



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Įvairiais cheminės sintezės būdais gautos samariu ir  
gadoliniu legiruotos cerio oksido keramikos fizikinių ir  
elektrinių savybių palyginimas**

Magistro baigiamasis projektas

---

Projektą parengė  
**Augustinas Zinkus**

Projektui vadovavo  
**Doc. dr. Brigita Abakevičienė**

---

**Kaunas, 2026**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Įvairiais cheminės sintezės būdais gautos samariu ir  
gadoliniu legiruotos cerio oksido keramikos fizikinių ir  
elektrinių savybių palyginimas**

Magistro baigiamasis projektas  
Medžiagų fizika (6213CX001)

---

Projektą parengė  
**Augustinas Zinkus**

Projektui vadovavo  
**Doc. dr. Brigita Abakevičienė**

Projektą recenzavo  
**Doc. dr. Darius Virbukas**

---

**Kaunas, 2026**



**Kauno technologijos universitetas**

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Augustinas Zinkus

## **Įvairiais cheminės sintezės būdais gautos samariu ir gadoliniu legiruotos cerio oksido keramikos fizikinių ir elektrinių savybių palyginimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdamas (-a) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasis (-i) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektualinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. visi baigiamajame projekte pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena projekto dalis nėra plagijuota nuo spausdintinių ar elektroninių šaltinių, o visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. baigiamajame projekte tinkamai laikiausi asmens duomenų apsaugos reikalavimų, nenaudojau neskelbtinų ar konfidencialių duomenų be teisėto pagrindo, o jei juos naudoju, jie yra tinkamai nuasmeninti;
4. jei rengiant baigiamąjį projektą naudojausi dirbtinio intelekto (toliau – DI) ar kitais automatizuotais įrankiais, juos taikiau pagal Universitete nustatytą tvarką, nepažeisdamas (-a) akademinio sąžiningumo principų;
5. nesumokėjau ir nesu įsipareigojęs (-usi) mokėti jokių įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis jokiam fiziniam ar juridiniam asmeniui;
6. suprantu, kad išaiškėjus akademinio nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikoma atsakomybė pagal Universitete nustatytą tvarką ir galiu būti pašalintas (-a) iš Universiteto; akademinio nesąžiningumo atvejis gali būti nagrinėjamas ir po studijų baigimo, inicijuojant kvalifikacinio laipsnio atšaukimo procedūrą.

Zinkus, Augustinas. Įvairiais cheminės sintezės būdais gautos samariu ir gadoliniu legiruotos cerio oksido keramikos fizikinių ir elektrinių savybių palyginimas. Magistro baigiamasis projektas / projektui vadovavo doc. dr. Brigita Abakevičienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir studijų krypčių grupė: Fizika (Fiziniai mokslai).

Reikšminiai žodžiai: cerio oksidas, legiruotas samariu ir gadoliniu; išdeginimo sintezė; nusodinimo iš tirpalų sintezė; kietojo oksido kuro elementas.

Kaunas, 2026. 63 p.

### Santrauka

Didelio masto elektros energijos perdavimo sistemose vandenilio kietojo oksido kuro elementai tampa perspektyvia technologija, leidžiančia dideliu efektyvumu konvertuoti vandenilio molekulėse sukauptą cheminę energiją į elektrą, neišskiriant į aplinką kenksmingų šalutinių produktų. Siekiant sumažinti šių kuro elementų aukštą darbinę temperatūrą, išsamiai tiriama cerio oksidas, legiruotas retaisiais žemės elementais (ypač samariu ir gadoliniu). Ši keramika pasižymi aukštu deguonies jonų laidumu vidutinėse temperatūrose (500–700 °C) ir yra tinkama medžiaga kuro elementų elektrolito pritaikymui.

Šiame darbe detaliau nagrinėjamos samariu ir gadoliniu legiruotos cerio oksido keramikos fizikinės savybės. Literatūros apžvalgoje aptariama, kokią įtaką cerio oksido kristalinei gardelei turi legiruojančių elementų įterpimas, kokiais mechanizmais formuojasi defektai, kas skatina ir blokuoja jonų judrumą grūdelių viduje ir ribomis. Apžvelgiami pagrindiniai keramikos sintezės metodai ir jų poveikis susintetintų miltelių morfologijai ir mikrostruktūrai. Nurodoma keramikos iškaitinimo svarba ir temperatūros įtaka pagamintų medžiagų kristalinei struktūrai bei mechaniniam stabilumui.

Siekiant iširti ir palyginti skirtingais sintezės metodais gautų keramikų termines, struktūrines, morfologines ir elektrines savybes, nuspręsta pagaminti keramiką, kurios stechiometrinė formulė yra  $Ce_{0,825}Sm_{0,0875}Gd_{0,0875}O_{2-\delta}$ . Miltelių sintezei pasirenkami du cheminės sintezės metodai: išdeginimo metodas, kuris yra greitas ir nebrangus, ir nusodinimo iš tirpalų metodas, pasižymintis geresniu susintetintų dalelių vienalytiškumu. Gautų keramikos miltelių terminė analizė atskleidė, kad jų elgsena terminio apdorojimo metu skiriasi, o tai rodo nevienodus medžiagoje vykstančius pradinių medžiagų skilimo procesus. Abiejų keramikos sintezių atvejais Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai patvirtino fluorito tipo kubinę struktūrą, tačiau nustatė skirtingus kristalinių augimo mechanizmus. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimai parodė, kad susintetintų miltelių struktūra yra panaši: kompaktiška ir vienalytė, skiriasi tik susiformavusių grūdelių dydis. Elektrinėms savybėms iširti, milteliai buvo supresuoti į tankias, mechaniškai stabilias tabletes. Impedanso spektroskopija atskleidė, kad cerio oksido legiravimas samario ir gadolinio elementais padidina keramikos tūrinį joninį laidumą, bet bendras laidumas ribojamas laidumo grūdelių ribomis, kuriam stiprią įtaką turi sintezės metodo pasirinkimas.

Zinkus, Augustinas. Comparative study of the physical and electrical properties of samarium and gadolinium doped ceria ceramics synthesized by various chemical synthesis routes. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. dr. Brigita Abakevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and study field group: Physics (Physical Sciences).

Keywords: samarium and gadolinium co-doped cerium oxide; combustion synthesis; co-precipitation synthesis; solid oxide fuel cells.

Kaunas, 2026. 63 p.

### Summary

In large-scale energy conversion systems, hydrogen solid oxide fuel cells are gradually emerging as a promising technology that enables the highly efficient conversion of the chemical energy stored in hydrogen molecules into electricity, without releasing harmful byproducts into the environment. In order to reduce the high operating temperature of these fuel cells, cerium oxide, doped with rare earth elements (especially samarium and gadolinium), is being extensively studied. This ceramic material exhibits high oxygen ion conductivity at intermediate temperatures (500-700 °C) making it a strong candidate for electrolyte applications in fuel cells.

This work examines in detail the physical properties of cerium oxide ceramics co-doped with samarium and gadolinium oxides. The literature review discusses the influence of dopant incorporation into the cerium oxide crystal lattice, the mechanisms of defect formation, and the factors that enhance or suppress ionic mobility at bulk and grain boundaries. The main methods of ceramic synthesis and their effect on the morphology and microstructure of the synthesized powders are reviewed. In addition, the importance of ceramic sintering and the influence of temperature on the crystalline structure and mechanical stability of the produced materials are highlighted.

In order to investigate and compare the thermal, structural, morphological, and electrical properties of ceramics produced by different synthesis methods, a ceramic material with the stoichiometric formula  $\text{Ce}_{0.825}\text{Sm}_{0.0875}\text{Gd}_{0.0875}\text{O}_{2-\delta}$  was prepared. Two chemical synthesis methods were selected for powder synthesis: the combustion method, which is fast and inexpensive, and the co-precipitation synthesis route, which is characterized by better uniformity of the synthesized particles. Thermal analysis of the resulting ceramic powders revealed that their behaviour during thermal treatment differs, indicating non-uniform decomposition processes occurring within the material. In both cases of ceramic synthesis, X-ray diffraction analysis confirmed a fluorite-type cubic structure but identified different mechanisms of crystal growth. Scanning electron microscopy studies showed that the synthesized powders have a similar structure: compact and homogeneous, differing only in the size of the formed grains. To investigate the electrical properties, the powders were compressed into dense, mechanically stable pellets. Impedance spectroscopy revealed that co-doping cerium oxide with samarium and gadolinium increases the ceramic's bulk ionic conductivity, however, the overall conductivity is limited by the grain boundaries, which are strongly influenced by the choice of synthesis method.

## Turinys

Lentelių sąrašas .....	7
Paveikslų sąrašas .....	8
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga.....	12
1.1. Skirtingų veiksnių poveikis cerio oksido keramikos joniniam laidumui.....	12
1.1.1. Tinkamo sintezės metodo pasirinkimas .....	12
1.1.2. Terminio apdorojimo įtaka keramikos struktūrai .....	13
1.1.3. Cerio oksido gardelės legiravimas retaisiais žemės elementais .....	14
1.1.4. Cerio oksido gardelės legiravimas keliomis priemaišomis vienu metu .....	16
1.1.5. Priemaišos ir taškinio defekto sąveika.....	17
1.1.6. Erdvinio krūvio sluoksnio susidarymas ir priemaišos grūdelių ribose .....	18
1.1.7. Veiksnių poveikio keramikos joniniam laidumui apibendrinimas.....	20
1.2. Keramikos nanomiltelių sintezės metodai .....	20
1.2.1. Išdeginimo (angl. <i>Combustion</i> ) sintezė.....	21
1.2.2. Nusodinimo iš tirpalų (angl. <i>Co-precipitation</i> ) sintezė.....	22
1.2.3. Zolių-gelių (angl. <i>Sol-gel</i> ) metodas .....	23
1.2.4. Hidroterminis (angl. <i>Hydrothermal</i> ) metodas .....	24
1.2.5. Kietafazė (angl. <i>Solid-state</i> ) reakcija .....	25
1.2.6. Malimas malūne (angl. <i>Ball milling</i> ) .....	25
1.2.7. Sintezės metodų palyginimas .....	26
2. Tyrimo medžiagos ir metodai .....	28
2.1. Nanomiltelių gamyba ir keramikos formavimas .....	28
2.1.1. Išdeginimo sintezė .....	28
2.1.2. Nusodinimo iš tirpalų sintezė .....	30
2.1.3. Keramikos tablečių presavimas .....	31
2.2. Analizės metodai ir tyrimo įranga .....	32
2.2.1. Termogravimetrinė analizė (TGA) .....	32
2.2.2. Rentgeno spindulių difrakcija (XRD).....	34
2.2.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) .....	36
2.2.4. Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM) .....	37
2.2.5. Elektrocheminio impedanso spektroskopija (EIS).....	38
3. Duomenų analizė ir rezultatų aptarimas.....	42
3.1. Terminio apdorojimo įtakos SGDC milteliams analizė.....	42
3.2. SGDC miltelių kristalinių savybių tyrimas .....	44
3.3. SGDC keramikos mikrostruktūros analizė.....	46
3.4. SGDC tablečių elektrinių savybių tyrimas.....	49
Išvados.....	54
Publikacijų sąrašas.....	55
Literatūros sąrašas.....	56

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Dažniausiai naudojamų retaisiais žemės elementais legiruoto cerio oksido sintezės metodų palyginimas [9, 61] .....	27
<b>2 lentelė.</b> Medžiagų molinės masės išdeginimo sintezės skaičiavimams .....	28
<b>3 lentelė.</b> Pradinių medžiagų kiekiai, naudoti išdeginimo sintezei.....	29
<b>4 lentelė.</b> Nusodinimo iš tirpalų sintezei naudoti cheminiai reagentai .....	30
<b>5 lentelė.</b> Pradinių medžiagų kiekiai, naudoti nusodinimo iš tirpalų sintezei .....	30
<b>6 lentelė.</b> Rentgeno spindulių difrakcijos pagrindiniai parametrai .....	35
<b>7 lentelė.</b> Cerio pagrindo nanomiltelių, iškaitintų esant skirtingoms temperatūroms, apskaičiuotos kristalų dydžio ( $d$ ), gardelės parametro ( $a$ ) ir teorinio tankio ( $\rho_{XRD}$ ) vertės	45
<b>8 lentelė.</b> SGDC keramikos impedanso grafikų pritaikymo parametrai .....	50

## Paveikslų sąrašas

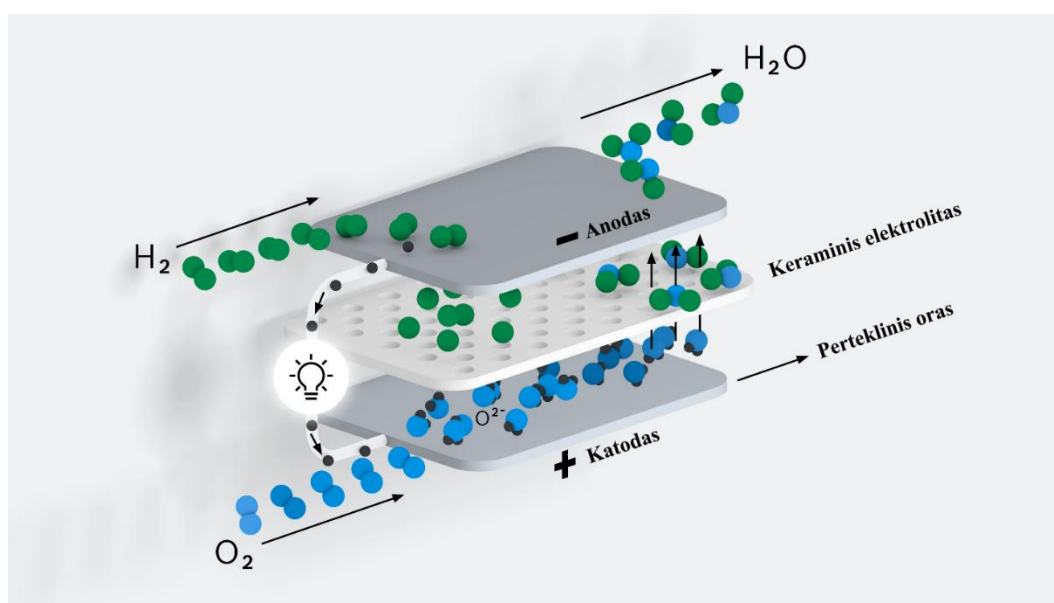
<b>1 pav.</b> Vandenilio kuro elemento veikimo principas [4] .....	10
<b>2 pav.</b> Skirtingų veiksnių įtaka joniniam laidumui cerio oksido keramikose. Reprodukuotas iš [8].....	12
<b>3 pav.</b> Sukepinimo konvekciniu (kairėje) ir mikrobangų (dešinėje) metodų palyginimas [11] .....	13
<b>4 pav.</b> Legiruoto cerio oksido joninio laidumo priklausomybė nuo priemaišinio elemento jonų spindulio [20] .....	15
<b>5 pav.</b> Cerio oksido kristalinės struktūros su defektais schema [33]. Raudoni taškai atspindi deguonies jonus ( $O^{2-}$ ), žali – cerio jonus ( $Ce^{4+}$ ), pilki – priemaišos jonus ( $Re^{3+}$ ), o balti kvadratai – deguonies vakansijas ( $VO \cdot\cdot$ ).....	17
<b>6 pav.</b> Retuoju žemės elementu legiruoto cerio oksido kristalinė struktūra su deguonies vakansija, kuri gali užimti pirmą, antrą arba trečią padėtį gardelėje [34] .....	18
<b>7 pav.</b> Tipinis erdvinio krūvio sluoksnio susidarymas grūdelių ribų srityje (a–b) ir principinis galimo bei užblokuoto deguonies jonų migracijos kelio per grūdelius ir grūdelių ribas vaizdavimas c) [8].....	19
<b>8 pav.</b> Išdeginimo sintezės principinė schema [44] .....	21
<b>9 pav.</b> Nusodinimo iš tirpalų sintezės principinė schema [50] .....	22
<b>10 pav.</b> Zolių-gelių sintezės principinė schema ir galimos produkto formos [43].....	23
<b>11 pav.</b> Principinė schema, vaizduojanti dviejų skirtingų cerio oksido morfologijų paruošimo eigą hidroterminiu metodu [55] .....	24
<b>12 pav.</b> Schema, iliustruojanti kietafazės reakcijos metodo etapus [58] .....	25
<b>13 pav.</b> Malimo malūne procesų schema ir medžiagos dalelių dydžio mažinimo mechanizmai [60] .....	26
<b>14 pav.</b> SGDC miltelių sintezės išdeginimo metodu schema .....	29
<b>15 pav.</b> SGDC miltelių sintezės nusodinimo iš tirpalų metodu schema.....	31
<b>16 pav.</b> Tablečių presavimui naudotas mechaninis-hidraulinis presas (kairėje), įrankiai ir vidiniai preso komponentai (dešinėje, apačioje) ir supresuotos tabletės (dešinėje, viršuje) .....	32
<b>17 pav.</b> Skirtingų terminės analizės metodų (DTA, TGA, DSC) veikimo principai [63].....	33
<b>18 pav.</b> Bragg'o dėsnio schema [70].....	34
<b>19 pav.</b> $\theta$ – $2\theta$ matavimo geometrinė konfigūracija [70].....	35
<b>20 pav.</b> Rentgeno spindulių difraktometras „D8 Discover“ [71] .....	35
<b>21 pav.</b> SEM įrangos principinė struktūra [73].....	36
<b>22 pav.</b> TEM įrangos principinė struktūra [73].....	37
<b>23 pav.</b> Scheminis impedanso atvaizdavimas Bode (kairėje) ir Nyquist'o (dešinėje) grafikais [77] .....	39
<b>24 pav.</b> Scheminis impedanso spektro grafikas, vaizduojantis laidumą tūrio ir grūdelių ribomis su ekvivalentine grandine [78] .....	39
<b>25 pav.</b> Impedanso spektroskopijos matavimo sistema [80].....	40
<b>26 pav.</b> a) dviejų ir b) keturių elektrodų konfigūracijos schemas IS matavimams [81] .....	41
<b>27 pav.</b> a) išdeginimo ir b) nusodinimo iš tirpalų metodais susintetintų SGDC miltelių kombinuotos TGA–DTG–DSC kreivės .....	43
<b>28 pav.</b> SGDC nanomiltelių, susintetintų a) išdeginimo ir b) nusodinimo iš tirpalų sintezių metodais ir iškaitintų įvairiomis temperatūromis, XRD difraktogramos .....	44

<b>29 pav.</b> SGDC nanomiltelių kristalitų dydžio ( $D$ ) ir gardelės parametro ( $a$ ) priklausomybė nuo iškaitinimo temperatūros.....	46
<b>30 pav.</b> SGDC nanomiltelių, susintetintų išdeginimo (a ir b) ir nusodinimo iš tirpalų (c ir d) metodais, SEM ir TEM vaizdai po 5 valandų iškaitinimo esant 800 °C temperatūrai.....	47
<b>31 pav.</b> SGDC tablečių, po 2 valandų sukepinimo 1300 °C temperatūroje ore, SEM vaizdai ir grūdelių dydžio pasiskirstymo histogramos. a) ir b) išdeginimo, o c) ir d) – nusodinimo iš tirpalų metodais gautos tabletės.....	48
<b>32 pav.</b> SGDC keramikos kompleksinės impedanso kreivės, gautos iš mėginių, paruoštų nusodinimo iš tirpalų metodu ir matuotų a) 2 ir b) 4 elektrodų metodais bei c) išdeginimo sintezės, taikant 2 elektrodus .....	49
<b>33 pav.</b> SGDC keramikos tūrinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros. Susintetinti milteliai palyginami su kitais cerio oksido pagrindu pagamintais deguonies laidininkais (SDC ir GDC) .....	51
<b>34 pav.</b> Arrhenius modelio pritaikymas tūrinio laidumo aktyvacijos energijai nustatyti .....	52
<b>35 pav.</b> SGDC keramikos grūdelių ribų laidumo priklausomybė nuo temperatūros .....	53

## Ivadas

Vis didėjantis susirūpinimas dėl iškastinio kuro išteklių prieinamumo ir nepalankios klimato kaitos paskatino daugelį valstybių imtis priemonių siekiant sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą ir pereiti prie atsinaujinančiųjų energijos išteklių. Europos Sąjunga „Fit for 55“ plane įsipareigojo iki 2030 m. išmetamųjų teršalų kiekį sumažinti bent 55 %, lyginant su 1990 m. lygiais, o iki 2050 m. užtikrinti neutralų poveikį klimatui [1]. Tačiau sėkmingam atsinaujinančiųjų energijos išteklių pritaikymui reikalingos pažangios energijos kaupimo ir perdavimo sistemos, nes šių išteklių tiekimas ir naudojimas dažnai būna nepastovus. Iš įvairių siūlomų sistemų vandenilio kuro elementai yra vieni iš perspektyviausių energijos perdavimo sistemų dėl ekologiškumo, plataus pritaikymo ir lengvo atsinaujinančių išteklių integravimo. Kuro elementai gali būti naudojami įvairiose srityse, kaip: nedideli nešiojamųjų ir mobiliųjų elektroninių prietaisų maitinimo šaltiniai; automobilių, autobusų maitinimo blokai; decentralizuoti elektros ir šilumos šaltiniai pastatams ar nutolusioms vietovėms aprūpinti; atsarginiai energijos šaltiniai ar elektros tiekimo stabilizavimo priemonė [2]. Kietojo oksido kuro elementai – KOKE (angl. *Solid Oxide Fuel Cell* – *SOFC*) pasižymi dideliu energijos perdavimo efektyvumu, stabilumu ir kuro lankstumu (gali tiesiogiai naudoti įvairius kuro šaltinius, ne tik gryną vandenilį), todėl šio tipo elementai naudojami pramoninėse sistemose.

KOKE yra elektrocheminis įrenginys, kuriame vandenilio ir deguonies molekulėse sukauptą cheminę energiją yra paverčiama elektros energija. Kuro elementas sudarytas iš dviejų aktyvių elektrodų, kuriuos skiria tankus, deguonies jonams laidus elektrolitas (žr. 1 pav.). Oksidacijos-redukcijos reakcijų metu vandeniliui reaguojant su deguonimi išsiskiria vanduo, šiluma ir elektra, kuri panaudojama naudingam darbui atlikti. Kadangi kuro elementai nėra ribojami Karno ciklo, jie užtikrina aukštą cheminės energijos keitimo į elektros energiją efektyvumą. Elementuose nevyksta aukštos temperatūros degimo procesai ir nėra atviros liepsnos, todėl nesusidaro kenksmingų teršalų, tokių kaip  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , lakieji organiniai anglies junginiai ar kietosios dalelės [3].



1 pav. Vandenilio kuro elemento veikimo principas [4]

Vykstant technologinei pažangai, KOKE našumas tapo ribojamas elektrolito medžiagos. Kuro elemente elektrolitas turi pasižymėti dideliu savituoju joniniu laidumu ( $\geq 0,1$  S/cm), mažu elektroniniu laidumu, cheminiu ir mechaniniu stabilumu darbinėmis sąlygomis. Ištirta, kad geriausiomis savybėmis pasižymi fluorito tipo oksidinės medžiagos, pagamintos iš cirkonio arba cerio oksidų [5]. Itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas (YSZ) yra dažniausiai naudojamas elektrolitas aukštose darbinėse temperatūrose (800–1000 °C), tačiau jo laidumas smarkiai sumažėja žemesnėse temperatūrose. Darbinės temperatūros sumažinimas tapo svarbus iššūkis siekiant sumažinti eksploatacijos sąnaudas, praplėsti medžiagų ilgaamžiškumą ir patvarumą bei pagerinti praktinį kuro elemento pritaikomumą [6].

Pastebėta, kad cerio oksido ( $\text{CeO}_2$ ) pagrindu pagamintos keramikos pasižymi dideliu deguonies jonų laidumu ir išlaiko aukštą efektyvumą vidutinėse temperatūrose (500–700 °C). Be to, cerio oksido legiravimas retaisiais žemės elementais daro teigiamą poveikį pagamintų elektrolitų mikrostruktūrinėms ir elektrocheminėms savybėms. Dėl skirtingo valentingumo legiruojančių elementų įterpimas sukuria deguonies vakansijas gardelėje ir taip padidina keramikos joninį laidumą [7]. Ištirta, kad samario ir gadolinio jonai ne tik sumažina cerio oksido gardelės deformaciją, atsirandančią įterpiant priemaišų, bet ir pagerina bendrąsias KOKE veikimo charakteristikas.

Kita vertus, keramikos funkcinės savybės lemia kompleksinė įvairių parametų ir reiškinių visuma [8], todėl tiriant pavienių veiksnių įtaką (pavyzdžiui, priemaišų įterpimą, sintezės metodo pasirinkimą, terminį apdorojimą), svarbu įvertinti ir gretutinius procesus (priemaišų ir vakansijų sąveiką, joninio laidumo mechanizmus grūdeliais ir jų ribomis). Šie tyrimai yra imlūs laikui, bet neišanalizavus bendro veiksnių poveikio, negalima spręsti apie medžiagos taikymo galimybes KOKE elektrolitui.

Šio tiriamo darbo tikslas – susintetinti samariu ir gadoliniu legiruotą cerio oksido keramiką, taikant du cheminės sintezės metodus, ir ištirti jos fizikines bei elektrines savybes.

Tyrimo tikslui įgyvendinti keliami šie uždaviniai:

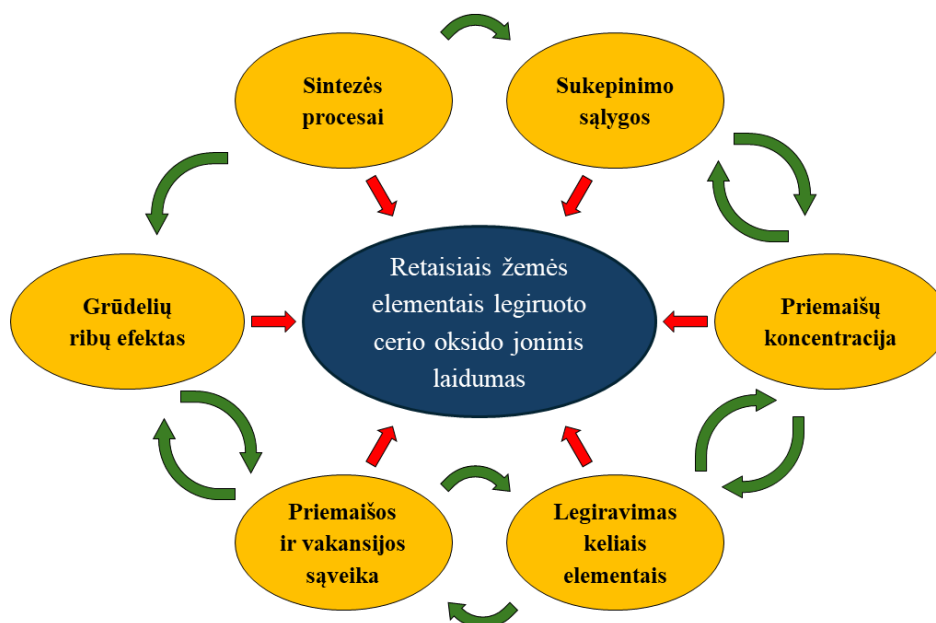
1. įgyti naujų žinių atliekant literatūros apžvalgą apie veiksnius, darančius įtaką retaisiais žemės elementais legiruotos cerio oksido keramikos joniniam laidumui;
2. susintetinti  $\text{Ce}_{0,825}\text{Sm}_{0,0875}\text{Gd}_{0,0875}\text{O}_{2-\delta}$  (SGDC) stochiometrijos keramikos miltelius taikant išdeginimo ir nusodinimo iš tirpalų cheminės sintezės metodus, naudojant tuos pačius metalų nitratus heksahidratus;
3. palyginti susintetintų SGDC miltelių terminį stabilumą, masės pokyčius ir oksido formavimosi temperatūras, taikant termogravimetrinės ir diferencinės skenavimo kalorimetrijos analizes;
4. ištirti susintetintų nanomiltelių iškaitinimo temperatūros poveikį medžiagos kristalinei struktūrai, naudojant Rentgeno spindulių difrakcijos metodą;
5. suformuoti stabilias keramikos tabletes ir įvertinti jų bei susintetintų nanomiltelių topografiją skenuojančios ir peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos metodais;
6. taikant impedanso spektroskopijos metodą, įvertinti SGDC keramikų elektrines savybes.

## 1. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje apžvelgiama cerio oksido keramikos paruošimo ir apdorojimų procesų įtaka pagamintos keramikos morfologinėms ir elektrinėms savybėms, struktūriniam stabilumui. Išskiriami veiksniai, kuriuos galima reguliuoti, siekiant gauti norimas keramikos charakteristikas. Taip pat, aprašomi ir tarpusavyje palyginami dažniausiai taikomi cerio oksido nanomiltelių sintezės metodai.

### 1.1. Skirtingų veiksnių poveikis cerio oksido keramikos joniniam laidumui

Joninio laidumo efektyvumą cerio oksido keramikose lemia daugybė skirtingų priežasčių, priklausančių tarpusavyje (žr. 2 pav.). Laidumo mechanizmams turi įtakos keramikos paruošimo metodas, terminio apdorojimo sąlygos, priemaišinių elementų pasirinkimas, jų koncentracija ir įterpimas, priemaišų ir vakansijų sąveika, grūdelių dydis ir krūvio judėjimas jų ribomis [8]. Šie veiksniai stipriai koreliuoja tarpusavyje ir sudaro sudėtinį poveikį keramikos savybėms. Tačiau siekiant pagerinti ir tobulinti KOKE elektrolito veikimą, būtina suprasti šių veiksnių individualią įtaką pagamintos keramikos charakteristikoms.



