

На правах рукописи

Арсентьев Максим Юрьевич

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ И
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2011 г.

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

Научный руководитель

доктор химических наук, доцент,
заслуженный деятель науки РФ
Тихонов Петр Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Толстой Валерий Павлович

доктор химических наук Свиридов Сергей Иванович

Ведущая организация

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)

Защита состоится «28» декабря 2011 г. в 11 часов

на заседании диссертационного совета Д. 002. 107. 01 при Учреждении Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

Автореферат разослан «28» ноября 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета к.х.н. Сычева Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Разработка новых низкотемпературных методов получения нанокерамических материалов и проведение комплекса физико-химических исследований полученных материалов входят в перечень критических технологий Российской Федерации – «Нанотехнологии и наноматериалы». К таким материалам относится нанокерамика на основе оксидов циркония и переходных металлов. В связи с этим особую актуальность при создании нанокерамики для современной техники приобретают фундаментальные исследования по разработке методов получения ультрадисперсных порошков и на их основе создание и исследование новых функциональных нанокерамических материалов, обладающих технически ценными свойствами. Актуальным является разработка новых керамических наноматериалов для мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, для предотвращения и ликвидации ее загрязнения, а также для создания энергосберегающих систем, накопления, хранения и распределения энергии. Для решения этих задач, в частности для получения потенциометрических и резистивных сенсоров и электродных материалов суперконденсаторов используется нанокерамика и наноразмерные пленки на основе оксидов циркония и переходных металлов.

Цирконийсодержащие системы являются весьма распространенным объектом исследований, однако возможности создания на основе оксидов и их соединений новых керамических материалов функционального назначения далеко не исчерпаны.

В Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН имеются богатые традиции в области разработки и исследования физико-химических свойств оксидных керамических материалов с новыми характеристиками «структура-свойство», которые воплощены в научных школах чл.-корр. АН СССР Н.А. Торопова и академика РАН В.Я. Шевченко. У истоков создания керамических оксидных материалов функционального назначения в многокомпонентных системах на основе тугоплавких оксидов ZrO_2 , HfO_2 , РЗЭ стояли профессор Э.К. Келер, его коллеги и ученики. Приведенная работа является продолжением фундаментальных исследований оксидной нанокерамики на современном уровне.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы: На основе анализа физико-химических процессов, протекающих в цикле получения нанопорошков и нанокерамических материалов, а также результатов исследования их физико-химических свойств осуществить направленный синтез материалов, обладающих необходимыми функциональными свойствами – чувствительностью к различным газовым средам и оксидным расплавам и способностью к накоплению/хранению электрического заряда, исходя из оксидов: Zr, ряда переходных металлов (Sc, Mn, Co, Ni, Y, Ce) и Al.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- Осуществить контролируемый и воспроизводимый низкотемпературный синтез нанопорошков (соосаждение, совместная кристаллизация) в системах $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и нанокерамики на их основе, обладающей преимущественно тетрагональной структурой, способствующей достижению высоких механо-прочностных свойств и термостойкости;
- Используя синтезированные нанопорошки, получить нанокерамику с размером зерна 20-65 нм, обладающую высокими механо-прочностными свойствами в сочетании с низкой пористостью и низким значением коэффициента термического расширения, что и явится предпосылкой для изготовления электрохимических сенсоров кислорода для анализа стеклообразующих расплавов силикатов.
- Используя изготовленные мишени из нанокерамики в системе $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, методом электронно-лучевого напыления получить оксидные наноразмерные пленки толщиной 75-100 нм, обладающие высокой чувствительностью к средам с пониженным парциальным давлением кислорода Po_2 .
- На основе результатов проведенных исследований выявить влияние стабилизирующих добавок (Sc, Y, Ce) на механо-прочностные и электрофизические свойства данных нанокомпозитов (механизм электропроводности, ионный транспорт) и оптимизировать состав нанокерамики.
- Методами компьютерного моделирования из первых принципов смоделировать окислительно-восстановительные процессы, протекающие в тетрагональных твердых растворах в системе $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, что позволит создать структурную модель тетрагонального твердого раствора в системе $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_x$, проанализировать механизм кислородно-ионного транспорта и особенности электронной структуры твердых растворов, а также прогнозировать физико-химические свойства материала. Осуществить проверку достоверности разработанных моделей в сравнении с экспериментальными данными.
- Изучить возможность получения материалов пористых керамических и комбинированных (оксид/пеноникель) электродов в системах $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, $\text{CoO} - \text{Pr}_2\text{O}_3$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ для использования в суперконденсаторах, отличающихся низким внутренним сопротивлением и высокой удельной емкостью.

Научная новизна полученных результатов

1. На основе исследования физико-химических свойств разработанной нанокерамики в системах ZrO_2 – оксиды переходных металлов (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2) – Al_2O_3 выявлены электрофизические механизмы проводимости, кислородно-ионного и электронного транспорта. Это позволило осуществить направленный синтез материалов для достижения необходимых функциональных свойств: чувствительности к различным газовым средам и оксидным расплавам и способности к накоплению/хранению электрического заряда.
2. Низкотемпературными методами (соосаждение, совместная кристаллизация) с применением криотехнологии и ультразвуковой обработки синтезированы порошки-

прекурсоры (3-5 нм) в системах ZrO_2 – оксиды переходных металлов (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2) – Al_2O_3 . Выявлено, что присутствие второй фазы (Al_2O_3) замедляет процесс роста кристаллитов тетрагонального твердого раствора на основе ZrO_2 и повышает термостойкость керамики.

3. Осуществлен направленный синтез новых нанокристаллических керамических материалов в системе ZrO_2 - оксид переходного металла – Al_2O_3 , обладающих тетрагональной структурой с высокими механо-прочностными свойствами (550-700 МПа) в сочетании с низкой пористостью (1-4%), низким значением коэффициента термического расширения ($9,5\text{-}12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что приводит к повышенной термостойкости полученных материалов.

4. Исходя из разработанных керамических материалов в системе ZrO_2 - оксид переходного металла – Al_2O_3 электронно-лучевым распылением синтезированы оксидные наноразмерные пленки (75-100 нм), обладающие сенсорной чувствительностью к средам с пониженным парциальным давлением кислорода Po_2 (10^3 Па).

