

Изменения ЭПР-характеристик наноразмерных частиц диоксида циркония при рентгеновском облучении и отжиге в атмосфере водорода

© И.П. Быков, А.Б. Брик*, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз*, Е.А. Калиниченко*,
Т.Е. Константинова**, И.А. Даниленко**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

* Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

** Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: bykov@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2008 г.)

С помощью электронного парамагнитного резонанса изучены изменения свойств наноразмерных частиц диоксида циркония под влиянием различных внешних воздействий. Показано, что под действием рентгеновского облучения имеет место радиационно-стимулированное окисление примесных ионов хрома в соответствии со схемой $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$. Отжиг образцов в атмосфере водорода в температурном интервале 250–650°C приводит к существенному уменьшению количества ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{5+} , однако последующий отжиг этих образцов в атмосфере воздуха ведет к увеличению количества ионов Cr^{5+} . Отжиг образцов в атмосфере водорода приводит к появлению синглетного сигнала ЭПР с g -фактором 2.0033 ± 0.0005 , связанного с электропроводящими областями, которые формируются на поверхности наночастиц диоксида циркония при их отжиге в атмосфере водорода.

PACS: 73.22.-f, 76.30.-v, 81.07.-b

1. Введение

Известно, что наноразмерные частицы диоксида циркония находят широкое применение при изготовлении различных технических изделий, работающих при высоких температурах, в том числе топливных ячеек, непосредственно преобразующих химическую энергию в электрическую [1,2]. С помощью примесей, которые специально вводят в структуру ZrO_2 для стабилизации высокотемпературных фаз, удастся существенно влиять на свойства наноразмерных частиц диоксида циркония, в том числе на структурные фазовые переходы в этом материале [2,3]. Для улучшения свойств электролитов топливных элементов в структуру диоксида циркония вводят иттрий, а также Се и Sc [1]. Введение других примесей и, в частности, хрома в сочетании с элементом-стабилизатором, как показано в работах [3–6], также может приводить к существенным изменениям свойств нанопорошков диоксида циркония. В работах [7–12], выполненных с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), описаны радиоспектроскопические характеристики основных парамагнитных центров в наноразмерных частицах ZrO_2 . Влияние примесей на внутренние механические напряжения, которые возникают при нагревании и охлаждении рассматриваемых наночастиц, рассмотрено в [10–12]. В работах [9,11,12] изучены процессы преобразования исходных наночастиц гидроксида циркония в диоксид циркония, которые происходят при нагревании исходных образцов, а также

сопутствующие им процессы перезарядки примесных ионов хрома, локализованных в этих частицах.

Несмотря на большое количество выполненных исследований, многие свойства наноразмерных частиц ZrO_2 остаются недостаточно изученными. Это относится, в частности, к механизмам изменения зарядового состояния примесей в наночастицах, а также к изменениям свойств поверхности наночастиц под влиянием разного рода внешних воздействий. Целью настоящей работы является изучение изменений зарядового состояния примесных ионов хрома, а также свойств парамагнитных центров, локализованных на поверхности наночастиц ZrO_2 , под влиянием различных внешних воздействий.

2. Исследованные объекты и методика эксперимента

Исследованные образцы были синтезированы путем совместного осаждения гидроксидов из растворов солей циркония и иттрия [6]. Осадки были промыты в дистиллированной воде и просушены с помощью СВЧ-нагрева. Шихта, из которой были получены исследованные образцы, соответствовала составу $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$. Исходные (неотожженные) образцы являлись гидроксидами циркония $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и представляли собой пористые агрегаты высокодисперсных частиц размером 3–4 nm [6].

Температура отжига образцов варьировалась в интервале 100–950°C, а длительность отжига — в ин-

тервале 0.5–1 h. Отжиг образцов проводился в атмосферах воздуха, кислорода, гелия и водорода. Облучение образцов было выполнено с помощью рентгеновской трубки РУП-120 (напряжение антикатада 100 kV, ток 2 mA). Длительность облучения составляла 30 min и 1 h. При этом дозы облучения были равны примерно 100 и 200 Gy соответственно.

