

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

ALEKSEJ ŽARKOV

YSZ IR GDC KERAMINIŲ MEDŽIAGŲ SINTEZĖ ŠIUOLAIKINIAIS
METODAIS IR ANALIZINIS APIBŪDINIMAS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2016

Disertacija rengta 2012–2016 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas: prof. dr. Stasys Tautkus (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

Mokslinis konsultantas: prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties taryboje.

Pirmininkas:

Doc. dr. Evaldas Naujalis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

Nariai:

Prof. dr. Vida Vičkačkaitė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P);

Prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P);

Prof. dr. Eugenijus Valatka (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija - 05 T);

Prof. dr. Mari-Ann Einarsrud (Norvegijos mokslo ir technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03 P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2016 m. gruodžio 16 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2016 m. lapkričio 14 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

ALEKSEJ ŽARKOV

NOVEL SYNTHETIC APPROACHES FOR YSZ AND GDC CERAMICS
AND ANALYTICAL CHARACTERIZATION

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2016

The dissertation was carried out from 2012 to 2016 at Vilnius University.

Scientific supervisor:

Prof. Dr. Stasys Tautkus (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Scientific consultant:

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Doctoral dissertation will be defended at the Chemical Science Council of Vilnius University.

Chairman:

Doc. Dr. Evaldas Naujalis (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Members:

Prof. Dr. Vida Vičkačkaitė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P);

Prof. Habil. Dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P);

Prof. Dr. Eugenijus Valatka (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering - 05 T);

Prof. Dr. Mari-Ann Einarsrud (Norwegian University of Science and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

The dissertation will be defended at the public meeting of the council on the December 16th, 2016 at 2 p.m. at the Auditorium of Inorganic Chemistry at the Faculty of Chemistry of Vilnius University. Address: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania.

The summary of the dissertation was distributed on the 14th of November 2016.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University and VU website at: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Ivadas

Kietojo kūno elektrolitai kelia mokslinį susidomėjimą pradedant nuo jų atradimo prieš apytiksliai 200 metų. Itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas (YSZ) ir gadoliniu legiruotas cerio oksidas (GDC) yra vieni iš labiausiai technologiškai svarbių šios klasės junginių. Dėl deguonies vakansijų kristalinėje struktūroje YSZ ir GDC pasižymi joniniu laidumu, kas leidžia juos naudoti kaip kietuosius elektrolitus įvairiuose elektrocheminiuose įrenginiuose. Pastaraisiais dešimtmečiais moksliniai tyrimai šioje srityje sparčiai juda į priekį dėl nuolat didėjančio efektyvių energijos šaltinių poreikio, jutiklių bei baterijų, pasižyminčių aukštu energijos tankiu. Tarp elektrocheminių prietaisų išskirtinis dėmesys skiriamas kietųjų oksidų kuro elementams (SOFC). Kuro elementai su aukštu efektyvumu ir maža teršalų emisija tiesiogiai paverčia cheminę energiją į elektrinę. Ši technologija įgyja išskirtinę svarbą šiuolaikiniame pasaulyje, kuris juda efektyvesnio ir ekologiškesnio energijos generavimo link. Mūsų dienomis energijos vartojimas nuolat auga, o remiantis paskutiniais skaičiavimais 2010–2040 metais jis išsaugys net 56%. Be taikymo kuro elementuose joninis YSZ ir GDC keramikų laidumas naudojamas kuriant tokius prietaisus kaip dujų jutikliai ir deguonies siurbliai. Be to, YSZ keramika plačiai naudojama kaip mechaninė, cheminė ir terminė apsauga metalinėms detalėms. Šios dangos dažniausiai taikomos eksploatuojant detales kritinėmis sąlygomis, esant aukštomis temperatūroms ir slėgiams. Cerio oksidas plačiai naudojamas katalizėje, mechaniniame poliravime, optoelektronikoje ir fotovoltaikoje.

Plonų sluoksnių technologija gali būti panaudota daugelyje sričių. YSZ ir GDC atveju ploni sluoksniai yra ypač svarbūs elektrocheminių prietaisų miniatiūrizavimui. Mikro kuro elementai, sukonstruoti iš plonų keramikinių sluoksnių, pasižymi aukščiausiu energijos tankiu ir turi potencialą ateityje pakeisti Li jonų baterijas.

Yra gerai žinoma, kad kristalinių medžiagų fizikinės savybės stipriai priklauso nuo fazinio grynumo, morfologijos ir kristalitų dydžio pasiskirstymo. Dėl šios priežasties yra labai svarbu sukurti paprastą, patikimą ir pigų sintezės metodą, leidžiantį gaminti kontroliuojamos morfologijos ir aukšto fazinio grynumo produktus. Be to, jų fizikinės savybės, be abejo, priklauso nuo cheminės sudėties. Deja, ne kiekvienas sintezės metodas gali užtikrinti norimą galutinio produkto stechiometriją kiek miltelių, tiek ir

plonų sluoksnių technologijose. Dėl šios priežasties yra svarbu turėti patikimą analizės metodą, kurį galima būtų naudoti produktų cheminės sudėties kontrolei.

Šio darbo tikslas yra sukurti YSZ ir GDC keramikų ir plonų sluoksnių sintezės metodikas ir ištirti sintezės įtaką galutinio produkto charakteristikoms. Papildomas darbo tikslas yra sukurti analizės metodikas, leidžiančius nustatyti YSZ ir GDC miltelių bei plonų sluoksnių cheminę sudėtį. Tikslui pasiekti yra išskelti šie uždaviniai:

- Susintetinti YSZ keramikas bendrojo nusodinimo, zolių-gelių sudegimo, bei zolių-gelių metodais ir GDC keramikas zolių-gelių sudegimo ir zolių-gelių metodais.
- Pritaikyti zolių-gelių metodą YSZ ir GDC plonų sluoksnių sintezei sukamojo dengimo metodu.
- Sukurti analizės metodiką YSZ ir GDC keramikų bei plonų sluoksnių cheminei sudėčiai nustatyti.

Disertacijos sandara

Daktaro disertacija parašyta anglų kalba, ją sudaro šios dalys: įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, publikacijų sąrašas, padėka, santrumpos, cituojamų literatūros šaltinių sąrašas. Darbe pateiktos 8 lentelės ir 61 paveikslas, bendra darbo apimtis – 112 puslapių.

1. Literatūros apžvalga

Literatūros apžvalgoje aprašomos pagrindinės tirtų medžiagų fizikinės savybės, miltelių ir plonų sluoksnių sintezės ir analizės metodai, galimi pritaikymai. Poskyryje 1.1 apibrėžiama kietųjų elektrolitų sąvoka, aptariami kristalinių struktūrų taškiniai defektai bei aptariamas joninis laidumas ir jo prigimtis kietosiose medžiagose. Aprašomos cirkonio ir cerio oksidų kristalinės struktūros, joninio laidumo priklausomybė nuo legiruojančio elemento prigimties ir koncentracijos. Poskyryje 1.2 aprašomi pagrindinių YSZ ir GDC miltelių sintezės metodų ypatumai. Taip pat aprašomi metodai, naudojami storiems ir ploniems sluoksniams gaminti. Poskyryje 1.3 aprašomi analiziniai metodai, naudojami YSZ ir GDC miltelių ir sluoksnių elementinei sudėčiai nustatyti. Poskyryje 1.4 aprašomos pagrindinės YSZ ir GDC pritaikymo sritys.

2. Eksperimento metodika

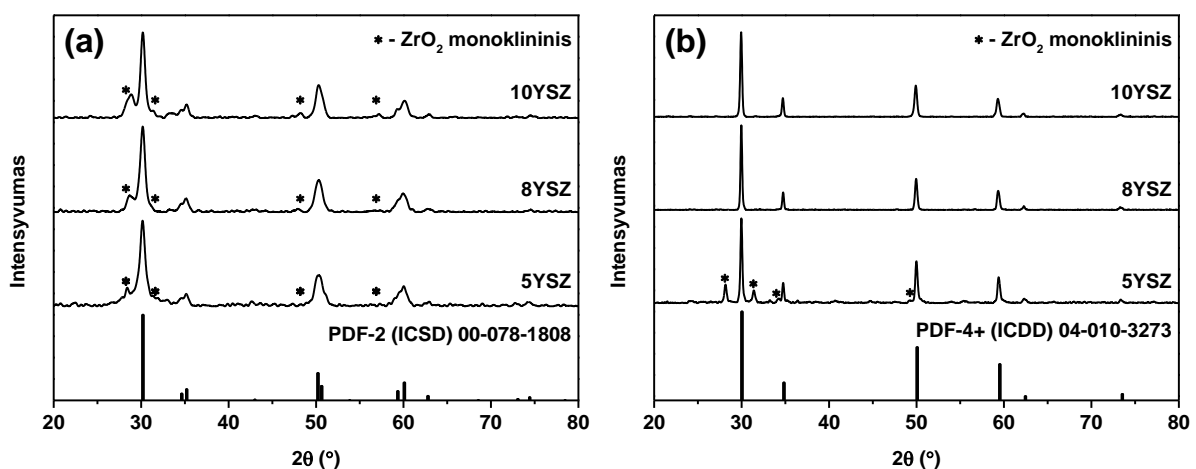
Šiame skyriuje aprašyti disertacinio darbo metu naudoti reagentai ir tirpalai, mėginių sintezės ir analizės metodikos bei mėginių apibūdinimui naudota aparatūra. Poskyryje 2.1 yra išvardinti visi sintezei bei analizei naudoti reagentai ir tirpalai, nurodant jų grynumą ir gamintoją. Poskyryje 2.2 pateiktas detalus YSZ miltelių ir plonų sluoksnių sintezės aprašymas. Poskyris 2.2 skirtas GDC miltelių ir plonų sluoksnių sintezės metodikai aprašyti. YSZ ir GDC miltelių bei plonų sluoksnių elementinės analizės procedūros aprašytos atitinkamai 2.4 ir 2.5 poskyriuose. Poskyryje 2.6 aprašyta susintetintų junginių apibūdinimui ir analizei naudota įranga bei matavimų sąlygos: terminės analizės įranga, rentgeno spindulių difraktometras, SEM ir AFM mikroskopai, XPS, FTIR, Ramano, UV-regimosios šviesos, ICP-OES ir impedanso spektrometrai.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. YSZ sintezė ir apibūdinimas.

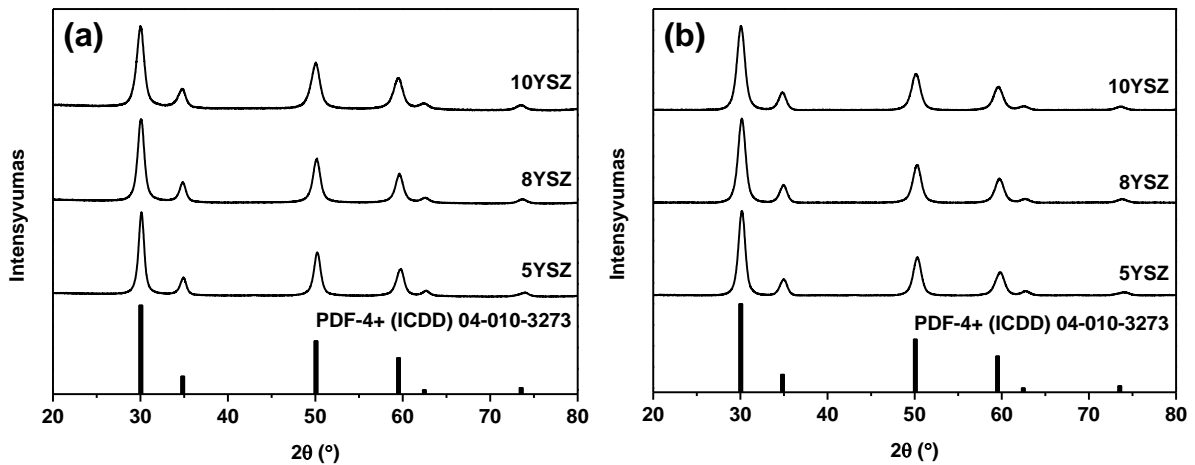
3.1.1. YSZ keramikų sintezė 3 skirtingais metodais

Šiame skyriuje pateikti YSZ miltelių su 5, 8 ir 10 mol% Y_2O_3 (5YSZ, 8YSZ ir 10YSZ, atitinkamai), susintetintų bendrojo nusodinimo (CP), zolių-gelių sudeginimo (SGC) ir zolių-gelių (SG) metodais, tyrimo eksperimentiniai duomenys. 1 pav. pavaizduotos YSZ miltelių susintetintų CP metodu ir iškaitintų skirtingose temperatūrose 5 val. rentgeno spindulių (XRD) difraktogramos.



