

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

«На правах рукопису»

УДК 544.726.3

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Г.Є. Монастирський

(підпис)

(ініціали, прізвище)

« 18 » червня 2022 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
(код і назва)

на тему: **Розподіл потенціалу в двошаровій нанопористій структурі на основі
діоксиду цирконію**

Виконав: студент 2 курсу, групи ФФ-03-мн

Титов Сергій Костянтинович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник доцент, к.ф. - м.н. Гільчук А. В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант

(номер розділу) (посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент д.ф. - м.н. Насека Ю. М.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент
(підпис)

Київ – 2022

Національний Технічний Університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Фізико-технічний інститут
Кафедра Фізики енергетичних систем

Рівень вищої освіти — другий (магістерський)
Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

В.о. завідувача кафедри

_____ Халатов. А. А.
(підпис) (ініціали, прізвище)

« 02 » _____ ЖОВТНЯ 2020 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

_____ Титову Сергію Костянтиновичу
(прізвище, ім'я, по батькові) _____ (підпис)

1. Тема роботи: Розподіл потенціалу в двошаровій нанопористій структурі на основі діоксиду цирконію,
науковий керівник роботи _____ доцент, к.ф. - м.н. Гільчук А. В. _____,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом по університету від « 08 » червня 2022 р № 976-с
2. Термін подання студентом роботи « 18 » червня 2022 р.
3. Об'єкт дослідження: Шари частинок нанодисперсного ZrO_2 , насичені H_2O
4. Предмет дослідження: Розподіл та різниця електричного потенціалу між шарами, що відрізняються за розміром частинок
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Дослідити поведінку електричного потенціалу в шарах частинок різних розмірів враховуючи транспорт вільних іонів в подвійному електричному шарі; визначити різницю потенціалу залежно від дистанції між частинками
6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентація - 15 слайдів
7. Орієнтовний перелік публікацій: The model of potential barrier appearing in a hydrolayer localized in a two-layer porous nanostructure.

8 Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2			
3			

9 Дата видачі завдання « 02 » жовтня 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1.	Опрацювання літератури за темою	05.10.2020 - 08.01.2021	
2.	Написання літературного огляду	09.01.2021 - 30.03.2021	
3.	Моделювання електростатичної задачі	02.04.2021 - 28.04.2021	
4.	Підготовка тез на конференцію	29.04.2021 - 12.05.2021	
5.	Виступ на конференції	15.05.2021	
6.	Підготовка матеріалів публікації статті	12.05.2021 - 12.06.2021	
7.	Доповнення літературного огляду	29.09.2021 - 10.01.2022	
8.	Написання другої частини магістерської дисертації	11.01.2022 - 23.02.2022	
9.	Моделювання зв'язаної задачі з рухом іонів	30.03.2022 - 01.05.2022	
10.	Написання третього розділу	02.05.2022 - 17.06.2022	
11.	Підготовка тез на конференцію	08.06.2022 - 10.06.2022	
12.	Виступ на конференції	15.06.2022	
13.	Написання висновків	16.06.2022 - 17.06.2022	
14.	Подання роботи на рецензування	18.06.2022	
15.	Підготовка доповіді та презентації	19.06.2022 - 22.06.2022	
16.	Подання роботи до захисту	23.06.2022	

Студент

Науковий керівник роботи

_____	С. К. Титов
(підпис)	(ініціали, прізвище)
_____	А. В. Гільчук
(підпис)	(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до магістерської дисертації за обсягом становить 67 сторінок, містить 1 таблицю та 23 рисунків. Для дослідження було використано 39 бібліографічних найменувань.

Тема роботи: Розподіл потенціалу в двошаровій нанопористій структурі на основі діоксиду цирконію.

Об'єкт досліджень: Шари частинок нанодисперсного ZrO_2 , насичені H_2O .

Предмет дослідження: Розподіл та різниця електричного потенціалу між шарами, що відрізняються за розміром частинок.

Мета роботи: дослідження електростатичної взаємодії між частинками ZrO_2 в шарах з різним середнім розміром частинок та визначення, різниці потенціалів між такими шарами, а також факторів, що на неї впливають. В роботі представлено моделі структур, що складаються з пресованого порошку $\text{ZrO}_2 + 3\text{моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ з різним середнім розміром, заряджених внаслідок адсорбції H_2O , частинок та деталі проведення реального експерименту із їх виготовлення та дослідження.

Завданням роботи є:

- отримати декілька структур, що складаються з шарів частинок ZrO_2 з певним середнім розміром;
- провести характеристизацію зразків;
- визначити залежності параметрів моделювання від пористості отриманих зразків;
- змоделювати розподіл електростатичного потенціалу в отриманих структурах з урахуванням транспорту іонів в порах;
- порівняти експериментальні дані визначення різниці потенціалів з теоретично можливими.

Результати:

1) Методом зворотного співосадження виготовлено порошки $\text{ZrO}_2 + 3\text{моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ при температурі відпалювання 700°C , 400°C , з яких спресовані двошарові таблетки;

2) Результати атомно-силової та просвічуючої мікроскопії вказують на те, що в середньому розмір частинок в структурі ZrO_2-10 становить ~ 10 нм, а ZrO_2-20 — 20 нм;

3) На основі проведених моделювань встановлено теоретичні залежності потенціалу від пористості структури та початкової концентрації вільних іонів отримані декілька значень різниці потенціалів між шарами ZrO_2-10 та ZrO_2-20 .

Ключові слова: *різниця потенціалів, адсорбція, нанодисперсні порошки, діоксид цирконію, рівняння Нернста-Планка-Пуассона.*

SUMMARY

Explanatory note to the master's dissertation includes 67 pages, 1 table and 23 figures. 39 bibliographic references were used for the research.

Main theme: Potential distribution in a two-layer nanoporous structure based on zirconium dioxide.

Object of research: Layers of nanodispersed ZrO_2 particles saturated with H_2O .

Subject of research: Distribution and difference of electric potential between layers which differs by a particle size.

Purpose: to study the electrostatic interaction between ZrO_2 particles in layers with different average particle sizes and to determine the potential difference between such layers, as well as the factors that affect it. The paper presents models of structures consisting of extruded powder $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ with different average size, charged due to adsorption of H_2O , particles and details of a real experiment on their manufacture and study.

The task of the work is:

- to obtain several structures consisting of layers of ZrO_2 particles with a certain average size;
- to characterize the samples;
- to determine the dependences of modeling parameters on the porosity of the obtained samples;
- to simulate the distribution of electrostatic potential in the obtained structures taking into account the transport of ions in the pores;
- to compare experimental data of defined difference of potentials with theoretically possible.

Results:

- 1) $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ powders were made by coprecipitation at an annealing temperature of 700°C , 400°C , from which two-layer tablets were compressed;
- 2) The results of atomic force and transmission microscopy indicate that the average particle size in the structure of $\text{ZrO}_2 - 10$ is $\sim 10 \text{ nm}$, and $\text{ZrO}_2 - 20 \sim 20 \text{ nm}$;
- 3) Due to the conducted simulations the theoretical dependences of the potential on the porosity of the structure are established and several values of potential differences between and 0 layers are obtained
- 4) On the basis of the performed simulations the theoretical dependences of the potential on the porosity of the structure and the initial concentration of free ions were established, several values of the potential difference between the layers $\text{ZrO}_2 - 10$ and $\text{ZrO}_2 - 20$ were obtained.

Keywords: *potential difference, adsorption, nanodisperse powders, particle compaction, zirconium dioxide, Nernst-Planck-Poisson equation*

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	9
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури	12
1.1. Твердооксидні паливні елементи	12
1.2. Адсорбція води на поверхні діоксиду цирконію	17
1.3. Перекриття подвійного електричного шару	23
1.4. Діоксид цирконію.	26
1.4.1. Властивості та застосування	26
1.4.2. Кристалічна структура та стабілізація ітрієм	27
1.4.3. Методи синтезу наночастинок	29
1.5. Постановка задачі	34
1.6. Висновки до розділу 1	34
РОЗДІЛ 2. Матеріали та методи дослідження.	36
2.1. Виготовлення нанорозмірних частинок	36
2.2. Характеризація зразків.	37
2.3. Компактування частинок у двошарову структуру	41
2.4. Оцінка пористості у виготовленій структурі	42
2.5. Комп'ютерне моделювання	46
2.5.1. Опис геометрії та сітки.	47
2.5.2. Вхідні параметри та граничні умови моделі	49
2.6. Висновки до розділу 2	51
РОЗДІЛ 3. Результати дослідження та їх обговорення.	52
3.1. Експериментальні результати	52
3.2. Результати моделювання.	56
3.3. Висновки до розділу 3	60
ВИСНОВКИ	62
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	63

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Латинські символи: $S_{\text{БЕТ}}$ — питома поверхня;

N — кількість частинок;

Y — щільність компактування;

P — пористість;

λ — довжина Дебая;

Грецькі символи: ε — діелектрична проникність середовища;

σ — поверхнева густина заряду частинки;

ρ — об'ємна густина заряду частинки;

Скорочення:

НЧ — наночастинки;

YSZ — стабілізований ітрієм оксид цирконію;

ПЕМ — просвічувана електронна мікроскопія;

АСМ — атомно силовий мікроскоп;

СКЗМ — силова Кельвін-зонд мікроскопія;

КРП — контактна різниця потенціалів;

ГЦК — гранецентрована кубічна ґратка;

ГЩ — гексагональна щільно упакована ґратка;

ПЕ - паливний елемент;

РЕМFC - паливний елемент на основі протонобмінних мембран;

АFC - лужний паливний елемент;

DMFC - паливний елемент з прямим використанням метанолу;

МСFC - паливний елемент на основі розплавлених карбонатів.

ВСТУП

У сучасному світі гостро постає проблема енергетичної незалежності та пошуку нових альтернатив викопних, а головне локалізованих паливних природних матеріалів. Значну перспективу та поширення мають паливні хімічні/водневі елементи. Одним з типів таких енергетичних установок є твердо оксидні паливні елементи, де в якості електроліту використовується нанопористі структури з ZrO_2 зазвичай стабілізованого Y_2O_3 . Завдяки активній поверхні із наявними вакансіями ця діелектрична речовина здатна розщеплювати газу або воду та адсорбувати іони. Зазвичай висока ефективність та здатність пропускати іони одного з типів досягається лише за високих температур ($> 1000\text{K}$), проте наявні роботи в яких робляться зусилля створити потенціальний бар'єр в перерізі активної структури, який забезпечить альтернативну провідність/непровідність подібно напівпровідниковому діоду [1–3].

При дослідженні описаному в [1; 2], створювався штучний градієнт насичення моношару ZrO_2 вологою, яка адсорбувалась на поверхні активних наночастинок. На відміну від цього в роботі [3] пропонується дослідження такого градієнта концентрацій заряджених іонів і відповідно потенціального бар'єра шляхом використання шарів із різним розміром наночастинок, що їх утворюють. В припущенні того, що поверхневий заряд не залежить від розміру частинок, шляхом більшої сумарної питомої поверхні одного шару ніж в іншого, встановиться різний рівень електричного заряду і відповідно розподіл заряду іонів та потенціалу в перерізі структури.

Механізм поведінки зарядів в таких структурах до кінця не вивчений, оскільки навколо частинок утворюються подвійні електричні шари, які перекриваються і сумарний потенціал вже не можна оцінювати як просту суперпозицію потенціалів окремих частинок [4]. Таким чином постає необхі-

дність у комп'ютерному моделюванні, яке дозволить дати якісну і кількісну характеристику цього фізичного явища.

В даній роботі наведені результати наближеного моделювання області контакту шарів наночастинок ZrO_2 із розміром 10 нм та 20 нм та отримано розподіл потенціалу по висоті такої структури в стаціонарному стані. Досліджена зміна різниці потенціалу в залежності від декількох основних параметрів, зокрема пористість та концентрація вільних іонів, що дає змогу отримувати надалі матеріали із наперед заданими властивостями.

РОЗДІЛ 1.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Твердооксидні паливні елементи

Паливний елемент має три основні компоненти: анод, катод і електроліт. Збірку цих трьох компонентів часто називають мембранно-електродною збіркою. Багато окремих комірок з'єднуються між собою за допомогою біполярних або взаємопов'язаних пластин, щоб утворити стек. Стек є основним компонентом силової секції в електростанції на паливних елементах і складається з інших допоміжних компонентів, таких як з'єднання, ущільнення, струмоприймач тощо. Як правило, більшість паливних елементів споживають водень (або багате воднем паливо) і кисень для виробництва електроенергії [5].

У випадку електроліту, який проводить іони кисню, то такі іони утворюються на катоді й транспортуються через електроліт, утворюючи воду в анодній камері. Якщо використовується протон обмінна мембрана (РЕМ), протон, що утворюється на аноді, мігруватиме через електроліт, утворюючи воду в катодній камері. З точки зору механізму, на аноді H_2 спочатку контактує з нікелевим каталізатором і розривається, з'єднуючись з поверхнею нікелю, утворюючи слабкі зв'язки $H-Ni$ [6], в результаті чого може протікати реакція окислення (рис. 1.1). Кожен H_2 випускає свій електрон, який рухається по зовнішньому контуру до катода, який є електричним струмом.

Потім H_2 зв'язується з H_2O на поверхні мембрани для утворення H_2O , які рухаються через мембрану до катодного електрода, залишаючи нікелевий каталізатор для наступної H_2 . На катоді O_2 вступає в контакт з нікелевим каталізатором на поверхні електрода і розриває зв'язок з нікелевим листом, утворюючи слабкі $O-Ni$ зв'язки, що дозволяє реакцію відновлення

продовжувати. Потім O_2 залишає нікелевий каталізатор, з'єднуючись з двома електронами, які рухаються в зовнішньому колі, і двома протонами, які пройшли через мембрану для утворення H_2O . На рис. 1.1 показана принципова схема пристрою з електролітом, що проводить іони кисню (а), і протони водню (б).

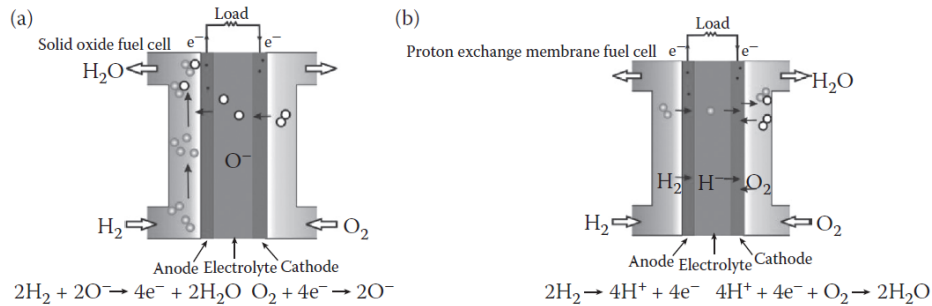


Рисунок 1.1 — Принципова схема паливних елементів з електролітом, що проводить іони кисню (а), і протони водню (б) [5]

Паливні елементи зазвичай класифікуються за їх робочою температурою або за використанням електролітом. Розрізняють, таким чином, низько- та високотемпературні паливні елементи. Низькотемпературні паливні елементи включають лужні паливні елементи (AFC), протонобмінні паливні елементи (PEMFC), із прямим використанням метанолу (DMFC) і паливні елементи на основі фосфорної кислоти (PAFC). Високотемпературні паливні елементи працюють при 500°C – 1000°C , включаючи елементи на основі розплавлених карбонатів (MCFC) і твердооксидні паливні елементи (SOFC). Завдяки високій робочій температурі MCFC і SOFC мають високу толерантність до отруєння каталізатора сполуками, такими як CO, виділяють високоякісне тепло для риформінгу вуглеводнів і пропонують можливість прямого використання вуглеводневого палива. Електроліти в паливних елементах можуть бути твердими (полімерними або керамічними) або рідкими (водними або розплавленими) і повинні мати високу іонну (насамперед O^{2-} , OH^- , H^+) провідність з незначною електронною провідністю. Сфери застосування включають заміну батареї в портативних електронних пристроях, транспорті, двигунах та/або допоміжних блоках живлення

в транспортних засобах, житловому комбінаті тепла та електроенергії, а також великомасштабному мегаватному стаціонарному виробництві електроенергії.

