (700°С)	Микротвердость HV, ГПа (доверительная вероятность $p = 0,9$)	Структура типа флюорита	Открытая пористость, P , %
(CeO ₂) _{0,98} (Sm ₂ O ₃) _{0,02}	7,05	6,95	0,4	5,84 ± 0,34	F	4,7
(CeO ₂) _{0,95} (Sm ₂ O ₃) _{0,05}	6,82	6,67	0,7	5,13 ± 0,30	F	2,3
(CeO ₂) _{0,90} (Sm ₂ O ₃) _{0,10}	6,73	6,60	1,3	6,60 ± 0,60	F	6,0

Table 3

Physical and chemical properties of ceramic samples

Таблица 4

Содержание активных центров на поверхности исследуемых образцов разного состава

Адсорбируемый индикатор	pKa*	Тип центров	Содержание центров, мкмоль/г				
			CeO ₂	Sm ₂ O ₃	CeO ₂ – Sm ₂ O ₃ (2%)	CeO ₂ – Sm ₂ O ₃ (5%)	CeO ₂ – Sm ₂ O ₃ (10%)
Этилен-гликоль	14,2	Льюисовские кислотные	34,7	9,74	184	0,47	9,5
Индиго-кармин	12,8	Бренстедовские основные	8,02	3,54	6,84	4,71	2,28
Метиловый красный	5,0	Бренстедовские кислотные (ОН-группы слабокислого типа)	0,22	1,27	2,93	1,83	2,25
Фуксин	2,1	Бренстедовские кислотные (ОН-группы с более выраженными кислотными свойствами)	0,05	1,51	0,11	0,26	1,24
Орто-нитро-анилин	-0,3	Льюисовские основные	2,37	0,38	4,0	0,4	7,28

Table 4

The content of active centers on the surface of the samples of different composition

*pKa — константа равновесия реакции диссоциации индикатора, позволяющая разделять природу поверхностных центров.

Как следует из табл. 4, введение небольшого количества оксида самария (2 масс. %) приводит к резкому увеличению содержания на поверхности льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), соответствующих катионам образующего оксид элемента (по-видимому, церия), а также росту содержания льюисовских основных центров (ЛОЦ), соответствующих атомам кислорода. Напротив, увеличение содержания Sm₂O₃ до 5 % приводит к прямо противоположному результату — резкому снижению содержания обоих указанных типов центров (практически полному их исчезновению). Возможно, при малом количестве примеси происходит ее взаимодействие с CeO₂ с участием раз-

личных по своим кислотно-основным свойствам ОН-групп (на поверхности CeO₂ преобладают основные группы с pKa 12,8, а у Sm₂O₃ — кислотные с pKa 2 – 5) с их конденсацией и образованием элемент-кислородных мостиковых связей, что приводит к резкому повышению содержания на поверхности соответствующих центров, прежде всего катионов, имеющих большой размер. При более высоком содержании (избытке) примеси Sm₂O₃, наоборот, возможна дестабилизация системы элемент-кислородных связей с гидроксильрованием поверхности. Дальнейшее увеличение содержания Sm₂O₃ до 10 % приводит к росту содержания ЛОЦ и бренстедовских кислотных центров (ОН-групп),

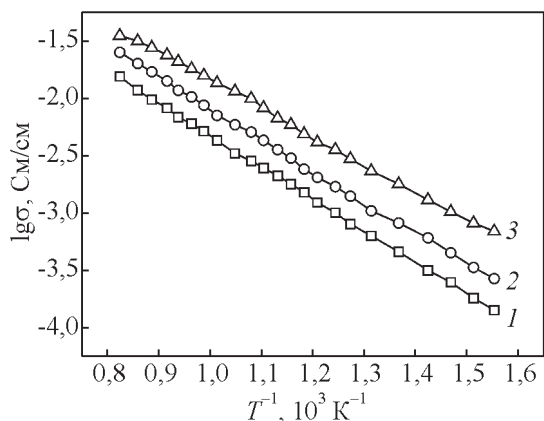


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: 1 — $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$; 2 — $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$; 3 — $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

Fig. 6. Temperature dependences of conductivity of ceramic samples of composition: 1 — $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$; 2 — $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$; 3 — $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

а также снижению количества брэнстедовских основных центров.

