

03,09

Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе CeO_2 методами рамановской и импедансной спектроскопии

© В.В. Сальников¹, Е.Ю. Пикалова^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: V.Salnikov@ihte.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2015 г.)

В окончательной редакции 25 марта 2015 г.)

Твердые растворы $\text{CeO}_2-(\text{Sm},\text{Nd})_2\text{O}_3$ получены методом твердофазного синтеза. Исследованы микроструктура, плотность и электропроводность керамических образцов, изготовленных методом прокатки с органической связкой с последующим спеканием в воздушной атмосфере при 1600°C . Метод импедансной спектроскопии использован для разделения вкладов в общую проводимость объема зерен и границ зерен в области температур $250-700^\circ\text{C}$. Данные импедансной спектроскопии показали существенное влияние границ зерен на транспортные свойства твердого электролита с Sm в качестве допанта по сравнению с электролитом с Nd. Методом рамановской спектроскопии изучены оптические свойства поликристаллических электролитов $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. В спектре керамики отчетливо наблюдаются две моды: мода CeO_2 при 465 см^{-1} и дополнительная мода при частоте $\sim 550\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебанием ассоциированных вакансий кислорода, интенсивность которой зависит от концентрации допанта и энергии связи катион допанта–кислородная вакансия. Величина энергии связи кислородных вакансий в структуре флюорита коррелирует с поведением объемной проводимости, а твердые растворы с самарием показывают наибольшие значения объемной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (проект № 13-03-96098).

1. Введение

Твердые электролиты на основе CeO_2 характеризуются высокой ионной проводимостью и отсутствием фазовых переходов в интервале температур от комнатной до температуры плавления. Каталитическая активность по отношению к прямому окислению углеводородного топлива и химическая устойчивость по отношению к широкому ряду электродных материалов обуславливают перспективу их использования в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Кроме того, электролиты на основе CeO_2 используют в составе композитных электролитов, а также в качестве компонентов композитных электродов и каталитических мембран [1–4].

Известно, что решетка диоксида церия толерантна к допированию в широком интервале концентраций катионами практически всех редкоземельных и ряда щелочноземельных элементов [5,6]. Однако в ТОТЭ используется в основном CeO_2 , допированный оксидами Gd_2O_3 , Sm_2O_3 и La_2O_3 в количестве 10–20 mol.%. Это обусловлено максимальным уровнем проводимости твердых растворов с Gd^{3+} и Sm^{3+} и относительно высокой устойчивостью в восстановительной атмосфере твердых растворов с La^{3+} и Sm^{3+} . Особенно это касается твердых растворов на основе CeO_2 , содопированных щелочно-

земельными элементами [7]. На основе анализа многочисленных литературных источников нужно отметить, что сочетание высокой проводимости $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ с его более высокой устойчивостью в атмосферах с низким парциальным давлением кислорода, чем в других твердых растворах на основе CeO_2 (см., например, в [8,9]), дает этому материалу преимущество в использовании в ТОТЭ.

На электрические характеристики электролита CeO_2 влияет множество факторов. Это связано прежде всего с технологией получения: методом синтеза, чистотой исходных компонентов, дисперсностью синтезированных порошков, плотностью керамического материала, размером зерен (рис. 1) [10–15]. Анализируя, например, данные для $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, полученные различными авторами, сложно прийти к однозначному выводу о преимуществе химических методов перед методом твердофазного синтеза (ТС). При обработке материала в методе ТС, как правило, идет намол мелющих тел, что проявляется в наличии дополнительных примесей, влияющих на зернограничную проводимость. Метод ТС прост, дешев и применим в широких масштабах.

Существуют также факторы, не зависящие от внешних условий и определяемые природой допанта. Ранние теории, на основании которых проводился поиск оптимального допанта для CeO_2 , базировались в основном

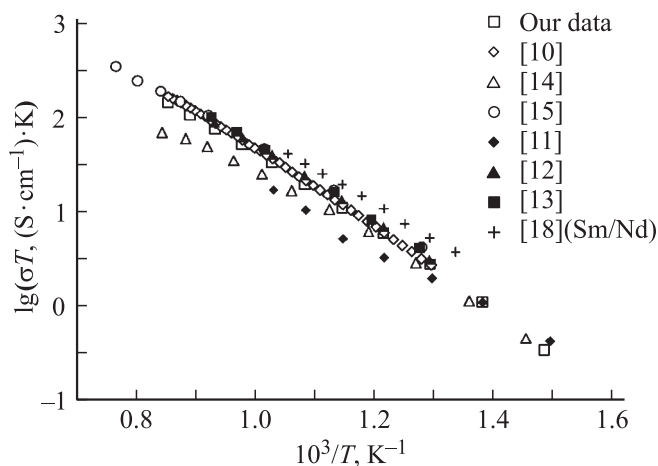


Рис. 1. Проводимость твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, полученного различными методами: светлые символы — ТС, темные символы — химические методы синтеза. Для сравнения приведены данные для $(\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.18}\text{Ce}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}$ (ТС).

на рассмотрении деформации решетки в целом и не касались локальной микроструктуры твердого раствора [6]. С развитием новых методов анализа появилась возможность обнаружить дополнительные параметры, влияющие на транспортные свойства твердого раствора, не связанные с технологическими особенностями его получения.