Регистрация спектров ЭПР была выполнена с помощью спектрометров Radiopan (Польша) и PS-100.X (Белоруссия), которые работают в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Запись спектров ЭПР производилась при комнатной температуре. Для сопоставления интенсивности сигналов в разных образцах сигналы ЭПР исследуемых образцов регистрировались одновременно с сигналами эталонного образца, в качестве которого использовался $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$. Спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в эталонном образце состоит из шести линий. При этом третья, четвертая и пятая линии этого спектра, которые присутствуют на рисунках в настоящей работе, характеризуются значениями g -фактора 2.0336, 1.9812 и 1.9302 соответственно.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Общая характеристика сигналов ЭПР, обусловленных ионами хрома. В исходных образцах, которые представляют собой гидроксиды циркония, сигналы ЭПР со значительным соотношением сигнал/шум отсутствуют. Однако отжиг исходных образцов в температурном интервале 150–950°C приводит к появлению достаточно интенсивных сигналов ЭПР. Парамагнитными ионами, которые обуславливают сигналы ЭПР, появляющиеся при указанном отжиге образцов, являются ионы Cr^{5+} [11,12]. Радиоспектроскопические характеристики этих сигналов описаны в [10–12]. В работах [11,12] показано, что при отжиге исходных образцов гидроксида циркония в интервале температур 150–450°C имеют место процессы дегидроксиляции



В результате формируется диоксид циркония, и при этом ионы хрома переходят в зарядовое состояние Cr^{5+} . Ионы Cr^{5+} обладают магнитным моментом (электронная конфигурация $3d^1$, спин $S = 1/2$) и продуцируют соответствующие сигналы ЭПР.

Основная масса ионов хрома в исследуемых образцах находится, очевидно, в зарядовом состоянии Cr^{3+} (электронная конфигурация $3d^3$, электронный спин $S = 3/2$). Однако сигналы ЭПР от ионов Cr^{3+} в наноразмерных порошках диоксида циркония зарегистрировать не удается [10,11]. Это связано с существенной анизотропией сигналов ЭПР от ионов Cr^{3+} , а также с сильным влиянием несовершенств кристаллической структуры на параметры спин-гамильтониана этих ионов. Перечисленные факторы приводят к тому, что в наноразмерных

порошкообразных образцах диоксида циркония сигналы ЭПР от ионов Cr^{3+} являются сильно уширенными, что существенно снижает интенсивность сигналов и препятствует их наблюдению. Поскольку ионы Cr^{5+} имеют электронный спин $S = 1/2$, перечисленные выше факторы не препятствуют регистрации сигналов ЭПР от этих ионов в наноразмерных порошкообразных образцах. Вопросы о локальном окружении ионов хрома, находящихся в различном зарядовом состоянии, о компенсаторах электрического заряда этих ионов и об изменениях в системе компенсаторов при перезарядке ионов хрома остаются открытыми.

3.2. Влияние рентгеновского облучения. Нами проведено изучение влияния рентгеновского облучения на интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} . Эти исследования выполнены на образцах, которые предварительно (до рентгеновского облучения) были отожжены при разных значениях температуры. Результаты экспериментов представлены на рис. 1. По оси ординат на этом рисунке отложена величина отношения интенсивности сигнала ЭПР в облученном образце (I_γ) к интенсивности сигнала в этом же образце до облучения (I_0). Ось абсцисс на рис. 1 указывает температуру, при которой были отожжены исследуемые образцы перед их облучением рентгеновскими лучами.

Как видно из рис. 1, облучение увеличивает интенсивности сигналов ЭПР только для тех образцов, которые были отожжены при достаточно низких температурах ($T < 300^\circ\text{C}$). При этом увеличение дозы облучения ведет примерно к пропорциональному росту интенсивности сигнала. Для образцов, отожженных при $T > 300^\circ\text{C}$, облучение (при использованных нами дозах облучения) не оказывает существенного влияния на интенсивности сигналов ЭПР.

