

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Simona Kruopytė
Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

**GADOLINIŲ PAKEISTO CERIO OKSIDO (GDC) SINTEZĖ,
APIBŪDINIMAS IR ANALIZĖ**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovai:
Prof. Stasys Tautkus
Dokt. Aleksej Žarkov

Vilnius, 2016

TURINYS

SANTRUMPOS.....	4
ĮVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	7
1.1. Cerio oksidas (CeO ₂).....	7
1.1.1. Cerio oksido struktūra, savybės ir pritaikymas.....	7
1.1.2. Legiravimas skirtingais elementais.....	9
1.2. GDC sintezės metodai.....	11
1.3. GDC analizės metodai.....	18
1.4. GDC taikymas.....	19
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	22
2.1. Reagentai ir tirpalai.....	22
2.2. Sintezės metodika.....	22
2.2.1. GDC miltelių sintezė zolių-gelių metodu.....	22
2.2.2. GDC miltelių sintezė zolių-gelių sudeginimo metodu.....	23
2.2.3. Keramikos gamyba.....	23
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	25
3.1. Terminė analizė.....	25
3.2. Miltelių Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD).....	27
3.3. BET analizė.....	30
3.4. FT-IR analizė.....	30
3.5. Optinės savybės.....	31
3.6. SEM analizė.....	32
3.7. Elektrinės savybės.....	36
3.8. Spektrofotometrinė analizė.....	38
3.8.1. Optimalių sąlygų parinkimas Ce nustatymui.....	38
3.8.2. Optimalių sąlygų parinkimas Gd-Arsenazo III komplekso susidarymui.....	41

3.8.3. Kalibracinės kreivės gadoliniui nustatymas	43
3.9. Cerio ir gadolinio nustatymas GDC milteliuose	44
IŠVADOS	46
SUMMARY	47
LITERATŪROS SARAŠAS	48

SANTRUMPOS

DTG	Diferencinė termogravimetrinė kreivė
EDX	Energijos dispersinė rentgeno spektroskopija
FT-IR	Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija
GDC	Gadoliniu pakeistas cerio oksidas
GL	Glicerolis
ICP-OES	Indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometrija
ICP-MS	Indukuotos plazmos masės spektrometrija
KOKE	Kieto oksido kuro elementai
SEM	Skenuojanti elektroninė mikroskopija
SEM-EDS	Skenuojanti elektroninė mikroskopija su rentgeno spindulių mikroanalize
TG-DSK	Termogravimetrinė – diferencinė skenuojanti kalorimetrija
VR	Vyno rūgštis
XRD	Rentgeno spindulių difrakcija
XPS	Rentgeno spindulių fotoelektroninė spektroskopija
XRF	Rentgeno spindulių fluorescensinė spektrometrija
YSC	Itrių stabilizuotas cirkonio oksidas
ZG	Zolių-gelių sintezės metodas
ZG-GL	Zolių-gelių sintezės metodas, kaip kompleksuojantį agentą naudojant glicerolį
ZG-VR	Zolių-gelių sintezės metodas, kaip kompleksuojantį agentą naudojant vyno rūgštį
ZGS	Zolių-gelių sudeginimo sintezės metodas
ZGS-GL	Zolių-gelių sudeginimo sintezės metodas, kaip kurą naudojant glicerolį
ZGS-VR	Zolių-gelių sudeginimo sintezės metodas, kaip kurą naudojant vyno rūgštį

IVADAS

Švarios, efektyvios bei atsinaujinančios energijos gamybos technologijos reikalingos dėl augančių ekologinių problemų bei iškastinio kuro trūkumo. Ypatingo dėmesio susilaukė elektrochemiškai pagrįstos, ekologiškos energijos saugojimo bei perversijos sistemos.

Kieto oksido kuro elementai (KOKE) – tai ekologiška, švari bei efektyvi technologija, kuri paverčia cheminę energiją į elektrinę. Tačiau pakankamai didelė šių sistemų kaina riboja platų jų pritaikymą. Norint pagerinti šių elementų ekonomiškumą reikia sumažinti medžiagų ir gamybos kainą. Vienas iš būdų – sumažinti darbinę temperatūrą. Šiam tikslui, naudojami didelio joninio laidumo elektrolitai, esant žemai temperatūrai. Tipinės KOKE elektrolitinės medžiagos yra oksidai pakeisti mažo valentingumo retaisiais žemių elementais.

Cerio oksidas yra vienas iš populiariausių metalų oksidų, kuris plačiai taikomas įvairiose šiuolaikinėse technologijos srityse. CeO_2 pagrindu nanomilteliai gali būti sintetunami įvairiais metodais, įskaitant hidroterminį, mechaninį, zolių-gelių, purškimo-pirolizės, mikroemulsijos, tirpalo deginimo bei nusodinimo.

Zolių-gelių ir zolių-gelių sudeginimo sintezės metodai yra vieni perspektyviausių keramikos miltelių sintezei dėl mažų išlaidų, žemos darbinės temperatūros ir nesudėtingo proceso atlikimo.

Cerio oksidas (CeO_2) turi fluorito tipo kubinę kristalinę struktūrą. Įvedant į cerio oksidą retųjų žemių elementų trivalenčius oksidus (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 ir t.t.) susidaro kieti tirpalai ir kristalinėje struktūroje atsiranda deguonies vakansijos. Deguonies jonų vakansijos atsakingos už joninį laidumą cerio oksido keramikoje. Elektrinio laidumo dydis ir Ce^{4+} stabilumas labai priklauso nuo legiruojančio katijono prigimties ir koncentracijos. Gadoliniu legiruotas cerio oksidas laikomas vienu geriausių cerio pagrindu kietuoju elektrolitu. Legiravimas Gd^{3+} jonais sustiprina cerio joninį laidumą.

Dėl savo aukšto joninio laidumo 500-700 °C temperatūroje gadolinio cerio oksidas (GDC) yra labai perspektyvi medžiaga, taikant vidutinės temperatūros kietojo oksido kuro elementuose. Taip pat, šie junginiai naudojami dujiniuose jutikliuose, deguonies generatoriuose, katalizinėse membranose

GDC fizikinės savybės priklauso nuo sudėties, tačiau ne visada elementų santykis pradinėse medžiagose ir galutiniame produkte sutampa. Todėl svarbu turėti analizės metodiką elementinės sudėties nustatyme.

Šio magistrinio darbo tikslas buvo susintetinti GDC keramiką bei parengti metodiką GDC sistemos elementinei analizei atlikti molekulinės absorbcinės spektrinės analizės metodu.

Šiam tikslui įgyvendinti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Zolių-gelių bei zolių-gelių sudeginimo metodais susintetinti GDC miltelius ir ištirti jų savybes;
2. Iš susintetintų GDC miltelių pagaminti keramiką ir ištirti jos savybes;
3. Sukurti metodiką elementinei GDC analizei;
4. Atlikti GDC elementinę analizę molekulinės absorbcinės spektrinės analizės metodu.

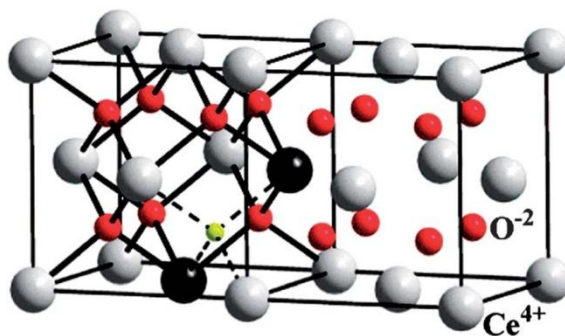
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Cerio oksidas (CeO₂)

1.1.1. Cerio oksido struktūra, savybės ir pritaikymas

Atsinaujinančios, švarios ir labai efektyvios energijos gamybos technologijos yra reikalingos dėl iškastinio kuro trūkumo bei augančių ekologinių problemų. Tarp pastoviai besivystančių energijos technologijų, ypatingo dėmesio susilaukė elektrochemiškai pagrįstos, pigios ir ekologiškos energijos saugojimo ir perversimo sistemos. Nanostruktūrinių elektrokatalizatorių plėtra deguonies redukcijos reakcijose pasižymi ekonomišku, patvarumu bei efektyvumu, todėl atveria galimybes į kuro elementų, metalo-O₂ baterijų ir kitų elektrocheminių energijos prietaisų vystymąsi [1].

Cerio oksidas (CeO₂) yra vienas iš labiausiai reaguojančių metalų oksidų [2]. Ceris gali egzistuoti dviejuose oksidacijos būviuose Ce³⁺ (elektroninė konfigūracija: [Xe] 4f¹) ir Ce⁴⁺ (elektroninė konfigūracija: [Xe]). Todėl milteliuose cerio oksidas gali turėti dvi skirtingas oksido formas CeO₂ (Ce⁴⁺) arba Ce₂O₃ (Ce³⁺) [3]. Jo skirtingos funkcijos daugiausiai susijusios su cerio egzistavimu dviejuose oksidacijos būviuose (trivalenčiame ir keturvalenčiame) bei CeO₂ krūvio perdavimu. Nestechiometrinis cerio oksidas CeO_{2-x}, kuris turi pažeistą struktūrą (tokią pat fluorito tipo kaip ir cerio oksidas) yra intensyviai nagrinėjamas dėl savo oksidacinių-redukcinių savybių ir joninio laidumo. Priklausomai nuo temperatūros ir dalinio deguonies slėgio, CeO_{2-x} egzistuoja 0 < x < 0,3 sudėties intervale [4]. CeO₂ kristalizuojasi fluorito kristalo struktūroje su erdvine Fm3m grupe temperatūrų intervale nuo kambario iki lydymosi. Fluorito struktūra (1 pav.) susideda iš centruoto kubinio elemento katijonų ir oktaedrinės tarpinės vietas užimančių anijonų. Šioje struktūroje kiekvienas cerio katijonas koordinuojamas aštuonių artimiausių kaimyninių deguonies anijonų, kur kiekvienas iš jų dar yra koordinuojamas 4 artimiausių cerio katijonų.



1 pav. Legiruoto cerio oksido kristalinė struktūra [5]

1 pav. pateikta cerio oksido kristalinė struktūra, kur dešinėje pusėje pavaizduotas nelegiruotas CeO_2 , o kairėje pusėje kristalinė gardelė, kur du cerio jonai yra pakeičiami trivalenčiais jonais iš lantanoidų serijos (tamsios sferos), tarp kurių atsiranda deguonies vakansijos (nurodytos nedidelės sferos) [5].

CeO_2 spalva yra šviesiai geltona, tikriausiai tai lemia Ce(IV)-O(II) krūvio perėjimas, o tuo tarpu CeO_{2-x} nestrechiometrinis ($0 < x < 0,5$) yra mėlynas ir virsta beveik juodu [5]. Krūvio stoka Ce^{3+} kompensuojama deguonies vakansijomis gardelėje. Todėl nanoskalėje cerio oksidui yra būdingi deguonies defektai. Jie atsiranda dėl mažėjančio deguonies kiekio cerio okside [6, 7]. Šie deguonies defektai iš tikrųjų yra katalizinių reakcijų „karštieji taškai“ (angl. hot spots). Deguonies defektų koncentracija didėja, mažėjant dalelių dydžiui. Todėl cerio oksido nanodalelės pagerino oksidacines-redukcinės savybes, atsižvelgiant į daugelį medžiagų [3]. Galiausiai, kai atsiranda deguonies vakansijos, du kaimyniniai Ce katijonai vakansijose keičiasi iš Ce^{4+} į Ce^{3+} [8], tokiu būdu atsiranda struktūros defektai [4]. Deguonies vakansijų defektai priklauso nuo deguonies dalinio slėgio, kuris yra esminis dėl savo potencialaus pritaikymo katalizėje bei energijos pervedime [5].

Kol deguonis turi 2^o oksidacijos laipsnį stochiometriniame CeO_2 , tol tikėtinas didelis cerio oksido (su deguonies vakansijų defektais) tankis. Taip yra dėl didėjančio $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ santykio, kad išlaikytų elektroneutralumą [6, 7]. Deguonies vakansijos daro įtaką cerio oksido elektrinėms ir cheminėms savybėms. Tikrasis deguonies vakansijų koncentracijos apibrėžimas yra stochiometrinė vakansijų koncentracija, kuri nustatoma pagal ištirpintos medžiagos koncentraciją elektroneutraliomis sąlygomis. Tačiau į deguonies jonų pernešimo kietuose tirpaluose matavimus turėtų būti įtraukiama tik judrių (nesurištų („laisvų“)) vakansijų koncentracija [9]. Deguonies vakansijos atlieka pagrindinį vaidmenį cerio oksido paviršiaus reakingumui anglies monoksido katalizinėje oksidacijoje [10-12]. Šis sustiprintas aktyvumas dažniausiai priskiriamas cerio oksido deguonies saugojimo talpai, kuri susijusi su cerio gebėjimu lengvai pakeisti oksidacijos laipsnį. Tai lemia panaši 4f ir 5d elektroninio būvio energija ir mažas potencinės energijos barjeras su elektroninio tankio pasiskirstymu tarp jų [13].

Cerio oksidas yra ideali medžiaga tiriant įtaką šioms charakteristikoms: aplinkos koordinavimui paviršiaus atomais, oksidų oksidaciniams-redukcinėms savybėms ir paviršiaus oksidacijos laipsniui. Kaip kubinės struktūros medžiaga CeO_2 turi palyginti paprastą struktūrą. Ceris yra lengvai redukuojamas, tai rodo jo naudojimas kaip deguonį laikanti medžiaga trijų pakopų (angl. three-way) katalizatoriuose [8].

Cerio oksido fluorito tipo kristalinės gardelės struktūra turi itin reaktyvų paviršiaus plotą neutralizuojant radikalus. Be to, nanodalelės gali grįžtamai jungtis su deguonimi ir pakeisti

oksidacijos laipsnį (Ce^{3+}/Ce^{4+}) priklausomai nuo sąlygų. Dėl šių savybių, nanodalelės tiriamos biologinėse sistemose ir rodo antioksidacinę poveikį įvairių ligų modeliuose [14]. Cerio oksidas plačiai taikomas įvairiose šiuolaikinės technologijos srityse: mikroelektronikoje, optoelektronikoje, gaminant elektrocheminius prietaisus [4], deguonies saugojimo kondensatoriuose, katalizatoriuose, UV blokatoriuose [2], kieto oksido kuro elementuose, deguonies jutikliuose bei poliravimo medžiagose [2, 3, 15], kataliziniuose konverteriuose pašalinant toksines dujas [3]. Taip pat, naudojamas kaip joninis laidininkas ir elektrodas elektrochrominiuose įrenginiuose [16]. Dėl savo oksidacinio-redukcinio ir rūgštinio-bazinio paviršiaus savybių, jis taip pat naudojamas skysto katalizinio krekingo, SO_x šalinimo, etilbenzeno dehidrinimo ir vandens dujų poslinkio reakcijose (angl. water gas shift reactions) [17]. Jis plačiai tiriamas daugelyje sričių, pavyzdžiui, katalizėje, kuro/saulės elementuose, jutikliuose ir biologiniuose pritaikymuose dėl jo unikalios struktūros, redokso savybių, deguonies defektų formavimo ir kitų būdingų bruožų kylančių iš 4f cerio orbitų [1]. Tačiau cerio oksido savybės labai priklauso nuo nanostruktūros formos bei morfologijos, įskaitant dydį bei paviršiaus ir tūrio santykį [2]. Dėl didelio paviršiaus ir tūrio santykio bei kvantinio dydžio poveikio, cerio oksido milteliai plačiai taikomi stiklui, keramikai, katalizatoriams ir pn. [18].

Dėl galimybės pritaikyti savybes, priklausomai nuo pakeitimo kitais elementais, temperatūros, deguonies dalinio slėgio, medžiagos CeO_2 pagrindu buvo plačiai tiriamos. Pastaraisiais metais, dėl puikių nanodydžio dalelių fizikinių ir cheminių savybių, kurios žymiai skiriasi nuo daugumos kitų dalelių, yra didelis susidomėjimas didėjančiu kataliziniu aktyvumu, sukepinimu ir kitomis savybėmis, mažinant dalelių dydį nanometrų diapazone [19].

Nesenai, nanometro dydžio cerio oksidas sulaukė daug dėmesio dėl nanometrinių dalelių pritaikymo, pagerinant kai kurias savybes, kai yra mažinama kaitinimo temperatūra, pavyzdžiui, elektrinį laidumą, katalizines savybes. Tokiu būdu galutinio produkto kaina yra sumažinama sunaudojant mažesnę energijos kiekį [15].

1.1.2. Legiravimas skirtingais elementais

Cerio oksido joniniam laidumui įtakos turi legiruojančių jonų prigimtis ir koncentracija [20]. Didinant legiruojančio jono koncentraciją dėl tirpumo ribos suformuojama antra fazė ir tai sumažina laidumą. Siekiant visiško laidumo kritinė legiruojamo elemento koncentracija turėtų būti maždaug 20 mol%. Balazs ir Glass paskelbė, kad 10 mol% legiruojančio jono neturi įtakos sukepinimo savybėms su kai kurių retųjų žemių elementais [21].

KOKE elektrolitų elektrinis laidumas yra paveiktas legiruojančio elemento joninio spindulio. Laidumas yra didesnis jei pagrindo ir legiruojančio katijono joninis dydis mažai skiriasi. Buvo nustatyta, kad O^{2-} migracijos aktyvacijos energija legiruotam mėginiui su 5 ar daugiau skirtingais

elementais yra 30 % mažesnis nei legiruojant vienu elementu, turinčiu tokią pat vakansijos koncentraciją [15].

Keramikos pramonėje gerai žinoma, kad sukepinimas ir tankinimas pakeičia medžiagos oksidacijos-redukcijos būvio funkciją. Ryšys tarp struktūrinių pakitimų ir sukepinimo proceso yra stipriai paveiktas cerio oksido redokso savybių. Vienas būdas stabilizuoti struktūrą yra susieti cerio oksidą su kitais elementais, gaunant kietus tirpalus su geresnėmis terminėmis savybėmis. Naujausių tyrimų rezultatai atskleidė, kad struktūros, redokso, deguonies saugojimo ir katalizinės savybės pagerėja įvedus įvairius elementus į CeO_2 fluorito tipo gardelę. Įvedami elementai gali būti Al, Si, La, Y, HF, Gd ir Zr ir kiti [17].

Esminis retųjų žemių elementais legiruoto cerio oksido aspektas yra cheminis homogeniškumas. Pastarieji tyrimai orientuoti į cerio pagrindu kietų oksidų elektrolitus, gautus tradiciniais sintezės metodais. Tačiau siekiant gauti homogenines kieto būvio medžiagas, naudojant tradicinius oksidų mišinius, reikia, kad pradinė medžiaga turėtų mažą dalelių dydį ir, kad atlaikytų ilgą deginimo laiką [22].

Cerio oksidas, stabilizuotas cirkoniu, gali aprūpinti dideliu deguonies trūkumu pakeičiant mažo valentingumo elementų katijonus subgardelėje. Tai veda prie didelio deguonies jonų laidumo ir jo naudos padidėjimo kieto oksido kuro elementuose [5].

Itrių ir samarių stabilizuoti cerio kieti elektrolitai sėkmingai ruošiami hidroterminiu metodu, taikant žemą temperatūrą [23].

Prazeodimiu legiruoto CeO_2 (PDC) kietas tirpalas yra įdomus dėl jo pritaikymo kaip netoksiškas raudonos ir oranžinės keramikos pigmentas [22]. Takasu ir kiti tyrė prazeodimiu legiruoto cerio elektrinį laidumą ir nustatė, kad $\text{Ce}_{0,60}\text{Pr}_{0,40}\text{O}_{2-\sigma}$ turi aukštą joninį ir elektrinį laidumą virš 600 °C. Nauer ir kiti nagrinėdami prazeodimiu ir nobiu legiruotą cerį pastebėjo, kad didinant prazeodimio kiekį didėja elektrinis laidumas. Joninis laidumas didesnis nei $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 800 °C temperatūroje. Maffei ir Kuriahose legiruojant cerį su gadoliniumu ir prazeodimiu nustatė, kad dviguba legiravimo schema nėra veiksminga mažinant cerio elektrinį laidumą. Didinant Gd kiekį mažėja bendras, joninis ir elektrinis laidumas [20].

Įvedant redukuojantį elementą (Pr, Sn) yra sumažinama temperatūra. Priešingai, legiruojant Y, La, Zr rodo neigiamą poveikį CO oksidacijos veiklai. Tai gali nulemti tai, kad įvedami katijonai su stabilia valentine būsena, kurie dalinai slopina redokso poros $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ konversiją ir sumažina dinamišką deguonies talpą cerio okside [5].

