

Научная статья

УДК 544.6.018.42-16

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-60-73

ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

И.В. Суджанская¹, Ю.Е. Лебедева¹, М.Л. Ваганова¹, Н.Е. Щеголева¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. *Керамические материалы на основе диоксида церия применяются в качестве твердых электролитов твердооксидных топливных элементов при температурах менее 600 °С. На основе анализа результатов мировых исследований показана зависимость ионной проводимости легированного диоксида церия от метода синтеза, температуры и продолжительности спекания, вида и концентрации легирующих элементов, размера и границ зерен и др. Рекомендованы параметры получения легированного диоксида церия с увеличенным значением ионной проводимости в среднетемпературном диапазоне для производства твердых электролитов.*

Ключевые слова: *твердые электролиты, диоксид церия, ионная проводимость, энергия активации, радиус ионов, эффект блокировки*

Для цитирования: Суджанская И.В., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е. Параметры, влияющие на ионную проводимость твердых электролитов на основе диоксида церия // Труды ВИАМ. 2025. № 1 (143). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-60-73.

Scientific article

PARAMETERS AFFECTING ON THE IONIC CONDUCTIVITY OF SOLID ELECTROLYTES BASED ON CERIUM DIOXIDE

I.V. Sudzhanskaya¹, Yu.E. Lebedeva¹, M.L. Vaganova¹, N.E. Shchegoleva¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. *Ceramic materials based on cerium dioxide are used as solid electrolytes of solid oxide fuel cells at temperatures below 600 °C. Based on the analysis of the results of existing world studies, it is shown that the ionic conductivity of doped CeO₂ depends on the synthesis method, sintering temperature and time, type and concentration of alloying elements, grain size, grain boundaries and etc. Recommendations are proposed for obtaining doped cerium dioxide with an increased ionic conductivity value in the medium-temperature range for the production of solid electrolytes.*

Keywords: *solid electrolytes, cerium dioxide, ionic conductivity, activation energy, ion radius, blocking effect*

For citation: Sudzhanskaya I.V., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L., Shchegoleva N.E. Parameters affecting on the ionic conductivity of solid electrolytes based on cerium dioxide. *Trudy VIAM*, 2025, no. 1 (143), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-1-60-73.

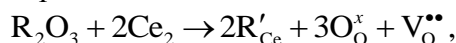
Введение

В настоящее время одним из динамично развивающихся направлений водородной энергетики остается разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), имеющих высокий коэффициент полезного действия преобразования химической энергии водородсодержащего топлива в электрическую [1–3]. Основным компонентом ТОТЭ является твердый электролит, который должен обладать высокой кислород-ионной проводимостью, химической стабильностью, термостойкостью и механической прочностью [4].

Среди широкого спектра материалов для производства твердых электролитов используют керамические материалы на основе ZrO_2 , стабилизированные Y и Sc, благодаря их высокой кислород-ионной проводимости, возникающей вследствие большой концентрации кислородных вакансий. Однако недостатком для практического применения ТОТЭ являются высокие рабочие температуры (800–1000 °С), при которых проводимость основного компонента ТОТЭ (кислород-ионного электролита) достигает достаточного уровня. При высоких температурах ускоряются деградиационные процессы и химическое взаимодействие компонентов ТОТЭ, существует потребность в дорогих уплотнительных материалах и больших объемах энергии для нагрева элемента до рабочей температуры, что является причиной высокой стоимости ТОТЭ и ограничивает их коммерциализацию [5–11].

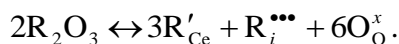
Применение церия для производства твердых электролитов ТОТЭ приводит к снижению рабочей температуры <600 °С (среднетемпературные ТОТЭ) [12]. Более того, твердые электролиты на основе церия обладают на порядок большей электропроводностью ($\sim(10^{-1}-10^{-2})$ См/см), чем диоксид циркония в среднетемпературном диапазоне.

Чистый диоксид церия имеет низкую ионную проводимость. Легирование диоксида церия редкоземельными элементами, такими как Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 и др., приводит к значительному увеличению ионной проводимости, связанному с образованием кислородных вакансий [13, 14]. В результате внедрения редкоземельных элементов в решетку церия два иона создают только одну вакансию кислорода, что, согласно обозначению Крюгера–Винка, выражается как



где R'_{Ce} – один узел в решетке Ce^{4+} , занятый ионом R^{3+} , V_O^{**} – вакансия кислорода.

Вакансия кислорода также образуется вследствие легирования решетки церия ионами редкоземельных элементов посредством следующего механизма:



Первый механизм известен как компенсация вакансий, второй – называется механизмом компенсации легирующих элементов. Механизм компенсации вакансий вносит более значимый вклад в генерацию кислородных вакансий, чем механизм компенсации легирующих элементов в связи с меньшей энергией растворения [15].

Механизм переноса кислорода зависит от существования свободных кислородных вакансий. Изменение проводимости церия обусловлено образованной кристаллической структурой. Как чистый, так и легированный редкоземельными элементами диоксид церия демонстрирует кубическую структуру флюорита с пространственной группой Fm_{3m} [16].