5. На основе разработанных нанокерамических материалов тетрагональной структуры с высокой термостойкостью составов (мол. %): $96\text{ZrO}_2\text{-}4\text{Y}_2\text{O}_3$ и $61\text{ZrO}_2\text{-}4\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}35\text{Al}_2\text{O}_3$ впервые для данных материалов изготовлен электрохимический сенсор кислорода для анализа стеклообразующих расплав силикатов в системе $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

6. Впервые по методу проекционных присоединенных волн (PAW) проведено квантово-химическое моделирование процесса кислородно-ионного транспорта в изучаемых системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_x$. Показано, что наиболее стабильными являются тримеры $\text{Ce-V}_o\text{-Ce}$ (V_o – вакансия по кислороду). Определены постоянная решетки, модуль объемной упругости и энергия активации миграции процесса восстановления Ce в CeO_x ; данные результаты находятся в хорошей корреляции с экспериментальными значениями.

7. Впервые на основе систем $\text{ZrO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, $\text{CoO--Pr}_2\text{O}_3$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ получены керамические и комбинированные электроды (оксиды переходных металлов на высокопористой электропроводящей подложке – пеноникеле) суперконденсаторов. Установлено, что комбинированные электроды (Mn_2O_3 /пеноникель) обладают низким внутренним сопротивлением 0,7 Ом и высокой удельной емкостью $45,0 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Практическая значимость работы

В данной работе предложен направленный синтез (метод соосаждения с применением криотехнологии и ультразвуковой обработки, совместная кристаллизация) наноразмерных порошков-прекурсоров с размерами частиц от 3 до 5 нм, на основе которых синтезирована нанокерамика в системах ZrO_2 - оксид переходного металла - Al_2O_3 . Используя данную нанокерамику с размером зерна ~50 нм в качестве мишени, методом электронно-лучевого испарения в вакууме получены наноразмерные пленки. Данные материалы представляют интерес для практического использо-

вания в качестве твердого электролита; на их основе созданы модельные образцы резистивных газовых и потенциометрических датчиков для определения парциального давления кислорода в газовых средах и кислородного показателя pO в оксидных расплавах. На основе комбинированных электродов (Mn_2O_3 /пеноникель) создан модельный суперконденсатор, обладающий низким внутренним сопротивлением 0,7 Ом и высокой удельной емкостью $45,0 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Изготовленный модельный суперконденсатор обеспечил свечение светоизлучающего диода (LED, рабочее напряжение 2,0 В) в течение 2-х часов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Разработка методики проведения и результаты апробации низкотемпературных методов синтеза (соосаждение с применением криотехнологии и ультразвуковой обработки; совместная кристаллизация) порошков-прекурсоров (с размером зерна менее 5 нм) в системах ZrO_2 – оксиды переходных металлов (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2) – Al_2O_3 .
2. Экспериментальное подтверждение возможности получения нанокерамики с зерном 20-65 нм на основе синтезированных порошков-прекурсоров. Результаты анализа кристаллической структуры и физико-химических свойств нанокерамики. Вывод о влиянии присутствия второй фазы (Al_2O_3) на процесс роста кристаллитов в тетрагональном твердом растворе на основе ZrO_2 и показатель термостойкости нанокерамики.
3. Квантово-химическое моделирование процесса кислородно-ионного транспорта в изучаемых системах ZrO_2 - CeO_x по методу проекционных присоединенных волн (PAW). Разработка структурной модели тетрагонального твердого раствора в системе ZrO_2 - CeO_x . Определение постоянной решетки, модуля объемной упругости и энергии активации процесса восстановления Ce в CeO_x ; хорошая корреляция расчетных и полученных экспериментальных данных.
4. Разработка и исследование оксидных поликристаллических пленок нанометровой толщины, обладающих сенсорной чувствительностью к средам с пониженным парциальным давлением кислорода pO_2 (10^3 Па), исходя из полученных керамических наноматериалов (керамических мишеней) в системе ZrO_2 - оксид переходного металла – Al_2O_3 .
5. Разработка на основе полученных нанокерамических материалов тетрагональной структуры повышенной термостойкости составов (мол. %): $96ZrO_2-4Y_2O_3$ и $61ZrO_2-4Sc_2O_3-35Al_2O_3$, электрохимического сенсора кислорода для анализа стеклообразующих расплавов силикатов в системе SiO_2 - Na_2O .
6. Экспериментальное подтверждение возможности получения на основе систем ZrO_2 – In_2O_3 , CoO – Pr_2O_3 и Mn_2O_3 – La_2O_3 керамических и комбинированных электродов (оксид переходного металла/пеноникель) суперконденсаторов, обладающих низким внутренним сопротивлением 0,7 Ом и высокой удельной емкостью $45 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Связь работы с научными программами и темами

Работа выполнялась в соответствии с утвержденным планом ИХС РАН по темам: «Неорганический синтез керамических и гибридных композиционных материалов с использованием добавок биоактивных и каталитических химических веществ» (№ Гос. Рег. 01201052587, 2010-2012 г.); «Исследование физико-химических процессов, формирования и свойств наноструктурированных оксидных слоев и субмикropористой керамики, обладающих контролируемыми параметрами электро- и массопереноса, используемых в качестве электродов, сенсоров и биосовместимых мембран» (№ Гос. Рег. 01200712503, 2007-2009 г.). Работа выполнялась при финансовой поддержке ряда грантов и программ: грант РФФИ № 06-03-32469, 2006-2008 г. «Исследование особенностей нуклеации, коагуляции и агрегации наночастиц оксидов переходных металлов»; грант мэрии Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов, молодых ученых «Нанокерамические материалы и наноструктурные пленки на основе оксидов ZrO_2 и РЗЭ как перспективные электрохимические датчики и биосовместимые композиты» (серия ПСП № 10134, 2010 г.), грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-64457.2010.3; научная школа академика Я.Б. Данилевича; Программа ОХНМ РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов»; государственный контракт № 2009-1.1-000-080-147 «Проведение научных исследований коллективом НОЦ «Химия и химические технологии наноматериалов» по разработке физико-химических основ создания новых композиционных и гибридных наноматериалов для энергетики, оптики, экологии, медицины».