Cerio oksido (CeO_2) junginiai, legiruoti su retaisiais žemių metalais, kurie yra fluorito tipo oksidai su deguonies vakansijomis, duoda didesnę deguonies joninį laidumą negu itrių stabilizuotas cirkonio oksidas. Be to, legiruotas cerio oksidas turi mažesnę kainą, lyginant su elektrolitais, lantano galatų pagrindu. Legiruojant su R^{3+} jonais (kur R = Gd, Sm, Y ir t.t.), cerio oksido kristalo

struktūroje buvo rastas deguonies vakansijų koncentracijų padidėjimas dėl Ce^{4+} redukcijos iki Ce^{3+} . Legiravimas su Gd didina cerio oksido joninį laidumą. Gd^{3+} jonais legiruotas cerio oksidas traukia dėmesį kaip potencialus elektrolitas kuro elementams žemoje darbinėje temperatūroje. Tarp legiruotų cerio oksido junginių Sm_2O_3 ir Gd_2O_3 pasižymi aukščiausiu laidumu [24]. Gadoliniu pakeistas cerio oksidas (GDC) yra laikomas geriausiu cerio oksido pagrindu kietu elektrolitu [25].

Cerio oksido, kaip priimančiosios gardelės, privalumai yra susiję su jo gardelės dydžiu, kuris yra didesnis nei cirkonio. Šis didelis gardelės dydis gali lemti platų retųjų žemių jonų pakeitimą. Pagal teorinius Butler skaičiavimus [26], maksimalus laidumas yra gaunamas tada, kai legiruojamo katijono spindulys yra 0,120 nm. Ce^{4+} pakaitai ($r_i = 0,111$ nm) su didesniu katijonu, pavyzdžiui, Gd^{3+} ($r_i = 0,119$ nm), buvo nagrinėjami daugelio puikių mokslininkų ir šiuo metu, gadoliniu legiruotas cerio oksidas yra laikomas vienu geriausių cerio oksido pagrindu kietų elektrolitų. Gd^{3+} katijonas turi optimalų spindulį pakaitalui į cerio oksido gardelę, nes neturi įtakos gardelės plėtimuisi ir susitraukimui. Tokiomis sąlygomis, deguonies vakansijų ryšiai (kurie lemia joninio laidumo sumažėjimą) su legiruojamu Gd^{3+} katijonu, yra santykinai maži suteikiant defektų entalpijos ryšiui su legiruojamos medžiagos jonais, cerio oksido gardelėje [23]. Tačiau $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ kaip KOKE elektrolito trūkumas yra tai, kad jis reikalauja aukštų temperatūrų ir daug laiko sukepinimui. Griežtos sukepinimo sąlygos sukelia sunkumų užsidegti su kitais KOKE komponentais ir todėl padidėja KOKE gamybos kainos. Pažeminti $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ dalelių sukepinimo temperatūrą galima sumažinus dalelių dydį nanometrų skalėje, nes nanometro dydžio dalelės pasižymi sukepinimu žemose temperatūrose [27].

Gadolinio oksidu legiruotas fluorito struktūros cerio oksidas ($Gd_2O_3-CeO_2$) yra kietas tirpalas suformuotas pakeičiant Ce^{4+} vietas CeO_2 gardelėje Gd^{3+} katijonais. GDC buvo pripažintas kaip žemos darbinės temperatūros (500-700 °C) elektrolitinė medžiaga, taikoma kieto oksido kuro elementuose. Jis turi didesnę joninį laidumą lyginant su kitomis dažniausiai naudojamomis medžiagomis, tokiomis kaip YSZ [$(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1}$] ir LSGM ($La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_2$) [28].

1.2. GDC sintezės metodai

Šiuo metu didelis dėmesys skiriamas nanokristalitinio CeO_2 miltelių produkcijai, tikėdamiesi geresnio katalizinio aktyvumo, redokso savybių ir didesnio joninio laidumo, palyginus su mikrokristaliniu CeO_2 . Daugelio perspektyviausių technologijų sėkmė priklauso nuo to, kaip sintetinami milteliai [15]. Siekiant susintetinti GDC miltelius, buvo sukurti keli metodai: nusodinimo (oksalato, karbonato, peroksido, hidroksido, polimerinių pirtakų) [21], kietafazės reakcijos [20, 29], Pechini [24], mechaniniai procesai, deginimo sintezės [4], zolių-gelių, purškimo pirolizė [2, 19, 30] atvirkščios mikroemulsijos sintezė [31], sonocheminė [32], hidroterminė sintezė

[2, 19, 30], vandeninių tirpalų elektrolizė [33, 34], aukštos energijos malimas [35] ir iš jonų mainų dervos [36].

Iššūkis naujiems sintezės metodams yra išsaugoti aukštą miltelių aktyvumą kol pasiekiamo norimą sudėtingą kompoziciją. Pagaminti milteliai turi būti gryni, nanodydžio su tikslia stochiometrija, o legiruojantys katijonai tolygiai pasiskirstę. Taikomas metodas turėtų suteikti atkuriamas miltelių savybes, didelę išeigą, taip pat turi būti efektyvus laiko ir energijos atžvilgiu [15].

Yra keletas tipų šlapių cheminių metodų, skirtų GDC miltelių sintezei. Tai oksalato bendras nusodinimas, zolių-gelių ir hidroterminis metodas. Šiais metodais susintetinti milteliai paprastai pasižymi geresniu reakingumu negu gauti kietafazės metodu, tačiau vis dar reikalauja gana aukštų tankinimo temperatūrų ~ 1400-1600 °C, pasiekiant 99 % tankį. Trūkumai čia atsiranda dėl sunkios dalelių aglomeracijos ir nepageidaujamos gautų dalelių morfologijos. Naudojant karbonatus kaip pradinę medžiagą labai sukepintiems oksidams, gaunami ne gelinio pavidalo milteliai ir pasižymi gerokai silpnesne aglomeracija po išdžiovinimo [28].

GDC milteliai sintetinami kietafazės reakcijos būdu reikalauja labai aukštos temperatūros (1700-1800 °C) [28, 37].

Viena efektyviausių ir ekonomiškiausių vieno žingsnio sintezės būdų, atliekamų žemoje temperatūroje – hidroterminė sintezė. Tačiau, šios sintezės metu, siekiant gauti nanodydžio CeO₂ miltelius, dažnai pridedama organinių reagentų ir paviršiaus aktyvatorių, kad būtų kontroliuojamas nanostruktūrinių medžiagų formavimasis. Todėl lengvas plėtojimas, ekonomiškumas, efektyvus sintezės vystymas be priedų bei nanodarinių morfologijos kontroliavimas išlieka svarbus iššūkis [2]. CeO₂ nanokristalitų morfologinė kontrolė gavo daug dėmesio [16]. Zhou ir kt. [38] apibūdino dydžio kontroliuojamą sferinių cerio oksido kristalitų sintezę koreguojant reagento koncentraciją hidroterminėje procedūroje. Hidroterminis procesas sulaukė daug dėmesio, nes galima gauti norimo dydžio ir formos nanodaleles, lengvai kontroliuojant proceso parametrus: pH, reakcijos temperatūrą, laiką, ištirpintos medžiagos koncentraciją, tirpiklio tipą. Hidroterminės sintezės metu susidarant homogeniniams kristalizacijos centrams atsiranda galimybė gauti smulkesnes ir grynesnes nanodaleles. Yra pakankamai literatūros apie hidroterminio proceso parametrų įtaką dalelių struktūrai ir morfologijai. Tačiau, yra informacijos trūkumas apie skirtingų retųjų žemės pakaitalų prigimties poveikį struktūrai ir morfologijai, lyginant su nelegiruotu ceriu [30].

Sintetinant gadoliniu legiruoto cerio oksido (GDC) miltelius hidroterminiu metodu [23] atitinkami kiekiai cerio (III) nitrato heksahidrato ir gadolinio (III) nitrato heksahidrato ištirpinami vandenyje, sumaišomi ir nusodinami su amonio hidroksidu, kai pH = 10. Nusėdęs gelis uždaromas į teflonu dengtą plieninį autoklavą ir hidrotermiškai apdorojamas 10 val. 260 °C. Autoklavai

ataušinami nuo 260 °C iki kambario temperatūros ir GDC kristalizuotų miltelių kietas tirpalas pakartotinai plaunamas distiliuotu vandeniu ir džiovinamas ore kambario temperatūroje.

Kiti mokslininkai [30] sintetina hidroterminiu metodu, pradinėmis medžiagomis naudojant cerio karbonatą (sudarytas iš 65 % $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{TREO}$), gadolinio karbonatą ($\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ir heksametilentriaminą (HMT) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Pirmiausia pagaminamas cerio (III) nitrato heksahidrato tirpalas reakcijos metu cerio karbonatui reaguojant su azoto rūgštimi. Heksametilentetraaminas, kuris veikia kaip nusodinimo agentas, pridedamas į cerio nitrato tirpalą, lašinant moliniu santykiu 5:1 (HMT:Ce) pastoviai maišant. Šio tirpalo pH vertė palaikoma artima neutraliai. Po to, ruošiamas Gd (III) nitrato heksahidrato tirpalas: $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$ lėtai pridedamas į maišomą azoto rūgštį šiek tiek kaitinant 60-70 °C temperatūroje, kol gaunamas skaidrus tirpalas. Tada, 400 ml vandeniniai tirpalai, į kurių sudėtį įeina paruoštas įvairios koncentracijos (10, 20, 30 mol%) Gd nitratas, 0,01 mol/l Ce nitratas bei nusodinimo agentas 0,05 mol/l HMT, hidrotermiškai apdorojami 2 val. 100 °C temperatūroje. Tirpalai hidrotermiškai nusodinami uždaruose pirekso buteliukuose ir gautos nuosėdos centrifuguojamos, plaunamos bei džiovinamos. Taip gaunami gadoliniu legiruoti cerio oksido milteliai.

Homogeninis nusodinimas tirpale išlieka geriausiu metodu, siekiant gauti dispersines daleles, kurių savybes galima kontroliuoti. Su šia technika yra įmanoma pagaminti kristalinius legiruoto cerio miltelius be kaitinimo žingsnio, temperatūroje artimoje 100 °C. Tačiau pasižymi labai ilgu išsodinimo laiku (daugiau nei 12 val.) [39]. Pagrindinis žingsnis homogeninio išsodinimo metodo yra katijonų vandeninio tirpalo ir karbamido mišinio maišymas ir gauto tirpalo išlaikymas kambario temperatūroje keletą valandų. Po to šiek tiek išlaikoma žemesnėje nei 100 °C temperatūroje. Po atvėsinimo iki kambario temperatūros nuosėdos plaunamos ir džiovinamos [40].

Yra keletas cheminio nusodinimo metodų skirtų GDC dalelių sintezei. Vienas iš jų nusodinimo metodas, kaip nusodinimo agentą naudojant karbonatą [28]. Šiuo atveju, pradinėmis medžiagomis naudojami cerio nitrato heksahidratas ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), gadolinio nitrato heksahidratas ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ir amonio karbonatas ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Cerio ir gadolinio nitrato heksahidratų vandeninis tirpalas paruošiamas, kad molinė koncentracija būtų 0,3 mol/l, o tūris 150 ml. Visas 150 ml nitrato tirpalas lėtai lašinamas į 150 ml 0,75 mol/l amonio karbonato tirpalą ir švelniai maišant laikoma kambario temperatūroje. Gauta suspensija atskiriama į dvi dalis. Viena dalis brandinama 1 val. 70 °C temperatūroje, o kita – 1 val. kambario temperatūroje. Abu pirmtakai kruopščiai nuplaunami distiliuotu vandeniu ir atitinkamai praskalaujami etanoliu. Pirmtakas, kuris buvo sendinamas (brandinamas) 1 val. 70 °C temperatūroje, džiovinamas 12 val., tekant N_2 dujoms, o brandintas kambario temperatūroje – 12 val. vakuume. Po to, abi medžiagos 2 val. kaitinamos leidžiant O_2 dujas, esant skirtingoms temperatūroms (600, 700, 800 °C), taip gaunamos nanodydžio oksido dalelės.

Godinho ir kiti [22] nagrinėjo cerio oksido sintezę, nusodinant cerio nitrato heksahidratą amonio hidroksidu. Tiriant CeO_2 ir $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9-\sigma}$ formavimąsi naudoti tirpikliai: vanduo, etilo alkoholis, etilenglikolis ir 0,1 mol/l izopropilalkoholis. 0,1 mol/l cerio nitratas heksahidratas ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ištirpinamas paruoštuose skirtinguose tirpikliuose. Po to, į tirpalą įdedamas gadolinio oksidas (Gd_2O_3), ištirpintas minimaliame azoto rūgšties kiekyje. Užbaigiant nusodinimą, į šį mišinį (maišant magnetiniu maišikliu) buvo lašinamas amonio hidroksidas, kuris kontroliuoja pH. Taip gaunamas baltas gelis, kuris surenkamas filtruojant vakuume. Tada praplaunama, kad būtų pašalintas visas susidaręs amonio nitratas ir gautas gelis džiovinamas 48 val. kambario temperatūroje.

Taip pat, galima gauti GDC miltelius sintetinant nusodinimo būdu kaip nusodiklį naudojant oksalatą [41]. Pradinėmis medžiagomis naudojami cerio ir gadolinio nitratai. Atitinkami kiekiai šių medžiagų atskirai ištirpinami vandenyje, sumaišomi ir nusodinami su praskiestu oksalio rūgšties tirpalu. Naudojant amoniako tirpalą reakcijos metu sureguliuojamas tirpalo pH (6,6-6,9). Gautos nuosėdos filtruojamos vakuume, plaunamos po 5 kartus su vandeniu ir etanoliu. Po to, džiovinama 50 °C krosnyje. Po kaitinimo 750 °C temperatūroje, oksido milteliai patvirtinami rentgeno spindulių difrakcijos analize ir nustatyta, kad junginys yra vienfazis ir fluorito struktūros. Gauti GDC milteliai šaltai spaudžiami į tabletes ir tada sukepinama 5 val. 1400 °C ore.

Panašiai sintetino ir kiti mokslininkai [37]. Šiuo atveju, stochiometriniai kiekiai $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ atskirai tirpinami distiliuotame vandenyje. Tirpalai sumaišomi ir pridedama NaOH, kad tirpalo pH būtų 10. Tada filtruojama ir plaunama du kartus verdančiu distiliuotu vandeniu. Nufiltruotos cerio oksido nuosėdos džiovinamos per naktį 110 °C temperatūroje ir po to kaitinamos 10 val. 260 °C.

Dar vienas būdas gauti GDC miltelius – išpurškiamos liepsnos pirolizė [27]. Išpurškiamos liepsnos pirolizės būdu susintetinamos itin smulkios dalelės, jos gaunamos iš pradinio tirpalo. Viena iš purškiamos pirolizės esmių yra tai, kad be fazių atskyrimo gaunamos daugiakomponentės dalelės. Taip yra dėl to, kad mažas pradinis tirpalo lašelis, su tokia pat homogeniška sudėtimi kaip nustatyto pirminio tirpalo, tarnauja kaip mikroreaktorius. Sistema susideda iš aukštos temperatūros liepsnos purkštukų ir filtro maišelio (dalelių surinkimui).

Sintetinant šiuo metodu pradiniamis tirpalams gauti tirpinami atitinkami kiekiai cerio nitrato ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ir gadolinio acetato ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Gd} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Po bendros metalų jonų koncentracijos nustatymo 0,3 mol/l pradiniam tirpale buvo atomizuotas pradinis tirpalas į lašelius, naudojant ultragarsinį purkštuvą su darbinio 1,7 MHz dažniu. Deguonies nešančiomis dujomis, lašeliai buvo tiekiami į liepsną. Degant propano kuro dujoms ir grynu deguonimi suformuojama difuzijos liepsna. Visiškam sudeginimui ir liepsnos stabilumui naudojamas deguonies perteklius.

Srauto greitis kurui – 7 l/min, oksidatoriui – 70 l/min ir nešančiom dujom – 5 l/min. Taip pat buvo apskaičiuota temperatūra adiabatinei liepsnai (2600 °C) ir liepsnos maišymo taurei (2300 °C).

Be to, sėkmingai susintetinti GDC miltelius galima Pechini metodu [24]. Tai modifikuota zolių-gelių technika. Jo pagrindinis privalumas, kad žemoje temperatūroje gaunami ypatingai smulkūs, labai grynai bei homogeniški milteliai.

Sintetinant šiuo metodu, cerio (III) acetato hidratas ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) ir gadolinio (III) acetato hidratas ($\text{Gd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) naudojami kaip pradinės medžiagos, o etilenglikolis, citrinų rūgštis įdedami kaip polimerizuojantys agentai. Acetatai atskirai ištirpinami distiliuotame vandenyje ir tada tirpalai sumaišomi stiklinėje. Bevandenė citrinų rūgštis ištirpinama distiliuotame vandenyje ir sudedama į katijoninį tirpalą. Molinis santykis suminių oksidų ir citrinų rūgšties bei etilenglikolio ir citrinų rūgšties buvo pasirinktas 2:1 ir 4:1, atitinkamai. Po šių tirpalų homogenizacijos, temperatūra pakeliama iki 80 °C ir tirpalas išlaikomas šioje temperatūroje 5 val. maišant ant magnetinės maišyklės, kad pasišalintų vandens perteklius. Per šį laiką, baltos spalvos skystis tampa šviesiai rudu geliu, kuris atvėsina iki kambario temperatūros. Gautas gelis džiovinamas 24 val. 110 °C temperatūroje. Norint paversti gautas amorfinės pradinės medžiagos į kristalinės struktūros gadoliniu legiruotą cerio oksidą, išdžiovinti milteliai kaitinami, keliant temperatūrą 5 °C/min greičiu iki 200, 400, 500 ir 700 °C ir išlaikomi tokiose temperatūrose 1 val.

Daugelyje GDC sintezės metodų reikalingas papildomas kaitinimo žingsnis (400-600 °C), kad pradiniai amorfinės struktūros milteliai pereitų į kristalinę fazę. Mikrobangų pagalbinio mechanizmo sintezės metu [39] dažnai pasitaiko sunki agregacija ir aglomeracija. Metodus, kai tarpininkauja polioliai, pastaraisiais metais buvo naudojamas sintetinant įvairių metalų dispersijas ir labai grynus oksidų mišinius. Taikant šį metodą oksidinės dalelės gaunamos kaitinant jų pradinės druskas aukšto virimo alkoholiuose, pavyzdžiui, etilenglikolyje ar dietilenglikolyje. Polioliai veikia kaip katalizatoriai, jų chelatinės savybės trukdo dalelių aglomeracijai sintezės metu, kol jų aukštos virimo temperatūros leidžia gauti nanokristalinius miltelius tiesiai po sintezės. Be to, kaip pasekmė, savo aukšto dipolio momento polioliai gali būti naudojami kaip mikrobangas absorbuojantys tirpikliai. Mikrobangų spinduliuotės privalumas: greitas tūrinis šildymas, kuris sukelia greitą homogeniškų dalelių kristalizacijos centrų susidarymą.

$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ milteliai susintetinami mikrobangų pagalbinio mechanizmo sintezės būdu [39], pradinėmis medžiagomis naudojant cerio nitrato heksahidratą ir gadolinio nitrato heksahidratą. Pradinis tirpalas paruošiamas sumaišant pradines druskas (moliniu santykiu Ce:Gd = 8:2) dietilenglikolyje, kad galutinė metalų koncentracija būtų 0,1 mol/l ($[\text{Ce}^{3+}] + [\text{Gd}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/l}$). Cheminei sintezei tirpalas kaitinamas su grįžtamuju šaldytuvu komercinėje mikrobangų krosnelėje 2 val. 170 °C temperatūroje. Reakcijos metu, į dietilenglikolio tirpalą, 140 °C temperatūroje pridedamas vandens perteklius (1:10 = $[\text{M}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}]$), kad sukeltų pirminių druskų hidrolizę.

Nusodinti milteliai atskiriami centrifūguojant, tada praplaunami etanoliu ir džiovinami 2 val. 105 °C. Iš susintetintų miltelių presuojamos tabletės ir sukepinamos 6 val. 1400 °C.