Ионная проводимость материалов на основе диоксида церия определяется согласно уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT),$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, которая является суммой энергии миграции и энергии ассоциации; k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T – температура.

В легированном редкоземельными элементами диоксиде церия проводимость осуществляется посредством движения ионов кислорода через решетку церия в результате термически активированного прыжкового механизма [13, 14].

Общая проводимость легированного диоксида церия определяется внутренней проводимостью зерна и проводимостью границ зерен. Причем проводимость границ зерен на несколько порядков меньше проводимости зерен вследствие высокого сопротивления границ зерен (так называемого эффекта блокировки границ зерен). Эффект блокировки границ зерен обусловлен двумя причинами: формирование слоя пространственного заряда и наличие примеси или загрязняющей фазы в зернограничной области, образованной вследствие наличия даже нескольких ppm SiO_2 . Формирование слоя пространственного заряда является результатом различий в энергии образования структуры дефектов между границами зерен и объемной фазой. Для очистки границ зерен от SiO_2 добавляют примеси, что улучшает проводимость границ зерен в связи с эффектом поглощения [17].

На снижение потенциала пространственного заряда влияют параметры получения твердого электролита на основе CeO_2 . Варьирование параметрами, такими как метод синтеза, условия спекания, вид легирующего элемента, концентрация примеси, солегирование, радиус иона легирующей примеси, границы и размер зерен и др., приводит к изменению ионной проводимости и энергии активации получаемых материалов в широком диапазоне [12–14, 17]. Корреляция между этими параметрами и их вклад в проводимость легированного редкоземельными элементами диоксида церия все еще исследуются.

В данном обзоре основное внимание уделяется основным параметрам, влияющим на ионную проводимость диоксида церия, легированного редкоземельными элементами, и корреляции между ними, что является значимым при разработке материала твердого электролита на основе церия для ТОТЭ с увеличенным значением кислород-ионной проводимости при температурах < 600 °С.

Методы и условия синтеза, влияющие на ионную проводимость легированного диоксида церия

Многочисленные исследования показывают, что микроструктура и ионная проводимость диоксида церия, легированного редкоземельными элементами, определяются составом, выбором метода и условий получения материала (метод синтеза, температура и продолжительность спекания, вспомогательные спекающие добавки) [18–25]. В табл. 1 приведены данные о влиянии метода синтеза на размер зерен, относительную плотность, ионную проводимость и энергию активации диоксида церия.

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам твердых электролитов для ТОТЭ, является высокая ионная и низкая электронная проводимости, для достижения которых необходима высокая плотность [26, 27]. Авторами работ [27, 28] показано, что относительная плотность электролитов на основе диоксида церия увеличивается при повышении температуры спекания. Однако исследователи получили разные значения относительной плотности керамики на основе церия, спеченной при одной и той же температуре, что может быть связано с разными маршрутами синтеза, различными легирующими добавками и их концентрациями [29, 30].

В работе [31] получено, что по мере увеличения температуры спекания электролита состава $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ от 1000 до 1300 °С размер зерен увеличивается от 91 до 294 нм. Последующее увеличение температуры спекания до 1500 °С приводит к росту зерен до 1 мкм. При повышении температуры синтеза электропроводность состава $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ увеличилась с 0,0133 См/см (характерна для керамики, спеченной при 1000 °С) до 0,0154 См/см (соответствует керамике, спеченной при 1300 °С). Последующее увеличение температуры спекания до 1500 °С привело к снижению электропроводности до 0,0056 См/см, что, по мнению авторов, обусловлено образованием ассоциатов кислородных вакансий при высокой температуре спекания, имеющих высокую концентрацию в связи со снижением количества ионов церия.

Таблица 1

Влияние метода синтеза на размер зерен D , относительную плотность ρ , ионную проводимость σ при температуре T и энергию активации E_a диоксида церия, легированного редкоземельными элементами

Состав	Метод синтеза	Температура, °С/ продолжительность синтеза, ч	D , нм	ρ , %	σ , См/см	T , °С	E_a , эВ	Литературный источник
$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	Самовоспламенение цитрата	1000/6	61,22	93,00	$5,80 \cdot 10^{-4}$	420	0,89	[18]
	Механический помол		74,02	90,00	$1,30 \cdot 10^{-4}$		1,04	
	Соосаждение		52,59	89,00	$8,00 \cdot 10^{-5}$		1,00	
	Комплексный цитратный	1200/4	22,00	–	$1,88 \cdot 10^{-4}$	400	0,87	[24]
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	Глицин-нитратный	1400/8	28,64	97,00	$2,65 \cdot 10^{-5}$	800	1,20	[19]
$\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95}$			28,64	97,00	$1,21 \cdot 10^{-4}$		1,50	
$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Комплексный цитратный	1200/4	24,00	–	$2,36 \cdot 10^{-3}$	400	0,85	[24]
$\text{Ce}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Золь-гель	1350/1	–	–	$5,37 \cdot 10^{-3}$	550	0,83	[20]
	Глицин-нитратный	1500/1	–	–	$4,10 \cdot 10^{-3}$		0,86	
	Реакция в твердой фазе		–	–	$0,58 \cdot 10^{-3}$		1,03	
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Модифицированный золь-гель	1200/4	16,00	98,76	$6,39 \cdot 10^{-5}$	350	0,98	[21]
	Комплексный цитратный		16,00	–	$5,54 \cdot 10^{-5}$	400	0,95	[24]
	Гидротермальный	(1300–1400)/4	43,00	95,00	$4,40 \cdot 10^{-3}$	600	0,75	[25]
$\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	Самосжигание	1250/6	48,50	–	$8,89 \cdot 10^{-3}$	700	0,70	[21]
$\text{Ce}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	Модифицированный золь-гель	1200/4	19,00	98,80	$2,30 \cdot 10^{-4}$	350	0,89	[21]
	Реакция в твердой фазе	1450/4	0,09–0,40	90,00	$2,47 \cdot 10^{-2}$	600	1,18	[23]
	Комплексный цитратный	1200/4	19,00	–	$1,36 \cdot 10^{-4}$	400	0,88	[24]