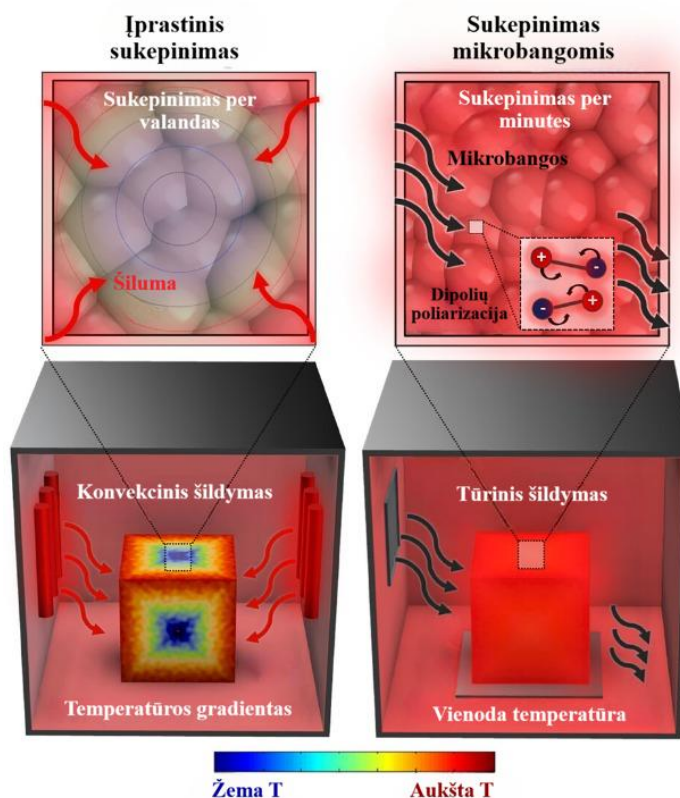
2 pav. Skirtingų veiksnių įtaka joniniam laidumui cerio oksido keramikose. Reprodukuotas iš [8]

#### 1.1.1. Tinkamo sintezės metodo pasirinkimas

Nuo sintezės metodo pasirinkimo priklauso galutinės keramikos stochiometrija, tankis ir mikrostruktūrinis vienalytiškumas, todėl tinkamo proceso pasirinkimas yra svarbus. Tikroji keramikos sudėtis ir stochiometrijos tikslumas kristalinėje gardelėje skiriasi priklausomai nuo paruošimo sąlygų [9]. Taip atsitinka dėl skirtingų legiruojančių elementų jonų ištirpimo procesų cerio oksido gardelėje. Cerio oksido keramikose  $Ce^{4+}$  jonai yra pakeičiami trivalenčiais retųjų žemės elementų jonais ( $RE^{3+}$ ), siekiant sukurti deguonies vakansijas. Deguonies vakansijų koncentracija didėja, struktūroje įterpiant didesnį kiekį priemaišų, todėl priemaišų tirpumas tiesiogiai siejasi su deguonies jonų mobilumu. Priemaišos kaupiasi grūdelių ribose, todėl nuo sintezės metodo kinta ir joninis laidumas grūdelių ribomis. Šie procesai detaliau nagrinėjami 1.2 poskyryje, kuriame aprašomi ir dažniausi cerio oksido keramikų sintezės metodai.

### 1.1.2. Terminio apdorojimo įtaka keramikos struktūrai

Keramikos sukepinamos aukštoje temperatūroje siekiant gauti tankesnes ir mechaniškai stabilias struktūras. Veikiant šiluma, žemesne už lydymosi temperatūrą, medžiagoje vyksta mikrostruktūriniai pokyčiai, kurių metu pašalinama drėgmė ir nereikalingos organinės priemaišos, skatinama dalelių difuzija ir grūdelių augimas. Retaisiais žemės elementais legiruoti cerio oksido nanomilteliai dažniausiai sukepinami 600–1600 °C temperatūroje [10]. Sukepinimo temperatūros intervalas yra gana platus dėl skirtingų pritaikymo sričių. Sukepinimo metodas, temperatūra, trukmė ir pagalbinių medžiagų naudojimas sukepinimo metu turi įtakos cerio oksido pagrindu pagamintos keramikos mikrostruktūrai ir elektrinėms savybėms. Terminis apdorojimas gali būti atliekamas dviem metodais: įprastiniu (konvekciniu) arba sukepinimu mikrobangomis (žr. 3 pav.).



3 pav. Sukepinimo konvekciniu (kairėje) ir mikrobangų (dešinėje) metodų palyginimas [11]

Konvekcinis sukepinimas vyksta naudojant kaitinimo elementus, todėl medžiaga šildoma iš išorės į vidų. Sukepinimo mikrobangų spinduliuotės metodu medžiagos kaitinamos tiesiogiai iš vidaus per mikrobangų spinduliuotės sąveiką su atomais ir molekuliniais dipoliais [11]. Šis būdas padeda taupyti laiką ir sumažina energijos sąnaudas, nes kaitinimas atliekamas medžiagos viduje, sumažinant šilumos nuostolius į aplinką. Pasak M. Gupta ir kt. atlikto tyrimo [12], samariu legiruotas cerio oksidas, sukepintas mikrobangomis, pasižymėjo didesniu santykinu tankiu ir didesniu joniniu laidumu nei konvekciniu sukepinimo būdu. Jie nustatė, kad  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{2-\delta}$  bandiniai, sukepinti įprastiniu metodu, pasižymėjo  $1,28 \cdot 10^{-2}$  S/cm joniniu laidumu ir 0,79 eV aktyvacijos energija, o sukepintiems naudojant mikrobangų kaitinimą šios vertės siekė  $1,44 \cdot 10^{-2}$  S/cm ir 0,73 eV. Gauti rezultatai parodė, kad sukepinimas mikrobangomis lemia didesnę keramikų joninį laidumą ir mažesnę aktyvacijos energiją, lyginant su tradiciniu metodu.

KOKE elektrolito medžiaga turi pasižymėti dideliu tankiu, siekiant išvengti dujų maišymosi ir galimo kuro elemento degradavimo. Nustatyta, kad cerio oksido keramikos santykinis tankis didėja kartu su sukepinimo temperatūra. 95 % santykinis tankis pasiekiamas esant 1200 °C kaitinimo temperatūrai [13], o tai yra tinkamas kriterijus KOKE elektrolitui. Daugiausiai keramikos gali būti sutankinamos iki 99 %, sukepinimo temperatūrai esant nuo 1400 °C iki 1500 °C. Tačiau pastebėta, kad toliau didinant sukepinimo temperatūrą (>1500 °C), santykinis tankis pradeda mažėti ir bandiniai sutrūkinėja [14]. Tai gali būti paaiškinama Ce<sup>4+</sup> jonų redukcija į Ce<sup>3+</sup> jonus, aukštoje temperatūroje deguoniui išsiskiriant iš medžiagos. Aukšta sukepinimo temperatūra turi įtakos ne tik tankiui, bet ir medžiagos kristalinių dydžiui, joniniam laidumui ir aktyvacijos energijai. Keliant temperatūrą, legiruoto cerio oksido kristalinių dydis ir joninis laidumas didėja, o aktyvacija energija mažėja. Tačiau aukštesnėse sukepinimo temperatūrose (>1400 °C), laidumo vertės nusistovi arba pradeda mažėti. Toks mažėjimas pasiekus kritinę temperatūrą yra aiškinamas keliais veiksniais: defektų susidarymu, anksčiau minėta cerio jonų redukcija, skirtingų priemaišų segregacija grūdelių ribose ir grūdelių ribų netvarkingumu išsidėstymu [15].

Keramikos tankėjimui ir elektrinio laidumo savybėmis taip pat įtakos turi sukepinimo trukmė. Tarp santykinio tankio ir sukepinimo trukmės yra tiesinis ryšys – ilgesnis sukepinimo laikas skatina medžiagos tankėjimą dėl poringumo sumažėjimo [16]. Tačiau sunku pasiekti visišką sutankinimą, nes likęs poringumas negali būti pašalinamas grūdelių augimo mechanizmu. Siekdami sumažinti sukepinimo temperatūrą ir padidinti elektrinį laidumą, mokslininkai naudoja metalų oksidus (CoO, TiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O) kaip sukepinimo pagalbinę medžiagą. T. Zhu ir kt. [17] pasiekė 98,8 % santykinį tankį 10 mol % gadoliniu legiruoto cerio oksido keramiką sukepindami 6 valandas tik 1000 °C temperatūroje, naudodami 2,5 mol % Li<sub>2</sub>O kaip pagalbinę medžiagą. Jų tyrime aukščiausias laidumas (6,0·10<sup>-2</sup> S/cm) ir žemiausia aktyvacijos energija (0,56 eV) taip pat buvo pasiekti esant šiai temperatūrai. Kitų autorių tyrimai parodė, kad kobalto oksidas (CoO) yra patraukliausia sukepinimo pagalbinė medžiaga, lyginant su kitais metalų oksidais, dėl savo didelio lakumo ir gebėjimo sumažinti sukepinimo temperatūrą išlaikant pradinę keramikos mikrostruktūrą nepakitusia [18].

### 1.1.3. Cerio oksido gardelės legiravimas retaisiais žemės elementais

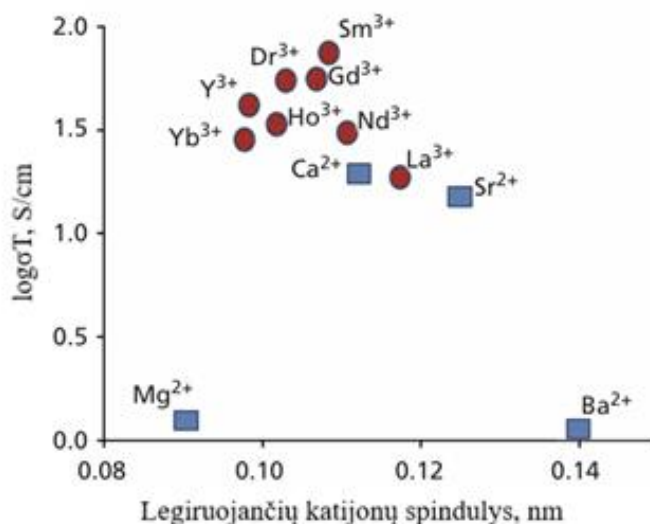
Cerio oksido keramikos laidumas gali būti stipriai kontroliuojamas įterpiant retųjų žemės elementų priemaišų ir keičiant šių priemaišų koncentracijas medžiagoje. Trivalenčių retųjų žemės elementų jonų (RE<sup>3+</sup>) įterpimas į keturvalenčių (Ce<sup>4+</sup>) jonų gardelę priverčia susiformuoti deguonies vakansijas, kad būtų išlaikytas krūvio neutralumo principas medžiagoje [19]. Tai aprašoma Kröger'io-Vink'o žymėjimu:



čia RE'<sub>Ce</sub> – retojo žemės elemento jonas, užimantis cerio atomo vietą; V<sub>O</sub>'' – deguonies vakansija; O<sub>O</sub><sup>x</sup> – deguonies jonas įprastoje deguonies gardelės vietoje.

Susidaręs deguonies trūkumas gardelėje yra pagrindinė priežastis, dėl kurios cerio oksido keramikos pasižymi dideliu deguonies jonų laidumu. Tačiau ne visi priemaišiniai elementai vienodai veikia fluorito tipo kubinę cerio oksido gardelę. Legiravimas veikia gardelių parametrus, kurie išsiplečia arba susitraukia priklausomai nuo legiravimo medžiagos joninio

spindulio. Nors fluorito struktūra gali prisitaikyti prie didelės gardelės defektų koncentracijos, tačiau priemaišos, kurių jonų spinduliai yra didesni negu 1,09 Å, mažina cerio oksido gardelės joninį laidumą dėl per didelio susiformavusių defektų kiekio [7]. 4 paveiksle parodyta įvairių legiruojančių elementų jonų spindulių įtaka cerio oksido gardelės laidumui. Didėjant jonų spinduliui, didėja ir jonų laidumas, tačiau, kaip minėta anksčiau, pasiekus kritinį jonų spindulį, laidumas vėl pradeda mažėti. Kaip matyti iš grafiko, cerio oksido laidumo vertės pasiekiamos didžiausios įterpiant  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  ar  $\text{Dy}^{3+}$  priemaišų, nes jų jonų spinduliai 1,08 Å –  $\text{Sm}^{3+}$ ; 1,05 Å –  $\text{Gd}^{3+}$ ; 1,03 Å –  $\text{Dy}^{3+}$  yra artimi  $\text{Ce}^{4+}$  jonų spinduliui (0,97 Å), todėl sumažėja priemaišos jono ir deguonies vakansijos tarpusavio sąveikos energija [20].



**4 pav.** Legiruoto cerio oksido joninio laidumo priklausomybė nuo priemaišinio elemento jonų spindulio [20]

Priemaišos pasirinkimas grindžiamas siekiu sumažinti deguonies difuzijos reakcijų aktyvacijos energiją. Molekulinio modeliavimo tyrimai parodė, kad legiruojant gryną cerio oksidą santykinai mažesnio spindulio katijonais, deguonies vakansijos dažniausiai lokalizuojasi arčiausiai legiruojančio katijono. Tuo tarpu naudojant didesnio joninio spindulio priemaišas, vakansijos linkusios užimti tolimesnę – antrojo artimiausio kaimyno – padėtį to katijono atžvilgiu [21]. Didesnis atstumas tarp vakansijos ir legiruojančio jono skatina jų judrumą, todėl samario ir gadolinio elementai puikiai tinka cerio oksido legiravimui.

Deguonies vakansijų ir defektų skaičiui didelę įtaką daro priemaišų koncentracija. Cerio oksido keramikos joninis laidumas didėja kartu su retųjų žemės jonų koncentracija iki tam tikros ribos, o po to laidumas mažėja. Optimali legiravimo koncentracijos riba priklauso nuo sintezės procesų, legiravimo medžiagų pobūdžio ir kitų keramikos paruošimo būdų. S. A. Acharya ir kt. [22] tyrė gadoliniu ir samariu legiruoto cerio oksido joninio laidumo priklausomybę nuo priemaišų koncentracijos ir pranešė apie didžiausią laidumą 20 mol % Gd legiruoto  $\text{CeO}_2$  ( $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-2}$  S/cm ir  $E_a = 0,83$  eV, esant 550 °C) bei 25 mol % Sm legiruoto  $\text{CeO}_2$  ( $\sigma = 7,4 \cdot 10^{-2}$  S/cm ir  $E_a = 0,84$  eV, esant 550 °C) medžiagose. Kitame tyrime, H.J. Avila-Paredes'as ir kt. [23] paskelbė, kad  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  (kur  $x = 0,02-0,20$ ) tiek bendras laidumas, tiek laidumas grūdelių ribomis didėja augant  $x$  ir pasiekia maksimumą ties  $x = 0,15$ . Bendra aktyvacijos energija didėja, didėjant  $x$ , tačiau grūdelių ribų aktyvacijos energija, priešingai, mažėja ir mažiausią reikšmę įgauna esant  $x = 0,1$ . Esant didelei defektų

koncentracijai, jų tarpusavio sąveika tampa dominuojančiu veiksniumi, todėl laidumas mažėja, o deguonies jonų judrumas slopinamas. Be to, joninio laidumo sumažėjimas grūdelių ribomis, didėjant legiruojančios medžiagos kiekiui, siejamas su erdvinio krūvio sluoksnio formavimusi ir padidėjusia priemaišų koncentracija šiose srityse [24].

Literatūroje nurodoma, kad grūdelių, grūdelių ribų ir bendras laidumas pasiekia maksimumą esant skirtingoms legiruojančios medžiagos koncentracijoms, o tai rodo, kad priemaišų koncentracijos poveikis grūdeliams, grūdelių riboms, bendram laidumui ir aktyvacijos energijai nėra vienodas. Todėl ne tik legiruojančios medžiagos koncentracija, bet ir kai kurie kiti veiksniai daro įtaką legiruoto cerio oksido elektrinėms savybėms.

#### 1.1.4. Cerio oksido gardelės legiravimas keliomis priemaišomis vienu metu

Eksperimentiškai patvirtinta, kad cerio oksido legiravimas keliais elementais yra veiksminga metodika, leidžianti keisti keramikos elektrinį ir joninį laidumą. Šis konkretus metodas buvo pasirinktas siekiant išspręsti legiravimo elementų ir vakansijų defektų sąveikos problemą, kuri yra pagrindinis ribojantis veiksnys, pasitaikantis tiek cerio oksido, tiek cirkonio oksido pagrindu pagamintuose elektrolituose [25]. Kaip ir vieno elemento legiravimo atveju, joniniam laidumui tiesiogiai įtaką daro elementų jonų spinduliai, priemaišų tipas ir koncentracija. Tačiau legiravimu dviem ar daugiau skirtingų katijonų siekiama gauti vidutinį (efektyvų) katijono spindulį, kuris būtų labai artimas  $Ce^{4+}$  jonui (0,97 Å) arba gryno  $CeO_2$  gardelės parametrai ( $a = 5,411$  Å).

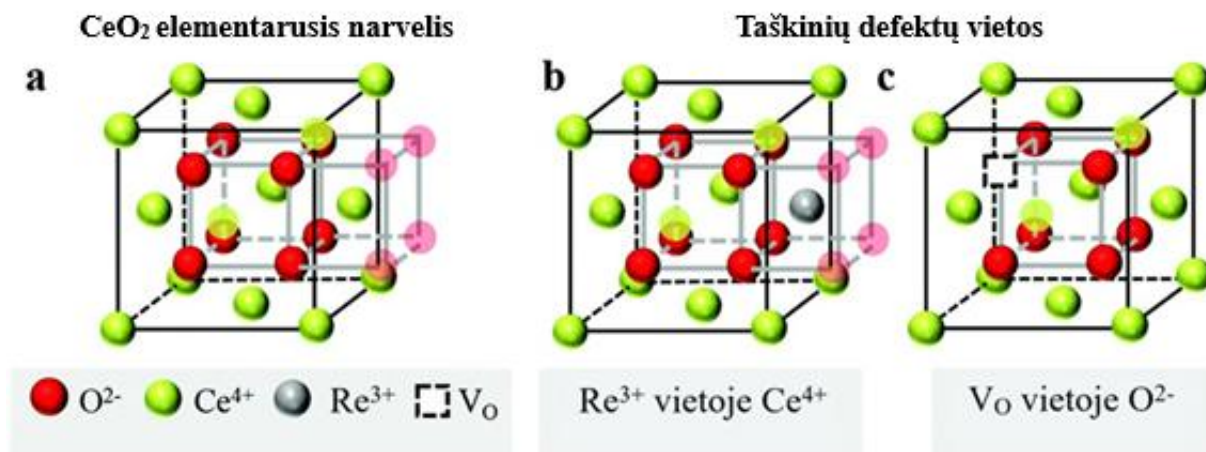
Keliuose tyrimuose buvo analizuota lantanoidų eilės elementų (Gd, Sm, Nd, Eu, La) įtaka cerio oksido gardelės stabilumui ir laidumui. W. Zajac'as ir kt. [26] tyrė Gd-Y, Gd-Sm ir Gd-Nd elementais legiruoto cerio oksido tūrinį, grūdelių ribų ir bendrą laidumą. Jie pranešė, kad visų tirtų keramikų tūrinis laidumas yra daug didesnis nei grūdelių ribų ar bendras laidumas, o cerio oksido, legiruoto gadoliniu ir itriu ( $Ce_{0,85}Gd_{0,075}Y_{0,075}O_{2-\delta}$ ), laidumas buvo didžiausias ( $\sigma = 2,4 \cdot 10^{-1}$  S/cm ir  $E_a = 0,72$  eV, esant 700 °C). M. Kahlaoui ir kt. [27] tyrė Sm-Nd, Sm-La, Sm-Y ir Sm-Eu elementais legiruoto cerio oksido elektrines savybes ir nustatė, kad visos legiruojančios medžiagos (išskyrus Sm-Eu kombinaciją) pasižymėjo didesniu laidumu nei vien tik samariu legiruotas cerio oksidas, nors priemaišų koncentracijos buvo vienodos. Jų išvados patvirtino, kad legiravimas tinkamais retųjų žemių katijonais gali pagerinti cerio oksido joninį laidumą. A. Abdullah'as ir kt. [28] eksperimento rezultatai įrodė, kad keliais elementais legiruoto cerio oksido kompozicijos maksimalus laidumas priklauso ne tik nuo legiruojančių elementų jonų spindulio, bet ir nuo optimalios legiruojančios medžiagos koncentracijos, kuri gali kisti priklausomai nuo svertinio vidutinio legiruojančių katijonų jonų spindulio. Jų tyrime  $Ce_{0,8}Gd_{0,1}La_{0,1}O_{2-\delta}$  medžiaga pasižymėjo didesniu elektriniu laidumu negu  $Ce_{0,8}Gd_{0,1}Nd_{0,1}O_{2-\delta}$ , tačiau, padidinus priemaišų koncentraciją,  $Ce_{0,5}Gd_{0,25}Nd_{0,25}O_{2-\delta}$  tapo labiau laidus nei  $Ce_{0,5}Gd_{0,25}La_{0,25}O_{2-\delta}$ . Kita vertus, kai kurie molekulinės dinamikos modeliavimo tyrimai pateikė prieštarigus įrodymus, teigiančius, kad keliais elementais legiruotos keramikos padidėjęs joninis laidumas tėra vidutinis poveikis, sukeltas atskirų legiruojančių elementų visumos [29].

Dėl panašių jonų spindulių, didelio deguonies joninio judrumo ir optimalaus balanso tarp migracijos ir asociacijos energijų, samario ir gadolinio elementų įterpimas į cerio oksido gardelę sulaukė atskiro mokslininkų dėmesio. S. A. Kumar'as ir jo bendradarbiai [30]

nustatė, kad didžiausia deguonies vakansijų koncentracija ( $V_O^{\bullet\bullet} = 2,65 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) susidaro 10 mol % Sm ir 10 mol % Gd legiruotame cerio okside ( $\text{Ce}_{0,80}\text{Sm}_{0,10}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,90}$ ), o tai lėmė didelį joninį laidumą medžiagoje. Kitas tyrimas [31] taip pat patvirtino, kad optimali priemaišų koncentracija yra 10 % Gd ir 10 % Sm, o  $\text{Ce}_{0,80}\text{Sm}_{0,10}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{2-\delta}$  keramika, susintetinta nusodinimo iš tirpalų metodu, pasiekė aukštą joninį laidumą ( $6,28 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ ) ir žemą aktyvacijos energiją (0,44 eV), esant 750 °C temperatūrai. A. V. Coles-Aldridge'as ir R. T. Baker'is [32] įrodė, kad bendras legiravimas samario ir gadolinio elementais turėjo privalumų, lyginant su cerio oksido legiravimu pavieniais Sm ir Gd elementais. Jų tyrime, naudojant kompleksinių junginių susidarymo iš citrinos rūgšties druskų reakcijas, pagaminta  $\text{Ce}_{0,825}\text{Sm}_{0,0875}\text{Gd}_{0,0875}\text{O}_{1,9125}$  (SG0875) keramika turėjo žymiai didesnę joninį laidumą nei medžiagos su kitokia skirtinga bendra legiruojančių medžiagų koncentracija. Ši keramika pasižymėjo didžiausiu laidumu, kuris siekė  $2,23 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ , o aktyvacijos energija buvo 0,93 eV, esant 600 °C.

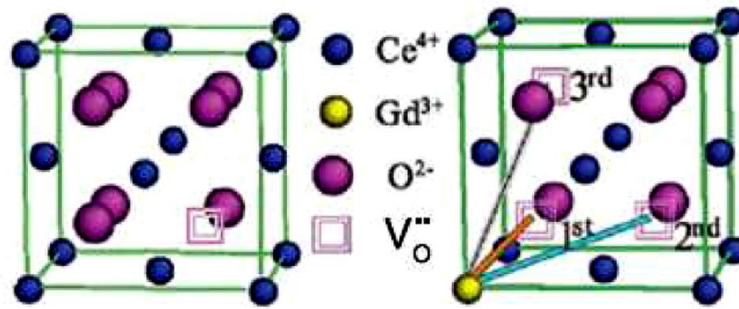
### 1.1.5. Priemaišos ir taškinio defekto sąveika

Cerio oksido savybės yra glaudžiai susijusios su jos stabilia kubine fluorito ( $Fm\bar{3}m$ ) kristaline struktūra. Cerio atomai yra išsidėstę kubinėje, paviršiuje centruotoje struktūroje, o 8 deguonies jonai užpildo vidinę terpę (žr. 5 pav. a). Kai į tokią kristalinę gardelę įterpiama priemaišų (žr. 5 pav. b), trūkstamas teigiamas krūvis kompensuojamas suformuojant vieną deguonies vakansiją dviem legiravimo elementams (žr. 5 pav. c). Dvivalenčiai elementai ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), nors ir sukuria didesnę vakansijų koncentraciją vienam ištirpintam priemaišos jonui, tačiau jų laidumas yra žymiai mažesnis nei trivalenčių, retųjų žemės elementų. Aukštesnio valentingumo legiruojantys elementai ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) buvo tirti dar mažiau, nes šio tipo elementų tirpumas yra sąlyginai mažas (apie 1 %), o tai reikią prastą priemaišų įterpimą į cerio struktūrinę gardelę [33].



**5 pav.** Cerio oksido kristalinės struktūros su defektais schema [33]. Raudoni taškai atspindi deguonies jonus ( $\text{O}^{2-}$ ), žali – cerio jonus ( $\text{Ce}^{4+}$ ), pilki – priemaišos jonus ( $\text{Re}^{3+}$ ), o balti kvadratai – deguonies vakansijas ( $V_O^{\bullet\bullet}$ )

Priklausomai nuo priemaišos padėties kristalinėje gardelėje, deguonies vakansijos gali susidaryti skirtingose pozicijose. Šios pozicijos pavaizduotos 6 paveiksle. Pirmoji arba antroji kaimyninė vieta, legiruojančio elemento atžvilgiu, yra palankiausia deguonies vakansijai susiformuoti.



**6 pav.** Retuoju žemės elementu legiruoto cerio oksido kristalinė struktūra su deguonies vakansija, kuri gali užimti pirmą, antrą arba trečią padėtį gardelėje [34]

Kadangi susidariusios deguonies vakansijos turi teigiamą krūvį, susiformuoja sąveika tarp šio taškinio defekto ir priemaišos gardelėje. Deguonies vakansijos tampa susietos su legiruojančių elementų jonais ir negali laisvai migruoti medžiagoje [35]. Ryšio energija (taip pat žinoma kaip asociacijos energija) tarp deguonies vakansijos ir priemaišos katijono labiausiai priklauso nuo tarp jų veikiančios Kulono sąveikos kaip nurodyta:

$$F = \left| \frac{-2e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r^2} \right|; \quad (2)$$

čia  $e$  – elementarusis krūvis;  $\epsilon_0$  – dielektrinė konstanta vakuume;  $\epsilon$  – santykinė dielektrinė skvarba medžiagoje;  $r$  – atstumas tarp deguonies vakansijos ir legiruojančio katijono.

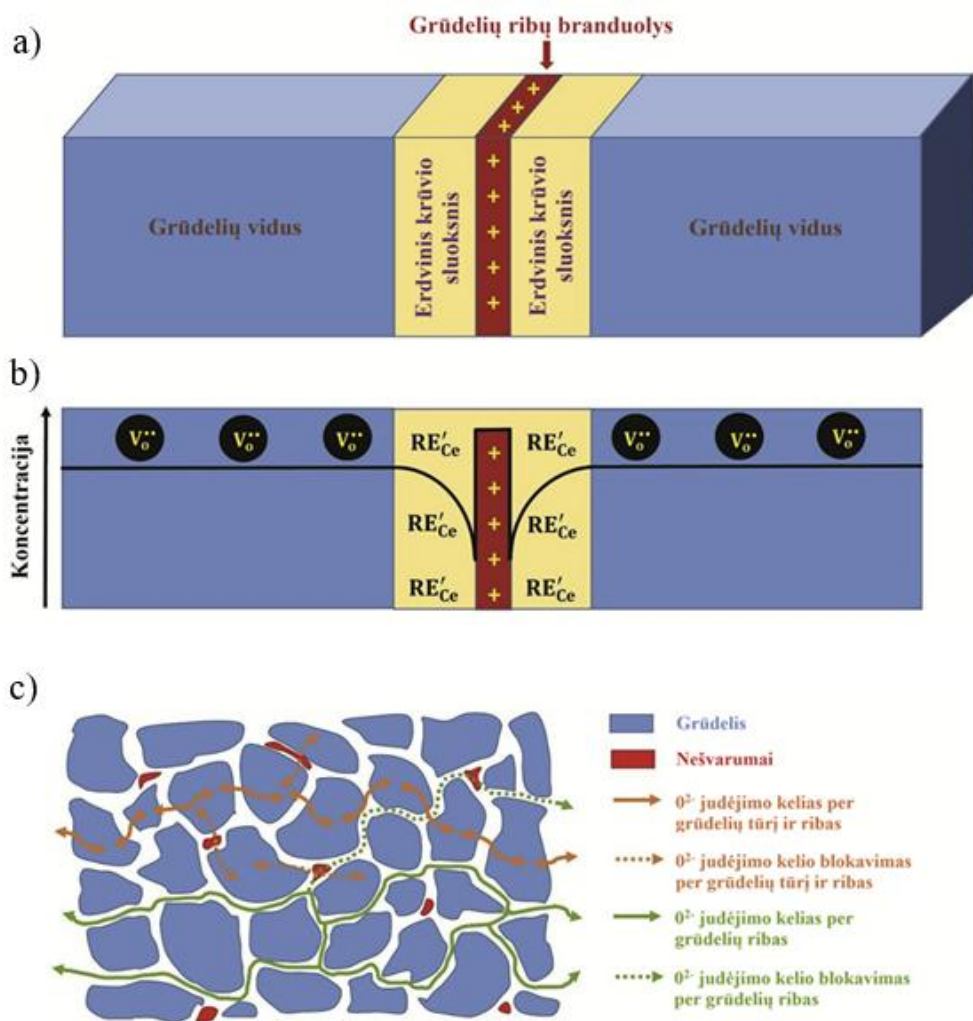
Priemaišos ir vakansijos sąveika susideda iš dviejų jėgų: atstumiančios elastingos ir traukiančios elektroninės. Idealiame kristale šios jėgos yra subalansuotos. Tačiau didinant legiruojančių elementų koncentraciją, susidaro didesnis deguonies vakansijų kiekis ir balansas tarp jėgų suardomas. Dėl to, susiformuoja defektų sandaupos, kurių dydis ir tipas priklauso nuo vakansijų išsidėstymo legiruojančių elementų atžvilgiu [36]. Defektų sandaupa yra šalutinis reiškinys, kuris dėl sąveikos jėgų neleidžia deguonies vakansijoms migruoti, taip sumažindamas laisvųjų krūvininkų koncentraciją ir atitinkamai medžiagos joninį laidumą. Pastebėta, kad gardelės legiravimas keliomis priemaišomis vienu metu padeda slopinti defektų sandaupų augimą, formuojant paprastus vakansija-priemaiša arba priemaiša-vakansija-priemaiša defektus [37]. Tokiu atveju, deguonies vakansijos gali lengviau atsiskirti nuo defektų sandaupos, nes jos disociacijos energija yra mažesnė.