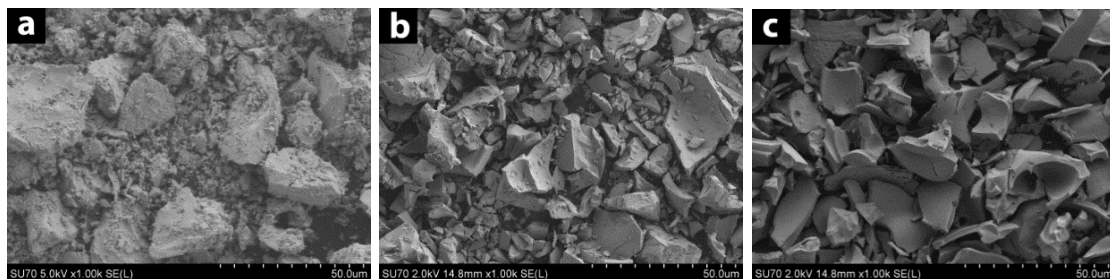
1 pav. YSZ miltelių, susintetintų CP metodu ir iškaitintų 800 °C (a) ir 1500 °C (b) temperatūroje 5 val., XRD difraktogramos.

Iš pateiktų difraktogramų matyti, kad po kaitinimo 800 °C temperatūroje susidaro 2 atskiros cirkonio oksido fazės: monoklininė (ICSD#00-086-1451) ir tetragoninė (ICSD#00-078-1808). Kubinė kristalinė struktūra buvo aptikta tik po kaitinimo 1500 °C temperatūroje, tačiau 5YSZ mėginio atveju išlieka monoklininės fazės priemaišos. YSZ miltelių, susintetintų SGC ir SG metodais XRD difraktogramos pateiktos 2 pav. Iš paveikslo matyti, kad visos difrakcijos smailės gerai atitinka standarto padėtis (ICDD#04-010-3273) ir priklauso ZrO_2 kubinei kristalinei gardelei. Vienfazis junginys buvo aptiktas abiem sintezės metodais nepriklausomai nuo itrio oksido kiekio. Remiantis XRD analizės rezultatais, galime teigti, kad fazės formavimosi mechanizmas sintetinant CP metodu yra artimas tradiciniam kietafazės sintezės metodui, kuris reikalauja aukštų temperatūrų.



2 pav. YSZ miltelių, susintetintų SGC (a) ir SG (b) metodais ir iškaitintų 800 °C temperatūroje 5 val., XRD difraktogramos.

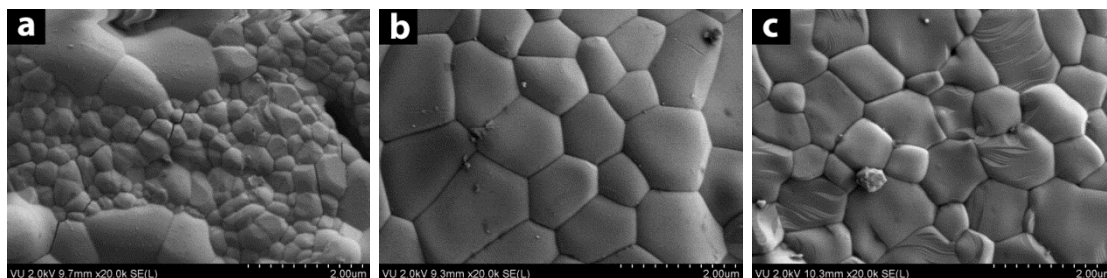
Susintetintų miltelių, keramikų ir plonų sluoksnių morfologija buvo tiriama naudojant SEM analizę. 8YSZ miltelių, susintetintų CP, SGC ir SG metodais ir iškaitintų atitinkamai 1500, 800 ir 800 °C temperatūrose, SEM nuotraukos pavaizduotos 3 pav.



3 pav. 8YSZ miltelių, susintetintų CP (a), SGC (b) ir SG (c) metodais, SEM nuotraukos.

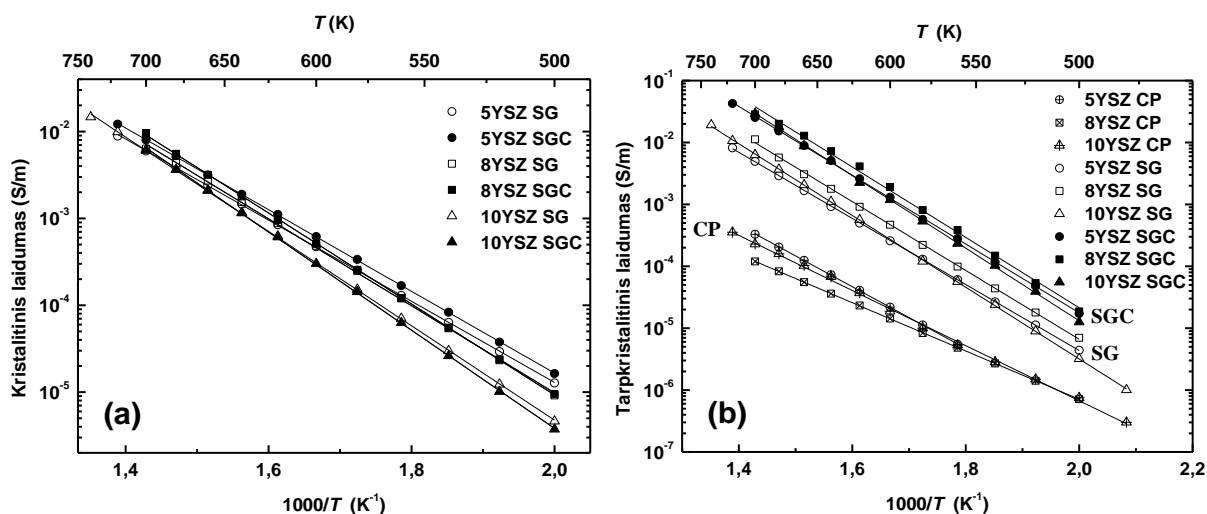
Iš 3 pav. matyti, kad CP metodu susintetinti milteliai susideda iš 10–30 μm netaisyklingos formos aglomeratų, padengtų mažesnio dydžio dalelėmis. 8YSZ milteliai susintetinti SGC ir SG metodais pasižymi kitais, tarpusavyje panašiais morfologiniais ypatumais. Šiais metodais susintetinti milteliai susideda iš plokštelių monolitų su lygiu paviršiumi. Keramikų, supresuotų iš 8YSZ miltelių susintetintų 3 metodais ir iškaitintų 1500 °C temperatūroje 2 val., paviršius SEM nuotraukos pateiktos 4 pav. Akivaizdu, kad tabletės, supresuotos iš miltelių susintetintų CP metodu, paviršius susideda iš mažesnio (0,2–0,5 μm) ir didesnio (1–2 μm) dydžio kristalinių. Ertmės ir įtrūkimai matomi ant paviršiaus liudija apie prastą keramikos kokybę. Tabletės supresuotos iš miltelių, susintetintų SGC ir SG metodu, rodo panašią morfologiją. Abiem atvejais buvo

susintetinta tanki keramika su nereikšmingu porėtumu, tačiau, vidutinis kristalitų dydis keramikoje, pagamintoje iš SGC metodu susintetintų miltelių, yra šiek tiek didesnis (1–2 μm). Y_2O_3 kiekis įtakos keramikų morfologijai neturėjo.



4 pav. Keramikų, supresuotų iš 8YSZ miltelių, susintetintų CP (a), SGC (b) ir SG (c) metodais, SEM nuotraukos.

Susintetintų YSZ keramikų joninis laidumas buvo matuojamas naudojant impedanso spektrometriją. Kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo temperatūrinės priklausomybės pavaizduotos 5 pav.



5 pav. YSZ keramikų kristalitinio (a) ir tarpkristalitinio (b) laidumo priklausomybė nuo temperatūros.

Iš 5 pav. matyti, kad joninis laidumas didėja didėjant temperatūrai. Visų mėginių išmatuotas laidumas paklūsta Arrhenijaus dėsniiui. Dėl prastos keramikos pagamintos iš CP metodu susintetintų miltelių kokybės, kristalitinio laidumo pamatuoti nepavyko. Kaip matyti iš paveikslo, kristalitinio laidumas praktiškai nepriklauso nuo keramikos gamybos metodo, laidumo vertės aukštesnėse temperatūrose yra panašios visoms keramikoms. Tarpkristalitinio laidumo vertės dažniausiai parodo pagamintos keramikos kokybę ir

mūsų atveju gerai atspindi keramikų mikrostruktūrą. Didžiausiu tarpkristaliniu laidumu pasižymi keramika, susintetinta SGC metodu, kurioje kristalitų dydis yra didžiausias. Susintetintų keramikų kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo aktyvacijos energijos apibendrintos 1 lentelėje.

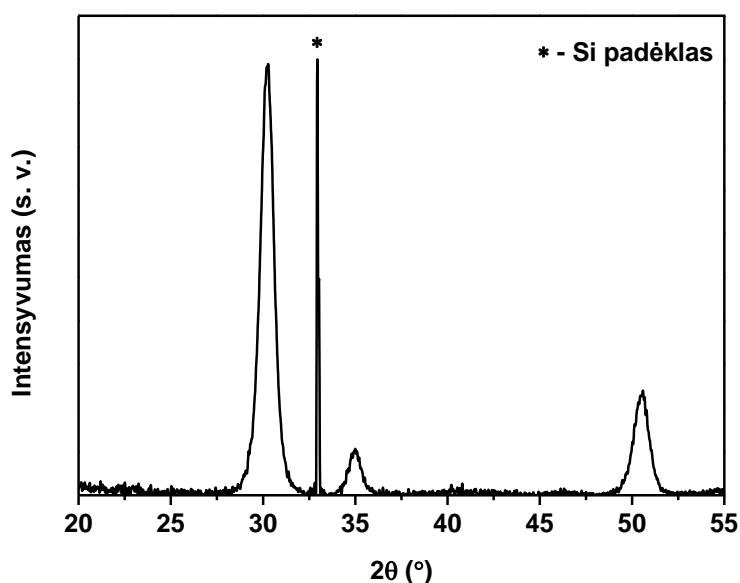
1 lentelė. YSZ keramikų kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo aktyvacijos energijos.

Sintezės metodas Mėginys	SG		SGC		CP	
	ΔE_b , eV	ΔE_{gb} , eV	ΔE_b , eV	ΔE_{gb} , eV	ΔE_b , eV	ΔE_{gb} , eV
5YSZ	0,93	1,07	0,90	1,11		1,00
8YSZ	1,00	1,11	1,05	1,14		0,78
10YSZ	1,09	1,16	1,13	1,17		0,89

Čia ΔE_b – kristalitinio, o ΔE_{gb} – tarpkristalitinio laidumo aktyvacijos energija.

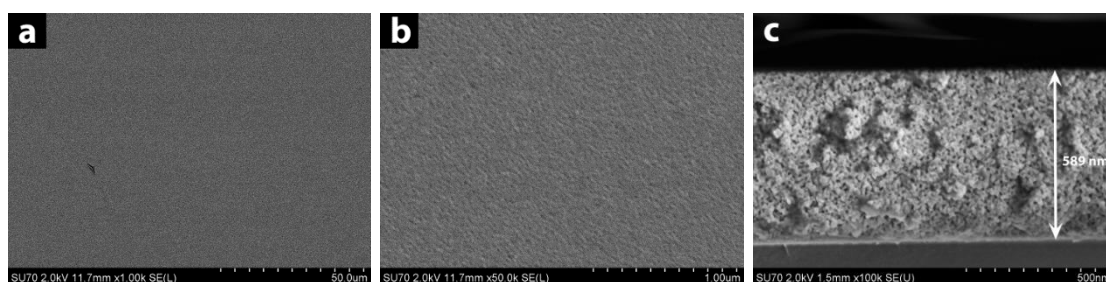
3.1.2. YSZ plonų sluoksnių sintezė

YSZ miltelių sintezei SG metodu naudotas pradinis tirpalas buvo sėkmingai panaudotas ploniems YSZ sluoksniams sintetinti ant Si padėklų sukamojo dengimo metodu. 8YSZ dangos, iškaitintos 800 °C temperatūroje, XRD difraktograma pavaizduota 6 pav. Visos difrakcijos smailės priklauso kubinei ZrO₂ kristalinei struktūrai. Signalų, priskiriamų monoklininei ar tetragoninei fazėms, aptikta nebuvo.