Kiti mokslininkai [42] panaudojo mikrobangų-hidroterminį sintezės metodą. Šiuo būdu, kietas $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ tirpalas paruošiamas iš vandeninių tirpalų mišinio, kuris susideda iš amonio heksanitrato cerato (IV), gadolinio nitrato ir heksametilentetraamino (HMTA), esant reagentų moliniam santykiui $Ce:Gd:HMTA = (1-x):x:1,1$. HMTA koncentracijos intervalas gali būti 0,0151-0,0153 mol/l. Tirpalai patalpinami į 100 ml politetrafluoretileno autoklavus (užpildymo koeficientas ~ 50 %) ir veikiami mikrobangų-hidroterminiu režimu 5, 30 ar 60 min 180 °C temperatūroje. Norint pasiekti izoterminės temperatūros poveikį, kaitinimo greitis 30 °C/min. Po sintezės autoklavai ataušinami ore, kieti produktai atskiriami centrifūguojant, pakartotinai plaunami distiliuotu vandeniu, o po to džiovinami ore 8 val. 60 °C.

Aukšto dažnio ultragarsas pasižymi dideliu efektyvumu sintetinant medžiagas su didele sklaidos geba ir tolygios nanoskalės pasiskirstymu aprūpinant sudėtinga kontrole augimo stadijoje. Skirtingai nuo jau žinomų požiūrių, sonocheminė sintezė turi pranašumų. Aukšto dažnio ultragarsas leidžia atlikti greitą sintezę be žymios aglomeracijos. Šios technikos dispersinė jėga gali būti pritaikoma dangoms, kur medžiagos matrica išsklaidoma prieš nanokristalinių miltelių susidarymą [32].

Šiuo būdu, nanokristaliniai GDC milteliai sintetinami pradinėmis metalo medžiagomis naudojant $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ir $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Gd ir Ce nitratai ištirpinami distiliuotame vandenyje kartu su PEG 400 (polietilenglikoliu, vidurkis $M_w = 400$ g). GDC nanokristaliniai milteliai gaunami nusodinant su 0,02 g/ml NaOH tirpalu, jį lašinant kol tirpalo pH bus 10, esant 70-80 °C temperatūrai ir veikiant aukšto dažnio ultragarsu. Nanokristalinės GDC dalelės yra padengtos ant mikrodydžio dalelių. Galutinis tirpalas gryninamas/filtruojamas, naudojant bevandenį etanolį ir centrifūguojamas, kad būtų pašalintos nepageidaujamos priemaišos. Toliau džiovinamas 12 val. 80 °C ir tada 2 val. 120 °C. Išdžiovinti GDC milteliai smulkinami, panaudojant grūstuvę ir grūstūvėlį siekiant panaikinti dalelių aglomeraciją.

Taip pat egzistuoja tradicinis rutulinis dalelių smulkinimo (angl. ball milling) metodas, kurio metu mažinant dalelių dydį įveda priemaišų (tokių kaip silicis) į GDC daleles ir tai labai sumažina jų joninį laidumą, kadangi silicis suformuoja izoliacinę, tarpkristalitinę stiklišką fazę. Katodo ir anodo medžiagos paprastai sukepinamos santykinai mažesnėje temperatūroje (1100-1300 °C), todėl pageidaujama mažesnė ir elektrolitų sukepinimo temperatūra. Be to, nanodalelės gali suteikti geresnes mechanines elektrolito sluoksnio savybes, lyginant su bendromis mikrono dydžio dalelėmis [28].

Mikroemulsijos buvo plačiai naudojamos kaip idealios skystos fazės, mikroreaktoriai kontroliuojant nanodalelių sintezę. Keli mokslininkai gavo monodispersines CeO_2 nanodaleles su

nedideliu dydžio pasiskirstymu, keičiant koncentraciją, reakcijos temperatūrą ir mikroemulsijos sistemos laiką [16].

Be jau minėtų sintezės metodų, Muccillo [43] pasiūlė zolių-gelių technikos variantą, žinomą kaip katijonų kompleksavimą, naudojamą cerio-gadolinio kieto tirpalo paruošimui. Šiuo sintezės metodu, GDC milteliai sintetunami iš nitratų pradinių medžiagų, kompleksuojant metalų katijonus su citrato jonais. Pradinės medžiagos – cerio ir gadolinio nitrato heksahidratai. Kiekvienas nitratas atskirai ištirpinami distiliuotame vandenyje ir kartu sumaišomi. Bevandenė citrinų rūgštis ištirpinama distiliuotame vandenyje ir gautas tirpalas pridedamas į katijonų tirpalą. Bendras oksidų ir citrinų rūgšties molinis santykis 1:2. Po tirpalų homogenizacijos temperatūra pakeliama iki 80 °C. Maišant tirpalas palaikomas šioje temperatūroje, kad pasišalintų vandens perteklius ir konvertuotųsi į skaidrų gelį. Kol keliama temperatūra, tirpalas tampa klampesnis su besiskiriančiomis putomis. Galiausiai virsta geliu be jokių matomų nuosėdų ir drumstumo. 80 °C temperatūroje padidėja klampumas ir tuo pačiu metu pašalinamas vanduo ir NO₂. Pradinis pirmtako terminis skilimas atliekamas 1 val. 250 °C. Gauta į pelenus panaši medžiaga pirolizuojama 500, 600 ir 800 °C, po 1 val. kiekvienai temperatūrai.

Zolių-gelių sintezės metodas yra vienas perspektyviausių būdų sintetinant keramikos miltelius, nes pagerina keramikos medžiagų funkcionalumą. Šis metodas turi nemažai privalumų: žema darbinė temperatūra, nesudėtingas proceso atlikimas, puiki molekulinio lygio kontrolės priežiūra [44], nereikia pridėti sukepinimo priemonių, ganėtinai pigus, suformuoja mažiau anglies liekanų nei kiti panašūs sintezės metodai. Tai gana veiksmingas būdas gaminant labai sukeptus keramikos miltelius [25].

Iš turimų cheminių procesų, deginimo sintezė yra paprasčiausias procesas, mažai išlaidų, laiko ir energijos suvartojimo, lyginant su kitais metodais, apibūdintais aukščiau. Susintetinti milteliai paprastai yra homogeniškesni, turi mažiau priemaišų ir didesnę paviršiaus plotą nei milteliai, gauti tradiciniu kietafazės metodu [19]. Deginimo sintezės metu vyksta savaiminė egzoterminė redokso reakcija tarp kuro (organinio junginio) ir oksidatoriaus (metalų nitratų druskų). Kuras taip pat veikia kaip kompleksuojantis agentas vandeniniuose nitratų druskų tirpaluose. Kaitinant tirpalą yra suformuojamas gelis, kaip tarpinis produktas, prieš prasidedant degimo reakcijai. Procesas taip pat vadinamas gelio deginimu. Dujų vystymasis degimo procese padeda apriboti kontaktą tarp dalelių ir taip gaunami labai smulkūs milteliai [45]. Degimo procese, kuro ir oksidatoriaus santykį paveikia liepsnos temperatūra, degimo greitis, produkto morfologija ir sudėtis [19].

Milteliai CeO₂ pagrindu, anksčiau buvo susintetunami deginimo sintezės proceso metu, naudojant įvairias kuro rūšis. Būtina paminėti, kad kuro pasirinkimas keičia egzotermiškumą ir išsiskiriančių dujų kiekį, kurios turi didelę įtaką produkto savybėms deginimo metu. Kaip kuras gali

būti naudojamas glicinas, citrinų rūgštis, karbamidas, oksalilo dihidrazidas, karbohidrazidas ir t.t. Išskyrus gliciną, karbamidą ir citratą, dauguma kitų kūrų, naudojamų deginimo sintezėje, yra hidrazino dariniai, pagaminti naudojant hidrazino hidratą, kuris yra kancerogeninis. Todėl manoma, kad verta ieškoti alternatyvių kūrų, kurie yra nebrangūs, lengvai prieinami ir gali būti naudojami įvairių oksidų gavimui [19].

1.3. GDC analizės metodai

Patikimi ir tikslūs analiziniai metodai yra reikalingi retųjų žemių elementų (RŽE) nustatymui įvairiuose mėginiuose. Dažniausiai taikomi analizės metodai yra neutronų aktyvacijos analizė (NAA), rentgeno spindulių fluorescensinė spektrometrija (XRF), indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometrija (ICP-OES) ir indukuotos plazmos masės spektrometrija (ICP-MS). NAA reikalauja atominio reaktoriaus, kuris nėra lengvai prieinamas, taip pat yra gana sudėtingas mėginio paruošimas. ICP-OES geba nustatyti keletą elementų mėginyje, tačiau dažnai retųjų žemių elementų kiekis juose yra mažesnis nei šios technikos nustatymo ribos. Be to, komponentų matrica turi įtakos kai kuriems trukdžiams. ICP-MS technika yra viena galingiausių nustatant RŽE dėl žemos nustatymo ribos, plataus linijinio dinaminio intervalo ir gebėjimo atlikti kelių elementų ir izotopų analizę [46].

Pagal [47] šaltinį, bisluoksniu elektrolito EDS linijos skenavimo analizė iliustruoja elementinį elektrolito pasiskirstymą, kaip funkcija atstumo nuo elektrolito/elektrodo sąsajos. EDS linijos skenavimo analizė patvirtina, kad Zr ir Ce difunduoja viena su kita beveik vienodais difuzijos atstumais. Bendra šių elementų difuzija formuoja vidinio paviršiaus sluoksnį, kuris gali gerokai sumažinti bisluoksnių elektrolitų jonų laidumą. Todėl manoma, kad KOKE efektyvumas pablogėja, nes smarkiai didėja elemento ominė savitoji varža ir turėtų būti nuslopinta mažinant elementų pagaminimo temperatūrą.

Literatūroje [48] aprašoma EDX analizė. Rezultatai atskleidė, kad plonų GDC sluoksnių cheminė sudėtis buvo šiek tiek kitokia lyginant su GDC milteliais. Šiuo atveju, GDC plonas sluoksnis turi daugiau Gd ir mažiau Ce negu garintų GDC miltelių, nurodant skirtingą kiekvieno komponento išgarinimo pobūdį. Nuo tada, kai Gd turi didesnę prisotintą išgarinimo slėgį lyginant su Ce, Gd gali būti praturtintas kondensuotoje fazėje. Šis rezultatas parodė, kad Gd kiekis garinamuose GDC milteliuose turėtų būti kontroliuojamas siekiant gauti norimos sudėties GDC dangas.

Gd ir Ce galima nustatyti naudojant ICP-MS iš magnetito ir piritito [49]. Šiuo atveju, 1,8 g mėginio tirpalo (2 g 10 M HCl) pasveriamas ir patalpinamas ant 2 ml dervos (kuri iš anksto išvalyta) ir atliekamas kondensavimas nuosekliai naudojant 10 ml H₂O ir 10 ml 10 mol/l HCl. Po mėginio tirpalo uždėjimo ant dervos, retieji žemių elementai, Cs ir Li pašalinami naudojant 10 ml 10 M HCl, kol tuo tarpu Fe išsaugoma ant dervos. Eliuatas, kurių sudėtyje yra šių elementų, prieš ICP-MS

matavimus visiškai išdžiovinamas ir ištirpinamas 5 ml 2 % HNO_3 , turinčiu 5 ng/ml Rh. Visų analičių išgavos vertės buvo $100 \% \pm 5 \%$.

Likutinę metalo jonų (Ce^{3+} , Gd^{3+}) koncentraciją galima analizuoti indukuotos plazmos spektroskopijos su atominė emisija (ICP-OES) būdu [50]. Tyrimo metu, naudojami cheminio nusodinimo metodu gauti tirpalai, brandinti 90 °C temperatūroje 24 val. Prieš matavimą šie tirpalai filtruojami siekiant pašalinti visas suspenduotas kietąsias daleles. Taip pat su ICP-OES technologija nustatinėjama GDC pluoštų sudėtis. Žinomas pluoštų kiekis pirmiausia tirpinamas azoto rūgštyje (65 % HNO_3) hidroterminėmis sąlygomis 240 °C temperatūroje, 60 bar slėgyje, 100 min su mikrobangų suardymo sistema. Tada skaidrūs tirpalai toliau skiedžiami prieš ICP-OES analizę. Taip pat šioje literatūroje [50] aptariama mikrostruktūrinė analizė, atliekama su skenuojančiu elektronų mikroskopu, kuriame įrengtas energijos dispersijos spektrometras (SEM-EDS). Prieš analizę susintetintos GDC nuosėdos plaunamos distiliuotu vandeniu 5 kartus, kad būtų pašalinti likę metalo jonai ir citrinų rūgštis. Nustatytas Gd^{3+} kiekis legiruoto cerio pluoštuose buvo 17,3 mol%, tai yra mažiau nei tikrasis kiekis (20 mol%). Legiruotoje sistemoje Gd praradimas siejamas su Gd greičiu diferencinėse nusodinimo reakcijose lyginant su Ce. Reakcijos greitis Gd^{3+} jonų, lyginant su Ce^{3+} jonais, yra atsakingas už turimą šios sudėties trūkumą. Po 7 val. nusodinimo frakcijos, Ce^{3+} ir Gd^{3+} tirpalo joninės koncentracijos buvo atitinkamai 91 % ir 84 %. Likęs Gd^{3+} kiekis (procentais) tirpale yra didesnis nei reikiamas (20 %), todėl pluošte nustatyta šiek tiek mažiau nei 20 %.

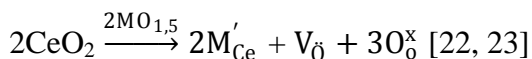
Literatūroje [51] cheminė granulių sudėtis nustatoma matuojant Ce/Gd santykį ICP-OES analize. Ši analizė atliekama tirpinant oksidą rūgščioje terpėje (4 mol/l HNO_3 + 0,5 mol/l H_2O_2).

Keramikos paviršiai tiriami Rentgeno spindulių fotoelektroninės spektroskopijos metodu (XPS) [52]. XPS rezultatai parodė, kad skirtingi santykiai tarp gardelės ir chemisorbuoto deguonies ant keramikos paviršiaus priklauso nuo paviršiaus ploto (S_{BET}). XPS kameroje prie žemo slėgio Ce^{4+} buvo dalinai redukuotas iki Ce^{3+} ant 10GDC paviršiaus keramikos. Ištirtų mėginių paviršiaus elementinė sudėtis priklausė nuo miltelių (naudojamų keramikos gamybai) S_{BET} .

1.4. GDC taikymas

Iš literatūros šaltinių žinoma, kad $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{GdO}_{1,5})_x$ yra labai perspektyvi medžiaga, naudojama kaip elektrolitas vidutinės temperatūros kieto oksido kuro elementuose, dėl savo aukšto joninio laidumo tarp 500 ir 700 °C temperatūros [53]. Kietas elektrolitas yra pagrindinė sudedamoji dalis kietos būsenos elektrocheminių įrenginių, kurie svarbūs pritaikant energijos konversijai, dujų jutikliams ir degimo kontrolei [23]. Tipinės KOKE elektrolitų medžiagos yra oksidai su pakeistu mažo valentingumo elementu, kartais vadinamu akceptorine legiruojama medžiaga, kuri sukuria deguonies vakansijas krūvio kompensavimo metu [54].

Dėl didelio deguonies laidumo egzistuoja deguonies vakansijos, kurių koncentracijos gali padidinti įterptamų metalo oksido medžiagų, turinčių mažesnę valentingumą, kiekį pagal šią reakciją:



Dažniausiai kietų elektrolitų medžiagos, kurios naudojamos KOKE, yra itriu stabilizuotas cirkonio oksidas, legiruotas cerio oksidas (Gd ir Sm), stabilizuotas Bi_2O_3 ir stronciu/magniu legiruotas lantano galatas. Tipiškas KOKE yra elektrolitas su itriu stabilizuotu cirkoniu (YSC) [24] dėl jo aukšto joninio laidumo ir cheminio stabilumo oksiduojančioje ir redukuojančioje atmosferoje [23, 27]. Tačiau tai reikalauja aukštos darbinės temperatūros 800-1000 °C [24, 26]. Tokios medžiagos, su aukštos temperatūros ribomis, naudojamos sujungime, celių konteineriuose ir sandarinime dėl metalinių sudedamųjų dalių korozijos [23]. Ypač mikro-KOKE sistemos reikalauja aukšto elektrolitų joninio laidumo žemoje temperatūroje, siekiant jas panaudoti baterijų pakeitime nešiojamose įrangoje (nešiojamieji kompiuteriai, skaitmeniniai asistentai, medicinos ar pramonės įrenginiai) [55].

Žymiai sumažinus darbinę temperatūrą, padidėja naudojamų medžiagų asortimentas. Buvo ieškoma alternatyvių medžiagų, pavyzdžiui, Bi_2O_3 ir CeO_2 pagrindais medžiagos, norint pakelti elektrocheminių prietaisų efektyvumą ir sumažinti darbinę temperatūrą. Taikant Bi_2O_3 pagrindu medžiagas, stabdoma jų ribota elektrinė sritis, nors jos turi žymiai didesnę oksidų joninį laidumą, lyginant su itriu stabilizuotu cirkoniu [23].

CeO_2 pagrindu keramika gerai žinoma dėl įvairaus pritaikymo. Cerio oksidas yra naudojamas abrazyvuose, pigmentuose, katalizatoriuose, deguonies jonams laidžiuose kietuose elektrolituose (angl. oxygen-ion-conducting solid electrolyte) ir deguonies jutikliuose [22]. Patikimi deguonies jutikliai yra būtini deguonies stebėjimui ir kontroliavimui virš darbinės temperatūros. Buvo atlikta daugybė alternatyvių tyrimų siekiant sumažinti darbinę deguonies jutiklių temperatūrą. Nustatyta, kad naudojant dujinę fazę ir esant žemai temperatūrai deguonies jutiklių eksploatacijos savybės yra stipriai paveiktos elektrodinių medžiagų. Elektrodinė medžiaga turi atitikti aukšto katalizinio aktyvumo reikalavimus dėl deguonies molekulių disociacijos, deguonies sumažėjimo, cheminio stabilumo bei gero suderinamumo su kietu elektrolitu darbinės temperatūros intervale [56].

Taip pat, cerio oksidas yra naudojamas trijų pakopų katalizatoriuose (TPK) [22], vandens dujų perėjimo katalizatoriuose, kad padidintų vandenilio produkto skaičių [37], keitikliuose [22] dėl savo unikalių redokso savybių ir didelės deguonies talpos [22, 37]. Cerio oksidas gali tarnauti kaip aliuminio ir kitų metalo oksidų stabilizatorius, išlaikant aukštą katalizatoriaus komponentų dispersiją [37]. Taip pat naudojamas heterogeninių katalizinių reakcijų struktūriniuose ir elektroniniuose aktyvatoriuose bei oksido jonų laidumui kietuose elektrolituose elektrocheminėse celėse. Dėl paskutinio pritaikymo, prietaisų veikimui yra reikalingas gana didelis kietų elektrolitų

joninis laidumas [23]. Katalizės požiūriu, jis yra svarbus formuojant nanoporingas medžiagas su itin dideliu paviršiaus plotu, katalizinėms reakcijoms siūlanti didžiausią galimą skaičių aktyvių centrų. Tačiau pagrindinis dėmesys yra cerio oksido pagrindu keramikoms dėl jų pritaikymo kieto oksido kuro elementuose (KOKE) [22].

KOKE turi didėjantį industrinį susidomėjimą, kaip ekologiškos energijos generavimo sistemos, su dideliu efektyvumu ir minimaliu kiekiu išmetamų teršalų [32]. Tai universali technologija, paverčianti cheminę energiją į elektrinę [24]. Pirmųjų kieto kuro oksido elementų naudojimas buvo ribojamas aukštose temperatūrose (~ 800 °C). Operacijos tokiose aukštose temperatūrose duoda nelauktų problemų heterogeninių medžiagų paviršiuose, lemiančias netikras reakcijas, kurios paskubina naujos fazės formavimą kartu su elektrocheminio atlikimo degradacija, tampa reikalingi brangesni sujungimai, todėl didėja ir viso produkto kaina [32]. Siekiant, kad KOKE sėkmingai ir ilgai tarnautų, reikia, kad elektrolito elektrinis laidumas būtų pakankamai mažas siekiant užtikrinti aukštą energijos konversijos efektyvumą, o oksido joninis laidumas būtų aukštas, siekiant sumažinti ominių nuostolį. Taip pat, turi būti tanki struktūra, t.y. norint gauti maksimalų elektrocheminį našumą, elektrolitas turi būti nelaidus dujoms. Aukštesnėje temperatūroje elektrolitas yra veikiamas tiek oro, tiek kuro, todėl aukštoje temperatūroje turi būti chemiškai stabilus [54].