Перевагами SOFC є використання неплатинових каталізаторів, менша чутливість до каталітичних отрут, можливого електроокислення, відносно низькі електродні поляризації й, відповідно, високі щільності струму, відсутності рідких компонентів, міграції електроліту, проблем затоплення і змочування електродів, толерантність до перевантажень. У SOFC поряд з електроенергією генерується високопотенційна теплота, яку можна використовувати у газовій турбіні.

Найбільш досліджений і найсучасніший SOFC складається з анода з нікелю та ітрію, стабілізованого з діоксиду цирконію (YSZ), електроліту YSZ, що проводить іонний кисень, катода з манганіту лантану та стронцію (LSM) і заміщених хромітів лантану, Cr сплави та Cr сталь як з'єднувальні матеріали. Оскільки чистий діоксид цирконію зазнає супутніх змін об'єму та можливих механічних напружень або збоїв, які виникають внаслідок фазових переходів під час нагрівання або охолодження, стабілізація діоксиду цирконію за допомогою 8-моль Y є звичайною та ідеальною практикою для стабілізації кубічної кристалічної структури цирконію до кімнатної температури [7].

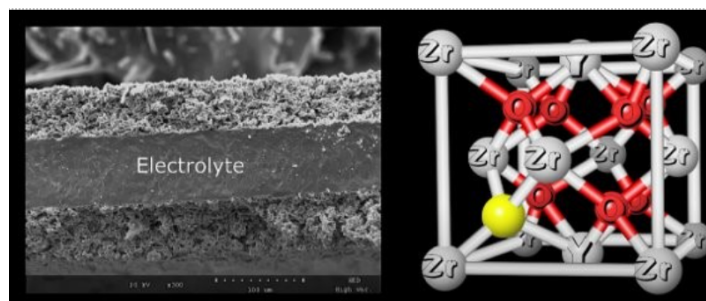


Рисунок 1.2 — Вигляд електроліту і кристалічна структура $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$

Як правило, високі робочі температури (вище 800°C), необхідні для традиційних SOFC через низьку іонну провідність керамічних електролітів, накладають обмеження на SOFC в енергетичних сферах. Зниження робочої

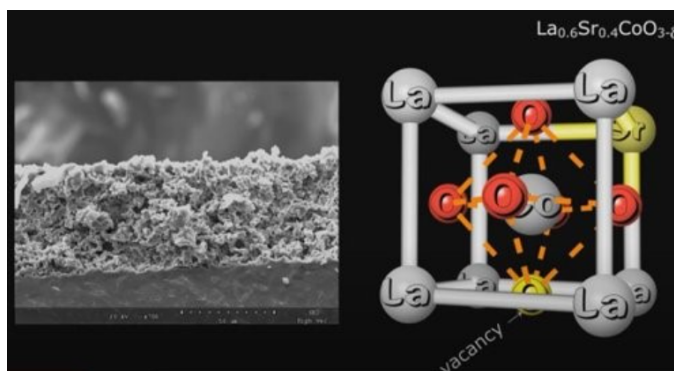


Рисунок 1.3 — Вигляд катода і кристалічна структура $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

температури шкодить щільності потужності паливних елементів, оскільки провідні речовини стикаються з вищими бар'єрами активації при нижчій температурі. Однак зі зниженням робочої температури іонний опір електроліту збільшується, тому продуктивність елемента погіршується. Отже, в діапазоні проміжних температур потрібне зменшення омичних втрат в електроліті, а також зниження поляризації.

Омичний опір можна зменшити двома підходами. По-перше, за допомогою інших типів твердих електролітних матеріалів з вищою оксидно-іонною провідністю, таких як легований Gd церій (GCO), галат лантану (LSGM) і стабілізований Sc діоксид цирконію (ScSZ). Однак, враховуючи довгострокову стабільність і доступність, жоден з цих матеріалів не може конкурувати з сучасними електролітними матеріалами YSZ. Інший ефективний спосіб знизити робочі температури SOFC до діапазону низьких температур (300–500°C) без шкоди для продуктивності комірки — розділити електроліт до мікромасштабу, навіть до нанорозміру [8]. Використання наночастинок як сировини для виробництва компонентів SOFC може бути вигідним у ряді аспектів. Більш дрібні порошки для виробництва створюють більші специфічні площі в електродах і, отже, більшу потрібну межу фаз, потенційно зменшуючи втрати поляризації електродів.

На сьогодні найпоширенішими способами отримання наночастинок YSZ є гідротермальні методи, гомогенне осадження, золь-гель метод, синтез плазмовим розпиленням, шляхом органічного прекурсора, зворотний

шляхом мікроемульсії та синтез згоряння. Кожен метод має свої переваги та недоліки, а умови приготування відіграють вирішальну роль у властивостях приготованих порошків. Наприклад, у методі спільного осадження умови процесу, такі як додавання преципітатора, послідовність додавання, швидкість додавання тощо, повинні бути оптимізовані для отримання порошків необхідної якості. Гідротермальний метод також передбачає початкове співосадження, і для отримання кристалічності утворений осад необхідно термічно обробити при високих температурах. У золь-гель методі такі параметри процесу, як концентрація металевого попередника в золі, органічні сполуки, добавки тощо, впливатимуть на якість продукту.

Для кращого застосування електроліту в SOFC завжди найкращим вибором є нанорозмірна плівка або мембрана. Тут на додаток до методів, що використовуються для синтезу наночастинок/нанопорошків YSZ, тонкі плівки YSZ як найважливішого твердого електролітного матеріалу готують різними методами, включаючи фізичне або хімічне осадження з пари (PVD, CVD), посилене плазмою (PECVD), золь-гель метод, електрохімічне осадження з парової фази, суспензійне або атмосферне плазмове напилення [7].

Технології PVD мають спільну рису, атоми переводяться в газову фазу за допомогою фізичного процесу з твердої або розплавленої мішені. Найпоширенішим із цих методів для матеріалів SOFC є розпилення, але імпульсне лазерне напилення стає широко застосовуваним для створення тонких плівок YSZ.

Зазвичай PVD-методи є дорогими з точки зору обладнання та мають низьку швидкість осадження — кілька нм на хвилину. Однак плівки, як правило, є полікристалічними зі стовпчастою структурою, і розмір зерна можна налаштувати, змінюючи умови осадження, і зерна нанорозміру легко отримати. Тонкі плівки, нанесені методами PVD, можуть бути пористими

або щільними залежно від параметрів процесу, температура має найбільший вплив на структуру.

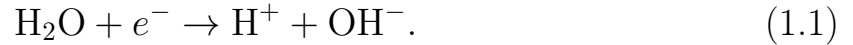
1.2. Адсорбція води на поверхні діоксиду цирконію

Адсорбція — вибіркове поглинання речовини з газового чи рідкого середовища поверхневим шаром твердого тіла (адсорбенту) чи рідини. Цей процес відрізняється від абсорбції, коли рідина або тверда речовина (абсорбент) розчиняється або просочується рідиною. Адсорбція є поверхневим явищем, тоді як в абсорбції бере участь весь об'єм матеріалу. Термін сорбція охоплює обидва процеси, в той час як десорбція - має зворотний характер.

На поверхні розділу двох фаз крім адсорбції, зумовленої в основному фізичними взаємодіями (головним чином це Ван-дер-Ваальсові сили), може протікати хімічна реакція. Цей процес називається хемосорбцією. Чіткий поділ між адсорбцією і хемосорбцією не завжди є можливим. На відміну від адсорбції, хемосорбція зазвичай є незворотною і локалізованою, тобто відбувається на певних місцях - активних центрах. Прикладом проміжних варіантів, що поєднують риси і адсорбції, і хемосорбції, є взаємодія кисню на металах і водню на нікелі: при низьких температурах вони адсорбуються за законами фізичної адсорбції, але при підвищенні температури починає протікати хемосорбція [9].

Як і поверхневий натяг, адсорбція є наслідком поверхневої енергії. У суцільному матеріалі всі вимоги до зв'язку (будь вони іонні, ковалентні чи металеві) складових атомів матеріалу заповнюються іншими атомами матеріалу. Сучасні дослідження вказують на те, що при адсорбції води на поверхні нанодисперсного порошку ZrO_2 можливе утворення вільних носіїв заряду [10—12]. Сам по собі матеріал є діелектриком з великою шириною забороненої зони, проте потрапляючи на поверхню електрично

нейтральної наночастинки оксиду цирконію, нейтральна молекула води під дією міжмолекулярних сил (сил ван дер Ваальса) дисоціює на протон H^+ та OH^- групи. Тобто реалізується електрохімічний процес:



При адсорбції атомів або молекул на ідеальній поверхні твердого тіла можливо утворення локальних електронних станів. Адсорбована частинка може або захоплювати електрон, виступаючи як поверхневий акцептор, або віддавати електрон у кристал як донор. В результаті навколо частинки утворюється шар адсорбційного походження (шар Гельмгольца), і нейтральна поверхня наночастинок $\text{ZrO}_2 + 3\% \text{ моль } \text{Y}_2\text{O}_3$ набуває негативного заряду. Для компенсації формується зовнішній більш розріджений дифузний шар внаслідок перерозподілу йонів протилежного заряду.

Вакансії кисню, сформовані для компенсації надмірного об'єму та зарядів домішки зі змінною валентністю, є донорами електронів, тобто генерують донорські рівні V біля дна валентної зони. Внаслідок теплових коливань вакансії донорів переносять електрон в зону провідності, яка знаходить атом домішки за допомогою кулонівської взаємодії та вражає його орбіталь. Атом домішки та вакансія набувають відповідно від'ємних та позитивних зарядів. Іншими словами, донори та акцептори співіснують як пов'язані заряди, які є вакансійними – домішками диполями. Концентрації донора та акцептора врівноважують один одного, і немає дефіциту (або надлишку) електронів у порівнянні з їх кількістю, необхідною для здійснення іонного зв'язку. Отже, в нормальних умовах матеріал частинок електрично нейтральний як в масі, так і на поверхні. Згідно з наближенням Шоклі, це означає, що локалізований електронний стан з енергією E_a з'являється в проміжку смуги, якщо поруч електрично нейтральна молекула.

Однак вільне утворення електронів у решітці та її локалізація біля поверхні є лише достатньою умовою збільшення провідності приповерхневого шару наночастинок. Для виконання роботи у зовнішньому ланцюзі електрон повинен вийти з наночастинки. Механізм транспортування електрона з наночастинки можна пояснити, якщо узагальнена поверхня контакту між твердою речовиною (матеріал з наночастинок) і фазами газу розглядається з точки зору теорії контактних явищ у напівпровідниках. Хімічна взаємодія молекул води з узагальненою поверхнею наночастинок трактується як електричний контакт матеріалів частинок з різними електронними роботами виходу.

У разі адсорбованої молекули робота виходу дорівнює потенціалу її іонізації. Для ОН груп це значення становить 13 еВ. Для діоксиду цирконію робота виходу 3 – 5 еВ. Коли різниця між роботами виходу становить $\Delta A \approx 8 - 10$ еВ, різниця потенціалів між взаємодіючими одиничними зарядами з обох сторін гетерофазної межі, тобто $\Delta\varphi = \frac{\Delta A}{e} = 8 - 10$ В, де e - елементарний заряд. Електричне поле між ними обчислюється як $E = \frac{\Delta\varphi}{h}$, де h - усереднена довжина зв'язку адсорбату з узагальненою поверхнею. У разі хімічної адсорбційної взаємодії довжина зв'язку порівнянна з міжплощинними відстанями кристалічної решітки у твердому тілі. Для тетрагональної модифікації кристалічної решітки цирконію ці довжини становлять $h = 0,33 - 0,51$ нм ((111) та (110) відповідно). Напруга електричного поля між контактуючими матеріалами буде не менше $E_{min} \approx 1,6 \cdot 10^{10} \frac{\text{В}}{\text{м}}$. Це поле є досить великим, щоб змістити електронну щільність у напрямку адсорбційного шару та частково вивести електрони в атмосферу іонів, наприклад, за допомогою механізму випромінювання теплового поля. В результаті контакту з адсорбційною атмосферою перезарядка поверхні наночастинок призводить до поляризації діелектричного об'єму наночастинок. Тому максимальна кількість електронів, які можна вивести за межі наночастинки, визначається проникністю її матеріалу [11].

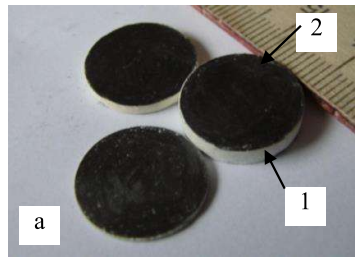
Отже, наночастинки ZrO_2 як матеріал, характеризується поєднанням високої діелектричної проникності для оксидів ($\varepsilon = 25$) та високої хімічної активності, і експериментально фіксується хемострум та різниця потенціалів за умови, що об'ємна структура адсорбує вологу.

Саме тому діоксид цирконію стабілізований ітрієм активно використовується в якості електроліта або анода у твердотільних паливних елементах. Основною проблемою їх активного використання є те, що вони працюють лише при досить великих температурах ($\approx 800^\circ\text{C}$) [8]. Зменшення ж температури намагаються досягти зменшуючи товщину шару електроліту, проте це знижує загальну рухливість носіїв заряду і відповідно призводить до зменшення струму в таких елементах [7; 13].

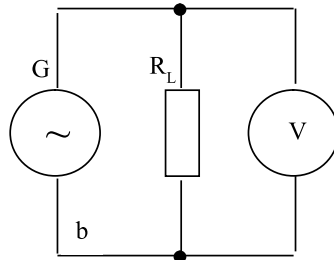
Діоксид цирконію залежно від температури може існувати у вигляді моноклінної (до 1170°), тетрагональної (до 2350°) та кубічної (до 2700°) структур [14]. Введення певної кількості ітрію в кристалічну ґратку стабілізує її дозволяє діоксиду цирконію приймати тетрагональну або кубічну структуру при кімнатних температурах. Також завдяки тому, що ітрій має більшу валентність, це спричинює зсув енергії забороненої зони, роблячи сполуку $\text{ZrO}_2 + 3\%\text{моль Y}_2\text{O}_3$ більш активною для поглинання води [15]. На основі даного ефекту було запропоновано декілька моделей пристроїв, що здатні отримувати різницю потенціалів на поверхні структури, спресованої з нанодисперсного порошку $\text{ZrO}_2 + 3\%\text{моль Y}_2\text{O}_3$. В їх основі лежала ідея створення градієнта вологості на поверхні матеріалу та дослідження за станом насичення вологістю впродовж часу [1; 2; 16].

Відомо, що поверхня нанодисперсних оксидних систем існує в стані динамічного врівноваження заряду та адсорбції. Наприклад, зміна кількості адсорбатів супроводжується зміною загального заряду в системі. Що стосується нанорозмірного порошку діоксиду цирконію, то на його поверхні переважно адсорбується вода, і певні стадії обміну речовини між системою та зовнішнім середовищем мають екзотермічну поведінку. Отже, у циклічно-

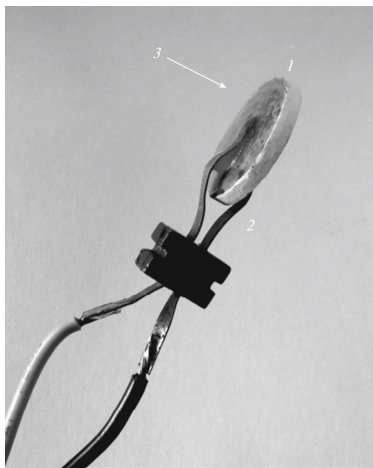
му режимі система нанопорошків на основі ZrO_2 може перетворити хімічну енергію адсорбції молекул води в електричну форму.