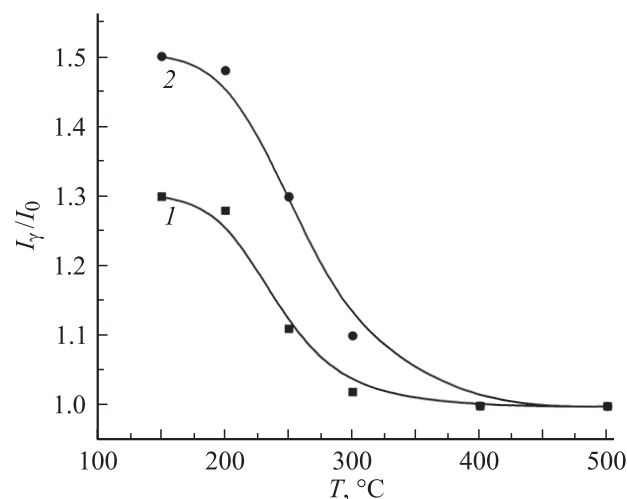
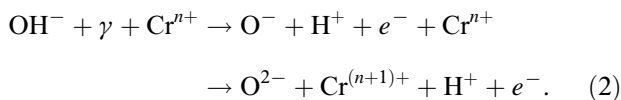


Рис. 1. Влияние облучения на интенсивности сигналов ЭПР для образцов, предварительно отожженных при различных температурах. Величины I_γ и I_0 соответствуют интенсивностям сигнала ЭПР в облученном образце и в этом же образце до облучения. Время облучения для кривых 1 и 2 равно 30 min и 1 h соответственно.

На основании данных, представленных на рис. 1, можно сделать вывод, что в образцах, отожженных при $T < 300^\circ\text{C}$, под действием рентгеновского излучения имеет место радиационно-стимулированное окисление ионов хрома. Поскольку основная масса ионов хрома в исследованных образцах находится в зарядовом состоянии Cr^{3+} , а сигналы ЭПР обусловлены ионами Cr^{5+} , из экспериментальных данных следует, что под действием облучения имеет место преобразование $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$. При этом изменение зарядового состояния ионов хрома, вероятно, происходит в несколько этапов, т.е. включает в себя промежуточные зарядовые состояния. В образцах, отожженных при $T > 300^\circ\text{C}$, влияние рентгеновского облучения на зарядовое состояние ионов хрома уменьшается (рис. 1). Это может быть обусловлено следующими факторами. При увеличении температуры отжига в исследованных образцах, во-первых (из-за процессов дегидроксиляции), уменьшается количество гидроксильных групп и, во-вторых (из-за роста размера частиц), уменьшается удельная поверхность частиц. С учетом сказанного и на основании данных, представленных на рис. 1, можно заключить, что перечисленные два фактора уменьшают эффективность радиационно-стимулированного окисления ионов хрома. Поэтому преобразование $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$ под действием облучения наиболее эффективно происходит для тех ионов, которые локализованы вблизи поверхности наночастиц и в ближнем окружении которых имеются гидроксильные группы.

Механизм радиационно-стимулированного окисления ионов хрома можно представить с помощью схемы



Гамма-кванты (γ) ионизируют гидроксильные группы, при этом вторичные электроны (e^-), фигурирующие в схеме (2), в основном рекомбинируют с ионами O^- , которые затем могут захватывать также и протоны (H^+). В результате этих преобразований могут вновь формироваться гидроксильные группы OH^- . Однако если ионы O^- оказываются пространственно ассоциированными с ионами Cr^{n+} ($n = 3, 4$), то они окисляют ионы хрома и переводят их в более высокое зарядовое состояние. В конечном счете благодаря рентгеновскому облучению часть ионов Cr^{3+} переходит в зарядовое состояние Cr^{5+} , что и ведет к увеличению интенсивности соответствующего сигнала ЭПР (рис. 1). Вторичные электроны, фигурирующие в схеме (2), могут также захватываться протонами ($\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}^0$) и удаляться из образца в виде атомарного водорода H^0 . Кроме того, очевидно, возможны и другие варианты локализации вторичных электронов и протонов, фигурирующих в схеме (2).