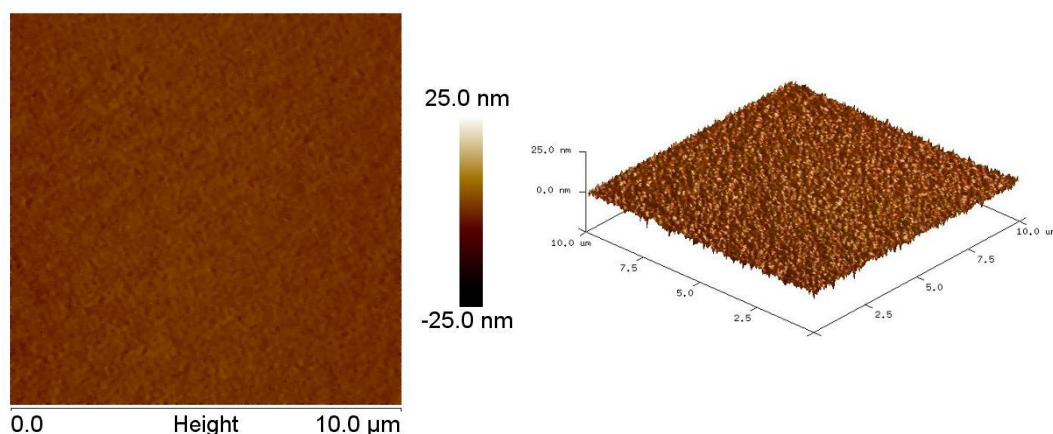


6 pav. 8YSZ dangos, iškaitintos 800 °C temperatūroje, XRD difraktograma.

8YSZ dangos, suformuotos po 10 dengimo ciklų ir iškaitintos 800 °C temperatūroje, paviršiaus ir skerspjūvio SEM nuotraukos pateiktos 7 pav. Kaip galima matyti, suformuotos dangos paviršius yra lygus ir vienalytis. Tačiau atskiri paviršiaus įtrūkimai gali būti stebimi. Šie įtrūkimai formuojasi dėl organikos skilimo ir dujų išsiskyrimo iš dangos kaitinimo metu. Įtrūkimų formavimosi galimai galima išvengti kaitinant dangą 800 °C temperatūroje po kiekvieno dengimo ciklo. Iš dangos skerspjūvio SEM nuotraukos matyti, kad danga yra porėta, nanodydžio poros yra tolygiai pasiskirsčiusios visame dangos storiuje. YSZ dangos storis gali būti kontroliuojamas atliekant tam tikrą dengimo ciklų skaičių. Buvo nustatyta, kad vieno dengimo ciklo dangos storis yra apie 50–60 nm, o storio priklausomybė nuo padengimo ciklų skaičiaus yra tiesinė. 8YSZ dangos, suformuotos po 10 dengimo ciklų ir iškaitintos 800 °C temperatūroje, paviršiaus AFM vaizdai pateikti 7 pav. Paviršiaus šiurkštumas buvo apskaičiuotas kaip aukščių skirtumo kvadratinis vidurkis (angl. RMS). Nustatyta RMS reikšmė buvo apie 1,7 nm.



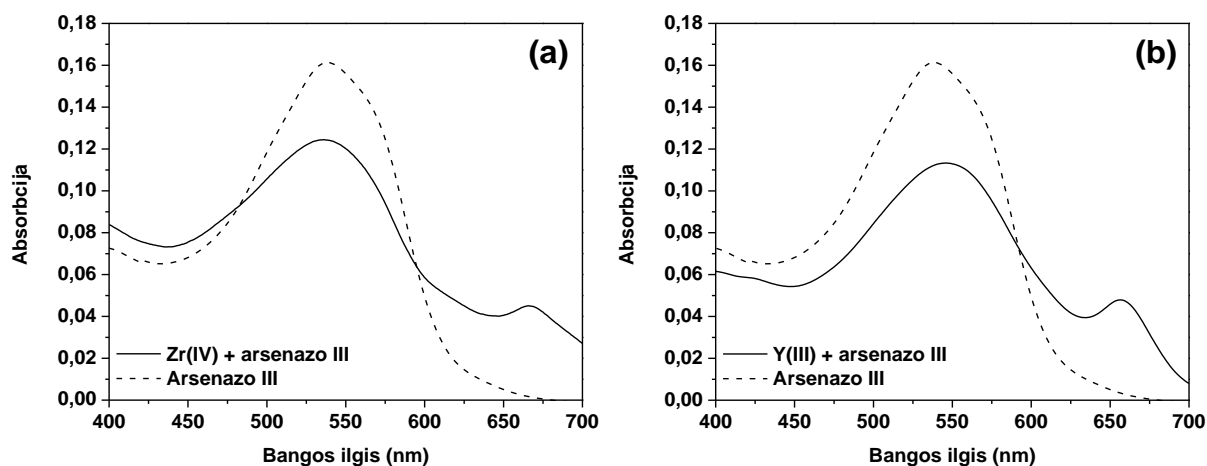
7 pav. 8YSZ dangos paviršiaus (a, b) ir skerspjūvio (c) SEM nuotraukos.



8 pav. 8YSZ dangos paviršiaus 2D ir 3D AFM vaizdai.

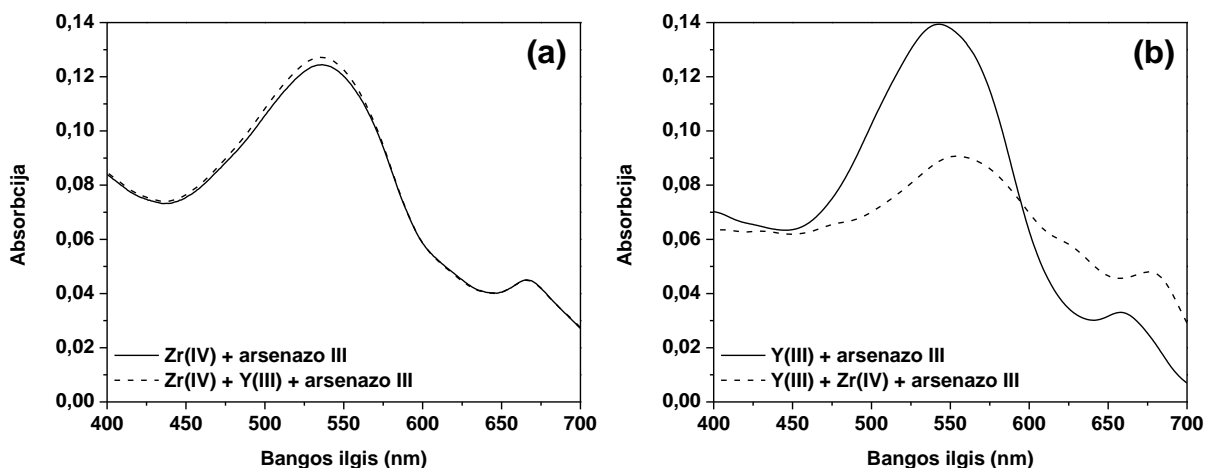
3.1.3. YSZ miltelių ir plonų sluoksnių cheminės sudėties nustatymas

Cheminei sudėčiai nustatyti YSZ milteliuose buvo pasirinkta Zr ir Y komplekso sudarymo reakcija su arsenazo III. Zr ir Y kompleksų su arsenazo III bei arsenazo III tirpalų šviesos absorbcijos spektrai 400–700 nm intervale pavaizduoti 9 pav. Zr komplekso sudarymas buvo tirtas stipriai rūgščioje terpėje, (1:1) HCl tirpale. Y komplekso sudarymas buvo tirtas esant pH = 3.



9 pav. Tirpalų absorbcijos spektrai: arsenazo III ($c = 0.04\%$) ir Zr ($c_{Zr} = 0.3 \mu\text{g/mL}$) su arsenazo III ($c = 0.04\%$) (a); arsenazo III ($c = 0.04\%$) ir Y ($c_Y = 0.4 \mu\text{g/mL}$) su arsenazo III ($c = 0.04\%$) (b).

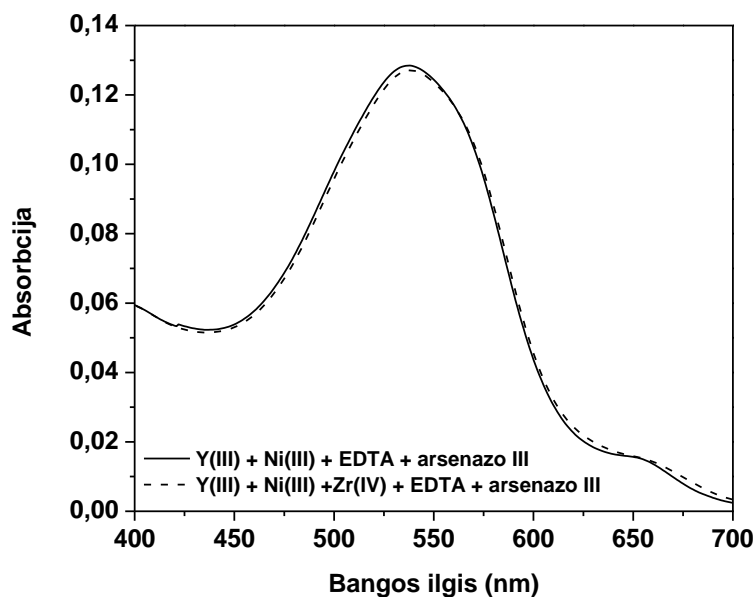
Kaip matyti iš 9 pav., esant pasirinktoms sąlygoms susidaro Zr ir arsenazo III kompleksas su absorbcijos maksimumu ties 665 nm bangos ilgio. Arsenazo III esant šiam bangos ilgiui praktiškai neabsorbuoja šviesos. Y ir arsenazo III komplekso absorbcijos maksimumas stebimas esant truputį trumpesniai bangos ilgiui, t.y. 655 nm. Tiriama Y įtaka Zr nustatyti ir Zr įtaka Y nustatyti. Tam tikslui ruošiami tam tikros koncentracijos tirpalai su priemaišiniu metalu ir be jo. Absorbcijos spektrai užrašyti pasirinktomis Zr ir Y nustatyti sąlygomis, pateikti 10 pav. Iš absorbcijos spektrų matyti, kad Y jonų buvimas tirpale nekeičia šviesos absorbcijos vertės Zr ir arsenazo III komplekso absorbcijos maksimumo srityje. Tuo metu Zr jonų buvimas analizuojamame tirpale akivaizdžiai padidina šviesos absorbciją Y ir arsenazo III komplekso absorbcijos maksimumo srityje.



10 pav. Tirpalų absorbcijos spektrai: arsenazo III ($c = 0.04\%$) su Zr ($c_{Zr} = 2 \mu\text{g/mL}$) ir arsenazo III ($c = 0.04\%$) su Zr ($c_{Zr} = 2 \mu\text{g/mL}$) ir Y ($c_Y = 0.3 \mu\text{g/mL}$) (a); arsenazo III ($c = 0.04\%$) su Y ($c_Y = 0.3 \mu\text{g/mL}$) ir arsenazo III ($c = 0.04\%$) su Y ($c_Y = 0.3 \mu\text{g/mL}$) ir Zr ($c_{Zr} = 2 \mu\text{g/mL}$) (b).

Kadangi Zr buvimas analizuojamame tirpale turi įtakos Y nustatyti, ši įtaka turi būti pašalinta arba maksimaliai sumažinta. Siekiant užmaskuoti Zr, į analizuojamą tirpalą papildomai įvedamas EDTA tirpalas. Zr, sudarydamas kompleksą su EDTA, nereaguoja su arsenazo III ir tokiu būdu netrukdo Y nustatyti. Tuo tarpu Y, esant pasirinktoms nustatymo sąlygoms, irgi sudaro kompleksą su EDTA, todėl EDTA perteklius turi būti surištas. Tam tikslui į tirpalą įvedamas tam tikras Ni kiekis. Ni suriša EDTA perteklių ir nesudaro spalvoto komplekso su arsenazo III, todėl Y nustatyti netrukdo. Y ir arsenazo III tirpalų be Zr ir su užmaskuotu Zr absorbcijos spektrai pateikti 11 pav. Iš absorbcijos spektrų matyti, kad po maskavimo procedūros Zr įtaka absorbcijai ties 655 nm bangos ilgio eliminuojama.

Buvo nustatyta, kad esant optimalioms sąlygoms absorbcijos priklausomybė nuo Zr koncentracijos yra tiesinė intervale nuo 0,08 iki 0,4 $\mu\text{g/mL}$, o absorbcijos priklausomybė nuo Y koncentracijos yra tiesinė intervale nuo 0,1 iki 0,6 $\mu\text{g/mL}$. Zr ir Y apskaičiuotos koreliacijos koeficiento r vertės buvo atitinkamai 0,9993 ir 0,9991.