Dabartinės KOKE sistemos kaina turi ribojančių efektų plataus diapazono komerciniame pritaikyme. Kad būtų ekonomiškai konkurencinga, medžiagų ir gamybos kaina turi būti sumažinama. Vienas būdas kainos sumažinimui yra žemesnė darbinė temperatūra, taigi, tarpusavio ryšys, t.y. kaitinimo pakeitimas tarp struktūrinių komponentų turi sumažėti. Dirbant su žemesnėmis temperatūromis, lemia panaudojimą palyginus pigių metalų komponentų žemoje ir pereinamoje KOKE temperatūroje. Dėl šio tikslo, naudojant didelio joninio laidumo elektrolitus, esant žemai temperatūrai, darbinė temperatūra gali būti sumažinama [55].

Nepaisant šių privalumų, dar egzistuoja ir keli GDC trūkumai. Viena problema yra ta, kad GDC reikalauja aukštesnės negu 1350-1600 °C sukepinimo temperatūros, kad pasiektų pilną tankį. Tokia aukšta temperatūra lemia didelį granuliu dydį, o tai sukelia mechaninį nestabilumą KOKE darbinėmis sąlygomis, nes mikrostruktūros formavimas, esant mikronų dydžio granulėms, lemia prastą mechaninį stabilumą [55]. Taip pat, aukštoje temperatūroje atsiranda keletas destruktivių faktorių kaip terminis nesuderinamumas tarp medžiagų, tarpfazinės reakcijos elektrodų/elektrolitų paviršiuje ir elektrodo/jungiamojo vamzdyno sąsaja [24]. Tokios didelės darbinės temperatūros apriboja KOKE sudėtinių medžiagų parinkimą, nes vyksta metalinių komponentų korozija. Sumažinus KOKE darbinę temperatūrą, galima praplėsti medžiagų pasirinkimą. Yra du būdai, naudojami tankių elektrolitų membranų varžos sumažinimui: pirmas – sumažinti elektrolitų storį, antras – parinkti alternatyvias aukšto joninio laidumo medžiagas žemesnėje temperatūroje [27, 41].

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Reagentai ir tirpalai

Amoniaiko tirpalai (1:1 ir 1:10) (Reachem), amonio peroksidisulfatas ((NH₄)₂S₂O₈, Alfa Aesar, 98 %), arsenazo III (Sigma Aldrich, 98 %), cerio (III) acetato hidratas (Ce(CH₃COO)₃·xH₂O, Sigma-Aldrich, 99,9 %), cerio (III) nitratas heksahidratas (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Alfa Aesar, 99,99 %), cerio (III) etaloninis tirpalas (1000 mg/l, Fluka Analytical) gadolinio (III) acetato hidratas (Gd(CH₃COO)₃·xH₂O, Alfa Aesar, 99,9 %), gadolinio (III) nitratas hidratas (Gd(NO₃)₃·xH₂O, Alfa Aesar, 99,9 %), gadolinio (III) etaloninis tirpalas (1000 mg/l ± 0,2 %, ROTH), glicerolis (C₂H₆O₂, Sigma-Aldrich, ≥99,5 %), koncentruota azoto rūgštis (HNO₃, ROTH, 65 %), koncentruota, praskiesta (0,1 ir 1 mol/l) sieros rūgštis (H₂SO₄, ROTH), sidabro nitratas (AgNO₃, Chempur), vandenilio peroksidas (H₂O₂, Reachem, 30 %), vyno rūgštis (C₄H₆O₆, Penta, ≥99,5 %).

Darbinis etaloninis cerio tirpalas

2,5 ml etaloninio 1000 µg/ml Ce tirpalo skiedžiama iki 50 ml su distiliuotu vandeniu. Gaunamas 50 µg/ml koncentracijos tirpalas.

Darbinis etaloninis gadolinio tirpalas

2,5 ml etaloninio 1000 µg/ml Gd tirpalo skiedžiama iki 50 ml su distiliuotu vandeniu. Gaunamas 50 µg/ml koncentracijos tirpalas.

Arsenazo III darbinis tirpalas

0,5 g arsenazo III ištirpinama distiliuotame vandenyje ir skiedžiama iki 1000 ml. Gaunamas 0,05 % arsenazo III tirpalas.

2.2. Sintezės metodika

2.2.1. GDC miltelių sintezė zolių-gelių metodu

0,7917 g cerio (III) acetato hidrato (Ce(CH₃COO)₃·xH₂O) ir 0,2337 g gadolinio (III) acetato hidrato (Gd(CH₃COO)₃·xH₂O) kiekiai dedami į 2 atskiras stiklinėles ir tirpinami distiliuotame vandenyje, maišant magnetiniu maišikliuku ant magnetinės maišyklės, esant ~ 100 °C temperatūrai. Į vieną stiklinę su tirpalu pridėdama 0,2833 g glicerolio, o į kitą – 0,6472 g vyno rūgšties. Šios medžiagos veikia kaip kompleksuojantys agentai. Jų kiekis apskaičiuotas remiantis varomosios jėgos chemija [57]. Buvo apskaičiuotas oksidatoriaus oksidacinis valentingumas ir GL bei VR redukcinis valentingumas, kurie pateikti 1 lentelėje. Šiame darbe kompleksuojančio agento (GL, VR) ir oksidatoriaus (metalo acetatų) stochiometrinis santykis, atitinkamai, buvo 1,07:1; 1,5:1. Stiklinėje, kurioje yra TA, pridėjus kompleksuojančio agento iškart susidaro baltos nuosėdos. Siekiant jas pašalinti ir gauti skaidrų tirpalą, dedamas amonio hidroksidas, kol pH tampa ~ 8.

Gautas skaidrus tirpalas maišomas 1 val. 60 °C temperatūroje, tada koncentruojamas garinant tirpiklį 100 °C kol virsta klampiu, drumstu geliu (naudojant GL) arba – rausvu, skaidriu (naudojant VR). Gelis džiovinamas krosnyje per naktį, sutrinamas agato grūstuvėje ir galiausiai sukepinamas krosnyje skirtingoje temperatūroje (keliant iki 800 °C), oro atmosferoje, kai kaitinimo greitis 5 °C/min.

1 lentelė. Oksidatoriaus oksidacinis valentingumas ir GL, VR redukcinis valentingumas

Junginys	Išvedimas	Valentingumas oksidacinis (-) redukcinis (+)
<u>Oksidatoriai:</u> M(NO ₃) ₃ , M = Ce, Gd	$3 + 3 \times (0 + 3 \times (-2))$	-15
<u>Kurai:</u> Glicerolis (C ₃ H ₈ O ₃)	$3 \times 4 + 8 \times 1 + 3 \times (-2)$	14
Vyno rūgštis (C ₄ H ₆ O ₆)	$4 \times 4 + 6 \times 1 + 6 \times (-2)$	10

2.2.2. GDC miltelių sintezė zolių-gelių sudegimo metodu

0,9986 g cerio (III) nitrato heksahidrato (Ce(NO₃)₃·6H₂O) ir 0,2595 g gadolinio (III) nitrato hidrato (Gd(NO₃)₃·xH₂O) kiekiai dedami į atskiras stiklinėles ir tirpinami distiliuotame vandenyje taip pat kaip (2.2.1.) metode. GL ir VR dedami tokio pat santykiu kaip ir zolių-gelių sintezės metode. Šioje sintezėje glicerolis ir vyno rūgštis yra kaip kompleksuojantys agentai ir kuras, dėl savaiminio užsidegimo. Toliau, gautas tirpalas garinamas maišant 100 °C temperatūroje. Po zolio virtimo į skaidrų gelį, kaitlentės temperatūra pakeliama iki 250 °C ir taip įvyksta savaiminio užsidegimo procesas, kurio metu gaunamas didelis kiekis šviesiai geltonos spalvos miltelių (naudojant GL). Kaip kurą naudojant vyno rūgštį, neįvyksta intensyvus degimas, tik stebimas lėtas organinės dalies skilimas su raudonai rudų dujų emisija. Galiausiai, pelenai surenkami ir sukepinami krosnyje tokiomis pat sąlygomis kaip (2.2.1) sintezės metode.

2.2.3. Keramikos gamyba

Susintetinti milteliai supresuoti naudojant 3 mm presavimo formą esant 200 MPa slėgiui. Tabletės sukepinamos 2 val. 1300 °C temperatūroje.

2.3. Aparatūra ir priemonės

Pradinių gelių ir medžiagų termogravimetrinė ir diferencinė skenuojanti kalorimetrinė (TG-DSK) analizė buvo atlikta su Perkin Elmer STA 6000 terminiu analizatoriumi sauso oro atmosferoje, kurio srautas 20 ml/min. Apie 5-10 mg išdžiovinto mėginio buvo kaitinama 25-950 °C temperatūros intervale (temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min). Sintezės produktų Rentgeno

spindulių difrakcinė (XRD) analizė ($10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ ribose) atlikta su Rigaku MiniFlex II difraktometru (Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) geometrija) naudojant Ni filtruotą Cu K α spinduliuotę 0,02 laipsnių žingsniais (1s/žingsnis).

Kristalitų dydis įvertintas pagal Šererio formulę:

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Čia: τ – kristalitų dydis;

λ – Cu K α spinduliuotės bangos ilgis ($1,54056 \cdot 10^{-10}$ m);

B – būdingos smailės plotis (radianais) esant pusei smailės aukščio;

θ – difrakcijos kampas.

IR spektrai buvo užrašyti su Perkin Elmer Frontier ATR-FTIR spektrofotometru su MCT detektoriumi. Miltelių ir keramikų morfologija tirta skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (FE-SEM) Hitachi SU-70. Miltelių savitasis paviršiaus plotas įvertintas paviršiaus ploto analizatoriumi Micrometrics TriStar II 3020, kuris pagrįstas BET principu bei azoto absorbcija.

Šviesos atspindžio spektrai užrašyti Perkin-Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrofotometru, naudojant integralinės sferos priedą.

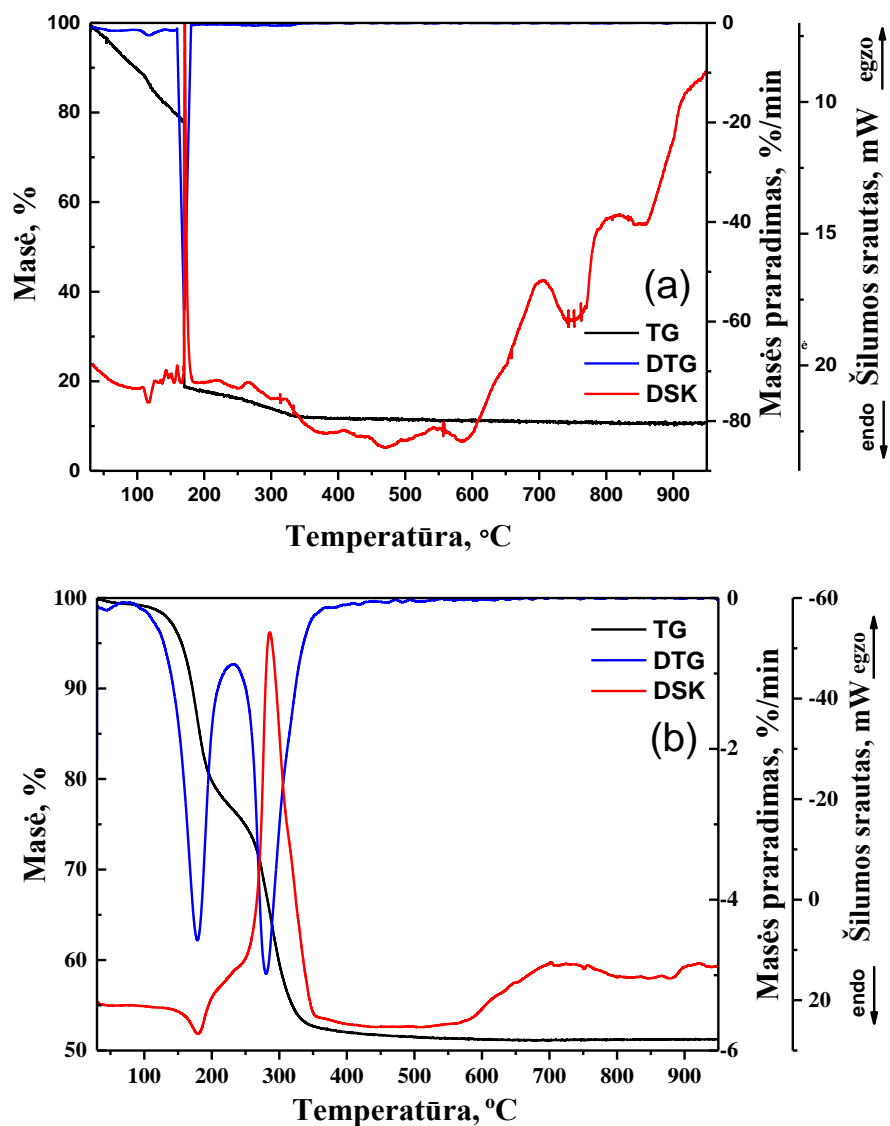
Keramikos elektrinių savybių tyrimas atliktas remiantis impedanso spektroskopija. Impedanso spektrai gauti naudojant dviejų tipų spektrometrus. Vienas (dviejų elektrodų metodu) leido įvertinti pilnutinę varžą, kai dažnių intervalas nuo 10 Hz iki 10 GHz, o temperatūros intervalas 300-800 K. Metodus, naudotas atliekant šiuos matavimus, buvo pateiktas [58]. Dėl didelės platinos elektrodų įtakos impedanso spektrui, buvo naudojamas antras spektrofotometras, kuris veikia 4 elektrodų metodu. Šiuo atveju, impedanso spektrai gauti nuo 10 Hz iki 2 MHz dažnių intervale, kaip nurodyta [59].

Šviesos absorbcijos matavimai, nustatant cerį ir gadolinį, buvo atlikti spektrofotometru Analytikjena Specord 200 plus.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Terminė analizė

Gd-Ce-O gelių, atitinkančių galutinę $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ sudėtį, terminio skilimo elgesys buvo tiriamas TG-DSK matavimų metu. Gd-Ce-O gelių, susintetintų ZGS-GL ir ZG-GL sintezės būdais, termogravimetrinės kreivės pateiktos 2 pav.

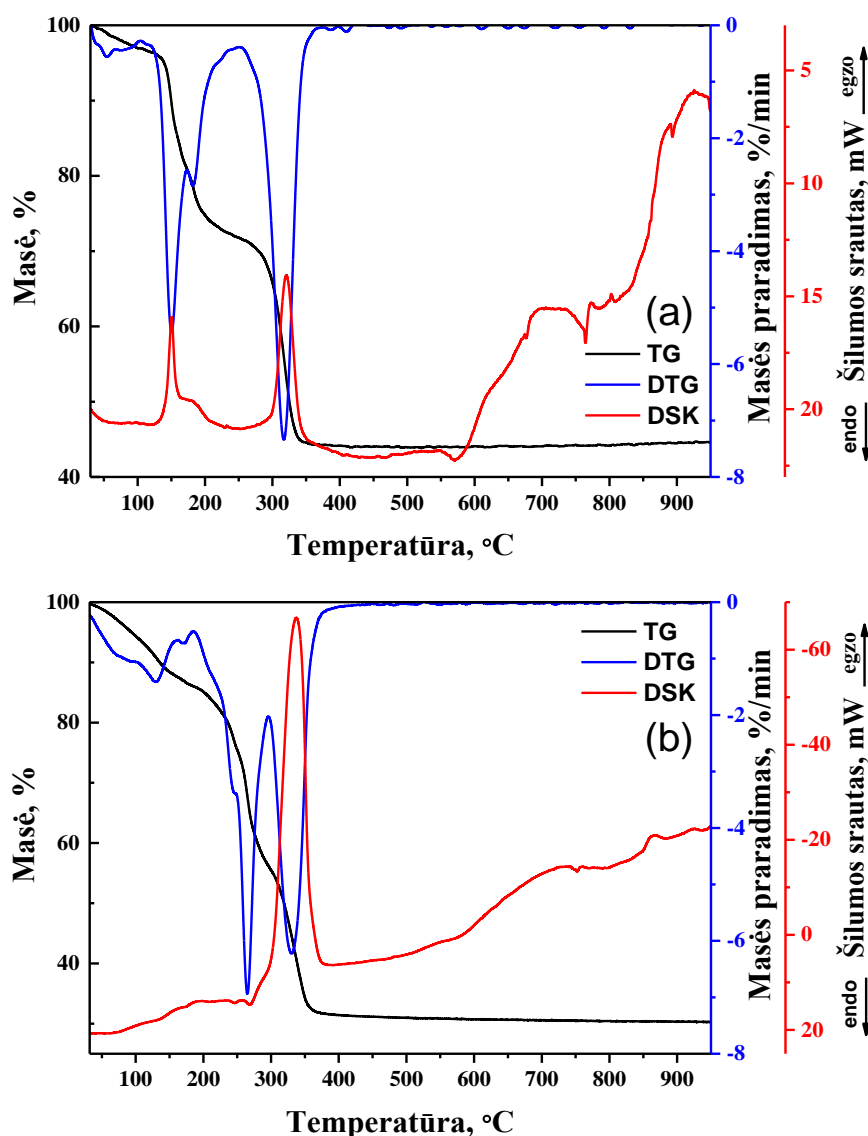


2 pav. Gd-Ce-O gelių, paruoštų ZGS-GL (a) ir ZG-GL (b) sintezės būdais, TG-DSK kreivės

Gd-Ce-O gelio, gauto ZGS-GL būdu, pradinė svorio netektis TG-DSK kreivėje priskiriama vandens likučio pašalinimui. Sekanti aštri ir intensyvi egzoterminė smailė DSK keivėje su maksimumu 170 °C temperatūroje, susijęs su staigiu svorio pradimu TG kreivėje, atitinkanka degimo procesą. Galutinis svorio praradimas 170-350 °C temperatūros intervale priskiriamas organikos likučio skilimui. Nebuvo pastebėtas svorio praradimas virš 350 °C, o tai rodo visišką gelio suskilimą. Todėl

gauname gryną produktą (be reagentų ir anglinių medžiagų likučio). Gd-Ce-O gelių, susintetintų ZG-GL proceso metu, terminis skilimas yra pavaizduotas 2b pav. GDC acetato-glicerato sistemos skilimo procesas susideda iš dviejų pagrindinių svorio domenų. Pirmasis domenas (~ 23 %) DSK kreivėje atitinka endoterminę smailę ~ 180 °C temperatūroje ir ji priskiriama drėgmės ir laisvo glicerolio pašalinimui. Antrasis svorio praradimas (~ 25 %) kartu su intensyvia egzotermine smaile, kurios maksimumas ~ 290 °C temperatūroje, gali būti priskirtas acetatų ir gliceridų degradacijai. Nežymus svorio praradimas (~ 1,5 %) stebimas 350-550 °C temperatūros intervale, aukštesnėje temperatūroje likęs GDC svoris išlieka pastovus.

Gd-Ce-O gelių, gautų ZGS-VR ir ZG-VR sintezių metu, TG-DSK kreivės pateiktos 3 pav.