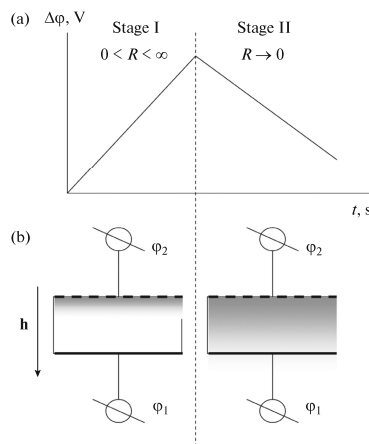
(а) Таблетки (1) з графітовими електродами (2)



(б) Електрична схема вимірів



(в) Таблетки (1) з графітовими електродами (2) під парафіновим покриттям (3)



(г) Діаграма (а), що характеризує ріст потенціалу від глибини проникнення вологи у зразок (б)

Рисунок 1.4 — Зразки ZrO_2 при насиченні вологою [1]

Було помічено, що у структурі виготовленої з нанопорошку ZrO_2 , спресованого у форми таблеток та стабілізованого 3 моль% Y_2O_3 , виникає різниця потенціалів при адсорбції атмосферної вологи. Для створення градієнта в потоці адсорбуючих молекул одна сторона таблетки була гідроізолювана шляхом нанесення водонепроникного парафінового покриття. Досліджуванний зразок зображено на рисунку 1.4в.

По-перше, було досліджено взаємозв'язок між зміною маси зразка при насиченні його вологою та виникненні електричного потенціалу рис. 1.5.

Як видно, зміна маси зразка зросла монотонно і досягла плато насичення через 100 хв. Через 20 хвилин різниця потенціалів між електродами

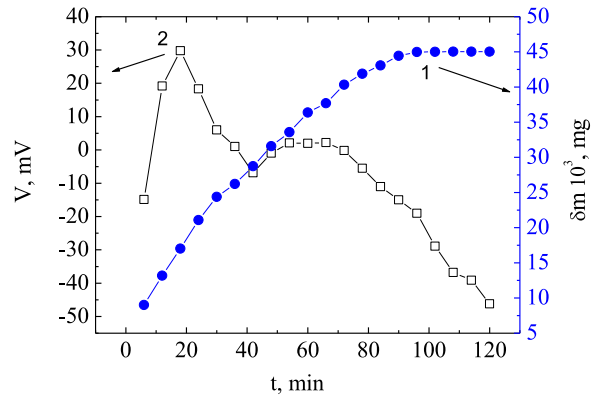


Рисунок 1.5 — Зміна маси зразка δm та потенціалу між електродами V впродовж часу насичення вологою [1]

$V(t)$ збільшується до 100 мВ. Залежність $V(t)$ на відміну від маси $\delta m(t)$ не є монотонною, і протягом наступних 80 хвилин різниця потенціалів між електродами зменшується, а знак напруги змінюється на протилежний. Отож за формою кривої потенціалу можна зробити висновок, що електрохімічний процес у зразку має дві стадії.

Спочатку електроди розділені між собою шаром зневодненого матеріалу що ізолює і має фіксований потенціал, величина якого становить близько 20 мВ. Незначна різниця потенціалів зазвичай відбувається навіть у початковому стані. Вона індукується поляризацією зразка в процесі ущільнення. Поки змочування зразків триває, потенціал проникного електрода зростає шляхом локалізації в об'ємі сусідньої просторової області носіїв вільних зарядів шляхом нерівноважних хіміко-електричних процесів. Однак електричний опір шару матеріалу між електродами все ще великий (рис. 1.4г). На діаграмі показано φ_1 і φ_2 - потенціали вологостійкого та вологопоглинального електродів відповідно. Вектор h вказує напрямок поширення молекули води через масу зразка. Потенціал водонепроникного електрода залишається незмінним. Коли молекули води, що рухаються по капілярах в середині зразка, досягають його, провідність зразка зростає і потенціали електродів поступово вирівнюються. Це відображає точка перегину на рис. 1.5 і поступове зменшення різниці потенціалів. Однак

динаміка поглинання води залишається практично постійною. Це вказує на те, що вироблення енергії в таблетці обмежується виключно геометричними особливостями компактування, а не характером процесу масообміну.

1.3. Перекриття подвійного електричного шару

При контакті твердої речовини з розчином електроліту відбувається ряд процесів, що призводять до заряджання поверхні. Поруч із зарядженою поверхнею концентрації іонів змінюються: іони протилежного знаку притягуються до поверхні з розчину, а іони одного ж знаку із зарядом поверхні відштовхуються. В результаті утворюється так званий подвійний електричний шар у системі твердого тіла / електроліту. У випадку з наночастинками цирконій оксиду поверхневий заряд виникає через поляризацію поверхні наночастинок.

Виділяють 1) щільну частину подвійного шару (Штерновий шар) та 2) дифузну частину. Щільна частина, як правило, представлена у вигляді внутрішньої та зовнішньої частин. Внутрішня частина утворена зневодненими іонами, адсорбованими на даній поверхні. Оскільки іони мають кінцевий розмір, існує різниця між потенціалом стінки φ_0 та потенціалом φ_d у тій площині (внутрішній площині Гельмгольца), в якій розміщені адсорбовані зневоднені іони (у шарі Штерна). Потенціал φ_d часто називають потенціалом Штерна. Зовнішня частина щільного шару утворена гідратними іонами, взаємодія яких з поверхнею практично позбавлена специфіки. Так звана зовнішня площина Гельмгольца пов'язана з положенням цих іонів.

За зовнішньою площиною Гельмгольца - дифузною частиною подвійного шару (шар Гі), в яку іноді включаються іони, розташовані у зовнішній площині Гельмгольца. При цьому структура подвійного шару визначає не тільки термодинамічні, але й електрокінетичні характеристики поверхні

колоїдних систем. Тобто різні механізми сорбції води на поверхні наночастинок з різною температурою прожарювання повинні впливати на параметри подвійного електричного шару, що оточує наночастинки, що може бути важливим для визначення механізму генерації та передачі заряду НЧ ZrO_2 [17]. Основним критерієм товщини подвійного шару навколо частинки є товщи-

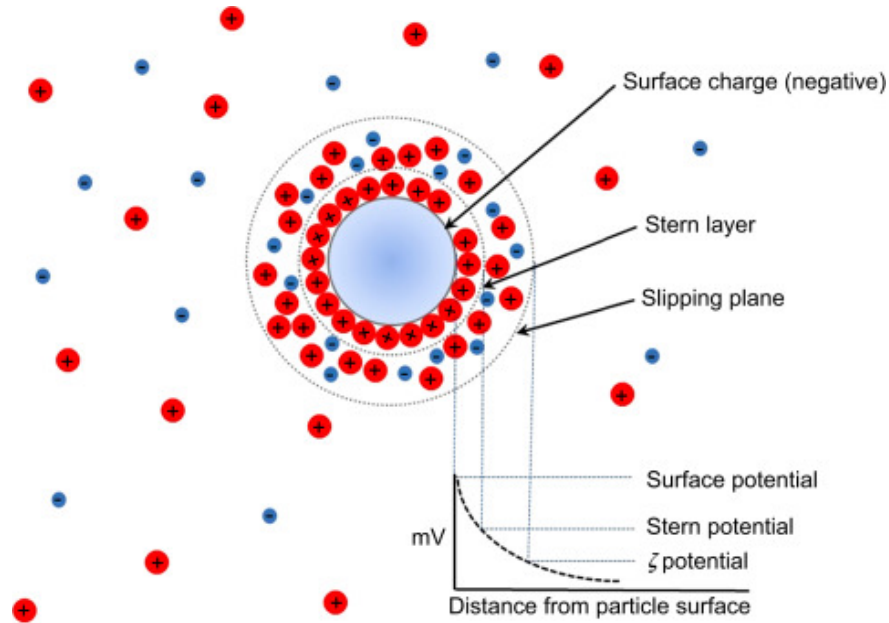


Рисунок 1.6 — Структура подвійного електричного шару [17]

на екранування Дебая 1.2 яка безпосередньо залежить від концентрації електроліту.

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot R \cdot T}{2F^2 \cdot C}} \quad (1.2)$$

Якщо добуток діаметру частинки та оберненої довжини Дебая ($\kappa = 1/\lambda \ll 1$), тоді подвійний шар не можна вважати ізольованим навколо однієї частинки й таким що взаємодіє (перекриває інші шари). Таку систему неможливо поки що описати аналітично оскільки мобільність зарядів в такому шарі дуже чутлива до відсоткової частки матеріалу в пористій структурі. Не існує загального аналітичного рішення для змішаних електролітів, криволінійних поверхонь або навіть сферичних частинок. Існує асимптотичне рішення для сферичних частинок з низькозарядженими подвійним шаром. У випадку, коли електричний потенціал менше ніж 25 мВ, має місце так зване наближе-

ння Дебая-Хюккеля. Це дає такий вираз для електричного потенціалу ψ у сферичному подвійному шарі як функції відстані r від центру частинки [4]:

$$\psi = \psi_0 \cdot \frac{R}{r} \cdot \exp -\frac{(r - R)}{\lambda} \quad (1.3)$$

Ігнорування перекриття подвійного електричного шару може призвести до неправильного суперпозиції потенціалу як це показано на рис. 1.7

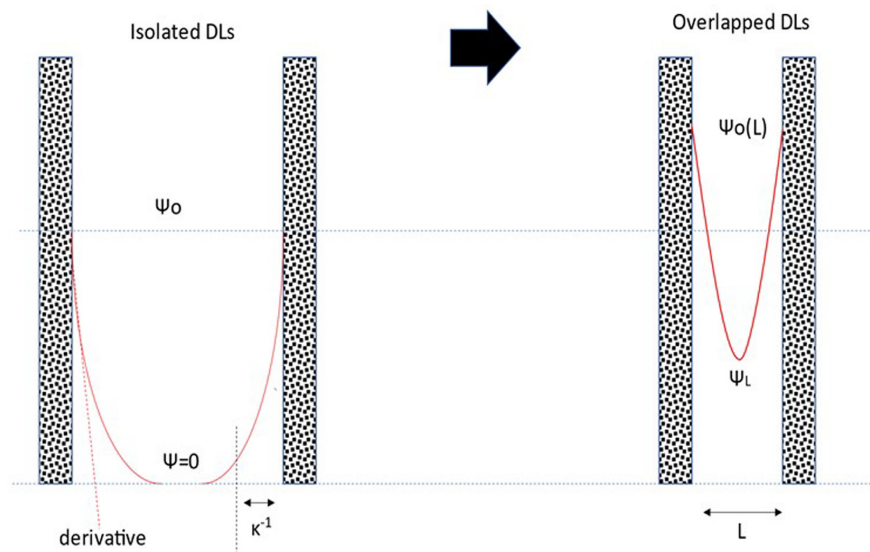


Рисунок 1.7 — Розподіл електричного потенціалу в щілині між поверхнями двох заряджених частинок для ізолюваного і того що перекривається подвійного шару у випадку постійного поверхневого заряду [4]

Під час дослідів [1; 2; 16], була розроблена теорія пояснення поведінки у випадку гетеропереходу водяна пара/тверді частинки. Генерація електромагнітного поля передбачає принаймні утворення вільних носіїв заряду та їх транспортування від реакційного об'єму до електродів. Тому механізм, за допомогою якого електромагнітне поле з'являється на електродах досліджуваного зразка, повинен містити не тільки механізм, що описує, як носії заряду створюються в кристалічній решітці та локалізуються поблизу поверхні наночастинок, але і механізм, що їх переносить за межі поверхні та способи їх доставляння до електродів зразків.

Розглянемо можливий механізм, за допомогою якого генеруються вільні носії заряду внаслідок поглинання нейтральних молекул води. Зважаючи

на стан електронеутральності, передбачається, що кількості атмосферних негативних та позитивних іонів однакові, а атмосфера в цілому електрично нейтральна.

1.4. Діоксид цирконію

1.4.1. Властивості та застосування

Діоксид цирконію, ZrO_2 , давно відомий матеріал зі встановленими з великою точністю такими параметрами як щільність $5,68 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, температура плавлення 2715°C , температура кипіння 4300°C , ширина забороненої зони 5-6 еВ та діелектрична проникність 25. Вже багато років композити на основі об'ємного або нанодисперсного ZrO_2 привертають увагу дослідників завдяки своїм унікальним властивостям. Він має слабкі кислотні та основні ділянки [18] і демонструє стійкість при окисленні, а ще високу міцність, в'язкість і твердість на руйнування. Завдяки цим властивостям ZrO_2 здобув визнання в якості надійної сировини для виготовлення кераміки, зокрема було досліджено також його антибактеріальні властивості та роль в стоматології [19].

Кубічна фаза з поміж трьох кристалічних фаз оксиду цирконію, має високу іонну провідність кисню та хімічну стабільність у широкому діапазоні температур та парціального тиску кисню. Тому також розглядаються можливості розширення його класичної області використання до виготовлення датчиків кисню [20; 21], ролі електроліта або теплового бар'єра для твердих оксидних паливних елементів [7; 22].

Також виявляється, що зменшення розміру зерна нижче 100 нм призводить до суттєвих відмінностей у властивостях матеріалу та з'являються ефекти, не притаманні йому у макромасштабному вигляді [23]. Так поверхня

наночастинок (НЧ) ZrO_2 стає активнішою і виступає каталізатором у ряді реакцій зокрема задля адсорбції монооксидного вуглецю [24; 25].

1.4.2. Кристалічна структура та стабілізація ітрієм

Діоксид цирконію має три термодинамічно стійкі кристалічні фази під атмосферним тиском: моноклінну фазу (до 1170°C), тетрагональну фазу (1170°C – 2370°C) та кубічну фазу (2370°C – 2680°C) (рис. 1.8). Тетрагональна і кубічна фази на жаль нестабільні в чистому грубозернистому оксиді при температурі навколишнього середовища, оскільки вони є більш цінними для технологічних застосувань, ніж моноклінна фаза.

Через зміну об'єму при переході від моноклінної до тетрагональної фази в зразку, виготовленому з чистого оксиду цирконію, можуть з'явитися деякі тріщини, які можуть призвести до руйнування матеріалу. Щоб уникнути цього явища, тетрагональний і кубічний цирконій можна стабілізувати при кімнатній температурі легуванням аліовалентними оксидами: ітрія (Y_2O_3), кальцію (CaO) та магнію (MgO), або шляхом зменшення розміру частинок. У своїй моноклінній фазі кожна одиниця цирконій оксиду складається з 4 атомів цирконію та 8 атомів кисню.

Фаза цирконію може бути стабілізована різними допантами, найчастіше застосовується для стабілізації кубічної та тетрагональної фази цирконію – ітрій. Стабілізований в ітрії цирконій (YSZ) – це оксидний матеріал, який знайшов широкий спектр застосування від теплового бар'єрного покриття до електроліту в твердих паливних елементах і в каталізі. Він проявляє високу механічну міцність, стійкий до випромінювання та корозії, хімічно стійкий і є швидкоіонним провідником при високій температурі шляхом вакансії кисню.

пературна деградація через зменшення міцності кераміки. Коли молекули води фізично або хімічно адсорбуються на тетрагональному ZrO_2 , поверхня порошку або кераміки буде виконувати роль сорбентів. Ця адсорбція може впливати на хвильові функції решітки та порушувати періодичність потенціалу решітки, що може призвести до розміщення дискретного рівня донора або акцептора на забороненому рівні тетрагонального ZrO_2 . Це спричинило те, що акцептор ітрію переміщується вище рівня Фермі, і сила вакансії ітрієвого іонного зв'язку змінилася. Відповідно, відстань між атомами цирконію та ітрію змінюватиметься, і матеріал переживає фазовий зсув форми від тетрагональної до моноклінної. Ентальпія цього переходу становить $5,272 \pm 0,544 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

1.4.3. Методи синтезу наночастинок

Метод отримання наномасштабних матеріалів відіграє важливу роль у формуванні структури і властивостей цих матеріалів. Процеси, в результаті яких відбувається формування ультрадисперсних структур - це кристалізація, рекристалізація, фазові перетворення, високі механічні навантаження, інтенсивна пластична деформація, повна або часткова кристалізація аморфних структур. Вибір методу отримання наноматеріалів визначається областю їх застосування, бажаним набором властивостей кінцевого продукту. Характеристики одержуваного продукту - гранулометричний склад і форма частинок, вміст домішок, величина питомої поверхні - можуть коливатися в залежності від способу отримання в досить широких межах. Так, в залежності від умов отримання, нанопорошки можуть мати сферичну, гексагональну, пластівчасту, голкову форми, аморфну структуру.

Методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів вельми різноманітні. Їх умовно можна розділити на хімічні і фізичні [27]. Так хімічні

реакції відіграють велику роль, наприклад, при випаровуванні в середовищі реакційних газів. В той самий час багато хімічних методів засновано на фізичних явищах (низькотемпературна плазма, лазерне випромінювання та ін.). Хімічні методи, як правило, більш універсальні і більш продуктивні, але управління розмірами, складом і формою частинок легше здійснюється при використанні фізичних методів, особливо конденсаційних.

Хімічні методи синтезу включають різні реакції і процеси, в тому числі процеси осадження, термічного розкладання або піролізу, газофазних хімічних реакцій, відновлення, гідролізу, електроосадження [28]. Регулювання швидкостей утворення і зростання зародків нової фази здійснюється за рахунок зміни співвідношення кількості реагентів, ступеня пересичення, а також температури процесу. Як правило, хімічні методи - багатостадійні і включають якийсь набір з вищеназваних процесів і реакцій.

Способи випаровування (конденсації), або газофазний синтез отримання нанопорошків металів, засновані на випаровуванні металів, сплавів або оксидів з подальшою їх конденсацією в реакторі з контрольованою температурою і атмосферою відносять саме до фізичних методів виробництва нанопорошків. Фазові переходи «пар-рідина-тверде тіло» або «пар-тверде тіло» відбуваються в обсязі реактора або на поверхні охолоджувальної підкладки або стінок.

Суть методів полягає в тому, що вихідна речовина випаровується шляхом інтенсивного нагріву, за допомогою газу-носія подається в реакційний простір, де різко охолоджується. Нагрівання матеріалу, який випаровується здійснюється за допомогою плазми, лазера, електричної дуги, печей опору, індукційним способом, пропусканням електричного струму через дріт. Залежно від виду вихідних матеріалів і одержуваного продукту, випаровування і конденсацію проводять у вакуумі, в інертному газі, в потоці газу або плазми. Розмір і форма частинок залежать від температури процесу, складу атмосфери і тиску в реакційному просторі

Золь-гелевий метод

Це технологія виготовлення матеріалів, в тому числі наноматеріалів, що включає отримання золю, тобто в колоїдній системі з рідким або газоподібним дисперсійним середовищем, в обсязі якої розподілена інша (дисперсна) фаза у вигляді дрібних твердих частинок, розмір яких лежить в межах від 1 до 100 нм.

Гель-метод полягає в осадженні з водних розчинів нерозчинних металевих з'єднань у вигляді гелів. Наступна стадія - відновлення металу. Цей спосіб застосовується для отримання порошків заліза та інших металів. Спосіб відновлення і термічного розкладання - зазвичай це наступна операція після отримання в розчині ультрадисперсних оксидів або гідроксидів з подальшим осадженням і сушінням. Як відновники, в залежності від виду необхідного продукту, використовують газоподібні агенти - як правило, водень, оксид вуглецю, або тверді відновники - вуглець, метали або гідриди металів.

Золь-гель-метод включає гідроліз попередника метало-органічної сполуки з отриманням оксогідроксидного з'єднання з подальшими конденсацією та полімеризацією для утворення мережі гідроксиду металу та пористого гелю відповідно до подальшим висушуванням та нагріванням гелю, що призводить до утворення наночастинок. Змінюючи умови змішування вихідних розчинів, сушки, можна змінювати морфологію розмір частинок питому поверхню матеріалу [29]. Є дієвим методом для виробництва нанопорошків ZrO_2 [30]

Гідротермальний метод

Гідротермальний синтез належить до синтезу сполуки в гідротермаль-ному розчині під впливом температури $> 100^\circ\text{C}$ та тиску вище 1 атм. Метод заснований на здатності води й водних розчинів розчиняти при високих

температурах (до 500°C) і тиску (10-80 МПа, іноді до 300 МПа) речовини, практично нерозчинні у звичайних умовах - деякі оксиди, силікати, сульфіді. Основними параметрами гідротермального синтезу, що визначають як кінетику процесів, що протікають, так і властивості продуктів, що утворюються, є початкове значення рН середовища, тривалість і температура синтезу, величина тиску в системі. Синтез здійснюється в автоклавах, що являють собою герметичні сталеві циліндри, здатні витримувати високі температури і тиск протягом тривалого часу.

Для отримання нанопорошків зазвичай використовуються або реакції високотемпературного гідролізу різних з'єднань безпосередньо в автоклаві, або гідротермальна обробка продуктів реакцій при кімнатній температурі - при цьому використовується різке збільшення швидкості кристалізації багатьох аморфних фаз в гідротермальних умовах. У першому випадку в автоклав завантажується водний розчин солей-прекурсорів, у другому - суспензія продуктів реакції в розчині, проведеної при звичайних умовах. Необхідності у використанні спеціального оснащення і наявності градієнта температури при цьому зазвичай не має.

При цьому способі виробляються керамічні золі шляхом хімічних реакцій у водному або органо-водному розчині при одночасному застосуванні нагрівання і тиску у присутності лугу або кислоти, які надають псевдокаталітичну дію на реакцію. Гідротермальний процес був визнаний одним з кращих, оскільки в цьому способі може бути розмір кристала контролюється і мініатюризується шляхом зміни умов процесу. У роботі [31] було досліджено гідротермічний процес одержання порошку з нанокристалічного цирконію у кубічній та тетрагональній фазах лужною обробкою цирконію.

Перевагами методу гідротермального синтезу є можливість синтезу кристалів речовин, нестабільних поблизу температури плавлення, можливість синтезу великих кристалів високої якості. Як недоліки варто відзначити

високу вартість обладнання і неможливість спостереження за кристалами в процесі росту.

Метод зворотного співосадження

Спосіб осадження полягає в осажденні різних сполук металів з розчинів їх солей за допомогою осаджувачів. Продуктом осадження є гідроксили металів. Як осаджувачі використовують розчини лугів натрію, калію та інші. Регулюючи рН і температуру розчину, створюють умови, при яких виходять високі швидкості кристалізації і утворюється високодисперсний гідроксид. Цим методом можна отримувати порошки сферичної, голчастою, лускатої або неправильної форми з розміром частинок до 100 нм.

Нанопорошки комбінованого складу отримують методом співосадження. В цьому випадку в реактор подають одночасно два або більше розчинів солей металів і луги при заданій температурі і перемішуванні. В результаті отримують гідроксидні з'єднання потрібного складу.

Спосіб спільного осадження включає осадження оксо-гідроксидної форми з розчину сольового попередника (наприклад, хлоридів та солей металевих нітратів) у розчиннику (наприклад, H_2O або NaOH) з використанням осаджувачого середовища. Існує процес зародження, за яким слідує фаза росту, коли буде досягнута критична концентрація виду в розчині. Співосадження використовували для синтезу наночастинок змішаного оксиду металу ZrO_2 наступним чином: структуру $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$, яку вже були попередньо розглянуту в якості застосування для детектування кисню [21] було також отримано завдяки методу співосадження. У дослідженні [14] автори проаналізували структуру та функціональні властивості різних типів цирконієвих композиційних матеріалів, отриманих методом осадження, та порівняли ці результати із структурою та властивостями матеріалів, отриманими за традиційною технологією.

1.5. Постановка задачі

Зважаючи на актуальність даної теми та незначне висвітлення в літературі теоретичних основ процесу розподілу електричного потенціалу по порошкових наноструктурах, метою даної роботи є дослідити таку взаємодію між частинками ZrO_2 в шарах з різним середнім розміром частинок. В разі виявлення в процесі моделювання різниці потенціалів між такими шарами дослідити фактори, які на неї впливають. Завдання:

- отримати порошки ZrO_2 спираючись на доступні та описані в літературі рецептури;
- змодельовати транспорт іонів та розподіл заряду в зразках;
- пояснити експериментальні результати проведенням аналізом моделювання.

Для досягнення поставленої мети необхідно виготовити декілька структур, що складаються з шарів частинок ZrO_2 з розміром що буде суттєво відрізнятися. Розробити модель, що описує отримані структури в залежності від варіації параметрів виробництва: пористість, кількість частинок, концентрація вільних іонів насиченої структури. Показати результати розв'язавши систему рівнянь чисельними методами. На основі результатів моделювань встановити можливо допустиму різницю потенціалів. Зробити висновки про доцільність використання запропонованих структур в якості селективного бар'єра паливного елементу.

1.6. Висновки до розділу 1

Підвищений інтерес до пошуку альтернатив традиційних джерел зберігання та виробництва енергії стимулює до покращення і без того перспективних технологій як от твердооксидні паливні елементи. Якщо поглянути

на властивості матеріалів що використовуються в їх конструкції під іншим кутом, то можливо розв'язати їх основні проблеми обмеження застосування. А саме зниження робочих температур при збереженні виключної провідної та фільтраційної здатності пористих мембран з діоксиду цирконію стає можливим завдяки виникненню додаткових зарядів на поверхні наночастинок та перерозподілу зарядів після адсорбції води.

Знаючи особливості виробництва наночастинок та специфіку їх поверхні, явищ які виникають в просторі навколо них у порах, можливо спрогнозувати подальшу поведінку структур загалом та фізичні властивості. На жаль, теоретичних знань поки не достатньо аби якісно описувати моделі електрокінетичних явищ у нанодисперсних середовищах, проте можливим і бажаним рішенням є чисельне моделювання яке описується в наступних розділах.

РОЗДІЛ 2.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Виготовлення нанорозмірних частинок

Найбільш прийнятним методом для синтезу нанопорошку діоксиду цирконію з додаванням 3% моль Y_2O_3 , був обраний метод зворотного спільного осадження. Процес виготовлення полягає у використанні водних розчинів цирконій та ітрій хлоридів, які додані відповідно до стехіометричних коефіцієнтів та в поєднанні водного розчину аміаку при $pH > 9$. Реакція осадження продукує деякі побічні продукти небажані для вмісту майбутнього матеріалу, тому опади необхідно циклічно промивати дистильованою водою. Після мікрохвильового сушіння гідрогелю гідроксиду цирконію було отримано ксерогель гідроксиду цирконію допованого ітрієм. Різний розмір частинок досягається за допомогою різної температури прожарювання. Так після 90 хвилин взаємодії на вихідні компоненти температурою 400 градусів Цельсію отримано частинки середнім розміром 10 нм (ZrO_2 -10), а при впливі 700 градусів розмір в середньому склав 20 нм (ZrO_2 -20).

Загалом дослідну структуру з порошків отримано внаслідок одновісного двостороннього стиснення в металевій пресформі доклавши зусилля 30 МПа. Форма таблеток надана завдяки компактуванню в умовах холодного ізостатичного пресування. Під тиском 200 МПа почергово додається один шар порошку ZrO_2 -10, а потім підпресовується другим шаром ZrO_2 -20. Загальна товщина двошарових структур становила 1 мм, кожного окремого шару 0.5 мм. Діаметр таблетки 2 сантиметри.

2.2. Характеризація зразків

Для аналізу морфології наночастинок було використано просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ). Завдяки цій техніці можливо отримати пряме (на відміну від відбитого) зображення об'єкта внаслідок проходження пучка електронів крізь об'єм матеріалу. Для дослідження використовували порошок виготовлений за аналогічною рецептурою, що і той з якого спресовані структури, але розпилений за допомогою ультразвуку в етиловому спирті на спеціальну вугільну підкладку.

Зображення ПЕМ формується шляхом поширення пучка хвиль (променя) на зразок. Деякі хвилі взаємодіють зі зразком, після чого отримане зображення збільшується серією лінз. Існують два типи взаємодій між електронами з променя (первинні електрони) та атомами зі зразка: пружне та непружне розсіювання. У разі пружного розсіювання сукупна кінетична енергія ($E = mv^2$) та комбінований імпульс ($E = mv$) атома та електрона, що взаємодіє однакові до і після їх взаємодії. Велика різниця у вазі між електроном і ядром на практиці означає, що електрони майже не передають кінетичну енергію або імпульс ядру, і, отже, ці події розсіювання є по суті еластичними: інформація (високої роздільної здатності) від зразка присутня в пружно розсіяному електроні. Непружне розсіювання відбувається, коли кількість кінетичної енергії або імпульсу не зберігається. Енергія передається зразку і викликає радіаційне випромінювання. Процеси непружного розсіювання менш локалізовані, ніж пружне розсіювання, і не можуть сприяти отриманню інформації з високою роздільною здатністю. Крім того, зменшена енергія первинних електронів означає, що вони не взаємодіють з лінзами, так само як електрони, які зберегли свою енергію, що призводить до відмінностей у фокусних відстанях.

Пучок електронів, що виходить з катода зазнає прискорення в електромагнітному полі високої напруженості. На відміну від оптичного мікроскопа, в просвічуючому електронному мікроскопі для фокусування променя використовується система магнітоелектричних лінз. Керуючи магнітним полем конденсора можна досягти, щоб електрони в пучку рухались паралельно досягаючи вибраної ділянки зразка. При попаданні на об'єкт та частина електронів, яка уловлюється діафрагмою і не зазнає розсіювання показується на екрані у вигляді прямого зображення реальної структури. Таким чином можна оцінити ці зображення та встановити розміри наночастинок [32].

Альтернативним способом визначення геометричного розміру частинок також є атомно-силова мікроскопія (АСМ). Основною перевагою є те, що даний метод дозволяє відтворювати вигляд поверхні з точністю до окремого атома. В основі методу лежить використання спеціальної сканувальної голки, яка рухається на мікроскопічні відстані вгору або вниз і взаємодіє на таких масштабах з поверхнею досліджуваного зразка коли пересувається нею.

Для забезпечення високоточного переміщення щупа мікроскопа використовуються п'єзоелектричні елементи. Дані пристрої пропорційно прикладеній напрузі змінюють власну форму і можуть стискатися або подовжуватись, тому рухаючись над нерівною поверхнею, щуп намагається триматися однакової відстані відповідно до рельєфу. Такий рух фіксується за допомогою контрольного лазерного променя, відбитого від закріпленого дзеркала. Тільки після того, як світло від лазера потрапляє на фотодетектор можна відстежити коливання кантилевера. Надалі, в ході налізу оптичний сигнал за допомогою спеціальних алгоритмів переводиться у звичні для сприйняття топографічні карти досліджуваних зразків.

НЧ можуть набувати різної форми, залежно від фізичних/хімічних взаємодій, які регулюють виготовлення. Найпопулярнішою є куляста форма, яку легко отримати з енергетично вигідних причин. Кілька еталонних

матеріалів на основі сферичних НЧ, що поставляються в моно- та/або мультимодальних дисперсних суспензіях, можна точно виміряти.

Даний підхід дає змогу оцінити розподіл отриманих наночастинок в порошку ZrO_2 за результатами вимірювань вертикальних розмірів НЧ. Для отримання моношару диспергованих наночастинок, розташованих так, щоб відстань між окремими частинками перевищувало діаметр СЗМ зонда, спиртову суспензію НЧ ZrO_2 попередньо обробляли в ультразвуковій ванні. Потім її рівномірним шаром наносили на поверхню підкладки (слюда) і висушували потоком аргону. Отримання моношару НЧ дозволило з високою точністю вимірювати вертикальний розмір часток і отримати коректні результати методом програмної реконструкції [33]. Очікується, що розміри частинок отримані за допомогою ПЕМ та АСМ не сильно мають відрізнятися.

Для подальшого моделювання важливо також визначити поверхневий потенціал частинок. Це вимірювання було проведено за допомогою сканування Кельвін-зонд мікроскопії (СКЗМ), що є подібним до АСМ, але без прямого контакту між зразком і приладом. Тут так само поверхнею рухається електрод, але між зразком і кінцем щупа утворюється конденсатор постійної ємності. При досягненні коливання на певній резонансній частоті можна встановити яка різниця потенціалів цьому відповідає [34]. Такі коливання теж фіксуються лазером і обробляються у вигляді контрастної мапи як і АСМ. Завдяки методу СКЗМ, в такому режимі частотної модуляції, можливо провести вимірювання зразків із просторовою роздільною здатністю близько 10 нм при чутливості електричного потенціалу 0,1 мВ.