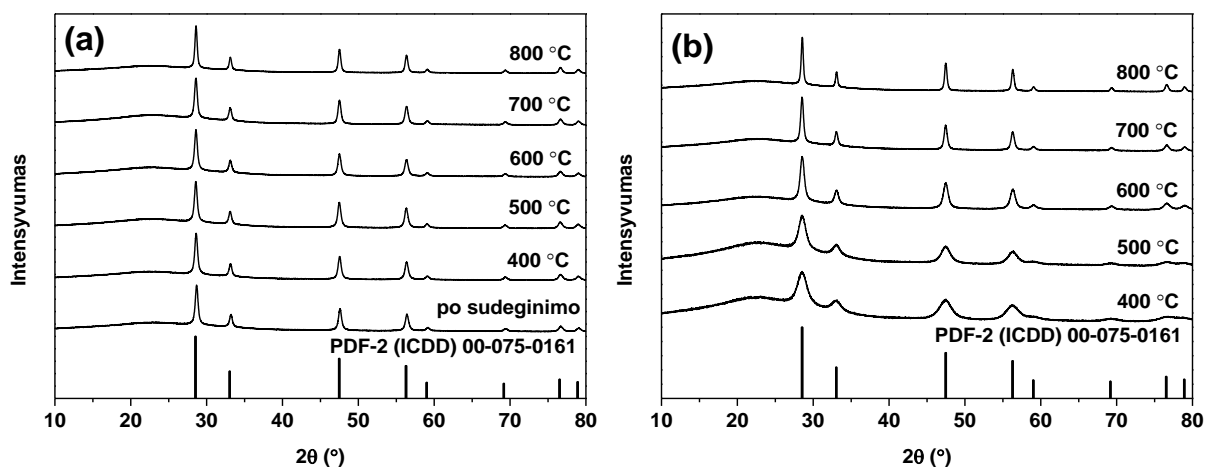
11 pav. Tirpalų absorbcijos spektrai: arsenazo III ($c = 0.04\%$), Y ($c_Y = 0.2 \mu\text{g/mL}$), Ni ($c_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) ir EDTA ($c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$); arsenazo III ($c = 0.04\%$), Y ($c_Y = 0.2 \mu\text{g/mL}$), Ni ($c_{\text{Ni}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$), EDTA ($c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) ir Zr ($c_{\text{Zr}} = 3 \mu\text{g/mL}$).

Zr ir Y kiekis buvo nustatytas susintetintuose YSZ milteliuose ir dangose. Paraleliai visi mėginiai buvo analizuojami ICP-OES metodu. Nustatytas Y_2O_3 kiekis buvo intervale nuo 4,6 iki 5,1 mol% 5YSZ mėginiuose, nuo 7,6 iki 8,5 mol% 8YSZ mėginiuose ir nuo 9,5 iki 10,5 10YSZ mėginiuose. ZrO_2 kiekis atitinkamai svyravo nuo 94,9 iki 95,4 mol% 5YSZ mėginiuose, 91,6 iki 92,4 mol% 8YSZ mėginiuose ir nuo 89,5 iki 90,5 mol% 10YSZ mėginiuose. Santykinio standartinio nuokrypio reikšmės cirkoniui buvo intervale nuo 0,6 iki 4,5%, o itriui nuo 0,6 iki 3,6%.

3.2. GDC sintezė ir apibūdinimas

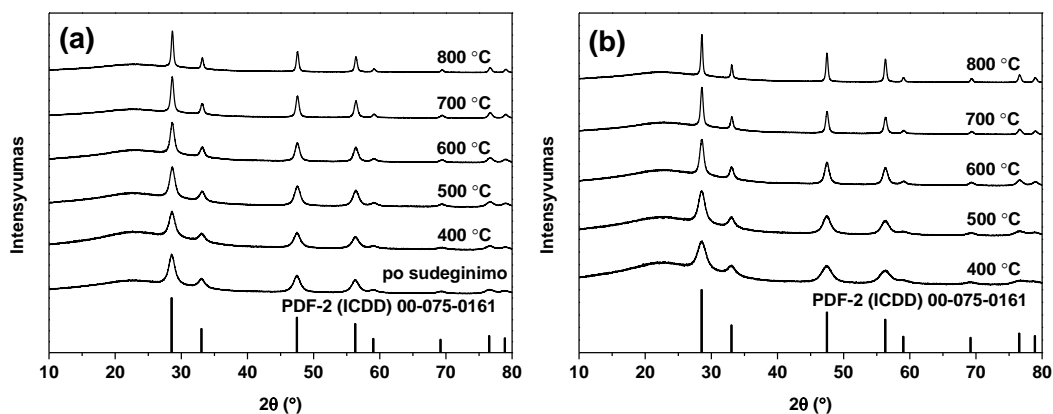
3.2.1. GDC keramikų sintezė 2 skirtingais metodais

Gadoliniu legiruotas cerio oksidas su Gd koncentracija 10 mol% (10GDC) buvo susintetintas SGC ir SG metodais naudojant etilenglikolį (EG), glicerolį (GL) ir vyno rūgštį (TA) kaip kompleksą sudarantį reagentą/kurą. SGC metodui buvo pasirinktas stochiometrinis kuro kiekis. Palyginimui toks pats kiekis buvo naudojamas SG sintezei. GDC miltelių, susintetintų SGC ir SG metodais su EG, XRD difraktogramos pavaizduotos 12 pav.



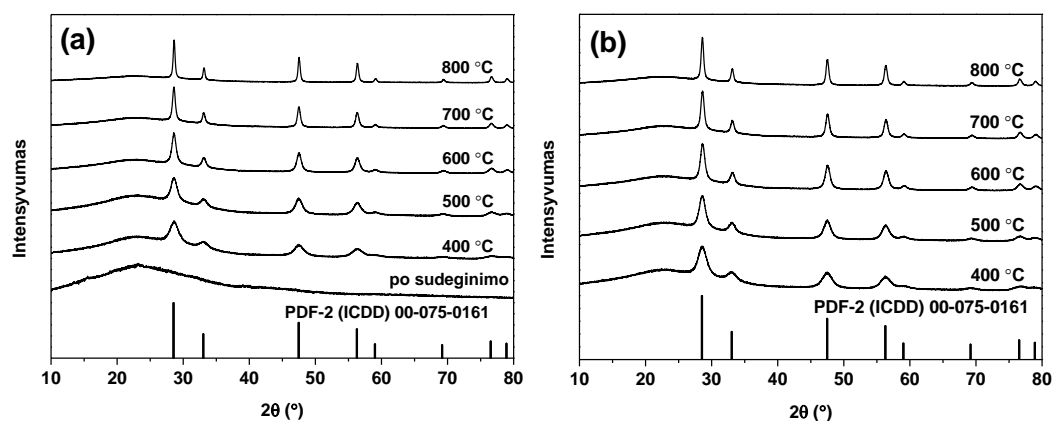
12 pav. GDC miltelių, susintetintų SGC-EG (a) ir SG-EG (b) metodais ir iškaitintų skirtingose temperatūrose, XRD difraktogramos.

Iš 12a pav. matyti, kad kristalinė cerio(IV) oksido fazė susidaro jau po savaiminio užsiliepsnojimo proceso. Visų difrakcijos smailių padėtys gerai atitinka Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} standartą (ICDD 00-075-0161). SG sintezės metodo atveju (12b pav.) kristalinė fazė susidaro po kaitinimo 400 °C temperatūroje. Difrakcijos smailės akivaizdžiai siaurėja didėjant kaitinimo temperatūrai, tai byloja apie kristališkumo laipsnio padidėjimą ir kristalitų dydžio augimą. GDC miltelių, susintetintų SGC ir SG metodais su GL, XRD difraktogramos pavaizduotos 13 pav. Kristalinė fazė taip pat susidaro jau po savaiminio užsiliepsnojimo proceso. Plačios difrakcijos smailės liudija apie nanokristalinę susintetintų miltelių prigimtį. SG sintezės metodo atveju (13b pav.) kristalinė fazė susidaro po kaitinimo 400 °C temperatūroje. Difraktogramose nebuvo pastebėta jokių smailių, priklausančių galimoms priemaišinėms fazėms, tokioms kaip Ce₂O₃ arba Gd₂O₃.



13 pav. GDC miltelių, susintetintų SGC-GL (a) ir SG-GL (b) metodais ir iškaitintų skirtingose temperatūrose, XRD difraktogramos.

GDC miltelių, susintetintų SGC ir SG metodais su TA, XRD difraktogramos pavaizduotos 14 pav. Priešingai nei naudojant EG ir GL, kristalizacijos procesas sudeginimo metu neįvyko, aptikta medžiaga buvo amorfinė. Norima kristalinė fazė abiem sintezės variantais buvo aptikta po kaitinimo 400 °C ir aukštesnėje temperatūroje.



14 pav. GDC miltelių, susintetintų SGC-TA (a) ir SG-TA (b) metodais ir iškaitintų skirtingose temperatūrose, XRD difraktogramos.

Apibendrinant galima pasakyti, kad vienfaziai junginiai su fluorito tipo kubine kristaline gardele buvo susintetinti visais sintezės variantais. Visų susintetintų junginių kristalitų dydis buvo apskaičiuotas pagal Scherrer'io lygtį. GDC miltelių, iškaitintų 400–800 °C temperatūrose, kristalitų dydžio vidurkis pateiktas 2 lentelėje. Apskritai, palaipsnis kristalitų dydžio augimas didinant kaitinimo temperatūrą stebimas visuose mėginiuose išskyrus SGC-EG, kur kristalitų dydis 400–700 °C temperatūrų intervale yra maždaug pastovus. Visų mėginių kristalitų dydis po kaitinimo 800 °C

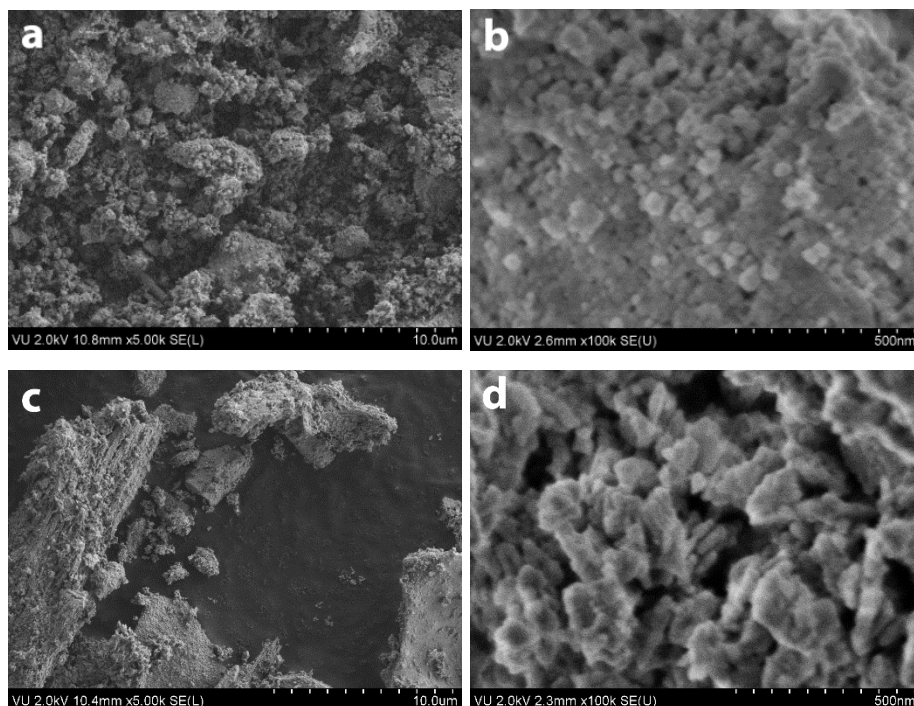
temperatūroje neviršijo 30 nm. Susintetintų miltelių savitasis paviršiaus plotas pateiktas 2 lentelėje. Iš apskaičiuotų duomenų matyti, kad mažiausiu paviršiaus plotu (9,9 m²/g) pasižymi milteliai, susintetinti SGC-EG sintezės metodu, o didžiausiu (19,0 m²/g) – SGC-GL metodu. Ryšio tarp sintezės metodo ir kristalitų dydžio bei miltelių savitojo paviršiaus ploto pastebėta nebuvo.