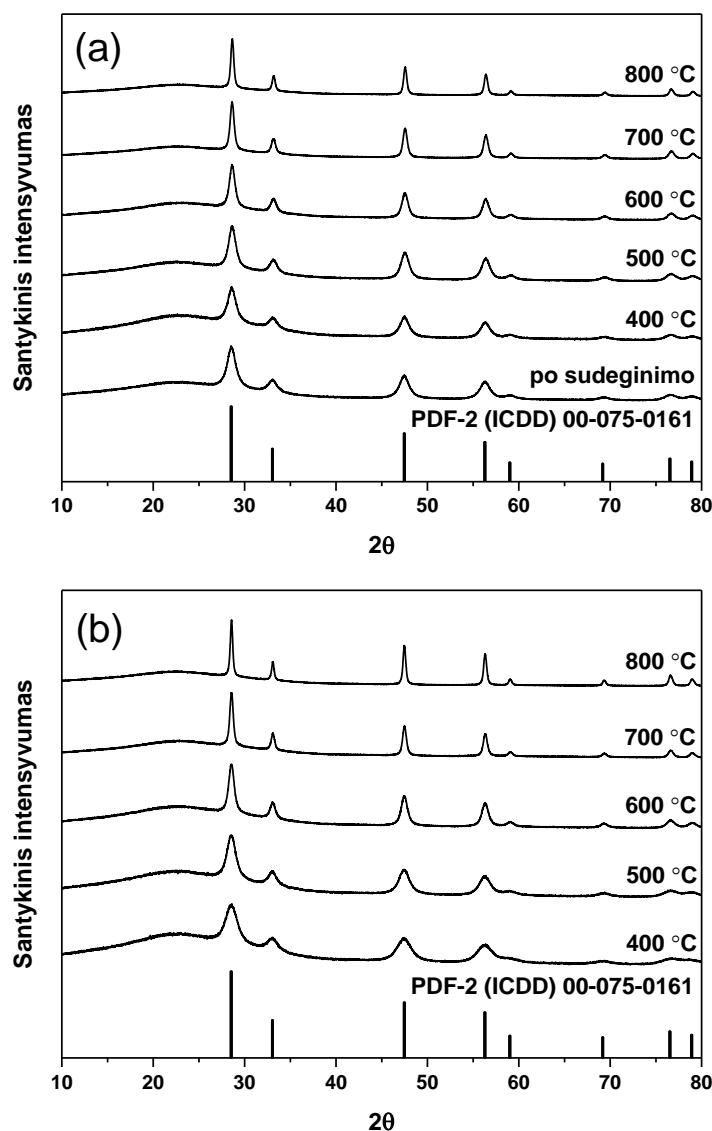
3 pav. Gd-Ce-O gelių, paruoštų ZGS-VR (a) ir ZG-VR (b) sintezės būdais, TG-DSK kreivės

ZGS-VR sintezės metu gauto gelio terminis skilimas pereina tris etapus. Pradiniame etape, nuo kambario temperatūros iki 120 °C, yra pašalinamas likusio vandens kiekis. Egzotermio skilimo antrasis etapas yra pastebimas ~ 150 °C temperatūroje ir gali būti priskiriamas nitratų ir daliai

tartratu skilimui. Likę tartratai suyra egzoterminės reakcijos metu, kai temperatūra ~ 320 °C, o tai sutampa su anksčiau pateiktais rezultatais [60]. Virš 350 °C temperatūros nebuvo pastebėta daugiau svorio praradimų. Tai rodo, kad šiuo atveju organiniai likučiai visiškai suskilo. Gd-Ce-O gelio, susintetinto ZG-VR proceso metu, TG kreivė rodo, kad GDC acetatų-tartratų sistemos svorio praradimas vyksta taip pat trimis etapais. Pirmas svorio sumažėjimas (~ 14 %) yra priskiriamas adsorbuoto ir hidratuoto vandens pašalinimui. Antro svorio sumažėjimo (~ 30 %) metu (190-290 °C temperatūros intervale) smailės pasiekė maždaug 260 °C, tai gali būti aiškinama amonio tartrato ir amonio acetato grandinės skilimu. Galutinis svorio praradimas (~ 25 %) lydimas intensyvių egzoterminių smailių, kurių maksimumas 340 °C temperatūroje. Tai gali būti priskiriama gelio koordinuojančių junginių ir organinių dalių pirolizei. GDC pirmtako likučio pastovus svoris stebimas ~ 400 °C temperatūroje, kuri šiek tiek didesnė lyginant su ZGS sinteze (3a pav.).

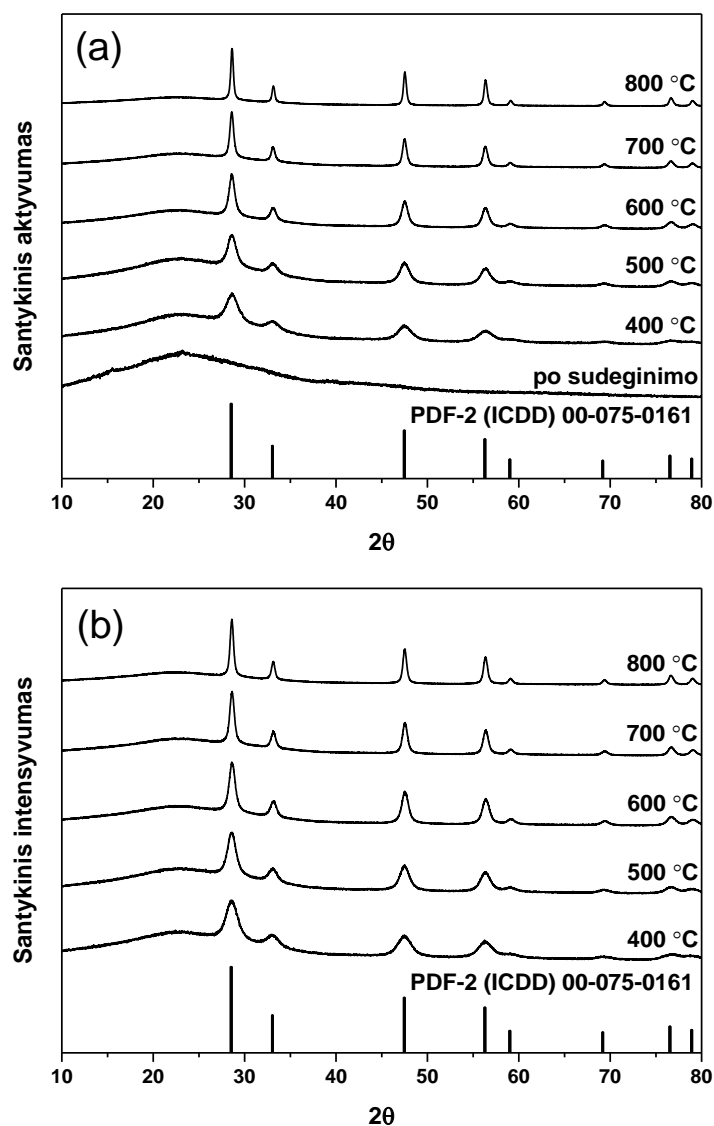
3.2. Miltelių Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)

Visuose mėginiuose fazės kristališkumas ir grynumas buvo charakterizuojami Rentgeno spindulių difrakcine analize. GDC miltelių, gautų ZGS-GL ir ZG-GL sintezės būdais ir iškaitintų skirtingose temperatūrose 5 val. rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 4 pav. Aiškiai matyti, kad GDC kristalinė fazė susiformavo po deginimo. Visos difrakcijos smailės sutampa su $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ standarto XRD duomenimis (ICDD 00-075-0161). Plačios difrakcijos smailės identifikuoja nanokristalinio pobūdžio susintetintus miltelius. Tačiau, smailės išplitimas mažėja didinant kaitinimo temperatūrą. 4b paveiksle pavaizduota GDC miltelių, susintetintų ZG-GL būdu, difraktograma. Kristalinė fazė susiformavo po kaitinimo 400 °C temperatūroje. Keliant temperatūrą, atspindžio smailės išplitimas mažėja, o kristališkumo laipsnis didėja. Abiem sintezės būdais gauti produktai yra vienfaziai ir turi kubinę gadoliniu pakeisto cerio oksido fluorito tipo struktūrą.



4 pav. GDC miltelių gautų ZGS-GL (a) ir ZG-GL (b) būdais ir iškaitintų skirtingose temperatūrose Rentgeno spindulių difraktograma

GDC mėginių, susintetintų ZGS-VR ir ZG-VR būdais, difraktogramos pateiktos 5 pav. Kai ZGS metu naudojama vyno rūgštis, priešingai nei naudojant glicerolį, kristalizacija nevyksta degimo metu. Tačiau norima kristalinė fazė suformuojama tiek ZGS, tiek ZG sintezės metodais po terminio apdorojimo 400 °C temperatūroje. Keliant kaitinimo temperatūrą iki 800 °C, dėl dalelių augimo smailės tapo daug siauresnės. Gd_2O_3 fazei būdingų atspindžio signalų nebuvimas informuoja apie Ce^{3+} ir Gd^{3+} katijonų sumaišymą pradiniam tirpale.



5 pav. GDC miltelių gautų ZGS-VR (a) ir ZG-VR (b) būdais ir iškaitintų skirtingose temperatūrose Rentgeno spindulių difraktograma

Kaip jau minėta eksperimentinėje dalyje, kristalitų dydis buvo apskaičiuotas pagal Šererio lygtį. Apskaičiuoti iškaitintų GDC miltelių kristalitų dydžiai skirtingose temperatūrose yra pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. GDC miltelių kristalitų dydis ir paviršiaus plotas

Mėginys	Kristalitų dydis (nm) skirtingose kaitinimo temperatūrose					S_{BET} po kaitinimo 800 °C, m^2/g
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	
ZGS-GL	7,2	7,9	10,7	17,0	24,3	19,0
ZG-GL	5,2	6,1	11,9	19,9	29,6	12,9
ZGS-VR	5,0	6,2	11,5	17,9	27,9	12,9
ZG-VR	5,2	6,4	8,3	14,8	19,9	15,8

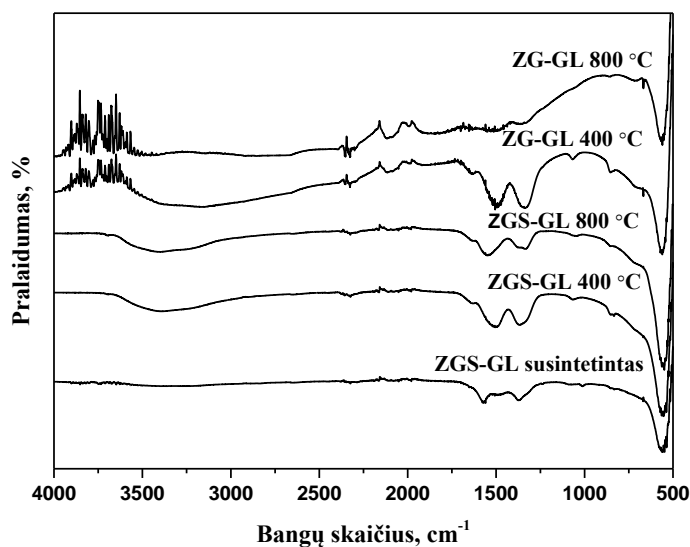
Laipsniškas kristalitų dydžio augimas, keliant apdorojimo temperatūrą, yra pastebimas visuose mėginiuose. Galutinių miltelių, iškaitintų 800 °C temperatūroje, apskaičiuotas kristalitų dydis varijuoja nuo 19,9 iki 29,6 nm. Didžiausi kristalitai gaunami susintetinus ZG-GL būdu, mažiausi – ZG-VR būdu. Buvo nustatyta, kad nėra akivaizdžios koreliacijos tarp kristalitų dydžio ir pasirinkto sintezės būdo GDC miltelių gavimui su atitinkamu kompleksuojančiu agentu/kuru.

3.3. BET analizė

GDC miltelių, gautų kaitinant 800 °C temperatūroje, savitojo paviršiaus ploto vertės pateiktos 2 lentelėje. Iš lentelėje pateiktų rezultatų matoma, kad aukščiausia vertė (19,0 m²/g) gauta miltelių, susintetintų ZGS-GL būdu, o žemiausia (12,9 m²/g) – ZG-GL ir ZGS-VR būdais.

3.4. FT-IR analizė

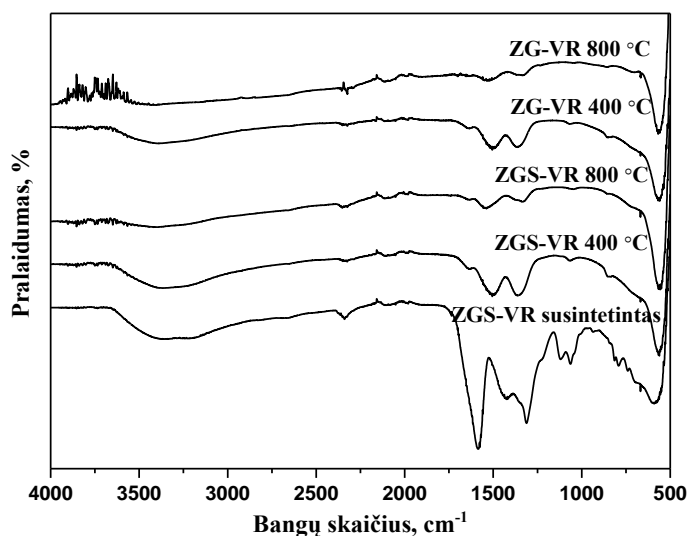
GDC miltelių struktūra buvo patvirtinta FT-IR spektrais (6 ir 7 pav.). Mėginių, paruoštų ZGS-GL ir ZG-GL būdais FT-IR spektrai pavaizduoti 6 pav.



6 pav. GDC mėginių susintetintų ZGS-GL ir ZG-GL būdais FT-IR spektrai

ZGS-GL būdu paruoštų ir iškaitintų GDC miltelių FT-IR spektrai ganėtinai panašūs, atsižvelgiant į pagrindinę sugerties juostų padėtį. Intensyviausia sugerties juosta ties 565 cm⁻¹ yra priskiriama metalo-deguonies (Ce-O ir/arba Gd-O) tempimo virpesiams. Juostos ties 1550-1280 cm⁻¹ srityje yra būdingos karbonato jonams (CO₃²⁻) ir gali būti priskiriamos tempimo režimui, v₃ ir lenkimo režimui, C-O ryšio v₄ ar v₃ [61-63]. Nėra būdingų alifatinių (2800-3000 cm⁻¹) ir hidroksilo grupių (3000-3800 cm⁻¹) sugerties juostų, todėl akivaizdu, kad glicerolis pilnai sudega po deginimo

proceso. Esant aukštesnei temperatūrai ZGS-GL mėginių FT-IR spektrai išlieka praktiškai nepakitę. ZG-GL būdu gautų miltelių spektruose pastebėta, kad sugerties juostos maždaug ties 850, 1060, 1330 ir 1500 cm^{-1} išnyksta po kaitinimo 800 °C temperatūroje.



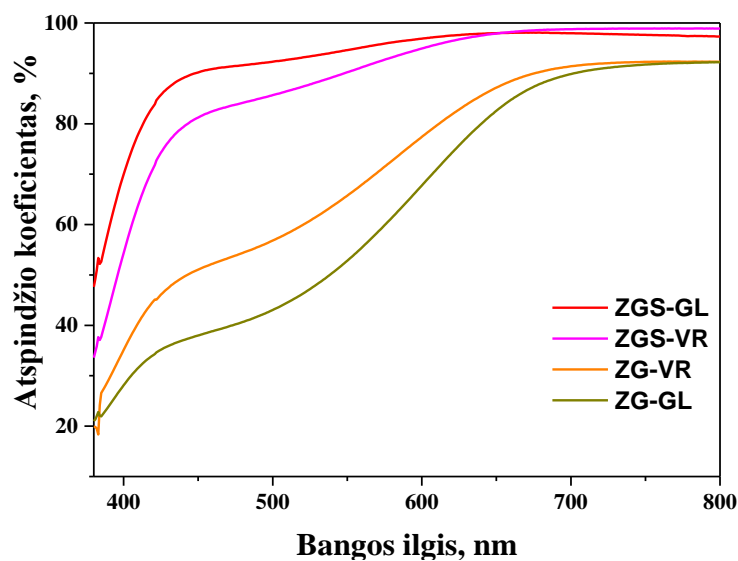
7 pav. GDC mėginių susintetintų ZGS-VR ir ZG-VR būdais FT-IR spektrai

7 pav. pavaizduoti GDC miltelių, susintetintų ZGS-VR ir ZG-VR metodais, FT-IR spektrai. Dėl intensyvaus degimo ir nepilno organinių medžiagų suyrimo naudojant vyno rūgštį kaip kurą, dalinai suskilusio GDC gelio (paruošto ZGS-VR būdu) FT-IR spektrai rodo keletą sugerties juostų 500-1750 cm^{-1} srityje, kurios priskiriamos $-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{N}-\text{O}$ virpesiams [62]. Didėjant kaitinimo temperatūrai šios juostos beveik išnyksta ir tik du silpni signalai stebimi ~ 1350 ir $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ kaip ir anksčiau paminėtu atveju (6 pav.). ZG sintezės metodo situacija yra tokia pat kaip ir ZG-GL sintezės atveju. Atsižvelgiant į TG analizės rezultatus (2 ir 3 pav.), aiškiai matoma, kad visų šešių sintetiniai masės priartėjimai yra pastovūs 800 °C temperatūroje. Todėl, galima sakyti, kad galutinių produktų (iškaitintų 800 °C temperatūroje) sugerties juostos 1270-1600 cm^{-1} srityje atsiranda nuo atmainų, adsorbuotų iš aplinkos atmosferos.

3.5. Optinės savybės

Kadangi susintetinti produktai buvo akivaizdžiai skirtingų spalvų, tai norint gauti informaciją apie optines savybes, buvo panaudota difuzinio atspindžio spektroskopija. 8 pav. iliustruoja GDC miltelių, susintetintų 800 °C temperatūroje, atspindžio spektrus. Akivaizdu, kad atspindžio pobūdis labai priklauso nuo paruošimo būdo. Matoma, kad bangos ilgio intervale nuo 800 iki 600 nm, mėginių, susintetintų ZGS būdu, atspindys yra stabilus ir svyruoja $\sim 95 \%$, šiek tiek mažėja 600-450 nm dalyje ir radikaliai sumažėja trumpesnių bangų srityje. Kitoks elgesys būdingas ZG

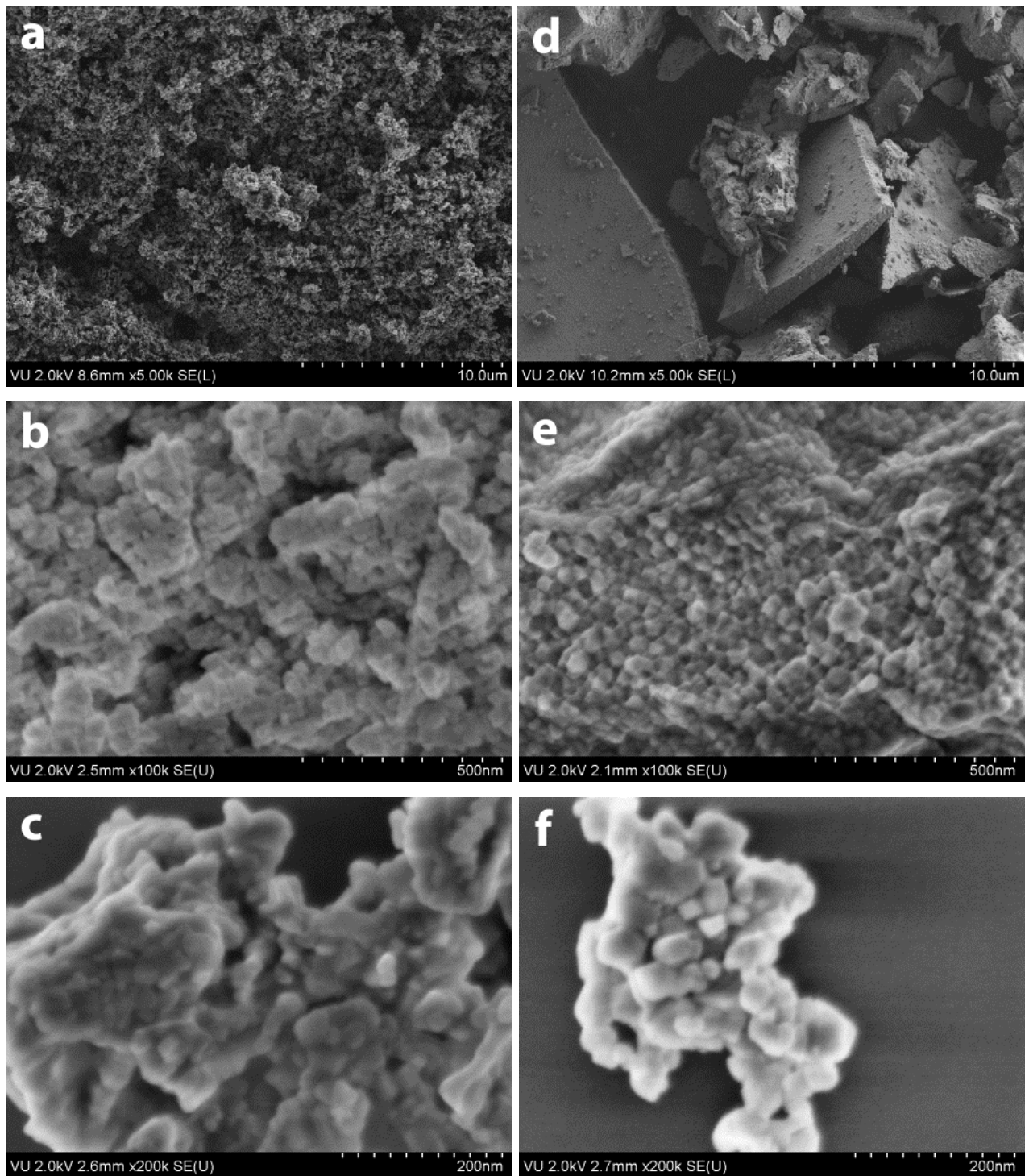
būdu gautų mėginių atspindžio spektrams. Abu spektrai rodo pastovų atspindį 800-680 nm srityje su žymiu sumažėjimu. Didžiausias absorbcijos skirtumas tarp ZGS ir ZG būdu gautų mėginių stebimas mėlynojoje srityje.