Согласно критериям, предъявляемым к материалам твердых электролитов для ТОТЭ, плотность должна быть >95 % [32]. Большинство разработанных композиций легированного церия достигает относительной плотности >98 % при температуре спекания от 1400 до 1500 °С. При температуре >1500 °С плотность материалов снижается, образцы растрескиваются [33]. Уменьшение относительной плотности может быть связано с восстановлением Ce^{4+} до Ce^{3+} , сегрегацией примесей по границам зерен.

Увеличение продолжительности выдержки образцов приводит к увеличению плотности керамики и, соответственно, к увеличению ионной проводимости за счет снижения пористости [34].

Для достижения высокой ионной проводимости плотной керамики на основе диоксида церия при более низких температурах спекания используют спекающие добавки [35–37]. Влияние спекающих добавок, температуры и продолжительности спекания керамики на относительную плотность, ионную проводимость и энергию активации диоксида церия приведено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние состава керамики на основе диоксида церия, температуры и продолжительности спекания на относительную плотность ρ , ионную проводимость σ при температуре 500 °С и энергию активации E_a

Состав	Спекающие добавки	Температура, °С/продолжительность синтеза, ч	ρ , %	σ , См/см	E_a , эВ	Литературный источник
$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$	1 % (по массе) Vi_2O_3	1200/6	95,5	$3,02 \cdot 10^{-3}$	0,95*	[35]
	3 % (по массе) Vi_2O_3		98,4	$4,18 \cdot 10^{-3}$	0,92*	
	5 % (по массе) Vi_2O_3		99,7	$7,73 \cdot 10^{-3}$	0,92*	
	1 % (по массе) CoO	900/2	~97,0	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,72	[36]
	3 % (по массе) CoO		~97,0	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,80	
	5 % (по массе) CoO		~97,0	$3,20 \cdot 10^{-3}$	0,83	
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Ca_{0,025}Sr_{0,025}O_{2-\delta}$	0,025 % (мольн.) Ca + + 0,025 % (мольн.) Sr	1300/4	99,0	$6,05 \cdot 10^{-3}$	0,95	[37]
		1300/2	95,0	$3,65 \cdot 10^{-3}$	0,91	
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Ca_{0,05}O_{2-\delta}$	0,05 % (мольн.) Ca	1300/4	99,0	$6,34 \cdot 10^{-3}$	0,97	
		1300/2	92,0	$4,29 \cdot 10^{-3}$	0,91	
$Ce_{0,8}Sm_{0,15}La_{0,05}O_{2-\delta}$	0,05 % (мольн.) La	1300/4	91,0	$6,36 \cdot 10^{-3}$	0,88	
		1300/2	85,0	$4,14 \cdot 10^{-3}$	0,85	

* При температуре <500 °С.

Влияние легирующих добавок на ионную проводимость диоксида церия

Ионная проводимость твердых электролитов на основе диоксида церия увеличивается, а энергия активации уменьшается при увеличении концентрации легирующей примеси до определенного предела, после превышения которого проводимость снижается за счет роста кластеров дефектов. Это связано с тем, что более низкая концентрация легирующей примеси генерирует кислородные вакансии, тогда как более высокая концентрация приводит к значительной связи между легирующей связью и кислородными вакансиями. Максимальная концентрация примесей составляет 10–25 % [38].

В работе [39] достигнуты повышение зернограничной и общей ионной проводимости и снижение энергии активации состава $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1-0,3$) при $x = 0,2$. При концентрации примеси $x > 0,2$ проводимость снижается, энергия активации увеличивается, что обусловлено формированием слоев пространственного заряда и накоплением примеси в зернограничной области.

Исследован синергетический эффект солегирирования твердых электролитов на основе диоксида церия [40]. Получено, что введение в матрицу диоксида церия

10 % (мольн.) Sm и 10 % (мольн.) Gd приводит к увеличению ионной проводимости до $\sigma^{800^\circ} = 0,147 \cdot 10^{-3}$ См/см и снижению энергии активации с 1,2 эВ (характерна для состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$) до 0,85 эВ (соответствует составу $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,1}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$) в связи с образованием высокой концентрации вакансий кислорода ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} = 2,65 \cdot 10^{21}$ см⁻³). Достигнутое увеличение электропроводности легированием Sm_2O_3 и Gd_2O_3 обусловлено не только конфигурационной энтропией, но и искажением решетки.