2 lentelė. GDC miltelių kristalitų dydis bei savitasis paviršiaus plotas

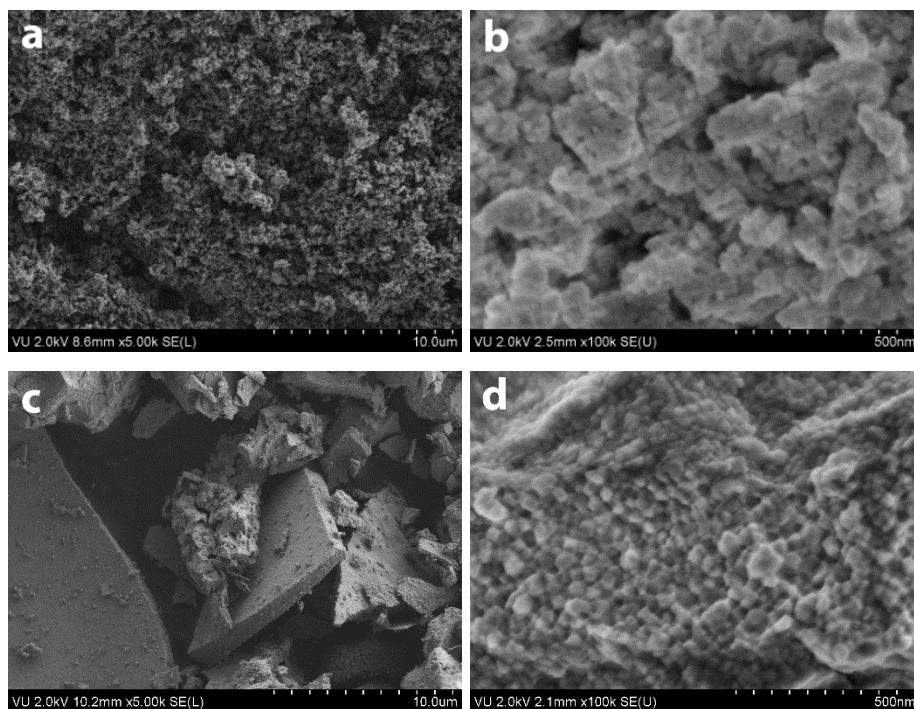
Mėginys	Kristalitų dydis (nm) po kaitinimo skirtingose temperatūrose					Paviršiaus plotas po kaitinimo 800 °C, m ² /g
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	
SGC-EG	20,3	20,5	20,7	21,2	26,5	9,9
SG-EG	5,2	6,6	13,4	20,5	29,4	16,0
SGC-GL	7,2	7,9	10,7	17,0	24,3	19,0
SG-GL	5,2	6,1	11,9	19,9	29,6	12,9
SGC-TA	5,0	6,2	11,5	17,9	27,9	12,9
SG-TA	5,2	6,4	8,3	14,8	19,9	15,8

Susintetintų GDC miltelių ir keramikų morfologija buvo tiriama naudojant SEM analizę. 10GDC miltelių, susintetintų SGC-EG ir SG-EG metodais, SEM nuotraukos pavaizduotos 15 pav. Iš nuotraukų matyti, kad milteliai, susintetinti SGC-EG metodu, sudaryti iš skirtingo dydžio neapibrėžtos formos 1–5 μm dydžio aglomeratų. Tuo tarpu šie aglomeratai yra sudaryti iš 20–40 nm dydžio sferinių dalelių. Milteliai, susintetinti SG-EG metodu, rodo truputį kitokią morfologiją. Susidaro didesnio dydžio dalelės, padengtos mažomis dalelėmis. Dalelės sudaro panašaus 20–40 nm dydžio, bet šiek tiek kitokios formos kristalitai. GDC miltelių, susintetintų SGC-GL ir SG-GL metodais, SEM nuotraukos pavaizduotos 16 pav. Iš jų matyti, kad milteliai, susintetinti SGC-GL metodu, sudaryti iš vienalyčių dalelių neapibrėžtos geometrinės formos, kurios savo tarpu sudarytos iš ~20–50 nm dydžio skirtingos formos kristalitų. Milteliai, susintetinti SGC-GL metodu, pasižymi akivaizdžiai kitokiomis morfologinėmis savybėmis. Po kaitinimo 800 °C temperatūroje susiformuoja skirtingo dydžio plokštelių pavidalo

dalelės, padengtos smulkiomis dalelėmis. Tačiau, poliedrinės formos kristalitai yra panašaus dydžio ir svyruoja 20–40 nm intervale.

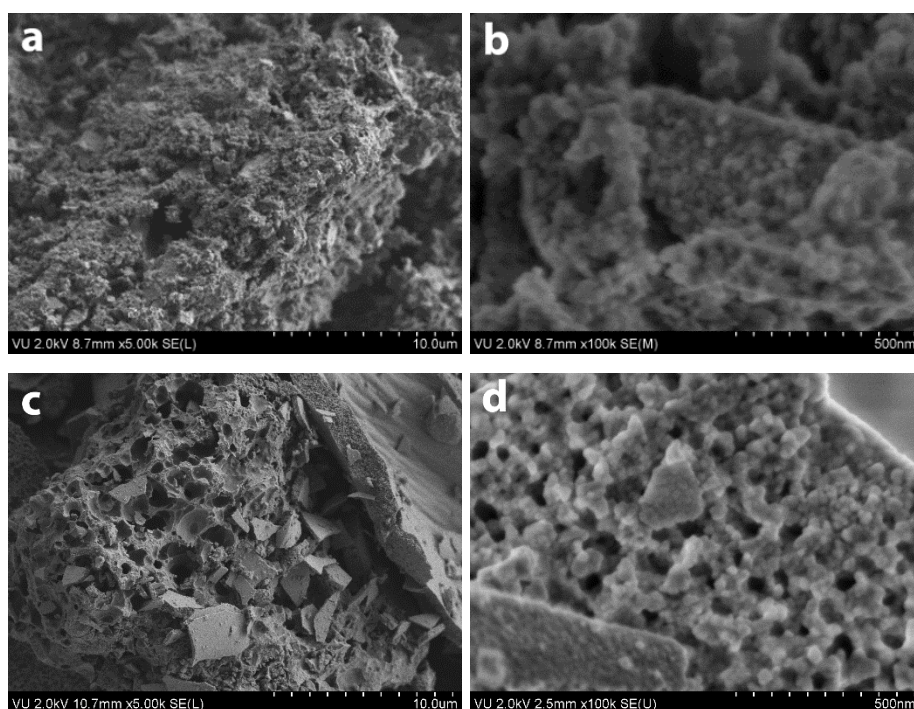


15 pav. GDC miltelių, susintintų SGC-EG (a, b) ir SG-EG (c, d) sintezės metodais, SEM nuotraukos.



16 pav. GDC miltelių, susintintų SGC-GL (a, b) ir SG-GL (c, d) sintezės metodais, SEM nuotraukos.

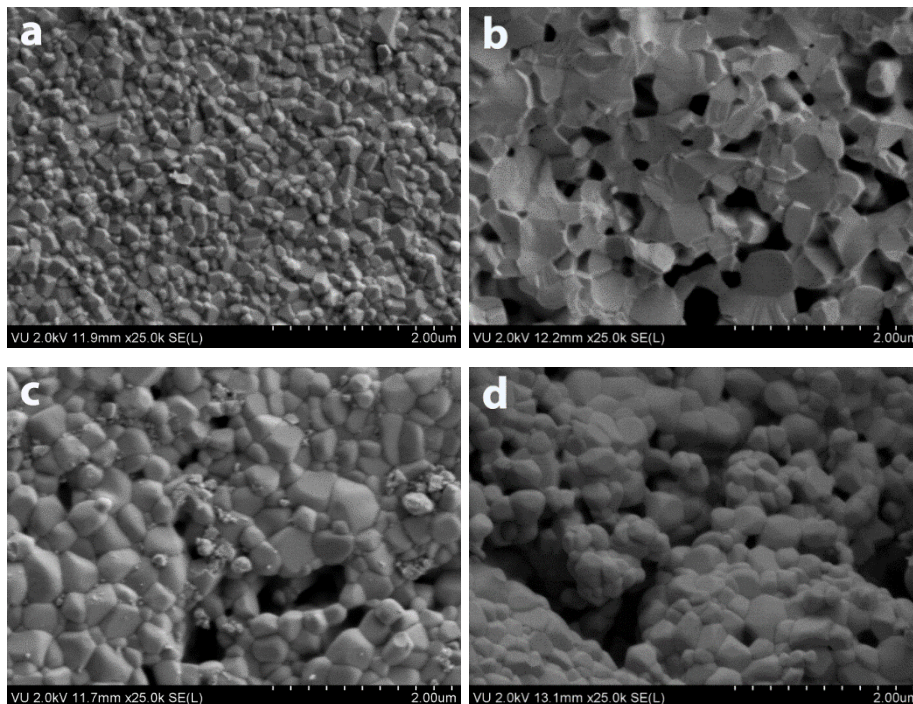
10GDC miltelių, susintetintų SGC-TA ir SG-TA metodais, SEM nuotraukos pavaizduotos 17 pav. Iš nuotraukų matyti, kad SGC-TA metodu susintetinti milteliai egzistuoja didelių aglomeratų pavidalu, tačiau kristalitų dydis yra tame pačiame intervale kaip ir kitais sintezės variantais, t.y. 20–40 nm. SG-TA sintezės metu susiformuoja porėtos struktūros dalelės. Matyti 2 tipų poros, didelės poros yra apie 1–2 μm dydžio ir mažos apie 50 nm. Kristalitų dydis yra truputį mažesnis negu kituose sintezės variantuose. Apibendrinant galima pasakyti, kad visais sintezės metodais pagaminti milteliai yra sudaryti iš nanodydžio kristalitų, tačiau dalelių mikrostruktūra yra skirtinga.



17 pav. GDC miltelių, susintetintų SGC-TA (a, b) ir SG-TA (c, d) sintezės metodais, SEM nuotraukos.

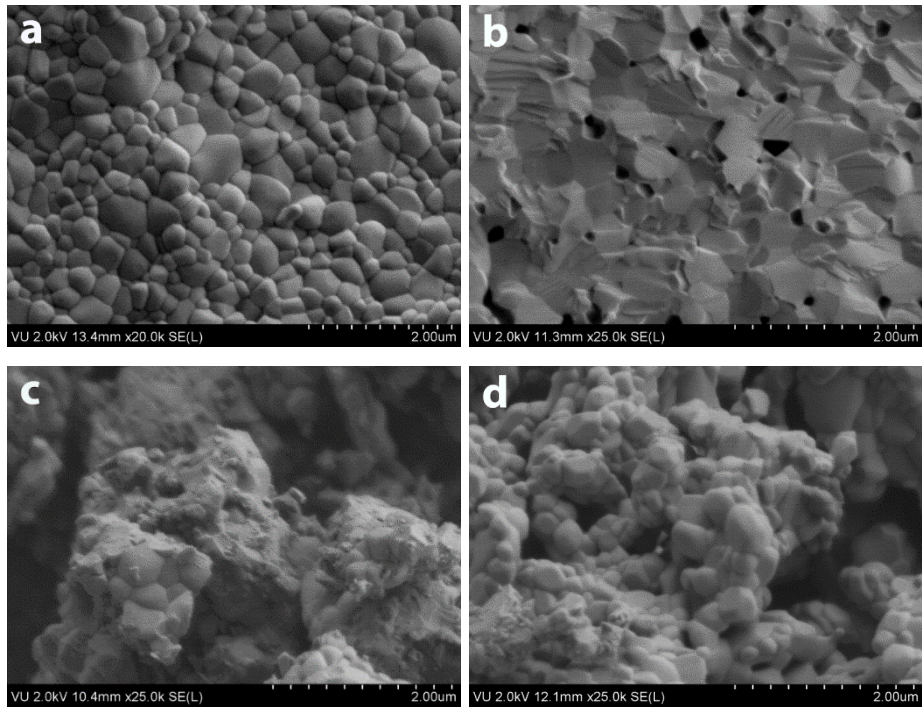
GDC keramikai pagaminti susintetinti milteliai buvo presuojami 3 mm formoje ir kaitinami 1350 °C temperatūroje 2 val. Kadangi GDC elektrinės savybės smarkiai priklauso nuo keramikos kokybės, pagamintos keramikos paviršiaus ir skerspjūvio morfologija taip pat buvo tiriama naudojant SEM analizę. GDC keramikų, susintetintų SGC-EG ir SG-EG metodais, SEM nuotraukos pateiktos 18 pav. Iš nuotraukų matyti, kad SGC-EG keramikos paviršius susideda iš gana mažų vienodo dydžio (0,1–0,2 μm) kristalitų. Iš skerspjūvio vaizdo matyti, kad viduje kristalitai yra didesni, o keramika pilnai nesukepa. Joje matoma pakankamai daug ertmių, kurios yra panašaus, kaip ir kristalitai dydžio. SG-EG keramikos paviršius susideda iš akivaizdžiai didesnių kristalitų

(0,2–0,5 μm), tačiau poros matomos jau keramikos paviršiuje. Tabletė blogai sukepė ir buvo trapi, iš skerspjūvio vaizdo matoma keramikos porėta prigimtis.