8 pav. GDC miltelių, susintetintų 800 °C temperatūroje, difuzijos atspindžio spektrai

3.6. SEM analizė

Susintetintų GDC miltelių morfologija buvo tiriama naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą. Pavyzdinių mėginių SEM nuotraukos pateiktos 9-12 pav. GDC miltelių, gautų ZGS-GL ir ZG-GL metodais, SEM nuotraukos pavaizduotos 9 pav.

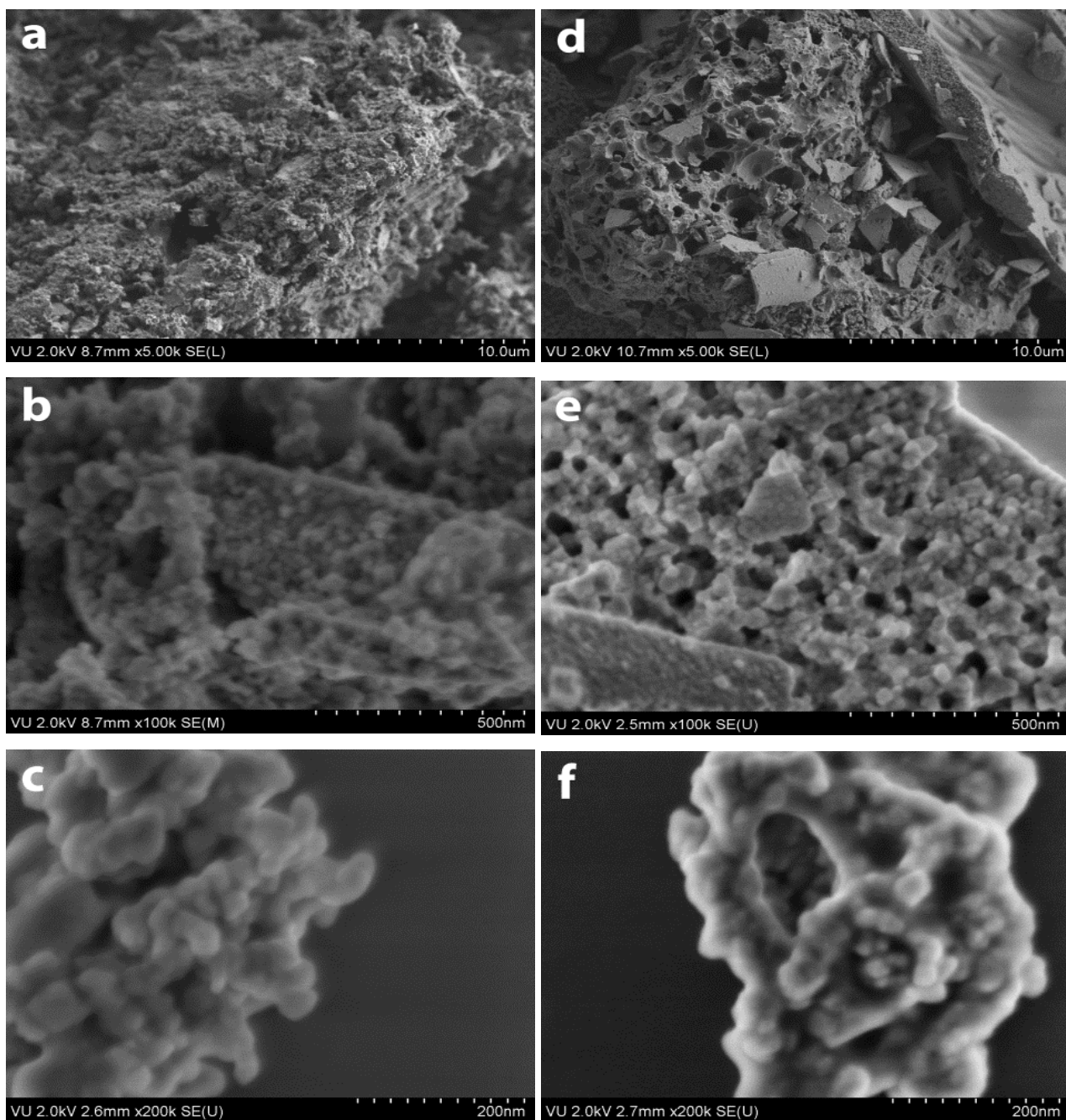


9 pav. GDC miltelių, susintetintų ZGS-GL (a, b, c) ir ZG-GL (d, e, f) būdais, SEM nuotraukos su skirtingais priartinimais

Iš mėginio, susintetinto ZGS-GL būdu, SEM nuotraukos (9a, b pav.) matyti, kad suformuotos vienodos, dendritinės dalelės. Tačiau, priartinus vaizdą (9c pav.) paaiškėjo, kad šios dalelės susideda iš mažesnių (~ 20-50 nm), skirtingų formų kristalitų, susijungusių vieni su kitais. Tuo pačiu metu, GDC milteliai paruošti pagal ZG-GL metodą, atskleidžia visiškai kitokias morfologines savybes (9d, e, f pav.). Po kaitinimo 800 °C temperatūroje buvo gauti įvairaus dydžio, plokšti

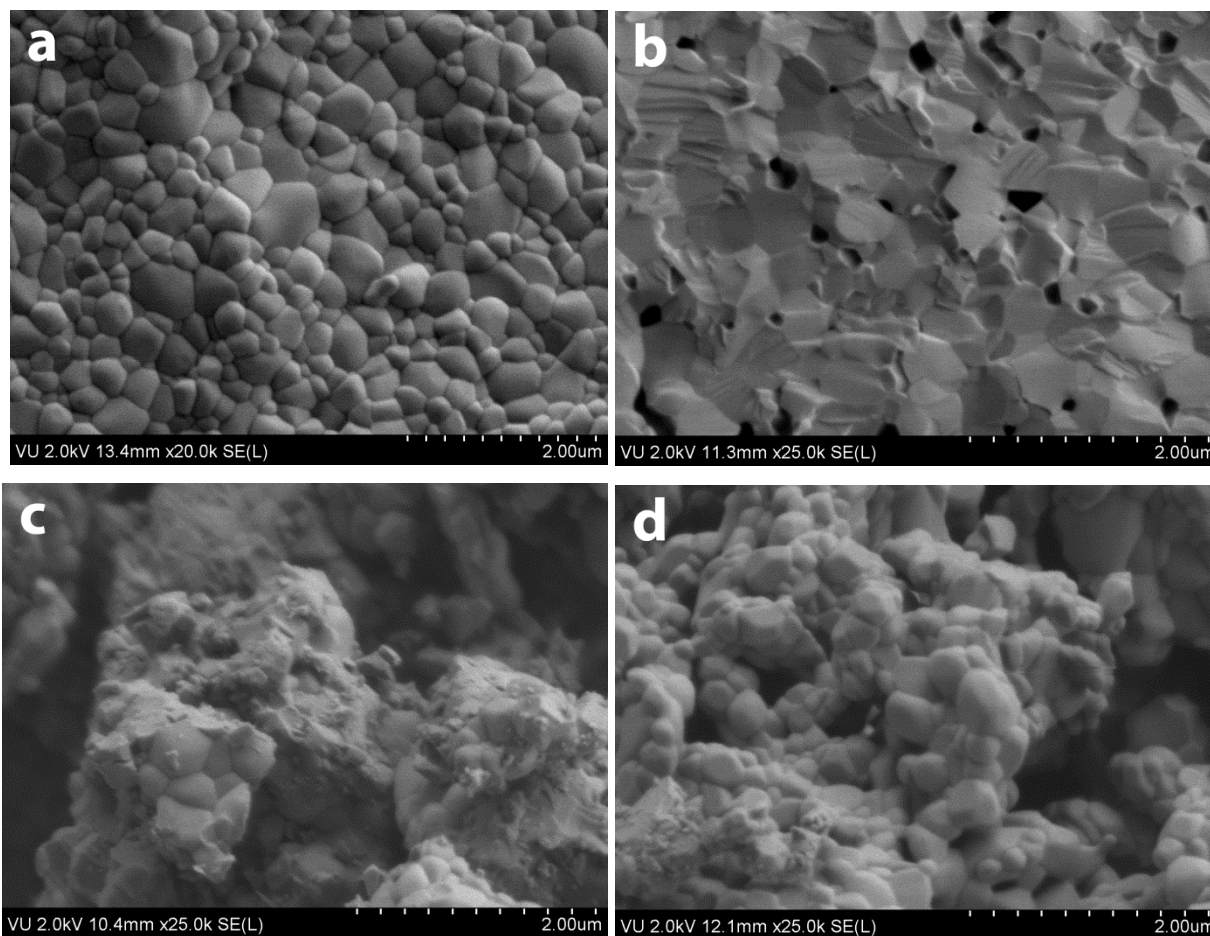
monolitai, padengti mažesnėmis dalelėmis. Daugiasienių kristalitų dydis yra šiek tiek mažesnis, lyginant su ZGS-GL metodu, ir yra apytiksliai 20-40 nm dydžio intervale.

10 pav. pateikti ZGS-VR ir ZG-VR būdais gautų miltelių SEM vaizdai. Paruoštų miltelių, naudojant ZGS-VR būdą, SEM nuotraukos (10a, b, c pav.) rodo aglomeratų, kurie padengti smulkesnėmis dalelėmis su sferiniais kristalitais (maždaug 20-40 nm dydžio) susidarymą. ZG-VR sintezės būdu gautų bandinių struktūra porėta ir susiformuoja lėkštelių pavidalo dalelės (10d, e, f pav.). Akivaizdžiai gaunamos dviejų tipų poros: didelės (1-2 μm) ir mažos (~ 50 nm). Kristalitų dydis ir forma yra panašūs į anksčiau aprašytą. Apibendrinant, galima teigti, kad kristalitų dydis yra panašus visais sintezės metodais gautų miltelių ir priklauso nanometrų skalei.



10 pav. GDC miltelių, susintetintų ZGS-VR (a, b, c) ir ZG-VR (d, e, f) būdais, SEM nuotraukos su skirtingais priartinimais

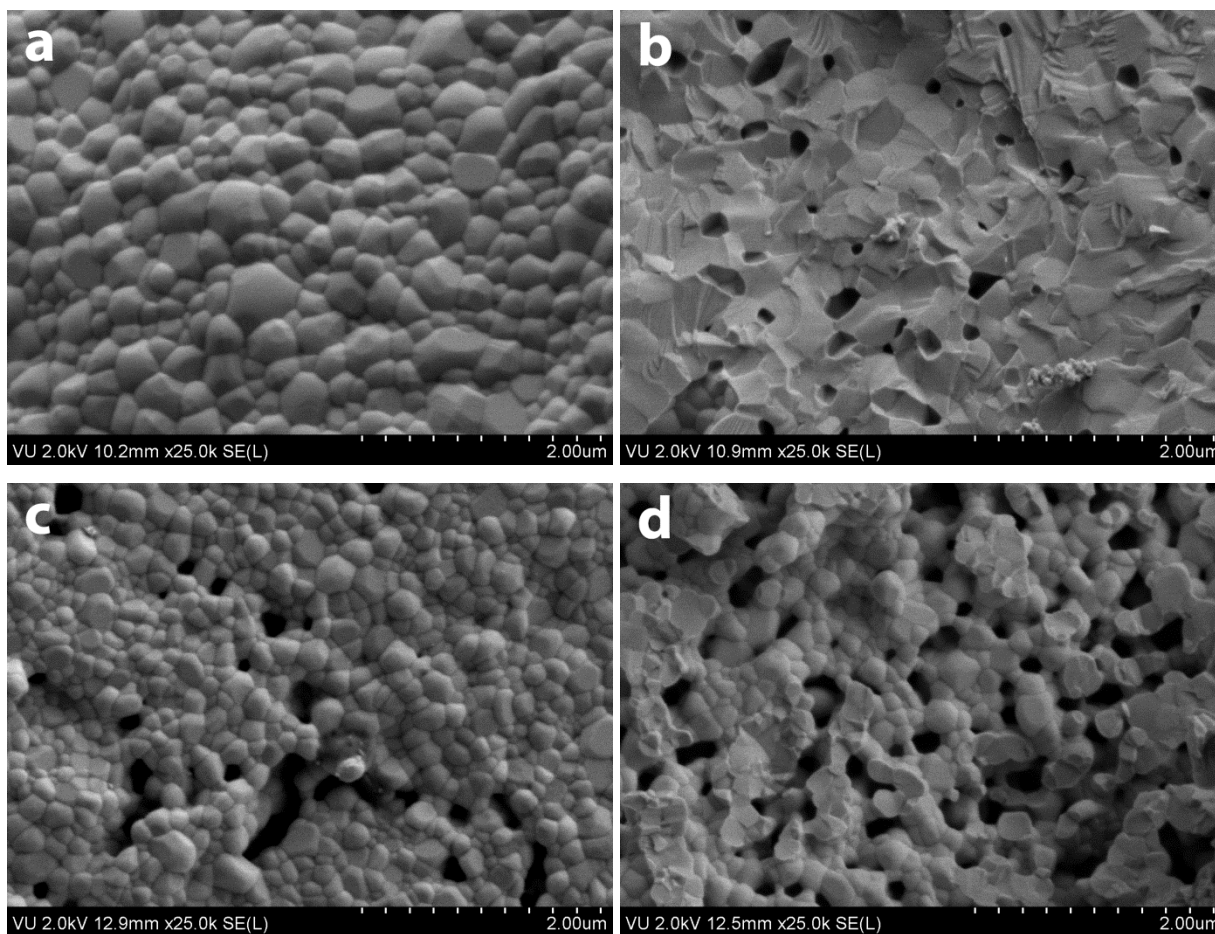
Yra gerai žinoma, kad GDC keramikos tankumas, elektrinės savybės ir šiluminis plėtimasis yra nuo morfologijos labai priklausomos fizikinės savybės [64]. Todėl keramikos paviršiaus morfologinės savybės, sukepinus 1300 °C temperatūroje 2 val., taip pat buvo charakterizuojamos SEM analize. 11 pav. vaizduoja GDC tablečių, supresuotų iš miltelių, susintetintų ZGS-GL ir ZG-GL būdais. Tablečių, iš ZGS-GL būdu susintetintų miltelių, paviršius yra sudarytas iš kristalitų, kurių dydis svyruoja nuo maždaug 0,2 iki 0,6 μm , nėra pastebimų intarpų ir plyšių. Iš ZGS-GL mėginio skerspjūvio (11b pav.) nustatyta, kad buvo gauta tanki keramika su mažu poringumu. Visiškai kitokiomis morfologinėmis savybėmis pasižymėjo tabletės, išspausintos iš ZG-GL būdu susintetintų miltelių (11c, d pav.). Pasirinktomis sąlygomis milteliai blogai sukepa, keramikos kokybė yra akivaizdžiai prasta.



11 pav. GDC keramikų gautų iš miltelių susintetintų ZGS-GL (a, b) ir ZG-GL (c, d) būdais paviršius (a, c) ir skersinis pjūvis (b, d)

12 pav. pavaizduotos GDC tablečių, išspausintų iš ZGS-VR ir ZG-VR būdu susintetintų miltelių, SEM nuotraukos. Naudojant ZGS-VR būdu susintetintus miltelius keramikos paviršius (12a pav.) sudarytas iš 0,1-0,6 μm kristalitų bei nebuvo pastebimų defektų. Kai keramika gaunama iš ZG-VR būdu susintetintų miltelių (12c pav.), paviršius susideda iš mažesnių, bet vienodesnių kristalitų

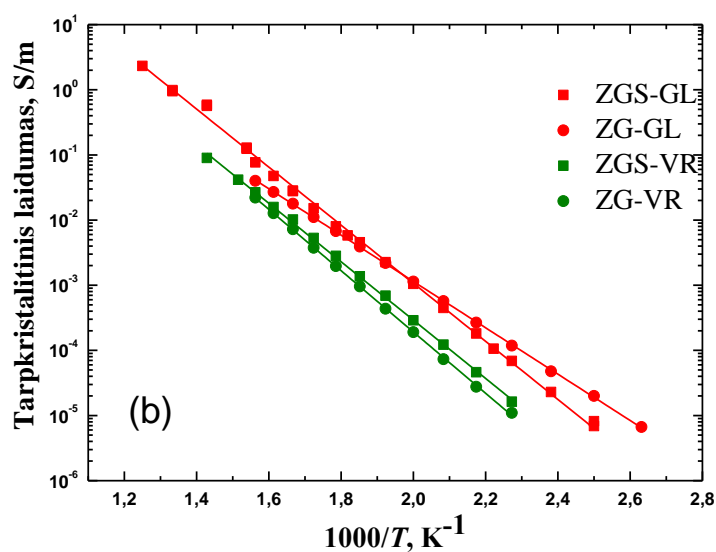
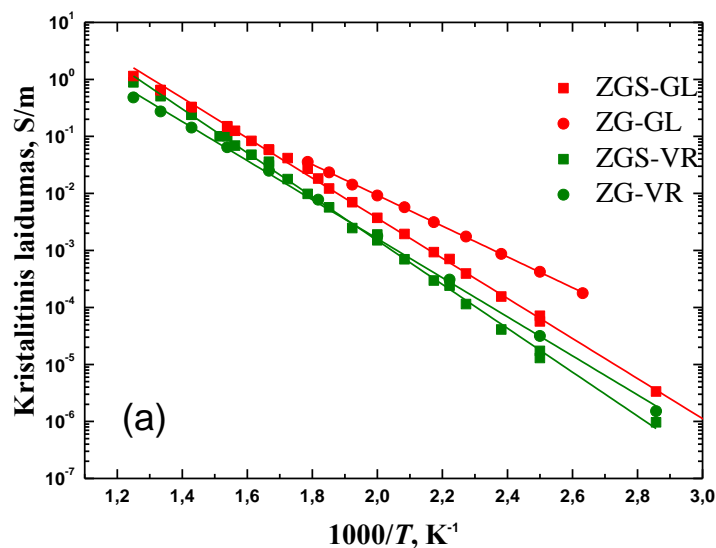
(0,1-0,4 μm) su pastebimu poringumu. ZG-VR bandinių skerspjūviai (12b, d pav.) atskleidė porėtą pobūdį, tačiau ZGS-VR mėginiai sukepa akivaizdžiai geriau.



12 pav. GDC keramikų gautų iš miltelių susintetintų ZGS-VR (a, b) ir ZG-VR (c, d) būdais paviršius (a, c) ir skersinis pjūvis (b, d)

3.7. Elektrinės savybės

Pagamintos keramikos elektrinės savybės buvo pamatuotos naudojant impedanso spektroskopiją. Kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumų temperatūrinės priklausomybės pavaizduotos Arenijaus grafike (13 pav.).



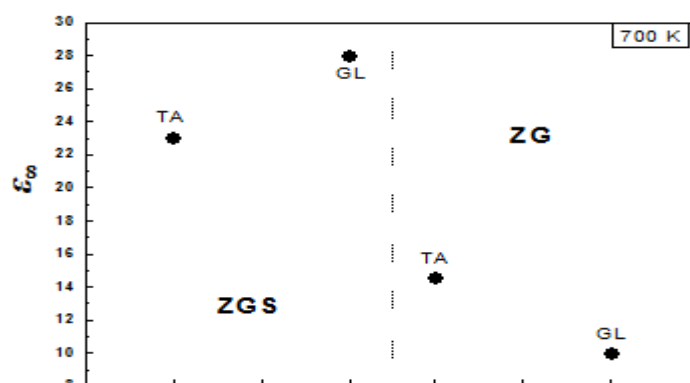
13 pav. Keramikos kristalitinio (a) ir tarpkristalitinio (b) laidumo Arenijaus grafikas

Iš 13 pav. matyti, kad visų mėginių joniniai laidumai paklusta Arenijaus dėsniumi. ZGS-GL būdu gautas mėginys demonstruoja aukščiausią kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo reikšmę aukštesnėje temperatūroje. Atitinkamos visų susintetintų mėginių kristalitų ir tarpkristalitų laidumų aktyvacijos energijos yra apibendrintos 3 lentelėje.

