

МРНТИ 29.19.29
УДК 538.935

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-2-333-350>

^{1,2}**Алтынбасова А.,**
докторант, ORCID ID 0009-0005-1212-7871,
e-mail: altyn_neo@mail.ru

²**Дорошкевич А.,**
кандидат ф.-м.н., ORCID ID 0000-0002-6510-8683,
e-mail: doroh@jinr.ru

³**Искалиева А.,**
PhD, ORCID ID 0000-0003-4806-4137,
e-mail: asylzat@bk.ru

²**Мухаметулы Б.,**
PhD, ORCID ID 0000-0001-7485-3231,
e-mail: bogda@nf.jinr.ru

¹**Айнабекова С.,**
PhD, ORCID ID 0000-0002-1705-0405,
e-mail: asaules@mail.ru

⁴**Аппазов Н.,**
к.х.н., ORCID ID 0000-0001-8765-3386,
e-mail: nurasar.82@korkyt.kz

^{1*}**Суюнгалиева Л.,**
докторант, ORCID ID 0009-0001-3316-0786,
*e-mail: Liliya1982@bk.ru

⁵**Умбетов У.,**
д.т.н., ORCID ID 0000-0001-6931-7944,
e-mail: umu2005@mail.ru

⁶**Кибардина Е.,**
студент, ORCID ID 0009-0005-1039-3308,
e-mail: k1bardinae@yandex.ru

¹Карагандинский индустриальный университет, г. Темиртау, Казахстан

²Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

³Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан

⁴Кызылординский университет им. Коркыт Ата, г. Кызылорда, Казахстан

⁵Кызылординский университет Болашак, г. Кызылорда, Казахстан

⁶Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия

ЭФФЕКТ НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА НАНОПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ZrO_2

Аннотация

В работе представлена методика получения и исследования электрических емкостных свойств нанопорошков на основе диоксида циркония ZrO_2 , легированного 3 мол.% оксида иттрия Y_2O_3 . Основное внимание уделяется созданию плотных компактов с использованием высокого гидростатического давления до 500 МПа, а также оптимизации технологии нанесения электрических контактов, обеспечивающих стабильность измерений. В экспериментальной части статьи описана схема установки, позволяющей фиксировать разрядные характеристики образцов в диапазоне температур от 30 до 400 °С. Приведены данные о зависимости емкости от сопротивления цепи и напряжения, а также влияния термической обработки, то есть отжига

при 400 °С и 500 °С на структурные и емкостные параметры. Показано, что при оптимальной комбинации параметров, а именно при напряжении 10 В, сопротивлении 10 кОм и влажности воздуха 50% достигается максимальная емкость до 1256,948 мкФ. Также в статье установлено, что повышение температуры отжига способствует улучшению емкостных характеристик, что связано с изменениями микроструктуры материала. Представленные данные свидетельствуют о потенциале нанопорошков YSZ в создании твердотельных наноионных накопителей энергии высокой плотности, что делает их перспективными для применения в системах накопления энергии и микроэлектронике.

Ключевые слова: нанопорошки, диоксид циркония, ZrO_2 , плотные компакаты, гидростатическое давление, электрические свойства, импедансные спектры, рентгеновская дифракция, графитовые электроды, экспериментальная установка.

Введение

Переход от ископаемых источников энергии, таких как нефть и уголь, к возобновляемым источникам, включая солнечную, ветровую и гидроэнергетику, является необходимым шагом для создания устойчивой и экологически безопасной энергетической системы [1, 2, 3]. Одним из основных преимуществ возобновляемой энергетики является ее экологическая безопасность, однако, несмотря на все ее преимущества, современные возобновляемые источники энергии все еще имеют свои минусы, которые должны быть учтены при разработке энергетических стратегий и принятии решений относительно их использования [1, 4, 5].

По оценкам экспертов [6], развитие современной твердотельной электроники сдерживается отсутствием субмикроскопических конденсаторов с высокой плотностью емкости (>100 мкФ/г), способных работать в области температур свыше 300 °С и частот до 10 ГГц. На сегодня в мире определилась базовая концепция создания таких приборов в виде твердотельных наноионных импульсных накопителей планарной конструкции. В их основе лежит эффект локализации заряда на границе раздела материалов с различным типом проводимости: электронным и ионным.