### 1.1.6. Erdvinio krūvio sluoksnio susidarymas ir priemaišos grūdelių ribose

Cerio oksido pagrindu pagamintų keramikų joninis laidumas priklauso nuo deguonies judėjimo tiek grūdelių tūryje, tiek grūdelių ribomis. Grūdelių ribos susiformuoja tarp dviejų gretimų grūdelių, kurių kristalografinės plokštumos nesutampa, ir susideda iš viduryje esančio ribos branduolio su dviem gretimais erdvinio krūvio sluoksniais (žr. 7 pav. a). Grūdelių ribos branduolys yra linkęs išstumti deguonies vakansijas, todėl susidaro teigiamo krūvio zona. Šis deguonies vakansijų sumažėjimas gretimuose erdvės krūvio sluoksniuose (žr. 7 pav. b) yra mažo grūdelių ribų laidumo priežastis [38]. Siekiant kompensuoti grūdelių ribų teigiamą krūvį, dėl elastingos deformacijos ir kolumbinės sąveikos priemaišų jonai migruoja į erdvinio krūvio sluoksnį. Taip susiformuoja priemaišinių elementų segregacija ties grūdelių ribomis ir, krūvio nešikliams migruojant per grūdelių ribų regioną, laisvos deguonies vakansijos yra pagaunamos šių priemaišų, suformuoja defektų junginius, todėl medžiagos

bendras laidumas dar labiau mažėja [39]. Siekiant sumažinti šio reiškinių elektroninį laidumą ir padidinti joninį laidumą, grūdelių dydis turi būti kuo didesnis.

Dėl anksčiau minėto deguonies vakansijų sumažėjimo susidaro Šotki barjeras (tam tikras potencialinis barjeras per grūdelių ribą), todėl grūdelių ribos laidumo aktyvacijos energija gali būti nustatyta pagal Šotki barjero aukštį. Kita vertus, tūrinio laidumo aktyvacijos energija nepriklauso nuo Šotki barjero aukščio. Didėjant temperatūrai, grūdelių ribų blokavimo efektas pradeda silpnėti ir pakankamai aukštoje temperatūroje visiškai išnyksta [40]. Todėl KOKE elektrolitai, pagaminti iš legiruoto cerio oksido, pasižymi aukštu joniniu laidumu 600–1000 °C darbinėje temperatūroje.



**7 pav.** Tipinis erdvinio krūvio sluoksnio susidarymas grūdelių ribų srityje (a–b) ir principinis galimo bei užblokuoto deguonies jonų migracijos kelio per grūdelius ir grūdelių ribas vaizdavimas c) [8]

7 paveiksle c) pateiktas principinis nešvarumų ar kitų fazių buvimo ir galimo migracijos kelio grūdelių ribomis vaizdas. Kaip aptarta anksčiau, deguonies jonai medžiagoje gali judėti grūdelių vidumi arba grūdelių ribomis. Jonai labiau linkę migruoti per grūdelių vidų, nes varža grūdelių ribose yra didesnė. Nešvarumų buvimas grūdelių ribose blokuoja laidumo kelią per grūdelių ribą. Norint pagerinti grūdelių ribų laidumą, net ir gana grynomis medžiagoms svarbu pašalinti žalingą kitos medžiagos fazę (pavyzdžiui, silicio dioksidą). Šiam tikslui dažniausiai sukepinimo metu įterpiama pagalbinė medžiaga (pereinamojo metalo oksidai arba šarminiai žemės oksidai), kuri amorfinės silicio fazės žalingą poveikį slopina formuojant

įvairias pereinamojo metalo silikatų fazes. Cinko oksidas (ZnO) gali segreguoti silicio fazę į mėginio paviršių, taip sumažinant silicio fazę grūdelių ribose [41]. O 2 mol % kalcio oksido (CaO) įterpimas efektyviai padidina grūdelių ribų laidumą be jokio neigiamo poveikio cerio oksido keramikai [42].

### **1.1.7. Veiksnų poveikio keramikos joniniam laidumui apibendrinimas**

Retaisiais žemės elementais legiruoto cerio oksido joninis laidumas priklauso ne tik nuo vieno atskiro veiksnio, bet nuo daugelio procesų ir reiškinių visumos. Sintezės metodas turi įtakos pagamintų nanomiltelių dydžiui, vienalytiškumui ir priemaišų pasiskirstymui kristalinėje gardelėje. Sintezės procesai lemia skirtingą tokios pačios sudėties keramikų joninį laidumą, net jei taikomi tie patys pagamintų miltelių apdorojimo būdai. Susintetintų medžiagų tinkamas terminis apdorojimas priklauso nuo sukepinimo temperatūros, trukmės ir pagalbinių medžiagų naudojimo. Kylant sukepinimo temperatūrai, keramikų joninis laidumas didėja, bet viršijus kritinę temperatūrą, pradeda mažėti. Sukepinimo pagalbinės medžiagos ne tik padidina medžiagų tankį, bet ir atlieka svarbų vaidmenį pašalinant nešvarumus iš grūdelių ribų.

Cerio oksido laidumo savybės pagerinamos į kristalinę gardelę įterpiant priemaišų. Optimali legiruojančių elementų koncentracija priklauso nuo pasirinkto sintezės metodo, priemaišos rūšies, sukepinimo temperatūros. Legiravimas keliais elementais vienu metu padidina joninį laidumą labiau negu tik vieno elemento įterpimas.  $Gd^{3+}$  ir  $Sm^{3+}$  jonų spinduliai yra optimalūs cerio oksido gardelei, todėl gadoliniumu ir samariu legiruotas cerio oksidas išsiskiria didžiausiu laidumu, lyginant su kitais retaisiais žemės elementais. Aukštas laidumas yra susijęs su žema legiruojančių katijonų ir deguonies vakansijų tarpusavio sąveikos energija.

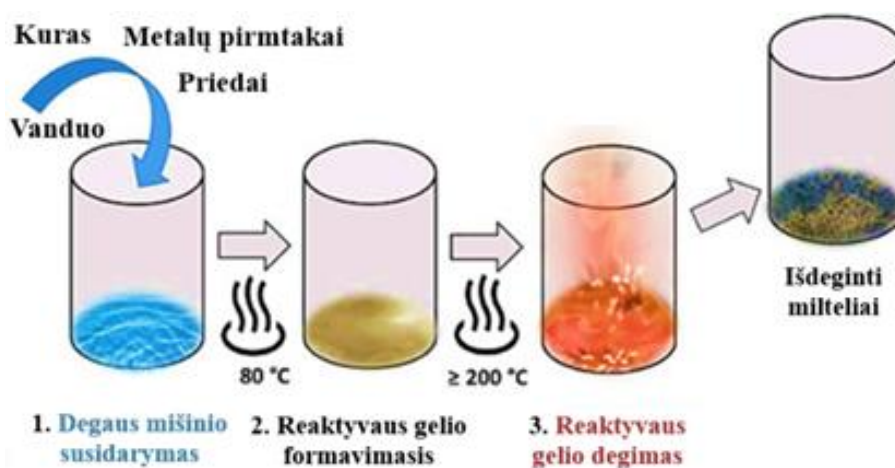
Kita vertus, retaisiais žemės elementais legiruoto cerio oksido joninį laidumą mažina defektų sankaupų susidarymas. Sankaupų augimas priklauso nuo legiruojančių elementų joninio spindulio, koncentracijos, sukepinimo temperatūros. Taip pat grūdelių ribų laidumą stipriai veikia erdvinio krūvio sluoksnio susidarymas ir pašalinių priemaišų buvimas. Siekiant sumažinti erdvinio krūvio poveikį taikoma žemesnė sukepinimo temperatūra arba naudojami įvairūs sukepinimo priedai, skirti pašalinti priemaišas iš grūdelių ribų. Tačiau visi šie veiksniai yra tiesiogiai ir kompleksiskai susiję su retaisiais žemės elementais legiruoto cerio oksido elektrinėmis savybėmis.

### **1.2. Keramikos nanomiltelių sintezės metodai**

Retaisiais žemės elementais legiruoto cerio oksido nanomiltelių sintezės metodo pasirinkimas turi didelę įtaką galutinėms keramikos savybėms, legiruojančių elementų įterpimo vienalytiškumui ir struktūriniam stabilumui. Įvairūs gamybos būdai skiriasi vykstančiais procesais, todėl susidaro saviti kristalų augimo ir formavimosi mechanizmai, taip pat pasireiškia skirtinga defektų chemija ir struktūrinis vientisumas. Legiruoto cerio oksido keramikos gamybos metodai literatūroje išskiriami pagal reakcijos pobūdį: cheminės sintezės (išdeginimo, nusodinimo iš tirpalų, zolių-gelių, hidroterminis ir kietafazė) ir fizinių procesų (malimas malūne). Jie plačiai taikomi tiek moksliniuose tyrimuose, tiek pramoninėje gamyboje. Esama ir kitų gamybos metodų (purškimo pirolizė, terminis garinimas, elektrocheminis nusodinimas, sintezės naudojant mikrobangų ar ultragarso energiją) [43], tačiau jie detaliau nagrinėjami šiame darbe nebus.

### 1.2.1. Išdegimo (angl. *Combustion*) sintezė

Išdegimo sintezė yra metodas, kurio metu naudojant egzotermines oksidacijos-redukcijos reakcijas formuojamos neorganinės kietosios medžiagos – dažniausiai oksidai, metalai, lydiniai arba kompozitai. Šis metodas išsiskiria paprastumu, greitumu, mažu energijos suvartojimu ir galimybe gaminti įvairias funkcines medžiagas. Proceso metu reaktyvus mišinys yra kaitinamas iki užsidegimo temperatūros, kol prasideda savaiminė reakcija (žr. 8 pav.). Cheminių reakcijų metu išsiskirianti šiluma yra pakankama, kad reakcija būtų toliau palaikoma ir įvyktų iki galo be papildomos išorinės energijos. Degimo proceso metu susidaro trumpas, bet intensyvus temperatūros šuolis ir išsiskiria dideli kiekiai šalutinių dujinių produktų, kurie išsiplėčia ir atšaldo kietėjančią medžiagą. Šis greitas kaitinimo ir aušinimo ciklas leidžia per kelias sekundes ar minutes gauti labai porėtus nanomiltelius, kurių kristalitų dydis paprastai svyruoja nuo 10 iki 50 nm, o savitasis paviršiaus plotas sudaro apie 20–80 m<sup>2</sup>/g [44]. Išdegimo sintezė gali vykti „tūrinio išdegimo“ režimu, kai visas mišinys yra tolygiai kaitinamas iki užsidegimo, arba „savaiminio plitimo“ režimu, kai lokalizuotas užsidegimo taškas sukelia degimo bangą per medžiagą.

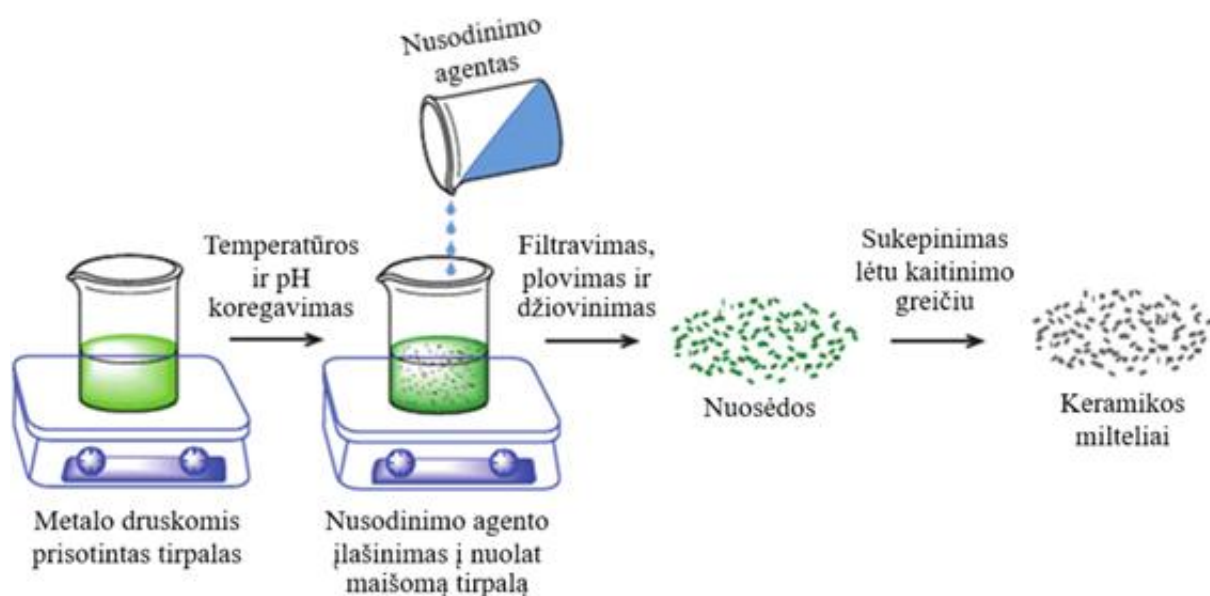


8 pav. Išdegimo sintezės principinė schema [44]

Išdegimo sintezė klasifikuojama pagal skirtingų komponentų (oksidatoriaus, kuro ir tirpiklio), naudojamų sintezei, cheminę sudėtį. Oksidatorius turi lengvai skilti ir išlaisvinti deguonį, kuris spartina oksidacijos-redukcijos reakcijos greitį. Metalų nitratai tam puikiai tinka, nes jie gerai tirpsta vandeniniuose tirpaluose, tolygiai susimaišo su degalais ir skyla neaukštoje temperatūroje (<400 °C) [45]. Oksidatorius taip pat turėtų nesudaryti stabilių tarpinių junginių, galinčių slopinti degimo procesą arba pernelyg sumažinti savaiminės reakcijos temperatūrą. Kuras turi lengvai tirpti vandenyje, sudaryti vienalyčius kompleksus su metalų druskomis ir turėti subalansuotą anglies, vandenilio, azoto ir deguonies elementų sudėtį, leidžiančią reakcijai pasiekti degimo temperatūrą. Šiomis savybėmis pasižymi organiniai junginiai, tokie kaip karbamidas, glicinas, citrinų rūgštis ar hidrazino dariniai [46]. Tirpiklis turi ištirpdyti tiek oksidatorių, tiek kurą, užtikrindamas vienalyčio mišinio susidarymą. Jis turėtų visiškai išgaruoti dar prieš užsidegimą, nepalikdamas degimą trukdančių likučių, kurie galėtų sukelti nepageidaujamas šalutines reakcijas ir slopinti proceso eigą. Dažniausiai naudojamas tirpiklis yra distiliuotas vanduo, tačiau kai kuriais atvejais naudojami ir nedideli kiekiai alkoholio arba poliolio [47]. Reguluojant kuro ir oksidatoriaus santykį, tirpiklio kiekį, galima keisti susintetintų medžiagų savybes.

### 1.2.2. Nusodinimo iš tirpalų (angl. *Co-precipitation*) sintezė

Taikant nusodinimo iš tirpalų sintezės metodą, vienalyčiame tirpale ištirpę du ar daugiau metalų jonų tuo pačiu metu virsta kietosiomis dalelėmis. Tai vienas iš plačiausiai naudojamų metodų oksidų, hidroksidų, karbonatų ir mišrių metalų nanodalelių gamybai, nes jis yra paprastas, pigus, atliekamas žemoje temperatūroje ir lengvai pritaikomas didelių kiekių gamyboje [48]. Sintezės principinė schema pateikiama 9 paveiksle. Metalų druskos (oksalatai, karbonatai ar hidroksidai) ištirpinamos tirpiklyje (paprastai vandenyje) ir sumaišomos tarpusavyje. Kai tirpalas tampa persotintas, pridedamas nusodinimo agentas, pavyzdžiui, NaOH ar NH<sub>4</sub>OH. Tai paskatina kietųjų dalelių augimo užuomazgų susidarymą, kurios vėliau išauga į smulkias nanodaleles. Kadangi visi komponentai nusėda vienu metu, susidariusios dalelės paprastai turi vienodą stochiometriją ir panašų dydį. Po nusodinimo kietasis junginys yra plaunamas tirpikliuose, siekiant pašalinti likusias organines priemaišas, džiovinamas ir dažnai iškaitinamas, kad galutinai susiformuotų kristalinė fazė. Nusodinimo procesas įprastai atliekamas kambario arba šiek tiek aukštesnėje temperatūroje (50–80 °C), o iškaitinimas vykdomas 500–800 °C aplinkoje. Priklausomai nuo iškaitinimo temperatūros ir medžiagos cheminės sudėties, gautų kristalų dydis svyruoja nuo 20 iki 100 nm, o savitasis paviršiaus plotas – nuo 15 iki 80 m<sup>2</sup>/g [49]. Dauguma retųjų žemės elementų oksidų, susintetintų nusodinimo iš tirpalų metodu, yra nanodalelių pavidalo ir tik nedaugelis jų buvo pritaikyti kitokių, specifinių nanostruktūrų formavimui.

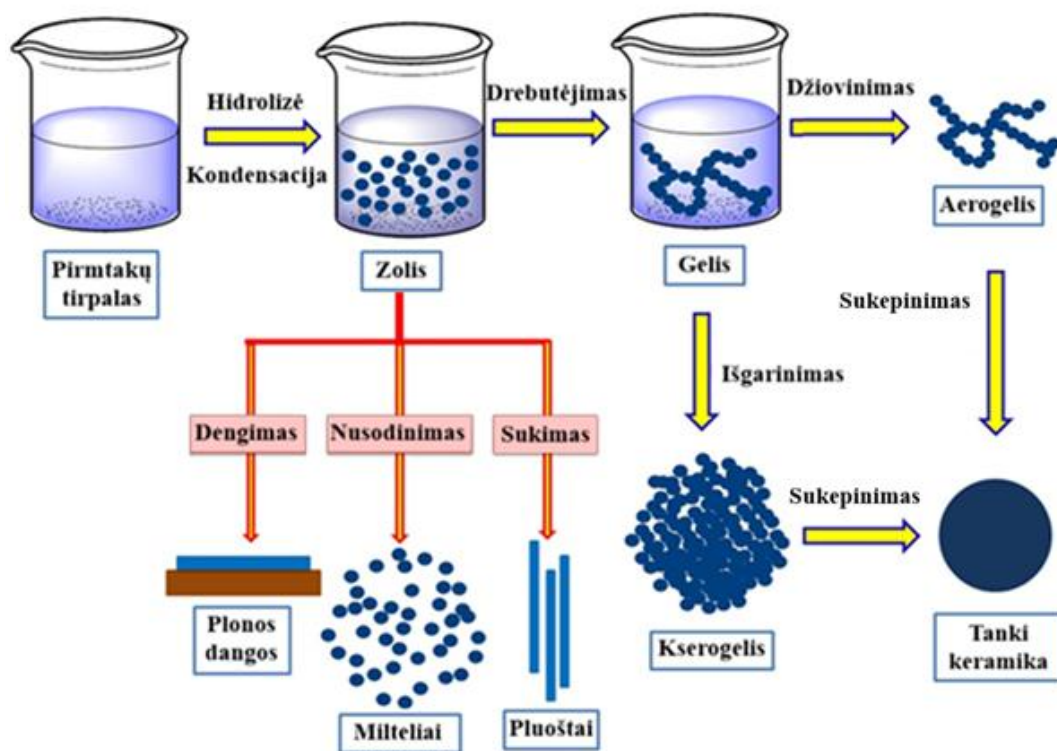


**9 pav.** Nusodinimo iš tirpalų sintezės principinė schema [50]

Šio metodo privalumai yra nebrangios žaliavos, tikslus cheminės sudėties valdymas, procesų paprastumas ir aukšto grynumo produktų gavimas. Tačiau nusodinimo procesai yra jautrūs tokiems reakcijos parametrams kaip pH, temperatūra, koncentracija, maišymo greitis ir aktyviųjų paviršiaus medžiagų buvimas. Pavyzdžiui, cerio oksido formavime pH daro stiprią įtaką dalelių dydžiui, defektų koncentracijai ir Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> santykiui, o tai savo ruožtu lemia katalizines ir optines savybes [51]. Kadangi reakcijos kintamuosius galima lengvai reguliuoti, nusodinimo iš tirpalų sintezė išlieka pagrindiniu metodu gaminti norimo dydžio ir morfologijos cerio oksido nanodaleles.

### 1.2.3. Zolių-gelių (angl. *Sol-gel*) metodas

Šis metodas remiasi cheminiais procesais, kurių metu kietosios medžiagos formuojamos iš tirpaluose esančių pirmtakų. Norimų medžiagų organometaliniai junginiai arba organiniai kompleksai esant žemai temperatūrai sudaro zolius, kuriuose kietosios dalelės tolygiai pasiskirsto tirpiklyje. Šiuo būdu metalų alkoksidai arba nitratai pereina hidrolizės (cheminio junginio reakcija su vandeniu) ir polikondensacijos (polimerų susidarymo) etapus. Vėliau, veikiant tam tikromis sąlygomis, zoliai virsta geliais, kurie galiausiai yra termiškai apdorojami. Procesų principinė schema pateikiama 10 paveiksle. Susidarę polimeriniai geliai iškaitinami siekiant gauti faziškai gryną medžiagą su tolygiai pasiskirsčiusiais legiravimo elementais. Įprastai gelių formavimas vyksta 60–80 °C temperatūroje, o iškaitinimas atliekamas 500–700 °C intervale, taikant 2–5 °C/min. kaitinimo greitį. Taip gaunamos nanodalelės, kurių kristalitų dydis siekia apie 5–30 nm, o savitasis paviršius – 30–100 m<sup>2</sup>/g [52].

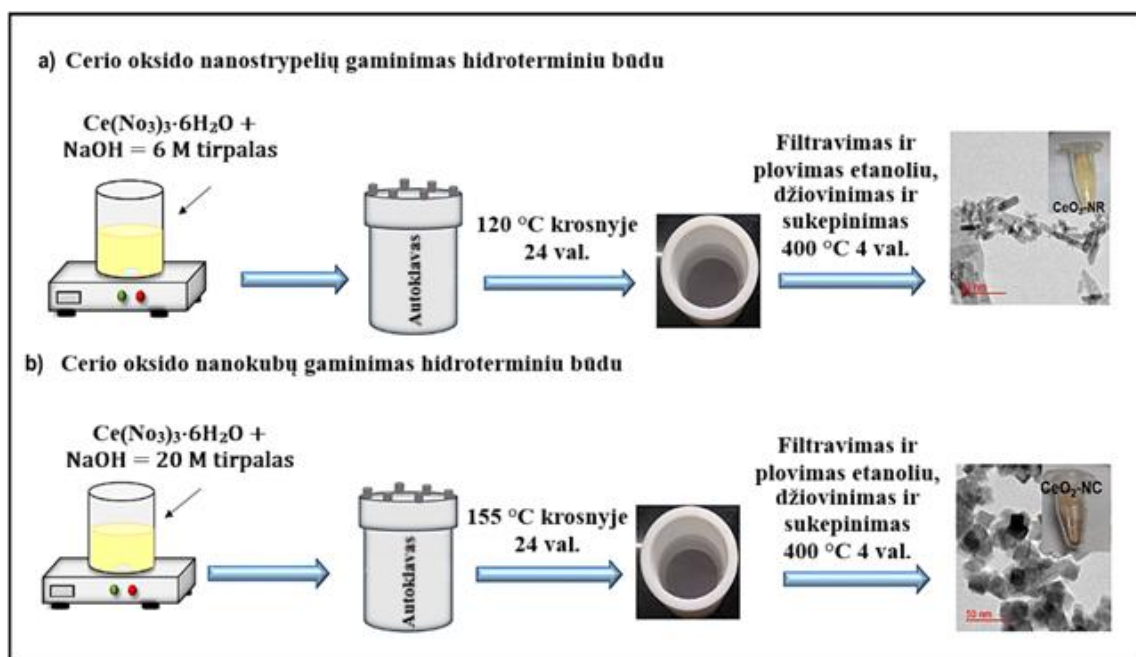


10 pav. Zolių-gelių sintezės principinė schema ir galimos produkto formos [43]

Zolių-gelių sintezė skirstoma į vandeninius (vanduo naudojamas kaip tirpiklis) ir nevandeninius (naudojami organiniai tirpikliai) tipus. Zolių dalelių dydis priklauso nuo tirpalo sudėties, temperatūros, pH ir kitų veiksnių, o gelių kokybę nulemia hidrolizės ir kondensacijos procesai, kuriems įtaką turi metalų jonų elektrinis neigiamumas, pirmtakų tipas, pH, tirpiklis ir temperatūra [53]. Iškaitinimas aukštoje temperatūroje atliekamas norint gauti didelio grynumo ir kristališkumo nanostruktūras. Be to, priklausomai nuo norimų galutinių produktų savybių, zolių-gelių chemija gali suformuoti tokias medžiagas kaip plonos dangos, miltelius, pluoštus, storas keramikas ar nanodaleles (žr. 10 pav.). Šio metodo privalumai taip pat apima žemas procesų temperatūras, didelį susintetintų nanodalelių vienalytiškumą ir mažą kristalitų dydį, tačiau aglomeracija ir gelių skilimas džiovinimo metu gali neigiamai paveikti keramikos mikrostruktūrą ir medžiagos savybių atkuriamumą.

#### 1.2.4. Hidroterminis (angl. *Hydrothermal*) metodas

Hidroterminio proceso metu medžiagos kristalizuojasi iš vandeninių tirpalų uždareme inde (autoklave), esant pakeltai temperatūrai ir dideliam slėgiui. Sunkiai tirpios arba netirpios medžiagos, esant šioms sąlygoms, reaguoja tarpusavyje ir suformuoja nuosėdas. Sintezės principinė schema pateikiama 11 paveiksle. Retųjų žemės metalų oksidų atveju, procesas prasideda ištirpinant atitinkamų pirmtakų druskas vandeniniame tirpale ir naudojant bazinius tirpalus (KOH, NaOH arba  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) suformuojant hidroksidų junginius. Susidariusios hidroksidų nuosėdos vėliau perkeliama į teflonu išklotą nerūdijančio plieno autoklavą hidroterminiam apdorojimui. Šio etapo metu uždaras autoklavas kaitinamas iki 150–250 °C temperatūros ir išlaikomas 6–24 val., taip sudarant sąlygas kristalizacijai, struktūrinei reorganizacijai ir hidroksidų pirmtakų virsmui į atitinkamus retųjų žemės elementų oksidus [54]. Hidroterminiai sintezei būdinga kontroliuojama aukštos temperatūros ir didelio slėgio aplinka skatina vienodą kristalų susidarymą ir augimą, todėl suformuotų dalelių kristalų dydis siekia 10–100 nm, o savitasis paviršiaus plotas svyruoja nuo 50 iki 150 m<sup>2</sup>/g. Baltos nuosėdos nuo tirpalo atskiriamos centrifuguojant ir nuplaunamos dejonizuotu vandeniu bei etanoliu.