С применением метода, основанного на анализе протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS-спектроскопии), было обнаружено, что локальные структуры, образуемые катионами допанта и „хозяина“ твердых растворов на основе CeO_2 , оказывают значительное влияние на ионную проводимость [16]. В деформированной в результате допирования решетке флюорита кислородные вакансии имеют тенденцию взаимодействовать с катионом допанта с образованием локальных дефектных структур типа $(\text{Ln}' - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ln}')$ и $(\text{Ln}' - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$. Это уменьшает количество подвижных носителей заряда в электролите, приводит к заметному снижению проводимости и увеличению энергии активации. В рамках теории функционала плотности авторы [17] провели расчеты общей энергии взаимодействия кислородных вакансий и катионов допанта ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Pm}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) в CeO_2 . На основании расчетов установлено, что минимальная энергия связи соответствует катиону Pm^{3+} , который в практике ТОТЭ не применяется, поскольку является радиоактивным. Допанты Sm^{3+} и Nd^{3+} имеют наиболее близкие к Pm^{3+} энергии связи и содопирование этими допантами в соотношении 1:1 дает значение, энергии связи максимально близкое к энергии связи Pm^{3+} , в решетке флюорита. В подтверждение этого было экспериментально показано, что, например, проводимость $(\text{Sm}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.18}\text{Ce}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}$ выше, чем проводимость $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ [18] (рис. 1). При исследовании электрических свойств ряда $\text{Sm}_{x/2}\text{Nd}_{x/2}\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$

нами также было обнаружено повышение проводимости сложного электролита по сравнению с базовыми при низком суммарном содержании допантов (10–15 mol.%) [9]. При систематическом исследовании соединений $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, которые были синтезированы методом ТС, самые высокие значения проводимости были получены для Nd^{3+} в качестве допанта (более высокие, чем для Sm^{3+} и Gd^{3+}) [19]. В то же время при исследовании композитов на основе $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, полученных методом сжигания нитратов, было обнаружено, что электрические свойства систем с самарием заметно лучше [20,21]. Причины получения таких противоречивых результатов, сильно зависящих от условий синтеза, остаются пока неясными. В связи с этим настоящая работа направлена на исследование взаимосвязи концентрации допанта, микроструктуры и транспортных свойств $\text{Ce}_{1-x}(\text{Nd},\text{Sm})_x\text{O}_{2-\delta}$ (особое внимание уделяется составам с концентрацией допанта 20 mol.%).

Важный фактор, оказывающий влияние на проводимость поликристаллического твердого электролита (особенно при пониженных температурах), — сопротивление границ зерен. Наряду с четырехзондовым методом измерения электропроводности в работе применялся метод импедансной спектроскопии для разделения вкладов объема и границ зерен в общую проводимость. На основе полученных данных о микроструктуре и электропроводности $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ проведен сравнительный анализ транспортных свойств. Метод рамановской спектроскопии позволил получить дополнительную информацию о кислородных вакансиях в исследуемых твердых растворах.

2. Методика эксперимента

Электролиты $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.05, 0.2$) были получены методом ТС в две стадии. Исходными компонентами служили карбонат церия $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ (чда), оксиды Nd_2O_3 (марки НО-Ж) и Sm_2O_3 (марки СМО-М). Компоненты электролита в требуемом соотношении смешивались в течение 30 min в планетарной мельнице (Pulverisette-6) в этиловом спирте. Мелющими телами служили шары из тетрагонального ZrO_2 . Предварительный синтез проводился при 950°C в течение 10 h. Промежуточный продукт подвергался механической активации. После стадии активации порошок электролита спекался при 1050°C в течение 10 h, а затем размалывался. По данным химического анализа намол ZrO_2 в образцах составляет ≤ 0.2 wt.%.

Для формирования керамических пластин в порошок электролита добавлялась технологическая связка на основе 5% раствора натурального каучука в смеси бензина и ацетона. Подготовленную массу разливали на фторопластовую подложку и оставляли до полного высыхания на воздухе. Образовавшуюся пленку складывали в

Физические свойства $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$

Состав	Обозначение	a , nm	ρ_{rel} , %	$\sigma_i \cdot 10^3$, S/cm (750°C)	E_a , eV (600–900°C)
$\text{Ce}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	NDC5	0.5424	97.3	3.11	1.53
$\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	NDC10	0.5432	96.4	28.68	1.03
$\text{Ce}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	NDC15	0.5440	88.9	41.09	0.84
$\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	NDC20	0.5450	81.6	55.86	0.79
$\text{Ce}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$	SDC5	0.5420	93.8	1.95	1.44
$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	SDC10	0.5426	91.1	6.21	1.34
$\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	SDC15	0.5432	89.9	30.90	0.90
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	SDC20	0.5437	87.8	50.23	0.76

несколько слоев и прокатывали на металлических валках до достижения гомогенности. Метод позволяет получать пластины толщиной 0.2–1 mm с размером до 50 cm² с минимальным уровнем расслоя. Из готовых керамических пластин толщиной 1 mm вырезались образцы необходимых размеров. Для исследования электропроводности четырехзондовым методом использовались образцы размером 25 × 5 × 1 mm, а для измерения импеданса — размером 10 × 10 × 1 mm. Выжигание связки проводилось при 600°C в течение 1 h при скорости нагревания от комнатной температуры до температуры выдержки и последующего охлаждения 0.5 K/min. Заключительная стадия спекания образцов проводилась в высокотемпературной печи при 1600°C на воздухе. Скорость нагрева задавалась равной 2.5 K/min с изотермической выдержкой 3 h. Процесс охлаждения до комнатной температуры осуществлялся со скоростью 1.5 K/min.

Фазовый состав синтезированных порошков исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D/MAX-2200 RIGAKU Co, Ltd (Япония) в интервале углов $15 < 2\theta < 80^\circ$ при комнатной температуре излучалась рентгеновская линия $\text{CuK}\alpha$. Идентификация фаз осуществлялась с использованием картотеки JCPDS и программного пакета Peak Find v 1.03. Содержание компонентов в исходных материалах и твердооксидных композициях исследовалось с помощью эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo. Микроструктура спеченной керамики (в том числе шлифованных образцов, подготовленных для оптических исследований) контролировалась посредством электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300. Для спеченных образцов определялась относительная плотность ρ_{rel} как отношение плотности, определенной методом гидростатического взвешивания, к кристаллографической (в процентах).