3 lentelė. 20GDC keramikų laidumo aktyvacijos energijos

20GDC mėginys	Kristalitinio laidumo aktyvacijos energija, eV	Tarpkristalitinio laidumo aktyvacijos energija, eV
ZGS-GL	0,70	0,89
ZG-GL	0,54	0,71
ZGS-VR	0,77	0,90
ZG-VR	0,68	0,94

Ties 5 GHz elektriniu dažniu visuose mėginiuose nepastebima dielektrinės sklaidos realios dalies svarba, esant bet kokiai temperatūrai. Susintetintos keramikos dielektrinės skvarbos reikšmės pamatuotos 700 K temperatūroje pavaizduotos 14 pav.



14 pav. 20GDC keramikos aukšto dažnio dielektrinė skvarba, matuota 700 K temperatūroje

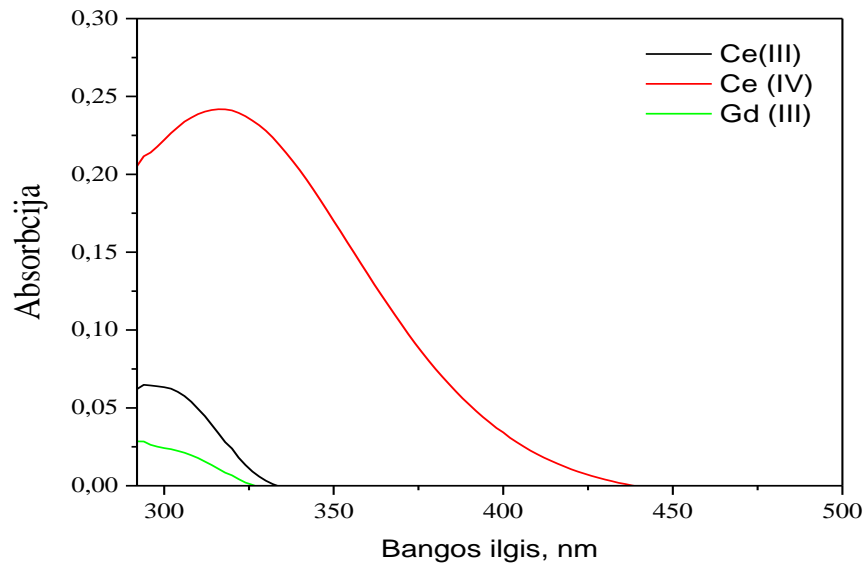
Dielektrinė skvarba yra susijusi su medžiagos tankiu, todėl yra tinkamas būdas įvertinant poringumą. Šio darbo metu, susiduriama su tam tikrais sunkumais nustatant keramikos tankį įprastais būdais. Archimedo metodas negalėjo duoti teisingų tankio verčių dėl kai kurių keramikų paviršiaus įtrūkimų ir poringumo. Tankio nustatymas iš mėginio masės ir matmenų taip pat duoda dideles klaidas dėl netobulos geometrijos. Kaip matoma iš 14 pav., dielektrinė skvarba yra didesnė ZGS būdu gautos keramikos. ZGS-GL mėginiai turi geriausią ϵ_{∞} vertę. Pirmiausia ką pastebime, kad iš visų tirtų keramikų, ZGS-GL mėginys rodo aukščiausias kristalitinio ir tarpkristalitinio laidumo vertes. Taip pat didžiausias tankis pagal SEM analizę, todėl ZGS-GL yra perspektyviausias 20GDC sintezės būdas [65, 66].

3.8. Spektrofotometrinė analizė

3.8.1. Optimalių sąlygų parinkimas Ce nustatymui

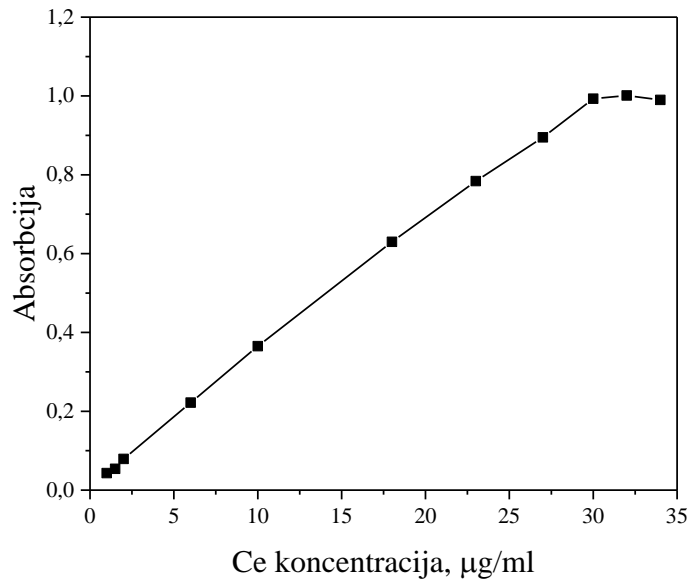
Spektrofotometru užrašomi Ce^{3+} , Ce^{4+} ir Gd^{3+} tirpalų šviesos absorbcijos spektrai (15 pav.) 290–500 nm bangos ilgio srityje. Palyginamuoju tirpalu naudojamas distiliuotas vanduo, kiuvetės sluoksnio storis – 1 cm.

Iš 15 pav. matoma, kad Ce (IV) absorbcijos maksimumas yra ties 316 nm, tačiau šiame bangos ilgyje šiek tiek šviesos sugeria ir Gd (III) bei Ce (III). Todėl tolimesnei analizei (nustatinėjant cerį) buvo pasirinktas 340 nm bangos ilgis.



15 pav. Ce^{3+} (10 $\mu\text{g/ml}$), Ce^{4+} (10 $\mu\text{g/ml}$) ir Gd^{3+} (10 $\mu\text{g/ml}$) tirpalų absorbcijos spektrai

Cerio (IV) kalibracinei kreivei gauti į 50 ml stiklinės įpilama 0,5; 0,75; 1,0; 3,0; 5,0 ml darbinio etaloninio cerio tirpalo (100 $\mu\text{g/ml}$), 0,9; 1,15; 1,35; 1,5; 1,6 ir 1,7 ml etaloninio cerio tirpalo (1000 $\mu\text{g/ml}$). Į visas stiklinės pridedama po 5 ml 10 % amonio persulfato ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) tirpalo bei pora lašų 1 % AgNO_3 . Po to, stiklinės šiek tiek pakaitinamos, pridedama po 5 ml 1 mol/l H_2SO_4 tirpalo ir toliau kaitinamos kol suskyla visas persulfatas. Tirpalai atvėsina, perpilami į 50 ml matavimo kolbutes, stiklinės praplaunamos 1 mol/l H_2SO_4 tirpalu ir skiedžiama iki žymės. Gaunama serija kalibracinių tirpalų, kuriuose cerio koncentracija atitinkamai yra 1,5; 2; 6; 10; 18; 23; 27; 30; 32; 34 $\mu\text{g/ml}$. Cerio (IV) molekulinė absorbcija matuojama spektrofotometru esant optimalioms matavimo sąlygoms, t.y. bangos ilgis 340 nm, kiuvetės sluoksnio storis 1 cm. Palyginamuoju tirpalu naudojamas 1 mol/l H_2SO_4 tirpalas. Iš gautų duomenų nubraižyta absorbcijos priklausomybė nuo cerio koncentracijos tirpale (16 pav.).



16 pav. Absorbancijos priklausomybė nuo cerio (IV) jonų koncentracijos tirpale, kai $\lambda = 340$ nm,
 $l = 1$ cm

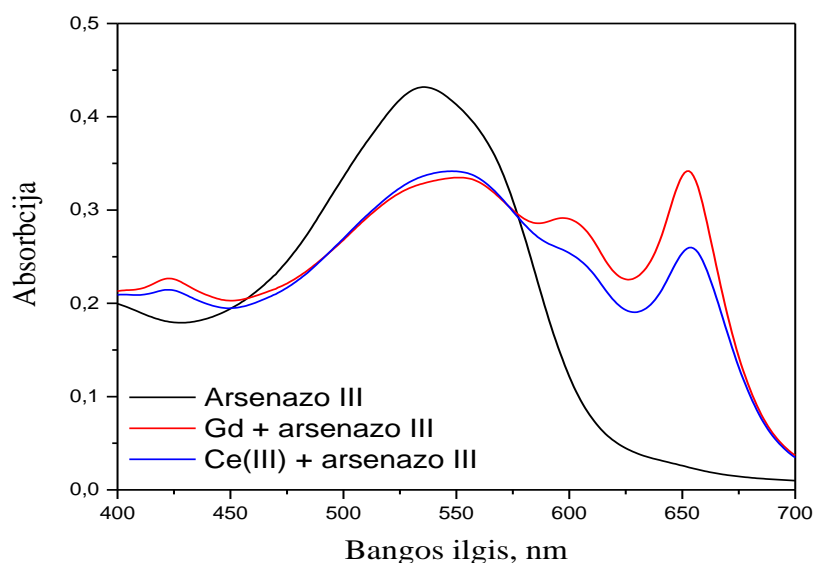
Iš kalibracinės kreivės (16 pav.) nustatyta, kad absorbancijos priklausomybė nuo cerio (IV) jonų koncentracijos tirpale intervale nuo 1,0 µg/ml iki 30,0 µg/ml yra tiesinė. Esant didesnei už 30,0 µg/ml arba mažesnei už 1,0 µg/ml cerio koncentracijai kalibracinės kreivės taškai nukrypsta nuo tiesės. 4 lentelėje pateikti kalibracinės kreivės parametrai, koreliacijos koeficiento R^2 reikšmė apskaičiuota 1,0–30,0 µg/ml cerio koncentracijų intervale.

4 lentelė. Cerio kalibracinės kreivės parametrai

c (Ce), µg/ml	y = ax + b		R^2
	a	b	
1,0 – 30,0	0,033	0,018	0,9985

Tiriamas gadolinio, cerio su arsenazo III kompleksų susidarymas bei komplekso ir reagento šviesos absorbancija. Šiam tyrimui pasidaromi trys tirpalai. Į pirmą 50 ml matavimo kolbutę įpilama 2 ml arsenazo III darbinio tirpalo (0,05 %) ir skiedžiama vandeniu iki žymės. Į antrą 50 ml matavimo kolbutę įpilama 1 ml gadolinio etaloninio darbinio tirpalo (50 µg/ml) ir 2 ml arsenazo III darbinio tirpalo (0,05 %), skiedžiama distiliuotu vandeniu, pH vertė tarp 2,9 ir 3,1 nustatoma su 0,1 mol/l H_2SO_4 ir praskiestais (1:1), (1:10) NH_3 tirpalais, po to skiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Į trečią 50 ml matavimo kolbutę įpilama 1 ml darbinio etaloninio cerio (III) tirpalo (50 µg/ml) ir 2 ml arsenazo III darbinio tirpalo (0,05 %) ir skiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Iš absorbancijos spektrų (17 pav.) matoma, kad esant parinktomis sąlygoms susidaro gadolinio

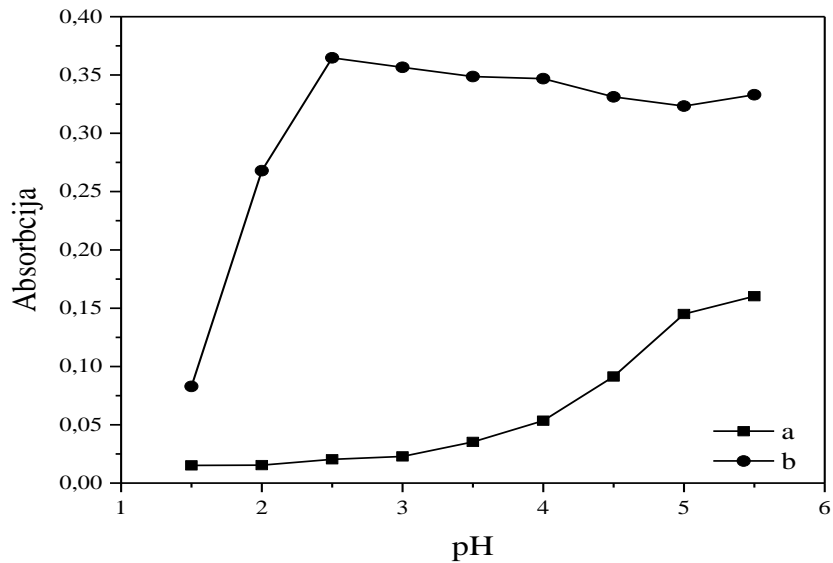
ir arsenazo III kompleksas su šviesos absorbcijos maksimumu ties 653 nm bei cerio ir arsenazo III kompleksas su šviesos absorbcijos maksimumu ties 654 nm bangos ilgiu. Arsenazo III esant šiam bangos ilgiui praktiškai neabsorbuoja šviesos.



17 pav. Arsenazo III (0,002 %), gadolinio (1,0 $\mu\text{g/ml}$) ir arsenazo III (0,002 %), cerio (1,0 $\mu\text{g/ml}$) ir arsenazo III (0,002 %) tirpalų absorbcijos spektrai

3.8.2. Optimalių sąlygų parinkimas Gd-Arsenazo III komplekso susidarymui

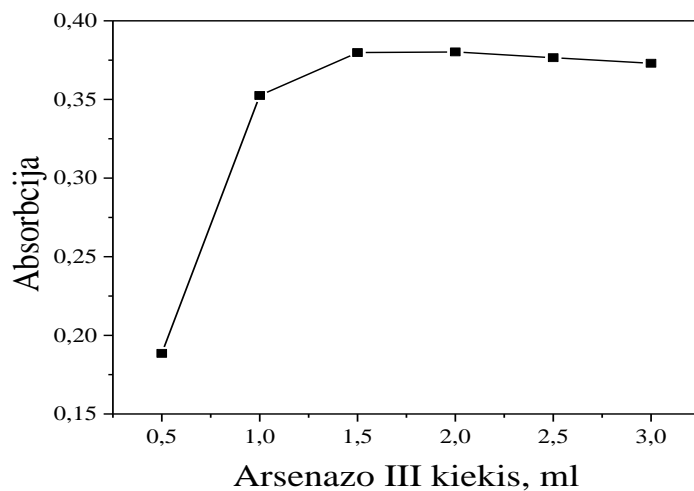
Tiriamas pH poveikis absorbcijai esant pastoviai komplekso koncentracijai ($c(\text{Gd}^{3+}) = 1 \mu\text{g/ml}$), kai bangos ilgio maksimumas (λ_{max}) yra 653 nm. Šiam tikslui ruošiami tirpalai: į 50 ml matavimo kolbutes pilama po 1 ml 50 $\mu\text{g/ml}$ Gd darbinio etaloninio tirpalo, į kiekvieną iš jų pridedama po 2 ml arsenazo III darbinio tirpalo ir nustatoma pH vertė nuo 1,5 iki 5,5 su 0,1 mol/l H_2SO_4 ir praskiestais (1:1), (1:10) NH_3 tirpalais, po to skiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. 18 pav. pateikta absorbcijos priklausomybė nuo pH. Matoma, kad komplekso absorbcija praktiškai pastovi pH intervale nuo 2,5 iki 4,0 (b). Todėl optimalia pH verte pasirinkta 3,0, kuri bus taikoma tolimesnių tyrimų metu. Šioje srityje arsenazo III šviesos beveik nesugeria (a).



18 pav. pH įtaka arsenazo III (0,002 %) (a) ir gadolinio (1 µg/ml) su arsenazo III (0,002 %) (b) tirpalo absorbcijai, $\lambda = 653 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$

Taip pat, nustatomas optimalus arsenazo III kiekis. Pasidaromi tirpalai: po 1 ml 50 µg/ml Gd etaloninio darbinio tirpalo pilama į 50 ml matavimo kolbutes, į kiekvieną iš jų pridedama atitinkamai 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 ml arsenazo III darbinio tirpalo ir nustatoma pH = 3,0 taip pat kaip aprašyta aukščiau.

Šiam tikslui brėžiama absorbcijos priklausomybė nuo arsenazo III kiekio (19 pav.). Išnagrinėjamas 0,5-3,0 ml intervalas. Nustatyta, kad absorbcija didėja didinant 0,05 % arsenazo III kiekį iki 1,5 ml, o aukštesnėse koncentracijose išlieka maždaug pastovi. Todėl optimaliu kiekiu pasirinkta 2 ml.

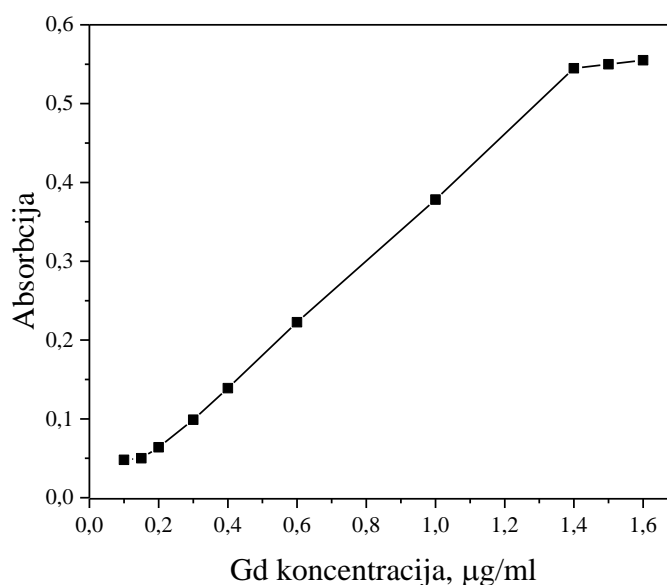


19 pav. Gadolinio (1 µg/ml) ir arsenazo III (0,002 %) tirpalo absorbcijos priklausomybė nuo arsenazo III kiekio, kai pH = 3,0; $\lambda = 653 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$

3.8.3. Kalibracinės kreivės gadoliniui nustatymas

Gadolinio kalibracinei kreivei gauti į 50 ml matavimo kolbutes įpilama 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 1,0; 1,4 ir 1,5 ml darbinio etaloninio gadolinio tirpalo (50 µg/ml). Į visas kolbutes pridedama 2 ml darbinio arsenazo III tirpalo (0,05 %), pH vertė nustatoma taip pat kaip minėta anksčiau ir skiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Gaunama serija kalibracinių tirpalų, kuriuose gadolinio koncentracija atitinkamai yra 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 1,0; 1,4 ir 1,5 µg/ml.

Siekiant nustatyti gadolinio ir arsenazo III kalibracinės kreivės tiesinį intervalą, gadolinio ir arsenazo III komplekso molekulinė absorbcija matuojama spektrofotometru esant optimalioms matavimo sąlygoms, t.y. bangos ilgis 653 nm, kiuvetės sluoksnio storis 1 cm. Palyginamuoju tirpalu naudojamas distiliuotas vanduo. Pagal gautus rezultatus brėžiama absorbcijos priklausomybė nuo gadolinio koncentracijos tirpale (20 pav.).



20 pav. Gd^{3+} ir arsenazo III komplekso absorbcijos priklausomybė nuo gadolinio jonų koncentracijos tirpale, kai $pH = 3,0$, $\lambda = 653 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$

Iš kalibracinės kreivės (20 pav.) nustatyta, kad absorbcijos priklausomybė nuo gadolinio koncentracijos intervale nuo 0,15 µg/ml iki 1,4 µg/ml yra tiesinė. Esant didesnei už 1,4 µg/ml arba mažesnei už 0,15 µg/ml gadolinio koncentracijai kalibracinės kreivės taškai nukrypsta nuo tiesės. 5 lentelėje pateikti kalibracinės kreivės parametrai, koreliacijos koeficiento R^2 reikšmė apskaičiuota 0,15–1,4 µg/ml gadolinio koncentracijų intervale.

5 lentelė. Gadolinio kalibracinės kreivės parametrai

c (Gd), µg/ml	y = ax + b		R ²
	a	b	
0,15 – 1,4	0,3984	0,0165	0,9995

3.9. Cerio ir gadolinio nustatymas GDC milteliuose

Ištirus cerio ir gadolinio nustatymo sąlygas molekulinės absorbcinės spektrinės analizės metodu (3.8.) atliekama GDC miltelių analizė. Analizei paimami keturi GDC mėginiai, susintetinti pagal 2.2.1. ir 2.2.2. skyriuje aprašytą metodiką, kaip kompleksuojantį agentą/kurą naudojant vyno rūgštį ir glicerolį.