Влияние одновременного легирования Li, Bi и Gd нанокристаллического CeO_2 на ионный транспорт и температуру синтеза представлено в работе [41]. Максимальную ионную проводимость ($4,59 \cdot 10^{-2}$ См/см при температуре 600 °С) наблюдали для состава $\text{Ce}_{0,76}\text{Gd}_{0,19}\text{Li}_{0,03}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_{1,85}$, синтезированного золь-гель методом с последующим спеканием при температуре 900 °С в течение 3 ч. Ионная проводимость состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ равна $1,63 \cdot 10^{-3}$ См/см. Энергия активации состава $\text{Ce}_{0,76}\text{Gd}_{0,19}\text{Li}_{0,03}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_{1,85}$ при этом составила 0,75 эВ в температурном диапазоне 400–800 °С.

Авторы работы [42] золь-гель методом получили образцы твердых электролитов составов $\text{Ce}_{0,82}\text{La}_{0,06}\text{Sm}_{0,06}\text{Gd}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$ при температуре спекания 1300 °С в течение 4 ч. Ионная проводимость составила $3,81 \cdot 10^{-2}$ См/см при температуре 600 °С.

Ионная проводимость диоксида церия, легированного редкоземельными элементами, существенно зависит от типа и концентрации используемых примесей. Параметром, позволяющим прогнозировать увеличение ионной проводимости в зависимости от вида легирующего элемента, является радиус иона легирующей примеси.

Влияние радиусов ионов легирующих примесей на ионную проводимость диоксида церия

Ионная проводимость твердых электролитов на основе диоксида церия повышается при увеличении среднего радиуса иона используемых примесей редкоземельных элементов, приближающегося к значению критического радиуса, равного 0,1038 нм [17]. Если радиус иона превышает критическое значение, то ионная проводимость снижается. Наименьшее искажение в решетке диоксида церия вызывает легирование Sm^{3+} и Gd^{3+} , так как их радиусы близки к радиусу Ce^{4+} . В результате возникает больше кислородных вакансий [43], что позволяет достичь наибольшей ионной проводимости и наименьшей энергии активации.

Авторами работы [44] исследовано влияние радиусов ионов редкоземельных элементов на электрические свойства твердого электролита на основе диоксида церия. Установлено, что радиус Sm^{3+} является оптимальным для достижения высокой ионной проводимости. Ионная проводимость уменьшается, энергия активации, соответственно, увеличивается для примесей, радиус иона которых меньше или больше радиуса Sm^{3+} .

Получена зависимость ионной проводимости состава $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{REO}_{1,5})_{0,2}$ (RE = Yb, Y, Ho, Dy, Gd, Sm, Nd, La) от радиусов ионов легирующих примесей. Установлено, что наибольшей ионной проводимостью обладает состав $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Выявлено, что ионная проводимость увеличивается в ряду, начиная с Yb до Sm с радиусом иона 0,109 нм. Использование легирующих элементов с большим радиусом иона привело к снижению проводимости [45]. Сделан вывод, что больший радиус вакансии кислорода создает более широкий проводящий канал, обеспечивая увеличение ионной проводимости. Энергия связи ассоциатов дефектов находится в сильной корреляционной взаимосвязи с ионным радиусом примеси и эффектом кристаллографической релаксации, которая является причиной атомной перегруппировки дефектов в кластер и также зависит от размера радиуса примеси иона.

Влияние слоя пространственного заряда и блокирующего эффекта на границах зерен на ионную проводимость диоксида церия

С одной стороны, более низкая проводимость границ зерен легированного CeO_2 по сравнению с проводимостью зерна связана с наличием слоя пространственного заряда, образованного локальной сегрегацией трехвалентных редкоземельных элементов, и, соответственно, с истощением кислородных вакансий, с другой – с блокирующим эффектом примеси кремния.

В работе [46] наблюдали значительное влияние слоя пространственного заряда на энергию активации и проводимость в зависимости от парциального давления кислорода, а также изменение типа проводимости с ионной на электронную в зависимости от размера зерен. Потенциальное значение пространственного заряда снижается для материалов на основе диоксида церия с высоким уровнем легирования (30 % (мольн.) Sm^{3+}) и очень мелким размером зерен (16,5 нм).

Влияние температуры отжига на изменение пространственного заряда исследовано в работах [47, 48]. Уменьшение количества слоев пространственного заряда для CeO_2 , легированного Y_2O_3 , при снижении температуры спекания (<1400 °C) наблюдали в работе [47]. Получена зависимость потенциала пространственного заряда состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ от температуры [48]. Выявлено, что потенциал пространственного заряда снижается при увеличении температуры. Потенциал пространственного заряда $\Delta\phi$ можно рассчитать с использованием значений проводимости зерен σ_b и границ зерен σ_{gb} в соответствии с зависимостью

$$\frac{\sigma_b}{\sigma_{gb}} = \frac{\exp(2e\Delta\phi/kT)}{4e\Delta\phi/kT},$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Положительное значение пространственного заряда связано с высокой концентрацией вакансий кислорода в области границ зерен и их обеднением в объеме зерна. Случай, когда $\sigma_b/\sigma_{gb} = 1$, указывает на низкий потенциал пространственного заряда и отсутствие блокировки границ зерен. Авторы работы [40] установили, что потенциал пространственного заряда CeO_2 , легированного Gd_2O_3 , увеличивается при повышении температуры и уменьшается при увеличении концентрации примеси.