Проводимость компактных образцов измерялась четырехзондовым методом на постоянном токе в воздушной среде в интервале температур 600–900°C с помощью автоматизированного комплекса Zirconia 318. Для изготовления токовых и потенциальных зондов на образцах использовали платиновую проволоку диаметром 0.1 mm. На участки соединения зондов с образцом для улучшения контакта наносили мелкодисперсную платиновую

пасту, которую припекали при 900°C в течение 1 h. Для проведения измерений методом импедансной спектроскопии на каждую из сторон пластины электролита симметрично наносились серебряные электроды с последующим спеканием при 700°C в течение 1 h. Сопротивление электролита измерялось посредством анализатора спектров импеданса IM-6 Zahner Elekrtik в области частот 0.1 Hz–8 MHz. Измерения проводились в атмосфере воздуха в интервале температур 250–700°C. Оптические свойства $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ изучались методом рамановской спектроскопии на спектрометре Renishaw 1000 (лазер с длиной волны излучения 514.5 nm) в частотной области 100–1200 cm⁻¹.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные исследования. Методом РФА было установлено, что все полученные для исследования материалы из серии $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (обозначения введены в таблице) в интервале концентраций до 20 mol.% однофазны и имеют структуру типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), параметр a которой увеличивается с увеличением радиуса допанта: 0.1078 nm для Sm^{3+} и 0.1109 nm для Nd^{3+} (см. таблицу и рис. 2). Зависимость параметра

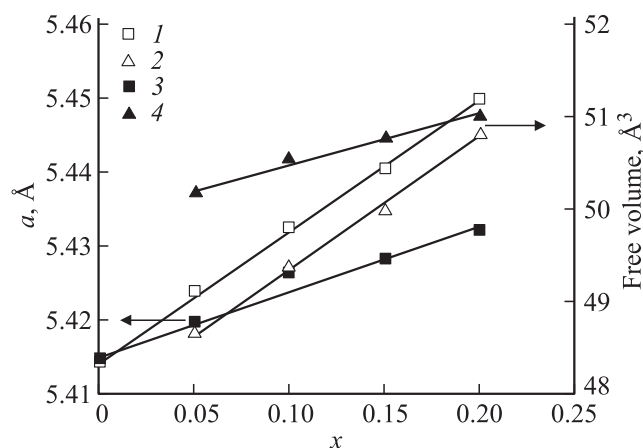


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров решетки (1, 3) и свободного объема (2, 4) твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (1, 2) и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ (3, 4).

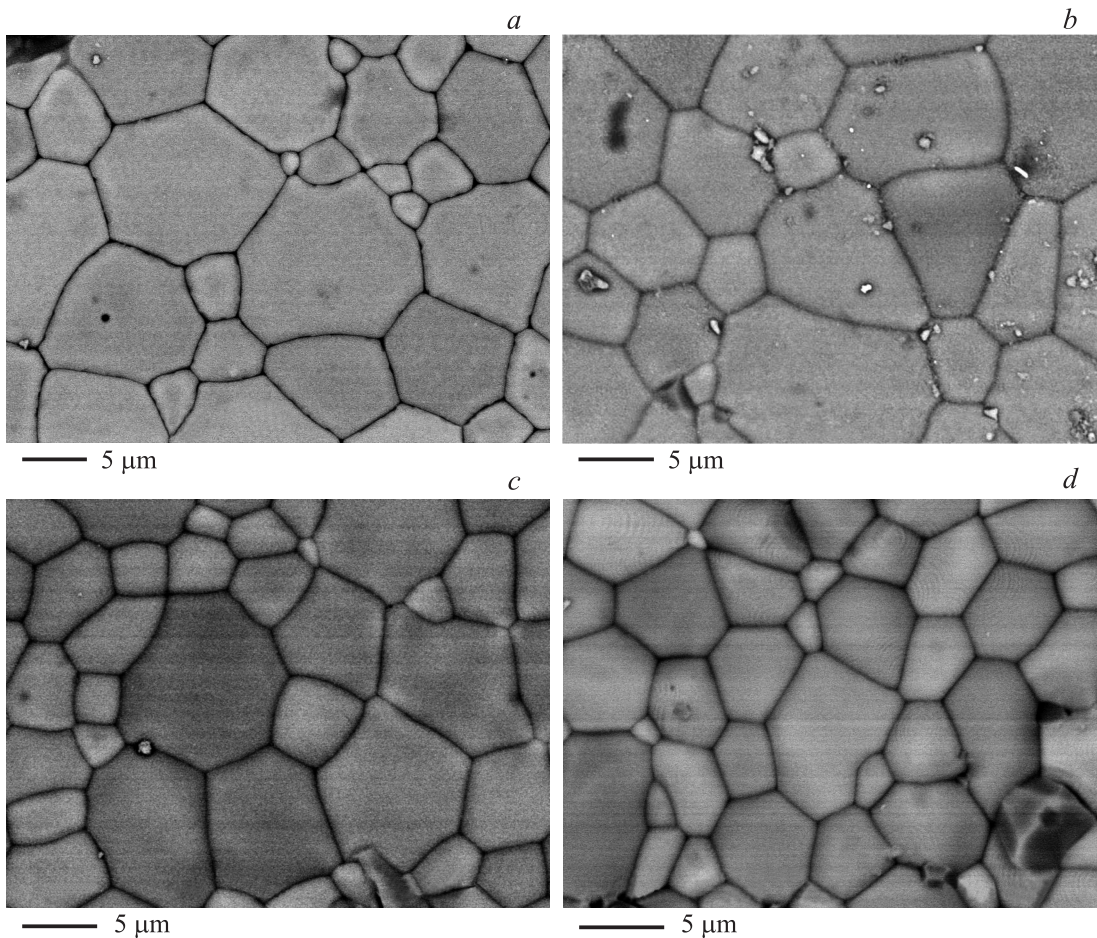


Рис. 3. Микроструктура однофазной керамики $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$, спеченной при $1600^\circ C$ в течение 3 h. $x = 0.05$ (a), 0.1 (b), 0.15 (c), 0.20 (d).