На рис. 6 представлены кривые температурной зависимости удельной электропроводности образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,05}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$. Как видно из рис. 6, при повышении температуры в диапазоне от 500 до 1000 °C удельная электропроводность у всех трех образцов возрастает. Кроме того, с увеличением концентрации оксида самария ионная проводимость керамики увеличивается во всем исследованном диапазоне температур. Наибольшей ионной проводимостью обладает образец, содержащий 10 мол. % Sm_2O_3 : $\sigma_{700\text{ °C}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таблица 5

Характеристика смешанной электропроводности образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$

Table 5

Characterization of the mixed conductivity of the sample of composition $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$

Температура, $T, \text{ °C}$	Число переноса ионов, t_i	Число переноса электронов, t_e
300	0,82	0,18
400	0,78	0,22
500	0,76	0,24
600	0,72	0,28
700	0,71	0,29

С помощью метода Веста – Таллана было определено соотношение электронной и ионной доли электропроводности в исследуемых керамических образцах. В табл. 5 представлены данные соотношения чисел переноса ионов и электронов для исследованных образцов состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,10}$. Как следует из табл. 5, данные твердые электролиты обладают смешанной проводимостью с числом переноса ионов — при 300 °C $t_i = 0,82$ и при 700 °C $t_i = 0,70$. Видно, что с повышением температуры резко возрастает вклад электронной составляющей в общую величину электропроводности.

Выводы

Методом совместной кристаллизации солей с ультразвуковой обработкой синтезированы ксерогели, высокодисперсные порошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10$) со средним размером кристаллитов ~ 12 нм, мезопористой структурой с размером пор в интервале 2 – 11 нм, общим объемом пор в интервале 0,075 – 0,087 $\text{см}^3/\text{г}$, площадью удельной поверхности 40 – 74 $\text{м}^2/\text{г}$.

В результате консолидации нанопорошков получена керамика заданного состава, представляющая собой твердые растворы с кристаллической кубической структурой типа флюорита ($a = 5,41848 \text{ \AA}$); характеризующаяся ОКР 68 – 81 нм (1300 °C), открытой пористостью в интервале 2 – 6 %, высокими значениями относительной плотности 96 % и ионной проводимости $\sigma_{700\text{ °C}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ См}/\text{см}$, числами ионного переноса $t_i = 0,82 - 0,71$ в интервале температур 300 – 700 °C.

Показана корреляция между микротвердостью спеченных образцов, максимальной при содержании Sm_2O_3 10 %, и содержанием на поверхности исходных порошков льюисовских основных центров с рКа $-0,3$, соответствующих атомам кислорода, что может отражать способность материала к образованию связей при спекании за счет образования кислородных мостиков.

Обнаружено, что для синтезированных керамических образцов в системе $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ увеличение содержания оксида самария (с 2 до 10 мол. %) приводит к уменьшению среднего размера ОКР (такая зависимость вызвана различием ионных радиусов церия и самария); увеличению содержания кислорода и протонодонорных кислотных гидроксильных групп на поверхности материала, снижению плотности.

Керамические наноматериалы по своим механическим (открытая пористость, плотность, микротвердость) и электрофизическим (величина,

тип и механизм электропроводности) характеристикам перспективны в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер государственной темы АААА-А19-119022290091-8).

