

Влияние условий проведения синтеза на физико-химические свойства ксерогелей, нанопорошков и керамических материалов в системе $\text{CeO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$

М. В. Калинина, Д. А. Дюскина, Т. В. Хамова, Л. Н. Ефимова,
И. Ю. Кручинина, О. А. Шилова

Жидкофазными методами синтеза: методом совместного осаждения гидроксидов и совместной кристаллизации азотнокислых солей синтезированы высокодисперсные мезопористые порошки состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$), обладающие удельным объемом пор $0,030 - 0,111 \text{ см}^3/\text{г}$ и площадью удельной поверхности $7,40 - 119,26 \text{ м}^2/\text{г}$. На их основе получены керамические наноматериалы заданного состава с размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) $\sim 69 - 88 \text{ нм}$ ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$). Изучены физико-химические свойства полученной керамики; выявлено, что она представляет собой твердые растворы с открытой пористостью в интервале $17 - 30 \%$, с высокими значениями относительной плотности $89 - 96 \%$. По своим физико-химическим свойствам (плотность, коэффициент термического расширения) полученные керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.

Ключевые слова: соосаждение гидроксидов, совместная кристаллизация солей, оксиды, высокодисперсные порошки, нанокерамика, плотность, пористость, топливные элементы, катодные материалы.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-7-23-33

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 настоящее время международное сообщество серьезно обеспокоено проблемой глобального потепления, потребности в энергии удовлетворяются за счет использования ископаемого топлива, невозобновляемых ресурсов, что приводит к серьезным экологическим последствиям. В связи с этим, основное внимание мирового научного сообщества обращено к поискам альтернативных источников энергии, из которых особый интерес представляет развитие экологически чистой и ресурсосберегаю-

щей водородной энергетики. Использование водорода и топливных элементов, являющихся основой так называемой водородно-ориентированной экономики, открывает совершенно уникальный путь получения “безопасной” энергии, выработка которой не влияет на климат, обеспечивает повышение эффективности использования энергии и способствует созданию энергетических источников, свободных от выброса парниковых газов [1 – 4].

Стратегия развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года определяет стратегическую и экономическую важность развития Арктики. Отмечается, что одной из проблем является высокая доля локальной генерации электроэнергии на основе использования экономически неэффективного и экологически небезопасного дизельного топлива. Использование в качестве

источника энергии топливных элементов является перспективным решением этой проблемы.

В связи с этим, актуальными и своевременными являются разработки компонентов для среднетемпературных топливных элементов, которые могут быть использованы для генерации электроэнергии с применением в качестве топлива любых углеводородов, преобразованных в синтез-газ (H_2 -CO).

Поиск новых эффективных источников электрической энергии, удовлетворяющих экологическим требованиям, является перспективным направлением в современном материаловедении. Применение электрохимического способа получения электроэнергии — одно из наиболее перспективных методов решения проблемы.

Одним из способов преобразования энергии топлива в электроэнергию с высоким КПД (до 70 – 80 %), являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), в которых химическая энергия топлива при окислении превращается непосредственно в электрическую [5 – 7].

В основе ТОТЭ (в международной терминологии — solid oxide fuel cells (SOFC)) лежит такое же устройство ячейки, как и в любом другом топливном элементе, представляющей собой катод и анод, разделенные электролитом (в данном случае керамическим электролитом, который отвечает за трансфер ионов кислорода). В настоящее время разрабатываются топливные элементы различного типа, основным признаком их классификации является тип электролита. 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. Такой процесс осуществляется только при наличии кислородных вакансий, в связи с этим оптимальным является тот материал электролита, в кристаллической решетке которого присутствуют анионные вакансии [8 – 10]. В последнее время наиболее перспективными в качестве среднетемпературных электролитов считают материалы с кислород-ионной проводимостью на основе диоксида церия, не уступающие по своим характеристикам традиционно используемым материалам на основе диоксида циркония и кроме того, позволяющие существенно снизить рабочую температуру топливной ячейки (на 300 – 400 °C) [11, 12]. Наиболее предпочтительными в качестве электролитов на основе CeO_2 для СТ ТОТЭ являются твердые растворы в системах $CeO_2 - Nd_2O_3$ (Gd_2O_3 , Sm_2O_3), что связано с их

высоким уровнем проводимости благодаря наименьшей энергии связи катиона допанта и кислородной вакансии в структуре флюорита [13]. Для получения твердых электролитов с оптимальными эксплуатационными характеристиками (ионная проводимость, газоплотность, термическая стойкость, механическая прочность) необходимы высокодисперсные порошки [8, 9]. На электрические свойства электролитов $CeO_2 - Nd_2O_3$ оказывает влияние множество факторов: используемый метод синтеза, дисперсность полученных порошков-прекурсоров, плотность керамического материала, размер зерен [14 – 18].