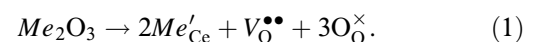
решетки от концентрации допанта до 20 mol.% в соответствии с законом Вегарда линейна. Это обстоятельство свидетельствует об образовании твердого раствора замещения и находится в согласии с данными других авторов [15,22].

Анализ микроструктуры спеченной керамики показывает, что с увеличением концентрации допанта и его радиуса происходит уменьшение относительной плотности образцов. Такая зависимость является характерной для твердых растворов на основе CeO_2 , допируемых трехвалентными катионами с радиусом, превышающим критический радиус $r_c = 0.1038$ nm [6]. Уменьшение размера зерен в зависимости от концентрации допанта показано для керамики $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$ на рис. 3.

Для каждого состава $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$ методом пересекающихся линий был найден средний размер зерен, который уменьшается от 7.8 до $4.5 \mu m$ при росте содержания неодима от 5 до 20 mol.%. Аналогичная тенденция уменьшения плотности, соответствующая вакансионной модели, наблюдалась для твердых растворов замещения $CeO_2-Nd_2O_3$ в [22]. Спексаемость образцов с самарием выше, и средний размер зерен для SDC20 составляет $11.7 \mu m$, а для NDC20 равен $4.5 \mu m$.

3.2. Электрические свойства.

3.2.1. Общая проводимость. Проводимость в твердых электролитах на основе CeO_2 осуществляется кислородными вакансиями по диффузионному механизму [1,2]. Энтальпия образования кислородных вакансий в CeO_2 высока (4.6–5.0 eV) [23], поэтому при высоких парциальных давлениях кислорода и температурах ниже $1000^\circ C$ в кубической структуре недопированного церия кислородные вакансии практически отсутствуют. Однако они могут быть введены путем допирования CeO_2 катионами низкой валентности. Уравнение реакции допирования диоксида церия оксидом трехвалентного элемента в обозначениях Крегера–Винка имеет вид



Ионная проводимость σ_i в случае чистого кислородного проводника описывается уравнением

$$\sigma_i = [V_O^{\bullet\bullet}] N_O q_i \mu_i, \quad (2)$$

где N_O — число кислородных мест в единице объема, $[V_O^{\bullet\bullet}]$ — мольная концентрация подвижных кислородных вакансий в кислородной подрешетке, q_i и

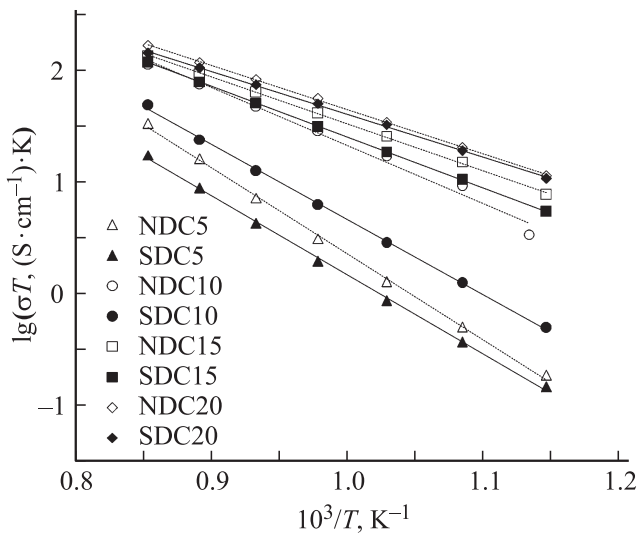


Рис. 4. Аррениусовская зависимость ионной проводимости $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$). Обозначение образцов приведено в таблице.

μ_i — заряд и подвижность иона кислорода. Общая проводимость σ_{tot} представляет собой сумму ионной, электронной и дырочной составляющих. Однако ионное число переноса t_i на воздухе равно единице практически для всех систем $\text{CeO}_2\text{--ReO}_{1.5}$ [1], поэтому измеренная нами общая проводимость по сути является ионной проводимостью (рис. 4). С увеличением концентрации допанта до 20 mol.% происходит закономерное увеличение проводимости, при этом во всем интервале концентраций проводимость системы с самарием ниже, чем для системы с неодимом (см. значения σ_i при 750°C в таблице). Свободный для диффузии объем рассчитывался по формуле [24]

$$V_f = a^3 - 4\left\{ \left(\frac{4\pi}{3} \right) (r_d^3 + 2r_O^3 + \delta r_{V_O}^3) \right\}, \quad (3)$$

где a — параметр решетки [Å], r_d — радиус допанта по Шеннону, r_O — эффективный радиус иона кислорода, r_{V_O} — радиус кислородной вакансии. В целом свободный для диффузии объем в твердых растворах с самарием выше, однако с увеличением концентрации допанта разница уменьшается. Значения энергии активации общей проводимости E_a в исследуемом интервале температур для обеих систем также близки (см. таблицу), и наблюдается общая тенденция уменьшения энергии активации с ростом содержания допанта.

Для выяснения причин более высокой проводимости твердых растворов с неодимом нами были дополнительно исследованы системы с максимальным содержанием допанта 20 mol.% методом импедансной спектроскопии.