Литература

1. Борисов В.Н. Перспективы применения энергоустановок на топливных элементах в энергоснабжении. Твердооксидные топливные элементы. Сб. науч.-техн. ст. Снежинск: Изд-во ВНИИТФ, 2003, с. 9 – 13.
2. Козлов С.И. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009, 518 с.
3. Пономарева А.А., Иванова А.Г., Шилова О.А., Кручинина И.Ю. Современное состояние и перспективы изготовления и эксплуатации топливных элементов, работающих на метане (обзор). Физика и химия стекла, 2016, т. 42, № 1, с. 7 – 32.
4. Nakamura A., Wagner J.B. Defect structure, ionic conductivity, and diffusion in yttria stabilized zirconia and related oxide electrolytes with fluorite structure. J. Electrochem. Soc., 1986, v. 133, iss. 8, p. 1542 – 1548.
5. Prasad D. H., Son J.-W., Kim B.-K., Lee H.-W., Lee J.-H. Synthesis of nano-crystalline $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ electrolyte by novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs. Journal of the European Ceramic Society, 2008, v. 28, p. 3107 – 3112.
6. Родионов В.Г. Энергетика: проблемы настоящего и возможности будущего. М.: ЭНАС, 2010, 352 с.
7. Калинина М.В., Морозова Л.В., Егорова Т.Л., Арсентьев М.Ю., Дроздова И.А., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства твердооксидного нанокompозита на основе системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - MgO$. Физика и химия стекла, 2016, т. 42, № 5, с. 670 – 679.
8. Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C. Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics. J. Eur. Ceram. Soc, 1996, v. 16, iss. 9, p. 945 – 952.
9. Государственный стандарт СССР. М.: Издательство стандартов, 1981, 32 с.
10. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокompозитов для суперконденсаторов. Физика и химия стекла, 2012, т. 38, № 5, с. 653 – 664.
11. Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Кравчинская М.В. Прибор для измерения электронной и ионной проводимости окисных материалов. Заводская лаборатория, 1978, № 7, с. 837 – 838.
12. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Попов В.П. О механизме электронной проводимости в мета-

- ниобате лантана. Письма в ЖТФ, 2002, т. 28, № 19, с. 43 – 49.
13. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2016, 271 с.
 14. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань. 2017, 284 с.
 15. Государственный стандарт ГОСТ 9450 – 76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Стандартиформ, 1976.
 16. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987, 160 с.
 17. Коваленко А.С., Шилова О.А., Морозова Л.В., Калинина М.В., Дроздова И.А., Арсентьев М.Ю. Особенности синтеза и исследование нанокристаллической кобальто-никелевой шпинели. Физика и химия стекла, 2014, т. 40, № 1, с. 135 – 145.
 18. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008, 212 с.
 19. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.
 20. Симоненко Т.Л., Калинина М.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Хамова Т.В., Шилова О.А. Исследование процесса синтеза и физико-химических свойств нанопорошков и керамики в системе $CeO_2 - Gd_2O_3$. Физика и химия стекла, 2018, т. 44, № 4, с. 373 – 383.

References

1. Borisov V.N. *Perspektivy primeneniya jenergoustanovok na toplivnyh jelementah v jenergostonabzhenii* [Prospects of application of power plants on fuel cells in power supply]. *Tverdooksidnye toplivnye jelementy: sb. nauch.-tehn. st.* [Solid Oxide fuel cells: SB. nauch.-tech. article]. Snezhinsk, VNIITF Publ., 2003, p. 9 – 13.
2. Kozlov S.I. *Vodorodnaja jenergetika: sovremennoe sostojanie, problemy, perspektivy* [Hydrogen energy: current state, problems, prospects]. Moscow, Gazprom VNIIGAZ Publ., 2009, 518 p.
3. Ponomareva A.A., Ivanova A.G., Shilova O.A., Kruchinina I.Y. Current state and prospects of manufacturing and operation of methane-based fuel cells (review). *Glass Physics and Chemistry*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 1 – 19.
4. Nakamura A., Wagner J.B. Defect structure, ionic conductivity, and diffusion in yttria stabilized zirconia and related oxide electrolytes with fluorite structure. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, iss. 8, pp. 1542 – 1548.
5. Prasad D.H., Son J.-W., Kim B.-K., Lee H.-W., Lee J.-H. Synthesis of nano-crystalline $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ electrolyte