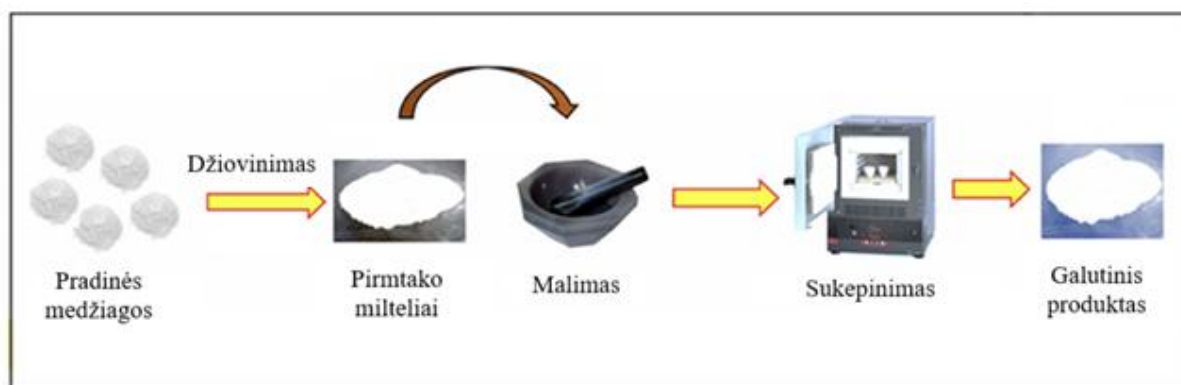


**11 pav.** Principinė schema, vaizduojanti dviejų skirtingų cerio oksido morfologijų paruošimo eigą hidroterminiu metodu [55]

Hidroterminiu metodu galima pagaminti didelio grynumo nanomiltelius, pasižyminčius siauru dalelių dydžio pasiskirstymu, reguliuojama kristalų forma ir dideliu paviršiaus plotu, tačiau procesas yra jautrus sintezės parametrams, užtrunka ilgai ir reikalauja aukšto slėgio įrangos, kuri yra brangi. Mai ir kitų autorių atliktas tyrimas [56] puikiai iliustravo šio proceso galimybę formuoti įvairių formų cerio oksido nanodaleles. Keisdami temperatūrą ir NaOH koncentraciją nuo 0,01 iki 9 mol/l, jie pritaikė hidroterminį metodą cerio oksido nanostrypelių, nanokubų ir nanopoliedrų sintezei. Nanostrypeliai buvo pagaminti esant aukštai bazės koncentracijai (6–9 mol/l) ir žemai 100 °C temperatūrai, o nanopoliedrai – naudojant žemą NaOH tirpalo koncentraciją (0,01 mol/l) ir temperatūrą diapazone 100–180 °C. Nanokubams pagaminti buvo taikoma aukšta temperatūra (140–180 °C) ir didelė NaOH koncentracija.

### 1.2.5. Kietafazė (angl. *Solid-state*) reakcija

Kietafazės reakcijos metodas yra priskiriamas cheminių reakcijų grupei, nors visi reaguojantys komponentai yra kietosios fazės. Tai paaiškinama tuo, kad aukštose temperatūrose vyksta intensyvi difuzija, lemianti naujų medžiagų formavimąsi. Reakcijos eiga (žr. 12 pav.) prasideda intensyviu cerio oksido ( $\text{CeO}_2$ ) ir retųjų žemės elementų oksidų ( $\text{Re}_2\text{O}_3$ ) arba karbonatų ( $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$ ) sumaišymu taikant kietųjų medžiagų susmulkinimo ir malimo procesus. Malimu siekiama užtikrinti tolygų priemaišų pasiskirstymą visoje cerio oksido struktūroje ir sumažinti dalelių dydį, kuris įprastai siekia 0,5–5  $\mu\text{m}$ , o savitasis paviršius neviršija 10  $\text{m}^2/\text{g}$ . Po sumalimo, milteliai iškaitinami aukštoje temperatūroje (apie 900–1200  $^\circ\text{C}$ ) 4–24 valandas [57]. Aukštoje temperatūroje vyrauja difuzijos procesai, kurių metu legiruojančių elementų katijonai palaipsniui įsiterpia į cerio oksido kristalinę gardelę. Dėl šių difuzijos procesų reakcija vyksta gana ilgai, o dažnai dar taikomi pakartotiniai malimo ir iškaitinimo etapai, siekiant pagerinti fazės grynumą ir vienalytiškumą.

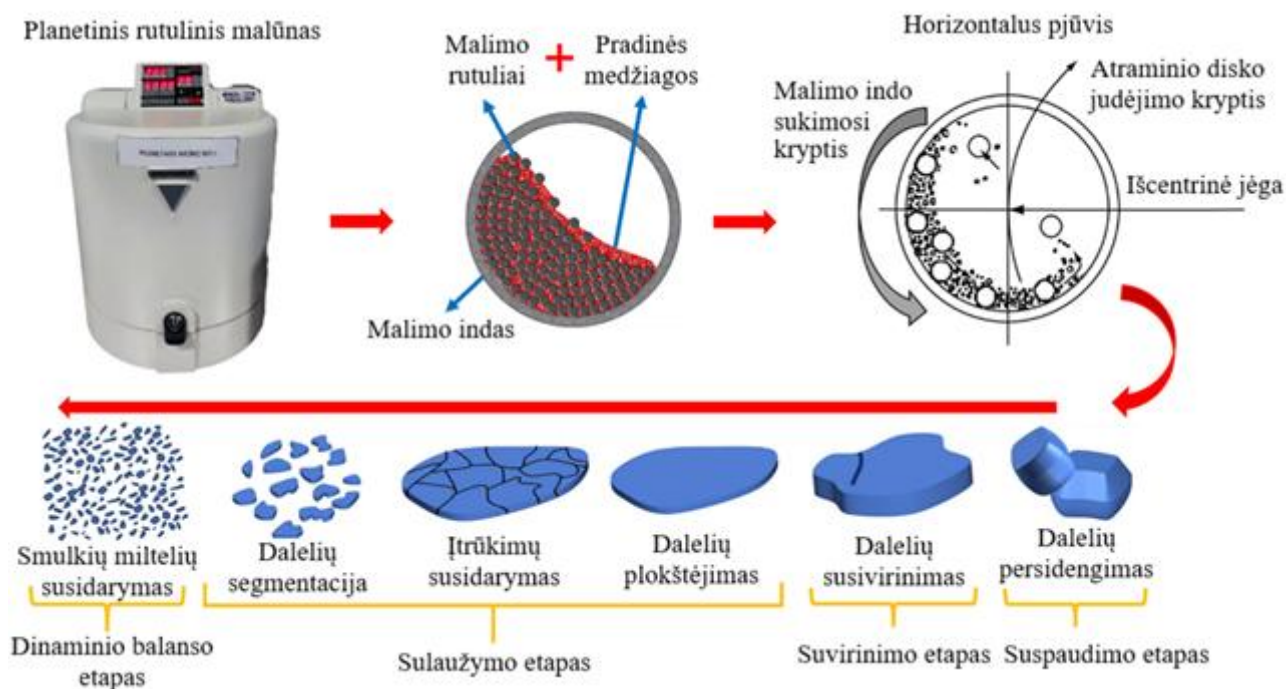


12 pav. Schema, iliustruojanti kietafazės reakcijos metodo etapus [58]

Šis metodas plačiai naudojamas keramikos gamybos pramonėje dėl savo paprastumo, mažų sąnaudų ir galimybės lengvai didinti gamybos apimtis. Tačiau aukštos apdorojimo temperatūros, ilgas reakcijos laikas ir difuzijos ribojami procesai lemia prastą pagamintos keramikos vienalytiškumą. Metodas yra mažiau tinkamas gaminti smulkias nanostruktūras, turinčias didelį paviršiaus plotą ( $>50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), reikalingą katalizėje ar žemos temperatūros elektrocheminiuose įtaisuose.

### 1.2.6. Malimas malūne (angl. *Ball milling*)

Šio metodo metu mechaninė energija, o ne vien tik šiluma, skatina mišinio susidarymą iš pradinių medžiagų miltelių. Reakcijos metu vykstančių procesų visuma pavaizduota 13 paveiksle. Cerio oksido ir legiruojančių oksidų milteliai patalpinami malūne kartu su malimo priemonėmis, pavyzdžiui, rutuliukais. Malimo būgnas išsukamas 200–600 aps./min. greičiu ir malimo elementai, susidurdami su miltelių dalelėmis, sukelia intensyvius pasikartojančius mechaninius smūgius, kurie sukelia deformacijas, defektus ir struktūrinius skilimus pradinėse medžiagose. Toks mechaninis apdirbimas mažina mišinio dalelių dydį, skatina difuzijos procesus ir maišymąsi. Defektų susidarymas padidina atomų judrumą, todėl legiruojančių elementų katijonai lengviau įsiterpia į cerio oksido gardelę. Ilgas malimo laikas 1–10 val. leidžia pasiekti 20–100 nm dydžio miltelius prieš tolesnį iškaitinimą [59].



**13 pav.** Malimo malūne procesų schema ir medžiagos dalelių dydžio mažinimo mechanizmai [60]

Sumalti milteliai dažnai būna struktūriškai netvarkingi, todėl atliekamas papildomas terminis apdorojimas, siekiant pagerinti kristališkumą ir stabilizuoti legiruoto fluorito struktūrą. Lyginant su kietafazė sinteze, šis iškaitinimo etapas paprastai vyksta žemesnėje temperatūroje (600–800 °C) ir trunka trumpiau, nes malimo procesas jau sutrumpino difuzijos atstumus ir padidino reaktyvumą. Nors mechaninio malimo metodas skatina greitesnę reakcijos kinetiką, žemesnės apdorojimo temperatūros ir nanostruktūrinių medžiagų susidarymą, tačiau trūkumai aprėpia galimą pradinės medžiagos užteršimą iš malimo terpės, sunkumus kontroliuojant fazės grynumą ar malimo parametrų optimizavimą.

### 1.2.7. Sintezės metodų palyginimas

Įvairūs sintezės ir gamybos procesai lemia retaisiais žemės elementais legiruoto cerio oksido medžiagos morfologines, struktūrines bei elektrines savybes. Įvairūs būdai leidžia kontroliuoti kristalitų dydį, fazės grynumą, priemaišų pasiskirstymą vienalytiškumą ir defektų tankį. Vis dėlto, sintezės metodas daro įtaką ne pavieniams parametrams, o visai medžiagos savybių visumai. Dėl to, metodo pasirinkimas priklauso ne tik nuo pageidaujamų funkcinių savybių, bet ir nuo numatomo technologinio pritaikymo. KOKE elektrolitams reikalingas aukštas joninis laidumas (>0,1 S/cm esant 700–800 °C), todėl drėgnosios chemijos metodai, tokie kaip išdeginimo ar nusodinimo iš tirpalų sintezės, leidžia pasiekti didesnę laidumą nei kietosios būsenos metodai, nes mažina defektų sancaupų susidarymą [44, 49]. Kita vertus, miltelių gamyba iš kietosios būsenos mišinių (kietafazė reakcija, malimas malūne) tinka pramonėje, nes šie metodai yra ekonomiškiau ir lengvai pritaikomi masinėje gamyboje [52, 55]. Kataliziniams taikymams tinkami zolių-gelių ir hidroterminis metodai, nes pagamintos medžiagos pasižymi geromis eksploatacinėmis savybėmis ir dideliu reaktyviu paviršiaus plotu [57, 59]. 1 lentelėje apibendrinamos tipinės aptartų metodų apdorojimo sąlygos, pagrindiniai privalumai ir apribojimai.

**1 lentelė.** Dažniausiai naudojamų retaisiais žemės elementais legiruoto cerio oksido sintezės metodų palyginimas [9, 61]

Sintezės metodas	Sintezės sąlygos	Metodo privalumai	Metodo trūkumai
Išdeginimo sintezė	Savaiminis egzoterminis procesas, staigi terminė reakcija (300–600 °C), trumpas reakcijos laikas (kelios minutės)	Labai greitas ir ekonomiškas, pasiekiamas didelis grynumas, susidaro akyta struktūra, tinkamas didelio masto gamybai	Sunku kontroliuoti reakciją, galimas fazių nevienalytiškumas, dažnai lieka priemaišų, susidaro akyti, purūs produktai
Nusodinimo iš tirpalų sintezė	Nuosėdų susidarymas iš persotinto vandeninio tirpalo kambario temperatūroje (50–80 °C), kontroliuojamas pH (8–11), džiovinimas ir iškaitinimas (500–800 °C)	Paprastas ir ekonomiškas, lengvai reguliuojama cheminė sudėtis, žema apdorojimo temperatūra, tinkamas didelio masto gamybai ir daugiakomponentėms sistemoms	Galima aglomeracija, reikalingi dideli tirpiklių kiekiai, būtinas papildomas terminis apdorojimas, jautrus sintezės parametrams (pH, temperatūrai, koncentracijai)
Zolių-gelių metodas	Gelių susidarymas kambario temperatūroje (60–80 °C), lėtas drebutėjimas, iškaitinimas 500–800 °C temperatūroje	Tiksli ir lengvai kontroliuojama cheminė sudėtis, didelis vienalytiškumas, galima formuoti įvairias struktūras	Ilgas apdorojimo laikas, organinių priemaišų liekanos, galimi susitraukimai ir įtrūkimai džiovinimo metu.
Hidroterminis metodas	Procesai vyksta uždaroje sistemoje (autoklave) esant 150–250 °C temperatūrai, aukštam slėgiui ir trunka 6–24 val.	Didelis kristališkumas, reguliuojama kristalų forma ir dydis, didelis dalelių paviršiaus plotas	Reikalinga speciali aukšto slėgio įranga, ilgas reakcijos laikas, ribotas partijos dydis
Kietafazė reakcija	Kietosios fazės medžiagų pakartotiniai malimo ir iškaitinimo etapai aukštoje temperatūroje (900–1200 °C), vyrauja difuzijos procesai	Paprastas, tinkamas didelio masto gamybai, nereikia cheminių tirpiklių	Didelės energijos sąnaudos dėl aukštos apdorojimo temperatūros ir ilgo iškaitinimo proceso, stambios dalelės, prastas vienalytiškumas
Malimas malūne	Mechaninis malimas kambario temperatūroje, malimo trukmė 1–10 val., reguliuojamas sukimosi greitis (200–600 aps./min.)	Paprastas ir nebrangus, nereikia aukštos apdorojimo temperatūros, tinkamas didelio masto gamybai	Užteršimo rizika, netaisyklinga morfologija, platus dalelių dydžių pasiskirstymas, aglomeracija, ilgas malimo laikas

## 2. Tyrimo medžiagos ir metodai

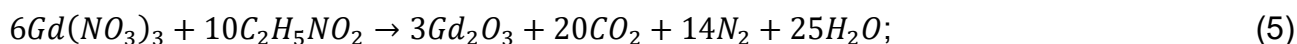
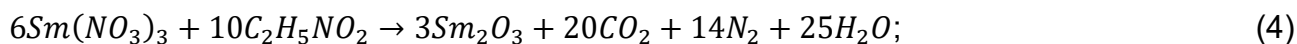
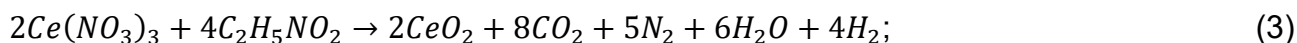
Šiame skyriuje aprašomos tyrimo objekto (cerio oksido, legiruoto samariu ir gadoliniu) sintezės eigos ir keramikos tablečių paruošimo metodika. Taip pat pateikiami taikytų tyrimo metodų aprašymai: termogravimetrinės analizės, Rentgeno spindulių difrakcijos, skenuojančios ir peršviečiamosios elektroninių mikroskopijų bei impedanso spektroskopijos.

### 2.1. Nanomiltelių gamyba ir keramikos formavimas

Atlikus literatūros apžvalgos analizę nustatyta, kad į cerio oksido kristalinę gardelę įterpiant vienodą santykį samario ir gadolinio atomų –  $Ce_{1-2x}Sm_xGd_xO_{2-\delta}$  (SGDC), pasiekiamas aukščiausias joninis laidumas. Remiantis ankstesniu tyrėjų darbu [32], nuspręsta susintetinti nanomiltelius, kurių stochiometrinė formulė yra  $Ce_{0,825}Sm_{0,0875}Gd_{0,0875}O_{2-\delta}$  ( $x = 0,0875$ ). Siekiant iširti, kaip sintezės metodas turi įtakos medžiagos savybėms, pasirenkami du skirtingi cheminės sintezės metodai: išdeginimo ir nusodinimo iš tirpalų.

#### 2.1.1. Išdeginimo sintezė

Pradinėms medžiagoms pasirenkami metalų nitratų heksahidratai: cerio ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99,0%, Sigma Aldrich), samario ( $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99,9%, Sigma Aldrich) ir gadolinio ( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99,9%, Sigma Aldrich). Šių nitratų vandeniniai tirpalai sumaišomi su glicinu ( $C_2H_5NO_2$ ,  $\geq 99,0\%$ , Sigma Aldrich) ir mišinys kaitinamas iki savaiminio užsidegimo. Vykstančios cheminės reakcijos pateikiamos žemiau:



Metalų nitratų kiekiai, reikalingi reakcijai įvykti, apskaičiuojami taikant proporcijos principą (žr. 6 formulę). Santykiniai kiekiai randami iš stochiometrinės formulės ir reakcijos lygčių. Skaiciavimams reikalingos molinės masės pateikiamos 2 lentelėje.

$$m_{prad} = \frac{m_{galut} \cdot x M_{prad}}{y M_{galut}}, \quad (6)$$

čia  $m_{prad}$  – metalo nitrato kiekis, g;  $m_{galut}$  – metalo oksido kiekis, g;  $M_{prad}$  – metalo nitrato molinė masė, g/mol;  $M_{galut}$  – metalo oksido molinė masė, g/mol;  $x$  ir  $y$  – reakcijos koeficientai.

**2 lentelė.** Medžiagų molinės masės išdeginimo sintezės skaičiavimams

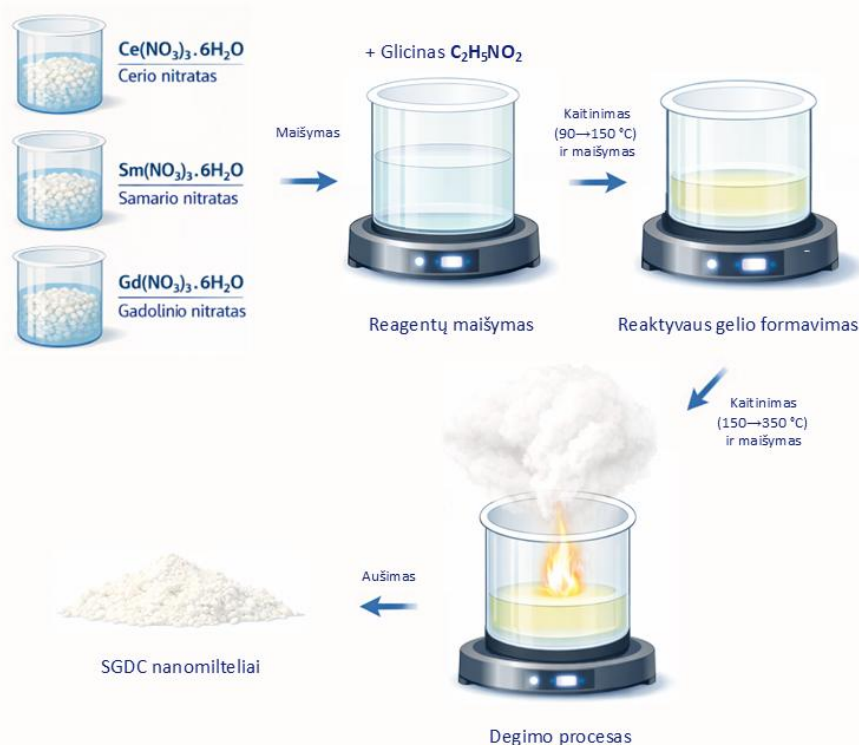
Medžiaga	Formulė	Molinė masė, g/mol
Cerio nitratas	$Ce(NO_3)_3$	434,22
Cerio oksidas	$CeO_2$	172,11
Samario nitratas	$Sm(NO_3)_3$	444,47
Samario oksidas	$Sm_2O_3$	348,72
Gadolinio nitratas	$Gd(NO_3)_3$	451,36
Gadolinio oksidas	$Gd_2O_3$	362,50
Glicinas	$C_2H_5NO_2$	75,07

Reikalingas glicino kiekis taip pat randamas taikant proporciją pagal 6 formulę. Skaičiuojama atsižvelgiant, kiek glicino reikia kiekvienam oksidui suformuoti. Gauti kiekiai parodo, kiek reikia pradinių medžiagų norint susintetinti 100 g galutinės medžiagos. Kadangi pasirenkama susintetinti 10 g SGDC medžiagos, pradiniai medžiagų kiekiai perskaiciuojami ir pateikiami 3 lentelėje. Reakcijos metu susidaro daug šalutinių produktų, todėl reakcijos išeiga siekia tik 30 %.

**3 lentelė.** Pradinių medžiagų kiekiai, naudoti išdeginimo sintezei

Medžiaga	Kiekis 100 g produkto, g	Kiekis 10 g produkto, g	Reikalingas glicino kiekis, g
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	206,950	20,695	7,196
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22,452	2,245	0,628
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22,816	2,282	0,604
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	84,283	8,428	–

Pirmame sintezės etape cerio, samario, gadolinio nitratų heksahidratai ir glicinas atskirai ištirpinti dejonizuotame vandenyje. Vandens kiekis parinktas toks, kad medžiagos pilnai ištirtų ir tirpalai taptų skaidrūs. Metalų nitratus sumaišius su glicinu, tirpalas buvo nuolat maišomas magnetine maišykle ir kaitinamas nuo 90 °C iki 150 °C apie 1 valandą. Kaitinimo metu išgaravo laisvasis vanduo ir susiformavo tirštas, geltonos spalvos reaktyvus gelis. Jis toliau buvo kaitintas nuo 150 °C iki 350 °C apie 15 minučių, kol prasidėjo savaiminio degimo procesas. Nitrato grupės (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pradėjo skilti į azotą ir deguonį, kuris reaguodamas su glicinu sukėlė staigų užsiliepsnojamą arba sprogamą. Procesu metu ne tik susidarė legiruoto cerio oksido nanomilteliai, bet ir išsiskyrė didelis kiekis dujų (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), kurios suformavo baltą nanomiltelių debesį. Šie nanomilteliai pasklido po visą traukos spintą ir buvo surinkti specialia šluoste. Sintezės principinė schema pateikta 14 paveiksle.



**14 pav.** SGDC miltelių sintezės išdeginimo metodu schema

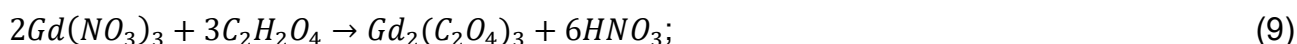
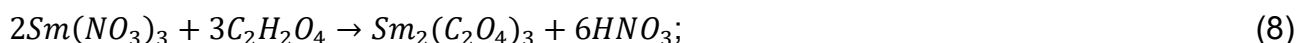
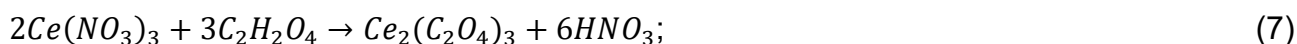
## 2.1.2. Nusodinimo iš tirpalų sintezė

Šios sintezės eigai naudojami tie patys metalų nitratų heksahidratai, kurie sumaišomi su oksalo rūgšties tirpalu, siekiant suformuoti nuosėdas. Pilnas cheminių reagentų sąrašas pateikiamas 4 lentelėje.

**4 lentelė.** Nusodinimo iš tirpalų sintezei naudoti cheminiai reagentai

Medžiaga	Formulė	Grynumas, %	Gamintojas
Cerio heksahidratas	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,0	Sigma Aldrich
Samario heksahidratas	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	Sigma Aldrich
Gadolinio heksahidratas	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	Sigma Aldrich
Oksalo rūgštis	$C_2H_2O_4$	99,0	Sigma Aldrich
Amonio hidroksidas	$NH_4OH$	25	Sigma Aldrich
Dejonizuotas vanduo	$H_2O$	–	–

Vykstančios cheminės reakcijos pateikiamos žemiau:



Kadangi po reakcijos susidaro metalų oksalatai ( $Me_2(C_2O_4)_3$ ), miltelius reikia papildomai iškaitinti krosnyje. Terminio apdorojimo metu, oksalatai skyla į oksidus:

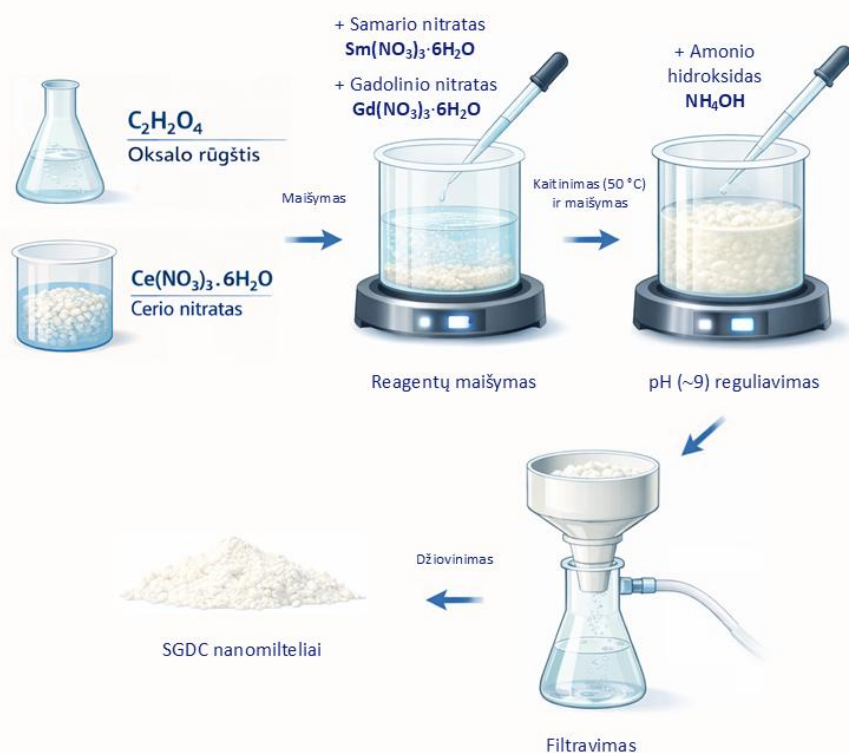


Metalu nitratų kiekiai, reikalingi reakcijai įvykti, apskaičiuojami taikant proporcijos principą (žr. 6 formulę), kaip ir išdeginimo sintezės metu. Oksalo rūgšties molinė masė, naudota skaičiavimams, lygi 126,07 g/mol. Pasirenkama sintetinti 10 g SGDC nanomiltelių. Apskaičiuoti pradiniai medžiagų kiekiai pateikiami 5 lentelėje. Metalų nitratų kiekiai nesiskiria, lyginant su ankstesne sinteze, nes cheminių reakcijų metu pradinės ir galutinės medžiagų koeficientų santykis yra vienodas. Tačiau reakcijos išeiga yra šiek tiek mažesnė ir siekia 27,7 %.

**5 lentelė.** Pradinių medžiagų kiekiai, naudoti nusodinimo iš tirpalų sintezei

Medžiaga	Kiekis 100 g produkto, g	Kiekis 10 g produkto, g	Reikalingas oksalo rūgšties kiekis, g
$Ce(NO_3)_3$	206,950	20,695	9,063
$Sm(NO_3)_3$	22,452	2,245	0,949
$Gd(NO_3)_3$	22,816	2,282	0,913
$C_2H_2O_4$	109,246	10,925	–

Cerio, samario, gadolinio nitratų heksahidratai ir oksalo rūgštis buvo atskirai ištirpinti dejonizuotame vandenyje. Šie metalų nitratai palaipsniui buvo lašinti pipete į oksalo rūgštį tirpalą maišant magnetine maišykle 50 °C temperatūroje. Dėl reakcijos metu susidarancios azoto rūgšties (HNO<sub>3</sub>), tirpalo pH tampa stipriai rūgštinis, tačiau lantanoidų eilės elementams (Ce, Sm, Gd) reikia silpnai šarminės terpės (~9 pH), kad iškristų nuosėdos ir susiformuotų vienalytiškas junginys. Siekiant užtikrinti pastovų pH reakcijos santykį, naudotas nusodinimo agentas – amonio hidroksidas, kuris lašintas pipete į tirpalą. Tirpalo pH matavimui naudotas automatinis pH matuoklis „Hanna Edge pH meter HI2002“. Kadangi cerio jonų spindulys yra mažesnis negu samario ar gadolinio, todėl šių metalų jonai legiruoja cerio oksido gardelę. Tirpalui tapus persotintu, iškrito baltos spalvos nuosėdos, kurios nufiltruotos vakuuminiu filtravimu naudojant Buchnerio piltuvą. Nufiltruotos nuosėdos nuplautos vieną kartą dejonizuotu vandeniu ir du kartus acetonu, pakartotinai perfiltruotos. Milteliai buvo palikti išdžiūti kambario temperatūroje per naktį. Po sintezės būtinas miltelių terminis apdorojimas 500–800 °C temperatūroje, nes jo metu išgaruoja milteliuose likę organiniai junginiai, oksalatai skyla į oksidus, o Ce<sup>3+</sup> jonai oksiduojasi į Ce<sup>4+</sup>, taip galutinai suformuojant tvarkingą cerio oksido gardelę. Iškaitinti milteliai susmulkinti ir sumalti į nanomiltelius. Sintezės principinė schema pateikta 15 paveiksle.