3.2.2. Объемная и зернограничная проводимость. Анализ спектров импеданса и выбор эквивалентных схем проводились в рамках блочной модели [25]. В спектрах импеданса образцов вне зависимости от природы допанта наблюдаются три дуги полу-

окружности (рис. 5). В последовательности возрастания частоты эти дуги описывают импеданс электрода σ_{el} , проводимость границ зерен σ_{gb} и проводимость объема зерен σ_{grain} . Фитинг спектров импеданса осуществлялся в соответствии с эквивалентной схемой, представленной на вставке к рис. 5. Эквивалентная схема фитинга состоит из трех электрических контуров $R\text{--}Q$, соединенных в последовательную серию. Здесь R представляет собой сопротивление, а Q — элемент постоянной фазы. Оценка сопротивления объема зерен σ_{grain} и границ зерен σ_{gb} проводилась путем экстраполяции. Импеданс электрода в данной работе не рассматривался. Величины проводимостей (общей σ_{tot} , границ зерен σ_{gb} и объема зерен σ_{grain}) рассчитывались на 1 cm^2 поверхности со-

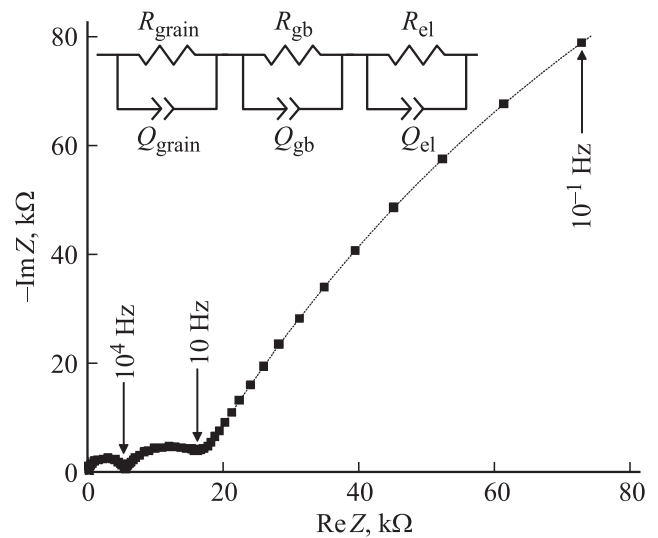


Рис. 5. Спектр импеданса $-\text{Im}Z\text{--Re}Z$ для электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при $T = 250^\circ\text{C}$. На вставке показана эквивалентная схема фитинга.

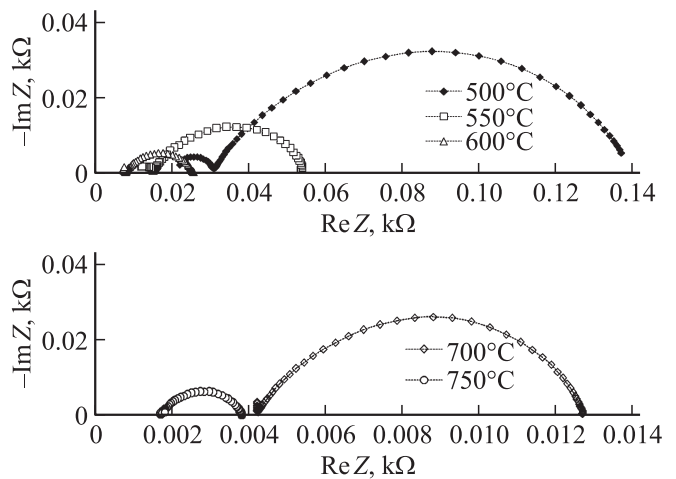


Рис. 6. Спектры импеданса $-\text{Im}Z\text{--Re}Z$ электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$.

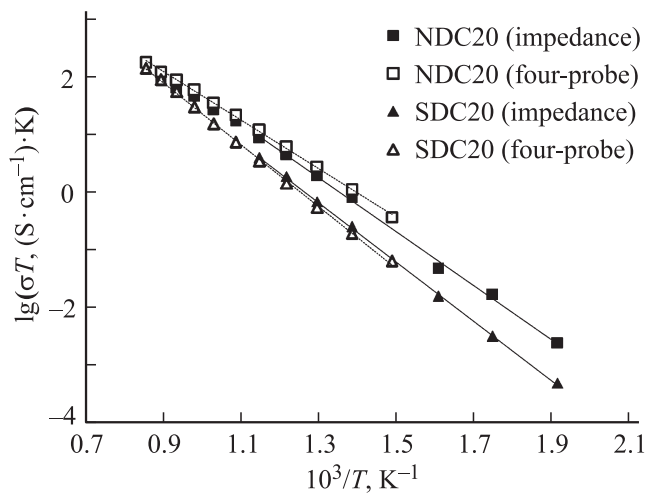


Рис. 7. Температурная зависимость общей проводимости $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, измеренные четырехзондовым методом (four-probe) и методом импеданса (impedance).

гласно выражению

$$\sigma_j = L/AR_j, \quad (4)$$

где L — толщина образца, A — площадь электрода, R_j — сопротивление (общее, границ зерен или объема зерен).

Нужно отметить, что высокочастотная полуокружность, соответствующая объему зерен, наблюдается в спектрах только при температурах ниже 350°C , в то время как вклад сопротивления границ зерен — вплоть до 700°C (рис. 6).

На рис. 7 показаны зависимости общей электропроводности $\lg(\sigma T)$ электролитов NDC20 и SDC20 от обратной температуры $10^3/T$, полученные методом измерений импеданса и четырехзондовым методом. По данным измерений импеданса была рассчитана энергия активации общей проводимости E_a . В низкотемпературном интервале ($250\text{--}600^\circ\text{C}$) E_a составляет для NDC20 0.94 eV и для SDC20 — 1.02 eV . В высокотемпературном интервале значения E_a для NDC20 и SDC20 составили 0.79 и 0.76 eV соответственно. Значения проводимости при 500°C составляют $2.46 \cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ для NDC20 и $0.3 \cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ для SDC20 (для сравнения укажем, что проводимость при 500°C равна $2.65 \cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$ для NDC20, полученного золь-гель-методом [26]). Таким образом, при снижении температуры образцы с самарием также проявляют более низкую проводимость, при этом E_a для обеих систем значительно увеличивается по сравнению с высокотемпературным интервалом. Известно, что проводимость в кислородно-ионных проводниках является термически активируемым процессом. В низкотемпературном интервале число переносимых заряд дефектов определяется термодинамическим равновесием между свободными дефектами и ассоциированными парами [1,2]. Снижение температуры