- by novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs. Journal of the European Ceramic Society. 2008, vol. 28, pp. 3107 – 3112.
6. Rodionov V.G. *Jenergetika: problemy nastojashhego i vozmozhnosti budushhego* [Energetics: problems of the present and possibilities of the future]. Moscow, ENAS Publ., 2010, 352 p.
 7. Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L., Arsent'ev M.Yu., Drozdova I.A., Shilova O.A. Synthesis and physicochemical properties of a solid oxide nanocomposite based on a $ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - MgO$ system. Glass Physics and Chemistry, 2016, vol. 42, no. 5, pp. 505 – 511.
 8. Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C. Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 1996, vol. 16, iss. 9, pp. 945 – 952.
 9. Gosudarstvennyj standart SSSR [State standard of the USSR]. Standards publishing house, Moscow, 1981, 32 p.
 10. Arsent'ev M.Yu., Tihonov P.A., Kalinina M.V., Tsvetkova I.N., Shilova O.A. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva jelektroodnyh i jelektrolitnyh nanokompozitov dlja superkondensatorov. [Synthesis and physicochemical properties of electrode and electrolyte nanocomposites for supercapacitors]. *Fizika i himija stekla — Physics and chemistry of glass*, 2012, vol. 38, no. 5, pp. 653 – 664.
 11. Tihonov P.A., Kuznecov A.K., Kravchinskaja M.V. Pribor dlja izmerenija jelektronnoj i ionnoj provodimosti okisnyh materialov [Device for measuring electronic and ionic conductivity of oxide materials]. *Zavodskaja laboratorija — Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 1978, no. 7, pp. 837 – 838.
 12. Pivovarova A.P., Strahov V.I., Popov V.P. O mehanizme jelektronnoj provodimosti v metaniobate lantana [On the mechanism of electron conductivity in lanthanum metaniobate]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Technical Physics Letters*, 2002, vol. 28, no. 19, pp. 43 – 49.
 13. Sychev M.M., Minakova T.S., Slizhov Ju.G., Shilova O.A. *Kislotno-osnovnye harakteristiki poverh-*
nosti tverdyh tel i upravlenie svojstvami materialov i kompozitov [Acid-basic characteristics of the surface of solids and control of the properties of materials and composites]. St-Petersburg, Khimizdat Publ., 2016, 271 p.
 14. Nechiporenko A.P. *Donorno-akceptornye svojstva poverhnosti tverdogfaznyh sistem. Indikatornyj metod* [Donor-acceptor properties of the surface of solid-phase systems. Indicator method]. St-Petersburg, Lan' Publ., 2017, 284 p.
 15. Gosudarstvennyj standart GOST 9450 – 76. *Izmerenie mikrotverdsti vдавlivaniem almaznyh nakonechnikov* [State standard GOST 9450 – 76. The microhardness measurements by indentation of the diamond tips]. Moscow, Standardinform, 1976.
 16. Strekalovskij V.N., Polezhaev Ju.M., Pal'guev S.F. *Oksidy s primesnoj razuporjadochennost'ju: sostav, struktura, fazovye prevrashhenija* [Oxides with impurity disorder: composition, structure, phase transformation]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 160 p.
 17. Kovalenko A.S., Shilova O.A., Morozova L.V., Kalinina M.V., Drozdova I.A., Arsent'ev M.Yu. Feature of the synthesis and the study of nanocrystalline cobalt-nickel spinel. Glass Physics and Chemistry, 2014, vol. 40, no. 4, pp. 106 – 113.
 18. Khasanov O.L., Dilys E.S., Bikbaeva Z.G. *Metody kompaktirovaniya i konsolidacii nanostrukturnyh materialov i izdelij* [Methods of compaction and consolidation of nanostructured materials and products]. Tomsk Polytechnic University publishing house, 2008, 212 p.
 19. Greg S., Sing K. *Adsorbciya, udel'naja poverhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moscow, Mir Publ, 1984, 306 p.
 20. Simonenko T.L., Kalinina M.V., Khamova T.V., Shilova O.A., Simonenko N.P., Simonenko E.P. Synthesis and physicochemical properties of nanopowders and ceramics in a $CeO_2 - Gd_2O_3$ system. Glass Physics and Chemistry, 2018, vol. 44, no. 4, pp. 314 – 321.