Наиболее экономически выгодными и простыми в исполнении для синтеза нанопорошков являются жидкофазные методы: гидротермальный синтез [19], золь-гель метод [20], совместное осаждение гидроксидов из растворов неорганических солей и совместная кристаллизация солей [21 – 23]. Метод совместного осаждения гидроксидов с низкотемпературной обработкой является наиболее перспективным химическим методом, так как позволяет более тонко контролировать дисперсность и микроструктуру целевых продуктов и получать слабоагломерированные ксерогели и наноразмерные порошки, обладающие высокими значениями удельной площади поверхности [13, 21, 22]. Несмотря на имеющиеся исследовательские работы, посвященные данной проблеме, нет четкой взаимосвязи между условиями синтеза, микроструктурой и электротранспортными свойствами твердых электролитов на основе $(CeO_2)_{1-x}(Nd_2O_3)_x$.

Цель данной работы — синтез нанопорошков состава $(CeO_2)_{1-x}(Nd_2O_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20, 0,25$) двумя альтернативными методами жидкофазного синтеза: совместным осаждением гидроксидов с низкотемпературной обработкой и совместной кристаллизацией солей; сравнительный анализ влияния методов синтеза на микроструктуру и физико-химические свойства нанопорошков и керамики на их основе.

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: $D_{\text{ОКР}} = 0,9 \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, где λ — длина волны CuK_α -излучения, β — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [24]; дифференциальный термический анализ (ДТА) использовали для изучения процессов термолитиза, протекающих в соосажденных ксерогелях и порошках при нагревании в интервале температур 20 – 1000 °С (дериვაгограф Q-1000 фирмы MOM). Измерение удельной площади поверхности синтезированных нанопорошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 4200В. На основании полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ образцов с использованием модели Брюнауэра – Эммета – Теллера (БЭТ, Brunauer – Emmett – Teller (BET)). Расчет распределения пор по размерам осуществляли на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ, Barrett – Joynner – Halenda method BJH); термическую обработку порошков проводили в печи фирмы Nabertherm с программным управлением в интервале температур 25–1300 °С в течение 1 – 2 ч с последующим медленным охлаждением в печи; определение открытой пористости и кажущейся плотности образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [25].

Обсуждение результатов

Синтез ксерогелей, нанопорошков и керамических материалов составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20, 0,25$) методом совместной кристаллизации солей и совместного осаждения гидроксидов

Рассчитанные количества исходных реагентов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) смешивали в стакане для приготовления раствора солей с концентрацией $\sim 0,5$ М. Затем переливали в выпарную чашку и ставили на нагретую водяную баню. Проводили нагрев смеси до полного испарения жидкости в течение 3 часов и образования пересыщенного раствора. По мере осуществления процесса выпаривания возрастает степень пресыщения, что обуславливает начало процесса кристаллизации, а именно зарождение новой фазы — центров кристаллизации, превращающихся в мелкие кристаллики, которые концентрируются в растворе. Пересыщенный раствор охлаждали при

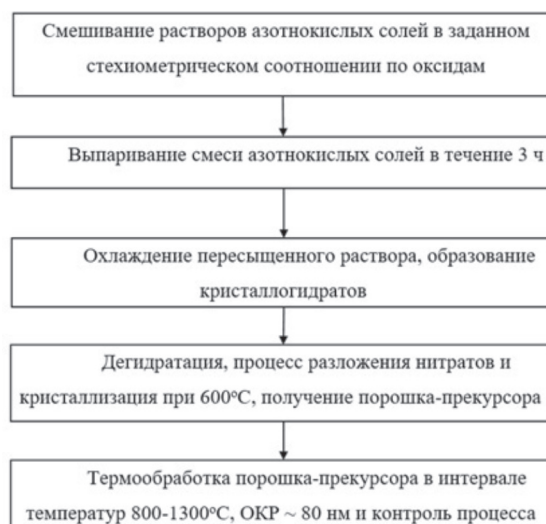


Рис. 1. Схема синтеза нанопорошков методом совместной кристаллизации солей.

Fig. 1. Scheme of the synthesis of nanopowders by the method of co-crystallization of salts.

температуре 3 – 5 °С. При охлаждении на поверхности образовавшихся кристаллов адсорбируются новые частицы. Полученный кристаллогидрат сушили при температуре 120 °С в течение 3 ч для удаления адсорбционной воды. Этапы процесса синтеза нанопорошков методом совместной кристаллизации солей представлены в виде схемы на рис. 1.

