

Электрофизические свойства $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ модифицированного оксидом титана

Е. Ю. Пикалова, В. В. Сальников, Б. Г. Головкин,
А. А. Панкратов, С. М. Береснев

Методами рентгеновской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), импеданс спектроскопии и эллипсометрии изучено влияние ряда факторов: количества спекающей добавки, температуры спекания — на микроструктурные, электрические и оптические свойства твердого электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + x$ мол.% TiO_2 . Показано, что параметр решетки в пределах растворимости TiO_2 в структуре флюорита уменьшается с увеличением количества добавки и температуры спекания. Увеличение содержания TiO_2 до 3 мол. % приводит к росту общей электропроводности, особенно в области температур ниже 500°C , за счет уменьшения сопротивления границ зерен. Дальнейшее увеличение количества добавки уменьшает электропроводность вследствие возникновения низкопроводящей фазы $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Картина поверхности образцов, полученная методом СЭМ, указывает на доминирующую роль температуры спекания в формировании микроструктуры электролита. Изменение оптических свойств в зависимости от температуры синтеза определяется микроструктурными параметрами керамики: наличием пор, формированием границ зерен, а также присутствием на поверхности других фаз.

Ключевые слова: твердые электролиты, диоксид церия, микроструктура, импеданс спектроскопия, эллипсометрия.

In the present work the structural, electrical and optical properties of $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + x$ mol.% TiO_2 solid electrolytes is investigated. The effect of TiO_2 addition as the sintering additive and sintering temperature is examined by the aid of the techniques of X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), impedance spectroscopy and ellipsometry. According to the experimental results of the present work, the lattice parameters within the solubility limit of TiO_2 in the fluorite structure decrease with the increase of the sintering additive's concentration and the increase of sintering temperature. Additionally, the increase of titania content up to 3 mol % leads to the increase of total conductivity in air atmosphere, especially at low temperatures ($<500^\circ\text{C}$), due to the drastic decrease of the grain boundary resistance. However, a further increase of TiO_2 concentration leads to the appearance of the low-conducting phase $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ on the bonds of the grains and on the sample's surface, which results in the decrease of the electrical conductivity. The SEM images of the samples' surface indicate the dominant role of sintering temperature in the formation of the electrolyte's microstructure. Finally, the change of the optical properties of the prepared ceramics at different sintering temperatures is determined by the imperfections of their structure; porosity, impurities, micro-structural defects, grain boundaries and casual orientation of crystallites.

Keywords: solid electrolyte, Gd-doped ceria, sintering additives, a microstructure, an impedance spectroscopy, an ellipsometry.

Введение

Твердые электролиты с высокой проводимостью по ионам кислорода широко применяют в различных электрохимических устройствах: твердооксидных

топливных элементах (ТОТЭ), электролизерах для получения кислорода и реакторах конверсии метана. Материалы на основе допированного CeO_2 — перспективные электролиты для ТОТЭ, работающих в области температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$, и обладают высокой

ионной проводимостью, превышающей в 4 – 5 раз проводимость ZrO_2 , допированного Y_2O_3 [1]. Известно, что материалы анодов на основе CeO_2 обладают высокой каталитической активностью и позволяют успешно функционировать ТОТЭ при температурах ниже 700°C на природном газе без выделения углерода [2]. При низких парциальных давлениях кислорода для цериевых материалов характерно появление значительной доли электронной проводимости за счет восстановления $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, что делает их привлекательными для применения в качестве мембран со смешанной ионной и электронной проводимостью (СИЭП) для получения кислорода. Отметим, что кислород-проницаемые мембраны могут применяться в каталитических реакторах, например в реакциях удаления NO_x ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$, $4\text{NO} + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) и для парциального окисления метана ($2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$). Мембраны СИЭП, содержащие кобальт, хорошо зарекомендовали себя в качестве мембран для получения кислорода [3, 4]. Однако, данные материалы термодинамически нестабильны при высоком градиенте химического потенциала кислорода по разным сторонам мембраны, как, например, в средах воздух – метан, и поэтому их использование в каталитических реакторах весьма проблематично [4]. Перспективными для данных целей являются термически и фазоустойчивые в этих условиях материалы со структурой флюорита — допированные оксиды ZrO_2 и CeO_2 . Авторами [5] было показано, что твердооксидная система $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ со смешанной проводимостью обладает необходимой стабильностью, однако достаточно высокая кислородопроницаемость материала достигается при температурах выше 1500°C . Известно, что оксид титана — электронный проводник, поэтому были предприняты попытки создания СИЭП на основе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, допированном TiO_2 (до 10 мол. %) [6]. Однако, и в данном случае высокий уровень электронной проводимости появляется при температурах выше 1000°C . Материалы на основе CeO_2 обладают достаточной стабильностью в восстановительных атмосферах и высоким уровнем электронной проводимости. Ранее [7] нами было исследовано влияние оксида титана на спекаемость и электрические свойства $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Смена валентности титана и нестехиометричность его оксидов ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-x}$) обуславливают повышение концентрации кислородных вакансий и электронных дефектов. Введение оксида титана приводит к уменьшению энергии активации общей проводимости, особенно данный эффект заметен при температурах ниже 500°C . Кроме того, добавки титана позволяют снизить температуру

спекания твердого электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ на $150 - 200^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации добавки.

Известно, что граница раздела электролит – газ может оказывать существенное влияние на рабочие характеристики твердооксидных мембран. В этой связи, нами был предложен метод контроля поверхности электролита методом эллипсометрии. Метод эллипсометрии широко применяется для изучения свойств тонких пленок, однако имеются лишь единичные работы по использованию данного метода для определения оптических свойств поверхности керамических материалов [8, 9]. Для адекватной оценки свойств поверхности керамики мы попытались связать характеристики материала, полученные другими методами (сканирующая электронная микроскопия, рентгено-фазового анализа (РФА), метод определения пористости), с оптическими свойствами поверхности, определяемые методом эллипсометрии.