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: Третья Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2006); IV Международная научная конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2007); Topical Meeting of the European Ceramic Society «Geometry, Information and Theoretical Crystallography of the Nanoworld» (Санкт-Петербург, 2007); IX Молодежная научная конференция (Санкт-Петербург, 2008); XI Международная конференция «Физика диэлектриков (Диэлектрики-2008)» (Санкт-Петербург, 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Санкт-Петербург, 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Санкт-Петербург, 2009); VII Молодежная научная конференция (Санкт-Петербург, 2006); Topical Meeting of the European Ceramic Society «Information and Structure in the Nanoworld» (Санкт-Петербург, 2009); X Молодежная научная конференция (Санкт-Петербург, 2009); Физические проблемы водородной энергетики 2009 (Санкт-Петербург, 2009); XXI Всероссийское совещание по температуростойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010); V Международ-

ная научно-техническая конференция «Электрическая изоляция-2010» (Санкт-Петербург, 2010); VII всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2010); Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва, 2011); Первая Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2010); Украинско-российский научный семинар «Новые идеи и методы золь-гель синтеза нанопористых оксидных материалов» (Киев, 2011); XI Молодежная научная конференция (Санкт-Петербург, 2010); XII Международная конференция «Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011)» (Санкт-Петербург, 2011); XIV International Sol-Gel Conference (Ханчжоу, Китай, 2011); VIII Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» – ЭХЭ – 2011 (Саратов, 2011); Российская конференция – научная школа молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения», посвященная 80-летию академика Я.Б. Данилевича (Санкт-Петербург, 2011); VII Российская конференция "Физические проблемы водородной энергетики" (Санкт-Петербург, 2011).

Публикации и личный вклад автора

Автором по теме диссертации опубликованы 29 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в сборниках материалов конференций, а также 21 тезисов докладов.

Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, связанных с синтезом нанокерамических материалов и наноразмерных пленок на основе изучаемых оксидных систем, проведении экспериментальных физико-химических исследований и теоретических расчетов с помощью компьютерного моделирования. В обсуждении материалов диссертации принимала участие д.х.н. О.А. Шилова. Сотрудники Института химии силикатов РАН, имеющие отношение к теме диссертации, представлены в качестве соавторов публикаций.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 65 рисунка и состоит из введения, восьми глав, обсуждения результатов и основных выводов, списка литературы, содержащего 185 литературных ссылок и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой, второй и третьей главах приведен обзор литературы.

В первой главе представлены результаты исследований, полученные различными авторами по кристаллическим структурам, полиморфизму и диаграммам фазовых состояний систем на основе оксидов циркония, иттрия, церия, гафния, иттербия, скандия, марганца и алюминия.

Во второй главе проанализированы химические методы синтеза керамических материалов.

В третьей главе приведены основные физико-химические свойства твердых растворов в системах на основе оксидов циркония и переходных металлов. Классификация и принципы действия газочувствительных датчиков; проведен обзор по электрохимическим суперконденсаторам; анализ методов компьютерного моделирования.

В заключении к главам приведены общие выводы по обзору и сформулированы задачи дальнейших исследований.

В четвертой главе обоснован подбор компонентов и их концентрационных соотношений. Содержится методическая часть работы, в которой описаны методы синтеза нанокерамики и наноразмерных пленок и методы исследования полученных материалов в изучаемых системах. Данная глава состоит из трех параграфов. Методом совместного осаждения были получены порошки-прекурсоры в системе ZrO_2 - оксид переходного металла – Al_2O_3 (оксид переходного металла - Sc_2O_3 , CeO_2).

В случае использования МОС (метода обратного соосаждения) в качестве осаждаемых реагентов были использованы разбавленные растворы азотнокислых солей, а в качестве осадителя водный раствор аммиака NH_4OH . На выходе нами получены гелеобразные осадки оксидов или гидроксидов осаждаемых веществ.

На первом этапе синтеза малоагломерированных высокодисперсных гелей необходимо соблюдение следующих условий: использование разбавленных растворов солей и осадителя (не выше 0,1 М); осаждение проводить при перемешивании с минимальной скоростью ($V_{ос.} = 0,02 \text{ см}^3/\text{сек}$) и при пониженной температуре, что стимулирует повышение дисперсности и уменьшение размера и прочности агломератов.

Вторым этапом синтеза являлась ультразвуковая и криохимическая обработки совместно осажденных гелей (20 ч.), что приводит к резкому уменьшению величины агломератов геля (до 0,05 мкм) при сохранении их однородности (результаты седиментационного анализа). При этом площадь удельной поверхности порошков, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, возрастает до $90 \text{ м}^2/\text{г}$.

Третий этап синтеза заключался в спекании порошков-прекурсоров при температуре 1400°C – 1,5 ч. Была получена керамика с открытой пористостью ~5% и со средним размером зерна 20-65 нм.

При использовании метода совместной кристаллизации в качестве исходных реагентов выбраны азотнокислые соли циркония, иттрия и алюминия, растворы (~0,5 М) которых, согласно заданному стехиометрическому соотношению оксидов, смешивали и выпаривали на водяной бане в течение 5 ч. Пересыщенные растворы охлаждали при температуре $3-5^\circ\text{C}$ до образования кристаллогидрата. Образовавшийся

кристаллогидрат обжигали при температуре 200°C (1 ч) и спекали при температуре 1200°C в течении 2 ч.

Оксидные пленки получали напылением на поверхность подложки (кремний, алюмо-иттриевый гранат) методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Мишенью при напылении пленок являлась предварительно полученная керамика состава CeO_x , $88\text{ZrO}_2\text{-}12\text{CeO}_2$, $44\text{ZrO}_2\text{-}6\text{CeO}_2\text{-}50\text{Al}_2\text{O}_3$, $55\text{ZrO}_2\text{-}11\text{CeO}_2\text{-}4\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3$ (мол. %). При этом достигалась толщина пленок 75-100 нм. Толщина осаждаемой пленки в процессе напыления контролировалась датчиком на основе кварцевого резонатора.

В данной главе приведены все использованные методы исследования.

В пятой главе изучено фазообразование и физико-химические свойства твердых растворов в системе ZrO_2 - CeO_2 (Sc_2O_3 , Y_2O_3) - Al_2O_3 .