Синтез ксерогелей и нанодисперсных порошков с разным концентрационным соотношением оксидов в системе $\text{CeO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов с использованием обратного титрования с последующей низкотемпературной обработкой. Для синтеза использовали азотнокислые соли церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и самария $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), из которых были приготовлены разбавленные растворы с концентрацией $\sim 0,1$ М [13]. В качестве осадителя был выбран водный раствор гидрата аммиака $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \sim 1$ М.

Учитывая значения pH-осаждения для каждого гидроксида, определенные методом потенциометрического титрования, значение pH реакционной смеси поддерживали в интервале 11 – 12, концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляла ~ 1 М. Осаждение проводили с минимальной скоростью $V_{\text{ос}} = 0,02$ см³/с при тщательном перемешивании. Потенциометрическое титрование растворов для определения интервалов pH-осаждения гидрок-

Таблица 1

Значения рН осаждения гидроксидов церия и самария

Исходный реагент (соль)	Концентрация водного раствора соли	Осаждаемый гидроксид	Интервал рН-осаждения гидроксида
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,1 М	$Ce(OH)_3$	8,3 – 9,8
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0,1 М	$Nd(OH)_3$	7,3 – 8,7

Table 1

pH values precipitation of cerium and samarium hydroxides

сидов проводили с помощью рН-метра 150 М (табл. 1).

Полученный гелеобразный осадок гидроксидов фильтровали, а затем замораживали при $-25\text{ }^\circ\text{C}$, 24 ч для дезагломерирования и сохранения высокой дисперсности соосажденного продукта в системе $CeO_2 - Nd_2O_3$ (рис. 2).

При замораживании геля, наряду с удалением из гелеобразного осадка адсорбционной и кристаллизационной воды, также происходит и его максимально быстрое отверждение, что позволяет сохранить в твердой фазе высокую химическую однородность. Применение в процессе синтеза низкотемпературной обработки определяет эволюцию микроструктуры и позволяет получить более высокодисперсные продукты [16].

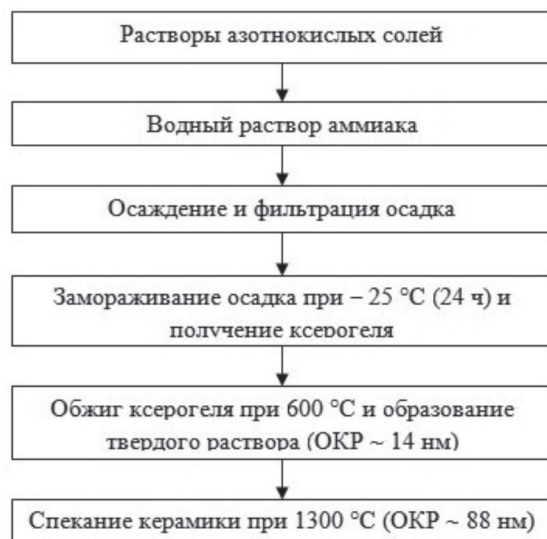


Рис. 2. Схема синтеза нанопорошков в системе $CeO_2 - Nd_2O_3$ методом совместного осаждения гидроксидов Ce и Nd.

Fig. 2. Scheme of the synthesis of nanopowders in $CeO_2 - Nd_2O_3$ system by the method of co-precipitation of cerium and neodymium hydroxides.

Полученные в результате сушки ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) рентгеноаморфные ксерогели, синтезированные двумя методами (совместной кристаллизацией солей и соосаждения гидроксидов) затем подвергались термообработке ($600\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч) для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Далее проводили консолидацию полученных нанопорошков путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч).

Результаты исследования и их обсуждение

Термическое поведение синтезированных ксерогелей заданного состава, полученных методами совместной кристаллизации солей и совместного осаждения гидроксидов с последующей заморозкой, было изучено с помощью дифференциального термического анализа до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$). В качестве примера на рис. 3 представлена термограмма ксерогеля состава $(CeO_2)_{0,80}(Nd_2O_3)_{0,20}$, полученного методом совместной кристаллизации солей (a) и методом совместного осаждения гидроксидов церия и неодима (b). Для образца, полученного методом совместной кристаллизации солей (рис. 3b), наблюдается эндотермический эффект с минимумом при $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$. Такой эффект можно объяснить процессом десорбции с поверхности частиц физически связанной воды. Далее можно наблюдать десорбцию структурно связанной воды, а также разложение остатков нитратов. Эти процессы соответствуют интервалу температур $300 - 380\text{ }^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 3, экзоэффект довольно узкий и осуществляется при $280 - 320\text{ }^\circ\text{C}$. Такой эффект может быть обусловлен кристаллизацией кубического твердого раствора.