Помимо пространственного заряда к снижению ионной проводимости легированного CeO_2 приводит наличие небольшого количества (даже нескольких ppm) кремнистой фазы на границах зерен. В работе [49] показано увеличение проводимости границ зерен состава $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, содержащего 500 ppm SiO_2 , в ~120 раз при введении в состав керамики примеси SrO (0,2 % (мольн.)) для снижения высокоомного сопротивления, связанного с образованием кремнистой фазы. Эффект очищения от кремниевой фазы за счет введения добавки BaO в диоксид церия, легированный Gd_2O_3 и содержащий 500 ppm SiO_2 , наблюдали в работе [50]. Получено, что введение 1–5 % (мольн.) BaO приводит к увеличению проводимости границ зерен в ~250 раз.

Таким образом, на увеличение ионной проводимости границ зерен легированного CeO_2 в связи с подавлением потенциала пространственного заряда и очистки границ зерен от SiO_2 существенно влияют вид и концентрация легирующих элементов, размер зерен, температура спекания.

Для получения керамического материала на основе CeO_2 с увеличенным значением ионной проводимости с перспективой применения для производства твердых электролитов ТОТЭ при температуре до 550 °C рекомендовано использовать

солегирование Sm^{3+} и Gd^{3+} с концентрацией до 20 % (мольн.), спеченных при температуре ≤ 1400 °С с использованием добавок.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Заключения

Представлен обзор научно-технической литературы, посвященной влиянию параметров на ионную проводимость легированного диоксида церия.

Показано, что на ионную проводимость и плотность материалов влияет метод синтеза. Ионная проводимость одного и того же материала, полученного разными методами, различается, даже если остальные параметры совпадают. Температура и продолжительность спекания неоднозначно влияют на ионную проводимость легированных материалов на основе CeO_2 : в зависимости от других параметров могут как увеличить, так и уменьшить ионную проводимость. Вид и концентрация легирующих редкоземельных примесей существенно влияют на ионную проводимость. Увеличение концентрации примеси редкоземельных элементов до определенного предела повышает ионную проводимость и снижает энергию активации материалов на основе CeO_2 , последующее повышение концентрации примеси приводит к снижению проводимости и увеличению энергии активации.

Ионная проводимость легированного CeO_2 зависит также от радиуса иона примеси. Оптимальным значением радиусов ионов обладают Gd^{3+} и Sm^{3+} . При их совместном использовании в концентрации до 20 % (мольн.) и при температуре отжига до 1400 °С составы обладают наибольшей ионной проводимостью и наименьшей энергией активации и могут использоваться для производства твердых электролитов ТОТЭ.

Спекающие добавки не только увеличивают плотность материалов, но и участвуют в очистке границ зерен, в результате чего ионная проводимость твердых электролитов на основе CeO_2 увеличивается.

Список источников

1. Lyu Y., Xie J., Wang D., Wang J. Review of cell performance in solid oxide fuel cells // *Journal of Materials Science*. 2020. Vol. 55. P. 7184–7207.
2. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C. et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells // *Energy Environment Science*. 2016. Vol. 9. P. 1602.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГИЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Singh M., Zappa D., Comini E. Review Article: Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. P. 27643–27674. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.020.
5. Irshad M., Siraj K., Raza R. et al. A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance // *Applied Sciences*. 2016. Vol. 6. P. 75.
6. Mahmud L.S., Mughtar A., Somalu M.R. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 72. P. 105–116.
7. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Shilov A.L. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ systems studied by kems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 908. P. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575.
8. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А. Влияние добавки Sc_2O_3 на температуру спекания и свойства оксидной керамики системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.

9. Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Беляченков И.О., Турченко М.В. Синтез и исследование свойств золь-геля оксида иттрия // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-32-41.
10. Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
11. Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Шавнев А.А. Влияние спекающих и модифицирующих добавок на процесс спекания и свойства нитридокремниевой керамики // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 70–78. DOI: 10.18577/20-71-9140-2020-0-1-70-78.
12. Ramos-Alvarez P., Villafuerte-Castrejo'n M.E., Gonzalez G. et al. Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Journal of Materials Sciences. 2017. Vol. 52. P. 519–532.
13. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-d}$ ($x = 0,1-0,3$) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 578. P. 53–59. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.010.
14. Sudzhanskaya I.V., Nekrasova Yu.S., Kubankin A.S. Effect of the composition of the ceramics $(MCeMgSr)O_{2-\delta}$ ($M = Y, Sm$) on the microstructure, mechanical and electrical properties for solid electrolyte // Crystals. 2022. Vol. 12. P. 1198.
15. Nakayama M., Martin M. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations // Physical Chemical Chemistry Physics. 2009. Vol. 11. P. 3241–3249.
16. Anirban S.K., Paul T., Dutta A. Vacancy mediated ionic conduction in Dy substituted nanoceria: a structure-property correlation study // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 50186–50195.
17. Anirban S.K., Dutta A. Revisiting ionic conductivity of rare earth doped ceria: Dependency on different factors // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. Is. 46. P. 25139–25166. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.119.
18. Anirban S.K., Banerjee A., Dutta A. Synthesis route dependent structure, conductivity and dielectric properties of $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ oxygen ion conductor: A comparative approach // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 46. P. 8210–8225. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.010.
19. Kumar S.A., Kuppasami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. 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. 2020. Vol. 45. P. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
20. Суджанская И.В., Васильев А.Е., Япрынецов М.Н., Некрасова Ю.С., Олейник А.Н. Влияние метода получения твердого раствора $Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{2-\delta}$ на его структуру и электрофизические свойства // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 8. С. 43–51. DOI: 10.14489/glc.2022.08.pp.043-051.
21. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Studies on structural, morphological and electrical properties of $Ce_{0,8}Ln_{0,2}O_{2-\delta}$ ($Ln = Y^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}$ and La^{3+}) solid solutions prepared by citrate complexation method // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 585. P. 594–601. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.101.
22. Momin N., Manjanna J., D'Souza L. et al. Synthesis, structure and ionic conductivity of nanocrystalline $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 896. P. 163012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163012.
23. Kim G., Lee N., Kim K.-B. et al. Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. Is. 3. P. 1571–1587. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.044.

24. Anjaneya K.C., Manjanna J., Kumar V.M.A. et al. Rare earth ion doped ceria as electrolytes for solid oxide fuel cell // *Advanced Materials Letters*. 2016. Vol. 7. Is. 9. P. 743–747. DOI: 10.5185/amlett.2016.6070.
25. Dicmen S., Shuk P., Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ solid solutions // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 126. P. 89–95.
26. Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Chemical Society Reviews*. 2008. Vol. 37. P. 1568–1578. DOI: 10.1039/b612060c.
27. Guo T., Zhang L., Song X. et al. Influences of $Gd_2Ti_2O_7$ sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{0.95}$ electrolyte for solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 262. Is. 15. P. 239–244. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.077.
28. Zhou Y., Rahaman M.N. Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide // *Acta Materials*. 1997. Vol. 45. No. 9. P. 3635–3639.
29. Harrison R.W., Morgan J., Buckley J. et al. Development and comparison of field assisted sintering techniques to density CeO_2 ceramics // *Journal of European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42. P. 6599–6607. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.079.
30. Momin N., Manjanna J., Aruna S.T. et al. Effect on 20 mol % gadolinium doping on oxide ion conductivity of ceria as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. Is. 23. P. 35867–35873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.08.169.
31. Tian R., Zhao F., Chen F. Sintering of Samarium doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 192. Is. 1. P. 580–583. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.08.003.
32. Minh N.Q. Ceramic fuel cells // *Journal of American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. P. 563–588.
33. Higashi K., Sonoda K., Ono H. et al. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method // *Journal of Materials Research*. 1999. Vol. 14. P. 957–967.
34. Inaba H., Nakajima T., Tagawa H. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 106. P. 263–268.
35. Accardo G., Frattini D., Ham H.C. et al. Improved microstructure and sintering temperature of bismuth nano-doped GDC powders synthesized by direct sol-gel combustion // *Ceramics International*. 2017. Vol. 11. P. 165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.165.
36. Baral A.K., Dasari H.P., Kim B.-K., Lee J.-H. Effect of sintering aid (CoO) on transport properties of nanocrystalline Gd doped ceria (GDC) materials prepared by co-precipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 575. P. 455–460. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.191.
37. Wu Y.-C., Chen W.-Y. Fabrication and characterization of Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sm^{3+} , and La^{3+} co-doped ceria-based electrolyte powders for low-temperature anode-supported solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. P. 18453–18476. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.049.
38. Avilae Paredes H.J., Choi K., Chen C.T., Kim S. Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: a space-charge analysis // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Vol. 19. P. 4837–4842. DOI: 10.1039/b904583j.
39. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-d}$ ($x=0.1-0.3$) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC // *Journal of Alloys and Compound*. 2013. Vol. 578. P. 53–59.
40. Kumar S.A., Kuppusami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. 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*. 2020. Vol. 45. P. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
41. Accardo G., Audasso E., Yoon S.P. Unravelling the synergistic effect on ionic transport and sintering temperature of nanocrystalline CeO_2 tri-doped with Li, Bi and Gd as dense electrolyte for solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 898. P. 162880. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162880.