По результатам исследований, приведенных в данной главе, следует отметить следующее:

Методом ДТА и РФА установлено, что кристаллизация соосажденных порошков в исследуемой системе начинается при температуре ~400°C в псевдокубической структуре. Рассчитан размер кристаллитов данной фазы, он составляет ~3 нм. В интервале температур 500-600°C наблюдается переход твердого раствора на основе диоксида циркония псевдокубической структуры ($\text{c}'\text{-ZrO}_2$) в тетрагональную модификацию (t-ZrO_2), о чем свидетельствует расщепление дифракционного максимума в области $2\theta=34\text{-}36$ град., рис. 1. Повышение температуры до 1400°C приводит к совершенствованию (сужение дифракционных максимумов) тетрагональной структуры твердого раствора на основе ZrO_2 .

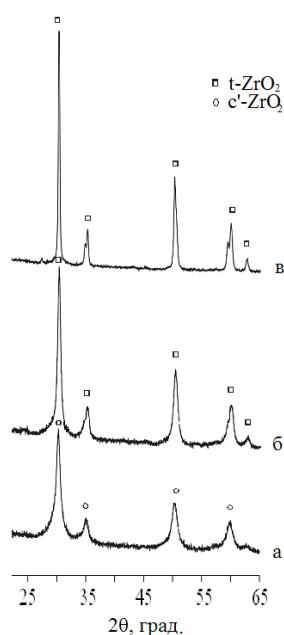


Рис. 1. Последовательность образования тетрагонального твердого раствора состава 2 в системе ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 : 450°C (а), 800°C (б) и 1400°C (в).

Одним из важных параметров нанокристаллических оксидных порошков является их устойчивость к росту кристаллитов при термообработке. На рис. 2 представлены зависимости, характеризующие влияние температуры обжига порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на размер кристаллитов. Из рисунка следует, что Al_2O_3 , вероятно растворяясь в кристаллической решетке твердого раствора на основе диоксида циркония, способствует снижению среднего размера кристаллитов и затормаживает их рост, средний размер кристаллитов не превышает 40-45 нм.

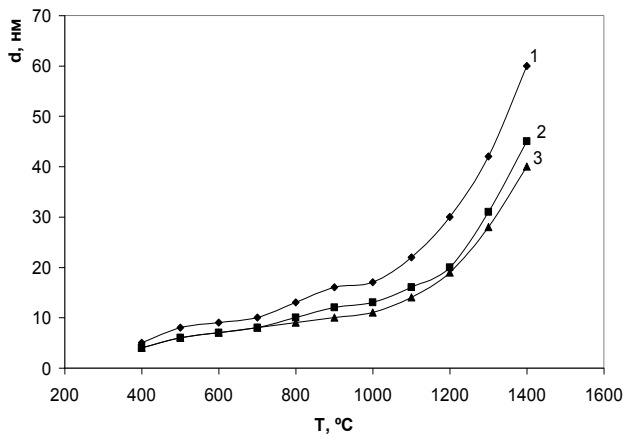


Рис. 2. Изменение среднего размера кристаллитов в нанокерамике на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 400-1400°C.

- 1 – 87 мол. % ZrO_2 – 13 мол. % CeO_2 ,
 2 – 83 мол. % ZrO_2 – 12 мол. % CeO_2 – 5 мол. % Al_2O_3 ,
 3 – 78 мол. % ZrO_2 – 12 мол. % CeO_2 – 10 мол. % Al_2O_3 .

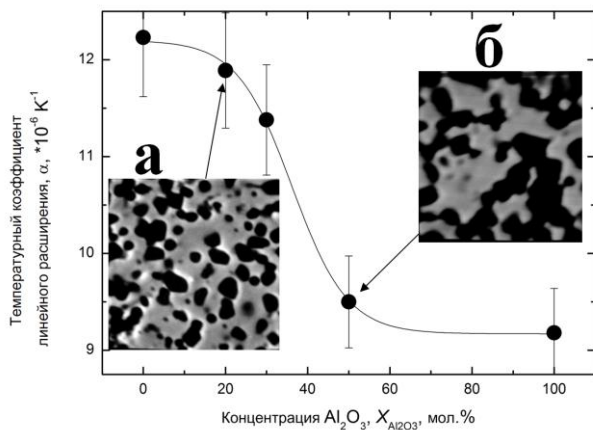


Рис. 3. Изменение коэффициента термического расширения образцов системы $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ от концентрации Al_2O_3 .

а) морфология шлифа керамики состава 71 мол. % ZrO_2 - 9 мол. % CeO_2 - 20 мол. % Al_2O_3 (увеличение $\times 400$)

б) морфология шлифа керамики состава 44 мол. % ZrO_2 - 6 мол. % CeO_2 - 50 мол. % Al_2O_3 (увеличение $\times 400$).

Микроструктуры шлифа керамики образцов в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены на установке «Самбах».

Проведены исследования физико-химических свойств полученной керамики; выявлено, что присутствие Al_2O_3 замедляет процесс роста кристаллитов тетрагонального твердого раствора на основе ZrO_2 , а уменьшение их размеров обеспечивает получение более плотной и прочной керамики. Более существенные добавки оксида Al (более 30 мол. %) понижают коэффициент термического линейного расширения образцов керамики на основе ZrO_2 – рис. 3. Отсюда следует, что термостойкость трехкомпонентных образцов с содержанием оксида алюминия будет выше, чем у двухкомпонентных твердых растворов.

Такая керамика перспективна для работы в условиях больших градиентов температур. Это также подтверждает электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ. Как видно из рисунков, в первом образце (рис. 3а) агломераты оксида алюминия (~1,5 мкм) являются вкраплением в объем твердого раствора оксид циркония – оксид церия; тогда как во втором случае (рис. 3б) они создают непрерывную, связную структуру, которая окружает области твердого раствора оксид циркония – оксид церия.

В табл. 1 представлены изученные составы и характеристики нанокерамики в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием от 5-50 мол. % Al_2O_3 .

Как видно из табл., с увеличением содержания Al_2O_3 , размер зерен существенно уменьшается, затормаживается их рост, что видимо, связано с частичным растворением Al_2O_3 в кристаллической решетке тетрагонального твердого рас-

твора на основе ZrO_2 . Средний размер кристаллитов рассчитан по формуле Шеррера. Можно сделать вывод, что уменьшение размеров кристаллитов приводит к закономерному росту прочности при статическом изгибе.

Таблица 1.