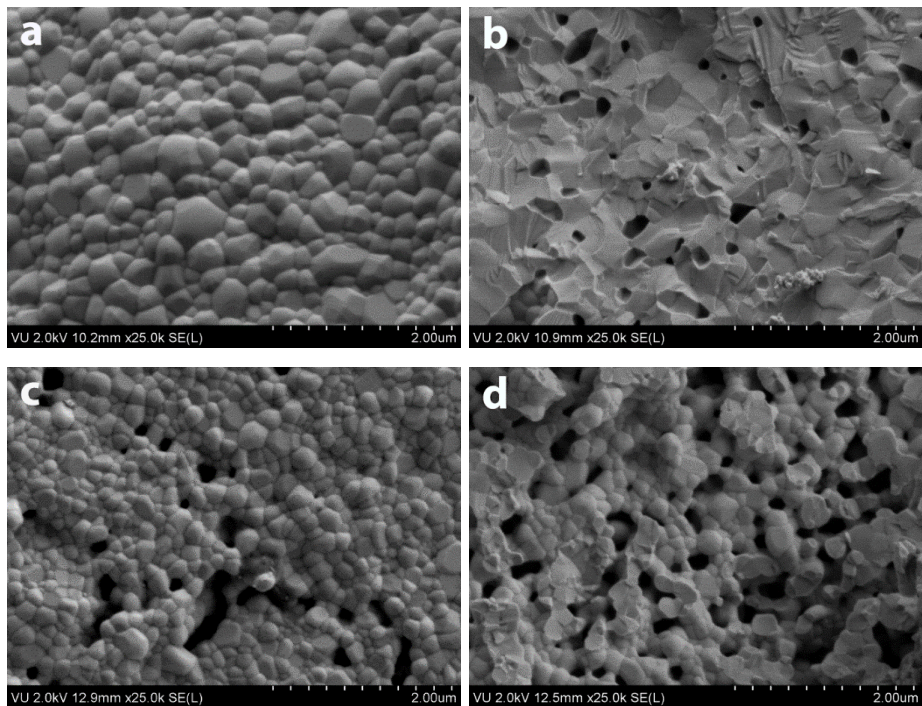


18 pav. 10GDC keramikos, pagamintos iš miltelių, susintetintų SGC-EG (a, b) ir SG-EG (c, d) metodais, paviršiaus (a, c) ir skerspjūvio (b, d) SEM nuotraukos.

GDC keramikų, susintetintų SGC GL ir SG-GL metodais, SEM nuotraukos pavaizduotos 19 pav. Keramikos, susintetintos SGC-GL metodu, paviršius sudarytas iš kristalitų, kurių dydis svyruoja 0,2–0,6 μm intervale. Paviršius buvo tolygus, jokių reikšmingo dydžio ertmių nebuvo pastebėta. Iš skerspjūvio nuotraukų matyti, kad keramika yra tanki su nedideliu kiekiu nereikšmingo dydžio poromis. SG-GL metodu susintetinta keramika buvo labai trapi ir porėta, sukepinimas pasirinktomis sąlygomis buvo labai prastas. GDC keramikų, susintetintų SGC-TA ir SG-TA metodais, SEM nuotraukos pateiktos 20 pav. Keramikos, susintetintos SGC-TA metodu, paviršius susideda iš 0,1–0,6 μm dydžio kristalitų. Paviršius buvo tolygus, be pastebimų defektų. Iš skerspjūvio vaizdo matyti, kad keramika yra gerai sukepusi ir tanki, porų skaičius yra sąlyginai mažas ir jų dydis nėra reikšmingas. GDC keramika, pagaminta iš miltelių, susintetintų SG-TA metodu, sukepa žymiai blogiau. Ertmės yra matomos kaip keramikos paviršiuje, taip ir skerspjūvyje. Apibendrinant galima pasakyti, kad visais pasirinktais sintezės variantais keramika, pagaminta iš miltelių, susintetintų SGC metodu sukepa geriau.

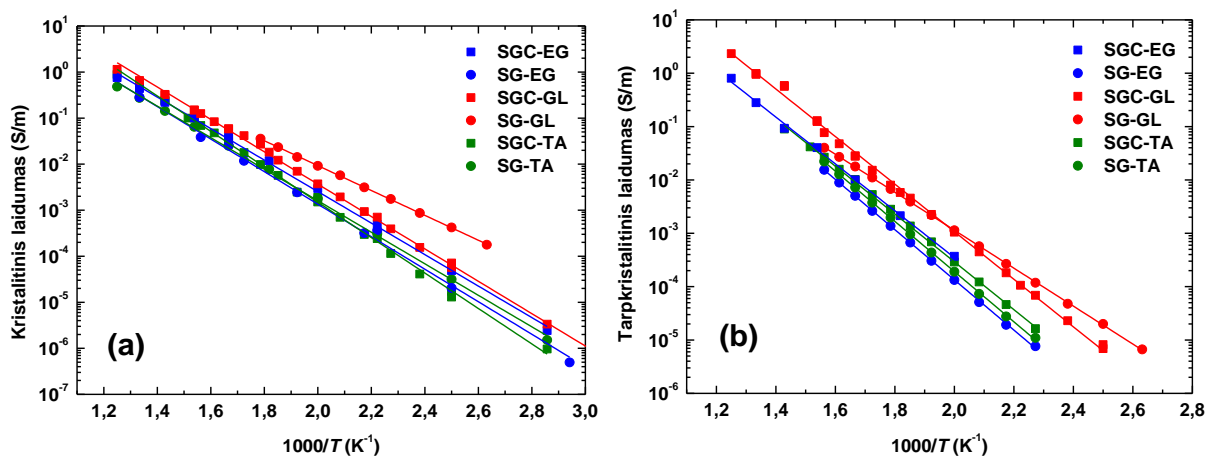


19 pav. 10GDC keramikos, pagamintos iš miltelių, susintetintų SGC-GL (a, b) ir SG-GL (c, d) metodais, paviršiaus (a, c) ir skerspjūvio (b, d) SEM nuotraukos.



20 pav. 10GDC keramikos, pagamintos iš miltelių, susintetintų SGC-TA (a, b) ir SG-TA (c, d) metodais, paviršiaus (a, c) ir skerspjūvio (b, d) SEM nuotraukos.

Susintetintų GDC keramikų joninis laidumas buvo matuojamas naudojant impedanso spektrometriją. Kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 21 pav.



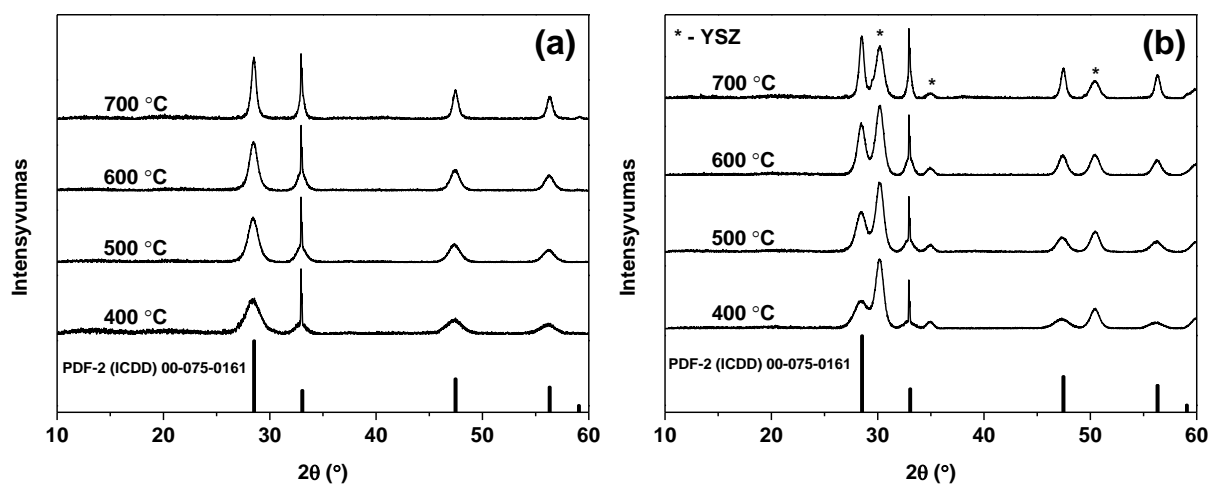
21 pav. GDC keramikų kristalitinio (a) ir tarpkristalitinio (b) laidumo priklausomybė nuo temperatūros.

Kaip ir buvo tikimasi, visų mėginių laidumas paklūsta Arenijaus dėsniiui. Iš 21 pav. matyti, kad aukštesiose temperatūrose keramika, pagaminta SGC-GL metodu, pasižymi aukščiausiomis kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo vertėmis. Taip pat buvo matuojama mėginių dielektrinė skvarba, kuri yra glaudžiai siejama su keramikos tankiu ir yra tinkamas įrankis norint įvertinti keramikos porėtumą. Didžiausia dielektrinės skvarbos vertė atitinka SGC-GL metodu susintetintą keramiką, kas gerai sutampa su joninio laidumo reikšmėmis ir SEM analizės rezultatais. Mažiausia dielektrinės skvarbos vertė buvo aptikta tiriant SG-EG metodu pagamintą keramiką.

3.2.2. GDC plonų sluoksnių sintezė

Gryno CeO_2 ir Gd legiruoto CeO_2 ($\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$, $x = 0,1; 0,15$ ir $0,2$) ploni sluoksniai buvo susintetinti ant Si ir Si/YSZ padėklų sukamojo dengimo metodu. 10GDC dangų, susintetintų ant Si ir Si/YSZ padėklų ir iškaitintų skirtingose temperatūrose, XRD difraktogramos pavaizduotos 22 pav. Iš paveikslų matyti, kad kubinė kristalinė CeO_2 fazė susidaro jau po kaitinimo $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Didėjant kaitinimo temperatūrai, smailės difraktogramoje siaurėja, kas yra susiję su kristalų augimu. Tendencija yra vienoda abiem padėklų tipams. Susintetintų dangų kristalų

dydžiai buvo apskaičiuoti pagal Scherrer'io lygtį ir pateikti 3 lentelėje. Buvo nustatyta, kad įvedant į CeO₂ kristalinę gardelę Gd jonus, kristalitų dydis mažėja. Tokia tendencija galioja visoms ištirtoms kaitinimo temperatūroms.

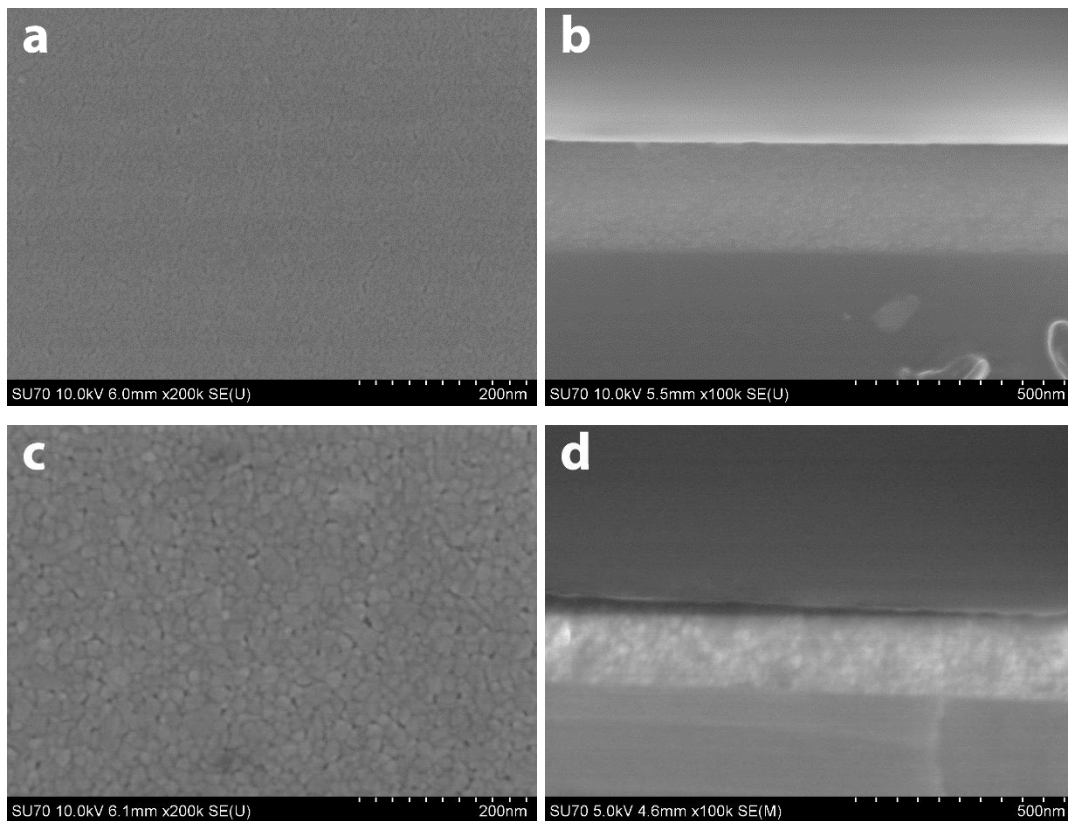


22 pav. GDC dangų, susintetintų ant Si (a) ir Si/YSZ (b) padėklų ir iškaitintų skirtingose temperatūrose, XRD difraktogramos.