На основании данных эксперимента можно предположить, что описанное выше преобразование $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$ наиболее эффективно происходит для тех ионов, которые локализованы вблизи поверхности наночастиц.

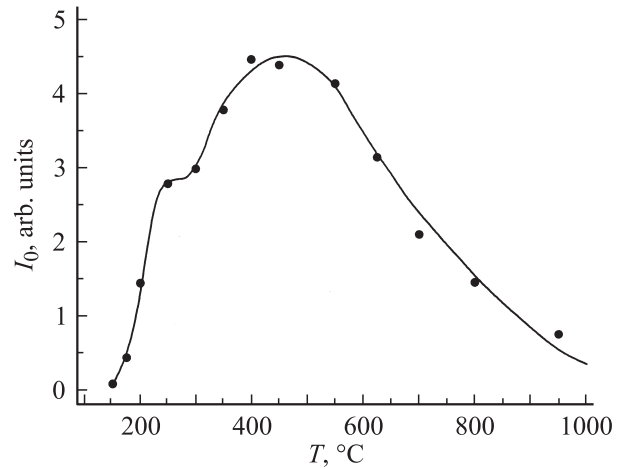
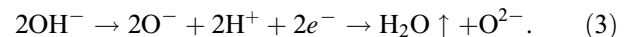


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР, обусловленного ионами Cr^{5+} , от температуры отжига образца в атмосфере воздуха.

Различного рода электронно-дырочные ловушки (энергетические уровни), связанные с поверхностью, очевидно, способствуют связыванию как вторичных электронов (e^-), так и протонов (H^+), образованных в соответствии со схемой (2). Эти факторы увеличивают вероятность процессов радиационно-стимулированного окисления ионами кислорода близлежащих ионов хрома. В образцах, отожженных при $T > 300^\circ\text{C}$, удельная поверхность образцов, а также доля ионов хрома, локализованных вблизи поверхности, уменьшаются, что ослабляет влияние облучения на интенсивности сигналов ЭПР (рис. 2).

Описанные выше процессы радиационно-стимулированной перезарядки ионов хрома подобны процессам, которые протекают при термостимулированной дегидроксиляции гидроксидов циркония [11,12]. Процессы в соответствии со схемой (2) следует рассматривать как сопутствующие радиационно-стимулированной дегидроксиляции гидроксидов циркония. Термостимулированную и радиационно-стимулированную дегидроксиляцию гидроксидов циркония и соответственно их преобразование в диоксиды циркония можно пояснить с помощью схемы



Процессы в соответствии со схемой (3) могут быть стимулированы как нагревом образцов, так и ионизирующим облучением. В наших экспериментах дозы облучения (примерно 200 Gy) являются малыми. При таких дозах рентгеновского облучения дегидроксиляция имеет место в основном вблизи ионов хрома, а существенной дегидроксиляции образца в целом не происходит. Вместе с тем проведенные эксперименты указывают на принципиальную возможность процессов радиационно-стимулированной дегидроксиляции, а также на возможность использования ЭПР для изучения этих процессов в наноразмерных порошках диоксида циркония.