У використаному мікроскопі (*NanoScope IIIa Dimension3000TM*) встановлені PtIr зонди номінальним радіусом 20 нм. За два проходи поверхнею температурою $T = 300$ К вдалося спершу зареєструвати профіль поверхні, а по-друге — виміряти контактну різницю потенціалів (КРП). Для досягнення найвищої чутливості та усунення Ван-дер-Ваальсової взаємодії було

вибрано висоту підйому наконечника 10 нм. Поверхневий потенціал окремо розташованих НЧ буде ні що інше, як контактна різниця потенціалів між підкладкою і частинкою. Для цього на підкладку подається нульовий потенціал, а зонд лишають нейтральним.

Для визначення питомої поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$) наночастинок (НЧ) скористуємось рівнянням Брунауера-Еметта-Теллера (БЕТ 2.1) для аналізу ізотерми адсорбції-десорбції, яку отримали на установці СОРБІ MS фірми «Meta». Перед вимірюванням нанопорошок необхідно просушити при температурі 140°C протягом 30 хв для видалення зайвої адсорбованої води. Точність результатів, яку можливо досягти, не перевищує $\pm 6\%$.

$$S_{\text{БЕТ}} = \frac{v_m N s}{V a} \quad (2.1)$$

де v_m — одношаровий об'єм адсорбованого газу, N — число Авогадро, s — поперечний переріз зразка що адсорбує, V — молярний об'єм адсорбційного газу та a — маса твердого зразка або адсорбенту.

Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) проводилися за допомогою потенціостата СНІ660Е. Електричне з'єднання зі зразком проводилося з використанням дводротової схеми. Швидкість сканування потенціалу була обрана рівної $0,05 \frac{\text{В}}{\text{сек}}$ в області потенціалів що прикладаються від -2 до + 2 В. Оскільки опір зразків істотно відрізнявся, вимірювання струму відбувалися при різних параметрах струмової чутливості потенціостата (максимальна чутливість даного приладу $10^{-12} \frac{\text{А}}{\text{В}}$). Характеристики даного потенціостата дозволяють впевнено вимірювати струми аж до 10-15 А. При цьому, щоб уникнути впливу електромагнітних наведень, вимір проводилися в екранованій камері (клітці Фарадея), яка поставляється з цим приладом. Контакти до зразка були притиснені та складалися з луджених індієм пружних пелюсток бронзової фольги. Виміри проводилися при кімнатній температурі ($T = 295\text{K}$).

2.3. Компактування частинок у двошарову структуру

Для отримання структури що буде складатися з 2 шарів частинок різного розміру необхідно виконати одновісне двостороннє пресування розсипу порошків під тиском 30 МПа помістивши їх металеву пресформу. Подальшої рівномірності можна досягти після компактування в умовах холодного ізостатичного пресування при тиску 200 МПа.

Холодне ізостатичне пресування — це метод ущільнення порошкоподібних матеріалів у тверду однорідну масу перед механічною обробкою або спіканням. Інколи називають гідростатичним пресуванням, це дуже простий процес, здатний виробляти заготовки або пресформи високої цілісності, які при випалюванні демонструють незначні деформації або розтріскування. Якість порошку та конструкція інструменту відіграють важливу роль в успішній експлуатації процесу. Коли метод використовується повною мірою, можна виробляти компакти, які не потребують подальшої механічної обробки. На рисунку 2.1 представлена типова схема холодного пресування.

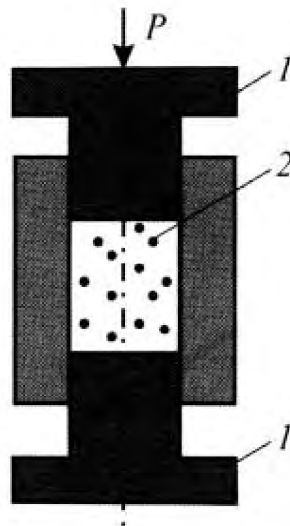


Рисунок 2.1 — Пресформа для виробництва зразка: 1) - пуансони, 2) порошок, що пресується [27]

Через очевидну простоту методу існує і низка недоліків, які виникають по всьому об'ємі та призводять до окальної нерівномірності властивостей ви-

робу. Завдяки тертю матеріалу при контакті зі стінкою пресформи, виникає певна анізотропія основних фізичних якостей виробу в різних напрямках, що може бути джерелом макродефектів [35]. Зазвичай джерелом виникнення таких проблем із щільністю по висоті слугує те, що втрати на подолання пристінного тертя тим більші, чим істотніша доля нанопорошків з розвиненою питомою поверхнею (близько $10-100 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$).

Встановлено, що рівняння логарифмічного, степеневого або експоненціального виду, добре описують ущільнення порошку у тверде тіло в процесі такого пресування. Також є декілька основних моделей ущільнення що використовуються в рамках такого математичного опису: континуальні, дискретні, моделі кінцевих або граничних елементів. Завдяки використанню мастил і пластифікаторів зазвичай вдається зменшити ефект тертя і відповідно покращити рівномірність матеріалу в спресованих зразках і збільшує термін служби пресформ, проте це може додатково забруднювати матеріал або створювати зайві пори при спіканні, що ускладнює подальшу технологію виробництва.

2.4. Оцінка пористості у виготовленій структурі

Відповідно до описаного процесу пресування нанопорошкових структур можна зробити ряд припущень про розподіл матеріалу всередині. Це необхідно для коректного визначення пористості шарів частинок тому, що властивості пористих речовин можуть значно відрізнятися від властивостей об'ємного матеріалу особливо коли це стосується транспорту іонів в порах. По-перше, припускаємо, що після якомога щільнішого стиснення порошку, відстань між частинками в межах одного шару мінімальна. По-друге, як для моделювання допустимо, що в окремому шарі всі частинки матимуть сферичну форму та розміщуються на однаковій дистанції одна від одної.

Оцінка кількості рівних сфер в обмеженому об'ємі давно цікавить математиків як практична задача. Єдиним відомим результатом їх можливого пакування є положення, що однакові сфери в замкнутому просторі можуть займати положення у вигляді гранецентрованої кубічної (ГЦК) ґратки та гексагональної щільноупакованої (ГЩ) ґратки й таке положення буде найщільнішим.

Згідно з рисунком 2.2 стає очевидно, що сфери в обох варіантах пакувань розміщуються схожим чином, проте частинки у гексагональному випадку розміщення складаються в регулярні комбінації, які чергуються кожних 2 шари (АВ) і відрізняються лише тим, що зсунуті на величину радіуса сфери, а у випадку гранецентрованої ґратки такого чергування зазнають кожні 3 шари (АВС).

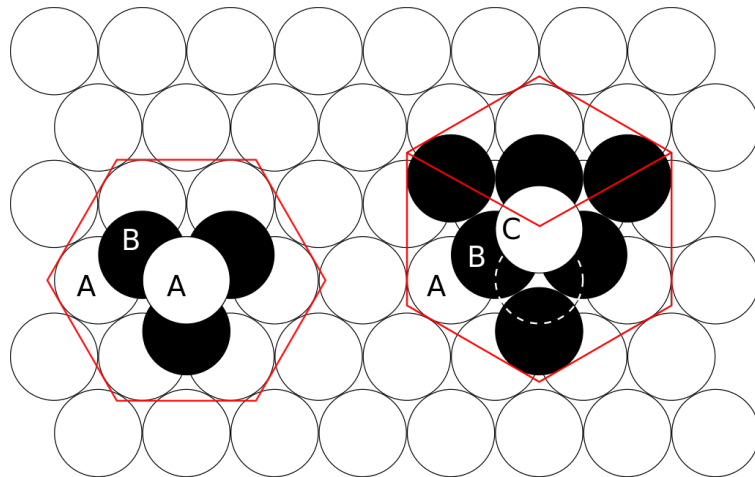


Рисунок 2.2 — Порівняння ГЩ (ліворуч) і ГЦК (праворуч) пакувань

Тому відмінність між структурою ГЦК та ГЩ полягає у тому, як буде зсунутий лише один шар С: відповідно шару А чи на пів радіуса вбік. Тому за середньою щільністю вони не відрізняються і ця величина складає:

$$Y_{max} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \quad (2.2)$$

Дані конфігурації не є просто одними з багатьох випадкових способів пакування, а мають найвищу щільність серед усіх можливих впорядкованих

випадків пакувань сфер у тривимірному просторі, чому існує відповідне математичне доведення [36]. Розділ математики що займається подібного роду задачами називається комбінаторна геометрія і раціональний розподіл однакових сфер в різні об'ємні фігури зустрічається в багатьох прикладах цієї дисципліни. Проте зазвичай розв'язки цих задач описані в літературі засновані лише на прямому моделюванні та кількісному розрахунку. Натомість якісне описання в залежності від низки параметрів — наприклад від радіуса частинок відстані між собою, площі контакту — досі не існує.

Нехай припустимо для оцінки кількості частинок, які складають основу шарів досліджуваної структури в області контакту, що їх розподіл відбувся відповідно до ГЦ ґратки так, що їх центри лежать у вузлах правильного тетраедра з довжиною сторони $2R + d$, де d — відстань між границями частинок. При дослідженні різної пористості структур та відповідно її впливу на фізичні величини будемо на майбутнє будемо звертатись саме до параметра d оскільки він безпосередньо пов'язаний із розміром пор у виготовленій структурі. Таким чином коли зануляємо цю відстань $d = 0$ частинки займають найщільніше положення в циліндрі подібно до того, як це представлено на рис. 2.3.

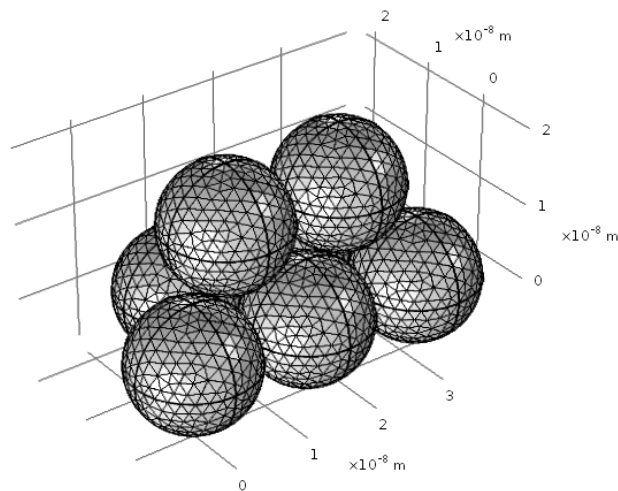


Рисунок 2.3 — Модель комплектування частинок

Тоді при вибраній конфігурації кількість частинок у фіксованому об'ємі зразка можна визначити як:

$$n_{height} = \frac{(h_{sample} - (2R + d) \cdot (1 - \sqrt{\frac{2}{3}}))}{\sqrt{\frac{2}{3}}(2R + d)} \quad (2.3)$$

$$n_{diam} = \frac{d_{sample}}{2R + d} \quad (2.4)$$

де n_{height} — кількість частинок по висоті вибраного об'єму h_{sample} , n_{diam} — кількість частинок по ширині d_{sample} .

Через те, що розміри частинок достатньо малі порівняно з розмірами зразка $\frac{2R}{d_{sample}} \approx 10^{-7}$, кількість частинок можна визначити по формулі об'єму циліндра:

$$N = \frac{\pi n_{diam}^2}{4} \cdot n_{height} = \frac{\pi d_{sample}^2 h_{sample}}{4\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot (2R + d)^3} \quad (2.5)$$

Таким чином, максимально допустиму щільність пакування можна оцінити як ту при якій $d = 0$ і визначається як відношення загального об'єму всіх частинок до об'єму циліндричного зразка:

$$Y = \frac{16R^3 \cdot N}{3d_{sample}^2 h_{sample}} = \frac{\pi}{6\sqrt{\frac{2}{3}}} \approx 0,64 \quad (2.6)$$

Підсумувавши всі припущення і математичні вирази маємо залежність пористості (P) структур від відстані між частинками:

$$P = 1 - Y = 1 - \frac{4\pi \cdot R^3}{3\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot (2R + d)^3} \quad (2.7)$$

2.5. Комп'ютерне моделювання

Аби врахувати вплив подвійного електричного шару, для знаходження електричного потенціалу φ , який виникає всередині досліджуваної області, не достатньо вирішити лише рівняння Пуассона (2.8), а також варто розглянути рівняння Нернста-Планка (2.11) для врахування руху заряджених іонів в полі потенціалу частинок та при встановленому градієнті концентрацій.

$$\int \Delta\varphi dV = - \left(\int \frac{\rho_{10}}{\varepsilon_{10}\varepsilon_0} dV_{10} + \int \frac{\rho_{20}}{\varepsilon_{20}\varepsilon_0} dV_{20} + \sum^{N_{10}} \oint \sigma_{10} dS_{10} + \sum^{N_{20}} \oint \sigma_{20} dS_{20} \right), \quad (2.8)$$

де $\rho_{10,20}$ — об'ємна густина заряду у міжчастинковому просторі порошку ZrO_2-10 або ZrO_2-20 , $\sigma_{10,20}$ — поверхнева густина заряду, $S_{10,20}$ — поверхня частинок відповідного розміру, $N_{10,20}$ — кількість частинок в шарі.

Об'ємну густину заряду можна визначити з двох основних міркувань. По-перше, в обох шарах частинок має виконуватись умова електронейтральності тобто сума всіх поверхневих зарядів має дорівнювати об'ємному заряду в міжчастинковому просторі:

$$\rho \cdot (1 - p) = \sigma \cdot \frac{k \cdot p}{R}, \quad (2.9)$$

де p — відношення об'єму частинок до об'єму пористого матеріалу, R — радіус частинки, k — геометричний коефіцієнт який дорівнює 3 для тривимірних структур та 2 для двовимірних. А по-друге, об'ємна густина заряду пропорційна сумі концентрацій іонів (c) різного знаку (z), яка виникає внаслідок розщеплення нейтральних молекул води і осіданні частини з них на поверхні частинок.

$$\rho = F \cdot \sum z_i c_i, \quad (2.10)$$

де F — стала Фарадея.

Своєю чергою для визначення розподілу концентрацій в кожній точці маємо рівняння Нернста-Планка:

$$-\nabla D_i \nabla c_i - z_i \mu_i F \cdot c_i \nabla \varphi = 0, \quad (2.11)$$

де D_i — коефіцієнт дифузії іонів, μ_i — мобільність іонів.

2.5.1. Опис геометрії та сітки

Дані рівняння можливо вирішити за допомогою програмного пакета COMSOL Multiphysics. Для цього створено окремий інтерфейс *Nernst-Planck-Poisson Equations*, який можна знайти у гілці *Chemical Species Transport* під час додавання фізичних рівнянь який є ніщо іншим як поєднанням окремих модулів *Electrostatics* та *Transport of Diluted Species*. Також додано мультифізичний вузол *Space Charge Density Coupling*. Цей вузол обчислює локальний об'ємний заряд на основі локальних концентрацій і зарядів видів в інтерфейсі транспортування розбавлених видів і додає його до рівняння Пуассона в інтерфейс *Electrostatics*.

Це дозволяє моделювати поділ заряду, який зазвичай виникає поблизу поверхні електрода, де іони в електроліті притягуються та відштовхуються неекранованим надлишковим зарядом на електроді. Область поділу заряду, яку також називають дифузним подвійним шаром, зазвичай простягається на кілька нанометрів від поверхні електрода в електроліт. Вивчення поділу зарядів важливо для застосувань, які розглядають дуже тонкі шари електроліту, наприклад, електрохімічні конденсатори, проблеми атмосферної корозії, іонно-селективні польові транзистори (ISFET) та наноелектрохімію.

Моделювання такої зв'язаної задачі в тривимірному просторі є не простою задачею оскільки система рівнянь сильно нелінійна і досягнення

збіжності особливо в нанорозмірному масштабі при відстані між частинками в декілька нанометрів вимагає розбиття на дуже густу розрахункову сітку, що своєю чергою потребує великих ресурсів.