Методика эксперимента

Исходные композиции состава $(1-x)\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ($x = 0 - 0,06$) синтезировали по стандартной керамической технологии, конечная температура синтеза составила 1300°C на воздухе. Помол порошков проводили в планетарной мельнице в спирте циркониевыми шарами в течение 2 часов. Удельную поверхность материалов и распределение частиц по размерам определяли методом БЭТ (названный так по инициалам его авторов: Брунауэра, Эммета и Тейлора) прибором Analyzer SA-CP2 Shimadzu (Япония). Порошок, полученный таким способом, имел удельную поверхность $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Для дальнейших исследований образцы готовили методом прокатки на вальках с добавлением 5% раствора каучука в смеси ацетона и бензина (60/40). Выжигание связки проводили в течение 30 ч при нагревании/охлаждении до температуры 600°C со скоростью $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы спекали при температурах $1400 - 1700^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержкой при температуре спекания 180 мин, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $1,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Кажущуюся плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов осуществляли рентгеновским методом посредством дифрактометра (Dimax-2500) Rigaku (Япония) с Ni -фильтром в CuK_α -излучении, в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с использованием картотеки JCPDS и программного пакета Peak Find v1.03. Определение влияния добавки на размер зерен, а также ее

распределение по поверхности образца проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5500 LV Jeol. Измерение микротвердости по Виккерсу образцов с содержанием оксида титана 1–3 мол. % проводили на приборе ПМТ-3.

Общую электропроводность как функцию температуры измеряли четырехзондовым методом. Electroды были изготовлены из мелкодисперсной платины, которую припекали к поверхности электролита при 900°C в течение 1 ч. Общую проводимость измеряли в атмосфере воздуха в интервале температур 600–900°C. Для оценки вклада границ зерен в общую проводимость был использован метод импеданс-спектроскопии. Измерения импеданса осуществляли посредством электрохимического комплекса IM-6 (Zahner Elektrik) в частотном диапазоне 0,1–10⁶ Гц и амплитуде переменного напряжения 10–50 мВ. Измерения проведены в атмосфере воздуха в интервале температур 200–500°C на образцах Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} и Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} + 2 мол. % TiO₂ с электродами из серебряной пасты.

Оптические свойства поверхности керамических образцов исследованы методом эллипсометрии. Измерения выполнены на воздухе при комнатной температуре с помощью эллипсометра Gaertner L-117 с He–Ne-лазером в качестве источника света (угол падения $\Phi_0 = 70^\circ$ и $\lambda = 632,8$ нм). Перед проведением оптических измерений поверхность образцов полировали алмазными пастами до зеркального блеска, отмывали дистиллированной водой и спиртом. Для удаления возможных загрязнений поверхности образец дополнительно отжигали в течение двух часов при 1000°C в атмосфере воздуха. Эллипсометрические углы Δ и ψ , определяющие состояние поляризации, измеряли посредством поляризатора и анализатора прибора, соответственно. Точность измерения углов Δ и ψ составляла 0,05°. Оптические параметры системы рассчитывали с помощью компьютерной методики [10], в основе которой заложены фундаментальные уравнения эллипсометрии.

Эллипсометрия — оптический метод, основанный на измерении изменений в поляризации луча света, отражаемого от поверхности образца под некоторым углом. Уравнение эллипсометрии, основанное на измерении состояния поляризации падающей и отраженной волн света, имеет вид:

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta), \quad (1)$$

где $\tan \psi$ — отношение амплитуд, Δ — разность фаз между p - и s -компонентами поляризованного света. Представляющие интерес физические параметры получают из значений ψ и Δ посредством числовой

интерпретации в рамках выбранной оптической модели. Оптические константы материала определены на основе двухфазной модели (внешняя среда — подложка) [11]. В этом случае комплексный показатель преломления, N подложки (керамика), имеет вид: $N = n + ik$, где n — вещественная, k — мнимая части комплексного показателя преломления. Связь между N и ϵ (диэлектрической постоянной вещества) имеет простой вид: $\epsilon = N^2$. При этом тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, описывающий диэлектрические свойства вещества, можно записать в виде:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (2)$$

где ϵ' , ϵ'' — вещественная и мнимая части диэлектрической постоянной, соответственно.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ и микроструктура

Результаты изучения образцов $(1-x)\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ($x = 0 - 0,06$) методом РФА показаны на рис. 1. По результатам РФА все образцы имеют структуру флюорита и однофазны в интервале $0 \leq x \leq 0,03$ (пространственная группа Fm3m). При дальнейшем увеличении содержания оксида титана регистрируется появление второй фазы Gd₂Ti₂O₇. Параметры решетки, теоретическая плотность, вычисленная согласно вакансионной модели, и относительная плотность образцов, спеченных в течение 3 ч при температуре 1520°C, представлены в

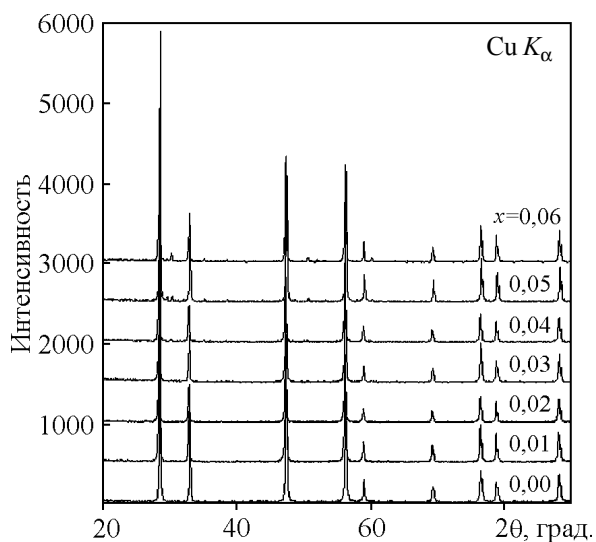


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $(1-x)\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ($x = 0 - 0,06$).

Таблица 1

Параметры решетки, теоретическая и относительная плотность, энергия активации общей проводимости в воздухе образцов с различным содержанием TiO_2

TiO_2 , мол. %	Параметр элементарной ячейки, Å	Теоретическая плотность, г/см ³	Относительная плотность в % от теоретической	E_a , кДж/моль
0	5,4227±0,0004	7,2444	75	86,7
1	5,4226±0,0004	7,1950	78	69,6
2	5,4187±0,0004	7,1552	92	69,6
3	5,4170±0,0004	7,1093	93	67,7
4	5,4180±0,0004	7,0527	95	70,2
5	5,4149±0,0004	7,0121	94	73,8
6	5,4165±0,0004	6,9575	94	86,5

табл. 1. Допирование оксидом титана приводит к уменьшению параметра решетки базового материала (табл. 1), что свидетельствует об образовании твердого раствора замещения, поскольку ионный радиус Ti^{4+} меньше, чем ионный радиус Gd^{3+} и Ce^{4+} (0,74; 1,063 и 0,97 Å, соответственно). Относительная плотность образцов растет с увеличением содержания титана, достигая максимального значения 95% для образца с содержанием 4 мол. % TiO_2 . Дальнейшее увеличение содержания TiO_2 несколько снижает плотность образцов. Уменьшение плотности керамики при содержании более 4 мол. % TiO_2 возможно обусловлено напряжениями в базовом материале,

возникающими из-за различия термомеханических свойств основной и вторичных фаз.