Характеристики керамики системы ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 с переменным содержанием Al_2O_3

Состав керамики	d^* , нм	P, %	$\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1}	$S_{уд}$, $м^2/г$
88 мол. % ZrO_2 -12 мол. % CeO_2	60	4	12,23	25
87 мол. % ZrO_2 -13 мол. % CeO_2	65	4	12,3	75
83 мол. % ZrO_2 -12 мол. % CeO_2 -5 мол.% Al_2O_3	60	<1	12	84
78 мол. % ZrO_2 -12 мол. % CeO_2 -10 мол.% Al_2O_3	50	2	12	90
71 мол. % ZrO_2 -9 мол. % CeO_2 -20 мол. % Al_2O_3	40	1	11,89	30
62 мол. % ZrO_2 -8 мол. % CeO_2 -30 мол. % Al_2O_3	30	<1	11,4	60
44 мол. % ZrO_2 -6 мол. % CeO_2 -50 мол. % Al_2O_3	20	1	9,5	60

d – средний размер индивидуальных частиц, зерна кристаллитов, S – удельная поверхность порошков, P – открытая пористость, α – коэффициент линейного термического расширения, $\sigma_{изг}$ – предел прочности при трехточечном изгибе.

На рис. 4 представлены температурные зависимости удельной электропроводности образцов в системах ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 . Выявлено, что малые добавки Al_2O_3 до 20% образуют островковые включения (рис. 4) и слабо влияют на электрические свойства; при повышенном содержании Al_2O_3 (50 мол. %) наблюдается более заметное снижение удельной электропроводности, т. к. Al_2O_3 является диэлектриком – рис. 4. Из рис. также следует, что, несмотря на большое содержание Al_2O_3 (30 мол. %), проводимость образца с оксидом скандия самая высокая по сравнению с другими образцами. Это связано, видимо, с хорошей растворимостью оксида скандия в оксиде циркония, чему способствует близкий по величине ионный радиус Sc^{3+} (0,83 Å) с ионным ра-

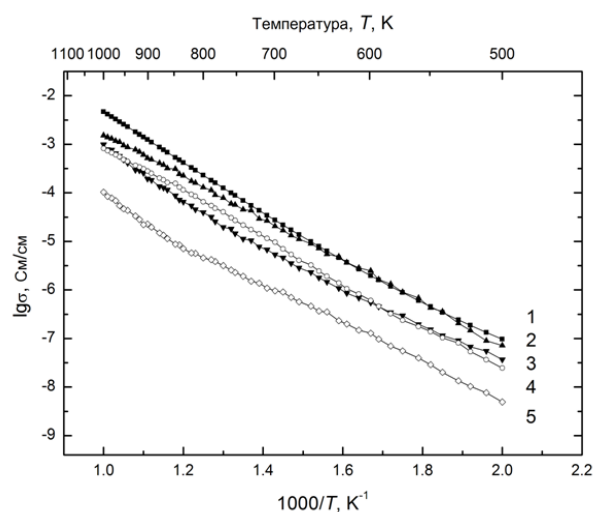


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности образцов в системах ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 (мол. %):

- 1 – 61 ZrO_2 -4 Sc_2O_3 -35 Al_2O_3 (1,03 эВ),
- 2 – 83 ZrO_2 -12 CeO_2 -5 Al_2O_3 (0,93 эВ),
- 3 – 71 ZrO_2 -9 CeO_2 -20 Al_2O_3 (1,01 эВ),
- 4 – 78 ZrO_2 -12 CeO_2 -10 Al_2O_3 (0,90 эВ),
- 5 – 44 ZrO_2 -6 CeO_2 -50 Al_2O_3 (0,85 эВ).

Значения энергии активации проводимости даны в скобках.

диусом Zr^{4+} (0,87 Å), а также высокая ионная проводимость диоксида циркония, легированного оксидом скандия.

В результате физико-химического исследования керамических материалов и монокристаллов на основе ZrO_2 и HfO_2 и оксидов РЗЭ выявлено, что удельная проводимость керамики состава (мол. %) $55ZrO_2-11CeO_2-4Sc_2O_3-30Al_2O_3$ (рис. 4) наиболее высокая, что обусловлено преимущественно кубической кристаллической структурой твердого раствора на основе ZrO_2 , а также концентрацией и подбором стабилизирующих оксидов.

Установлено, что наибольшей величиной ионной доли электропроводности обладает керамика состава (мол. %): $61ZrO_2-4Sc_2O_3-35Al_2O_3$ и $96ZrO_2-4Y_2O_3$, что делает ее перспективной в качестве электрохимического датчика кислорода для анализа стеклообразующих расплавов.

В шестой главе представлено исследование физико-химических свойств системы $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ с помощью методов компьютерного моделирования.

Важной задачей в настоящей работе являлось изучение энергетических характеристик одиночных кислородных вакансий в тетрагональном твердом растворе состава (мол. %) $88ZrO_2-12CeO_2$ с использованием ячейки, изображенной на рис. 5а методом функционала электронной плотности.

В ходе проведения квантово-химического моделирования дефектов в кристаллах в системе $ZrO_2 - CeO_2$ сконструированы псевдопотенциалы для расчета по методу проекционных присоединенных волн (PAW) для Ce, Zr и O, они успешно проверены на способность воспроизведения основных структурно-кристаллических характеристик объемных материалов: постоянной решетки и модуля объемной упругости. Использовались ячейки (кластеры, моделирующие объем кристалла).

Определены наиболее выгодные положения одиночных дефектов (вакансии в кислородной подрешетке). В кластере $Zr_{14}Ce_2O_{31}$ наиболее стабильны тримеры $Ce-V_o^{\bullet\bullet}-Ce$ ($V_o^{\bullet\bullet}$ -вакансия по кислороду).

Получены экспериментальные и теоретические значения параметра решетки a , а также отношения c/a тетрагонального твердого раствора состава (мол. %) $88ZrO_2-12CeO_2$; модуля объемной упругости и энергии активации процесса миграции кислородных вакансий. Теоретически рассчитанное значение энергии активации миграции вакансии (0,85 эВ) хорошо согласуется с экспериментальным значением (0,90 эВ), полученным с использованием кривой температурной зависимости электропроводности керамики данного состава в интервале температур 813-1000К в среде CO_2 .

Определены особенности электронной структуры CeO_x , электрофизические характеристики – энергии активации процесса восстановления Ce (4,01 эВ) в кристалле CeO_x .