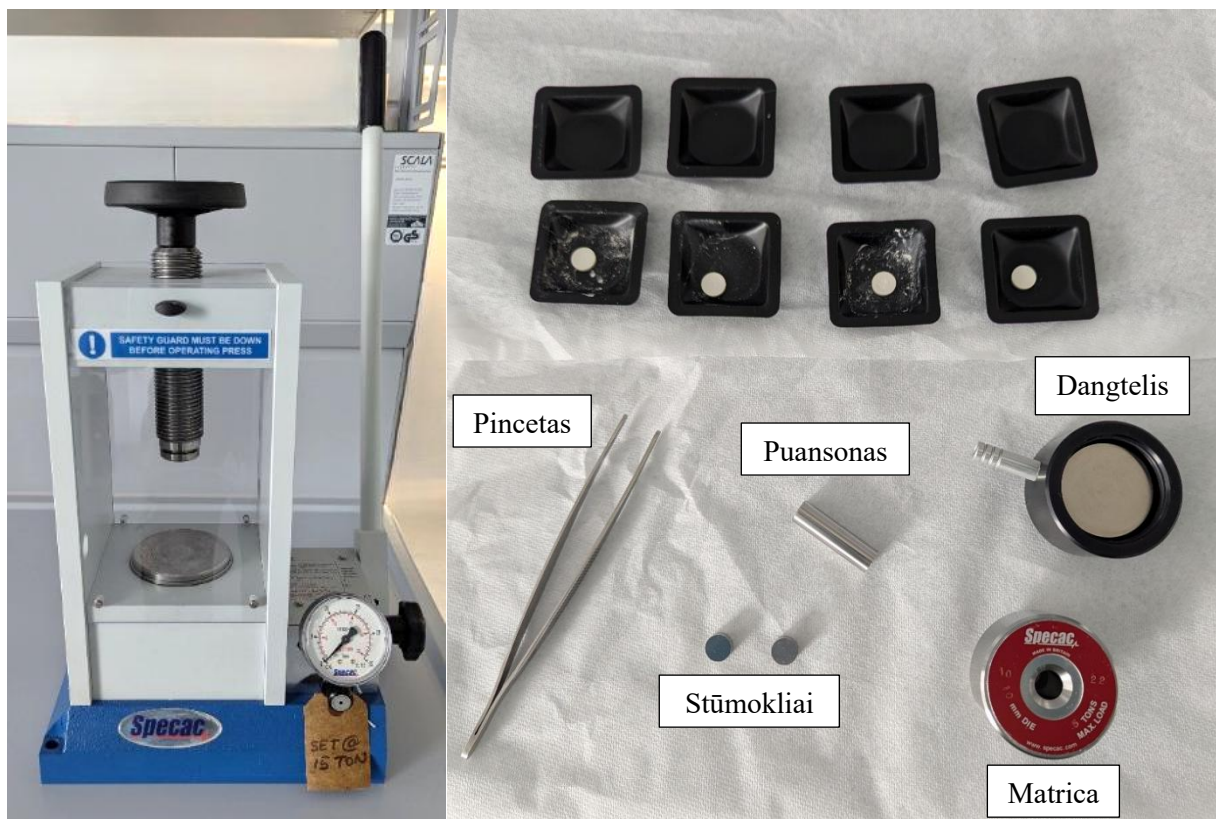


15 pav. SGDC miltelių sintezės nusodinimo iš tirpalų metodu schema

### 2.1.3. Keramikos tablečių presavimas

Terminiškai apdoroti milteliai buvo sumalti ir supresuoti į tabletes naudojant vienašį mechaninį-hidraulinį presą (žr. 16 pav.). Apskritimo formos tabletės diametras siekė 10 mm, o aukštis 1,5 mm. Stabiliai ir tankiai struktūrai gauti buvo naudojama 0,5 g medžiagos ir 300 MPa slėgis (2,5 t preso skalėje). Po formavimo, tabletės sukepinamos 1300 °C temperatūroje 2 valandas ore, kad būtų pašalintas bet koks liekamasis įtempis ir padidintas mechaninis stabilumas. Sukepinimo metu, keramika tampa tankesnė, patvaresnė ir

pagerėja joninio laidumo savybės dėl mikrostruktūros pokyčių (padidėja kristalitų dydis, sumažėja varža grūdelių ribomis). Terminis apdorojimas buvo atliktas aukštos temperatūros krosnyje „Nabertherm LHTCT 03/16“.



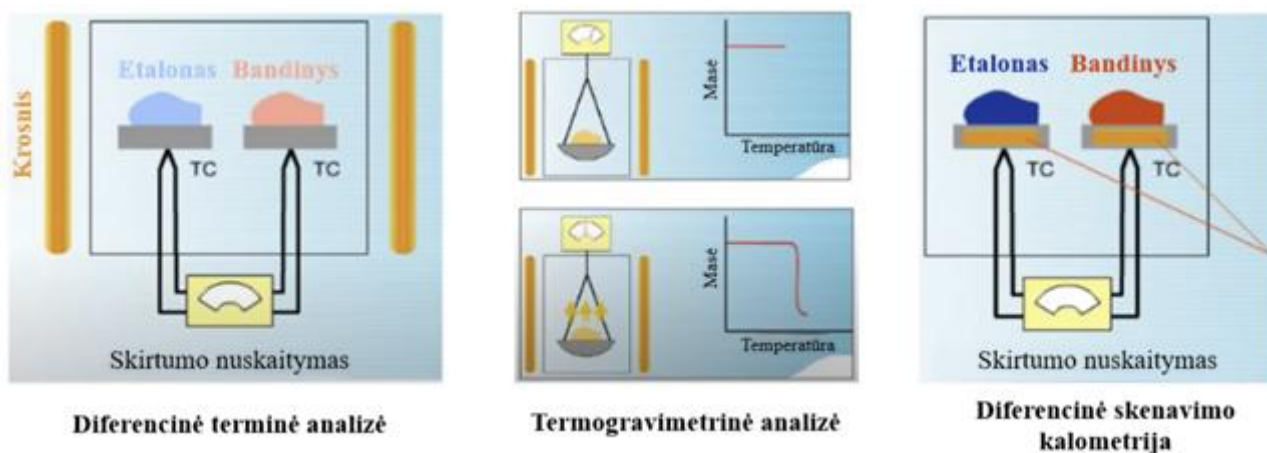
**16 pav.** Tablečių presavimui naudotas mechaninis-hidraulinis presas (kairėje), įrankiai ir vidiniai preso komponentai (dešinėje, apačioje) ir supresuotos tabletės (dešinėje, viršuje)

Tablečių formavimas yra būtinas tolimesniems elektrocheminio impedanso spektroskopijos matavimams, taip pat analizuojant po presavimo ir sutankinimo atsiradusius mikrostruktūros pokyčius skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Supresuotos tabletės gali būti naudojamos kaip taikiniai formuojant plonas dangas elektronų pluošto garinimo ar magnetroninio dulkavimo metodais.

## 2.2. Analizės metodai ir tyrimo įranga

### 2.2.1. Termogravimetrinė analizė (TGA)

Terminė analizė – tai metodų visuma, skirta tirti medžiagų fizinių ir cheminių savybių pokyčius veikiant jas skirtingoms temperatūroms. Bandinys gali būti kaitinamas, aušinamas arba laikomas pastovioje temperatūroje. Keičiant temperatūrą ir laiką, galima stebėti tokius medžiagos reiškinius, kaip lydymąsi, skilimą, kristalizaciją, šilumos absorbciją arba jos išskyrimą, masės pokyčius. Tai suteikia informacijos apie medžiagų sudėtį, grynumą, stabilumą ir fazinius perėjimus skirtingose temperatūrose [62]. Šios žinios leidžia numatyti, kaip medžiaga elgsis darbinėmis sąlygomis, palyginti skirtingų bandinių terminį stabilumą ir, esant poreikiui, paskirti terminį apdorojimą siekiant panaikinti numatomus neigiamus pokyčius. Pagrindiniai terminės analizės metodai apima diferencinę terminę analizę (DTA), termogravimetrinę analizę (TGA), diferencinę skenavimo kalorimetriją (DSC). Šių metodų skirtumai pavaizduoti 17 paveiksle.



**17 pav.** Skirtingų terminės analizės metodų (DTA, TGA, DSC) veikimo principai [63]

DTA (angl. *Differential Thermal Analysis*) metodas matuoja kaip medžiaga reaguoja į kaitinimą ar aušinimą, lygindamas jos temperatūrą su inertiško etalono temperatūra tomis pačiomis sąlygomis. Mėginys ir etalonas kaitinami kartu kontroliuojamu greičiu, o prietaisas nuolat stebi temperatūrų skirtumą tarp jų. Kai mėginys patiria fizinius ar cheminius pokyčius, jis sugeria arba išskiria šilumą, dėl to jo temperatūra nukrypsta nuo etaloninės medžiagos temperatūros. Šie nukrypimai DTA kreivėje pasirodo kaip smailės, o jų forma, kryptis ir padėtis rodo, kokie procesai vyksta ir kokioje temperatūroje [64]. Endoterminių procesų metu šiluma yra sugeriama iš aplinkos – tai lemia lydymosi, garavimo ir sublimacijos procesai. Egzoterminių procesų metu šiluma yra išskiriama – siejama su kristalizacijos, oksidacijos ir skilimo procesais [65]. Nors DTA tiesiogiai nematuoja šilumos srauto kaip DSC, tačiau šis metodas yra naudingas nustatant fazinių perėjimų temperatūras ir reakcijų pobūdį.

TGA (angl. *Thermogravimetric Analysis*) matuoja mėginio masės pokyčius reguliuojamo kaitinimo metu. Mėginys dedamas ant labai jautrių svarstyklių ir prietaisas registruoja bet koki svorio sumažėjimą ar padidėjimą, atsirandantį krosnyje keičiant temperatūrą. Šie masės pokyčiai atskleidžia, kas vyksta medžiagos viduje: drėgmės ar tirpiklių išgaravimas, komponentų skilimas, oksidacija, redukcija ar naujų fazių susidarymas [66]. Kadangi kiekvienas procesas įprastai vyksta tam tikrame temperatūrų diapazone ir su būdingais masės pokyčiais, TGA suteikia charakteringą medžiagos terminio stabilumo, sudėties ir skilimo savybių kreivę.

DSC (angl. *Differential Scanning Calorimetry*) matuoja kiek šilumos medžiaga sugeria arba išskiria, kai keičiasi jos temperatūra. Metodas yra labai panašus į DTA, tačiau šiuo atveju, įrenginys nuolat reguliuoja šilumos srautą, kad tiek etalonas, tiek bandinys būtų išlaikyti toje pačioje temperatūroje. Prietaisas registruoja šilumos pokyčius, atsirandančius dėl fizinių ar cheminių reiškinių, kaip kreivės smailės, o jų dydis ir padėtis atskleidžia proceso temperatūrą ir entalpiją [67]. Kadangi DSC tiesiogiai matuoja šilumos srautą, jis plačiai naudojamas lydymosi ir stiklėjimo temperatūroms, reakcijos energetikai ir grynumui nustatyti.

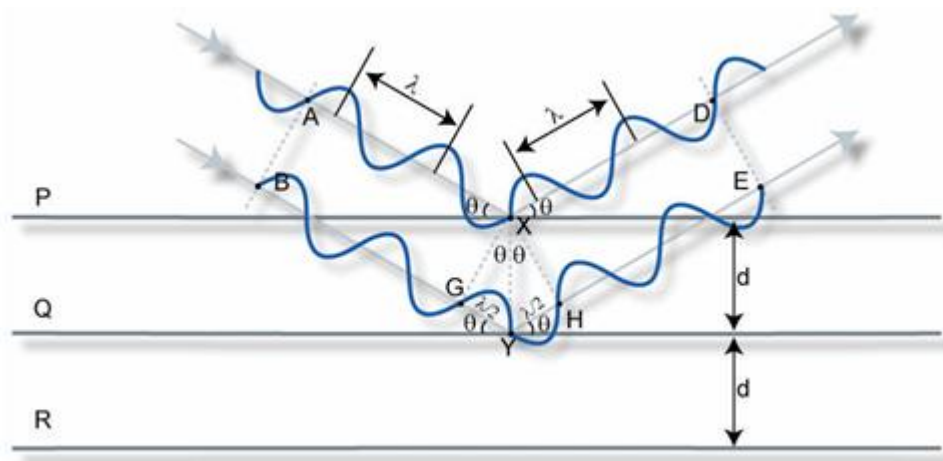
Skirtingomis sintezėmis gautų nanomiltelių termogravimetrinė (TGA) ir diferencinė skenavimo kalorimetrija (DSC) buvo atlikta termogravimetriniu analizatoriumi „STA 6000“ (gamintojas Perkin Elmer, Jungtinės Amerikos Valstijos). 5–10 mg išdžiovinti milteliai buvo įdėti į aliuminio oksido tiglį ir kaitinami 20 °C/min greičiu nuo 30 iki 950 °C esant 20 ml/min oro srautui. Tyrimai atlikti bendradarbiaujant su partneriais iš Vilniaus universiteto chemijos ir geomokslų fakulteto.

### 2.2.2. Rentgeno spindulių difrakcija (XRD)

Susintetintų nanomiltelių kristalinė struktūra buvo ištirta naudojant Rentgeno spindulių difrakcijos metodą. Rentgeno spindulių difraktometras naudoja elektromagnetines bangas (Rentgeno spindulius) kristalinėms medžiagoms atomų lygmeniu apibūdinti. Atomų elektronai sukelia krintančių Rentgeno spindulių sklaidą: monochromatinis Rentgeno spindulių pluoštas atsispindi nuo reguliariai išdėstytų atomų plokštumų kristalinėje gardelėje ir nukrypsta tam tikru difrakcijos kampu [68]. Rentgeno spindulių difrakcijos smailės susidaro dėl konstruktyvios interferencijos tarp atsispindėjusių spindulių, kai jie yra to paties bangos ilgio arba kelio ilgio skirtumas tarp jų yra lygus sveikajam bangos ilgių skaičiui. Priešingu atveju, dėl skirtingų atomų plokštumų gali atsirasti destruktvyoji spindulių interferencija, kuri galiausiai viena kitą panaikina [69]. Tai aprašoma Bragg'o dėsniumi (žr. 18 pav.):

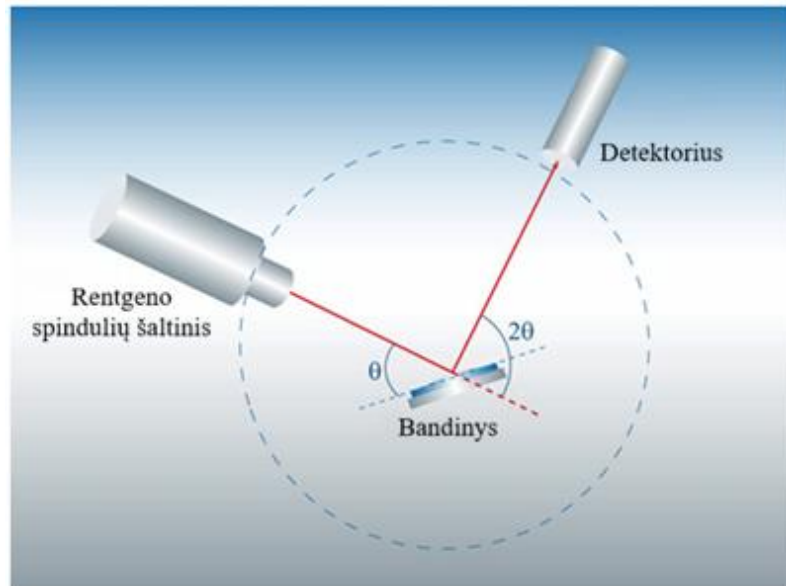
$$2d\sin\theta = n\lambda; \quad (13)$$

čia  $d$  – atstumas tarp atominių plokštumų;  $\theta$  – difrakcijos kampas;  $n$  – sveikas skaičius;  $\lambda$  – Rentgeno spindulių bangos ilgis.



18 pav. Bragg'o dėsnio schema [70]

Matavimai buvo atliekami  $\theta$ – $2\theta$  geometrinėje konfigūracijoje (žr. 19 pav.). Šioje konfigūracijoje Rentgeno spindulių šaltinis yra stacionarus-nejudantis. Rentgeno spindulių pluošto kritimo kampo kitimas užtikrinamas judant bandiniui, kuris sukasi aplink tą pačią ašį kaip ir detektorius. Bandinio paviršius yra plokštumoje, kuri yra statmena pirminio ir antrinio Rentgeno spindulių pluošto plokštumai. Siekiant užtikrinti, kad difrakcijos metu detektorius būtų teisingoje padėtyje, jo judėjimas yra suderintas su bandinio judėjimu. Jis juda dvigubai didesniu sukimosi greičiu nei bandinio sukimosi greitis. Krintantis spindulys ir jo nueitas kelias naudojami kaip atskaitos taškai matuojant bandinio ir detektoriaus judėjimą. Dėl šios priežasties sakoma, kad bandinys ir detektorius kinta santykiu  $\theta$ – $2\theta$ .



19 pav.  $\theta$ - $2\theta$  matavimo geometrinė konfigūracija [70]

Tyrimai buvo atlikti naudojant 20 paveiksle pateiktą difraktometrą „D8 Discover“ (gamintojas Bruker AXS GmbH, Vokietija). Pagrindiniai matavimo parametrai pateikiami 6 lentelėje. Difraktogramos buvo apdorotos naudojant programinę įrangą „DIFFREC.EVA“. Fazės identifikavimas buvo atliktas lyginant gautus XRD modelius su tarptautinio difrakcijos duomenų centro (ICDD) miltelių difrakcijos duomenų baze.



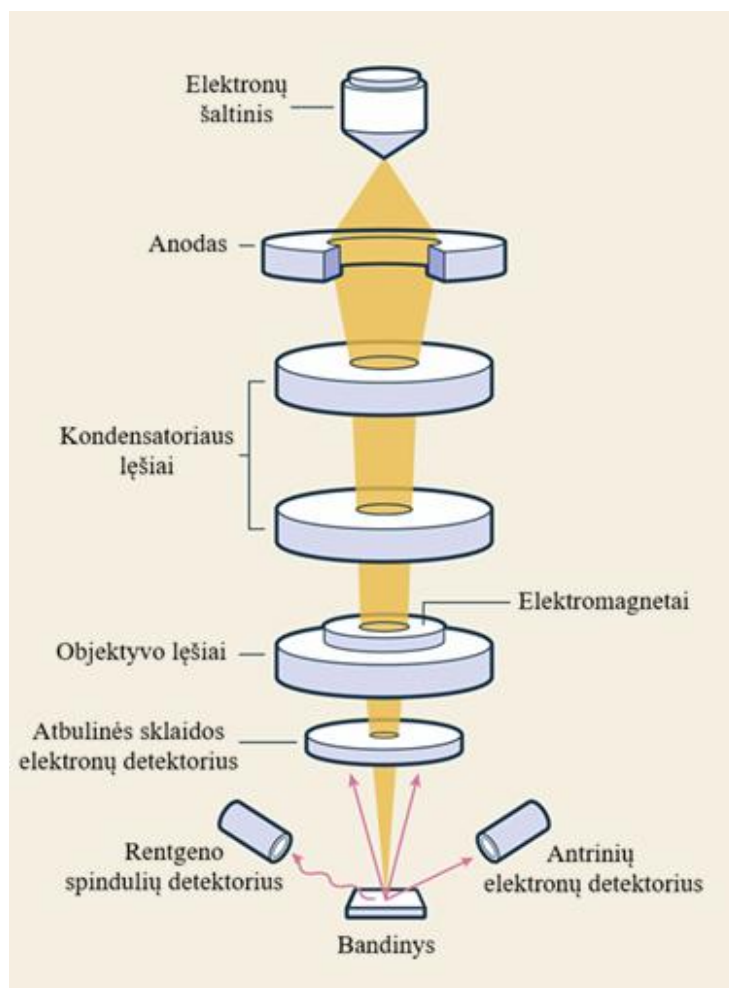
20 pav. Rentgeno spindulių difraktometras „D8 Discover“ [71]

6 lentelė. Rentgeno spindulių difrakcijos pagrindiniai parametrai

Parametras	Reikšmė
Rentgeno spindulių šaltinis	Cu $K\alpha_1$
Rentgeno spindulių bangos ilgis	1,5418 Å
Šaltinio galia	1,6 kW
Šaltinio maitinimo įtampa	40 kV
Šaltinio maitinimo srovė	40 mA
Matavimo konfigūracija	$\theta$ - $2\theta$
Matavimo diapazonas	20–100°
Matavimo žingsnio dydis	0,02°

### 2.2.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

Skenuojanti elektroninė mikroskopija – tai elektroninio mikroskopo tipas, kuriuo bandinio vaizdai gaunami skenuojant jo paviršių fokusuotu elektronų pluoštu (žr. 21 pav.). SEM gali suteikti informacijos apie paviršiaus topografiją ir kristalinę struktūrą. Mikroskope elektronai generuojami katode (įprastai pagaminto iš volframo arba lantano heksaborido) ir išspinduliuojami suteikiant 2–40 keV energijos. SEM pranašumas slypi itin trumpame elektronų bangos ilgyje, todėl galima pasiekti nuo kelių nanometrų iki mažiau nei 1 nm skiriamąją gebą, gerokai viršijančią optinių mikroskopų galimybes [72]. Spindulys fokusuojamas dviem vienas po kito einančiais kondensatoriaus lęšiais ir valdomas elektromagnetais. Elektronų pluoštui sąveikaujant su bandiniu susidaro antriniai, atbulinės sklaidos ir Ožė elektronai, Rentgeno spinduliai. Šiuos signalus fiksuoja specialūs detektoriai, o kompiuteris pagal jų intensyvumą ir pluošto padėtį suformuoja didelės raiškos vaizdą. SEM pasižymi dideliu fokusavimo gyliu, todėl net reljefiniai paviršiai matomi ryškiai visame vaizdo plote [73].

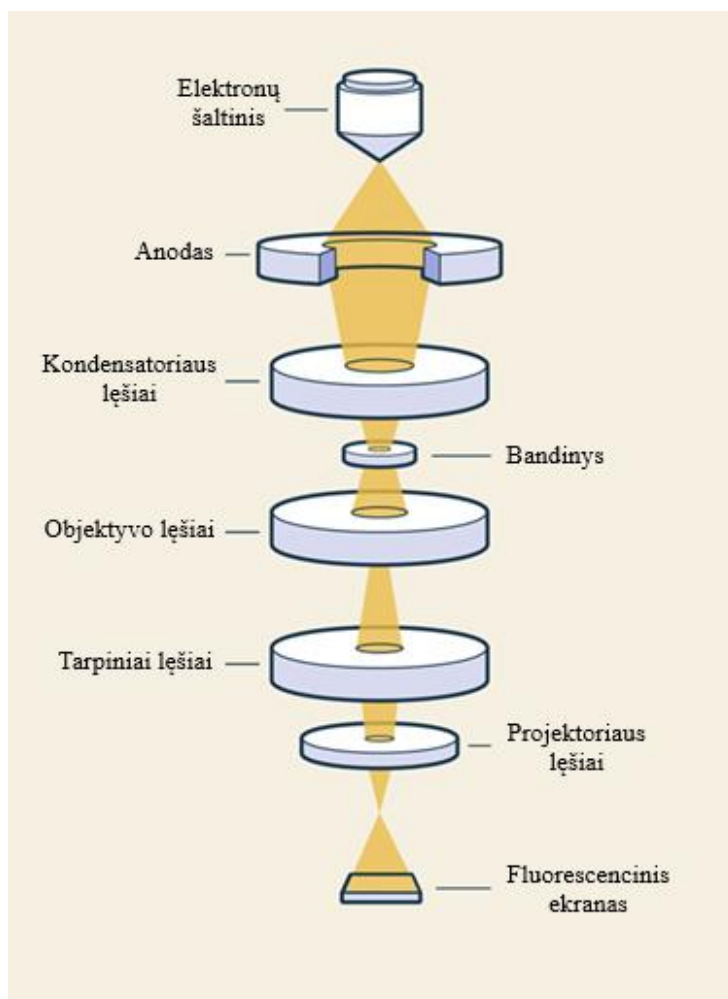


21 pav. SEM įrangos principinė struktūra [73]

Susintetintų cerio oksido pagrindu nanomiltelių ir supresuotų keramikos tablečių mikrostruktūra ir grūdelių pasiskirstymas buvo ištirti naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą „Quanta 200 FEG“ (gamintojas FEI, Nyderlandai). Matavimai buvo atliekami aukšto vakuumo sąlygomis ( $<6e^{-4}$  Pa) su 20 kV greitinimo įtampa, 1,2 nm skiriamąja geba ir 160  $\mu$ A emisijos srove. Vaizdai buvo analizuojami naudojant programą „ImageJ“.

## 2.2.4. Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM)

Peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos veikimo principas grindžiamas labai energingų elektronų pluošto praleidimu per itin ploną, elektronams skaidrų mėginį – įprastai plonesnį nei 100 nm. Nors mėginio paruošimas yra sudėtingas, nes jis turi būti itin plonas ir stabilus elektronų pluoštui, tačiau šio metodo skiriamoji geba yra viena eile didesnė negu SEM [74]. Naudojama įranga yra panaši, kaip SEM, tačiau veikimo principas šiek tiek skiriasi – bandinys įterpiamas tarp fokusavimo lęšių, o ne spindulio eigos pabaigoje (žr. 22 pav.). Elektronai išspinduliuojami, pagreitinami iki 100–400 keV (kai kuriuose mikroskopuose iki 1 MeV) ir sufokusuojami naudojant kondensatoriaus lęšių sistemą. Kadangi elektronų bangos ilgis yra daug mažesnis nei matomos šviesos (pagal de Broglie priklausomybę, kuo labiau įgreitinami elektronai, tuo labiau mažėja jų bangos ilgis), mikroskopas gali atskleisti atomų išsidėstymą, kristalų defektus, fazių ribas ir kitus nanometrinius struktūrinius ypatumus [75]. Informacija apdorojama iš detektorių, kurie fiksuoja elektronų patiriamą elastingą ir neelastingą sklaidą jiems keliaujant per bandinį.



22 pav. TEM įrangos principinė struktūra [73]

Peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos vaizdai buvo gauti naudojant „Tecnai G2 F20 X-TWIN“ (gamintojas FEI, Nyderlandai) su 200 kV Schottky tipo lauko emisijos elektronų šaltiniu. Tyrimai atlikti bendradarbiaujant su partneriais iš Fizinių ir technologijos mokslų centro.

## 2.2.5. Elektrocheminio impedanso spektroskopija (EIS)

Elektrocheminė impedanso spektroskopija yra impedanso spektroskopijos kategorija, kuri orientuojasi į medžiagų matavimus ir analizę, kuriuose vyrauja joninis laidumas. Šis metodas tinka tirti elektrochemines sistemas – kuro elementus, įkraunamas baterijas – nustatant jų elektrines savybes ir analizuojant judriųjų krūvio nešiklių pobūdį.

Elektrocheminis impedansas paprastai nustatomas taikant elementui kintamosios srovės potencialą ir matuojant per jį tekančią srovę. Naudojamas silpnas sužadavimo signalas, kad elemento atsakas būtų pseudolinijinis. Pritaikius pagal sinusoidės formą kintantį potencialą, susidaro kintamosios srovės signalas, kurį galima analizuoti kaip sinusoidinių funkcijų sumą (Fourier'e eilutė) [76]:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi); \quad (14)$$

čia  $I_0$  – srovės amplitudė;  $\omega$  – kampinis dažnis;  $\varphi$  – pradinė fazė;  $t$  – laikas.

Išraiška, analogiška Ohmo dėsnui, leidžia mums apskaičiuoti kompleksinę sistemos varžą (žr. 15 formulę). Iš formulės matyti, kad impedansas išreiškiamas dydžiu  $Z_0$  ir fazės poslinkiu  $\varphi$ .

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}; \quad (15)$$

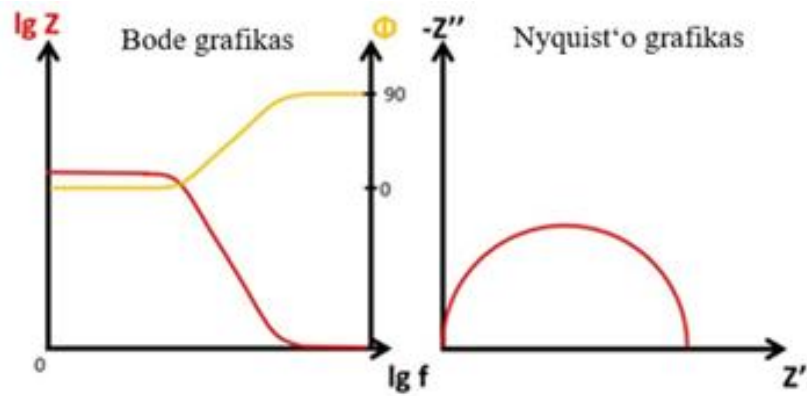
čia  $E$  ir  $I$  – potencialo ir srovės vertės laiko momentu;  $E_0$  ir  $I_0$  – potencialo ir srovės amplitudės.

Impedansas yra kompleksinis skaičius, todėl jis gali būti išreiškiamas kaip realios ir menamosios dalių suma:

$$Z(\omega) = Z_0(\cos \varphi + i \sin \varphi) = Z' + iZ''; \quad (16)$$

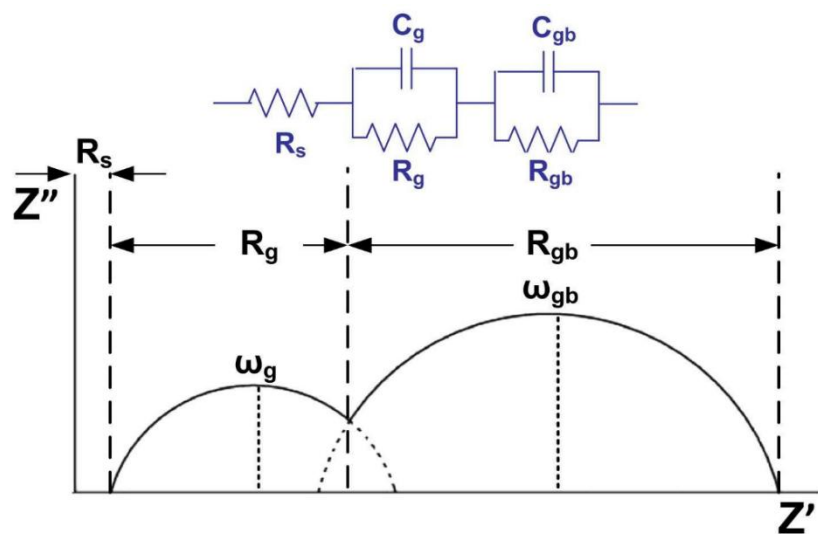
čia  $Z'$  – realioji varža, atitinkanti R (aktyviają varžą);  $iZ''$  – menamoji varža, atitinkanti C (kondensatoriaus varžą);  $i$  – kompleksinis skaičius.