Введение TiO_2 в $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ приводит к увеличению микротвердости керамики. Микротвердость образцов состава (0–3 мол. % TiO_2), спеченных при температуре 1520°C, составила соответственно 640, 650, 1080 и 1170 кг/мм². Микротвердость образца $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, спеченного при 1700°C, — 1040 кг/мм². Таким образом, добавка оксида титана в электролит улучшает его керамические свойства.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, спеченных при температуре 1520 и 1700°C (а и б, соответственно). Образец (рис. 2а) очень пористый, и на поверхности наблюдаются различные структуры: группы частиц с размером зерен 0,1–0,2 мкм состава $(\text{CeO}_2)_{0,92}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,08}$ и зерна размером до 5 мкм — $(\text{CeO}_2)_{0,798}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,204}$. Увеличение температуры спекания (рис. 2б) приводит к уменьшению неоднородности и выравниванию состава до формульного $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,2}$, средний размер зерен 7 мкм. На рис. 3 представлены микрофотографии образцов с содержанием TiO_2 от 1 до 6 мол. %, спеченных при температуре 1520°C. Введение 1 мол. % оксида титана не приводит к видимым изменениям структуры образца. Предел растворимости TiO_2 в матрице $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ при 1520°C, оцененный из результатов РФА и микроструктурного анализа, составляет 1,16–1,23 мол. %. Метод поверхностного микроанализа показал существование на поверхности образца фазы состава $(\text{CeO}_2)_{0,706}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,243}(\text{TiO}_2)_{0,0087}$. В образцах с содержанием 3 мол. % TiO_2 зафиксировано появление на поверхности вторичных фаз, идентифицируемых как $(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,57}(\text{TiO}_2)_{0,32}$ (или $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) (рис. 3в, точка 1) и $(\text{CeO}_2)_{0,18}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{TiO}_2)_{0,27}$ (рис. 3в, точка 2). Данные фазы не регистрируются методом РФА для образца с содержанием 3 мол. % TiO_2 , что обусловлено низкой точностью метода. Дальнейшее увеличение содержания TiO_2 приводит к существенному увеличению поверхностных

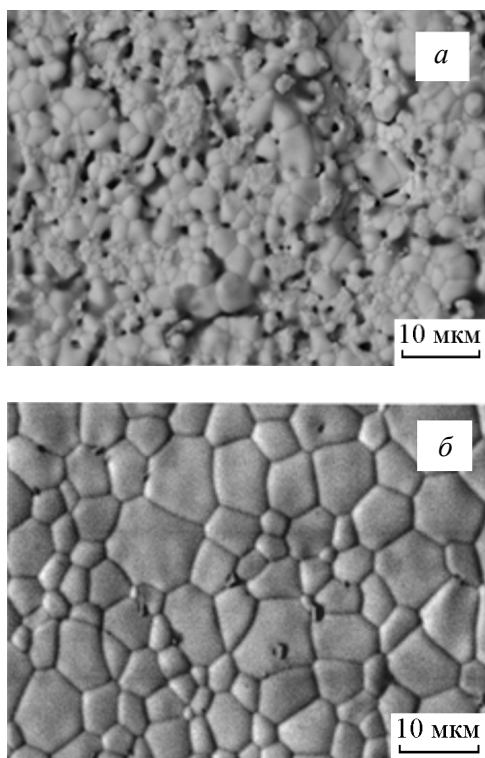


Рис. 2. Микрофотографии поверхности $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, спеченного при температуре 1520°C (а) и 1700°C (б).