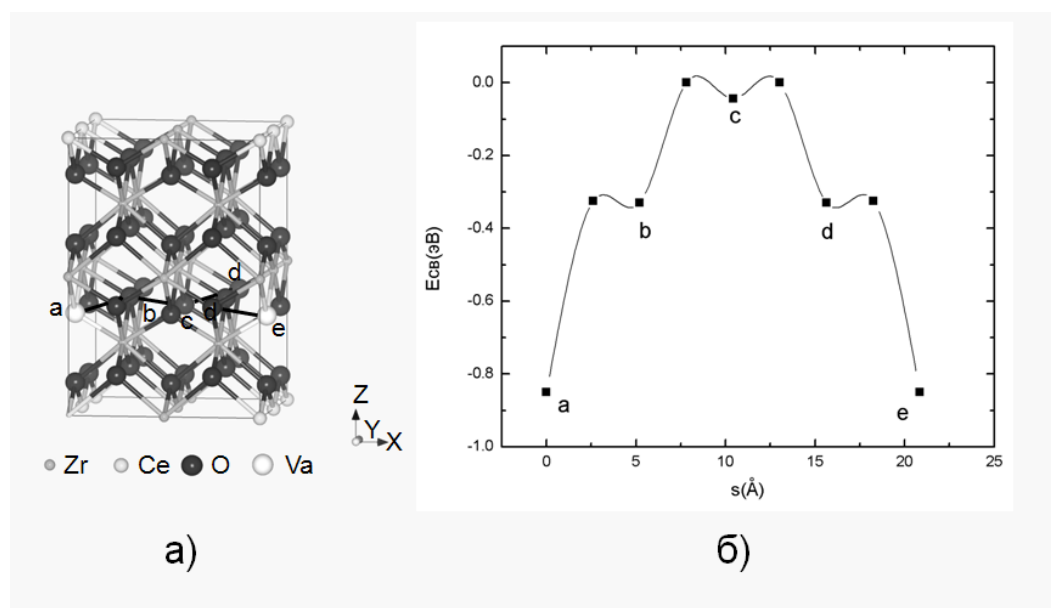


Рис. 5. Схематическое изображение кластера $Zr_{14}Ce_2O_{31}$, моделирующего объем кристалла и используемого при компьютерном моделировании процессов кислородно-ионного транспорта в тетрагональном твердом растворе состава (мол. %) $88ZrO_2-12CeO_2$. Общий трехмерный вид исследуемой ячейки (а) и энергетический профиль движения кислородной вакансии по направлению а-б-с-д-е (б).

а-б-с-д-е – траектория движения кислородной вакансии.

В седьмой главе представлены нанокерамические материалы и наноструктурные пленки на основе оксидов Zr и переходных металлов как перспективные электрохимические датчики и газовые сенсоры.

Керамика на основе диоксида циркония, содержащая значительное количество оксида алюминия обладает значительно меньшим коэффициентом термического расширения (табл. 1). Такая керамика является перспективной для создания термостойких сенсоров, работающих в условиях больших градиентов температур.

Значение парциального давления кислорода в измерительной камере контролировали потенциометрическим датчиком на основе ZrO_2 . и рассчитывали с использованием уравнения Нернста:

$$V_s = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'}, \quad (1)$$

где R -универсальная газовая постоянная, T -температура, F -постоянная Фарадея, P_{O_2}' -парциальное давление кислорода в измерительной камере, P_{O_2}'' -парциальное давление кислорода в атмосферном воздухе на уровне моря.

В шестой главе был сделан вывод, что наиболее перспективными материалами в качестве электрохимического датчика кислорода для анализа оксидных стеклообразующих расплавов являются образцы состава 96 мол. % ZrO_2 - 4 мол. % Y_2O_3 и 61 мол. % ZrO_2 - 4 мол. % Sc_2O_3 - 35 мол. % Al_2O_3 т. к. обладают наибольшей долей кислородно-ионной проводимости.

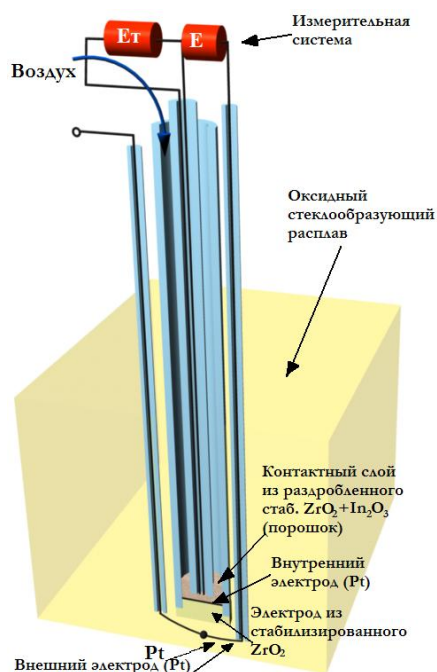


Рис. 6. Конструкция электрохимической ячейки для исследования стеклообразующего расплава.

ответствующего состава.

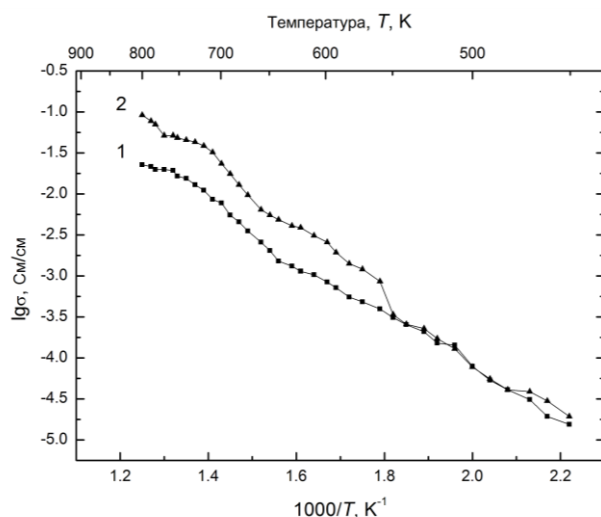


Рис. 7. Температурная зависимость удельной электропроводности пленки CeO_x :

- 1 – измерения проведены на воздухе.
- 2 – измерения проведены при пропускании газа $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (парциальное давление кислорода – 10^3 Па).

значении 800K.