Jei realioji dalis yra atvaizduojama x ašyje, o menamoji dalis y ašyje, gauname Nyquist'o diagramą (žr. 23 pav.). Šiame grafike y ašis yra neigiama, o kiekvienas grafiko taškas yra išmatuotas impedansas vienu srovės dažniu. Žemo dažnio duomenys yra dešinėje grafiko pusėje, o aukštesnio dažnio – kairėje. Tokios diagramos trūkumas: negalima identifikuoti koks dažnis buvo naudojamas duomenų taškui užregistruoti. Kitas populiarus pateikimo būdas yra Bode grafikas (žr. 23 pav.). Impedansas yra atvaizduojamas logaritminiu dažniu x ašyje, o absoliučios impedanso vertės ( $|Z|=Z_0$ ) ir fazės poslinkis – y ašyje. Skirtingai nuo Nyquist'o grafiko, Bode grafikas rodo dažnio informaciją.



**23 pav.** Scheminis impedanso atvaizdavimas Bode (kairėje) ir Nyquist'o (dešinėje) grafikais [77]

Tipinis kompleksinis impedanso grafikas, atspindintis jonų laidumą tūrio ir grūdelių ribomis, pateiktas 24 paveiksle. Joniniam laidumui matuoti, įprastai ekvivalentinė grandinė turi dvi lygiagrečiai sujungtas  $R$  ir  $C$  elementų serijas ( $R||C$ ), atspindinčias tūrį ir grūdelių ribą. Grandinėje, kurioje rezistorius ir kondensatorius yra sujungti lygiagrečiai, srovė pasirenka mažiausios varžos kelią. Kondensatoriaus varža priklauso nuo dažnio, o tai reiškia, kad srovės pasirenkamas kelias keičiasi. Esant aukštiems dažniams, kondensatoriaus varža yra labai maža ir didžioji srovės dalis teka per kondensatorių. Mažėjant dažniui, kondensatoriaus varža didėja, todėl didesnė srovės dalis teka per rezistorių. Kai srovė teka per rezistorių, bendras menamasis pasipriešinimas ( $Z''$ ) sumažėja, o reali dalis  $Z'$  padidėja. Šie procesai Nyquist'o diagramoje suformuoja pusapvalį (žr. 24 pav.).



**24 pav.** Scheminis impedanso spektro grafikas, vaizduojantis laidumą tūrio ir grūdelių ribomis su ekvivalentine grandine [78]

Varžos vertės  $R_g$  (tūryje) ir  $R_{gb}$  (grūdelių ribose) gali būti gautos iš pusapskritimų sankirtos su realiaja impedanso dedamąja ( $Z'$ ) [78]. Žinant šias vertes, jonų laidumas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\sigma = \frac{h}{RS}; \quad (17)$$

čia  $h$  – atstumas tarp elektrodų arba bandinio aukštis;  $S$  – elektrodų plotas.

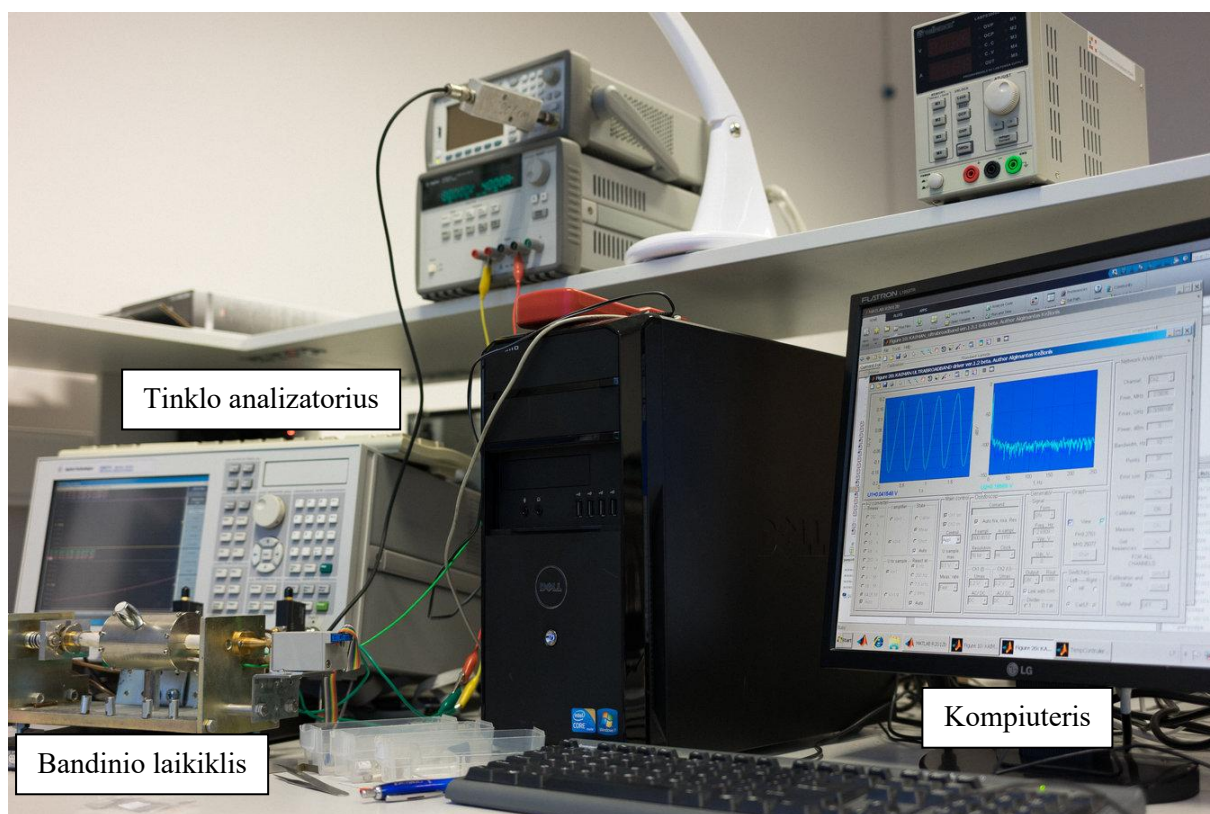
Joninio laidumo aktyvacijos energija kietosiose medžiagose gali būti apskaičiuojama taikant Arrhenius lygtį:

$$\sigma_{total} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{kT}\right); \quad (18)$$

čia  $\sigma_0$  – priešeksponentinis koeficientas;  $\Delta E_A$  – aktyvacijos energija;  $k$  – Boltzmano konstanta;  $T$  – temperatūra.

Išmatavus laidumo vertę skirtingose temperatūrose ir atidėjus  $\log\sigma$  ašyje  $1000/T$ , gauname Arrhenius diagramą. Naudojant 18 lygtį ir Arrhenius diagramą, galima apskaičiuoti ir išskirti laidumą ir aktyvacijos energiją tūryje ir grūdelių ribose [79].

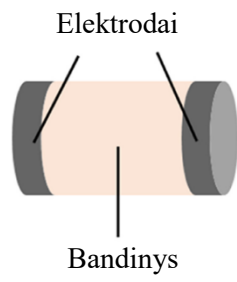
Keramikos elektrinių savybių tyrimai atlikti bendradarbiaujant su partneriais iš Vilniaus universiteto taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų instituto. Matavimo sistemos eksperimentinė sąranka pateikiama 25 paveiksle.



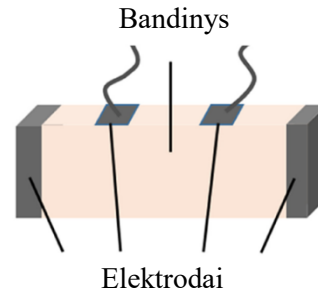
25 pav. Impedanso spektroskopijos matavimo sistema [80]

Keramikos atsakas į išorinį elektrinį signalą buvo matuojamas 10 Hz – 10 GHz dažnių diapazone, esant temperatūrai nuo 27 °C iki 527 °C. Impedanso spektroskopijos matavimams skirti bandiniai buvo išpjauti iš sukepintų keraminių tablečių kaip stačiakampiai blokėliai (6,75×1,65×3,6 mm<sup>3</sup>). Geresniam elektriniam kontaktui užtikrinti, bandinio šonai buvo padengti platinos pasta ir iškaitinti esant 900 °C temperatūrai. Matavimai atlikti dviejų elektrodų konfigūracijoje, tačiau buvo naudota ir keturių elektrodų konfigūracija (dažnių diapazonas 10 Hz – 2 MHz), siekiant atskirti grūdelių ribų laidumą nuo procesų, vykstančių tarp elektrodo ir bandinio. Šių konfigūracijų palyginimas pateikiamas 26 paveiksle.

**a** Dviejų elektrodų metodas



**b** Keturių elektrodų metodas



**26 pav.** a) dviejų ir b) keturių elektrodų konfigūracijos schemos IS matavimams [81]

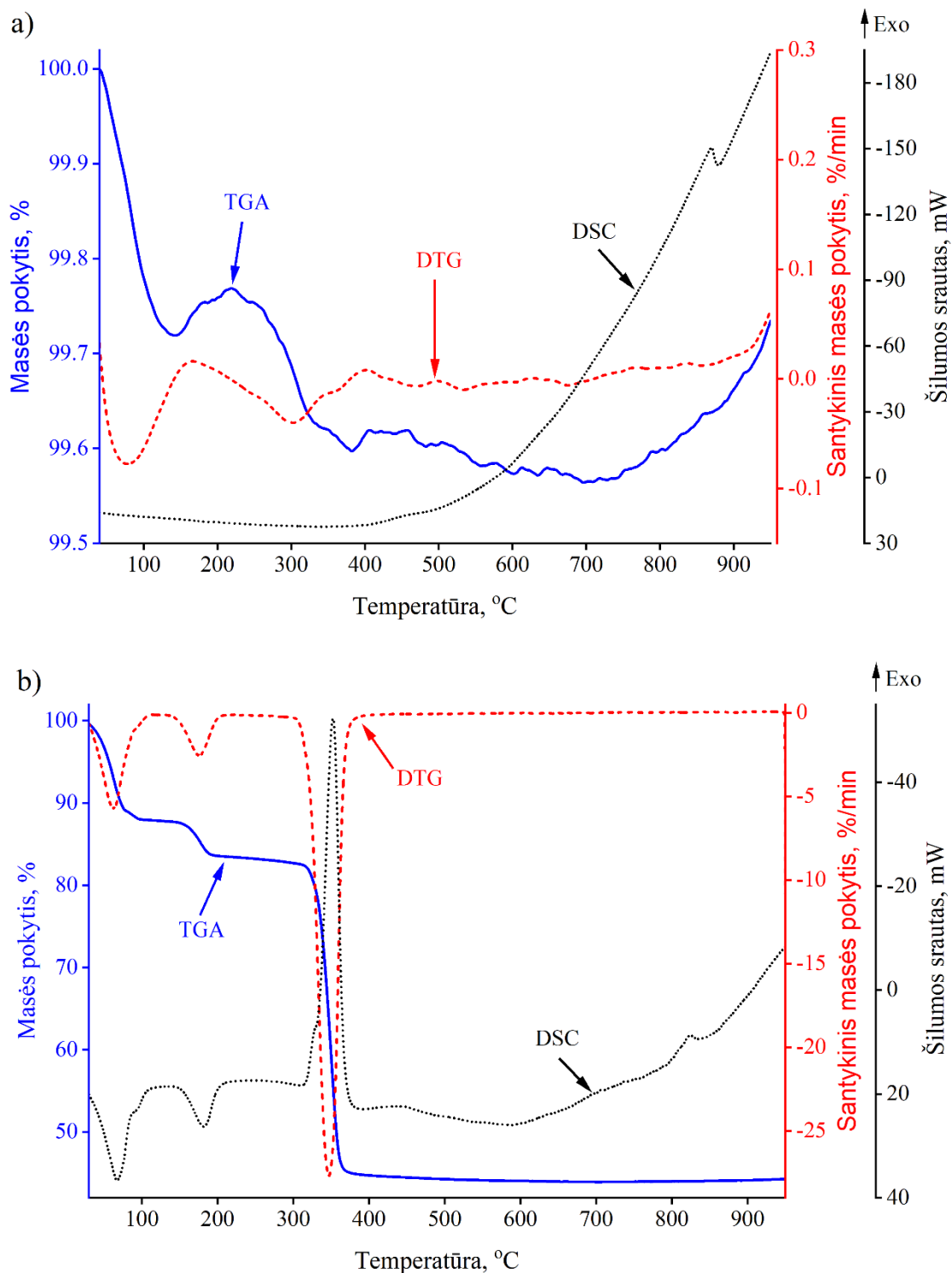
### 3. Duomenų analizė ir rezultatų aptarimas

Šiame skyriuje aptariami baigiamojo projekto rezultatai, kurie išskirstomi pagal 2.2 poskyryje paminėtus medžiagų analizės metodus. Tiriama išdeginimo (toliau – CB) ir nusodinimo iš tirpalų (toliau – CP) metodais susintetintos, samariu ir gadoliniu legiruotos cerio oksido keramikos terminis stabilumas, struktūrinis vientisumas, paviršiaus morfologija ir elektrinės savybės. Gauti rezultatai palyginami su literatūroje pateiktais kitų autorių darbais.

#### 3.1. Terminio apdorojimo įtakos SGDC milteliams analizė

SGDC nanomiltelių, susintetintų naudojant CB ir CP metodus, terminio skilimo procesai buvo tirti ir lyginami taikant termogravimetrinę analizę (žr. 27 pav.). Nepaisant to, kad sintezės procesuose buvo naudojamos tos pačios pradinės organinės metalų junginių medžiagos, terminio skilimo rezultatai skiriasi. 27 pav. a) pateiktos TGA–DTG–DSC kreivės nanomilteliams, pagamintiems naudojant CB sintezę. Bendras masės pokytis, apskaičiuotas nuo kambario temperatūros iki 700 °C, buvo tik apie 0,44 %. Pirmasis reikšmingas masės pokytis, apie 0,25–0,3 %, yra susijęs su drėgmės, kurią sugėrė mėginys, išgaravimu. Šis procesas baigėsi ties 150 °C. Antrasis masės pokytis, prasidedantis nuo 218 °C, atspindi galutinį keramikos fazės išvalymą nuo organinių šalutinių fazių. Šie kitimai patvirtinami DSC kreive, kuri rodo nuoseklų endoterminį procesą, kuomet organinės liekanos keramikos mėginyje lėtai išgaruoja iki maždaug 576 °C temperatūros. Tai reiškia, kad esant šiai temperatūrai stebimas hidratuotos anglies dujinių likučių, susidariusių degant glicino nitratui, išsiskyrimas. Tai patvirtina pailgėjęs DSC kreivės endoterminis elgesys ir palyginti platus temperatūrų diapazonas. Verta paminėti, kad mėginio masės didėjimas, kuris prasideda maždaug 690 °C temperatūroje, yra susijęs su deguonies atomų absorbcija iš oro. Šį procesą patvirtina nedidelė endoterminė smaile DSC kreivėje, kuri stebima temperatūrų intervale nuo 870 °C iki 890 °C.

Priešingai nei CB sintezės atveju, masės pokytis, gautas naudojant CP sintezės metodą (žr. 27 pav. b), yra žymiai didesnis (55 %). Panašiai, fiziškai adsorbuotos drėgmės ir organinio tirpiklio išgaravimas buvo stebimas temperatūrų intervale nuo kambario temperatūros iki 100 °C, o tai taip pat susiję su aiškia endotermine smaile DSC kreivėje. Kitas masės pokytis buvo stebimas 145–185 °C temperatūrų intervale, kuriame oksalo rūgšties likučių lydymuisi ir daliniam skilimui buvo sugerama šiluma iš aplinkos. Didžiausias masės sumažėjimas buvo užfiksuotas 310–370 °C temperatūrų intervale, kuris gali būti paaiškinamas galutiniu pradine metalo oksalato medžiagos skilimu ir anglies dioksido išsiskyrimu. Šis, maždaug 38 %, masės pokytis yra priskiriamas staigiai egzoterminei smailei DSC kreivėje. Be to, kaip ir CB atveju, didesnėje kaip 800 °C temperatūroje taip pat pastebimas nedidelis masės padidėjimas, kuris siejamas su deguonies adsorbcija. Rezultatai rodo, kad galutinė mišriojo oksido kristalizacija aukštoje temperatūroje priklauso tik nuo kristalitų, susidariusių maždaug 400 °C temperatūroje, dydžio.

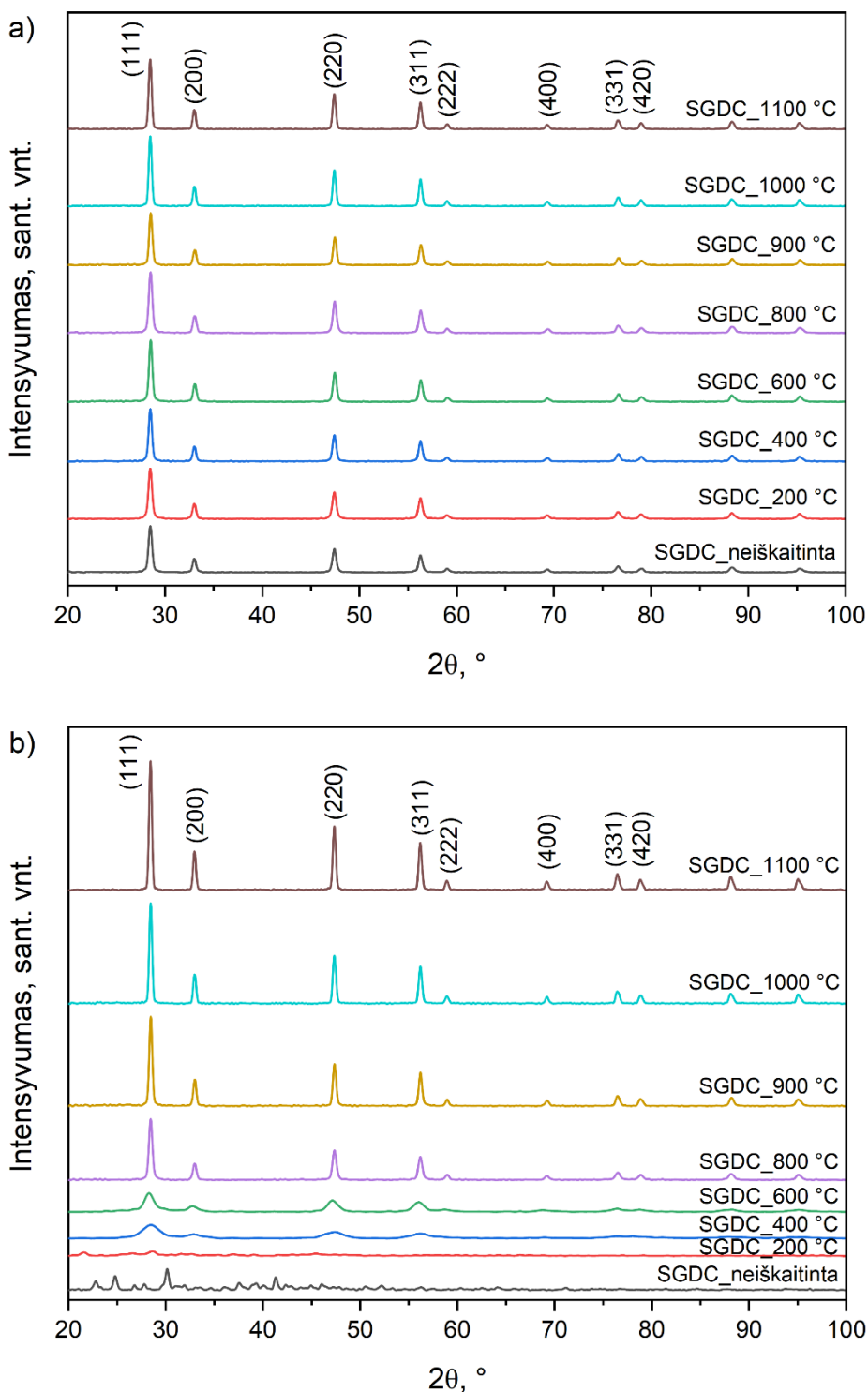


**27 pav.** a) išdeginimo ir b) nusodinimo iš tirpalų metodais susintetintų SGDC miltelių kombinuotos TGA–DTG–DSC kreivės

Kaip matyti iš gautų rezultatų, CB ir CP sintezių pradinių medžiagų skilimo procesai yra labai skirtingi. Nors CB sintezė leidžia pagaminti termiškai stabilesnes medžiagas, tačiau siekiant suskaidyti šalutines pradines medžiagas šiuo metodu pagamintus miltelius reikia iškaitinti aukštesnėje, 700 °C temperatūroje, lyginant su 400 °C iškaitinimu po CP sintezės.

### 3.2. SGDC miltelių kristalinių savybių tyrimas

Rentgeno spindulių difrakcijos analizė patvirtino, kad abiem metodais susintetinti SGDC nanomilteliai turi fluorito tipo kubinę kristalinę struktūrą,  $Fm\bar{3}m$  (FCC). Aiškios difraktogramų smailės (žr. 28 pav.) rodo fazių vienodumą ir visišką legiruojančių medžiagų ištirpimą cerio oksido gardelėje.



28 pav. SGDC nanomiltelių, susintetintų a) išdeginimo ir b) nusodinimo iš tirpalų sintezių metodais ir iškaitintų įvairiomis temperatūromis, XRD difraktogramos

Iš difraktogramų matyti, kad SGDC nanomilteliai turi kelias aiškias smailes esant  $2\theta = 28,5^\circ$ ;  $33,0^\circ$ ;  $47,4^\circ$ ;  $56,3^\circ$ ;  $59,0^\circ$ ;  $69,3^\circ$ ;  $76,6^\circ$  ir  $79,0^\circ$ , kurios atitinka kristalografines plokštumas (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) ir (420). Jos yra susijusios su cerio oksido (JCPDS Nr. 34-0394) [82] charakteringomis difrakcijos smailėmis. Difraktogramos taip pat rodo, kad naudojant CB metodą kubinė SGDC gardelės struktūra susidaro net ir be iškaitinimo, o CP metodui reikia bent  $400^\circ\text{C}$  temperatūros, kad iš medžiagos būtų pašalinti oksalo rūgšties likučiai. Taip pat verta paminėti, kad CP atveju aštresnės smailės, kurios indikuoja tvarkingiau susiformavusią kubinę gardelę, atsiranda tik iškaitinus miltelius daugiau kaip iki  $800^\circ\text{C}$  temperatūros. Abiejų sintezės metodų atveju, didėjant iškaitinimo temperatūrai, difrakcijos smailių intensyvumas didėja, jos tampa siauresnės ir aštresnės, o tai lemia kristališkumo didėjimą.

Kristalitų dydžiai buvo apskaičiuoti naudojant Scherrer'io lygtį:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}; \quad (19)$$

čia  $K$  – Scherrer'io konstanta (vertė pasirenkama 0,9);  $\lambda$  – Rentgeno spindulių bangos ilgis;  $\beta$  – smailės maksimumo pusės plotis (FWHM);  $\theta$  – Bragg'o difrakcijos kampas.

Kubinės struktūros kristalinės gardelės parametras buvo apskaičiuotas pagal lygtį:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}; \quad (20)$$

čia  $h, k, l$  yra kristalografines plokštumos Milerio indeksai.

Teorinis keramikos tankis apskaičiuotas pagal gardelės parametą, gautą iš XRD matavimų:

$$\rho_{XRD} = \frac{ZM}{N_A V_c}; \quad (21)$$

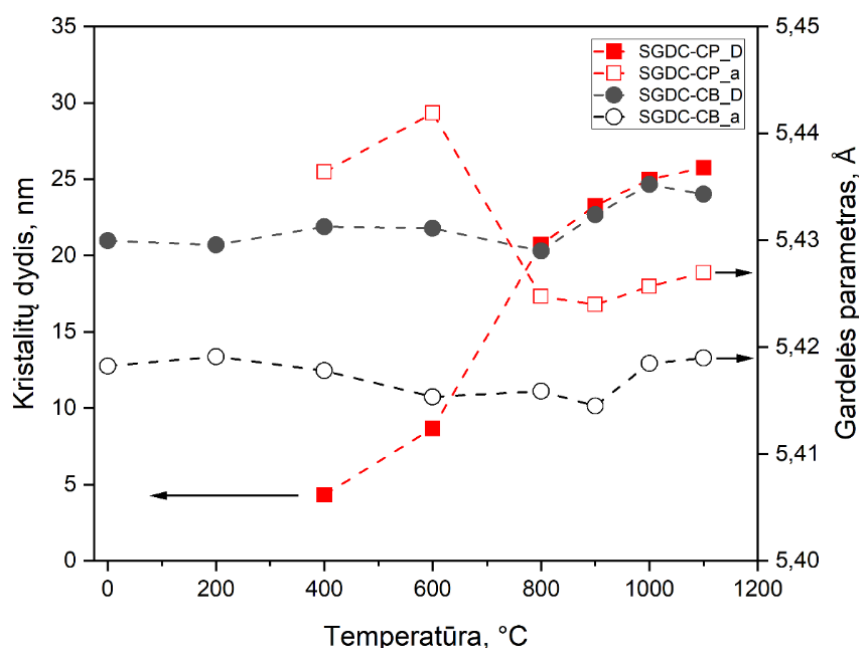
čia  $Z$  – koeficientas, parodantis kiek formulinių vienetų telpa gardelės elementariajame narvelyje (fluorito struktūrose jis lygus 4);  $M$  – keramikos molinė masė;  $N_A$  – Avogadro konstanta;  $V_c$  – elementaraus narvelio (angl. *Unit cell*) tūris, kuris kubinėje kristalinėje struktūroje nustatomas kaip gardelės parametras, pakeltas kubu.

Kristalitų dydžių, gardelės parametro ir teorinio tankio rezultatai pateikiami 7 lentelėje.

**7 lentelė.** Cerio pagrindo nanomiltelių, iškaitintų esant skirtingoms temperatūroms, apskaičiuotos kristalitų dydžio ( $d$ ), gardelės parametro ( $a$ ) ir teorinio tankio ( $\rho_{XRD}$ ) vertės

$T, ^\circ\text{C}$	CB_ $d$ , nm	CP_ $d$ , nm	CB_ $a$ , Å	CP_ $a$ , Å	$\rho_{XRD\_CB}$ , kg/m <sup>3</sup>	$\rho_{XRD\_CP}$ , kg/m <sup>3</sup>
Raw	20,96	–	5,418	–	7230	–
200	20,71	–	5,419	–	7226	–
400	21,89	4,33	5,418	5,436	7230	7158
600	21,79	8,68	5,415	5,442	7242	7135
800	20,30	20,73	5,416	5,425	7238	7202
900	22,67	23,27	5,415	5,424	7242	7206
1000	24,65	24,99	5,418	5,426	7230	7198
1100	24,02	25,75	5,419	5,427	7226	7194

Nepriklausomai nuo sintezės metodo, didinant iškaitinimo temperatūrą, kristalitų dydis didėja ir didžiausias vertes pasiekia esant 1000 °C temperatūrai: CB – 24,65 nm ir CP – 24,99 nm. Tačiau sintezės metodas lemia skirtingus kristalizacijos mechanizmus ir kristalitų augimo greičius. CP kristalitų augimas yra gerokai jautresnis iškaitinimo temperatūrai, palyginti su CB, kuriam būdingas lėtas, bet tolygus augimas (žr. 29 pav.). Nanomiltelių iškaitinimo aukštoje temperatūroje poreikį taip pat patvirtina kristalinės gardelės parametro stabilizacija, prasidedanti nuo 800 °C. Vidutinis apskaičiuotas gardelės parametras yra šiek tiek mažesnis CB (5,417 Å), lyginant su CP (5,426 Å), bet vertės yra labai panašios į pateiktas literatūroje [83, 84]. Dėl labiau išsiplėtusios gardelės, CP (7198 kg/m<sup>3</sup>) keramika pasižymi mažesniu tankiu negu CB (7234 kg/m<sup>3</sup>).