Статья поступила в редакцию — 1.08.2019 г.
после доработки — 10.09.2019 г.
принята к публикации — 11.09.2019 г.

Калинина Марина Владимировна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии твердого тела, синтеза и физико-химических свойств функциональных керамических наноматериалов.
E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Дюскина Дарья Андреевна — Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет) (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26), студентка, осуществляет синтез материалов.
E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Ковалько Надежда Юрьевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), младший научный сотрудник, специалист в области синтеза и анализа физико-химических свойств функциональных керамических наноматериалов. E-mail: kovalko.n.yu@gmail.com.

Мякин Сергей Владимирович — Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)” (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26), кандидат химических наук, доцент, специалист в области химии поверхности твердых веществ. E-mail: sergey_mjakin@mail.ru.

Арсентьев Максим Юрьевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгеноструктурного анализа. E-mail: ars21031960@gmail.com.

Христюк Николай Александрович — Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)” (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26), младший научный сотрудник, специалист в области электронной микроскопии. E-mail: nikolai.hristyuk@mail.ru.

Шилова Ольга Алексеевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, и. о. заведующего лабораторией, специалист в области физической химии и технологии наноконпозиционных стеклокерамических материалов. E-mail: olgashilova@bk.ru.

Liquid-phase synthesis and physical and chemical properties of ceramic electrolyte nanomaterials in the $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ system for solid oxide fuel cells

M. V. Kalinina, D. A. Duskina, N. Yu. Kovalko, S. V. Myakin,
M. Yu. Arsent'ev, N. A. Khristyuk, O. A. Shilova

By the method of joint crystallization of solutions of nitrate salts of the synthesized highly dispersed powders of the composition: $(\text{CeO}_2)_{0.98}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.02}$, $(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.05}$, $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.10}$ and on the basis of nanoceramic materials with a crystalline cubic structure of fluorite type, with the grain size of the crystallites $\sim 68 - 81$ nm (1300 °C). Their mechanical and electrophysical properties were studied; it was found that they have an open porosity of 2 – 6 % and predominantly ionic ($t_i = 0.82 - 0.71$ in the range of 300 – 700 °C) type of electrical conductivity, due to the formation of mobile oxygen vacancies during heterovalent substitution of Ce^{4+} for Sm^{3+} , $\sigma_{700\text{ }^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ Cm/cm the Studies show the prospects of using the obtained ceramic materials as solid oxide electrolytes of medium-temperature fuel cells.

Keywords: joint crystallization of salts, oxides, fine powders, electrical conductivity, fuel cells, nanoceramics, electrolyte materials.

Kalinina Marina — Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), PhD, senior researcher; specialist in physical and chemical properties of nanocrystalline oxide materials. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Dyuskina Daria — St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University, St. Petersburg, 190013, Moscovskiy prospect., 26), student, carries out the synthesis of materials. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Koval'ko Nadezhda — Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), junior researcher; specialists in the field of synthesis and physicochemical properties of nanocrystalline oxide materials. E-mail: kovalko.n.yu@gmail.com.

Mjakin Sergey — Saint-Petersburg State Institute of Technology (190013, Saint-Petersburg, Moskovsky prospect 26), PhD, assistant professor; specialist in surface chemistry of solids. E-mail: sergey_mjakin@mail.ru.

Arsent'ev Maxim — Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), PhD, senior researcher; specialist in the field of X-ray diffraction analysis. E-mail: ars21031960@gmail.com.

Hristyuk Nikolai — Saint-Petersburg State Institute of Technology (190013, Saint-Petersburg, Moskovsky prospect 26), researcher; specialist in electron microscopy. E-mail: nikolai.hristyuk@mail.ru.

Shilova Olga — Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences (199034, Saint-Petersburg, Makarova naberezhnaya 2), Dr Sci, professor; chief researcher; acting head of the Laboratory of inorganic synthesis; specialist in the field of physical chemistry and technology of glass-ceramic nanocomposite materials. E-mail: olgashilova@bk.ru.