В качестве рабочих сред таких устройств перспективным является использование поляризующихся твердотельных материалов – полупроводников и диэлектриков [7], в частности твердых растворов на основе ZrO_2 [8]. Смена механизмов аккумуляирования заряда, а именно перенос области локализации поля с поверхности (как это имеет место в углеродных ионисторах) в объем диэлектрика (создание структур типа поверхность в объеме 2d / 3D-структур) позволит существенно повысить плотность энергии и электрической емкости данных систем. Такие системы отличаются уникальными физическими свойствами ввиду определяющей роли поверхности раздела фаз (2d-составляющей) в формировании их электронных свойств.

Целью работы является разработка методики получения и исследования емкостных свойств функциональных сред для твердотельных наноионных накопителей электрической энергии сверхвысокой плотности емкости.

$ZrO_2 + 3\text{mol}\%Y_2O_3$, предварительно отожженных при температурах 400–1000 °С.

В последние годы особое внимание в разработке твердотельных накопителей энергии сосредоточено на наноструктурированных материалах, способных демонстрировать сверхвысокие значения электрической емкости за счет эффектов, проявляющихся исключительно в наномасштабе. Одним из ключевых факторов, определяющих емкостные характеристики таких систем, является обобщенная поверхность ансамбля наночастиц, на которой реализуются процессы пространственного разделения зарядов и формируется двойной электрический слой. В условиях высокой удельной поверхности и межчастичного взаимодействия роль границ зерен, фазовых границ и поверхностных дефектов существенно возрастает. При этом структурное состояние материала, включая фазовый состав, напрямую влияет на подвижность и концентрацию носителей заряда. Добавление стабилизирующих примесей, таких как оксид иттрия, приводит не только к фазовой стабилизации, но и к перераспределению дефектов и изменению характера проводимости. В совокупности эти параметры определяют емкостный отклик системы. Поэтому изучение взаимосвязи между морфологией наночастиц, фазовым составом,

структурой и электрическими характеристиками представляется крайне актуальной задачей для создания энергоэффективных функциональных материалов нового поколения.

Теоретические основы и физическая интерпретация эффекта накопления заряда. Процессы накопления электрического заряда в наноструктурированных диэлектрических и ионно-проводящих материалах, таких как YSZ, протекают по механизму формирования объемных и межфазных емкостных структур. В отличие от классических конденсаторов, где емкость определяется геометрическими размерами и диэлектрической проницаемостью, в нанодисперсных системах решающую роль играет удельная поверхность, структура границ зерен и плотность дефектов.

Поляризация твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ обусловлена смещением ионов под действием внешнего электрического поля и образованием дипольных моментов вблизи поверхностей наночастиц. На границах раздела фаз могут формироваться локальные электрические поля, способствующие удержанию заряда. Эти поля усиливаются за счет присутствия кислородных вакансий, способных захватывать электроны, и приводят к образованию устойчивых дипольных слоев. Возникающее распределение потенциала придает наноструктуре характер емкостного накопителя с высоким потенциалом релаксации.

Границы зерен в наноматериалах являются центрами концентрации дефектов кристаллической решетки. В случае YSZ это прежде всего кислородные вакансии и ионные дислокации. На этих границах формируются потенциальные барьеры, разделяющие области с различной проводимостью. Электрический заряд аккумулируется на этих барьерах в виде пространственного разделения ионов и электронов. В результате границы зерен выполняют роль микроскопических «конденсаторных пластин», обуславливая увеличение общей емкости материала за счет мультислойного характера распределения поля. Чем выше плотность таких границ и чем меньше размер кристаллитов, тем выше вклад в емкость.

Пористость оказывает двойственное влияние. С одной стороны, открытые поры уменьшают плотность компакта и увеличивают вероятность утечек заряда через пути, не связанные с объемной емкостью. С другой стороны, наличие закрытых нанопор способствует усилению поляризации и аккумуляции влаги, которая участвует в ионном переносе. При оптимальных условиях прессования удастся значительно уменьшить открытую пористость и обеспечить плотный контакт между наночастицами, что критически важно для повышения электрической стабильности и согласования импеданса.

Обобщенная поверхность ансамбля наночастиц – это совокупность всех межфазных и градиентных областей, доступных для пространственного разделения зарядов. При малом размере частиц (8–17 нм), характерном для YSZ, полученного при отжиге 400–700 °C, площадь такой поверхности во много раз превышает геометрическую. Именно на этой обобщенной поверхности и формируется так называемый атомарно тонкий двойной электрический слой, аналогичный слою Гельмгольца в электролитах, но встроенный в твердотельную структуру. Это объясняет возможность получения емкостей порядка сотен и даже тысяч микрофарад при отсутствии жидкой фазы.