Cerio kiekiui GDC sistemoje nustatyti atsveriami 0,0200 g GDC miltelių, suberiama į 50 ml stiklinėlę, pridedama 5 ml koncentruotos HNO₃ ir tirpinama maišant bei kaitinant ant magnetinės maišyklės. Po to pridedama 4 ml 30 % H₂O₂ ir toliau kaitinama ant magnetinės maišyklės kol suskyla visas peroksidas. Milteliams ištirpus tirpalas aušinamas ir perpilamas į 50 ml matavimo kolbutę, tirpalo likučiai nuplaunami nuo stiklinės sienelių distiliuotu vandeniu ir perpilami į tą pačią kolbutę. Gautas tirpalas praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki žymės ir gerai išmaišomas purtant kolbutę. Paimami 2 ml gautojo tirpalo ir įpilami į 50 ml stiklinėlę, pridedama 5 ml 10 % (NH₄)₂S₂O₈ tirpalo ir įlašinama pora lašų 1 % AgNO₃. Tada tirpalas šiek tiek pakaitinamas ir pridedama 5 ml 1 mol/l H₂SO₄ tirpalo ir toliau kaitinama ant magnetinės maišyklės kol suskyla visas oksidatorius (nustoja skirtis burbuliukai). Po to tirpalas ataušinamas, perpilamas į 50 ml matavimo kolbutę ir praskiedžiamas iki žymės su 1 mol/l H₂SO₄ tirpalu. Toliau matuojama gautųjų tirpalų šviesos absorbcija, esant 340 nm bangos ilgiui ir 1 cm kiuvetės sluoksnio storiui. Palyginamuoju tirpalu naudojamas 1 mol/l H₂SO₄. Cerio koncentracija apskaičiuojama pagal kalibracinės kreivės (16 pav.) tiesės lygtį, panaudojant (2) formulę:

$$c = \frac{x+b}{a} \quad (2)$$

Čia: x – nustatyta absorbcija;

a ir b – kalibracinės kreivės tiesės lygties parametrai.

Gadolinio kiekio nustatymui GDC milteliai ištirpinami ir praskiedžiami tokiu pat būdu kaip ir nustatant cerį. Gautas tirpalas skiedžiamas 250 kartų. Šiam tikslui į 50 ml matavimo kolbutę pilama 0,2 ml gauto tirpalo, pridedama 2 ml darbinio arsenazo III (0,05 %) tirpalo, nustatoma pH vertė intervale 2,9-3,1 ir skiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Taip pat pasidaromas 250 kartų skiestas cerio tirpalas: į 50 ml matavimo kolbutę pilamas atitinkamas kiekis (intervale nuo 0,440 iki

0,575 ml) GDC tirpalo. Kokį kiekį tirpalo atitinkamai reikia pilti apskaičiuojama pagal nustatytą cerio koncentraciją. Tada pridedama 2 ml darbinio arsenazo (III) tirpalo (0,05 %), nustatoma pH vertė tarp 2,9-3,1 ir skiedžiama distiliuotu vandeniu iki žymės. Toliau matuojama gautųjų tirpalų šviesos absorbcija, esant 653 nm bangos ilgiui ir 1 cm kiuvetės sluoksnio storiui. Palyginamuoju tirpalu naudojamas distiliuotas vanduo. Norint apskaičiuoti gadolinio koncentraciją tirpale, pirmiausia iš GDC tirpalo absorbcijos minusuojame cerio tirpalo absorbciją ir iš kalibracinės kreivės (20 pav.) apskaičiuojama gauta Gd koncentracija tirpale pagal 2 formulę.

Galutiniai rezultatai išreiškiami moliniu santykiu (Ce:Gd) ir palyginami su teoriniu. Gauti rezultatai pateikiami 6 lentelėje.

6 lentelė. Cerio ir gadolinio kiekių nustatymo GDC milteliuose rezultatai (n = 3)

Mėginys	Teorinis santykis (Ce:Gd)	Nustatytas santykis (Ce:Gd) ± S	S _r , %
ZGS-VR	4	4,1 ± 0,4	10,6
ZG-VR	4	4,1 ± 0,2	4,3
ZGS-GL	4	4,1 ± 0,5	11,9
ZG-GL	4	4,0 ± 0,3	8,1

Iš 6 lentelėje pateiktų duomenų matoma, kad nustatytas Ce:Gd santykis artimas teoriniam. Apskaičiuotas santykinis standartinis nuokrypis svyruoja nuo 4,3 iki 11,9 %.

IŠVADOS

- Sėkmingai susintetinti nanokristaliniai GDC milteliai zolių-gelių ir zolių-gelių sudeginimo metodais kaip kurą naudojant glicerolį ir vyno rūgštį. Gauti vienfaziai, kristalinės struktūros junginiai atitinkantys galutinę $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ sudėtį.
- Visų susintetintų mėginių nanostruktūra buvo panaši (kristalitų dydis ~ 20-40 nm).
- Pagal elektrinių savybių rezultatus nustatyta, kad aukščiausios kokybės keramika gaunama iš ZGS būdu susintetintų miltelių. Aukščiausiomis laidumo, dielektrinės skvarbos bei keramikos tankio vertėmis pasižymėjo iš ZGS-GL būdu susintetintų miltelių pagaminta keramika.
- Parengta ir praktikoje pritaikyta metodika ceriui ir gadoliniui nustatyti GDC sistemoje. Molekulinės absorbcinės spektrinės analizės metodu gauti patikimi rezultatai. Santykinis standartinis nuokrypis yra nuo 4,3 iki 11,9 %.

Synthesis, Characterization and Analysis of Gadolinium Doped Ceria

Simona Kruopytė

Graduation thesis carried out in Department of Analytical and Environmental Chemistry of
Vilnius University

Research advisors: Prof. Stasys Tautkus

Doct. Aleksej Žarkov

SUMMARY

Gadolinium doped ceria (GDC) were obtained by sol-gel (SG) and sol-gel combustion (SGC) synthesis routes using two different complexing agents/fuels (glycerol (GL) and tartaric acid (TA)). The thermal behaviour of Gd-Ce-O precursor gels was investigated by TG-DSC measurements. X-ray diffraction (XRD) analysis was used for the characterization of phase purity and crystallinity of synthesized samples. It was determined that synthesized powders were single-phase compounds and possessed the expected crystal structure for each synthesis approach. Scanning electron microscopy (SEM) was employed for the estimation of surface morphological features. Nitrogen adsorption-desorption (BET model) was used for evaluation of specific surface area. Nanostructure of all synthesized samples was similar (particle size ~ 20-40 nm). It was observed, that the nature of reflectance spectra strongly depends on the preparation technique used. The strongest difference in the absorbance between SGC and SG derived samples was observed in the blue region. Electrical properties of synthesized ceramic samples were studied by means of impedance spectroscopy. The results showed that the highest quality of GDC ceramics was achieved for SGC derived powders. Among the selected synthesis approaches SGC-GL was found to be most promising in terms of the highest conductivity values, the highest dielectric permittivity as well as ceramic density.

In order to determine the amount of cerium and gadolinium in GDC powders, spectrophotometric method was proposed. The calibration graph for cerium and gadolinium was linear in the range of 1.0-30.0 µg/ml and 0.15-1.4 µg/ml, respectively. It was methodology and practice adapted for cerium and gadolinium determination in GDC system. Molecular absorption spectral analysis method yields reliable results. The relative standard deviation (n = 3) was from 4.3 to 11.9 %.

LITERATŪROS SARAŠAS

1. Weidong P., Longyun Zh., Cuiling Z., Yinghan Y., Yuezhong X. Controlled growth cerium oxide nanoparticles on reduced graphene oxide for oxygen catalytic reduction. *Electrochimica Acta*. 191 (2016) 669-676.
2. Shan W., Guo H., Liu C., Wang X. Controllable preparation of CeO₂ nanostructure materials and their catalytic activity. *Journal of Rare Earths*. 30 (7) (2012) 665-669.
3. Das S., Dowding J. M., Klump K. E., McGinnis J. F., Self W. & Seal S. Cerium oxide nanoparticles: applications and prospects in nanomedicine. *Nanomedicine*. 8 (9) (2013) 1483-1508.
4. Zec S., Boskovic S., Kaluperovic B., Bogdanov Z., Popovic N. Chemical reduction of nanocrystalline CeO₂. *Ceramics International* 35 (2009) 195-198.
5. Chunwen S., Hong L., Liquan C. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8475.
6. Lawrence N. J., Brewer J. R., Wang L., Wu T., Wells-Kingsbury J., Ihrig M. M., Wang G., Soo Y., Mei W., Cheung C. L. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. *Nano Lett.* 11 (2011) 2666-2671.
- 7 Land P. L. Defect equilibria for extended point-defects, with application to nonstoichiometric ceria. *J. Phys. Chem. Solids*. 34 (1973) 1839-1845.
8. Mullins D. R. The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*. 70 (2015) 42-85.
9. Kilner J. A. Defects and conductivity in ceria-based oxides. *Chem. Lett.* 37 (2008) 1012-1015.
10. Zhang C. J., Michaelides A., King D. A., Jenkins S. J. Oxygen vacancy clusters on ceria: decisive role of cerium f electrons. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 075433.
11. Campbell C., Peden C. H. F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science*. 309 (2005) 713-714.
12. Macedo A. G., Fernandes S. E., Valente A., Ferreira R. A. S, Carlos L. D., Rocha J., Catalytic performance of ceria nanorods in liquid-phase oxidation of hydrocarbons with tertbutyl hydroperoxide. *Molecules*. 15 (2010) 747-765.
13. Holgado J. P., Alvarez R., Munuera G. Study of CeO₂ XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO₂. *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 301-315.
14. Estevez A. Y., Erlichman J. S. The potential of cerium oxide nanoparticles (nanoceria) for neurodegenerative disease therapy. *Nanomedicine*. 9 (10) (2014) 1437-1440.
15. Boskovic S. B., Djurovic D. R., Zec S. P, Matovic B. Z., Zinkevich M., Aldinger F. Doped and Co-doped CeO₂: Preparation and properties. *Ceramics International*. 34 (2008) 2001-2006.

16. Yangfeng H., Yebin C., Dongkai Q., Hao L. Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO₂ nanocrystals. *Particuology*. 9 (2011) 170-173.
17. Alifanti M., Baps B., Blangenois N., Naud J., Grange P., Delmon B. Characterization of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides. Comparison of the Citrate and Sol-Gel Preparation Methods. *Chem. Mater.* 15 (2003) 395-403.
18. Zhang F., Liao L., Wang Y., Wang Y., Huang H., Li P., Peng Z., Zeng R. Reinforcement of natural rubber latex with silica modified by cerium oxide: preparation and properties. *Journal of Rare Earths*. 34 (2) (2016) 221-226.
19. Weifan C., Fengsheng L., Jiye Y.. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders via ethylene glycol–nitrate process. *Materials Letters*. 60 (2006) 57-62.
20. Chockalingam R., Ganguli A. K., Basu S. Praseodymium and gadolinium doped ceria as a cathode material for low temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. (2013) 1-40.
21. Kuharuangrong S. Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria. *Journal of Power Sources*. 171 (2007) 506-510.
22. Godinho M. J., Gonçalves R. F., Santos L. P. S., Varela J. A., Longo E., Leite E. R. Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9- δ} powder. *Materials Letters*. 61 (2007) 1904-1907.
23. Dikmen S., Shuka P., Greenblatt M., Gocmez H. Hydrothermal synthesis and properties of Ce_{1-x}Gd_xO_{2- δ} solid solutions. *Solid State Sciences*. 4 (2002) 585-590.
24. Arabac A., Öksüzömer M. F. Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO₂ (GDC) electrolyte for SOFC applications. *Ceramics International*. 38 (2012) 6509-6515.
25. Fuentes R. O., Baker R.T. Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 3480-3484.
26. Butler V., Catlow C. R. A., Fender B. E. F., Harding J. H. Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide. *Solid State Ionics*. 8 (1983) 109-113.
27. Dae J. S., Kyoung O. R., Seung B. P., Ki Y. K., Song Rak-Hyun. Synthesis and properties of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} solid solution prepared by flame spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*. 41 (2006) 359-366.
28. Tok A.I.Y., Luo L.H., Boey F.Y.C. Carbonate Co-precipitation of Gd₂O₃-doped CeO₂ solid solution nano-particles. *Materials Science and Engineering A*. 383 (2004) 229-234.
29. Kyung-Ryul L., Jong-Ho L., Han-Il Y. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline ceria. *Journal of the European Ceramic Society*. 34 (2014) 2363-2370 .
30. Tok A.I.Y., Du S.W., Boey F.Y.C., Chong W.K. Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped ceria nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*. 466 (2007) 223-229.

31. Munoz F. F., Leyva A. G., Richard T. Baker R. T., Fuentes R. O. Effect of preparation method on the properties of nanostructured gadolinia-doped ceria materials for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37 (2012) 14854-14863.
32. Eui-Hyun K., Seung-Muk B., Jin-Ha H. Electrochemical enhancement of GDC (Gd_2O_3 -doped CeO_2)/SSC ($\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$) composite cathodes in solid oxide fuel cells prepared through the sonochemical synthesis of nanocrystalline GDC electrolytes. *Ceramics International*. 40 (2014) 15875-15880.
33. Hatsuki Sh., Tomohiro K., Yoshihiro H., Naoki M., Soichiro S. Synthesis of gadolinium-doped ceria nanoparticles by electrolysis of aqueous solutions. *Journal of Ceramic Processing Research*. 14 (3) (2013) 332-336.
34. Hirata Y., Matsunaga N., Murao M. Synthesis of Gadolinium-Doped Ceria Powders by Electrolysis of Aqueous Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* [S1] S11-S15 (2009) 92.
35. Khakpour Z., Youzbashi A. A., Maghsoudipour A., Ahmadi K.. Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy ball milling. *Powder Technology*. 214 (2011) 117-121.
36. Caisso M., Lebreton F., Horlait D., Picart S., Martin P. S., Bès R., Renard C., Roussel P., Neuville D. R., Dardenne K., Rothe J., Delahaye T., Ayral A. Nanostructured gadolinium-doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi-scale in-situ studies of solid solution formation. *Journal of Solid State Chemistry*. 218 (2014) 155-163.
37. Buarod E., Laosiripojana N., Charojrochkul S. Activity of GDC and YDC Synthesize by Co-Precipitation Method toward Water Gas Shift Reaction. *International Conference on Environment Energy and Biotechnology* 3th ed. 70 (2014) 128-131.
38. Zhou F., Ni X., Zhang Y., Zheng H. Size-controlled synthesis and electrochemical characterization of spherical CeO_2 crystallites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 307 (2007) 135-138.
39. Gondolini A., Mercadelli E., Sanson A., Albonetti S., Doubova L., Boldrini S. Microwave-assisted synthesis of gadolinia-doped ceria powders for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*. 37 (2011) 1423-1426.
40. Souza E. C. C., Muccillo E. N. S. Effect of solvent on physical properties of samaria-doped ceria prepared by homogeneous precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*. 473 (2009) 560-566.
41. Shaowu Z., Changrong X., Guangyao M. Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 115 (2003) 44-48.
42. Dolgoplova E. A., Ivanova O. S., Ivanova V. K., Sharikov F. Yu., Baranchikov A. E., Shcherbakov A. B., Trietyakov Yu. D. Microwave–Hydrothermal Synthesis of Gadolinium Doped

Nanocrystalline Ceria in the Presence of Hexamethylenetetramine. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 57 (10) (2012) 1303-1307.

43. Fuentes R. O., Baker R. T. Structural, morphological and electrical properties of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ prepared by a citrate complexation method. *Journal of Power Sources*. 186 (2009) 268-277.

44. Ksapabutr B., Gular E., Wongkasemjit S. Sol-gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor. *Materials Chemistry and Physics*. 99 (2006) 318-324.

45. Mahata T., Das G., Mishrac R. K., Sharma B. P. Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder. *Journal of Alloys and Compounds*. 391 (2005) 129-135.

46. Pyrzyńska K., Kubiak A., Wysocka I. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. *Talanta*. 154 (2016) 15-22.

47. Asif M., Saira B., Ji H. Yu, Kew-Ho L. High-performance solid oxide electrolysis cell based on ScSZ/GDC (scandia-stabilized zirconia/gadolinium-doped ceria) bi-layered electrolyte and LSCF (lanthanum strontium cobalt ferrite) oxygen electrode. *Energy xxx*. (2015) 1-7.

48. Hong Y. S., Kim S. H., Kim W. J., Yoon H. H. Fabrication and characterization GDC electrolyte thin films by e-beam technique or IT-SOFC. *Current Applied Physics*. 11 (2011) S163-S168.

49. Li W., Wanga C., Gao B., Wang Y., Jina X., Zhang L., Sakyi P. A. Determination of multi-element concentrations at ultra-low levels in alternating magnetite and pyrite by HR-ICP-MS using matrix removal and preconcentration. *Microchemical Journal*. 127 (2016) 237-246.

50. Je-Yan Y., Wen-Cheng J. W., Sung-En L., Jia-Ming S. Synthesis and characterization of cerium dioxide fibers. *Materials Chemistry and Physics*. 118 (2009) 410-416.

51. Caisso M., Lebreton F., Horlait D., Picart S., Martin P. M., Bès R., Renard C., Roussel P., Neuville D. R., Dardenne K., Rothe J., Delahaye T., Ayral A. Nanostructured gadolinium-doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi-scale in-situ studies of solid solution formation. *Journal of Solid State Chemistry*. 218 (2014) 155-163.

52. Orliukas A. F., Šalkus T., Kežionis A., Venckutė V., Kazlauskienė V., Miškinis J., Laukaitis G., Dudonis J. XPS and impedance spectroscopy of some oxygen vacancy conducting solid electrolyte ceramics. *Solid State Ionics*. 188 (2011) 36-40.

53. Torrensa R. S., Sammes N. M., Tompsetta G. A. Characterisation of $(CeO)_{0.8}(GdO)_{0.2}$ synthesised using various $(CeO_2)_{0.8}(GdO_{1.5})_{0.2}$ techniques. *Solid State Ionics*. 111 (1998) 9-15.

54. Irvine J. T. S., Connor P. Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures. *Green Energy and Technology*. (2013) 1-231. ISBN:978-1-4471-4456-4.

55. Hao X., Liu Y., Wang Z., Qiao J., Sun K. A novel sintering method to obtain fully dense gadolinia doped ceria by applying a direct current. *Journal of Power Sources*. 210 (2012) 86-91.

56. Lim J., Manfredi G., Mariën A., Van den Bosch J. Performance of potentiometric oxygen sensors with LSM-GDC composite electrode in liquid LBE at low temperatures. *Sensors and Actuators B*. 188 (2013) 1048-1054.
57. Jain S. R., Adiga K. C., Pai Verneker V. R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. *Combustion and Flame*. 40 (1981) 71-79.
58. Kezionis A., Kazlauskas S., Petrulionis D., Orliukas A. F. Broadband Method for the Determination of Small Sample's Electrical and Dielectric Properties at High Temperatures. *Ieee Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 62 (10) (2014) 2456-2461.
59. Kežionis A., Butvilas P., Šalkus T., Kazlauskas S., Petrulionis D., Žukauskas T., Kazakevičius E., Orliukas A. F. Four-electrode impedance spectrometer for investigation of solid ion conductors. *Review of Scientific Instruments*. 84 (2013) 1-8.
60. Ambrozini B., Dametto P. R. E., Siqueira A. B., Carvalho C. T., Ionashiro M. Synthesis, characterization and thermal behavior on solid tartrates of light trivalent lanthanides. *J Therm Anal Calorim*. 97 (2009) 761-764.
61. Garskaite E., Gross K. A., Yang S. W., Yang T. C. K., Yang J. C., Kareiva A. Effect of processing conditions on the crystallinity and structure of carbonated calcium hydroxyapatite (CHAp). *The Royal Society of Chemistry*. (2014) 1-10.
62. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4th ed. (1986).
63. Leleckaite A., Kareiva A., Bettentrup H., Jüstelb T., Meyer H. J. Sol-Gel Preparation and Characterization of Codoped Yttrium Aluminium Garnet Powders. *Z. Anorg. Allg. Chem*. 631 (2005) 2987-2993.
64. Guo T., Zhang L., Song X., Dong X., Shirolkar M. M., Wang M., Li M., Wang H. Influences of $Gd_2Ti_2O_7$ sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 262 (2014) 239-244.
65. Khan M. Z., Rak-Hyun Song R. H., Seung-Bok Lee S. B., Lee J. W., Lim T. H., Park S. J. Effect of GDC interlayer on the degradation of solid oxide fuel cell cathode during accelerated current load cycling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 (2014) 20799-20805.
66. An Y. T., Ji M. J., Hwang H. J., Park S. E., Choi B. H. Effect of cell length on the performance of segmented-in-series solid oxide fuel cells fabricated using decalcomania method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 123 (4) (2015) 178-181.