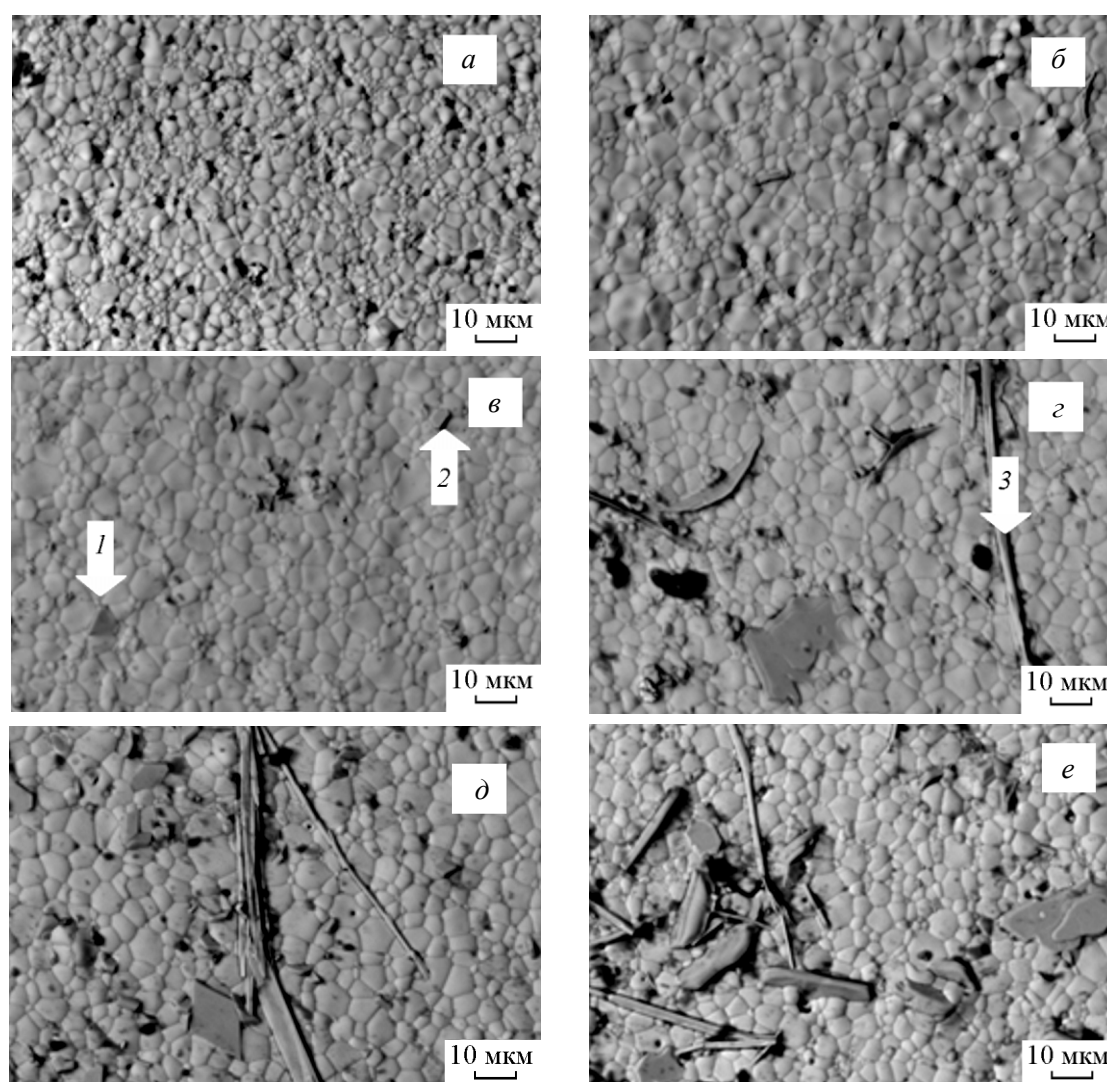


Рис. 3. Микрофотографии поверхности $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ спеченного при температуре 1520°C с различным содержанием TiO_2 , мол. %: а – 1, б – 2, в – 3, г – 4, д – 5, е – 6.

примесей. Кроме вышеупомянутых фаз характерно появление игольчатой фазы с составом $(\text{CeO}_2)_{0.08}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.62}(\text{SiO}_2)_{0.2}$ (рис. 3г, точка 3).

Изучено влияние температуры спекания (1400 – 1550°C) на растворимость оксида титана в образце $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + 2$ мол. % TiO_2 (табл. 2). Проведена оценка изменения параметра решетки, размера кристаллитов, изменения плотности и пористости образцов. Параметр решетки уменьшается с увеличением температуры спекания, однако постоянства параметра при высоких температурах не наблюдается, что может свидетельствовать о том, что предел растворимости 2 мол. % в данном интервале температур не достигается. С увеличением температуры спекания растет размер кристаллитов в материале и плотность

образцов (при 1550°C относительная плотность составляет 97,5 % от теоретической), а открытая пористость образцов снижается от 20 % при 1400°C до 0,73 % при 1550°C .

Электрические свойства

Для того, чтобы исключить влияние плотности образцов на электрические свойства, измерение электропроводности проводили на образцах с относительной плотностью 93–94 % (температуры спекания образцов подбирали индивидуально для каждого состава). На рис. 4 представлены изотермы электропроводности образцов $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ($x = 0$ –0,06). Видно, что в изученной области

составов электропроводность увеличивается с ростом температуры. Увеличение содержания TiO_2 в электролите выше 2 мол. % приводит к снижению электропроводности $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ и, по нашему мнению, обусловлено появлением как на границах зерен, так и на поверхности образца, низкопроводящих фаз.

Энергия активации общей проводимости снижается с введением титана по сравнению с недопиро-

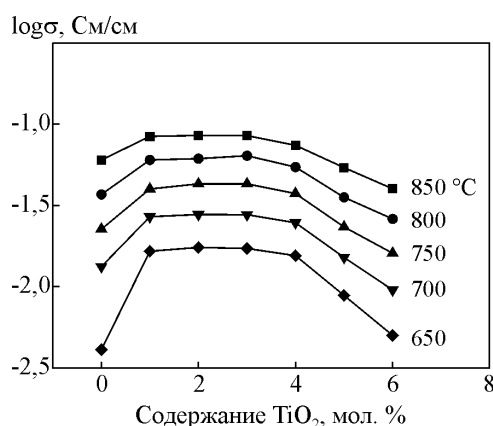


Рис. 4. Изотермы электропроводности в интервале температур 650 – 850 °C образцов $(1-x)\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ($x = 0 - 0,06$).

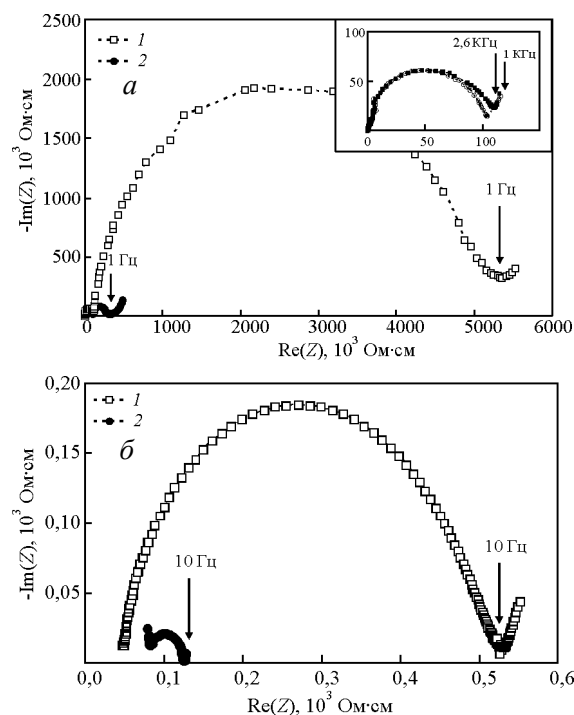


Рис. 5. Спектры импеданса $-\text{Im}(Z) - \text{Re}(Z)$ электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (1) и $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2$ мол. % TiO_2 (2) при 200 °C (а) и 500 °C (б).

ванным $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Для образца с содержанием добавки 6 мол. % она становится такой же, как и у недопированного образца. Возможно, введение оксида титана приводит к нейтрализации технологических примесей в $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SiO_2 , ZrO_2) [12], что может приводить к увеличению проводимости на границах зерен и, соответственно, к снижению энергии активации общей проводимости.

Результаты измерений электропроводности образцов $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2$ мол. % TiO_2 в атмосфере воздуха при 200 – 500 °C, полученных с помощью метода импеданс-спектроскопии, показаны на рис. 5. Спектры импеданса представлены в координатах $-\text{Im}(Z) - \text{Re}(Z)$ для 200 и 500 °C на рис. 5. Эквивалентные схемы для данных спектров и расчет проводимости границ зерен $\sigma_{\text{г.з}}$ и объема зерен $\sigma_{\text{о.з}}$ проводили в рамках модели “BLM”, подробно рассмотренной в [13, 14]. В низкотемпературной области ($T = 200$ °C) на годографах обоих образцов видны два полукруга, соответствующих сопротивлению границ зерен (низкие частоты) и объема зерен (высокие частоты). В высокотемпературной области ($T = 500$ °C) наблюдается только один полукруг и, следовательно, регистрируется только сопротивление границ зерен. Полученные зависимости полностью соответствуют представлениям в рамках указанной модели.