Тому для спрощення обрахунків задачу було розв'язано у двовимірній проекції. Шари частинок комплектуються найщільніше займаючи мінімальний об'єм в межах виділеної області $\approx 166 \times 44$ нм. Розташування їх центрів можна представити у вигляді вершин рівносторонніх трикутників зі стороною $2R + d$ де d — відстань між частинками яка змінювалась в межах від 1-го до 3σ нм.

Через несиметричність геометрії, було побудовано неструктуровану тетраедральну сітку зображену на рис. 2.4. Через те, що відстань між частинками порядку нанометра сітка має бути доволі густа тому максимальний розмір елементів складає $3.33 \cdot 10^{-9}$ м, мінімальний — $1.25 \cdot 10^{-11}$ м, а загальна кількість елементів близько 10000. Це дозволяє прорахувати більшу кількість конфігурацій геометрії та вхідних параметрів та зробити більш детальний аналіз.

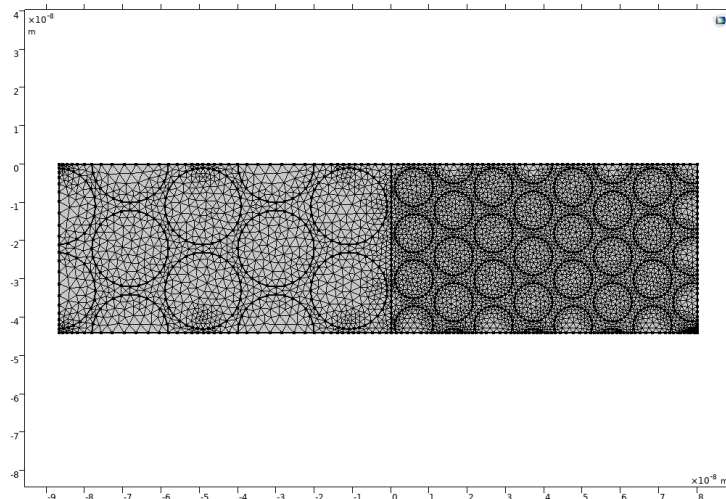


Рисунок 2.4 — Розрахункова сітка

Найбільшу цікавість для дослідження становить область контакту двох шарів, тому, що саме в ній відбувається перерозподіл зарядів і порушується умова електронейтральності. Моделювання всієї структури також не було б доречним оскільки область виникнення просторового заряду набагато

менша за лінійні розміри зразка. Достатньо обрати переріз контакту в самому центрі.

2.5.2. Вхідні параметри та граничні умови моделі

Оскільки основна система рівнянь розв'язується стосовно концентрації та потенціалу визначимо необхідні граничні та початкові умови для цих величин. Оскільки ми припускаємо, що в шарі частинок внаслідок адсорбції іонів виникає поверхневий заряд і відповідний поверхневий потенціал, то цей потенціал має бути однаковим в певному шарі оскільки з боків моделі частинки оточені такими самими зарядженими частинками тому в цій суперпозиції ми визначаємо потенціал у виділеній області. Для цього приймаємо, що градієнт потенціалу з бічних сторін моделі дорівнює нулю $\nabla\varphi = 0$. Натомість зі сторін двох шарів частинок різного розміру ми маємо отримати якийсь відносний перепад потенціалу аналогічно як це спостерігається в конденсаторах тому за межами області контакту приймаємо значення потенціалу постійним. Тому зануляємо потенціал на одному краю моделі $\varphi = 0$ В та електричне поле з іншого $\nabla\varphi = 0$.

Концентрація вільних іонів OH^- та H^+ у воді складає лише $c = 10^{-7}$ моль/л. Проте внаслідок зближення з активною поверхнею діоксиду цирконію нейтральні молекули води розщеплюються на нові іони [37]. Таким чином порушується баланс концентрацій оскільки нові негативні адсорбуються на вакансіях поверхні наночастинок, а в міжчастинковому лишаються лише позитивні іони та початкова кількість негативних. Кількість надлишкових позитивних іонів що лишаються відповідна до величини поверхневого заряду частинок і обраховується поєднавши формули 2.10 та 2.9:

$$c_+ = c_- + \sigma_{10,20} \cdot \frac{k \cdot p}{FR(1 - p)}. \quad (2.12)$$

Оскільки ця концентрація залежить від сумарного заряду в шарі та радіусу частинок, відповідно глибоко в шарах частинок різного розміру встановлюється різна концентрація позитивних іонів і в області їх контакту відбувається дифузія.

Поверхневий заряд частинок обрано відповідно до наближеного значення заряду виходячи з кількості адсорбованої речовини поверхнею ZrO_2 [9] $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$ Кл/м². Це значення сильно залежить від концентрації іонів і в інших джерелах при тому самому нейтральному рівні Ph може становити вдвічі, а подекуди й на порядок більше значення [38].

Значення відносної діелектричної проникності взято відповідно до властивостей води та діоксиду цирконію: $\varepsilon_{\text{ZrO}_2} = 25$ та $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$. Основні граничні та початкові умови моделі зображено на рисунку 2.5.

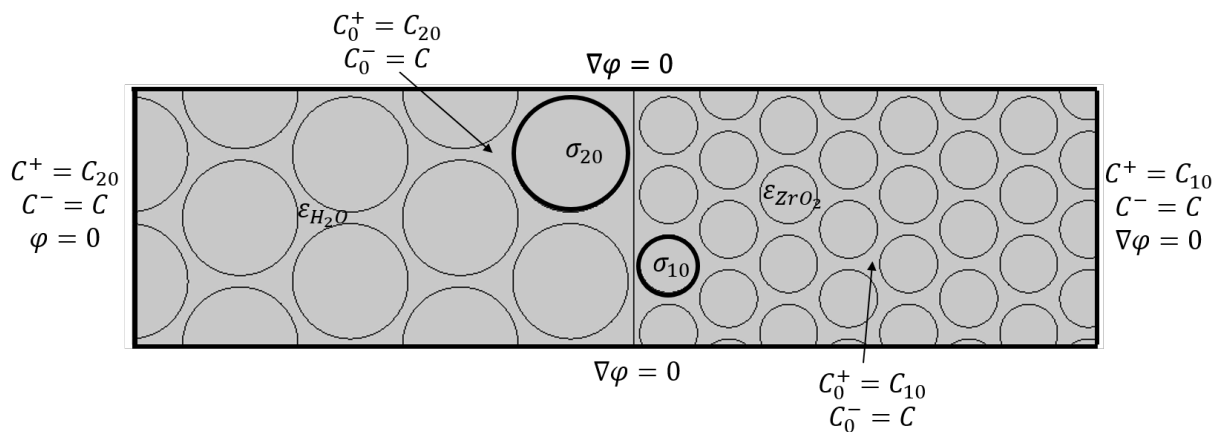


Рисунок 2.5 — Граничні та початкові умови моделі

Мобільність зарядів в структурі діоксиду цирконію для рівняння можна визначити виходячи з виміряного значення його іонної провідності σ' [39] та за формулою:

$$\mu = \frac{\sigma'}{c \cdot F} = \frac{10^{-9} \frac{\text{СМ}}{\text{М}}}{96485 \frac{\text{Кл}}{\text{Моль}}} = 1.0364 \cdot 10^{-10} \frac{\text{М}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \quad (2.13)$$

Проте якщо використати залежність Айнштайна-Нернста для дифузії заряджених частинок, то можна спростити рівняння 2.11 і виключити

мобільність та дифузію з розгляду взагалі:

$$D = \mu \cdot RT \quad (2.14)$$

$$-\Delta_i - z_i \frac{F}{RT} \cdot {}_i\nabla\varphi = 0, \quad (2.15)$$

2.6. Висновки до розділу 2

Для дослідження розподілу потенціалу в нанопористих структурах на основі ZrO_2 необхідне поєднання багатьох наукових методів. Після виробництва порошків ZrO_2 методом зворотного співосадження необхідно визначити геометричні розміри їх наночастинок за допомогою атомно-силової та просвічуючої мікроскопії та встановити поверхневий потенціал отриманих структур за допомогою силового Кельвін-зонд сканування. Завдяки цим методам можна отримати необхідні параметри для подальшого моделювання, щоб пояснити ефект який виникає в результаті дослідження вольт-амперних характеристик пористих композитів.

Беручи до уваги особливості компактування частинок в матеріалі після їх холодного двостороннього пресування, в припущенні їх оптимального розміщення, оцінено пористість структур, залежно від кількості частинок у виділеній області та відстані між частинками.

Для математичного опису досліджуваного явища необхідно означити рівняння Пуассона та Нернста-Планка для області контакту двох шарів наночастинок різного розміру та знайти за допомогою програмного пакета *COMSOL Multiphysics* їх чисельний розв'язок. Вхідні параметри, а саме густина поверхневого заряду та концентрація іонів приймається відповідно до реальної поведінки адсорбції води на поверхні діоксиду цирконію.

РОЗДІЛ 3.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Експериментальні результати

Як було зазначено раніше при температурі відпалу 400°C вдалося отримати порошки складу $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ моль}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ тетрагональну модифікацію з середніми розмірами частинок $2R \approx 8 - 10 \text{ нм}$ (ZrO_2-10). При температурі 700°C був отриманий порошок (ZrO_2-20) з середніми розмірами частинок $D \approx 18 - 20 \text{ нм}$. Завдяки вимірам за методикою БЕТ можна встановити що питома поверхня отриманих нанопорошків після пресування становить $122 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ для (ZrO_2-10) і $50 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ для (ZrO_2-20). Дані ПЕМ порошків ZrO_2-10 і ZrO_2-20 показані на рис. 3.1. На гістограмах на рис. 3.1(b, d) видно, що

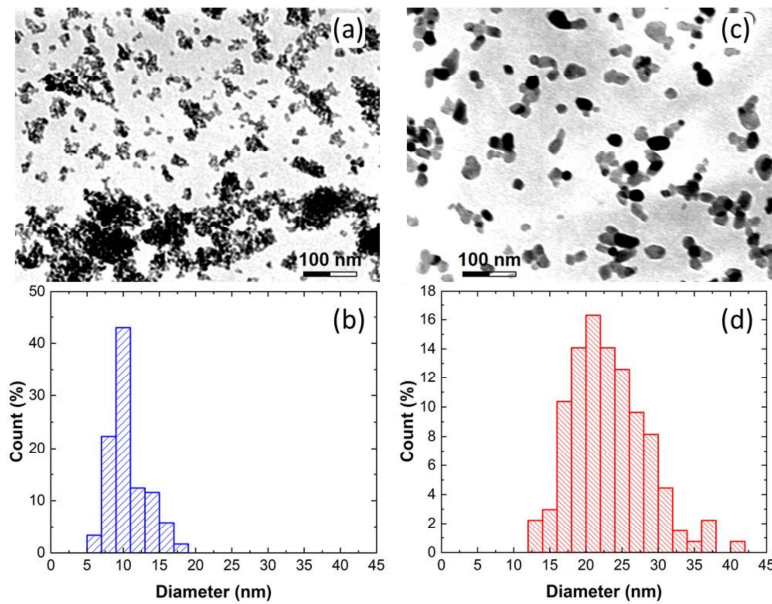


Рисунок 3.1 — Зображення ПЕМ та відповідні гістограми діаметрів для зразків, які синтезовані при температурі 400°C (a, b) і 700°C (c, d)

понад 50% НЧ ZrO_2-10 мають розмір в діапазоні $d \approx 9 - 11 \text{ нм}$, а близько 60% частинок ZrO_2-20 - в діапазоні $d \approx 15 - 25 \text{ нм}$, що відносно добре узгоджується з даними АСМ (рис. 3.2).

Топографічні карти НЧ, диспергованих на поверхні підкладки, наведені на рис. 3.2 (а, с). Завдяки зображеному контрасту можемо спостерігати вигляд наночастинок по висоті на гладкій підкладці графіту. Контактна різниця потенціалу тих самих зразків, у порівнянні з потенціалом підкладки, який прийнятий за 0, показані на рис. 3.2 (b, d). Не обходиться і без адсорбції забруднень з атмосфери на межі шарів графена, що видно на самій підкладці у вигляді невеликих флуктуацій потенціалу (світлий контраст).

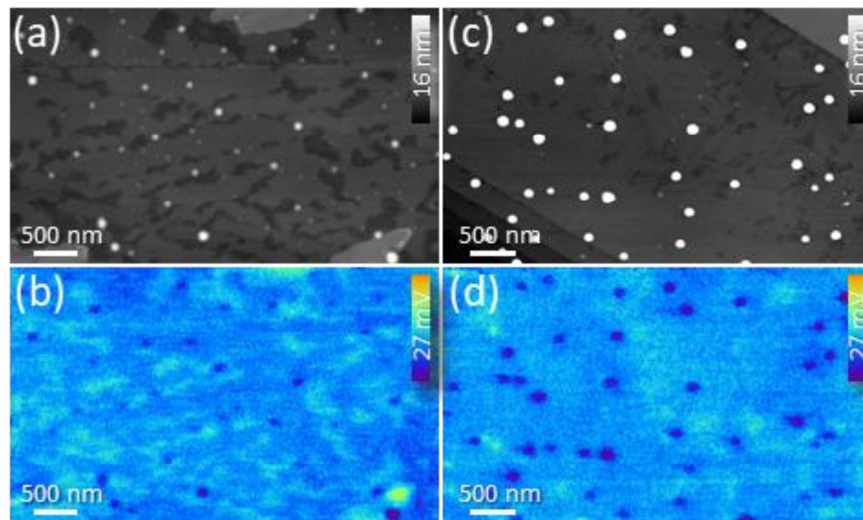


Рисунок 3.2 — Карти топографії та КРП для зразків $\text{ZrO}_2-10^\circ\text{C}$ (a, b) та $\text{ZrO}_2-20^\circ\text{C}$ (c, d). Топографія (a, c) та відповідний поверхневий потенціал (b, d)

Згідно з даними СКЗМ, різниця поверхневого потенціалу частинок ZrO_2-10 і ZrO_2-20 становить 40-45 мВ. Для визначення локального заряду частинок можемо вважати, що:

$$Q = k \cdot \varphi \cdot R, \quad (3.1)$$

де k — коефіцієнт, що залежить від діелектричних властивостей частинок і навколишнього середовища, φ — потенціал, а R — радіус наночастинок. На рис. 3.3 наведено залежності $Q(2R)$ для наночастинок ZrO_2-10 (лінія 1) і ZrO_2-20 (лінія 2) отримані за даними СКЗМ. З цих результатів можна зробити висновок, що значення заряду для НЧ ZrO_2-10 і ZrO_2-20 відрі-

зняються більш ніж у два рази. Як видно з (рис. 3.3), можемо розділити обидві групи точок, що відповідають значенням заряду НЧ, бо кожен масив можна апроксимувати окремою лінійною залежністю. При цьому відповідні залежності мають трохи різний кут нахилу. Зсув $Q(2R)$ для НЧ ZrO_2-10 (лінія 1 рис.3.3) щодо залежності для НЧ ZrO_2-20 (лінія 2 рис.3.3), обумовлений різною щільністю поверхневого заряду у часток ZrO_2-10 і ZrO_2-20 .