42. Ventakaramana K., Madhuri C., Suresh Y. et al. Investigation on micro-structural, structural, electrical and thermal properties of La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} triple-doped ceria as solid-electrolyte for intermediate temperature-solid oxide fuel cells applications // *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126. P. 144901. DOI: 10.1063/1.5113890.
43. Alaydrus M., Sakaue M., Aspera S.M. et al. A first-principles study on defect association and oxygen ion migration of Sm^{3+} and Gd^{3+} co-doped ceria // *Journal of Physics: Condensed Materials*. 2013. Vol. 25. P. 225401. DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/225401.
44. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T., Arai H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. 1992. Vol. 52. P. 165–172.
45. Yeh T.H., Chou C.C. Ionic conductivity investigation in samarium and strontium co-doped ceria system // *Physics Scripta*. 2007. Vol. 129. P. 303–307.
46. Tschope A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: space charge model // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 139. P. 267–280.
47. Bae J., Lim Y., Park J.-S. et al. Thermally-induced dopant segregation effects on the space charge layer and ionic conductivity of nanocrystalline gadolinia-doped ceria // *Journal of Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163. P. 919–996. DOI: 10.1149/2.1201608jes.
48. Tian C., Chan S.W. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO_2 doped with Y_2O_3 // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 134. P. 89–102.
49. Kim D.K., Cho P.S., Lee J.H. et al. Mitigation of highly resistive grain – boundary phase in gadolinia – doped ceria by the addition of SrO // *Electrochemical Solid-State Letters*. 2007. Vol. 10. P. 91–95.
50. Park S.Y., Cho P.S., Lee S.B. et al. Improvement of grain-boundary conduction in SiO_2 -doped GDC by BaO addition // *Journal of Electrochemical Society*. 2009. Vol. 156. Is. 8. P. 891–896. DOI: 10.1149/1.3139074.

References

1. Lyu Y., Xie J., Wang D., Wang J. Review of cell performance in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, pp. 7184–7207.
2. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C. et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environment Science*, 2016, vol. 9, p. 1602.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Singh M., Zappa D., Comini E. Review Article: Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, pp. 27643–27674. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.020.
5. Irshad M., Siraj K., Raza R. et al. A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance. *Applied Sciences*, 2016, vol. 6, p. 75.
6. Mahmud L.S., Muchtar A., Somalu M.R. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 72, pp. 105–116.
7. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Shilov A.L. et al. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ systems studied by kems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 908, p. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575.
8. Sokolov A.V., Deynega G.I., Kuzmina N.A. Influence of Sc_2O_3 additive on sintering temperature and properties of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system oxide ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
9. Lebedeva Yu.E., Chainikova A.S., Shchegoleva N.E., Belyachenkov I.O., Turchenko M.V. Synthesis and study of the properties of yttrium oxide sols. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 29, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-32-41.

10. Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Voronov V.A., Solntcev S.S. Al₂O₃ and ZrO₂ ceramic materials obtained by sol-gel method. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 29, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73.
11. Belyachenkov I.O., Schegoleva N.E., Chainikova A.S., Vaganova M.L., Shavnev A.A. The influence of sintering and modifying additives on the sintering process and the properties of silicon nitride ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 70–78. DOI: 10.18577/20-71-9140-2020-0-1-70-78.
12. Ramos-Alvarez P., Villafuerte-Castrejo'n M.E., Gonza'lez G. et al. Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Sciences*, 2017, vol. 52, pp. 519–532.
13. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-d} (x = 0,1–0,3) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 578, pp. 53–59. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.010.
14. Sudzhanskaya I.V., Nekrasova Yu.S., Kubankin A.S. Effect of the composition of the ceramics (MCeMgSr)O_{2-δ} (M = Y, Sm) on the microstructure, mechanical and electrical properties for solid electrolyte. *Crystals*, 2022, vol. 12, p. 1198.
15. Nakayama M., Martin M. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations. *Physical Chemical Chemistry Physics*, 2009, vol. 11, pp. 3241–3249.
16. Anirban S.K., Paul T., Dutta A. Vacancy mediated ionic conduction in Dy substituted nanoceria: a structure-property correlation study. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 50186–50195.
17. Anirban S.K., Dutta A. Revisiting ionic conductivity of rare earth doped ceria: Dependency on different factors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, is. 46, pp. 25139–25166. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.119.
18. Anirban S.K., Banerjee A., Dutta A. Synthesis route dependent structure, conductivity and dielectric properties of Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} oxygen ion conductor: A comparative approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 46, pp. 8210–8225. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.010.
19. Kumar S.A., Kuppusami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. 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*, 2020, vol. 45, pp. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
20. Sudzhanskaya I.V., Vasiliev A.E., Yapryntsev M.N., Nekrasova Yu.S., Oleynik A.N. Influence of the method of obtaining the Ce_{0,8}Y_{0,2}O_{2-δ} solid solution on its structure and electrophysical properties. *Steklo i keramika*, 2022, vol. 95, no. 8, pp. 43–51. DOI: 10.14489/glc.2022.08.pp.043-051.
21. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Studies on structural, morphological and electrical properties of Ce_{0,8}Ln_{0,2}O_{2-δ} (Ln = Y³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺ and La³⁺) solid solutions prepared by citrate complexation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 585, pp. 594–601. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.101.
22. Momin N., Manjanna J., D'Souza L. et al. Synthesis, structure and ionic conductivity of nanocrystalline Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 896, p. 163012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163012.
23. Kim G., Lee N., Kim K.-B. et al. Various synthesis methods of aliovalent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, is. 3, pp. 1571–1587. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.044.
24. Anjaneya K.C., Manjanna J., Kumar V.M.A. et al. Rare earth ion doped ceria as electrolytes for solid oxide fuel cell. *Advanced Materials Letters*, 2016, vol. 7, is. 9, pp. 743–747. DOI: 10.5185/amlett.2016.6070.
25. Dicmen S., Shuk P., Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and properties of Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} solid solutions. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 126, pp. 89–95.

26. Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 2008, vol. 37, pp. 1568–1578. DOI: 10.1039/b612060c.
27. Guo T., Zhang L., Song X. et al. Influences of Gd₂Ti₂O₇ sintering aid on the densification, ionic conductivity and thermal expansion of Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{0.95} electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 262, is. 15, pp. 239–244. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.077.
28. Zhou Y., Rahaman M.N. Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide. *Acta Materials*, 1997, vol. 45, no. 9, pp. 3635–3639.
29. Harrison R.W., Morgan J., Buckley J. et al. Development and comparison of field assisted sintering techniques to density CeO₂ ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, 2022, vol. 42, pp. 6599–6607. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.079.
30. Momin N., Manjanna J., Aruna S.T. et al. Effect on 20 mol % gadolinium doping on oxide ion conductivity of ceria as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, is. 23, pp. 35867–35873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.08.169.
31. Tian R., Zhao F., Chen F. Sintering of Samarium doped ceria powders prepared by a glycine-nitrate process. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, is. 1, pp. 580–583. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.08.003.
32. Minh N.Q. Ceramic fuel cells. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, pp. 563–588.
33. Higashi K., Sonoda K., Ono H. et al. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method. *Journal of Materials Research*, 1999, vol. 14, pp. 957–967.
34. Inaba H., Nakajima T., Tagawa H. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 106, pp. 263–268.
35. Accardo G., Frattini D., Ham H.C. et al. Improved microstructure and sintering temperature of bismuth nano-doped GDC powders synthesized by direct sol-gel combustion. *Ceramics International*, 2017, vol. 11, pp. 165. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.165.
36. Baral A.K., Dasari H.P., Kim B.-K., Lee J.-H. Effect of sintering aid (CoO) on transport properties of nanocrystalline Gd doped ceria (GDC) materials prepared by co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 575, pp. 455–460. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.191.
37. Wu Y.-C., Chen W.-Y. Fabrication and characterization of Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sm³⁺, and La³⁺ co-doped ceria-based electrolyte powders for low-temperature anode-supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, pp. 18453–18476. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.049.
38. Avilae Paredes H.J., Choi K., Chen C.T., Kim S. Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: a space-charge analysis. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 4837–4842. DOI: 10.1039/b904583j.
39. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al. Preparation and characterization of Ce_{1-x}Gd_xO₂ (x=0.1–0.3) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 578, pp. 53–59.
40. Kumar S.A., Kuppasami P., Amirthapandian S., Fu Y.-P. 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*, 2020, vol. 45, pp. 29690–29704. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.098.
41. Accardo G., Audasso E., Yoon S.P. Unravelling the synergistic effect on ionic transport and sintering temperature of nanocrystalline CeO₂ tri-doped with Li, Bi and Gd as dense electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 898, p. 162880. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162880.
42. Ventakaramana K., Madhuri C., Suresh Y. et al. Investigation on micro-structural, structural, electrical and thermal properties of La³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺ triple-doped ceria as solid-electrolyte for intermediate temperature-solid oxide fuel cells applications. *Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 126, p. 144901. DOI: 10.1063/1.5113890.
43. Alaydrus M., Sakaue M., Aspera S.M. et al. A first-principles study on defect association and oxygen ion migration of Sm³⁺ and Gd³⁺ co-doped ceria. *Journal of Physics: Condensed Materials*, 2013, vol. 25, p. 225401. DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/225401.

44. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T., Arai H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 1992, vol. 52, pp. 165–172.
45. Yeh T.H., Chou C.C. Ionic conductivity investigation in samarium and strontium co-doped ceria system. *Physics Scripta*, 2007, vol. 129, pp. 303–307.
46. Tschope A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: space charge model. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 139, pp. 267–280.
47. Bae J., Lim Y., Park J.-S. et al. Thermally-induced dopant segregation effects on the space charge layer and ionic conductivity of nanocrystalline gadolinia-doped ceria. *Journal of Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, pp. 919–996. DOI: 10.1149/2.1201608jes.
48. Tian C., Chan S.W. Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic CeO₂ doped with Y₂O₃. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 134, pp. 89–102.
49. Kim D.K., Cho Pe.S., Lee Je.H. et al. Mitigation of highly resistive grain – boundary phase in gadolinia – doped ceria by the addition of SrO. *Electrochemical Solid-State Letters*, 2007, vol. 10, pp. 91–95.
50. Park S.Y., Cho P.S., Lee S.B. et al. Improvement of grain-boundary conduction in SiO₂-doped GDC by BaO addition. *Journal of Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, is. 8, pp. 891–896. DOI: 10.1149/1.3139074.

Информация об авторах

Суджанская Ирина Васильевна, ведущий инженер, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лебедева Юлия Евгеньевна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ваганова Мария Леонидовна, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Щеголева Наталья Евгеньевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Irina V. Sudzhanskaya, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yulia E. Lebedeva, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Marija L. Vaganova, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia E. Shchegoleva, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 19.08.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 22.08.2024.
The article was submitted 19.08.2024; approved and accepted for publication after reviewing 22.08.2024.