На рис. 6 показаны зависимости $\log \sigma - 1/T$ электролита для высокотемпературной области

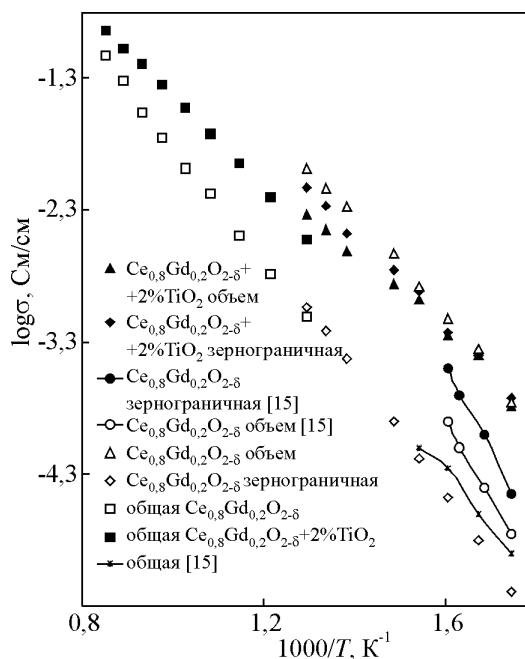


Рис. 6. Температурные зависимости общей, объемной и зернограницной проводимостей $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2\%$ TiO_2 .

Таблица 2

Изменение микроструктурных параметров $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2$ мол. % TiO_2 в зависимости от температуры синтеза, энергия активации общей проводимости в воздухе (в интервале 500 – 900°C)

Температура спекания, °C	Параметр элементарной ячейки, Å	Размер кристаллитов, Å	Относительная плотность в % от теоретической	Открытая пористость, %	E_a , кДж/моль
1400	5,4223(4)	853 (±23)	74,1	25,15	67,06
1450	5,4206(2)	819 (±15)	83,1	6,22	62,39
1500	5,4192(9)	900 (±28)	92	1,53	62,03
1550	5,4176(1)	1409 (±96)	97,5	0,73	61,16

(500–900°C), полученные четырехзондовым методом, и низкотемпературной области (200 – 500°C) — методом импеданса. Для сравнения также приведены значения электропроводности, измеренные методом импеданса для $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, полученного химическим методом синтеза [15]. Из рис. 6 видно, что проводимость $\sigma_{0,3}$ и $\sigma_{\text{гр.з}}$ в $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2$ мол. % TiO_2 близки. Напротив, в электролите $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ без добавки оксида титана величины $\sigma_{0,3}$ и $\sigma_{\text{гр.з}}$ существенно отличаются, а именно, проводимость объема зерен превышает проводимость границ зерен. Ранее мы предполагали, что проводимость границ зерен образцов с добавкой TiO_2 увеличивается по сравнению с проводимостью недопированного электролита, в котором она уменьшается в

результате оседания на границах зерен технологических примесей, образующихся в результате помола в шаровой мельнице. При другом методе получения электролита (например, химические методы, позволяющие получить мелкодисперсный материал без помола) в недопированном $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ проводимость объема зерен и проводимости границ зерен близки [15] (рис. 6). В нашем случае при добавлении оксида титана в $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ эти две составляющие электропроводности практически совпадают. Подобный эффект наблюдался при добавлении в электролит на основе CeO_2 оксидов кобальта и железа [16, 17]. Очевидно, что падение общей электропроводности при низких температурах в недопированном электролите обусловлено именно величиной

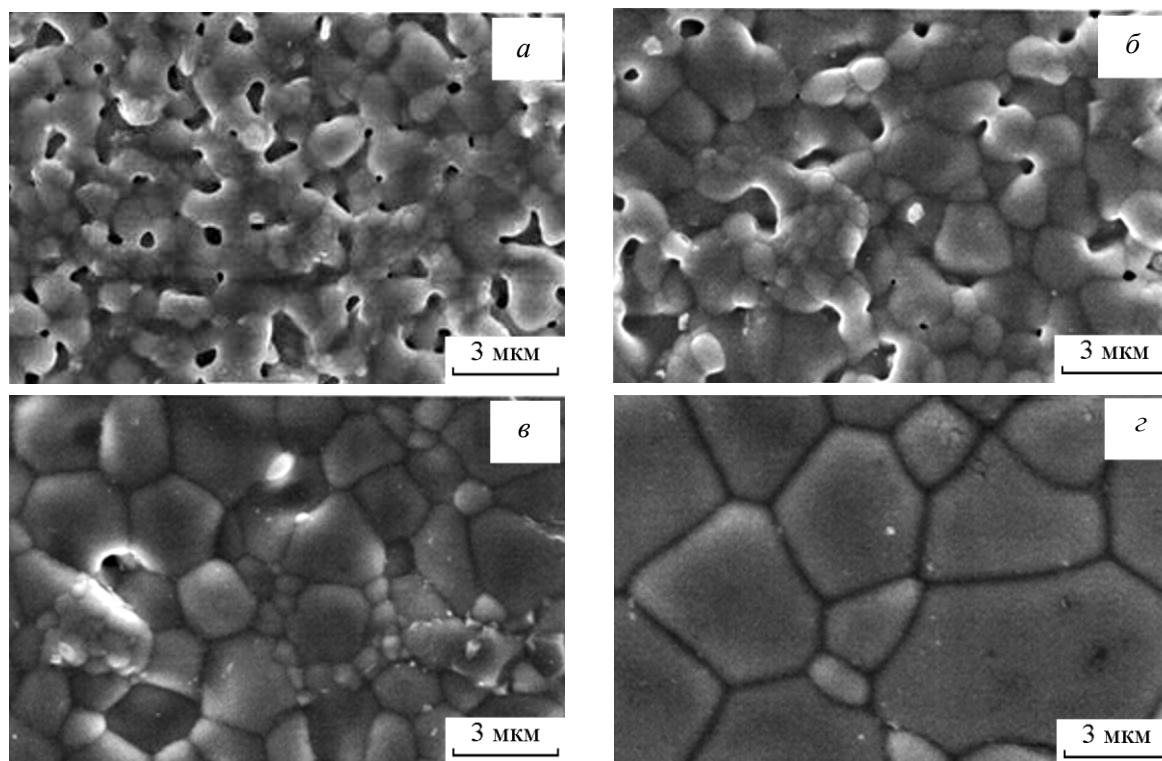


Рис. 7. Микрофотографии поверхности образцов $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2\%$ TiO_2 , полученных при разной температуре спекания, °C: а – 1400; б – 1450; в – 1500; г – 1550.