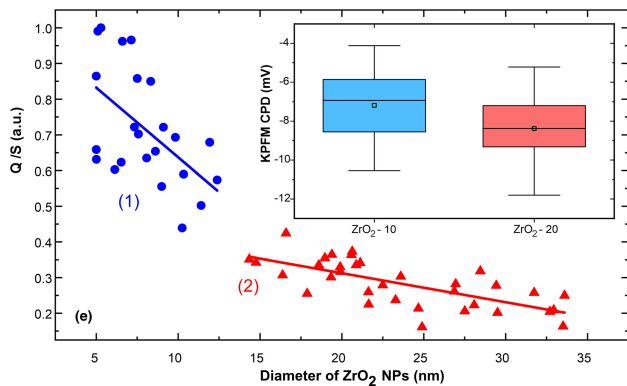


Рисунок 3.3 — Залежність локального заряду (в у.о.) частинок від їх діаметра ZrO_2-10 (масив 1) і ZrO_2-20 (масив 2)

На рис. 3.4, показані різні стадії проникнення контрастної рідини через двошарову структуру $\text{ZrO}_2-10/20$. В ролі контрастної рідини використовували тетраетил-4,4-діамінотрифенілметану оксалат. Як видно з рис. 3.4, межа розділу між шарами ZrO_2-10 та ZrO_2-20 виявляється в колірному контрасті. Різні ступені забарвлення шарів, що утворюють цю структуру, вказують на різну геометрію та щільність пор у шарах. Майже миттєве проникнення краплі контрастної рідини, нанесеної на поверхню, в основну масу зразка свідчить про наявність наскрізних пор у структурі $\text{ZrO}_2-10/20$.

На малюнку 3.5 показані основні та досить типові особливості зміни струму при застосуванні потенціалу для всіх досліджених двошарових гідратованих $\text{ZrO}_2-10/20 + \text{H}_2\text{O}$ структур. Їх попередня обробка при температурі $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв призводить до зневоднення, викликаного десорбцією фізично адсорбованих молекул води з поверхні ZrO_2 , при цьому залишаються гідроксильні групи НЧ на поверхні, оскільки для їх видалення

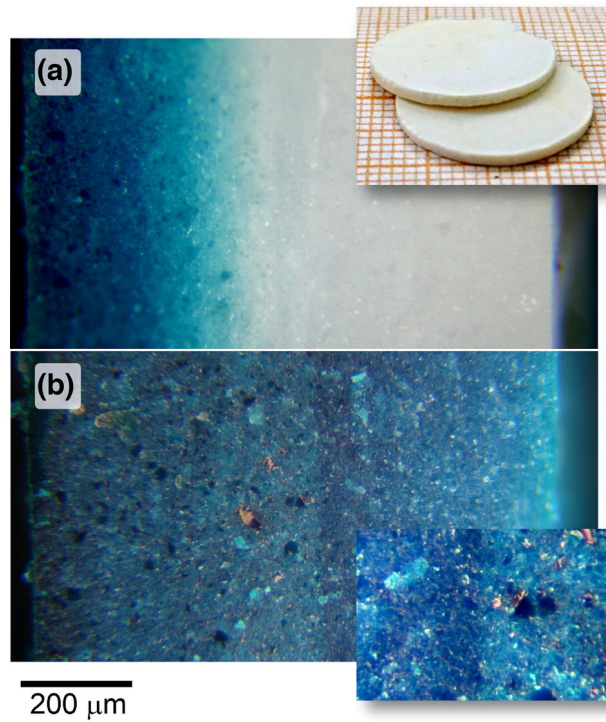


Рисунок 3.4 — а) - Зображення перерізу розділу $\text{ZrO}_2\text{-10/20}$ на початковому етапі проникнення контрастної рідини в пори та б) - після завершення процесу проникнення. На вставках зображено огляд відповідних ущільнених двошарових зразків (зверху) і збільшений фрагмент межі між шарами, просоченими рідиною (знизу)

потрібні вищі температури до $600\text{ }^\circ\text{C}$. $\text{ZrO}_2\text{-10/20}$ структура за відсутності води діє як хороший діелектрик і практично не проводить струм (верхня вставка). На малюнку також показані ВАХ $\text{ZrO}_2\text{-10/20}+\text{H}_2\text{O}$, отриманий

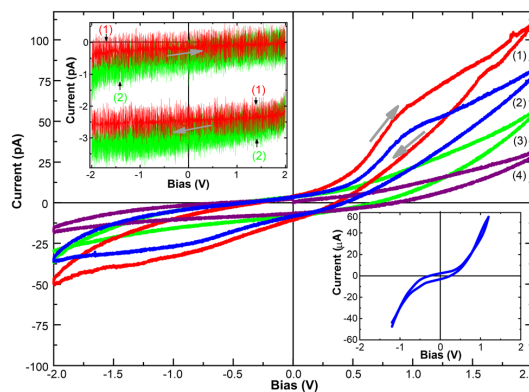


Рисунок 3.5 — ВАХ $\text{ZrO}_2\text{-10/20}+\text{H}_2\text{O}$. Верхня вставка показує ВАХ, властиві повітряному проміжку 1 мм за відсутності зразка (крива 1) і ВАХ характеристику $\text{ZrO}_2\text{-10/20}$ після попередньої обробки при $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв (крива 2). Нижня вставка ілюструє ВАХ шару дистильованої води між вимірювальними контактами на відстані 1 мм.

після кількох безперервних циклів вимірювання в абсолютно ідентичних умовах (криві 1-4). Така ВАХ характерна для систем, які є електрохімічними конденсаторами. Спостерігається ефект гістерезису в структурах можна

пояснити відносно великою ємністю структур, які становлять собою набір шарів, що чергуються з різною діелектричною проникністю, які можна розглядати як набір змішаних (послідовних і паралельних) конденсатори, з'єднані один з одним. Ефект накопичення заряду на обкладках конденсатора може бути пов'язаний з наявністю в провідності іонної складової, поява якої пов'язана з наявністю води, дисоційованої на іони. Усі наведені ВАХ є асиметричними відносно потенціалу «0». Струми на плюсовій гілці (позитивний контакт прикладається до шару $\text{ZrO}_2-20+\text{H}_2\text{O}$, а негативний - до шару $\text{ZrO}_2-10+\text{H}_2\text{O}$) в середньому в 1,5-3 рази перевищують струми в негативній гілці.

Іншими словами, ВАХ на рис. 3.5 мають випрямляючий характер з максимальним коефіцієнтом випрямлення цієї структури приблизно 3, а область некомпенсованих зарядів стаціонарних іонів (збіднений протонами шар) локалізована в $\text{ZrO}_2-10+\text{H}_2\text{O}$. З часом під час сканування амплітуда струмів зменшується, але їхня асиметрія відносно потенціалу «0» все ще зберігається. Подібним чином змінюється значення вольт-амперного гістерезису, що свідчить про падіння ємності структури після кількох циклів вимірювань. Тому для першого і наступних циклів вимірювань при потенціалі 0 В значення ємності становлять 145, 120, 119 і 90 пФ відповідно.

3.2. Результати моделювання

Для опису нелінійної вольт-амперної характеристики зразків було проведено моделювання розподілу електричного заряду та транспорту іонів в області контакту шарів частинок що вдвічі відрізняються за розміром. Згідно з результатами оцінки заряду частинок (рис. 3.3), поверхневий заряд в шарі частинок ZrO_2-10 вдвічі більший за поверхневий заряд в шарі ZrO_2-20 . Тому згідно з [38] прийmemo $\sigma_{10} = 5 \cdot 10^{-4}$ Кл/м², а $\sigma_{20} = 2.5 \cdot 10^{-4}$

Кл/м². Тоді згідно з 2.9 можемо визначити який заряд знаходиться в просторі навколо частинок. На рис. 3.10 залежність цієї величини від параметра P .

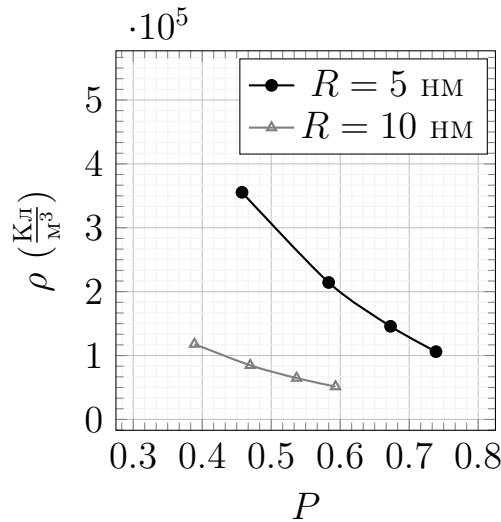
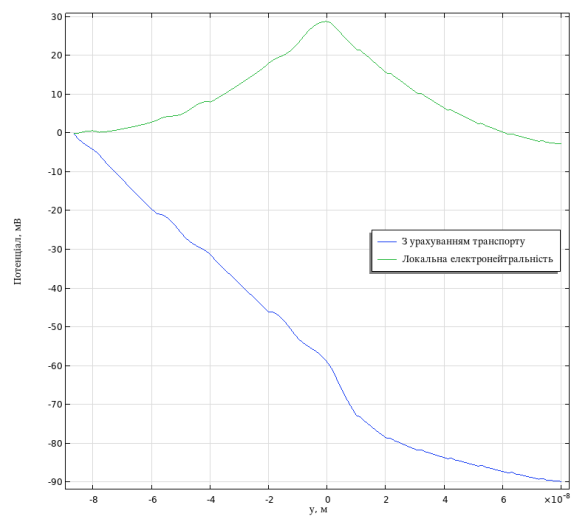


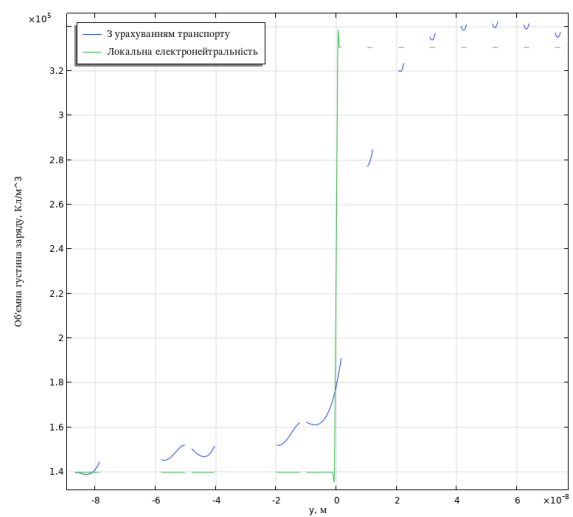
Рисунок 3.6 — Залежність об'ємної густини від пористості

Як було зазначено раніше об'ємну густину заряду можна вважати константою що значно спростить розрахунок про те це не буде коректно з точки зору транспорту іонів тому, що об'ємна густина заряду пропорційна різниці концентрацій в кожній точці. На рис. 3.7 представлено порівняння розв'язку рівняння Пуасона та Нернста-Планка для структури пористістю $P_{10} = 0.46$ та $P_{20} = 0.39$. Концентрація позитивних іонів у відповідному шарі склала $C_{10}^+ = 6.2$ моль/м³ та $C_{20}^+ = 2.4$ моль/м³.

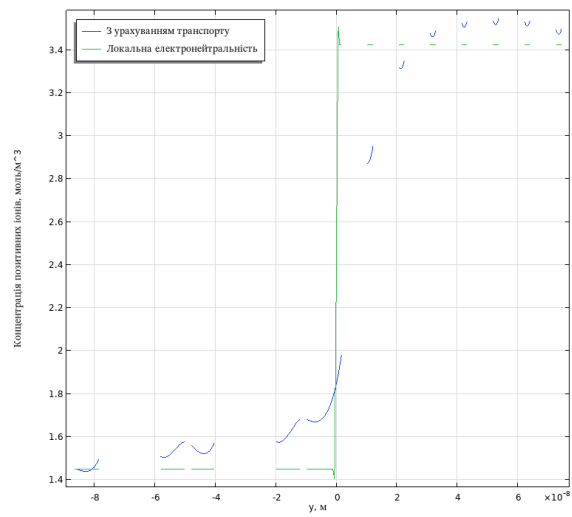
З графіків видно, що при незначній зміні розподілу об'ємного заряду разом з рухом іонів в шарах можлива значна зміна характеру поведінки потенціалу. Негативні заряди виштовхуються з області контакту де велика величина поверхневого заряду тому в цій області встановлюється мінімум. Натомість позитивні іони плавно дифундують між шарами. Зважаючи на залежності (рис. 3.10) на рис. 3.8 представлено деякі розподіли потенціалу при зміні параметра P . Як бачимо, в результаті дослідження отриманих розподілів потенціалів в шарах частинок розміром 10 нм і 20 нм видно, характер поведінки потенціалу можна бути кардинально різним аж до зміни



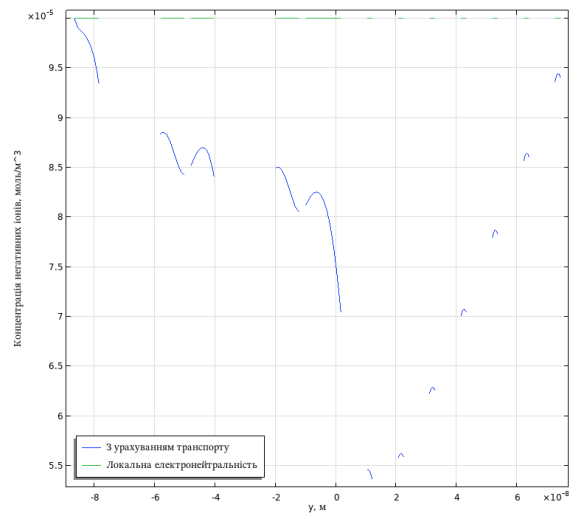
(а) Розподіл потенціалу



(б) Розподіл густини об'ємного заряду



(в) Розподіл концентрації позитивних іонів



(г) Розподіл концентрації негативних іонів

Рисунок 3.7 — Порівняння розподілу потенціалу, об'ємної густини заряду та концентрації іонів в області переходу з урахуванням транспорту та при локальній електронейтральності шарів пористістю $P_{10} = 58\%$, $P_{20} = 47\%$.

знаку Контролюючи пористість шарів можливо отримати потенціальний бар'єр з різницею потенціалів наведеною в таблиці 3.1.

Табл. 3.1
Різниця потенціалів між шаром ZrO_2-10 та ZrO_2-20 при різних значеннях пористості

$\Delta\varphi$ мВ	$P_{20} = 39\%$	$P_{20} = 47\%$	$P_{20} = 54\%$
$P_{10} = 46\%$	-5	-20	
$P_{10} = 58\%$	-80	-90	-95
$P_{10} = 67\%$		45	15

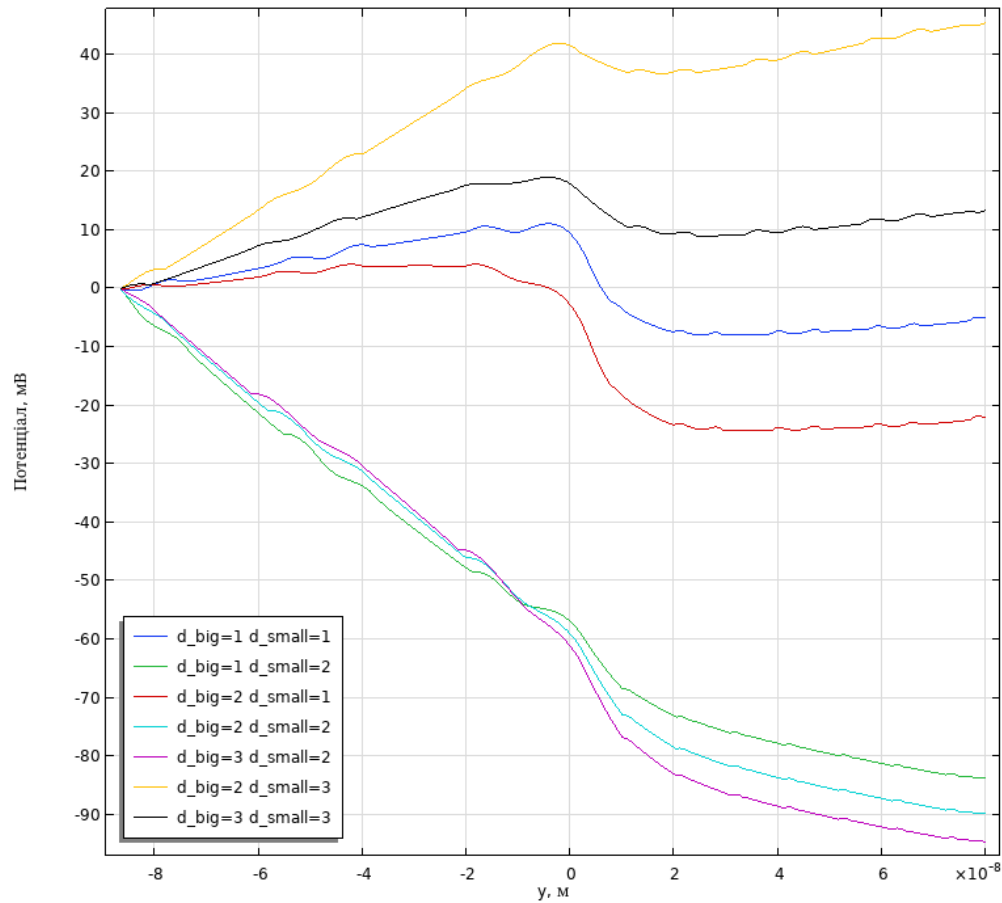


Рисунок 3.8 — Потенціал в шарах частинок різного розміру впоперек області контакту при різних значеннях пористості

Певні значення різниці потенціалу відповідають очікуваним результатам з Кельвін-зонд сканування. Скориставшись можливістю інтегрування в середовищі постпроцесингу Comsol Multiphysics можна визначити ємність як $C = q/V$. Для даного моделювання ця величина дещо відрізняється від експериментальної і складає приблизно 5 пФ.