3.3. Отжиг образцов в атмосфере воздуха, кислорода и гелия. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} , от температуры отжига исходных образцов в атмосфере воздуха представлена на рис. 2. Отжиг образцов при $T > 150^\circ\text{C}$ (рис. 2) ведет к появлению сигналов ЭПР, связанных с ионами Cr^{5+} . Как было отмечено ранее, в исходных образцах ионы хрома находятся в зарядовом состоянии Cr^{3+} . Преобразование ионов Cr^{3+} в ионы Cr^{5+} связано с процессами дегидроксиляции, которые происходят при отжиге исходных образцов в интервале температур $150\text{--}450^\circ\text{C}$ [8,9]. Именно в этом температурном интервале имеет место рост интенсивностей сигналов ЭПР (рис. 2). Дальнейший отжиг при $T > 450^\circ\text{C}$ (рис. 2) ведет к изменениям структуры образцов, упорядочению их кристаллической решетки, а также к уменьшению их удельной поверхности за счет спекания. Упорядочение решетки и уменьшение удельной поверхности приводят к уменьшению количества ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{5+} (рис. 2). При $T \approx 300^\circ\text{C}$ кривая, изображенная на рис. 2, имеет некоторые аномалии. Подобные аномалии проявляются также в зависимостях интенсивности сигналов протонного магнитного резонанса и массы образца от температуры отжига [11,12]. Природа этих аномалий связана, очевидно, с особенностями преобразования структуры образцов при температурах отжига вблизи 300°C .

При отжиге образцов в атмосферах гелия и кислорода качественных изменений хода кривой, представленной на рис. 2, не происходит. На основании этих данных можно сделать вывод, что вакансии кислорода не оказывают существенного влияния на перезарядку ионов хрома в процессе отжига образцов.

3.4. Отжиг образцов в атмосфере водорода

3.4.1. Сигналы, связанные с ионами хрома. При отжиге образцов в атмосфере водорода закономерности появления и исчезновения сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} , значительно отличаются от закономерностей, которые имеют место при отжиге этих же образцов в атмосферах воздуха, кислорода и гелия. Влияние водорода на сигналы ЭПР существенно зависит как от температуры предварительного (в атмосфере воздуха) прогрева образцов, так и от температуры отжига в атмосфере водорода.

На рис. 3 и 4 проиллюстрированы изменения сигналов ЭПР, которые имеют место при разных режимах отжига образцов. Как видно из рис. 3, отжиг исходного образца при $T = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха продуцирует в нем интенсивные сигналы ЭПР, обусловленные ионами Cr^{5+} (спектр 1). Последующий отжиг этого же образца при $T = 400^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода почти полностью подавляет сигнал ЭПР от ионов Cr^{5+} (спектр 2). Отметим, что после рассматриваемого отжига в атмосфере водорода между третьей и четвертой линиями эталонного образца ($\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$) появляется сигнал от поверхностных центров, обозначенный на рис. 3 стрелкой. Природа

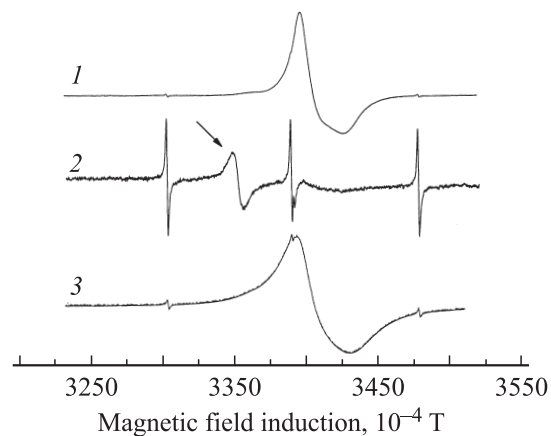


Рис. 3. Вид сигнала ЭПР в одно и том же образце после следующих обработок. 1 — отжиг в течение 1 h в атмосфере воздуха при $T = 250^\circ\text{C}$; 2 — последующий отжиг в течение 1 h в атмосфере водорода при $T = 400^\circ\text{C}$; 3 — последующий отжиг в течение 0.5 h в атмосфере воздуха при $T = 400^\circ\text{C}$. Кроме сигналов, обусловленных исследуемым образцом, на спектрах имеются сигналы, обусловленные третьей, четвертой и пятой линиями секстета от ионов Mn^{2+} в MgO .