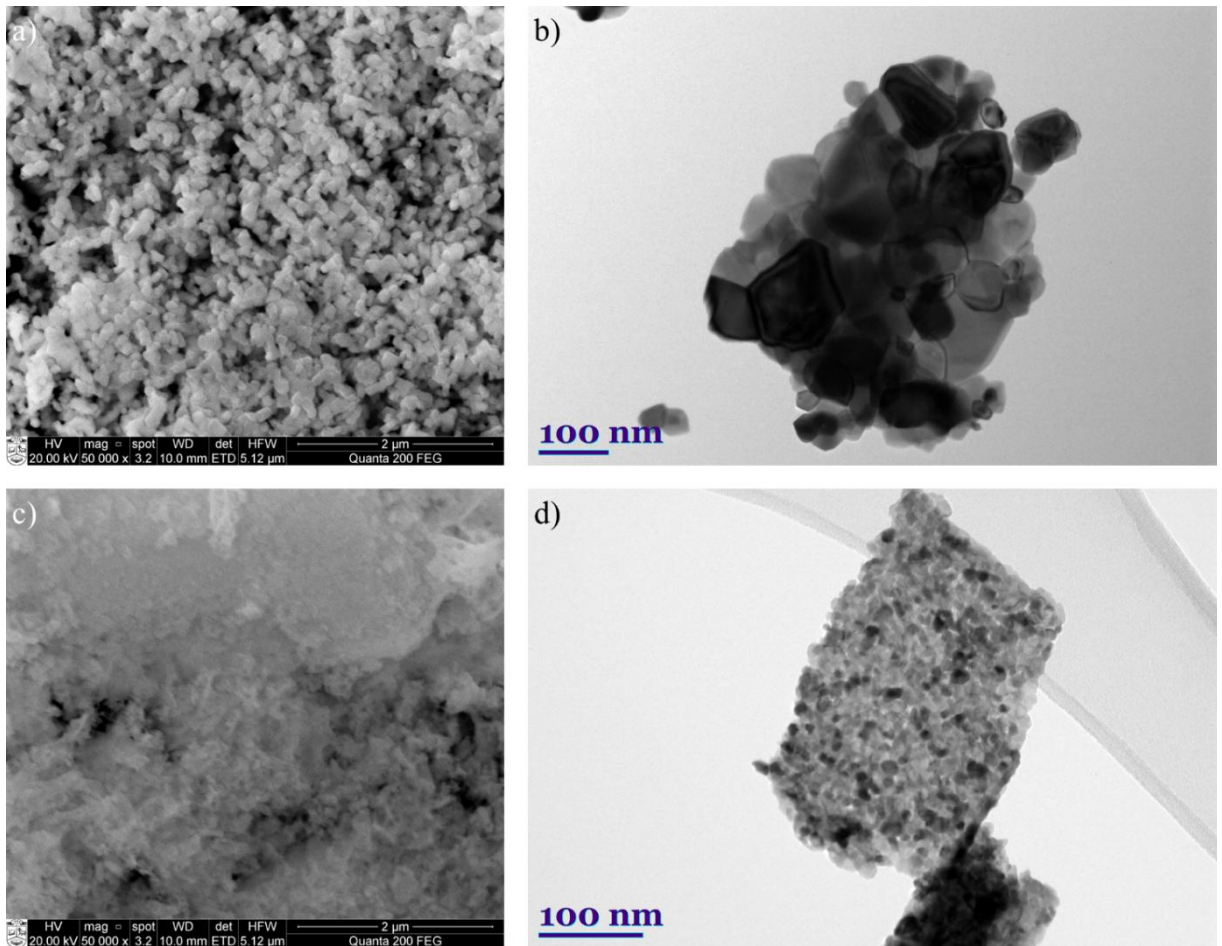


**29 pav.** SGDC nanomiltelių kristalitų dydžio (*D*) ir gardelės parametro (*a*) priklausomybė nuo iškaitinimo temperatūros

Gardelės parametro ir kristalitų dydžio skirtumus tarp gryno cerio oksido ir legiruoto retaisiais žemės elementais galima paaiškinti  $\text{Sm}^{3+}$  (1,079 Å),  $\text{Gd}^{3+}$  (1,053 Å) ir  $\text{Ce}^{4+}$  (0,97 Å) jonų spindulių skirtumu [85].  $\text{Sm}^{3+}$  ir  $\text{Gd}^{3+}$  jonų spinduliai yra didesni nei  $\text{Ce}^{4+}$ , todėl legiruoto cerio oksido gardelė išsiplėčia ir gardelės parametras tampa didesnis nei gryno cerio oksido.

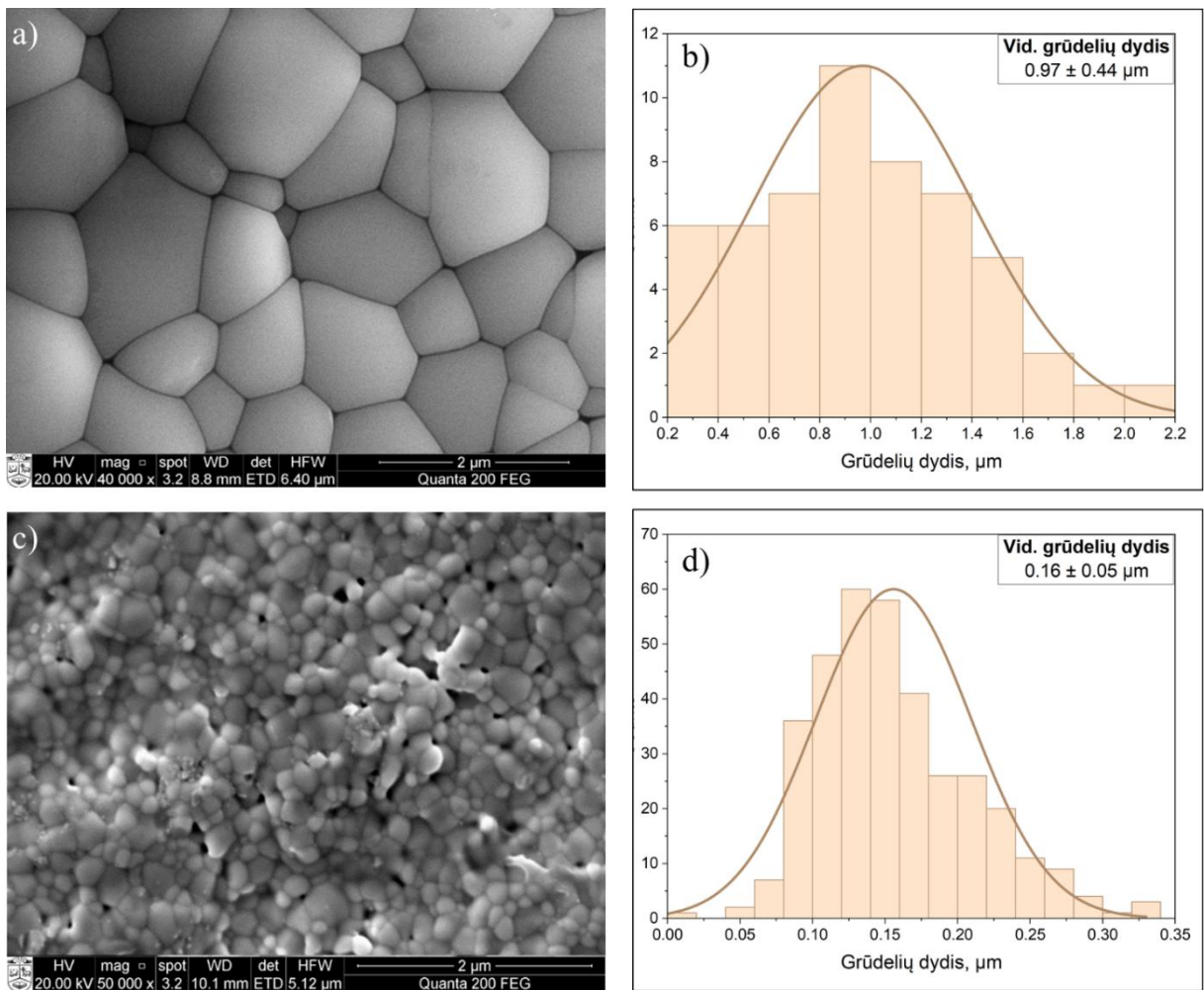
### 3.3. SGDC keramikos mikrostruktūros analizė

$\text{Ce}_{0,825}\text{Sm}_{0,0875}\text{Gd}_{0,0875}\text{O}_{2-\delta}$  nanomiltelių struktūra ir morfologija buvo ištirta naudojant skenuojančią ir peršviečiamąją elektroninius mikroskopus (žr. 30 pav.). SEM vaizdai atskleidžia, kad CB nanomiltelių struktūra yra kompaktiškesnė, joje yra fragmentų ir iškyšų, o CP nanomilteliai susispaudę į mažo tankio „kempininę“ struktūrą. Bendrai, SGDC nanomiltelių mikrostruktūra susideda iš mažų, vienodų dalelių. TEM vaizduose matyti, kad CB sintezės metu formuojami akyti, tankiai suspausti nanokristalai, pasižymintys netolygiais grūdelių dydžiais, kurių vidutinė vertė yra 71,3 nm. Nevienalytės dalelės išdeginimo sintezės metu atsiranda dėl staigaus temperatūros šuolio ir mišinio išsiplėtimo [86]. Tuo tarpu CP sintezės metodu pagaminti nanomilteliai yra labiau vienalytiški ir žymiai mažesni, jų vidutinis grūdelių dydis yra 9,37 nm.



**30 pav.** SGDC nanomiltelių, susintetintų išdeginimo (a ir b) ir nusodinimo iš tirpalų (c ir d) metodais, SEM ir TEM vaizdai po 5 valandų iškaitinimo esant 800 °C temperatūrai

Supresuotų SGDC tablečių paviršiaus SEM nuotraukos pateiktos 31 paveiksle. CB tablečių paviršius yra vienodas, be įtrūkimų ar tarpų ir susideda iš nevienodų, sferinių grūdelių, kurių vidutinis dydis yra 0,97 μm (žr. 31 pav. a). Tuo tarpu CP tablečių paviršius turi keletą mažų paviršinių porų ir susideda iš mažesnių, vienesnių grūdelių, kurių vidutinis grūdelių dydis yra 0,16 μm (žr. 31 pav. c). Grūdelių dydžio pasiskirstymo histogramos (žr. 31 pav. b ir d) buvo sudarytos atrenkant aiškiausiai matomus grūdelius ir juos analizuojant naudojant „ImageJ“ programinę įrangą. CB grūdelių dydžio nuokrypiai yra didesni negu CP, tai patvirtina, kad nusodinimo iš tirpalų sintezės metodu gaunamos dalelės yra labiau kontroliuojamo dydžio.



**31 pav.** SGDC tablečių, po 2 valandų sukepinimo 1300 °C temperatūroje ore, SEM vaizdai ir grūdelių dydžio pasiskirstymo histogramos. a) ir b) išdeginimo, o c) ir d) – nusodinimo iš tirpalų metodais gautos tabletės

Realus supresuotų tablečių tankis buvo nustatytas Archimedo metodu ir apskaičiuotas pagal lygtį:

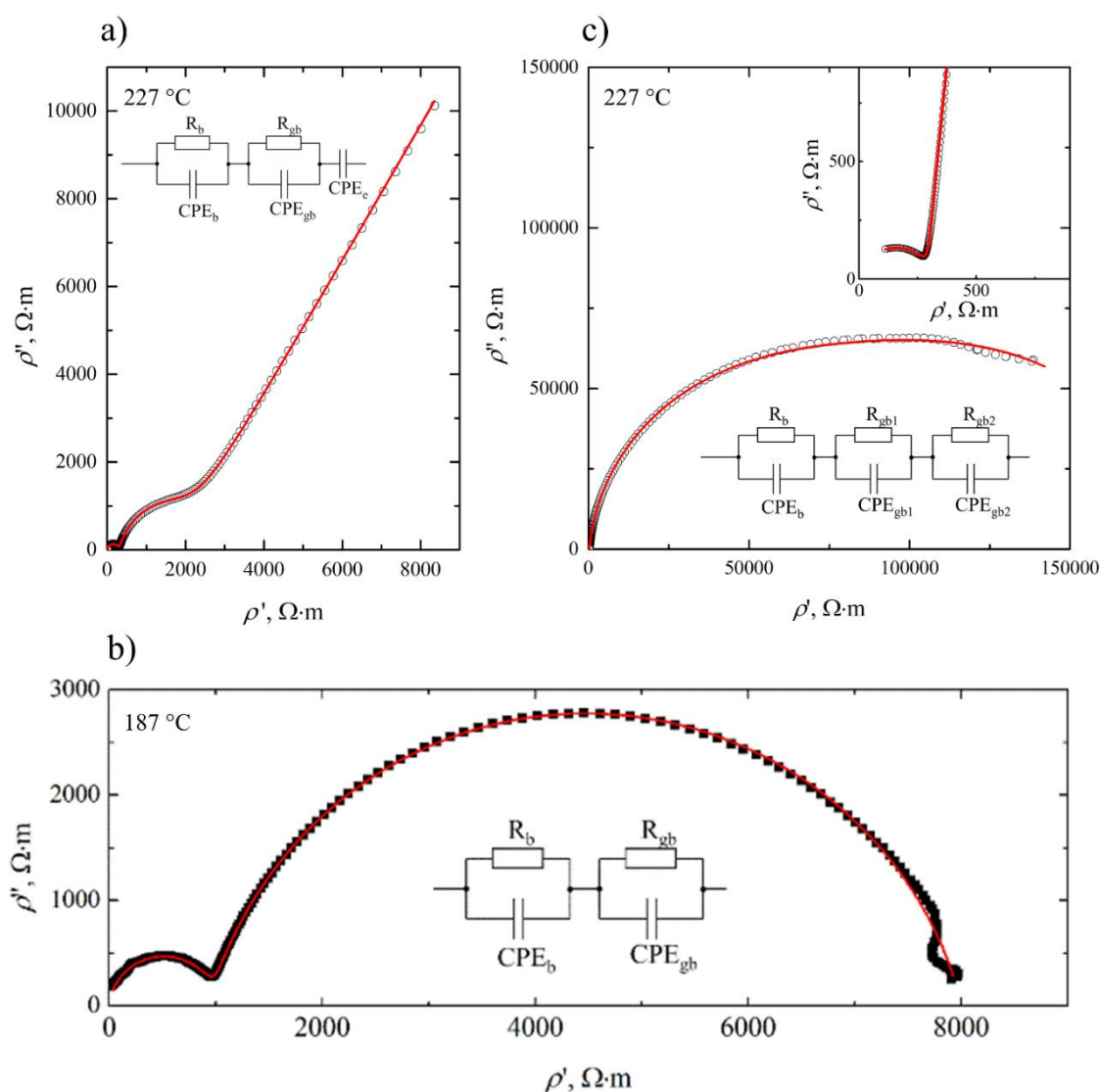
$$\rho = \rho_{liq} \frac{m}{m - m_{liq}}; \quad (22)$$

čia  $\rho_{liq}$  – naudojamo skysčio tankis (mūsų atveju naudotas acetonas, kurio  $\rho_{liq} = 789,7 \text{ kg/m}^3$ );  $m$  – keramikos masė, pasverta ore; o  $m_{liq}$  – to paties bandinio masė, pasverta panardinus jį į skystį.

Santykinis tankis (angl. *Relative density*) įvertinamas padalijant išmatuotą tankį iš teorinio tankio ir konvertuojant santykį į procentus ( $\rho/\rho_{XRD}$ ). Keramikos tankiai, nustatyti taikant Archimedo metodą (žr. 22 lygtį), buvo lygūs  $6465 \text{ kg/m}^3$  ir  $6536 \text{ kg/m}^3$  mėginiams, pagamintiems naudojant CB ir CP metodus, atitinkamai. Nors abiejų mėginių santykinis tankis buvo panašus (89,4 % ir 90,8 %), tačiau taikant CP sintezės metodą gauta šiek tiek tankesnė keramika. Tai galėjo nulemti skirtinga terminio apdorojimo įtaka grūdelių formavimui. Gautos santykinio tankio vertės yra šiek tiek žemesnės negu nurodytos literatūroje [14], tačiau abiejų mėginių poringumas yra santykinai mažas (~10 %), todėl jis neturi reikšmingo poveikio jų elektrinėms savybėms.

### 3.4. SGDC tablečių elektrinių savybių tyrimas

SGDC keramikos impedanso grafikai pateikiami 32 paveiksle, o ekvivalentinių elektrinių grandinių skaičiavimo parametrai aprašomi 8 lentelėje. 32 paveikslo a) grafike matomi trys skirtingi procesai, vykstantys medžiagoje: joninis laidumas keramikos tūryje, grūdelių ribomis ir krūvių sankaupa keramikos-platinos paviršių sandūroje. Šios trys grafiko komponentės buvo modeliuojamos naudojant pateiktą ekvivalentinę elektrinę grandinę (žr. 32 pav. a) viduje). Jonų judėjimas keramikos tūryje yra išreikštas varža  $R_b$  ir pastoviosios fazės elementu  $CPE_b$ ; grūdelių ribomis – varža  $R_{gb}$  ir pastoviosios fazės elementu  $CPE_{gb}$ ; dvigubas elektrinis sluoksnis tarp elektrolito ir platinos elektrodo yra modeliuojamas pastoviosios fazės elementu  $CPE_e$ . Tūrinis ir grūdelių ribų laidumo procesai vyksta skirtingais greičiais (turi skirtingus relaksacijos laikus), todėl juos galima atskirti grafike. Tačiau grafiko dalys, atspindinčios procesus grūdelių ribose ir keramikos-platinos sandūroje, sutampa, todėl siekiant tiksliau nustatyti grūdelių ribų varžą buvo taikytas keturių elektrodų metodas (žr. 32 pav. b). Keturių elektrodų matavimuose nebuvo pastebėta jokių grafiko komponentų, susidarancių dėl bandinio ir elektrodų sąveikos.



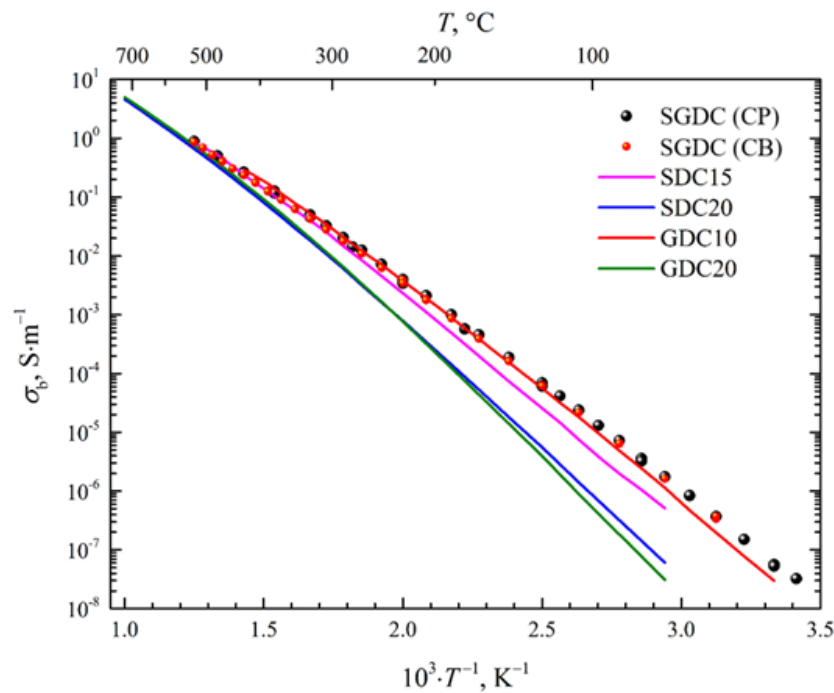
**32 pav.** SGDC keramikos kompleksinės impedanso kreivės, gautos iš mėginių, paruoštų nusodinimo iš tirpalų metodu ir matuotų a) 2 ir b) 4 elektrodų metodais bei c) išdeginimo sintezės, taikant 2 elektrodus

Keramikos, pagamintos išdeginimo sintezės metodu, impedanso grafikas yra sudėtingesnis nei anksčiau aptartas (žr. 32 pav. c). Analizuojant žemų dažnių sritį, kuri atitinka lėtesnius procesus, paaiškėja, kad jos neįmanoma aprašyti vienu paprastu RC kontūru (viena varža ir viena talpa). Vietoje to, reikia naudoti sudėtingesnį modelį, nes matyti, kad grūdelių ribose vyksta bent du skirtingi procesai. Šie procesai ekvivalentinėje grandinėje žymimi kaip „gb1“ ir „gb2“, vadinasi, grūdelių ribos nėra vienalytės ir jų elektrinės savybės skiriasi. CB sintezės metodu pagamintos keramikos grūdelių ribos pasižymi didesne varža, lyginant su keramika, pagaminta CP metodu. Jonams sunkiau judėti per grūdelių ribas, todėl bendras medžiagos laidumas mažėja būtent dėl šių sričių. Dėl tokio padidėjusio pasipriešinimo jonų judėjimas yra stipriai apribojamas dar medžiagos viduje, todėl esant 227 °C temperatūrai nepastebimas jonų blokavimo efektas prie elektrodų. Sudėtinio jonų judėjimo reiškinio priežastis nėra visiškai aiški, tačiau labiausiai tikėtina, kad ji susijusi su daug platesniu grūdelių dydžio pasiskirstymu (žr. 31 pav.), lyginant su nusodinimo iš tirpalų metodu paruošta keramika.

**8 lentelė.** SGDC keramikos impedanso grafikų pritaikymo parametrai

Sintezės metodas	Nusodinimas iš tirpalų		Išdeginimo
	Dviejų elektrodų	Keturių elektrodų	
Konfigūracija	Dviejų elektrodų	Keturių elektrodų	Dviejų elektrodų
Temperatūra, °C	227	187	227
$R_b, \Omega \cdot m$	225	946	290
$Q_b, F \cdot m^{-1} \cdot s^{\alpha-1}$	$1,75 \cdot 10^{-9}$	$9,43 \cdot 10^{-10}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$
$\alpha_b$	0,91	0,96	0,90
$C_b, F \cdot m^{-1}$	$4,07 \cdot 10^{-10}$	$5,28 \cdot 10^{-10}$	$9,24 \cdot 10^{-11}$
$R_{gb1}, \Omega \cdot m$	1368	7081	81 800
$Q_{gb1}, F \cdot m^{-1} \cdot s^{\alpha-1}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-7}$	$3,81 \cdot 10^{-8}$
$\alpha_{gb1}$	0,88	0,84	0,95
$C_{gb1}, F \cdot m^{-1}$	$7,06 \cdot 10^{-8}$	$5,16 \cdot 10^{-8}$	$2,81 \cdot 10^{-8}$
$R_{gb2}, \Omega \cdot m$	–	–	103 000
$Q_{gb2}, F \cdot m^{-1} \cdot s^{\alpha-1}$	–	–	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$\alpha_{gb2}$	–	–	0,93
$C_{gb2}, F \cdot m^{-1}$	–	–	$1,17 \cdot 10^{-7}$
$Q_{el}, F \cdot m^{-1} \cdot s^{\alpha-1}$	$4,48 \cdot 10^{-6}$	–	–
$\alpha_{el}$	0,69	–	–

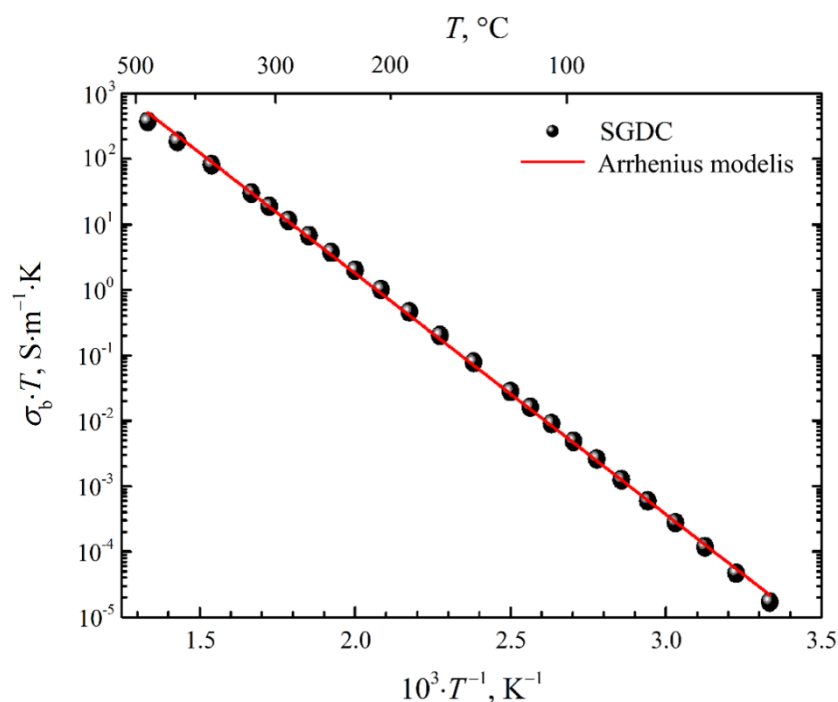
SGDC keramikos laidumas tiek jos viduje (tūryje), tiek grūdelių ribomis yra apskaičiuojamas iš varžų, kurios gaunamos pritaikius ekvivalentinės grandinės modelius. Tiriant išdeginimo sintezės metodu pagamintus mėginius, įtraukiamos dvi grūdelių ribų varžos dėl vykstančių sudėtingų procesų, aptartų anksčiau. Siekiant įvertinti, kaip laidumas kinta kylant temperatūrai, ir nustatyti jonų judėjimo aktyvacijos energiją, sudaromas Arrhenius grafikas (žr. 33 pav.).



**33 pav.** SGDC keramikos tūrinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros. Susintetinti milteliai palyginami su kitais cerio oksido pagrindu pagamintais deguonies laidininkais (SDC ir GDC)

Iš diagramos matyti, kad tūrinis laidumas ( $\sigma_b$ ) nepriklauso nuo miltelių sintezės metodo. Abiejų mėginių eksperimentiniai duomenys beveik sutampa, o tai patvirtina, kad sukeptųjų keramikų cheminė sudėtis ir kristalinė struktūra yra panaši ir legiruojantys  $\text{Sm}^{3+}$  bei  $\text{Gd}^{3+}$  jonai pasiskirsto tolygiai SGDC kristalinėje gardelėje. Grafike taip pat pateikiami kitų panašių medžiagų joninio laidumo duomenys – tai cerio oksidas, legiruotas skirtingais kiekiais samariu (SDC15, SDC20) ir gadoliniu (GDC10, GDC20). Šios keramikos buvo pagamintos iš komerciškai parduodamų miltelių. Šiame darbe susintetinti milteliai pasižymi didžiausiu tūrinio laidumu žemesnių temperatūrų diapazone (<500 °C). Tai paaiškinama nevienodu deguonies vakansijų kiekiu gardelėje, kuris lemia krūvio nešiklių (jonų) koncentraciją. Komercinių miltelių sudėtyje naudojamas tik vienas legiruojantis elementas (samaris arba gadolinis), o susintetintame junginyje naudojami abu elementai vienu metu. Kita vertus, kylant temperatūrai skirtumai tarp skirtingų medžiagų mažėja, ir jų laidumo vertės tampa artimos. Aukštesnėse temperatūrose (>500 °C) šis skirtumas tampa nežymus, nes ne jonų koncentracija, o jų judrumas tampa dominuojančiu veiksniumi [87].

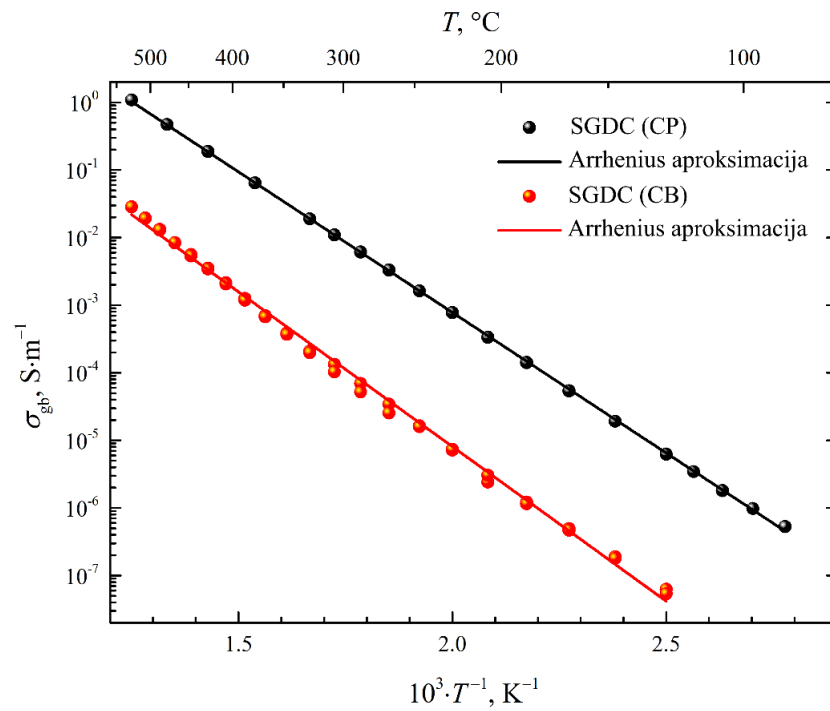
Taip pat pastebėta, kad tiriamame temperatūrų intervale (27–527 °C) SGDC keramikos tūrinio laidumo aktyvacijos energija nesikeičia. Dėl to, buvo galima nubraižyti tiesinę priklausomybę tarp  $\sigma T$  ir  $1/T$  (žr. 34 pav.), iš kurios apskaičiuota aktyvacijos energija – 0,74 eV. Ši vertė parodo, kiek energijos reikia, kad deguonies jonai galėtų judėti kristalinėje gardelėje. Kitose, panašiose legiruotose cerio oksido medžiagose dažnai matomas kitoks elgesys – grafiko nuolydis keičiasi, nes aktyvacijos energija priklauso nuo temperatūros. Taip nutinka todėl, nes aktyvacijos energiją sudaro dvi dalys: viena susijusi su pačių jonų judėjimu (migracija), o kita – jų sąveika su gardelėje esančiais priemaišų jonais (pvz., samario ar gadolinio) [88]. Dėl deguonies jonų sąveikos su gardelės jonais, žemesnėse temperatūrose deguonies jonų judrumas sumažėja, o aktyvacijos energija padidėja. Tačiau šiame darbe tokio efekto nepastebėta. Tikriausiai, šio reiškinio poveikį sumažina skirtingų legiruojančių elementų naudojimas.