Газовый сенсор на основе CeO_x показал высокое быстродействие: 90%-ое время отклика составило около 9 с. Этот факт объясняется наличием у оксида церия высо-

Была изготовлена электрохимическая ячейка для исследования стеклообразующего расплава с использованием платинового электрода и электрода сравнения с кислородно-ионной проводимостью на основе стабилизированного ZrO_2 ($\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$) (рис. 6). Керамический электрод сравнения обладает кислородной проводимостью с числом переноса кислорода, приближающимся к единице, что необходимо для работы электрохимической ячейки. Работа данной ячейки описывается преобразованным уравнением Нернста.

С помощью электрохимической ячейки были исследованы расплавы силикатов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

Оксидные пленки получали методом электронно-лучевого испарения в вакууме (использовали подложку из иттрий-алюминиевого граната). Мишенью при напылении пленок определенного состава являлась предварительно полученная керамика со-

На рис. 7 в качестве примера представлены результаты измерения электропроводности CeO_x на воздухе и в восстановительной среде. Как видно из рис., значения электропроводности увеличиваются в восстановительной среде, что, по-видимому, связано с переходом части церия из четырехвалентного в трехвалентное состояние. Такой эффект может быть использован для регистрации сред с пониженным P_{O_2} .

Быстродействие исследуемых пленочных сенсоров было определено путем измерения электропроводности при впуске газа $\text{CO}_2 + \text{CO}$ с парциальным давлением кислорода 10^3 Па в измерительную ячейку, температура в которой поддерживалась при фиксированном

кого коэффициента диффузии кислорода. 90%-ое время отклика пленки 55 мол. % ZrO_2 - 11 мол. % CeO_2 - 30 мол. % Al_2O_3 - 4 мол. % Sc_2O_3 - 16 с.

В восьмой главе представлены результаты исследования нанокерамических материалов на основе оксидов переходных элементов для электродов электрохимических суперконденсаторов. Получены наноконпозиты на основе систем: ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 , ZrO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 - Nb_2O_5 , ZrO_2 - In_2O_3 и CoO - Pr_2O_3 . Данные материалы обладают каталитической активностью за счет окислительно-восстановительных процессов, связанных с переменной валентностью Ti, Co, Nb а также высоким уровнем электрической проводимости. В табл. 2 представлены результаты измерения удельной электропроводности и удельной емкости изучаемых электродных композиций. Измерение удельной емкости электродных материалов осуществляли на приборе «Импедансметр Z-2000» при комнатной температуре и частотах 10 Гц и 1000 Гц, а также рассчитывали из гальваностатических кривых заряд/разряд.

Таблица 2. Значения средней удельной емкости композиционных электродов, полученные с помощью импедансометрии и из гальваностатических кривых.

Материал электрода	Метод получения	Удельная электропроводность ($Cm \cdot cm^{-1}$)	Удельная емкость ($\Phi \cdot g^{-1}$)
ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3	Соосаждение	$6 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-4}$
ZrO_2 - Al_2O_3 - TiO_2	Соосаждение	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
ZrO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 - Nb_2O_5	Соосаждение	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
CoO - Pr_2O_3	Совместная кристаллизация	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
ZrO_2 - In_2O_3	Соосаждение	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Комбинированный электрод Mn_2O_3 – пеноникель (110 ppi, ppi – количество пор на дюйм)	Спрей-пиролиз	1,4	45

Как видно из табл., полученные низкие значения удельной электропроводности и удельной емкости не соответствуют требованиям, предъявляемым к электродным материалам суперконденсатора. Выявлено, что только очень тонкий слой материала на основе оксидов участвует в процессе хранения и накопления заряда. В связи с этим, создан новый тип электродов, состоящих из нанокристаллических оксидных материалов, нанесенных тонким слоем на пористую электропроводящую металлическую подложку – пеноникель.

Наилучшие результаты удалось получить для электродного материала Mn_2O_3 /пеноникель. С помощью рентгенофазового анализа определена кристаллическая структура Mn_2O_3 , полученного методом спрей-пиролиза: кубическая типа биксбиита с параметром решетки $a=9,39 \text{ \AA}$. Средний размер кристаллитов фазы Mn_2O_3 составляет $\sim 29 \text{ нм}$. Расчет произведен по формуле Шеррера. Показано, что небольшие (до 5 мол. %) добавки La_2O_3 к Mn_2O_3 приводят к $\sim 10\%$ - ному увеличению удельной емкости по сравнению с электродом с активным слоем на основе Mn_2O_3 .

ВЫВОДЫ

1. На основе исследования физико-химических свойств разработанной нанокерамики в системах ZrO_2 - оксид РЗЭ – Al_2O_3 (оксид РЗЭ - CeO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3) выявлены электрофизические механизмы проводимости, кислородно-ионного и электронного транспорта. Это позволило осуществить направленный синтез материалов для достижения необходимых функциональных свойств: чувствительности к различным газовым средам и оксидным расплавам и способности к накоплению/хранению электрического заряда.
2. Низкотемпературными методами (соосаждение, совместная кристаллизация) с применением криотехнологии и ультразвуковой обработки синтезированы порошки-прекурсоры (3-5 нм) в системах ZrO_2 - оксид РЗЭ – Al_2O_3 (оксид РЗЭ - CeO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3). Выявлено, что присутствие второй фазы (Al_2O_3) замедляет процесс роста кристаллитов тетрагонального твердого раствора на основе ZrO_2 и повышает термостойкость керамики.
3. Осуществлен направленный синтез новых нанокристаллических керамических материалов в системе ZrO_2 - оксид РЗЭ – Al_2O_3 , обладающих тетрагональной структурой с высокими механо-прочностными свойствами (550-700 МПа), термостойкостью ($\text{КТР } 9,5\text{-}12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в сочетании с низкой пористостью (1-4%), что в комплексе позволяет использовать их в условиях больших градиентов температур (500-1100K).
4. Исходя из разработанных керамических материалов в системе ZrO_2 - оксид РЗЭ – Al_2O_3 электронно-лучевым распылением синтезированы оксидные наноразмерные пленки (75-100 нм), обладающие сенсорной чувствительностью к средам с пониженным парциальным давлением кислорода P_{O_2} (10^3 Па).
5. На основе разработанных нанокерамических материалов тетрагональной структуры повышенной термостойкости составов: 96 мол. % ZrO_2 – 4 мол. % Y_2O_3 и 61 мол. % ZrO_2 – 4 мол. % Sc_2O_3 – 35 мол. % Al_2O_3 впервые для данных материалов изготовлен электрохимический сенсор кислорода для анализа стеклообразующих расплавов силикатов в системе $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.
6. Впервые по методу проекционных присоединенных волн (PAW) проведено квантово-химическое моделирование процесса кислородно-ионного транспорта в изучаемых системах ZrO_2 – CeO_x . Показано, что наиболее стабильными яв-

ляются тримеры Ce-V_o -Ce (V_o – вакансии по кислороду). Определены постоянная решетки, модуль объемной упругости и энергия активации миграции процесса восстановления Ce в CeO_x ; данные результаты коррелируют с экспериментальными значениями.