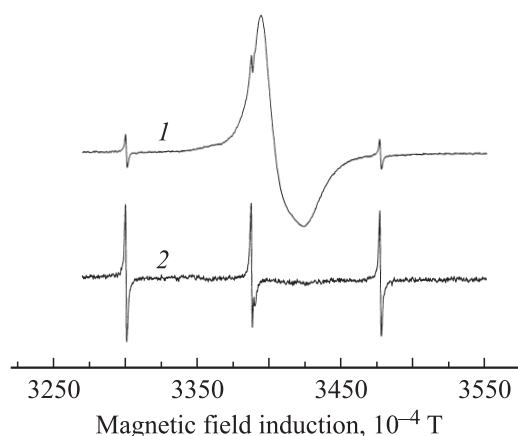


Рис. 4. Вид сигналов ЭПР в двух разных образцах после их отжига в течение 1 h в атмосфере водорода при различных температурах. Температура отжига образца для спектров 1 и 2 равна 250 и 650°C соответственно. На спектре 2 присутствуют только сигналы от эталонного образца $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$.

этого сигнала будет обсуждаться далее. Следующий отжиг (после отжига в водороде) исследуемого образца в атмосфере воздуха при $T = 400^\circ\text{C}$ в значительной степени восстанавливает сигнал ЭПР, обусловленный ионами Cr^{5+} (спектр 3). О соотношениях интенсивностей сигналов ЭПР после разных режимов отжига можно судить по отношению исследуемых сигналов к сигналам эталонного образца $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$, который был постоянно вмонтирован в микроволновый резонатор.

Как видно из рис. 4, отжиг исходного образца при $T = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода продуцирует в нем достаточно интенсивный сигнал, обусловленный иона-

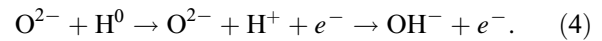
ми Cr^{5+} (спектр 1). Однако сравнивая сигналы от ионов Cr^{5+} , представленные на рис. 3 и 4, с сигналами эталонного образца, легко видеть, что сигнал, вызванный отжигом при $T = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха (рис. 3), намного интенсивнее, чем сигнал, возникающий при $T = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода (рис. 4). Из рис. 4 видно, что отжиг исходного образца в атмосфере водорода при $T = 650^\circ\text{C}$ вообще не продуцирует в нем сигналы ЭПР, обусловленные ионами Cr^{5+} . При этом важно отметить, что отжиг образцов в атмосфере воздуха при $T = 650^\circ\text{C}$ стимулирует в них очень интенсивные сигналы.

Из изложенных экспериментальных данных следует, что при отжиге исходных образцов в атмосфере водорода имеет место конкуренция двух процессов. Первый связан с термогенерацией ионов Cr^{5+} (за счет дегидроксиляции), а второй, наоборот, обусловлен уменьшением количества ионов Cr^{5+} (за счет восстановления ионов Cr^{5+} благодаря водороду). При температуре отжига 250°C (спектр 1 на рис. 4) доминирует первый, а при 650°C (спектр 2 на рис. 4) — второй процесс. Благодаря доминированию второго процесса сигнал ЭПР от ионов Cr^{5+} в образце, отожженном в водороде при 650°C (рис. 4), отсутствует, как и в исходных образцах диоксида циркония.

Процессы, ведущие к описанным выше изменениям зарядового состояния ионов хрома, состоят, очевидно, в следующем. При отжиге в атмосфере водорода атомы H^0 диффундируют в кристаллическую решетку диоксида циркония. Состояние атомарного водорода в кристаллической решетке является неустойчивым. В конечном счете электрон атома водорода захватывается какой-либо ловушкой, а протон H^+ может локализоваться вблизи ионов кислорода. При этом возможно формирование гидроксильных групп. Одной из ловушек электронов, оторванных от атомарного водорода, являются примесные ионы Cr^{5+} . При захвате электронов имеет место восстановление ионов хрома до более низкого зарядового состояния, увеличение количества ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{3+} и соответственно уменьшение интенсивностей сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} . Последующий отжиг рассматриваемых образцов в атмосфере воздуха ведет к захвату протонами электронов и к удалению атомарного водорода из кристаллической решетки. Поскольку поставщиками электронов при этом являются также и ионы Cr^{3+} , количество ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{5+} увеличивается, что и ведет к росту интенсивности соответствующих сигналов ЭПР.