Как следует из рис. 3b эндотермический эффект, соответствующий процессу дегидратации при температуре $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ отсутствует. Такой результат свидетельствует об удалении физически

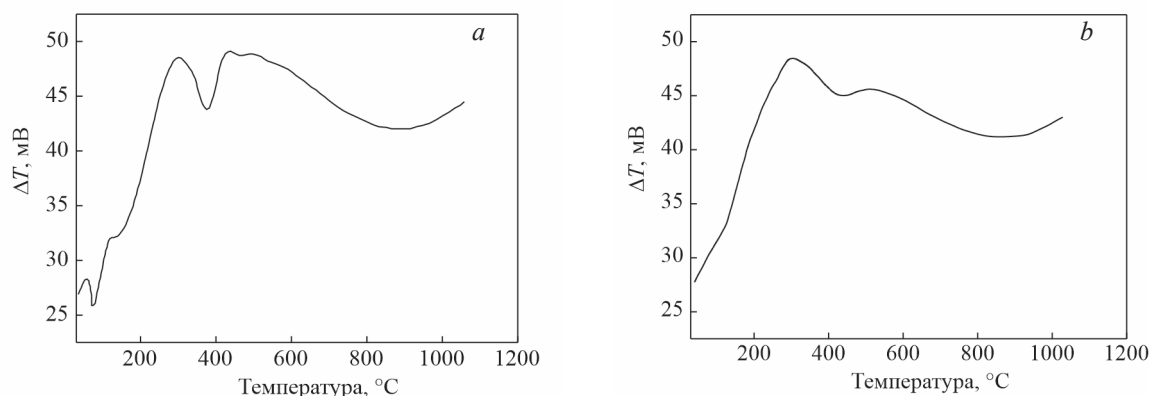


Рис. 3. Результаты дифференциально-термического анализа нанопорошка состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,20}$, полученного методами: *a* — совместной кристаллизации солей, *b* — совместного осаждения гидроксидов с низкотемпературной обработкой.

Fig. 3. Results of differential thermal analysis of composition xerogel $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,20}$ obtained by the method of: *a* — co-crystallization of salts, *b* — co-precipitation of hydroxides with low temperature treatment.

связанной воды в процессе низкотемпературной обработки. В интервале 260 – 280 °С для данных порошков также наблюдается относительно узкий экзотермический эффект, вызванный началом кристаллизации кубического твердого раствора.

Таким образом, интервал температур, в котором наблюдается экзотермический эффект, характерный для процесса кристаллизации твердого раствора, при использовании совместного осаждения гидроксидов снижается, по сравнению с образцами, полученными методом совместной кристаллизации солей с 280 – 320 °С до 260 – 280 °С. Это можно объяснить влиянием низкотемпературной обработки ксерогеля, используемой в данном методе. Удаление физически связанной воды способствует ослаблению взаимодействий частиц между собой, способствуя понижению температуры образования твердого раствора типа флюорита. В интервале температур 600 – 1000 °С наблюдается широкий эндоэффект [26]. Это может быть связано либо с изменением кристаллической структуры порошков, либо с процессами удаления конституционной воды. Исследования методом рентгенофазового анализа показали, что изменения структуры порошков после термообработки на 1300 °С не происходит, следовательно, этот эффект обусловлен потерей химически связанной воды. Такой эффект, видимо, связан с химическими особенностями оксида неодима, являющегося очень гигроскопическим веществом [26].

Нанопорошки в системе $\text{CeO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$, полученные разными методами были исследованы с

помощью метода низкотемпературной тепловой адсорбции азота.

В качестве примера рассмотрим изотермы адсорбции – десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для нанопорошка состава $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$, полученного методом совместного осаждения, после термообработки при 120 °С (рис. 4).

Как видно из рис. 4а, нанопорошок обладает мезопористой структурой, поскольку изотерма адсорбции-десорбции по классификации ИЮПАК (IUPAC) — Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry) соответствует IV типу. Также согласно классификации ИЮПАК вид капиллярно-конденсационного гистерезиса изотермы адсорбции-десорбции по классификации ИЮПАК соответствует типу H_3 , что свидетельствует о преобладании пластинчатых частиц, образующих щелевидные поры. В данном нанопорошке преобладают мелкие мезопоры 2 – 10 нм. Суммарный объем пор составляет 0,086 см³/г, а площадь удельной поверхности 69,646 м²/г. В качестве примера на рис. 5 представлены изотермы адсорбции-десорбции и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для нанопорошков (термообработка 120 °С) состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,20}$, синтезированного методом кристаллизации солей. Из рис. 5а следует, что нанопорошок обладает мезопористой структурой, так как изотерма адсорбции-десорбции по классификации ИЮПАК соответствует IV типу. Также