проводимости границ зерен. Это обстоятельство является также причиной снижения энергии активации общей проводимости $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ при небольших добавках оксида титана.

Нами также было исследовано влияние температуры спекания на электрические свойства $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2$ мол. % TiO_2 . При увеличении температуры спекания электропроводность значительно увеличивается, однако энергия активации общей проводимости остается практически постоянной при температуре спекания выше 1450°C , когда формирования зерна завершается, и рост плотности образцов происходит за счет укрупнения зерна (табл. 2, рис. 7).

Оптические свойства поверхности образцов

Измерение эллипсометрических параметров Δ и ψ , измеренных в разных точках поверхности образца, и последующий расчет величин n и k показывает, что массив экспериментальных значений показателей преломления и коэффициентов поглощения имеет существенный разброс. Значения n и k , рассчитанные в результате усреднения экспериментальных значений в разных точках поверхности, дает только одно значение $n_{\text{ср}}$ для вещественной части, и одно значение для мнимой части $k_{\text{ср}}$ комплексного показателя преломления N . Причины разброса оставались не ясными, поэтому был рассмотрен метод статистической обработки наблюдаемых экспериментальных значений. Описанный в [18, 19] метод обработки одномерной статистической совокупности X элементов x_k создан в предположении, что изучаемая совокупность наблюдаемых значений имеет чисто случайный характер. Поэтому наша задача должна сводиться к тому, чтобы найти закон соответствующего распределения частоты $\omega(x)$ или плотности вероятности $f(x)$ наблюдаемых значений. Эта цель достигается путем разделения всего диапазона наблюдаемых значений на интервалы, подсчетом количества случаев в каждом интервале, построения гистограммы, аппроксимации её кривой и интерполяции её подгоночными функциями известных видов распределений с использованием различных критериев согласия. Какой-либо теории, определяющей количество интервалов, на которые необходимо разбить диапазон изменения значений параметра, не существует. В этой связи обработку результатов измерений проводили по разработанному алгоритму, но с тем отличием, что вместо функции частоты ω использовали функцию интенсивности I наблюдаемых значений от выбранного в качестве аргумента — параметра, приходящегося на

середину соответствующего интервала его значений. Сами интервалы получаются разбиением упорядоченного диапазона значений исследуемого параметра (располагаемого по возрастанию величины) с шагом интервала H . Под интенсивностью наблюдаемых значений параметра в пределах выбранного интервала понимается сумма весов, наблюдаемых значений параметра x_k , попадающих в этот интервал. Был испытан вариант, когда вес значения параметра, совпадающего точно с серединой интервала, принимался за 1, а совпадающий с любой из границ интервала за 0. Тогда веса

$$p_k = p(x_k), \quad (3)$$

всех остальных значений определялись линейной зависимостью в области значений от 0 до 1:

$$p_k = 1 - 2 \frac{|x_{\text{ср}}^i - x_k|}{H_i}, \quad (4)$$

где в числителе записана абсолютная величина разности между значением параметра в центре i -го интервала (срединное значение, которое не следует отождествлять со средним значением этого параметра в i -ом интервале):

$$x_{\text{ср}}^i = \frac{x_{i+1} - x_i}{2}, \quad (5)$$

где x_k — k -е значение изучаемого параметра; H_i — длина i -го интервала; x_i, x_{i+1} — границы i -го интервала.

Преимущество этого варианта заключалось в том, что вес параметра, значение которого точно совпадало с границей интервала, был равен 0, а соседние с ним значения имели веса лишь незначительно отличавшиеся от 0. Тем самым отсутствовал скачок интенсивности между данными значениями, который наблюдался бы в способе прототипа. Однако, при таком подходе возникал другой недостаток, состоящий в том, что вес значения параметра, совпадающего со значением границы интервала, принимался равным 0, само это значение никак не учитывалось при определении интенсивностей любого из смежных интервалов. Поэтому напрашивалось более рациональное решение считать вес значения параметра, совпадающего с границей интервала, равным 0,5, а вес срединного значения x в i -ом интервале принимать равным 1, тогда веса всех остальных значений параметра определялись бы линейной зависимостью от 0,5 до 1 по формуле

$$p_k = 1 - \frac{|x_{\text{ср}}^i - x_k|}{H_i}. \quad (6)$$

Суммируя определяемые по формуле (4) веса отдельных значений параметра, находим интенсивности $I_i(x_k)$ значений x_k в каждом i -ом интервале:

$$I_i(x_k) = \sum_k p_k^i. \quad (7)$$

Такой подход позволил выявить, что экспериментальные значения оптических констант вещества, измеренные в разных точках поверхности образца, подчиняются некоторому распределению. Обработку результатов измерений проводили по следующему алгоритму, рассмотренному в [20].

В соответствии с разработанным алгоритмом зависимость интенсивности значений $I(n_k)$ от величины n для электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, содержащего до 3 мол.% TiO_2 (синтезированного при 1520°C), представлена на рис. 8. Зависимость $I(n_k) - n$ имеет два максимума $n_1^{\max}$ и $n_2^{\max}$, положение которых зависит от концентрации TiO_2 . Увеличение концентрации TiO_2 от 1 и 2 мол. % вызывает смещение максимумов $n_1^{\max}$ и $n_2^{\max}$ в область более высоких значений n . Дальнейшее увеличение концентрации TiO_2 до 3 мол.% приводит к смещению $n_1^{\max}$ и $n_2^{\max}$ в сторону меньших значений n . Полученные результаты показывают, что многократное измерение поля-

ризационных углов Δ и ψ в разных точках поверхности образца и последующее усреднение вычисленных величин n не позволяет однозначно определить истинное значение оптических констант оксидной системы. По сравнению с простым усреднением значений оптической постоянной n , кривая распределения $I(n_k) - n$ дает более сложную картину структуры поверхности электролита.

Из приведенных выше представлений следует, что $(1-x)\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ — твердый раствор типа флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), должен иметь только одну ось симметрии и одно значение N . Следовательно, на зависимости $I(n_k) - n$ значения $n_1^{\max}$ и $n_2^{\max}$ следует рассматривать, как “псевдопоказатели преломления”, характеризующие особенности структуры анализируемой поверхности.