Представленные выше экспериментальные данные можно интерпретировать в рамках модели, которая предполагает следующее. В случае отжига в атмосфере водорода исходных образцов гидроксида циркония водород тормозит процессы дегидроксиляции, а в случае отжига в атмосфере водорода предварительно отожженных образцов водород стимулирует процессы регидроксиляции, т.е. инициирует переход диоксида циркония в гидроксид

циркония. Переход диоксида циркония в гидроксид циркония можно пояснить с помощью схемы



Согласно схеме (4), протоны, присоединяясь к ионам кислорода, формируют гидроксильные группы, понижая зарядовое состояние анионных позиций. При этом зарядовая нейтральность кристалла сохраняется за счет электронов, которые локализируются на различных дефектах структуры, в том числе на примесных ионах Cr^{5+} , уменьшая интенсивность соответствующего сигнала ЭПР.

3.4.2. Сигналы, связанные с поверхностью наночастиц. Как уже было отмечено выше, отжиг образцов в атмосфере водорода стимулирует появление синглетного сигнала ЭПР, отмеченного на рис. 3 стрелкой. Для этого сигнала g -фактор равен 2.0033 ± 0.005 , а ширина варьируется в интервале $(2-5) \cdot 10^{-4}$ Т. Спектроскопические и динамические характеристики сигнала, отмеченного стрелкой на рис. 3, подобны характеристикам сигналов ЭПР, обусловленных наличием наноразмерных электропроводящих областей в различных материалах, в том числе в отожженных биоминералах [13] и в легированном полианилине [14]. Наиболее важными особенностями рассматриваемого сигнала в диоксиде циркония, а также аналогичных сигналов в биоминералах и легированном полианилине, является то, что при увеличении концентрации парамагнитных центров имеет место обменное сужение резонансной линии, а при повышении мощности микроволнового поля сигнал приобретает форму Дайсона, которая характерна для электронов проводимости в металлах [15].

На основании указанных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что отжиг наноразмерных частиц диоксида циркония в атмосфере водорода ведет к формированию на поверхности этих частиц областей с высокой электропроводностью. Появление электропроводящих областей можно пояснить с помощью такой модели. Благодаря отжигу диоксида циркония в атмосфере водорода на поверхности наночастиц протекают процессы регидроксиляции в соответствии со схемой (4), т.е. на поверхности наночастиц происходит формирование гидроксильных групп. Поскольку связь с решеткой образовавшихся гидроксильных групп является более слабой, чем ионов O^{2-} , при высокой температуре имеет место потеря этих гидроксильных групп. В результате этих двух процессов на поверхности наночастиц формируются металлизированные области, которые обладают высокой электропроводностью. Формирование электропроводящих областей ведет к появлению сигнала ЭПР, обусловленного неспаренными носителями заряда, локализованными в этих областях. Поскольку в полианилине и в отожженных биоминералах такими носителями заряда являются поляроны [14], можно предположить, что в наноразмерных частицах диоксида циркония электропроводность и рассматриваемые сигналы ЭПР тоже обусловлены поляронами.