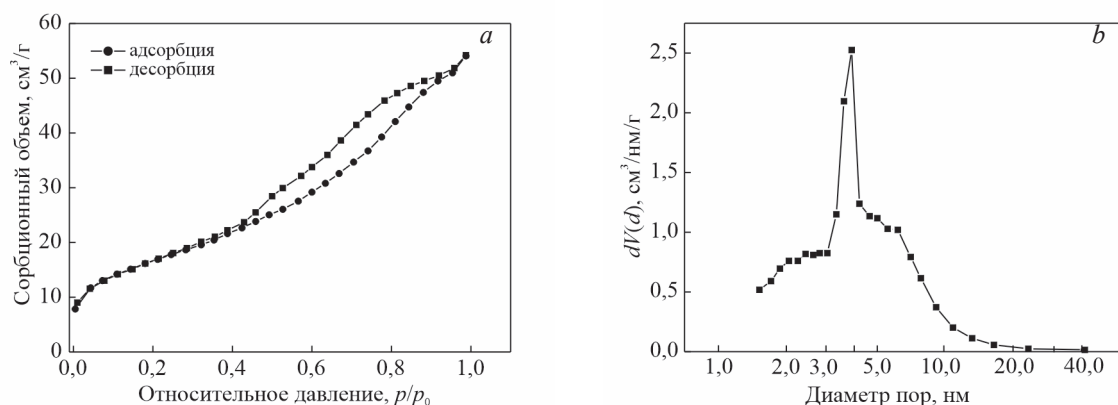


Рис. 4. Изотерма адсорбции – десорбции (a) и дифференциальная кривая распределения пор по размерам (b) для нанопорошка (термообработка 120 °С) состава $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$, синтезированного методом соосаждения гидроксидов.

Fig. 4. Adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution differential curve (b) for nanopowder (heat treatment 120 °C) composition $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$ synthesized by the method of co-precipitation of hydroxides.

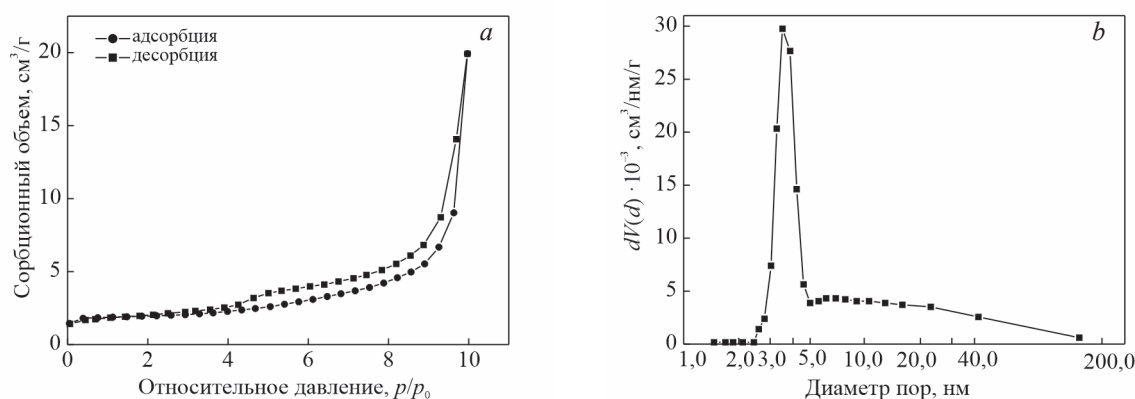


Рис. 5. Изотермы адсорбции – десорбции (a) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (b) для нанопорошка (термообработка 120 °С) состава: $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,20}$, синтезированного методом совместной кристаллизации солей.

Fig. 5. Adsorption – desorption isotherm (a) and pore size distribution differential curve (b) for nanopowder (heat treatment 120 °C) composition $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,20}$ synthesized by the method of co-crystallization of salts.

согласно классификации ИЮПАК вид гистерезиса изотермы адсорбции-десорбции соответствует типу H2, что свидетельствует о преобладании пор бутылкообразной формы. В данном нанопорошке преобладают мелкие мезопоры 3 – 7 нм. Суммарный объем пор составляет 0,031 см³/г, а площадь удельной поверхности 7,405 м²/г.

В табл. 2 для сравнения представлены характеристики микроструктуры порошков, синтезированных методом совместного осаждения

гидроксидов и методом совместной кристаллизации солей, определенные с помощью метода БЭТ.

Как видно, в случае использования метода совместного осаждения удельная площадь поверхности возрастает в интервале 27 – 119 м²/г, средний размер пор уменьшается и находится в интервале ~ 3,5 – 3,9 нм, а их удельный объем возрастает до 0,04 – 0,111 см³/г.