3 lentelė. CeO₂ ir GDC dangų, iškaitintų skirtingose temperatūrose, kristalitų dydis.

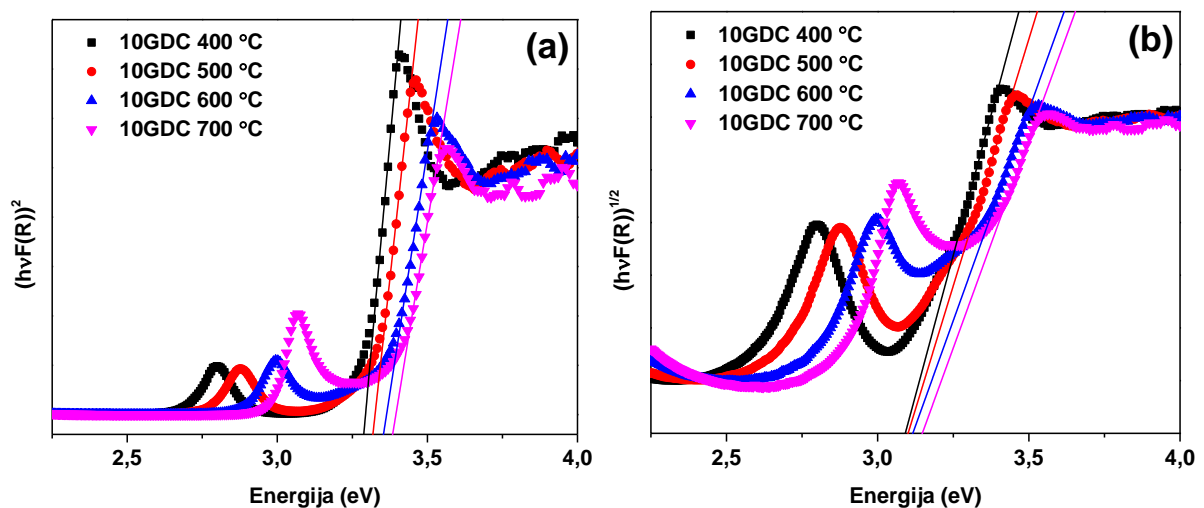
Mėginys	Kristalitų dydis (nm) po kaitinimo skirtingose temperatūrose			
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
CeO ₂	6,1	7,9	10,1	21,1
10GDC	5,7	7,2	8,8	15,8
15GDC	5,2	6,9	8,6	15,1
20GDC	5,0	6,6	8,5	14,2

10GDC dangos, suformuotos po 10 dengimo ciklų ir iškaitintos 700 °C temperatūroje, paviršiaus ir skerspjūvio SEM nuotraukos pateiktos 23 pav. Galima matyti, kad po kaitinimo 400 °C temperatūroje dangos paviršius susideda iš labai smulkių nanodydžio dalelių. Jokių reikšmingų defektų ant dangos paviršiaus, kaip ir skerspjūvyje, pastebėta nebuvo. Dangos paviršius po kaitinimo 700 °C temperatūroje susideda iš akivaizdžiai didesnių kristalitų. Kristalitų dydis varijuoja apytiksliai nuo 10 iki 30 nm. Reikšmingų defektų taip pat nepastebėta. Skerspjūvio nuotrauka rodo tankią morfologiją be porėtumo. Dangos storio priklausomybė nuo padengimo ciklų buvo tiesinė. Vieno padengimo ciklo metu suformuotos dangos storis buvo apie 20 nm.



23 pav. 10GDC dangos ant Si padėklo, iškaitintos 400 °C (a, b) ir 700 °C (c, d) temperatūroje, paviršiaus (a, c) ir skerspjūvio (b, d) SEM nuotraukos.

Optinės dangų savybės buvo tiriamos naudojant difuzinio atspindžio spektrometriją. Siekiant apskaičiuoti draustinės juostos plotį, susintetintų dangų atspindžio spektrai buvo perskaičiuoti į Kubelka-Munk funkciją (24 pav.).

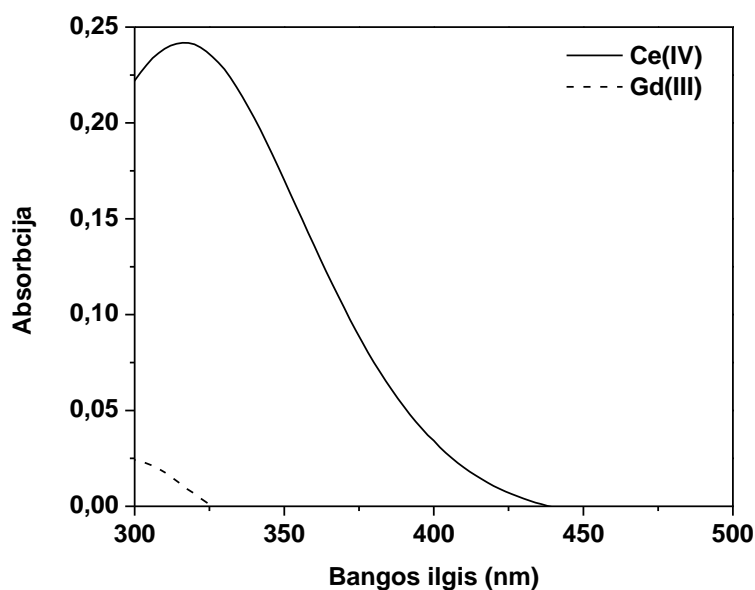


24 pav. 10GDC dangų, iškaitintų skirtingose temperatūrose, $(hvF(R_{\infty}))^2$ (a) ir $(hvF(R_{\infty}))^{1/2}$ (b) funkcijų priklausomybė nuo fotonų energijos.

Tiesioginiam leistinam perėjimui naudojama $((h\nu F(R_\infty))^2$ funkcija, o netiesioginiam leistinam perėjimui $((h\nu F(R_\infty))^{1/2}$ funkcija. Iš 24 pav. matyti, kad abiem atvejais draustinės juostos plotis priklauso nuo dangos kaitinimo temperatūros, t.y. nuo kristalinių dydžio. Keliant kaitinimo temperatūrą draustinės juostos plotis didėja. Gd kiekis intervale 10–20 mol% draustinės juostos pločiui įtakos neturėjo, o gryno CeO₂ draustinės juostos plotis buvo 0,05 eV mažesnis.

3.2.3. GDC miltelių ir dangų cheminės sudėties nustatymas

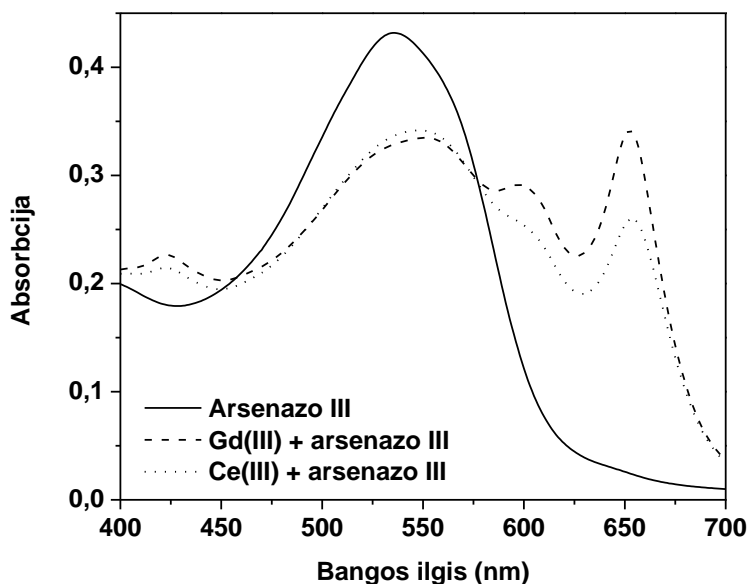
Ce kiekybinis nustatymas GDC milteliuose ir dangose buvo pagrįstas geltono Ce(IV) jonų tirpalo spinduliuotės sugertimi. Kaip matyti iš 25 pav., Ce(IV) jonų tirpalo absorbcijos maksimumas yra ties 320 nm bangos ilgiu, tačiau šioje spektro dalyje Gd(III) jonai irgi sugeria spinduliuotę. Dėl šios priežasties Ce nustatymui buvo pasirinktas 340 nm bangos ilgis, kur Gd(III) jonai nesugeria šviesos.



25 pav. Ce(IV) (10 µg/ml) ir Gd(III) (10 µg/ml) tirpalų absorbcijos spektrai.

Kiekybiniam Gd nustatymui buvo pasirinkta komplekso sudarymo reakcija su arsenazo III. Gd(III)-arsenazo III ir Ce(III)-arsenazo III kompleksų absorbcijos spektrai esant optimaliomis sąlygomis pavaizduoti 26 pav. Iš spektrų matyti, kad susidaręs Gd(III)-arsenazo III kompleksas turi absorbcijos maksimumą ties 663 nm bangos ilgiu. Tačiau Ce(III) kompleksas irgi sugeria spinduliuotę šioje spektro dalyje.

Buvo nustatyta, kad kalibracinės kreivės absorbcijos priklausomybė nuo Ce(IV) koncentracijos yra tiesinė intervale nuo 1 iki 30 $\mu\text{g/ml}$, o absorbcijos priklausomybė nuo Gd koncentracijos yra tiesinė intervale nuo 0,1 iki 1,5 $\mu\text{g/ml}$. Ce ir Gd kalibracinėms kreivėms apskaičiuoti koreliacijos koeficientai buvo atitinkamai 0,9989 ir 0,9996.



26 pav. Arsenazo III (0.002%), Gd(III)-arsenazo III ($c_{\text{Gd}} = 1.0 \mu\text{g/ml}$) ir Ce(III)-arsenazo III ($c_{\text{Ce}} = 1.0 \mu\text{g/ml}$) tirpalų absorbcijos spektrai.

Pasiūlyta analizės metodika buvo pritaikyta visais metodais susintetintiems milteliams su nominaline stochiometrija $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ ir $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ir dangoms. Tam tikslui mėginiai buvo ištirpinti HNO_3 ir H_2O_2 mišinyje. Dėl trukdančio Ce jonų poveikio analizė buvo atlikta 2 etapais. Pirmame etape buvo nustatoma Ce koncentracija analizuojamame tirpale. Remiantis gautais rezultatais buvo ruošiamas standartinis Ce(III) su arsenazo III tirpalas, kur Ce koncentracija yra analogiška nustatytai. Antrame etape buvo matuojama suminė Gd(III) ir Ce(III) kompleksų su arsenazo III absorbcija, iš kurios buvo atimama standartinio Ce(III)-arsenazo III tirpalo absorbcija. Apskaičiuota absorbcijos vertė atitinka Gd jonų koncentraciją, kuri išskaičiuojama iš kalibracinės kreivės lygties. Nustatyta Gd koncentracija 10GDC mėginiuose buvo intervale nuo 9,2 iki 11 mol%, o 20GDC mėginiuose intervale nuo 19,0 iki 20,7 mol%. Nustatyta Ce koncentracija buvo atitinkamai 89,0–90,8 ir 79,6–81 mol%. Santykinis standartinis nuokrypis Ce ir Gd nustatymui buvo atitinkamai 1,5–4,1 ir 2,0–5,6% intervaluose. Aptikti rezultatai gerai sutampa su rezultatais gautais ICP-OES metodu.