Оскільки, безпосередньо густина заряду залежить від початкової концентрації електроліту перевіримо як буде виглядати зміна розподілу потенціалу при варіації цієї величини. На рис. 3.9 зображено структури які відрізняються за пористістю лише шару частинок ZrO_2-10 проте показують кардинально різну поведінку потенціалу при зміні початкової концентрації вільних іонів.

З цього можна зробити висновок, що зі збільшенням концентрації іонів ємність отриманої структури та різниця потенціалів може як збільшуватись так і зменшуватись залежно від пористості.

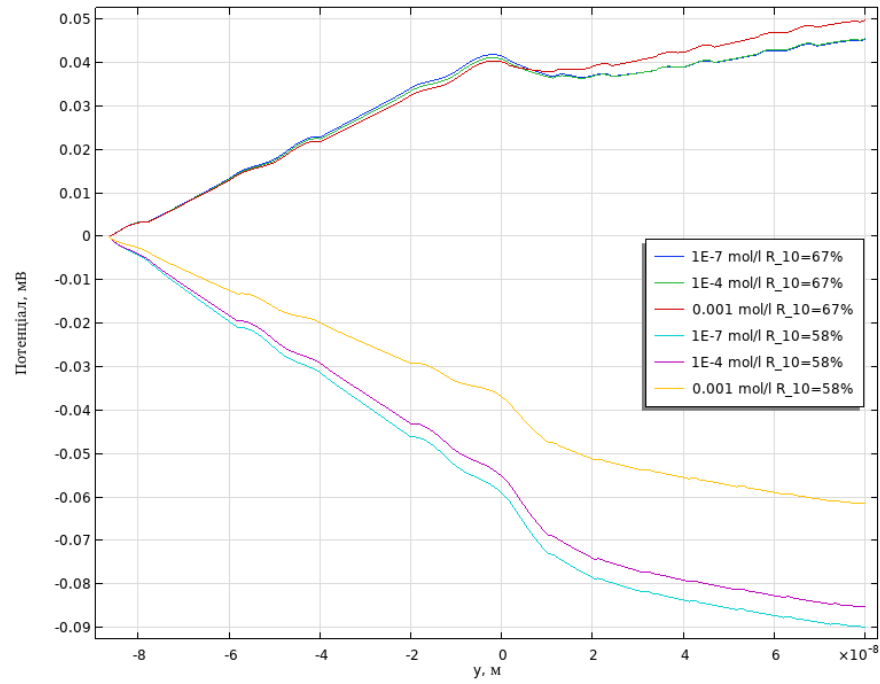


Рисунок 3.9 — Розподіл потенціалу в структурі пористістю $P_{10} = 0.46$ та $P_{20} = 0.39$ при зміні початкової концентрації вільних іонів електроліту.

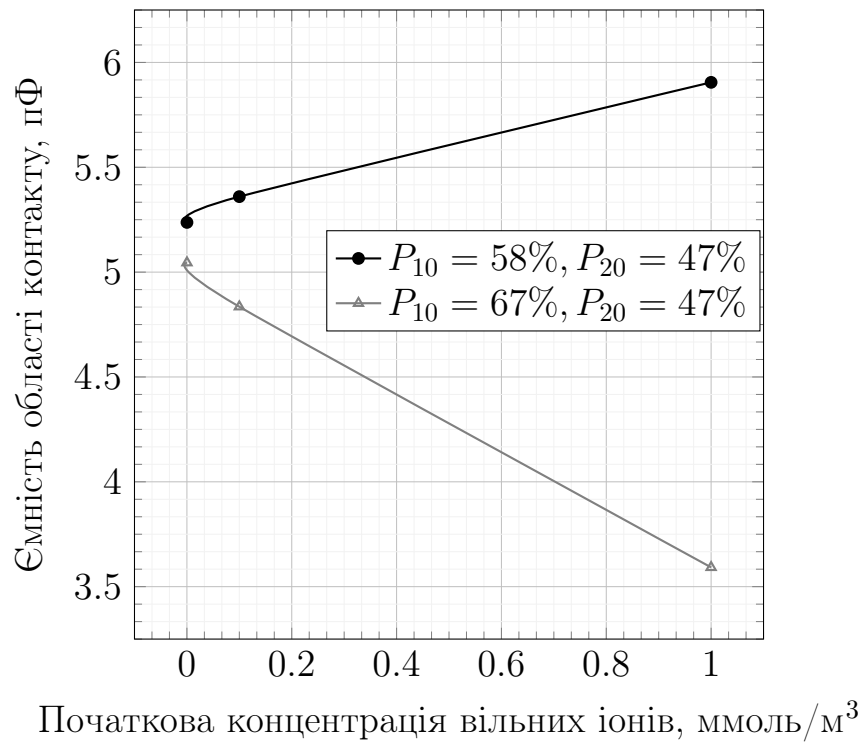


Рисунок 3.10 — Зміна ємності контакту залежно від початкової концентрації вільних іонів

3.3. Висновки до розділу 3

Завдяки описаним раніше методам зворотного співосадження й ізостатичного пресування, а також атомно-силової та просвічуючої електронної

мікроскопії було виготовлено та проведено характеристизацію зразків пористого діоксиду цирконію. Результати вимірювань вказують на те, що розміри частинок, а також потенціал на поверхні частинок у двошаровій структурі відрізняються в середньому вдвічі.

У припущенні оптимального пакування частинок однакового розміру в межах шару проведено моделювання розподілу електростатичного потенціалу в структурі при зміні пористості від 39% до 67% та початкової концентрації вільних іонів від 10^{-4} до 1 моль/м³.

Отримані залежності частково пояснюють експериментальні дані отримані при вимірюванні вольт-амперної характеристики зразків та потенціалу на поверхні, проте відмінні величиною електричної ємності такої структури, 5пФ з моделювання проти порядку 100 пФ оцінених з експерименту.

ВИСНОВКИ

З'ясовано, що поверхня нанопорошку ZrO_2 стабілізованого 3моль% Y_2O_3 разом з водою яка насичує пористу структуру утворюють систему електрод-електроліт що правда без стороннього струму, а в процесі адсорбції молекул води. В ході роботи:

1) Отримано порошки $\text{ZrO}_2 + 3\text{моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ виготовлені методом зворотного співосадження при використанні різної температури відпалювання 700°C і 400°C та спресовано їх в пористі структури.

2) За допомогою методів атомно-силової та просвічуючої мікроскопії визначено, що в середньому розмір частинок в різних шарах становить ~ 10 нм та ~ 20 нм.

3) Встановлено, що при зміні пористості структур у межах від 37% до 67% та при постійному значенні поверхневої густини заряду $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2}$ об'ємна густина заряду може змінюватись приблизно у 2.4 рази.

4) Отримано розподіл електричного потенціалу з урахуванням транспорту іонів в області контакту двох шарів.

5) Отримано, що при зміні пористості у межах від 37% до 67% різниця потенціалів може кардинально змінюватись аж до зміни знаку від -90 мВ до 40 мВ.

6) Величина ємності такого електрохімічного конденсатора теж є величиною не постійною при зміні концентрації вільних зарядів і при збільшенні від 10^{-4} до 1 моль/м³, як збільшуватись на 13% так і зменшуватись на 39% від початкових 5пФ залежно від пористості шарів.

Результати моделювання якісно пояснюють поведінку отриману в ході реальних вимірів нанопористих зразків, проте для кращого кількісного порівняння необхідно довизначення деяких основних параметрів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Chemical-Electric Energy Conversion Effect in Zirconia Nanopowder Systems / A. S. Doroshkevich [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2017. — Vol. 11, no. 3. — P. 523–529.
2. Direct conversion of the water adsorption energy to electricity on the surface of zirconia nanoparticles / A. S. Doroshkevich, E. B. Asgerov, A. I. Shylo A. V. Lyubchyk, [et al.] // Applied Nanoscience. — 2019. — Vol. 9. — P. 1603–1609.
3. Current transfer processes in a hydrated layer localized in a two-layer porous structure of nanosized ZrO_2 / Y. Bacherikov, P. M. Lytvyn, S. V. Mamykin, [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronic. — 2022. — Vol. 33. — P. 2753–2764.
4. Dukhin A. S., Reisel A. Overlapping double layers in electrokinetics of concentrated dispersions // Journal of Colloid and Interface Science. — 2022. — Vol. 609. — P. 764–774.
5. Jiang S. P., Shen P. K. Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells. — 1st ed. — Advances in Materials Science, Engineering, 2017.
6. Modelling Study of Surface Reactions, Diffusion, and Spillover at a Ni/YSZ Patterned Anode / M. Vogler [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2009. — Vol. 156, no. 5. — B663. — DOI: 10.1149/1.3095477.
7. Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell / S.-J. Hao [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2017. — Vol. 42, no. 50. — P. 29949–29959.

8. A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation / Z. Zulfirdaus [et al.] // International Journal of Energy Research. — 2019. — Vol. 44, no. 2. — P. 631–650.
9. Nanopowders of Yttria-Stabilized Zirconia Doped with Rare Earth Elements as Adsorbents of Humic Acids / M. Suchanek [et al.] // Materials (Basel). — 2019. — Vol. 23, no. 12. — P. 764–774.
10. Water adsorption at zirconia: from the $\text{ZrO}_2(111)/\text{Pt}_3\text{Zr}(0001)$ model system to powder samples / P. Lackner, J. Hulva, W. Kock Eva-Maria Mayr-Schmolzer, [et al.] // Materials Chemistry A. — 2018. — Vol. 6. — P. 17587–17601.
11. Density functional theory calculations of the water interactions with ZrO_2 nanoparticles Y_2O_3 doped / M. Subhoni, K. Kholmurodov, A. Doroshkevich, [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Vol. 994.
12. Hydrogen Surface Reactions and Adsorption Studied on Y_2O_3 , YSZ, and ZrO_2 / M. Kogler [et al.] // J. Phys. Chem. — 2014. — Vol. 118, no. 16. — P. 8435–8444.
13. High performance low-temperature solid oxide fuel cell with atomic layer deposited-yttria stabilized zirconia embedded thin film electrolyte / S. Oha [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2018. — Vol. 17, no. 6. — P. 7401–7408.
14. New multifunctional zirconia composite nanomaterials – from electronics to ceramics / I. Danilenko [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2017. — Vol. 213. — P. 1–8.

15. Alekseenko V. I., Volkova G. K. An Adsorption Mechanism Underlying Phase Transformation in Stabilized Zirconia // Technical Physics. — 2000. — Vol. 45, no. 9. — P. 1154–1158.
16. Nonequilibrium chemo-electronic conversion of water on the nanosized YSZ: experiment and Molecular Dynamics modelling problem formulation / A. S. Doroshkevich [et al.] // Journal of physics: conference series. — 2017. — Vol. 848, no. 1. — P. 12–21.
17. Konstantinova T. Advanced Humidity to Electricity Converter : tech. rep. — 2018.
18. Пещерова Н., Горбань О., Горбань С. Кислотно-основное состояние поверхности наночастиц моноклинного ZrO_2 . — 2010.
19. Fathima J. B., Pugazhendhi A., Venis R. Synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles-antimicrobial activity and their prospective role in dental care // Microbial Pathogenesis. — 2017. — Vol. 110. — P. 245–251.
20. Dimitrov D. T., Dushkin C. D. Oxygen detection using yttria-stabilized zirconia thin films doped with platinum // Central European Journal of Chemistry. — 2005. — Vol. 3, no. 4. — P. 605–621.
21. Synthesis and Study of Sensor Oxide Nanofilms in a ZrO_2 - CeO_2 System / M. Y. Arsent'ev [et al.] // Glass Physics and Chemistry. — 2014. — Vol. 40, no. 3. — P. 605–621.
22. A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation / Z. Zakaria [et al.] // Energy research. — 2019. — Vol. 44, no. 2. — P. 631–650.
23. Fuji M. Adsorption properties and wettability of nanoparticle surface // Nanoparticle Technology Handbook. — 2008. — Chap. 3.4. P. 113–176.

24. Review: Monoclinic zirconia, its surface sites and their interaction with carbon monoxide / S. Kouva [et al.] // *Catalysis Science and Technology*. — 2015. — Vol. 7, no. 5. — P. 3473–3490.
25. Singhanian A., Gupta S. M. Nanocrystalline ZrO_2 and Pt-doped ZrO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 8. — P. 264–271.
26. Massalski T. Binary alloy phase diagrams / ed. by H. Okamoto, P. Subramanian, R. L. Kacprzak. — Materials Park, Ohio : ASM International, 1999.
27. Хасанов О., Двилис Э., Бикбаева З. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. — Томск : Томский политехнический университет, 2008.
28. Aghazadeh M., Barmi A.-A. M., Hosseinifard M. Nanoparticulates $\text{Zr}(\text{OH})_4$ and ZrO_2 prepared by low-temperature cathodic electrodeposition // *Materials Letters*. — 2012. — Vol. 73. — P. 28–31.
29. Brinker C., Scherer G. W. Sol-gel science. — Academic press inc., 1983.
30. Lim H. S., Ahmad A., Hamzah H. Synthesis of zirconium oxide nanoparticle by sol-gel technique // *AIP Conference Proceedings*. — 2013. — Vol. 1571. — P. 812–816.
31. Behbahani A., Rowshanzamir S., Esmaeilifar A. Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia // *Procedia Engineering*. — 2012. — Vol. 42. — P. 992–1003.
32. Smith D. J. Chapter 1 Characterization of Nanomaterials Using Transmission Electron Microscopy // *Nanocharacterisation (2)*. — The Royal Society of Chemistry, 2015. — P. 1–29. — ISBN 978-1-84973-805-7. — DOI: 10.1039/9781782621867-00001.

33. Bellotti R., Picotto G. B., Ribotta L. AFM Measurements and Tip Characterization of Nanoparticles with Different Shapes // Nanomanufacturing and Metrology. — 2022.
34. Luo D., Sun H., Li Y. Kelvin Probe Force Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology // Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization / ed. by C. S. S. R. Kumar. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. — P. 117–158. — ISBN 978-3-662-44551-8. — DOI: 10.1007/978-3-662-44551-8_4.
35. Попильский Р., Пивинский Ю. Прессование порошковых керамических масс. — Москва : Металлургия, 1983.
36. Hales T. C. A proof of the Kepler conjecture // Annals of Mathematics. — 2005. — Vol. 162. — P. 1065–1185.
37. Qu W., Li D. A Model for Overlapped EDL Fields // Journal of Colloid and Interface Science. — 2000. — Vol. 224, no. 2. — P. 397–407. — ISSN 0021-9797. — DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6708>.
38. Surface charge properties of zirconium dioxide / S. Muhammad [et al.] // Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A: Science. — 2012. — Sept. — Vol. 36. — P. 481–486.
39. Ionic conductivity and relaxations in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solutions // Solid State Ionics. — 1998. — Vol. 109, no. 1. — P. 111–118. — ISSN 0167-2738.