приводит к появлению локальных дефектных структур типа $(M'_{\text{Ce}}-V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ и $(M'_{\text{Ce}}-V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}-M'_{\text{Ce}})$, что уменьшает количество подвижных вакансий в электролите. Энергия связи между такими дефектами обусловлена главным образом кулоновским взаимодействием, но также включает компонент, связанный с релаксацией решетки вокруг дефекта, который зависит от эффективного заряда, ионного радиуса и поляризуемости катиона допанта. В низкотемпературном интервале общая энергия активации (ΔH) является суммой миграционной энтальпии ΔH_m и энтальпии ассоциации катион-вакансия ΔH_a [27]. С увеличением температуры тепловые колебания локальных структур становятся преобладающими, в результате чего кислородные вакансии становятся свободными и способными к диффузии. При такой температуре кислородным вакансиям требуется только энергия ΔH_m для преодоления энергетического барьера, при этом энергия активации проводимости закономерно снижается, что мы и наблюдали в наших экспериментах.

На рис. 8 показаны температурные зависимости объемной и зернограничной проводимостей SDC20 и NDC20. Основной вклад в сопротивление электролита с самарием вносят границы зерен, в то время как в случае неодима вклад объема и границ зерен практически одинаков. Вклад границ зерен проявляется наиболее сильно при пониженных температурах. Именно поэтому в низкотемпературном интервале происходит более значительное увеличение энергии активации общей проводимости для системы с самарием. По микроструктурным данным средний размер зерен SDC20 и NDC20 равен ~ 11.5 и $4.5\text{ }\mu\text{m}$ соответственно. Следовательно, для самария общая длина границ намного ниже, что должно способствовать снижению сопротивления границ зерен. Более высокая плотность образцов с самарием также должна способствовать процессам переноса через границы зерен. Однако нами был получен совершенно противоположный результат. Учитывая одинаковость метода

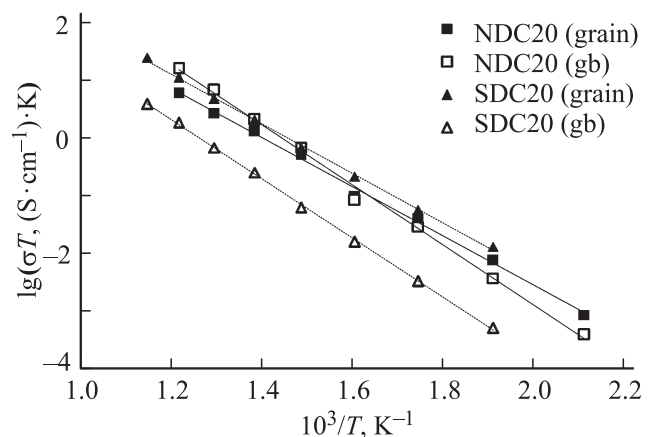


Рис. 8. Температурная зависимость проводимости объема зерен электролита (grain) и зернограничной проводимости (grain boundary — gb) $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.

обработки материала, можно предположить, что структура границ зерен и величина их сопротивления определяются природой допанта. Снижение зернограничной проводимости керамики, полученной твердофазным методом, возможно путем регулирования температуры спекания или введения добавок, например щелочно-земельных элементов [28,29]. При введении кальция, как было обнаружено в [29], увеличение проводимости границ зерен твердого раствора $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ происходило вследствие изменения их структуры, ее упорядочения с образованием „фацетных“ структур. Подобные исследования для $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ не проводились и планируются нами в дальнейшем.

Объемная проводимость SDC20 превышает таковую для NDC20, что соответствует как теоретическим представлениям о влиянии радиуса допанта на проводимость твердого раствора на основе CeO_2 [1,6], так и величине энергии связи катиона допанта в структуре флюорита, которая в случае Sm^{3+} ниже, чем для Nd^{3+} [17].

3.3. Рамановские спектры. Информацию о кислородных вакансиях в структуре флюорита, количество которых и энергия связи катион допанта–вакансия определяют транспортные свойства материала, можно получить из анализа рамановских спектров. Структура недопированного CeO_2 описывается единичной рамановской модой на частоте 465 cm^{-1} [30]. Данная мода обладает F_{2g} -симметрией и описывает симметричные колебания атомов кислорода вблизи неподвижных катионов. Поскольку в решетке флюорита подвижны только атомы кислорода, частота данной моды не должна зависеть от массы катиона. Однако при допировании редкоземельными элементами наблюдается сдвиг F_{2g} -моды в область низких частот для всех допированных образцов с радиусом $r_d > r_c$: для Sm^{3+} — 462 cm^{-1} , для Nd^{3+} — 459 cm^{-1} . Имеются, как минимум, две причины, влияющие на частотный сдвиг: увеличение числа кислородных вакансий при допировании и размерный фактор — изменение частоты $\Delta\omega$, связанное с изменением постоянной

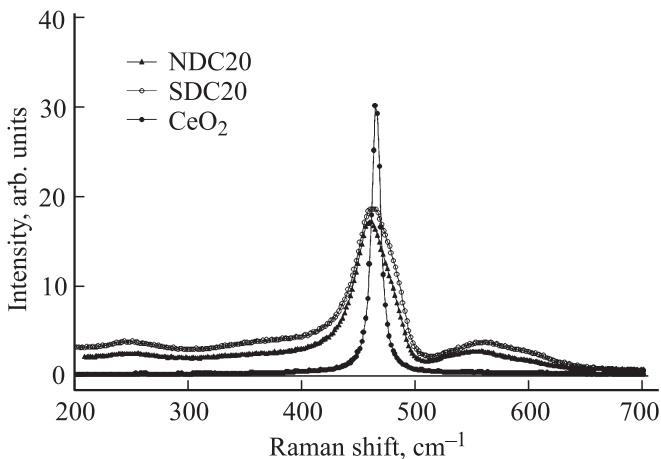


Рис. 9. Рамановские спектры $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и CeO_2 .