Išvados

1. YSZ keramikos, turinčios 5, 8 ir 10 mol% Y_2O_3 , buvo susintetintos 3 skirtingais metodais: bendrojo nusodinimo, zolių-gelių sudeginimo ir zolių-gelių. Buvo iširta sintezės metodo įtaka pagrindinėms YSZ miltelių ir keramikos charakteristikoms.
2. Buvo parodyta, kad norint susintetinti YSZ miltelius, turinčius kubinę kristalinę gardelę, bendrojo nusodinimo metodu reikalinga aukštesnė temperatūra (1500 °C), o zolių-gelių sudeginimo ir zolių-gelių metodai reikalauja tik 800 °C temperatūros. Aukščiausiomis joninio laidumo vertėmis pasižymėjo YSZ keramika, pagaminta zolių-gelių sudeginimo metodu.
3. Zolių-gelių metodas buvo sėkmingai pritaikytas YSZ plonų sluoksnių sintezei. Susintetintos dangos buvo lygios ir homogeniškos, apskaičiuotas šiurkštumas buvo 1,7 nm. Buvo nustatyta tiesinė YSZ dangos storio priklausomybė nuo padengimo ciklų skaičiaus. Dangos storis po vieno padengimo ciklo siekė 50–60 nm.
4. Buvo pasiūlyta spektrofotometrinė metodika Zr ir Y nustatyti YSZ milteliuose ir dangose. Kiekybinis nustatymas pagrįstas šių metalų jonų komplekso sudarymo reakcija su arsenazo III. Kalibracinės kreivės, skirtos Zr ir Y, buvo tiesinės intervaluose nuo 0,08 iki 0,4 ir nuo 0,1 iki 0,6 $\mu\text{g/ml}$ atitinkamai. Pasiūlyta metodika buvo sėkmingai pritaikyta susintetintų ir komercinių YSZ mėginių analizei. Santykinis standartinis nuokrypis Zr buvo nuo 0,6 iki 4,5 %, Y nuo 0,6 iki 3,6%.
5. Nanostruktūriniai GDC milteliai (kristalitų dydis ~20–40 nm) buvo susintetinti zolių-gelių sudeginimo ir zolių-gelių metodais naudojant etilenglikolį, glicerolį ir vyno rūgštį kaip kompleksą sudarantį reagentą/kurą. Buvo parodyta, kad supresuotų miltelių sukepinimas labai priklauso nuo mikrostruktūros, kuri savo ruožtu priklauso nuo sintezės metodo.
6. Naudojant XPS analizę buvo nustatyta, kad nepriklausomai nuo sintezės varianto absoliuti dauguma Ce jonų GDC keramikose egzistuoja Ce(IV) būvyje. Geriausios kokybės keramika buvo supresuota iš miltelių, susintetintų zolių-gelių sudeginimo metodu naudojant kaip kurą glicerolį. Šis sintezės variantas buvo labiausiai žadantis joninio laidumo, dielektrinės skvarbos ir keramikos tankio atžvilgiu.
7. Gryno ir gadoliniu legiruoto cerio oksido ploni sluoksniai buvo susintetinti sukamojo dengimo metodu. Susintetintos dangos buvo lygios, homogeniškos, tankios ir

be įtrūkimų. Nustatytas dangų šiurkštumas buvo intervale nuo 0,5 iki 1,2 nm. Buvo nustatyta tiesinė dangų storio priklausomybė nuo padengimo ciklų skaičiaus. Dangos storis po vieno padengimo ciklo siekė apie 20 nm. Buvo parodyta, kad Gd mažina dangų kristalitų dydį ir nežymiai padidina draustinės juostos plotį.

8. Buvo pasiūlyta spektrofotometrinė metodika Ce ir Gd nustatyti GDC milteliuose ir dangose. Ce kiekybinis nustatymas buvo pagrįstas geltono Ce(IV) jonų tirpalo spinduliuotės sugertimi. Gd nustatymas buvo pagrįstas komplekso sudarymo reakcija su arsenazo III. Kalibracinės kreivės, skirtos Ce ir Gd, buvo tiesinės intervaluose nuo 1 iki 30 ir nuo 0,1 iki 1,5 µg/ml atitinkamai. Pasiūlyta metodika buvo sėkmingai pritaikyta susintetintų GDC mėginių analizei. Santykinis standartinis nuokrypis Ce buvo nuo 1,5 iki 4,1 %, Gd nuo 2,0 iki 5,6%.

Santrumpos

CP – bendrojo nusodinimo metodas

EG – etilenglikolis

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometrija

GDC – gadoliniu legiruotas cerio oksidas

GL – glicerolis

ICP-OES – induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija

SG – zolių-gelių metodas

SGC – zolių-gelių sudeginimo metodas

SOFC – kietųjų oksidų kuro elementas

TA – vyno rūgštis

YSZ – itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas

XRD – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Publikacijų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. A. Zarkov, A. Zalga, S. Tautkus, A. Kareiva, Novel analytical approach for the determination of zirconium and yttrium in YSZ powders, *Latvian Journal of Chemistry*, 51 (2012) 428-435
2. A. Zarkov, A. Stanulis, J. Sakaliuniene, S. Butkute, B. Abakeviciene, T. Salkus, S. Tautkus, A.F. Orliukas, S. Tamulevicius, A. Kareiva, On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76 (2015) 309-319.
3. A. Zarkov, A. Stanulis, T. Salkus, A. Kezionis, V. Jasulaitiene, R. Ramanauskas, S. Tautkus, A. Kareiva, Synthesis of nanocrystalline gadolinium doped ceria via sol-gel combustion and sol-gel synthesis routes, *Ceramics International*, 42 (2016) 3972-3988.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. A. Zalga, B. Abakeviciene, A. Zarkov, A. Beganskiene, A. Kareiva, S. Tamulevicius. Study on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films prepared by sol-gel method. The 16th International Sol-Gel Conference, Hangzhou, China, August 28th-September 2nd, 2011, p. 168.
2. A. Zarkov, A. Zalga, S. Tautkus, A. Kareiva. Novel analytical approach for the determination of zirconium and yttrium in YSZ powders. 17th international scientific conference EcoBalt 2012, Riga, Latvia, 18-19 October 2012, p. 87.
3. A. Zarkov, S. Ceylan, S. Butkute. Synthesis and characterization of 10GDC/CeO₂ and 10GDC/Y₂O₃ compounds. International conference of young chemists Nanochemistry and nanomaterials, Palanga, Lithuania, 7-9 December 2012, p. 54.
4. S. Tautkus, A. Zarkov, A. Beganskiene, V. Vickackaite, B. Abakeviciene, S. Tamulevicius. Synthesis and characterization of YSZ and GDC thin films using a novel sol-gel processing route. 3rd international conference Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sorrento, Italy, 3-7 March 2013, p. [B.1.2.1].
5. A. Kareiva, A. Zarkov, S. Butkute, A. Beganskiene, S. Tautkus, B. Abakeviciene, S. Tamulevicius. Sol-gel synthesis of composite materials for solid oxide fuel cell

applications. 17th International Sol Gel Conference, Madrid, Spain, 25-30 August 2013, p. 364.

6. A. Zarkov, S. Butkute, S. Ceylan, U. Morkan, S. Tautkus, A. Kareiva. Synthesis and characterization of Gd-doped and Gd/Y-codoped ceria. FEMS EUROMAT 2013: European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Seville, Spain, 8-13 September 2013.

7. A. Zarkov, A. Zalga, S. Tautkus, A. Kareiva. UV-Vis spectroscopical investigations of the YSZ thin films on corundum, silicon and silica substrates. The 18th international scientific conference EcoBalt 2013, Vilnius, Lithuania, 25-27 October 2013, p. 102.

8. B. Abakeviciene, J. Sakaliuniene, A. Zarkov, A. Stanulis, S. Butkute, J. Pilipavicius, A. Beganskiene, A. Kareiva, T. Salkus, A. Kezionis, A. F. Orliukas, S. Tamulevicius. Deposition of synthesized YSZ and GDC thin films by electron beam evaporation technique. 13th European vacuum conference and 9th Iberian vacuum meeting and 7th European topical conference on hard coatings, Aveiro, Portugal, 8-12 September 2014. p. 194

9. A. Zarkov, A. Stanulis, A. Beganskiene, S. Tautkus, A. Kareiva. Synthesis of gadolinium doped ceria via sol-gel and sol-gel combustion synthesis routes. Chemistry and Chemical Technology 2015, Vilnius, Lithuania, 23 January 2015, p. 166-169

10. A. Zarkov, A. Stanulis, T. Salkus, S. Tautkus, A. Kareiva. Sol-gel combustion synthesis and characterization of nanocrystalline gadolinium doped ceria. Functional Materials and Nanotechnologies 2015, Vilnius, Lithuania, 5-8 October 2015, p. 89

11. A. Zarkov, A. Stanulis, L. Mikoliunaite, A. Katelnikovas, S. Tautkus, A. Kareiva. Chemical Solution Deposition of Ceria-Based Thin Films. Advanced Materials and Technologies, Palanga, Lithuania, 27-31 August 2016, p.152

Publikacijų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas

1. A. Zalga, B. Abakeviciene, A. Zarkov, A. Beganskiene, A. Kareiva, S. Tamulevicius, On the properties of yttria-stabilized zirconia thin films prepared by sol-gel method, *Materials Science-Medziagotyra*, 17 (2011) 191-196.
2. A. Zalga, A. Kareiva, A. Zarkov, S. Tautkus, B. Abakeviciene, UV-Vis spectroscopical investigations of the YSZ thin films on corundum, silicon and silica substrates, *Chemija*, 25 (2014) 29-33.
3. J. Trinkunaite-Felsen, H. Birkedal, A. Zarkov, S. Tautkus, Z. Stankeviciute, A. Kareiva, Environmentally benign fabrication of calcium hydroxyapatite using seashells collected in Baltic Sea countries: A comparative study, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191 (2016) 919-925.
4. S. Tautkus, A. Beganskienė, A. Žarkov, A. Merkevičius, A. Kareiva. Archeologinių dirbinių tyrimas atominės absorbcinės spektroskopijos (AAS), rentgeno spindulių difrakcinės analizės (XRD), infraraudonosios spektroskopijos (IR), termogravimetrinės analizės (TG) ir skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodais. *Metodai Lietuvos archeologijoje*. VU leidykla, Vilnius 2013, pp. 137-181.

Gyvenimo aprašymas

Aleksej Žarkov

Gimimo data: 1987 m. vasario 17.

Gimimo vieta: Visaginas, Lietuva.

Išsilavinimas:

- | | |
|-----------|---|
| 2006–2010 | Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis. |
| 2010–2012 | Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis. |
| 2012–2016 | Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, doktorantūros studijos. |

Darbo patirtis:

- | | |
|-----------------|--|
| 2010–2016 | Vyresnysis specialistas, Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas. |
| 2012–2013 | Lektorius, Vilniaus Gedimino technikos universiteto Fundamentinių mokslų fakultetas. |
| 2016– iki dabar | Lektorius, Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas. |

Summary (General conclusions)

1. The effect of the synthesis method on the main characteristics of YSZ ceramics has been widely studied in this work. YSZ ceramics containing 5, 8 and 10 mol% Y_2O_3 have been prepared employing three different chemical methods: co-precipitation, sol-gel and sol-gel combustion. The suitability of these methods was re-inspected.
2. It was determined that YSZ powders obtained by co-precipitation technique require higher annealing temperature (1500 °C) in order to obtain cubic phase structure, whereas 800 °C was sufficient temperature in the case of sol-gel and sol-gel combustion methods. It was demonstrated, that among three synthesis methods, YSZ ceramics prepared by sol-gel combustion method showed the highest ionic conductivity.
3. The sol-gel method have been successfully applied for the fabrication of uniform and smooth (RMS roughness 1.7 nm) YSZ thin films. A linear relation between the thickness of YSZ films and the number of deposited layers was observed. The single layer thickness was determined to be in the range of 50–60 nm.
4. A novel spectrophotometric analytical approach for the determination of Zr and Y in YSZ powders and films has been proposed. Quantitative determination was based on the complexation reactions of these metals with arsenazo III. The calibration graphs for Zr and Y were linear in the range of 0.08–0.4 $\mu\text{g/ml}$ and 0.1–0.6 $\mu\text{g/ml}$, respectively. The proposed procedure was successfully applied for the determination of chemical composition of synthesized and commercial YSZ samples. The RSD values for Zr and Y were in the range from 0.6 to 4.5% and from 0.6 to 3.6%, respectively.
5. In this study, nanostructural GDC powders (crystallite size about 20–40 nm) was successfully synthesized by sol-gel combustion and sol-gel processings using ethylene glycol, glycerol and tartaric acid as complexing agents/fuels. The sinterability of pelletized powders at selected conditions was determined to be strongly dependent on the microstructure, which was influenced by the processing route.
6. Ce(IV) was determined to be the dominant oxidation state of Ce in all synthesized GDC samples. Moreover, the XPS measurements did not reveal significant differences in the surface chemistry for the GDC samples prepared by different approaches. The SGC-GL was found to be the most promising technique among the investigated

synthesis approaches in terms of the highest ionic conductivity values, the highest dielectric permittivity as well as ceramic density.

7. Un-doped and Gd-doped ceria thin films have been synthesized by chemical solution deposition using spin-coating technique. Fabricated films were uniform, smooth, dense and free of cracks. RMS roughness was determined to be in the range 0.5–1.2 nm. A linear relation between the thickness of the GDC films and the number of deposited layers was also observed. The single layer thickness was determined to be about 20 nm. Moreover, it was determined that Gd reduces the grain size of films and slightly increases optical band gap.

8. A novel spectrophotometric analytical approach for the determination of Ce and Gd in GDC powders and films has been proposed. Determination of Ce was based on the absorbance of radiation by yellow Ce(IV) solution. Determination of Gd was based on complexation reactions of Gd(III) ions with arsenazo III. The calibration graphs for Ce and Gd were linear in the range of 1 to 30 $\mu\text{g/ml}$ and 0.1 to 1.5 $\mu\text{g/ml}$, respectively. The proposed procedure was successfully applied for the determination of Ce and Gd in synthesized GDC samples. The RSD values were found to be in the ranges 1.5–4.1 and 2.0–5.6% for Ce and Gd, respectively.