4. Заключение

Представленные в настоящей работе экспериментальные результаты показывают, что зарядовое состояние примесных ионов хрома в наноразмерных частицах диоксида циркония может быть относительно легко изменено с помощью разных внешних воздействий. Отметим, что аналогичные результаты имеют место и для других примесных ионов, локализованных в различных наноразмерных системах. Например, в [16] ионы Mn^{2+} , локализованные в наноразмерных частицах $CaCO_3$, CaO и MgO , а также ионы Cr^{3+} , локализованные в наночастицах CaO и MgO , достаточно легко меняют свое зарядовое состояние под влиянием отжига и облучения, в то время как в крупных (микронных) частицах такие эффекты отсутствуют. Способность относительно легко изменять зарядовое состояние примесных ионов является важной особенностью наночастиц. Эта особенность обусловлена влиянием поверхности, зарядовое состояние которой изменяется при внешних воздействиях.

Появление сигналов ЭПР, связанных с электропроводящими областями, тоже является характерной особенностью наноразмерных систем, поскольку такие сигналы могут быть зарегистрированы во многих наноразмерных материалах с высокой удельной поверхностью. Хотя механизмы формирования электропроводящих областей в наносистемах разного типа (отожженные биоминералы, легированный полианилин, наночастицы ZrO_2 отожженные в атмосфере водорода) не одинаковы, спектроскопические и динамические характеристики сигналов ЭПР, связанных с электропроводящими областями в этих материалах, являются подобными. ЭПР, являясь бесконтактным методом, позволяет получать детальную информацию о формировании, механизмах электропроводности и других характеристиках рассматриваемых электропроводящих нанообластей.

Приведенные в настоящей работе результаты могут быть использованы для изучения процессов, протекающих в топливных ячейках (работающих с использованием водорода), для оптимизации технологий синтеза наноразмерных частиц ZrO_2 , а также для улучшения эксплуатационных характеристик изделий, изготовленных на основе наноразмерных частиц диоксида циркония, на поверхности наночастиц.

Список литературы

- [1] В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин. *Электрохимия* **39**, 1027 (2003).
- [2] Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер. *Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. Металлургия, М.* (1985). 136 с.
- [3] А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, А.Н. Макаренко. В сб.: *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии / Под ред. А.П. Шпака. Академперіодика, Киев* (2003). Т. 1. В. 1. С. 85.

- [4] Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.В. Горюх, Г.К. Волкова. *Огнеупоры и техническая керамика* **3**, 12 (2001).
- [5] T. Konstantinova, I. Danilenko, A. Dobrikov, G. Volkova, V. Tokiy, S. Gorban. 10th CIMTEC. Florence, Italy (2001). *Advances in science and technology / Ed. P. Vincenzini. Techna Srl.* **30**, 187 (2003).
- [6] Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Н.В. Токий, Н.П. Пилипенко, А.С. Дорошкевич. В сб.: *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии / Под ред. А.П. Шпака. Академперіодика, Киев* (2004). Т. 2. В. 2. С. 609.
- [7] H. Liu, L. Feng, X. Zhaug, Q. Xue. *J. Phys. Chem.* **99**, 332 (1995).
- [8] E.A. Zhilinskaya, V.N. Lazukin, I.V. Chepeleva, V.V. Osiko. *Phys. Status Solidi B* **98**, 419 (1980).
- [9] A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, A.V. Ragulya, V.P. Klimienko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko. *Ferroelectrics* **298**, 289 (2004).
- [10] А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова. *Наноструктурное материаловедение* **1**, 91 (2005).
- [11] А.Б. Брик, И.П. Быков, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко. *Наноструктурное материаловедение* **1**, 67 (2006).
- [12] И.П. Быков, А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова. *ФТТ* **49**, 1189 (2007).
- [13] F. Brik, G. Kenner, O. Atamanenko, O. Scherbina, A. Kalinichenko, N. Bagmut. *Mineralog. J.* **23**, 4, 44 (2001).
- [14] В.И. Криничный. *Изв. АН. Сер. хим.* **2**, 205 (2000).
- [15] C. Pool. *Electron spin resonance. John Willey & Sons, N.Y.* (1967). 557 p.
- [16] A.B. Brik, G.H. Kenner, A.M. Kalinichenko, N.N. Bagmut, V.B. Brik. *Mineralog. J.* **23**, 1, 23 (2001).