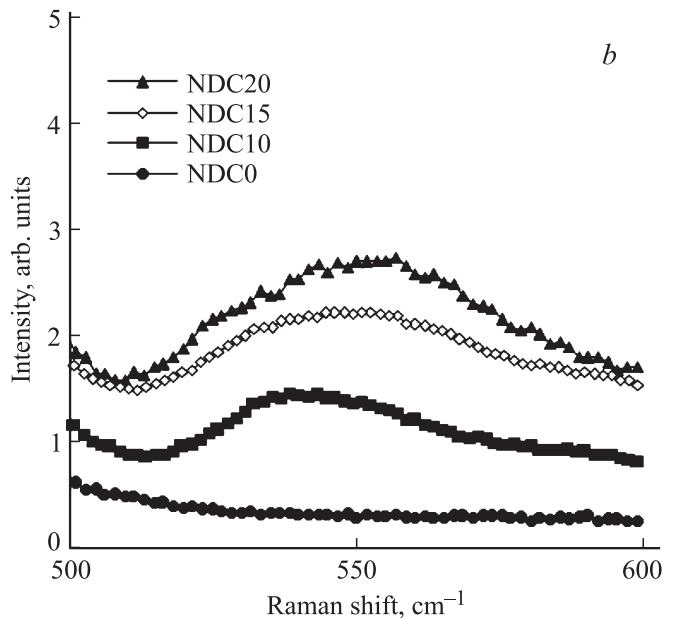
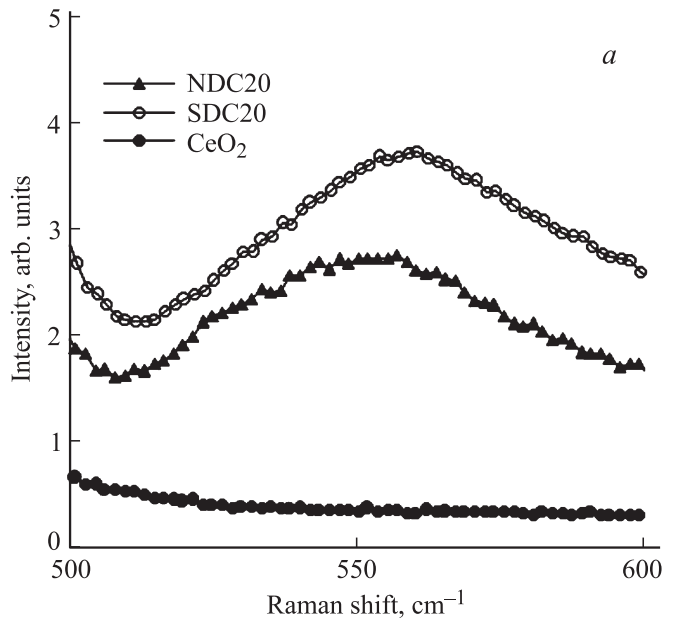


Рис. 10. Моды кислородных вакансий электролитов на основе CeO_2 . *a* — $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и CeO_2 ; *b* — $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2$) и CeO_2 .

решетки Δa ,

$$\Delta\omega = -3\gamma\omega_0\Delta a/a_0, \tag{5}$$

где ω_0 и a_0 — рамановская частота и постоянная решетки CeO_2 соответственно, $\gamma = 1.24$ — параметр Грюнайзена, значение которого было вычислено в [31]. Кроме того, происходит изменение формы основной моды, и если для недопированного CeO_2 она является симметричной, то для допированных составов моды асимметричны и описываются кривой Фано (рис. 9). Такого типа резонанс характерен для сильно допированных полупроводников. Для недопированного CeO_2 , который

при комнатной температуре является изолятором, характерен лоренцевский тип основной моды.

В спектре SDC20 мода, связанная с колебаниями ассоциированных кислородных вакансий, соответствует частоте 551.85 cm^{-1} , в спектре NDC20 — 548.52 cm^{-1} . Кроме того, моды кислородных вакансий различаются интенсивностью при одинаковом уровне допирования: более интенсивная мода наблюдается в спектре $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, что соответствует минимальной энергии связи катион допант–кислородная вакансия (рис. 10, *a*). Полученные данные хорошо согласуются с тем, что проводимость σ_{grain} для SDC20 выше, чем значения σ_{grain} для NDC20. Увеличение концентрации Nd^{3+} в $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (рис. 10, *b*) приводит к смещению моды ассоциированных кислородных вакансий в сторону более высоких частот (538.47 , 543.0 и 548.52 для $x = 0.1$, 0.15 и 0.20 соответственно). Наряду со смещением моды происходит увеличение ее интенсивности.

Вид рамановского спектра дает информацию об упорядочении кислородных вакансий, и мода при комнатной температуре относится к колебаниям вакансий, связанных с катионом допант в ассоциаты $(M'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - M'_{\text{Ce}})$ и $(M'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet}$. Ассоциаты при увеличении температуры разрушаются, что для твердых растворов с высоким уровнем допирования приводит к снижению интенсивности пика, а при низком уровне допирования — к его полному исчезновению [32,33]. Положение моды F_{2g} остается неизменным, а интенсивность пика уменьшается с ростом концентрации Nd^{3+} .

4. Заключение

Методом ТС получены твердые электролиты состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ в интервале $0.05 \leq x \leq 0.2$. РФА показал, что все составы однофазны и имеют структуру типа флюорита. Зависимость параметра решетки от концентрации допант линейна.