В табл. 3 представлены некоторые физико-химические свойства твердых растворов в системе

Таблица 2

Характеристики микроструктуры порошков, синтезированных методом соосаждения гидроксидов (после обжига при 120 °С) (I) и методом совместной кристаллизации солей (после обжига при 600 °С) (II)

Table 2

Characteristics of the microstructure of the powders synthesized by the method of co-precipitation of hydroxides (I) and by the method of co-crystallization of salts (II)

Состав	Удельная площадь поверхности, $S_{уд}$, м ² /г		Средний размер пор, $D_{пор}$, нм		Удельный объем пор, $V_{пор}$, см ³ /г	
	I	II	I	II	I	II
(CeO ₂) _{0,95} (Nd ₂ O ₃) _{0,05}	119,268	12,473	3,584	3,761	0,111	0,040
(CeO ₂) _{0,90} (Nd ₂ O ₃) _{0,10}	57,463	11,324	3,608	3,684	0,048	0,035
(CeO ₂) _{0,85} (Nd ₂ O ₃) _{0,15}	69,646	14,656	3,881	4,512	0,086	0,043
(CeO ₂) _{0,80} (Nd ₂ O ₃) _{0,20}	27,408	7,405	3,878	3,554	0,076	0,031
(CeO ₂) _{0,75} (Nd ₂ O ₃) _{0,25}	40,676	13,336	3,896	3,573	0,093	0,030

Таблица 3

Физико-химические свойства керамических образцов состава (CeO₂)_{1-x}(Nd₂O₃)_x (x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25), синтезированных методами совместного осаждения (I) и совместной кристаллизации (II)

Table 3

Physical and chemical properties of ceramic samples of compositions (CeO₂)_{1-x}(Nd₂O₃)_x (x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25) synthesized by the method of co-precipitation of hydroxides (I) and by the method of co-crystallization of salts (II)

Состав	Теоретическая плотность, ρ , г/см ³		Кажущаяся плотность, ρ_b , г/см ³		Относительная плотность, $\rho_{отн}$, %		ОКР, нм (1300°С)		Открытая пористость, P, %	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(CeO ₂) _{0,95} (Nd ₂ O ₃) _{0,05}	5,81	7,10	5,47	6,31	94	89	84	88	23,9	9,7
(CeO ₂) _{0,90} (Nd ₂ O ₃) _{0,10}	4,84	6,13	4,67	5,70	96	93	82	85	29,9	20,5
(CeO ₂) _{0,85} (Nd ₂ O ₃) _{0,15}	5,86	6,21	5,48	5,61	94	90	83	87	29,4	25,9
(CeO ₂) _{0,80} (Nd ₂ O ₃) _{0,20}	6,48	6,31	6,16	5,60	95	89	81	84	16,2	25,8
(CeO ₂) _{0,75} (Nd ₂ O ₃) _{0,25}	5,63	5,49	5,11	5,01	91	91	83	86	21,8	34,2

CeO₂ – Nd₂O₃, синтезированных разными методами.

Как видно из табл. 3, образцы обладают достаточно высокой плотностью, значения относительной плотности лежат в интервале 89 – 96 %, ОКР выше для образцов, синтезированных методом совместной кристаллизации, однако величина открытой пористости довольно большая, что, видимо, связано с химической природой самого оксида неодима [23].

Выводы

Методом совместного осаждения гидроксидов и совместной кристаллизации солей синтезированы ксерогели, высокодисперсные порошки состава: (CeO₂)_{1-x}(Nd₂O₃)_x (x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25), со средним размером кристаллитов ~ 14 нм,

мезопористой структурой с размером пор в интервале 3 – 4 нм, общим объемом пор в интервале 0,030 – 0,111 см³/г, площадью удельной поверхности 7,40 – 119,26 м²/г.

Консолидацией нанопорошков получена керамика заданного состава, представляющая собой кубические твердые растворы с ОКР 81 – 84 нм, синтезированных методом соосаждения с ОКР — 84 – 88 нм, синтезированных методом совместной кристаллизации, высокими значениями относительной плотности ~ 92 % .

Установлена соизмеримость значений КТР полученных электролитных материалов в системе CeO₂ – Nd₂O₃ 12,3 – 12,4 и изученных ранее катодных материалов на основе никелатов лантана 12,8 – 13,2, что позволяет рассматривать эту пару керамических материалов как составляющую часть ТОТЭ [27].

Полученные керамические электролитные материалы по своим физико-химическим свойствам (ОКР, плотность, коэффициент термического расширения) перспективны в качестве компонентов твердооксидных среднетемпературных топливных элементов.