7. Впервые на основе систем $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, $\text{CoO} - \text{Pr}_2\text{O}_3$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ получены керамические и комбинированные электроды (оксиды переходных металлов/пеноникель) суперконденсаторов. Установлено, что комбинированные электроды (Mn_2O_3 /пеноникель) обладают низким внутренним сопротивлением 0,7 Ом и высокой удельной емкостью $45 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Материалы диссертации опубликованы в следующих основных работах:

1. Тихонов П.А., Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Подзорова Л.И., Ильичева А.С., Попов В.П., Андреева Н.С. Получение и свойства керамического композита с кислородно-ионной проводимостью на основе трехкомпонентных систем ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - Al_2O_3 . // Физика и химия стекла, 2008, т. 34, №3, с.417-422.
2. Тихонов П.А., Попов В.П., Арсентьев М.Ю., Подзорова Л.И., Ильичева А.С., Чернышева И.В., Андреева Н.С. Керамика и тонкие слои на основе трехкомпонентной системы ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 как перспективные твердые электролиты. // Огнеупоры и техническая керамика, 2009, № 6, с. 7-11.
3. Панова Т.И., Арсентьев М.Ю., Морозова Л.В., Дроздова И.А. Синтез и исследование нанокристаллической керамики в системе ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 . // Физика и химия стекла, 2010, т. 36, № 4, с. 585-595.
4. Тихонов П.А., Арсентьев М.Ю., Калинина М.В. Наноразмерные пленки на основе диоксидов циркония и церия. // Физика и химия стекла, 2010, т. 36, № 2, с. 288-295.
5. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Андреева Н.С. Исследование некоторых физико-химических свойств керамики, монокристаллов, наноразмерных пленок на основе оксидов циркония, гафния и РЗЭ. // Физика и химия стекла, 2010, т. 36, № 4, с. 596-603.
6. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В. Физико-химические характеристики нанокристаллических композитов на основе оксидов ZrO_2 , РЗЭ и Al_2O_3 . // Физика и химия стекла, 2011, т. 37, № 4, с 135-147.
7. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А., Андреева Н. С. Керамические электроды на основе оксидов переходных металлов и фосфоросиликатные мембраны для суперконденсаторов. // Сборник материалов VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» – ЭХЭ – 2011 под ред. проф. И.А. Казаринова, Изд. Саратовского Университета, 2011, стр. 20-23.
8. Тихонов П.А., Попов В.П., Арсентьев М.Ю., Подзорова Л.И., Поликанова А.С. Керамика и тонкие слои на основе трехкомпонентной системы ZrO_2 - CeO_2 -

Al_2O_3 как коррозионноустойчивые твердые электролиты. // Третья Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», СПб, 2006, с. 13-14.

9. *Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Тихонов П.А.* Получение и свойства керамического композита с кислородно-ионной проводимостью на основе трехкомпонентных систем $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. // IV Межд. науч. конф. "Физические проблемы водородной энергетики", Санкт-Петербург, 26-28 ноября 2007 г, с. 24-25.
10. *Арсентьев М.Ю., Панова Т.И., Морозова Л.В.* Синтез и исследование нанокерамики в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. // Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Международный форум по нанотехнологиям 2009. М.: Российская корпорация нанотехнологий. 2009, 6-8 октября, с. 583-585.
11. *Arsentyev M.Yu., Morozova L.V., Panova T.I., Tikhonov P.A.* Synthesis and investigation of nanostructured ceramics in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. Modeling of oxygen ion transport processes. // Topical meeting of the European Ceramic Society, Information and Structure in the Nanoworld 2009, Book of Abstracts. St.-Peterburg. 1-3 July 2009. p. 35.
12. *Тихонов П.А., Арсентьев М.Ю., Калинина М.В.* Наноразмерные оксидные пленки на основе ZrO_2 и CeO_2 как резистивные газочувствительные сенсоры. // Труды XXI Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. 26 - 28 апреля. Санкт-Петербург, 2010. С. 105-106.
13. *Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Шилова О.А., Андреева Н.С.* Керамические нанокompозиты на основе оксидов d-металлов как перспективные материалы электродов суперконденсаторов. // тезисы на Четвертую Всероссийскую конференцию по наноматериалам, Москва, 01-04 марта 2011, с. 484.
14. *Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А., Андреева Н.С.* Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокompозитов для химических энергонакопителей. // Материалы XII Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики-2011)», Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011, т. 2, С 299-301.
15. *Arsentyev M.Yu., Tikhonov P.A., Shilova O.A., Kalinina M.V., and Tsvetkova I.N.* Synthesis and Physical-Chemical Properties of Electrode and Electrolyte Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitors. // XIV International Sol-Gel Conference, Hangzhou, Aug. 28 – Sept. 2, 2011, Book of Abstracts, p. 53.
16. *Данилевич Я.Б., Антипов В.Н., Арсентьев М.Ю., Кручинина И.Ю., Калинина М.В., Морозова Л.В., Московская В.В., Панова Т.И., Тихонов П.А., Цветкова И.Н., Шилова О.А.* Силикофосфатные мембраны и электродные нанокompозиты на основе оксидов переходных металлов для энергонакопителей. // Российская конференция – научная школа молодых ученых «Новые материалы для

малой энергетики и экологии. Проблемы и решения», посвященная 80-летию академика Я.Б. Данилевича, Санкт-Петербург, 22 – 23 ноября 2011, стр. 11.

Подписано в печать 28.11.2011г.
Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз.
Заказ № 2339.

Отпечатано в ООО «Издательство “ЛЕМА”»
199004, Россия, Санкт-Петербург, В.О., Средний пр., д. 24
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://www.lemaprint.ru>