Измерения четырехзондовым методом общей электропроводности электролитов $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ показали, что с увеличением концентрации допант во всем интервале концентраций происходит увеличение проводимости, при этом для системы с самарием она ниже, чем для системы с неодимом. Методом импедансной спектроскопии определены вклады в общую проводимость от объема зерен σ_{grain} и границ зерен σ_{gb} для поликристаллических электролитов $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Показано, что наибольший вклад в снижение проводимости вносит сопротивление границ зерен, что особенно проявляется для керамических образцов с самарием.

В рамановских спектрах $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и спектре $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ наблюдаются два колебательных состояния, одно из которых (большей интенсивности) принадлежит моде F_{2g} , описывающей колебательные состояния атомов кислорода. Мода меньшей интенсивности при

частоте $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, принадлежит колебательным состояниям кислородных вакансий, связанных с катионом допант. Увеличение содержания допант в $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ не влияет на положение моды F_{2g} , а лишь уменьшает ее интенсивность. В то же время увеличение концентрации Nd^{3+} приводит к смещению моды вакансий кислорода в сторону более высоких частот.

Работа частично выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

Авторы благодарят И.В. Николаенко (Институт химии твердого тела УрО РАН) за проведение измерений микроструктуры поверхности и Э.Г. Вовкотруб (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН) за работу по измерению спектров комбинационного рассеяния, С.В. Плаксина за проведение РФА, а также Д.А. Медведева Д.А. (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН) за участие в обсуждении работы и ценные замечания.

Список литературы

- [1] H. Inaba, H. Tagawa. *Solid State Ionics* **83**, 1 (1996).
- [2] M. Mogensen, N.M. Sammers, G.A. Tomsett. *Solid State Ionics* **129**, 63 (2000).
- [3] B.C.H. Steele. *J. Mater. Sci.* **36**, 1053 (2001).
- [4] V.V. Kharton, F.M. Figueredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J. Frade. *J. Mater. Sci.* **36**, 1105 (2001).
- [5] А.И. Леонов. *Высокотемпературная химия кислородных соединений церия*. Наука, Л. (1969). с. 205.
- [6] D.-J. Kim. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1415 (1989).
- [7] Е.Ю. Пикалова, В.Г. Бамбуров, А.А. Мурашкина, А.Д. Неуймин, А.К. Демин, С.В. Плаксин. *Электрохимия* **47**, 738 (2011).
- [8] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai. *Solid State Ionics* **36**, 71 (1989).
- [9] E. Pikalova, V. Bamburov, I. Rukavishnikova, A. Demin, A. Kolchugin. *Energy Production and Management in the 21st Century* **190**, 261 (2014).
- [10] Е.Г. Ваганов, В.П. Горелов, Н.М. Богданович, И.В. Корзун, В.А. Казанцев. *Электрохимия* **43**, 695 (2007).
- [11] Y. Wang, T. Mori, J.-G. Li, Y. Yajima. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **4**, 229 (2003).
- [12] R. Peng, Ch. Xia, Q. Fu, G. Meng, D. Peng. *Mat. Lett.* **56**, 1043 (2002).
- [13] J. Van herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya. *Solid State Ionics* **86–88**, 1255 (1996).
- [14] G.B. Balazs, R.S. Glass. *Solid State Ionics* **76**, 155 (1995).
- [15] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai. *J. Appl. Electrochem.* **18**, 527 (1988).
- [16] H. Yoshida, H. Deguchi, K. Miura, M. Horiguchi, T. Inagaki. *Solid State Ionics* **140**, 191 (2001).
- [17] D.A. Andersson, S.I. Simak, N.V. Skorodumova, I.A. Abrikosov, B. Johansson. *PNAS* **103**, 3518 (2006).
- [18] S. Omar, E.D. Wachsman, J.C. Nino. *Solid State Ionics* **178**, 1890 (2008).

- [19] E.Yu. Pikalova, A.A. Murashkina, V.I. Maragou, A.K. Demin, V.N. Strekalovsky, P.E. Tsiakaras. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 6175 (2011).
- [20] D. Medvedev, E. Pikalova, V. Maragou, A. Demin, P. Tsiakaras. *J. Power Sources* **221**, 217 (2013).
- [21] D. Medvedev, E.Yu. Pikalova, A. Demin, A. Podias, I. Korzun, B. Antonov, P. Tsiakaras. *J. Power Sources* **267**, 269 (2014).
- [22] Y. Ikuma, E. Shimada, N. Nakomura. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 419 (2005).
- [23] H.L. Tuller, A.S. Nowick. *J. Electrochem. Soc.* **122**, 255 (1975).
- [24] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов. Химия, М.* (1978). с. 312.
- [25] C.M. Kleinogel, L.J. Gauckler. *J. Electroceram.* **5**, 231 (2000).
- [26] X.-M. Lin, L.-P. Li, G.-Sh. Li, W.-H. Su. *Mater. Chem. Phys.* **69**, 236 (2001).
- [27] G.-B. Jung, T.-J. Huang, C.-L. Chang. *J. Solid State Electrochem.* **6**, 225 (2002).
- [28] Е.Ю. Пикалова, А.А. Мурашкина, Д.А. Медведев. *Электрохимия* **47**, 728 (2011).
- [29] P.-S. Cho, S.B. Lee, D.-S. Kim, J.-H. Lee, D.-Y. Kim, H.-M. Park. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A399 (2006).
- [30] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber. *J. Appl. Phys.* **76**, 2435 (1994).
- [31] T. Sato, S. Tateyama. *Phys. Rev. B* **26**, 2257 (1982).
- [32] Z.D. Dohčević-Mitrović, M. Radović, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 203 118 (2007).
- [33] S.A. Acharya, V.M. Gaikwad, V. Sathe, S.K. Kulkarni. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 113 508 (2014).