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

Литература/References

1. Мошников В.А., Терукова Е.И. Основы водородной энергетики. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2010, 288 с.
- Moshnikov V.A., Terukova E.I. *Osnovy vodorodnoy energetiki* [Fundamentals of hydrogen energy]. St-Petersburg, Publishing house of St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, 2010, 288 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, no. 1, pp. 1 – 19.
3. Ponomareva A., Babushok V., Simonenko E., Simonenko N., Sevast'yanov V., Shilova O., Kruchinina I. Influence of pH of solution on phase composition of samarium-strontium cobaltite powders synthesized by wet chemical technique. *Sol-Gel Sci. Technol.*, 2018, v. 87, no. 1, pp. 74 – 82, 4 June 2018.
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. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2017, v. 8, no. 4, pp. 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, pp. 1301 – 1319.
6. Tarancón A. Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperature. *Energies*, 2009, v. 2, pp. 1130 – 1150.
7. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2010, 2 т., 1000 с.
- Ivanov-Shic A.K., Murin I.V. *Ionika tverdogo tela: v 2 t.* [Solid state ionics: in 2 v.]. St-Petersburg university publishing house, 2010, v. 2, 1000 p.
8. Trovarelli A. Bernal catalysis by ceria and related materials. *Catal. Sci. ser. L.: Imperial College Press*, 2002, v. 2, 528 p.
9. 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.
- Kuznetsova T.G., Sadykov V.A. Osobennosti defektnoy struktury metastabilnykh nanodispersnykh dioksidov tseriya i tsirkoniya i materialov na ikh osnove [Features of the defective structure of metastable nanodispersed cerium and zirconium dioxides and materials based on them]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 2008, v. 49, no. 6, pp. 886 – 905.
10. Jud E., Gauckler L.-J. The effect of cobalt oxide addition on the conductivity of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$. *J. Electroceram.*, 2005, v. 15, pp. 159 – 166.
11. 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. *Journal of Materials Science*, 2017, v. 52, no. 1, pp. 519 – 532.
12. 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, nanoparticles and thin films of the CeO_2 - Y_2O_3 system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, v. 61, no. 9, pp. 1061 – 1069.
13. Zhang T.S., Ma J., Kong L.B., Chan S.H., Kilner J.A. Aging behavior and ionic conductivity of ceria-based ceramics: a comparative study. *Solid State Ionics*, 2004, v. 170, pp. 209 – 217.
14. 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, pp. 1944 – 1952.
15. 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, pp. 89 – 102.
16. Moghadasi M., Du W., Li M. et al. Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties. *Ceramics International*, 2020, v. 46, no. 10, pp. 16966 – 16972.
17. Fathy A., Wagih A., Abu-Oqail A. Effect of ZrO_2 content on properties of Cu-Zr O_2 nanocomposites synthesized by optimized high energy ball milling. *Ceramics International*, 2019, v. 45, no. 2, pp. 2319 – 2329.
18. Li Z., He Q., Xia L. et al. Effects of cathode thickness and microstructural properties on the performance of protonic ceramic fuel cell (PCFC): A 3D modelling study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, v. 47, no. 6, pp. 4047 – 4061.
19. Kaneko K., Inoke K., Freitag B. et al. Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nano Lett.*, 2007, v. 7, no. 2, pp. 421 – 425.
20. Prasad D.H., Son J.-W., Kim B.-K. et al. 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, pp. 3107 – 3112.
21. Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L. et al. 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, v. 42, no. 5, pp. 505 – 511.
22. Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al. Study of the effect of methods for liquid-phase synthesis of nanopowders on the structure and physicochemical properties of ceramics in the CeO_2 - Y_2O_3 system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, v. 62, no. 10, pp. 1275 – 1285.
23. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В. и др. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных наноконкомпозитов для суперконденсаторов. *Физика и химия стекла*, 2012, т. 38, № 5, с. 653 – 664.
- Arsent'ev M.Yu., Tikhonov P.A., Kalinina M.V., et al. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva elektrodnykh i elektrolitnykh nanokompozitov dlya superkondensatorov [Synthesis and physico-chemical properties of electrode and electrolyte nanocomposites for supercapacitors]. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass], 2012, v. 38, no. 5, pp. 653 – 664.
24. Duran P., Villegas M., Capel F. et al. Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc*, 1996, v. 16, pp. 945 – 952.
25. ГОСТ 473.4-81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. Государственный стандарт СССР. М.: Издательство стандартов, 1981, 32 с.
- GOST 473.4-81. Izdeliya himicheski stoikie i termostoikie keramicheskie. Metod opredeleniya kajušcheysya plotnosti i kajušcheysya poristosti. [Products chemically resistant and heat-resistant ceramic. Method for determining apparent density and apparent porosity] Gosudarstvennyj standart SSSR [State standard of the USSR]. Standards publishing house, Moscow, 1981, 32 p.
26. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Изд. Наука, 1973, 207 с.
- Yukhnevich G. V. Infrakrasnaya spektroskopiya vody [Infrared spectroscopy of water]. Moscow, Science Edition, 1973, 207 p.
27. Калинина М.В., Дюскина Д.А., Хамова Т.В. и др. Синтез и исследование нанопорошков и керамики системы La_2O_3 - SrO - $Ni(Co,Fe)_2O_3$. *Перспективные материалы*, 2022, № 5, с. 49 – 57.
- Kalinina M.V., Dyuskina D.A., Khamova T.V. et al. Synthesis and investigation of physical and chemical properties of nanopowders and ceramics in the La_2O_3 - SrO - $Ni(Co,Fe)_2O_3$ system. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2022, v. 13, no. 5, pp. 1408 – 1413.