**34 pav.** Arrhenius modelio pritaikymas tūrinio laidumo aktyvacijos energijai nustatyti

Grūdelių ribų laidumas ( $\sigma_{gb}$ ) taip pat kinta pagal Arrhenius dėsnį (žr. 35 pav.). Iš šios priklausomybės apskaičiuojama aktyvacijos energija, reikalinga jonams judėti per grūdelių ribas. Nustatyta, kad CP metodu pagamintai keramikai ši energija yra 0,88 eV, o CB metodu – šiek tiek didesnė, 0,96 eV. Didesnė energijos reikšmė indikuoja, kad išdeginimo sintezės metu pagamintoje struktūroje jonams sunkiau pereiti per grūdelių ribas. Verta atkreipti dėmesį, kad ne tik aktyvacijos energija, bet ir grūdelių ribų laidumas labai priklauso nuo keramikos sintezės metodo pasirinkimo. Nusodinimo iš tirpalų metodu gauta keramika pasižymėjo geresne mikrostruktūra – grūdeliai ir jų ribos tvarkingi, panašaus dydžio, todėl palankesni jonų judėjimui. Dėl to, tokios struktūros grūdelių ribų laidumas yra daugiau nei dešimt kartų didesnis nei išdeginimo metodu pagamintos keramikos, kuri pasižymėjo nevienodu grūdelių dydžiu. Žemesnis laidumas patvirtina iš impedanso grafiko (žr. 32 pav. c) kylančius teiginius, kad išdeginimo sintezės keramikos grūdelių ribose egzistuoja keli skirtingi migracijos mechanizmai, ribojantys jonų mobilumą.

Didesnis pasipriešinimas grūdelių ribose gali būti paaiškinamas nevienodu legiruojančių elementų pasiskirstymu ir segregacija į šias sritis [89]. Elementų segregacija į grūdelių ribas siejama su didesnių grūdelių susidarymu ir jų augimui reikalingomis sąlygomis. Keramiką kaitinant aukštoje temperatūroje suaktyvėja difuzijos procesai, leidžiantys legiruojantiems jonams judėti kristalinėje gardelėje. Dėl palankesnės energinės būsenos ir gardelės defektų šie jonai yra linkę kauptis grūdelių ribose. Nors didesni grūdeliai sumažina bendrą ribų plotą, bet augimo proceso metu atsirandanti segregacija gali būti didesnė.



**35 pav.** SGDC keramikos grūdelių ribų laidumo priklausomybė nuo temperatūros

Abiejų keramikų grūdelių ribų laidumas yra mažesnis nei pačios medžiagos tūrinis laidumas. Šiuo atveju, grūdelių ribos veikia kaip „barjerai“, trukdantys jonams judėti ir mažinantys bendrą laidumą. Siekiant pagerinti SGDC keramikų laidumo savybes, reikėtų sumažinti neigiamą grūdelių ribų poveikį. Tai galima pasiekti keičiant keramikos mikrostruktūrą arba optimizuojant sintezės sąlygas.

## Išvados

1. Atlikus literatūros analizę, nustatyta, kad cheminės sintezės metodo pasirinkimas, terminis apdorojimas, legiruojančių elementų įterpimas, defektų susidarymas kristalinėje struktūroje ir krūvio nešėjų blokavimo reiškiniai grūdelių ribose daro didelį poveikį cerio oksido pagrindu pagamintų keramikų struktūriniam stabilumui ir joniniam laidumui.
2. Cerio oksido, legiruoto samariu ir gadoliniu, nanomilteliai ( $\text{Ce}_{0,825}\text{Sm}_{0,0875}\text{Gd}_{0,0875}\text{O}_{2-\delta}$ ) buvo susintetinti naudojant du skirtingus cheminės sintezės glicino nitrato išdeginimo ir oksalato nusodinimo iš tirpalų sintezės metodus, parinkus pradinis tuos pačius metalų nitratus heksahidratus.
3. Susintetintų miltelių termogravimetrinė analizė atskleidė skirtingus terminio skilimo procesus, vykstančius medžiagoje. Išdeginimo sintezė leido suformuoti termiškai stabilesnes struktūras (masės pokytis  $<0,44\%$ ), tačiau nusodinimo iš tirpalų metodu pagamintiems milteliams reikėjo žemesnės iškaitinimo temperatūros ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ), siekiant pašalinti nepageidaujamus organinius junginius.
4. Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai pavirtinto, kad gauti SGDC milteliai turi fluorito tipo kubinę struktūrą be pašalinių fazių. Nustatyta, kad kristalų augimas, taikant nusodinimo iš tirpalų metodą, labiau priklauso nuo iškaitinimo temperatūros nei taikant išdeginimo metodą, o didėjant temperatūrai kristalų dydis augo, kol pasiekė atitinkamai  $24,99\text{ nm}$  ir  $24,65\text{ nm}$  vertes, esant  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai. Išdeginimo metu suformuota kristalinė gardelė pasižymėjo šiek tiek mažesniu gardelės parametru ( $5,417\text{ \AA}$ ) lyginant su nusodinimo iš tirpalų sinteze ( $5,426\text{ \AA}$ ).
5. Nanomilteliai, supresuoti į  $10\text{ mm}$  skersmens keramikos tabletes ir sukepinti esant  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai, išlaikė mechaninį stabilumą. Išdeginimo sintezės metodu pagaminta keramika susidarė iš nevienodų, sferinių grūdelių, kurių vidutinis dydis siekė  $0,97\text{ }\mu\text{m}$ , o paviršius buvo be įtrūkimų ar tarpų. Tuo tarpu, nusodinimo iš tirpalų metodu leido suformuoti tankesnę keramiką ( $90,8\%$  lyginant su  $89,4\%$ ), o grūdelių dydžių pasiskirstymas buvo siauresnis ir vidurkis siekė  $0,16\text{ }\mu\text{m}$ .
6. Impedanso spektroskopijos rezultatai parodė, kad sintezės metodo pasirinkimas neturi įtakos keramikos tūriniam laidumui, tačiau stipriai riboja jonų migraciją grūdelių ribomis. Tūrinio laidumo aktyvacijos energija siekė  $0,74\text{ eV}$ , o grūdelių ribomis –  $0,88\text{ eV}$  (nusodinimo iš tirpalų metodu) ir  $0,96\text{ eV}$  (išdeginimo metodu), todėl grūdelių ribos mažina bendrą keramikos laidumą. Dėl vienalytiškesnės mikrostruktūros, nusodinimo iš tirpalų metodu gautos keramikos grūdelių ribų laidumas buvo žymiai didesnis nei išdeginimo metodu pagamintos keramikos.

## Publikacijų sąrašas

Magistro baigiamojo darbo tyrimų rezultatai buvo paskelbti moksliniame žurnale:

1. Zinkus, Augustinas; Sriubas, Mantas; Garbėnas, Matas; Diekontaitė, Roberta; Kežionis, Algimantas; Šalkus, Tomas; Abakevičienė, Brigita. Synthesis and characterization of Sm and Gd co-doped CeO<sub>2</sub> solid electrolytes via co-precipitation and combustion methods // *Ceramics international*. London : Elsevier. ISSN 0272-8842. eISSN 1873-3956. 2026, vol. 52, iss. 14, pt. C, p. 27017-27025. DOI: 10.1016/j.ceramint.2026.04.252.

Magistro baigiamojo darbo tyrimų rezultatai buvo pristatyti šiose konferencijose:

1. Zinkus, Augustinas; Sriubas, Mantas; Abakevičienė, Brigita. Samarium and gadolinium doped ceria nanopowders for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Open readings 2025: the 68th international conference for students of physics and natural sciences: book of abstracts / editors: R. Naina, V. Adomaitis, E. Maskvytis, M. Žemaitis, J. Mačiulis, T. Kairys*. Vilnius : Vilnius University Press, 2025. p. 210. (Vilnius University Proceedings, ISSN 3030-2463).
2. Zinkus, Augustinas; Sriubas, Mantas; Šalkus, Tomas; Abakevičienė, Brigita. Comparative analysis of samarium and gadolinium doped cerium oxide synthesized by combustion and co-precipitation chemical methods for SOFC application // *Open readings 2026: the 69th international conference for students of physics and natural sciences: book of abstracts / editors: R. Naina, V. Adomaitis, L. Vorobjovas, T. Kairys*. Vilnius : Vilnius University Press, 2026. p. 363. (Vilnius University Proceedings, ISSN 3030-2463).
3. Zinkus, Augustinas; Sriubas, Mantas; Šalkus, Tomas; Abakevičienė, Brigita. Cheminių sintezių metodų įtaka samariu ir gadoliniu legiruotos cerio oksido keramikos fizikinėms ir elektrinėms savybėms // *Matematika ir gamtos mokslai: teorija ir taikymai: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, 2026*. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. 2025, p. 51.
4. Zinkus, Augustinas; Sriubas, Mantas; Abakevičienė, Brigita. Samario ir gadolinio oksidais modifikuotų cerio oksido nanomiltelių, susintetintų išdeginimo ir nusodinimo iš tirpalų metodais, savybių analizė // *Chemija ir cheminė technologija 2026: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, 2026*. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7332. 2026, p. 44.

## Literatūros sąrašas

1. ERBACH, G. ir JENSEN, L. *Fit for 55 package*. EPRS, European Parliament, 2022. Prieiga per internetą: [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS\\_BRI\(2022\)733513](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2022)733513) [žiūrėta 2026-04-03].
2. YUE, M.; LAMBERT, H.; PAHON, E.; ROCHE, R.; JEMEI, S. ir kt. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 2021, 111180. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121004688>.
3. SINGH, P. ir MINH, N. Q. Solid oxide fuel cells: technology status. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1, 2004, 1, 5-15. Prieiga per internetą: Wiley Online Library, <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00149.x>.
4. Bosch. *Stationary Fuel Cells for Power Generation*. Svetainė. Prieiga per internetą: <https://www.bosch.com/stories/stationary-fuel-cells/> [žiūrėta 2026-04-03].
5. JACOBSON, A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, 22, 2010, 3, 660-674. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/cm902640j>.
6. WACHSMAN, E. D. ir LEE, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science*, 334, 2011, 6058, 935-939. Prieiga per internetą: Science, <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1204090> [žiūrėta 2026-04-03].
7. KUMAR, S. A. ir KUPPUSAMI, P. Enhancing the ionic conductivity in the ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Iš: *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, 113-163. United States: Elsevier, 2020. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/chapter/edited-volume/pii/B9780128174456000053>.
8. ANIRBAN, S. ir DUTTA, A. Revisiting ionic conductivity of rare earth doped ceria: Dependency on different factors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 2020, 46, 25139-25166. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920322576>.
9. KUMAR, S.; ARYA, P. C.; MONDAL, C. ir SINHA, A. Rare-earth doped ceria: Comparative insights into synthesis, defect engineering, and functional applications. *Ionics*, 32, 2026, 2557-2584. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06948-0>.
10. INABA, H.; NAKAJIMA, T. ir TAGAWA, H. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria. *Solid State Ionics*, 106, 1998, 3, 263-268. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273897004967>.
11. YU, H.; JANG, S.; LEE, D.; YOUN, G. ir LEE, K. T. Ultra-Fast Microwave-Assisted Volumetric Heating Engineered Defect-Free Ceria/Zirconia Bilayer Electrolytes for Solid Oxide Electrochemical Cells. *Advanced materials*, 37, 2025, 39, 2500183. Prieiga per internetą: Wiley Online Library, <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.202500183>.
12. GUPTA, M.; SHIRBHATE, S.; OJHA, P. ir ACHARYA, S. Processing and conductivity behavior of La, Sm, Fe singly and doubly doped ceria: As electrolytes for IT-SOFCs.

- Solid State Ionics*, 320, 2018, 199-209. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273817311323>.
13. AHMAD, S. I.; KOTESHWAR RAO, P. ir SYED, I. A. Sintering temperature effect on density, structural and morphological properties of Mg- and Sr-doped ceria. *Journal of Taibah University for Science*, 10, 2016, 3, 381-385. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.04.003>.
14. HIGASHI, K.; SONODA, K.; ONO, H.; SAMESHIMA, S. ir HIRATA, Y. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method. *Journal of Materials Research*, 14, 1999, 3, 957-967. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0127>.
15. SINGH, V.; BABU, S.; KARAKOTI, A. S.; AGARWAL, A. ir SEAL, S. Effect of Submicron Grains on Ionic Conductivity of Nanocrystalline Doped Ceria. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 2010, 10, 6495-6503. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2523>.
16. MORI, T.; KOBAYASHI, T.; WANG, Y.; DRENNAN, J.; NISHIMURA, T. ir kt. Synthesis and Characterization of Nano-Hetero-Structured Dy Doped CeO<sub>2</sub> Solid Electrolytes Using a Combination of Spark Plasma Sintering and Conventional Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2005, 7, 1981-1984. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00260.x>.
17. ZHU, T.; LIN, Y.; YANG, Z.; SU, D.; MA, S. ir kt. Evaluation of Li<sub>2</sub>O as an efficient sintering aid for gadolinia-doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 261, 2014, 255-263. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314003231>.
18. FAGG, D. P.; ABRANTES, J. C. C.; PÉREZ-COLL, D.; NÚÑEZ, P.; KHARTON, V. V. ir kt. The effect of cobalt oxide sintering aid on electronic transport in Ce<sub>0.80</sub>Gd<sub>0.20</sub>O<sub>2-δ</sub> electrolyte. *Electrochimica Acta*, 48, 2003, 8, 1023-1029. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602008162>.
19. CODURI, M.; CHECCHIA, S.; LONGHI, M.; CERESOLI, D. ir SCAVINI, M. Rare Earth Doped Ceria: The Complex Connection Between Structure and Properties. *Frontiers in Chemistry*, 6, 2018, 1-23. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00526>.
20. MAHATO, N.; GUPTA, A. ir BALANI, K. Doped zirconia and ceria-based electrolytes for solid oxide fuel cells: a review. *Nanomaterials and Energy*, 1, 2012, 1, 27-45. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1680/nme.11.00004>.
21. DHOLABHAI, P. P.; ADAMS, J. B.; CROZIER, P. A. ir SHARMA, R. In search of enhanced electrolyte materials: a case study of doubly doped ceria. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2011, 47, 18991-18997. Prieiga per internetą: The Royal Society of Chemistry, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c1jm14417k>.
22. ACHARYA, S. A.; GAIKWAD, V. M.; D'SOUZA, S. W. ir BARMAN, S. R. Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria. *Solid State Ionics*, 260, 2014, 21-29. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273814001209>.
23. J. AVILA-PAREDES, H.; CHOI, K.; CHEN, C. ir KIM, S. Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: A space-charge analysis. *Journal of*

- Materials Chemistry*, 19, 2009, 27, 4837-4842. Prieiga per internetą: The Royal Society of Chemistry, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/jm/b904583j>.
24. ANJANEYA, K. C.; NAYAKA, G. P.; MANJANNA, J.; GOVINDARAJ, G. ir GANESHA, K. N. Preparation and characterization of  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  ( $x = 0.1-0.3$ ) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 578, 2013, 53-59. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813011705>.
  25. OMAR, S.; WACHSMAN, E. D. ir NINO, J. C. A co-doping approach towards enhanced ionic conductivity in fluorite-based electrolytes. *Solid State Ionics*, 177, 2006, 35, 3199-3203. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273806004632>.
  26. ZAJĄC, W. ir MOLENDĄ, J. Electrical conductivity of doubly doped ceria. *Solid State Ionics*, 179, 2008, 1, 154-158. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273807004717>.
  27. KAHLAOUI, M.; CHEFI, S.; INOUBLI, A.; MADANI, A. ir CHEFI, C. Synthesis and electrical properties of co-doping with  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ , and  $Eu^{3+}$  citric acid-nitrate prepared samarium-doped ceria ceramics. *Ceramics International*, 39, 2013, 4, 3873-3879. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212011935>.
  28. ABDULLAH, A.; SALEEMI, A. S. ir ANIS-UR-REHMAN, M. Temperature and frequency dependence of transport phenomena in co-doped rare earth oxides nanoparticles for ITSOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 2015, 695-700. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815003345>.
  29. BURBANO, M.; NADIN, S.; MARROCHELLI, D.; SALANNE, M. ir W. WATSON, G. Ceria co-doping: synergistic or average effect? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 2014, 18, 8320-8331. Prieiga per internetą: The Royal Society of Chemistry, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cp/c4cp00856a>.
  30. AJITH KUMAR, S.; KUPPUSAMI, P.; AMIRTHAPANDIAN, S. ir FU, Y. Effect of Sm co-doping on structural, mechanical and electrical properties of Gd doped ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 2020, 54, 29690-29704. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919338868>.
  31. ABIDEEN, H. Z. U.; MAQSOOD, A. ir GUL, A. Effects of Sm and Gd co-doping on ionic conductivity of ceria-based electrolyte materials. *Ceramics International*, 50, 2024, 21, 44165-44174. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884224037246>.
  32. COLES-ALDRIDGE, A. V. ir BAKER, R. T. Oxygen ion conductivity in ceria-based electrolytes co-doped with samarium and gadolinium. *Solid State Ionics*, 347, 2020, 115255. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273819307313>.
  33. SCHMITT, R.; NENNING, A.; KRAYNIS, O.; KOROBKO, R.; I. FRENKEL, A. ir kt. A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions. *Chemical Society Reviews*, 49, 2020, 2, 554-592. Prieiga per internetą: The Royal Society of Chemistry, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cs/c9cs00588a>.

34. LI, Z.; MORI, T.; YE, F.; OU, D.; ZOU, J. ir kt. Ordered structures of defect clusters in gadolinium-doped ceria. *The Journal of Chemical Physics*, 134, 2011, 22, 224708. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1063/1.3599089>.
35. ANDERSSON, D. A.; SIMAK, S. I.; SKORODUMOVA, N. V.; ABRIKOSOV, I. A. ir JOHANSSON, B. Optimization of ionic conductivity in doped ceria. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103, 2006, 10, 3518-3521. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1073/pnas.0509537103>.
36. WANG, B.; LEWIS, R. J. ir CORMACK, A. N. Computer simulations of large-scale defect clustering and nanodomain structure in gadolinia-doped ceria. *Acta Materialia*, 59, 2011, 5, 2035-2045. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410008244>.
37. RONG OU, D.; YE, F. ir MORI, T. Defect clustering and local ordering in rare earth co-doped ceria. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 2011, 20, 9554-9560. Prieiga per internetą: The Royal Society of Chemistry, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cp/c0cp02174a>.
38. YAN, D.; LIU, X.; BAI, X.; PEI, L.; ZHENG, M. ir kt. Electrical properties of grain boundaries and size effects in samarium-doped ceria. *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 19, 6486-6490. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310006610>.
39. ANIRBAN, S. ir DUTTA, A. Structure and defect interaction mediated transport mechanism of mixed di-tri valent cation containing ceria-based ionic conductors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 2018, 52, 23418-23429. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918334827>.
40. GUO, X. ir WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Progress in Materials Science*, 51, 2006, 2, 151-210. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642505000332>.
41. GE, L.; LI, R.; HE, S.; CHEN, H. ir GUO, L. Enhanced grain-boundary conduction in polycrystalline Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> by zinc oxide doping: Scavenging of resistive impurities. *Journal of Power Sources*, 230, 2013, 161-168. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312019386>.
42. MOURE, A.; TARTAJ, J. ir MOURE, C. Synthesis, sintering and electrical properties of gadolinia-calcia-doped ceria. *Materials Letters*, 65, 2011, 1, 89-91. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10007780>.
43. PATIL, A. S.; PATIL, A. V.; DIGHAVKAR, C. G.; ADOLE, V. A. ir TUPE, U. J. Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review. *Chemical Physics Letters*, 796, 2022, 139555. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261422002226>.
44. VARMA, A.; MUKASYAN, A. S.; ROGACHEV, A. S. ir MANUKYAN, K. V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews*, 116, 2016, 23, 14493-14586. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.

45. PATIL, K. C.; ARUNA, S. T. ir MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 2002, 6, 507-512. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028602001237>.
46. MUKASYAN, A. S.; EPSTEIN, P. ir DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 2007, 2, 1789-1795. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748906000642>.
47. MUKASYAN, A. S. ir DINKA, P. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16, 2007, 1, 23-35. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3103/S1061386207010049>.
48. PETCHAROEN, K. ir SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177, 2012, 5, 421-427. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510712000499>.
49. TIANSHU, Z.; HING, P.; HUANG, H. ir KILNER, J. Ionic conductivity in the CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system (0.05 ≤ Gd/Ce ≤ 0.4) prepared by oxalate coprecipitation. *Solid State Ionics*, 148, 2002, 3, 567-573. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273802001212>.
50. GEORGE, G.; EDE, S. R. ir LUO, Z. Liquid-Phase Reactions. Iš: *Fundamentals of perovskite oxides: synthesis, structure, properties and applications*, 22-40. United States: CRC press, 2020. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1201/9780429351419>.
51. KANNAN, K.; RADHIKA, D.; NESARAJ, A. S.; REVATHI, V. ir SADASIVUNI, K. K. A simple chemical precipitation of ceria based (Sm doped-CGO) nanocomposite: structural and electrolytic behaviour for LT-SOFCs. *SN Applied Sciences*, 2, 2020, 7, 1220. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3035-2>.
52. WU, G. S.; XIE, T.; YUAN, X. Y.; CHENG, B. C. ir ZHANG, L. D. An improved sol-gel template synthetic route to large-scale CeO<sub>2</sub> nanowires. *Materials Research Bulletin*, 39, 2004, 7, 1023-1028. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540804000637>.
53. E. DANKS, A.; R. HALL, S. ir SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3, 2016, 2, 91-112. Prieiga per internetą The Royal Society of Chemistry, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/mh/c5mh00260e>.
54. PATZKE, G. R.; ZHOU, Y.; KONTIC, R. ir CONRAD, F. Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments, Mechanistic Studies, and Technological Innovations. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2011, 4, 826-859. Prieiga per internetą: Wiley Online Library, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201000235>.
55. BORGHAIN, P.; TIWARI, P. ir UPADHYAY, R. K. Morphological Effect of Ceria Nanomaterials Supported Copper Catalyst on Methanol Steam Reforming for Hydrogen Generation. *Catalysis Letters*, 155, 2025, 8, 259. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10562-025-05094-6>.
56. MAI, H.; SUN, L.; ZHANG, Y.; SI, R.; FENG, W. ir kt. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *The*

- Journal of Physical Chemistry B*, 109, 2005, 51, 24380-24385. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/jp055584b>.
57. YU, X.; LI, F.; YE, X.; XIN, X. ir XUE, Z. Synthesis of cerium (IV) oxide ultrafine particles by solid-state reactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2000, 4, 964-966. Prieiga per internetą: Wiley Online Library, <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01306.x>.
58. KUMARI, S.; KUMAR, A.; KUMAR, V.; DUBEY, S. K.; GOYAL, P. K. ir kt. Structural, dielectric and ferroelectric properties of Cu<sup>2+</sup>- and Cu<sup>2+</sup>/Bi<sup>3+</sup>-doped BCZT lead-free ceramics: a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 2021, 12, 16900-16915. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06252-3>.
59. YADAV, T. P. ir SRIVASTAVA, O. N. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide by high energy ball milling. *Ceramics International*, 38, 2012, 7, 5783-5789. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212003318>.
60. WEI, L.; ABD RAHIM, S.; AL BAKRI ABDULLAH, M.; YIN, A.; GHAZALI, M. ir kt. Producing Metal Powder from Machining Chips Using Ball Milling Process: A Review. *Materials*, 16, 2023, 13, 4635. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/ma16134635>.
61. PRAVITHA, S.; PRIYANKA, S.; DEVADATHAN, D. ir RAVEENDRAN, R. A review of functional rare earth metal oxides: synthesis strategies, properties, and emerging applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 558, 2026, 217767. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854526002031>.
62. WUNDERLICH, B. Transitions in One-Component Systems. Iš: *Thermal Analysis*, 93-107. United States: Elsevier, 2012. Prieiga per internetą: <https://books.google.lt>.
63. Qualitest. *DTA, TGA, and DSC Analysis - Differences You Need to Know*. Svetainė. Prieiga per internetą: <https://www.worldoftest.com/articles/dta-tga-and-dsc-analysis-differences#toc-difference-between-dta-and-dsc-temperature-difference-vs-heat-flow> [žiūrėta 2026-02-09].
64. KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29, 1957, 11, 1702-1706. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>.
65. BORCHARDT, H. J. ir DANIELS, F. The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 79, 1957, 1, 41-46. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/ja01558a009>.
66. COATS, A. W. ir REDFERN, J. P. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, 88, 1963, 1053, 906-924. Prieiga per internetą: The Royal Society of Chemistry, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1963/an/an9638800906>.
67. WATSON, E. S.; O'NEILL, M. J.; JUSTIN, J. ir BRENNER, N. A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 36, 1964, 7, 1233-1238. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/ac60213a019>.
68. WARREN, B. E. Diffraction by a Small Crystal. Iš: *X-ray Diffraction*, 27-40. United States: Courier Corporation, 1990. Prieiga per internetą: <https://books.google.lt>.
69. POPE, C. G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *Journal of Chemical Education*, 74, 1997, 1, 129. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/ed074p129>.

70. Bruker. *D8 DISCOVER*. Vartotojo vadovas. Prieiga per internetą: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-discover-family/d8-discover.html> [žiūrėta 2026-02-04].
71. Kauno technologijos universitetas. *APCIS*. Įrangos katalogas. Prieiga per internetą: <https://apcis.ktu.edu/> [žiūrėta 2026-02-04].
72. GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J. ir kt. The Visibility of Features in SEM Images. Iš: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 123-132. United States: Springer, 2017. Prieiga per internetą: <https://books.google.lt>.
73. Technology Networks Analysis & Separations. *How do Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy Work and how do they Compare to One another?* Svetainė. Prieiga per internetą: <http://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> [žiūrėta 2026-02-04].
74. INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Iš: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17-43. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2016. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008100040300002X>.
75. WILLIAMS, D. B. ir CARTER, C. B. The Transmission Electron Microscope. Iš: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 3-17. United States: Springer US, 1996. Prieiga per internetą: [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2519-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2519-3_1).
76. CHANG, B. ir PARK, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, 2010, 207-229. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>.
77. PalmSens Knowledge Base. *Bode and Nyquist Plot*. Svetainė. Prieiga per internetą: <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/bode-and-nyquist-plot/> [žiūrėta 2026-02-11].
78. ABU-ELSAAD, N. I.; ISMAIL, A. ir NAWARA, A. S. Electrical transport characteristics of rare earth ions ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) exchanged cobalt-manganese ferrite using impedance spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 1005, 2024, 176030. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838824026173>.
79. BOUKAMP, B. A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. *Solid State Ionics*, 169, 2004, 1, 65-73. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727380400058X>.
80. KEZIONIS, A.; KAZLAUSKAS, S.; PETRULIONIS, D. ir ORLIUKAS, A. F. Broadband Method for the Determination of Small Sample's Electrical and Dielectric Properties at High Temperatures. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 62, 2014, 10, 2456-2461. Prieiga per internetą: IEEE, <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/6889120>.

81. ZHANG, L.; DAI, Y.; LI, C.; DANG, Y.; ZHENG, R. ir kt. Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy for solid-state batteries. *Energy Storage Materials*, 69, 2024, 103378. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405829724002058>.
82. TUMKUR, P. P.; GUNASEKARAN, N. K.; LAMANI, B. R.; NAZARIO BAYON, N.; PRABHAKARAN, K. ir kt. Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization for Biosafe Applications. *Nanomanufacturing*, 1, 2021, 3, 176-189. Prieiga per internetą: MDPI, <https://www.mdpi.com/2673-687X/1/3/13>.
83. ABIDEEN, H. Z. U.; MAQSOOD, A. ir GUL, A. Effects of Sm and Gd co-doping on ionic conductivity of ceria-based electrolyte materials. *Ceramics International*, 50, 2024, 21, 44165-44174. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884224037246>.
84. COLES-ALDRIDGE, A. V. ir BAKER, R. T. Oxygen ion conductivity in ceria-based electrolytes co-doped with samarium and gadolinium. *Solid State Ionics*, 347, 2020, 115255. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273819307313>.
85. SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32, 1976, 5, 751-767. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
86. KIM, G.; LEE, N.; KIM, K.; KIM, B.; CHANG, H. ir kt. Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2013, 3, 1571-1587. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912024901>.
87. SKUBIDA, W.; JAWORSKI, D.; MIELEWCZYK-GRYŃ, A.; WACHOWSKI, S.; MIRUSZEWSKI, T. ir kt. Charge Transport in High-Entropy Oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127, 2023, 29, 14534-14544. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03906>.
88. ZHAN, Z.; WEN, T.; TU, H. ir LU, Z. AC Impedance Investigation of Samarium-Doped Ceria. *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 2001, 5, 427. Prieiga per internetą: IOPscience, <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1359198/meta>.
89. YAN, W.; NI, N.; ZHAO, Y.; ZHU, L. ir HUANG, Z. Enhancing ionic conductivity through reduction of grain boundary segregation in Gd doped ceria by cold sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 45, 2025, 12, 117442. Prieiga per internetą: ScienceDirect, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221925002626>.