Средние значения оптических постоянных n_{av} , k_{av} , рассчитанных в результате усреднения экспериментальных значений в 50 точках поверхности образца, а также рассчитанные значения диэлектрических постоянных ϵ' , ϵ'' и $\tan \delta$ керамики $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ с добавками TiO_2 представлены в табл. 3. Анализ изменения оптических свойств поверхности показывает, что увеличение величины n_{cp} от содержания спекающей добавки наблюдается вплоть до 2 мол. %

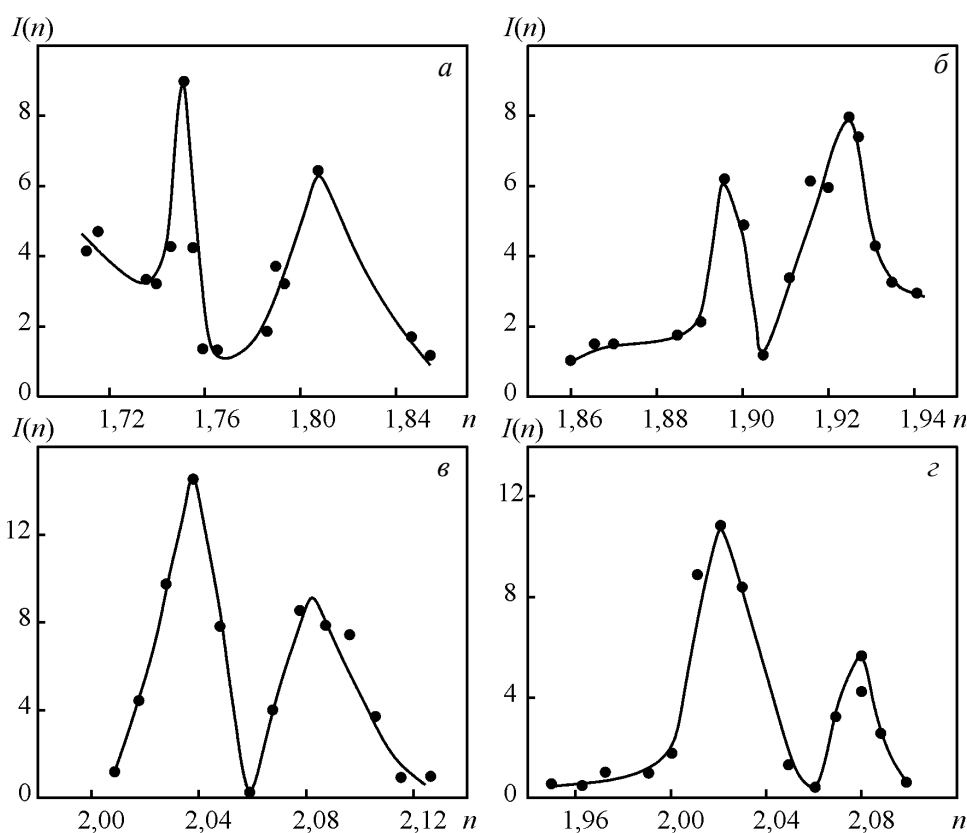


Рис. 8. Зависимость $I(n) - n$. а — $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$; б — $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 1$ мол.% TiO_2 ; в — $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 2$ мол. % TiO_2 ; г — $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta} + 3$ мол.% TiO_2 .

Таблица 3

Оптические свойства $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ допированного оксидом титана

TiO_2 , мол. %	$n_{\text{ср}}$	$k_{\text{ср}}$	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
0	1,7824	0,06589	3,17256	0,23488	0,07403
1	1,9766	0,15387	3,88323	0,60827	0,15664
2	2,0596	0,13344	4,22410	0,54966	0,13012
3	2,0234	0,08904	4,08618	0,36032	0,08818
4	2,0261	0,09814	4,09537	0,39768	0,09710
5	2,0052	0,07716	4,01485	0,30944	0,07707
6	1,9186	0,14065	3,66122	0,53970	0,14740

TiO_2 , а затем остается почти неизменным вплоть до 4 мол. %, а затем уменьшается. Известно, что диэлектрические потери в кристалле распадаются на две категории: внутренние и внешние. Внутренние потери зависят от структуры кристалла и могут быть описаны взаимодействием фононов системы с переменным электрическим полем [21, 22]. Внешние потери обусловлены несовершенствами кристаллической структуры, то есть связаны с примесями, микроструктурными дефектами, границами зерен, пористостью, микротрещинами и случайной ориентацией кристаллитов. Ясно, что в нашем эксперименте диэлектрические потери в синтезированной керамике определяются этими внешними потерями. Микрофотографии поверхности образцов (рис. 2, 7) показывают, что микроструктура поверхности зависит как от количества вводимой добавки TiO_2 , так и от температуры синтеза электролита. Измерение в разных точках поверхности образца эллипсометрических параметров Δ и ψ отражают изменение оптических свойств керамики от действия факторов, перечисленных выше. Например, при добавке 1 мол. % TiO_2 метод РФА еще не фиксирует изменений в структуре образца, однако метод поверхностного микроанализа уже показывает растворение титана в матрице базового материала с образованием соединения состава $(\text{CeO}_2)_{0,706}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,243}(\text{TiO}_2)_{0,0087}$, а метод эллипсометрии фиксирует изменение оптических свойств электролита. Как уже было отмечено выше, увеличение концентрации TiO_2 до 3 мол. % приводит к образованию на поверхности фазы $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 3в, точка 1) и фазы $(\text{CeO}_2)_{0,18}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{TiO}_2)_{0,27}$ (рис. 3в, точка 2). Дальнейшее увеличение TiO_2 ведет к росту числа поверхностных примесей. Кроме вышеупомянутых фаз наблюдается существование игольчатой фазы состава $(\text{CeO}_2)_{0,08}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,62}(\text{SiO}_2)_{0,2}$, что в свою очередь, отражается на изменении оптических свойств. Наряду с перечисленными факторами, увеличение температуры спекания является причиной роста размера кристаллитов, размер которых

достигает 1409 Å при 1550°C, а теоретическая плотность при этой температуре составляет 97,5%, что также вносит свои коррективы в изменение оптических свойств электролита. Таким образом, результаты изучения поверхности методами СЭМ и эллипсометрии позволяют аттестовать несовершенства поверхности керамики, наблюдаемые при синтезе $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ при введении спекающих добавок.