*Статья поступила в редакцию — 22.11.2022 г.
после доработки — 21.12.2022 г.
принята к публикации — 22.12.2022 г.*

Калинина Марина Владимировна — 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 химии твердого тела, синтеза и физико-химических свойств функциональных керамических наноматериалов. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Дюскина Дарья Андреевна — 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), инженер-исследователь, осуществляет синтез материалов. E-mail: randkald@mail.ru.

Хамова Тамара Владимировна — 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, ученый секретарь, специалист в области исследования дисперсности и текстурных свойств нанопорошков. E-mail: tamarakhatova@gmail.com.

Ефимова Лариса Николаевна — 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), научный сотрудник, специалист в области исследования термолитиза нанопорошков.

Кручинина Ирина 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), доктор технических наук, директор Института химии силикатов РАН, специалист в области исследования и моделирования свойств материалов для объектов децентрализованной, в том числе, химической энергетики. E-mail: kruchinina@iscras.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, специалист в области физической химии и технологии нанокomпозиционных стеклокерамических материалов. E-mail: olgashilova@bk.ru.

Effect of synthesis conditions on the physicochemical properties of xerogels, nanopowders and ceramic materials in the $\text{CeO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ system

M. V. Kalinina, D. A. Dyuskina, T. V. Khamova, L. N. Yefimova,
I. Yu. Kruchinina, O. A. Shilova

By liquid-phase methods of synthesis: by the method of co-precipitation of hydroxides and co-crystallization of nitrate salts, highly dispersed mesoporous powders of the composition are synthesized: $(\text{SeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20, 0,25$), having a specific pore volume of $0,030 - 0,111 \text{ cm}^3/\text{g}$ and a specific surface area of $7,40 - 119,26 \text{ m}^2/\text{g}$. Based on them, ceramic nanomaterials of a given composition with CSR $\sim 69 - 88 \text{ nm}$ ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$) were obtained. The physicochemical properties of the resulting ceramics have been studied; it was revealed that it is a solid solution with open porosity in the range of $17 - 30 \%$, high values of relative density of $89 - 96 \%$. In terms of their physicochemical properties (density, thermal expansion coefficient), the resulting ceramic materials are promising as solid oxide electrolytes for medium-temperature fuel cells.

Keywords: co-precipitation of hydroxides, co-crystallization of salts, oxides, fine powders, nanoceramics, density, porosity, fuel cells, cathode materials.

Kalinina Marina — Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenshchikov of the Russian Academy of Sciences (199034, Saint Petersburg, Makarova Embankment, 2), PhD (Chem), senior researcher specialist in the field of solid state chemistry, synthesis and physicochemical properties of functional ceramic nanomaterials. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.

Dyuskina Daria — Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenshchikov of the Russian Academy of Sciences (199034, St. Petersburg, Makarova Embankment, 2), research engineer, carries out the synthesis of materials. E-mail: randkald@mail.ru.

Khamova Tamara — Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Silicate Chemistry. I.V. Grebenshchikov of the Russian Academy of Sciences (199034, St. Petersburg, Makarova Embankment, 2), PhD in Chemistry, scientific secretary, specialist in the field of research of dispersity and textural properties of nanopowders. E-mail: tamarakhamova@gmail.com.

Efimova Larisa — Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenshchikov of the Russian Academy of Sciences (199034, St. Petersburg, Makarova emb., 2), researcher, specialist in the field of nanopowder thermolysis research.

Kruchinina Irina — Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenshchikov of the Russian Academy of Sciences (199034, St. Petersburg, Makarova Embankment, 2), Dr Sci (Eng), Director of the institute, specialist in the field of research and modeling of material properties for decentralized facilities, including chemical energy. E-mail: kruchinina@iscras.ru.

Shilova Olga — Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenshchikov of the Russian Academy of Sciences (199034, St. Petersburg, Makarova Embankment, 2), Dr Sci (Chem), professor, chief researcher, specialist in the field of physical chemistry and technology of nanocomposite glass-ceramic materials. E-mail: olgashilova@bk.ru.