Выводы

Изучено влияние модифицирующей добавки TiO_2 на электрофизические свойства $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Введение оксида титана до 3 мол. % увеличивает электропроводность образцов и снижает энергию активации. Уменьшение энергии активации при малых содержаниях добавки происходит за счет увеличения проводимости границ зерен. Увеличение содержания TiO_2 выше 4 мол. % уменьшает проводимость керамики из-за образования низкопроводящих фаз на границах зерен и поверхности образца.

Микроструктура поверхности электролита зависит как от температуры синтеза, так и от количества вводимой добавки TiO_2 . С увеличением содержания оксида титана увеличивается плотность и микротвердость образцов, а температура спекания снижается.

Исследованы оптические свойства поверхности керамических образцов. Предложен алгоритм выявления скрытых максимумов на зависимости $I(n_k) - n$, получаемой из анализа массива эллипсометрических параметров Δ и ψ . Показано, что диэлектрические потери в керамике обусловлены несовершенствами керамики, наблюдаемыми при синтезе $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ при введении модифицирующей добавки.

Авторы благодарят сотрудников ИВТЭ УрО РАН Л.А.Кузьмину за работу по определению микротвердости керамики и И.Ю.Ярославцева за помощь в обработке результатов измерений импеданса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 09-03-00181.

Литература

1. Etsell T.H., Flengas S.N. Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes. Chemical Reviews, 1970, v. 70, no. 3, p. 365 – 369.
2. Mogensen M., Lindegaard T., Hansen U.R. Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes

- of Doped CeO₂. J. Electrochem. Soc., 1994, v. 141, no. 8, p. 2122 – 2128.
3. Knip J., Yin Q., Kumakiri I., Lin Y.S. Electrical conductivity and oxygen permeation properties of SrCoFeO_x membranes. Solid State Ionics, 2010, v. 180, no. 40, p. 1633 – 1639.
 4. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Shaula A.L., Figueiredo F.M., Naumovich E.N., Marques F.M.B. Oxygen transport in Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-based composite membranes. Solid State Ionics, 2003, v.160, p. 247 – 258.
 5. Dou S., Masson C.R. Mechanism of oxygen permeation through lime-stabilized zirconia. J. Electrochem. Soc. 1985, v. 132, p. 1843 – 1849.
 6. Naito H., Arashi H. Electrical properties of ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃ system. Solid State Ionics, 1992, v. 53 – 56, p. 436 – 441.
 7. Pikalova E. Yu., Maragou V.I., Demin A.K., Murashkina A.A., Tsiakaras P.E. Synthesis and electrophysical properties of (1-x)Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}+xTiO₂ (x=0–0,6) solid solutions. Solid State Ionics, 2008, v. 179, no. 27 – 32, p. 1557 – 1561.
 8. Qin L.H., Zheng Y.D., Zhang R. Study of Ge₂Si_{1-x}/Si Superlattices by Ellipsometry. Appl. Phys., 1992, v. A55, p. 297 – 300.
 9. Dahoo P.R., Girard A., Dumond Y., Tessier M., Keller N., Guyot M. Characterization of pulsed laser deposited SmFeO₃ morphology: effect of fluence, substrate temperature and oxygen pressure. Appl. Phys., 2004, v. A 79, p. 1399 – 1403.
 10. Lozer R.V., Larson D.T. A Fortran 4 Program for Ellipsometry Measurements of Surface Films. RTF-1392 UC-32 Mathematic and Computer. The Dow Chemical Comp., 1968, 35 p.
 11. Azzam R.M.A., Baschra N.M. Ellipsometry and polarized light. North-Holland Publishing Company. Amsterdam · New York · Oxford, 1977, 583 p.
 12. Lee J.-H., Mori T., Li J.-G., Ikegami T., Drennan J., Kim D.-Y. Scavenging of Siliceous Grain-Boundary Phase of 8-mol% — Ytterbia-Stabilized Zirconia without Additive. J. Amer. Ceram. Soc., 2001, v. 84, no. 11, p. 2734 – 2736.
 13. Kleinlogel C.M., Gauckler L.J. Mixed Electronic-Ionic Conductivity of Cobalt Doped Cerium Gadolinium Oxide. J. Electroceram. Soc., 2000, v. 5, no. 3, p. 231 – 243.
 14. Bauerle J.E. Study of solid electrolyte polarization by complex admittance method. J.Phys. Chem. Solids, 1969, v. 30, no. 12, p. 2567 – 2570.
 15. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Ярославцев И.Ю., Казанцев В.А., Ваганов Е.Г. Электропроводность и дилатометрия твердого электролита Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} в окислительных и восстановительных атмосферах. Электрохимия, 2007, т. 43, № 8, с. 935 – 941.
 16. Zhang T., Hing P., Huang H., Kilner J. Sintering and grain growth of CoO-doped CeO₂ ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2002, v. 22, p. 27 – 34.
 17. Zhang T. S., Ma J., Kong L. B., Zeng Z. Q., Hing P., Kilner J. A. Final-stage sintering behavior of Fe-doped CeO₂. Materials Science and Engineering B, 2003, v. 103, no. 2, p. 177 – 183.
 18. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969, 576 с.
 19. Щиголов Б.М. Математическая обработка наблюдений. М.: Наука, 1969, 344 с.
 20. Головкин Б.Г., Сальников В.В. Способ определения эллипсометрических параметров. Заявка на изобретение № 2007124252/28(026411) от 27.06.07. Положительное решение о выдаче патента на изобретение 29 августа 2008 г.
 21. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev A.K., Venkatesh J., Setter N. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. J.of Electroceramics, 2003, v. 11, p. 5 – 66.
 22. Penn S.J., Alford Neil McN, Templeton A., Wang X., Xu M., Reece M., Schrapel K. Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina. J. Amer. Ceram. Soc., 1997, v. 80, no. 7, p. 1885 – 1888.

Пикалова Елена Юрьевна — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), научный сотрудник. Специалист в области электрохимии твердых электролитов. E-mail: E.Pikalova@rambler.ru.

Сальников Валентин Васильевич — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения, оптических свойств керамики. E-mail: V.Salnikov@ihte.uran.ru.

Головкин Борис Георгиевич — Институт химии твердого тела УрО РАН, (г.Екатеринбург), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области химии твердого тела, математического моделирования.

Панкратов Александр Алексеевич — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), научный сотрудник. Специалист в области микроскопии и энерго-дисперсионного микроанализа. E-mail: A.Pankratov@ihte.uran.ru.

Береснев Сергей Михайлович — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), научный сотрудник. Специалист в области кинетики электрохимических процессов в системах с твердым электролитом. E-mail: beresnev_sm@mail.ru.