Критерии выбора материалов YSZ для наноионных конденсаторов. Размер структурных элементов электролита. Согласно [9] с уменьшением размера частиц концентрация свободных носителей заряда в приповерхностном слое возрастает, как, впрочем, и величина свободной поверхностной энергии. Поэтому для интенсификации процессов переноса заряда на гетеропереходе поверхность наночастиц – атмосфера целесообразно выбрать минимально возможный размер кристаллитов твердого раствора на основе диоксида циркония – около 8–9 нм, соответствующий размеру кристаллических наночастиц, полученных термообработкой гидроксида в режиме 400 °C, 2 ч. Минимальный размер частиц ограничен снизу невозможностью получения плотного компакта, а следовательно, высокой объемной проводимостью (оптимальным для уплотнения является порошок 700 °C, 2 ч, 15–17 нм), поэтому оптимальный размер кристаллитов теоретически находится в диапазоне размеров $8 \div 17$ нм.

Материал электролита. Выбор $c\text{-ZrO}_2$ или $t\text{-ZrO}_2$ фазы мотивирован относительной простотой их структуры и тем фактором, что эти системы получили широкое распространение во многих приложениях.

Согласно литературным данным [10], по мере повышения концентрации легирующей примеси Y_2O_3 в твердом растворе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ концентрация вакансий, способных участвовать в процессах переноса заряда, повышается, тогда как их подвижность снижается в результате агрегации в комплексы (примесно-вакансионные комплексы). Оптимальным по [11] является состав $\text{ZrO}_2 + (3 \div 16) \% \text{мол } \text{Y}_2\text{O}_3$. С учетом размерных особенностей процессов переноса заряда в нанопорошковых дисперсных системах (проводимость снижается по мере уменьшения размера зерна) состав твердого раствора требует оптимизации экспериментальным путем.

Физическая модификация поверхности наночастиц YSZ ионами металлов. Поверхностная химическая активность играет решающую роль в формировании макроскопических свойств и характеристик гетерогенных материалов на основе диоксида циркония. Ионы Ni обеспечивают поверхности YSZ высокую каталитическую активность. Система Ni/ ZrO_2 имеет малое несоответствие между объемами решеток (Ni и ZrO_2), что обеспечивает согласование их структурных, термических и механических свойств [12, 13]. Другие металлы по многим причинам хуже согласуются с ZrO_2 [14]. В последнее время именно поверхность Ni/ ZrO_2 считается перспективной для использования в твердотельных топливных элементах [15, 16], где также имеет место интенсивный ионный и электронный межфазный обмен.

Пространственная геометрия образцов. Уплотнение наночастиц YSZ в компакты позволяет получить необходимую степень атомного взаимодействия и, как следствие, обеспечивает проникновение волновых функций электронной плотности наночастиц в слой адсорбатов и формирования на гетерогранице распределения зарядов, эквивалентного по емкости атомарно тонкому двойному электрическому слою. Следует отметить, что в случае связанных межчастичным электростатическим взаимодействием нанопорошковых систем имеет место неоднородность плотности компактов ввиду значительных расталкивающих механических напряжений, возникающих при сжатии прочных нанопорошковых агрегатов [17].

С использованием высокого гидростатического давления (ВГД) возможно осуществлять всестороннее равномерное сжатие нанопорошка, помещенного в эластичную резиновую форму, жидкостью (вода, различные масла, глицерин), обеспечивая максимальную однородность распределения наночастиц в объеме компакта. В этом случае давление равномерно передается по всем направлениям, и изделие прессуется, приобретая равномерную плотность в такой степени, которая не может быть достигнута при направленном прессовании изделий вдоль какой-либо одной оси. Давление гидростатического прессования зависит от формы и размеров изделия, необходимой плотности, но главным образом от свойств порошка и его связности.

Электрические контакты. Серьезной научно-технологической проблемой является выбор способа нанесения электрических контактов таких, которые бы не влияли на физические свойства наноионного конденсатора. Контакты, полученные с помощью термического вакуумного напыления, оказались крайне ненадежными, поскольку напыленный металл плохо удерживался на поверхности образца и очень быстро стирался. Согласно [18] метод механического нанесения контакта с использованием графитового стержня лучше всего зарекомендовал себя с практической точки зрения.

Материалы и методы

Способ получения лабораторных образцов наноионных конденсаторов на основе YSZ.

Последовательность технологических операций при получении наноионных конденсаторов из нанопорошков YSZ схематически представлена на рисунке 1.

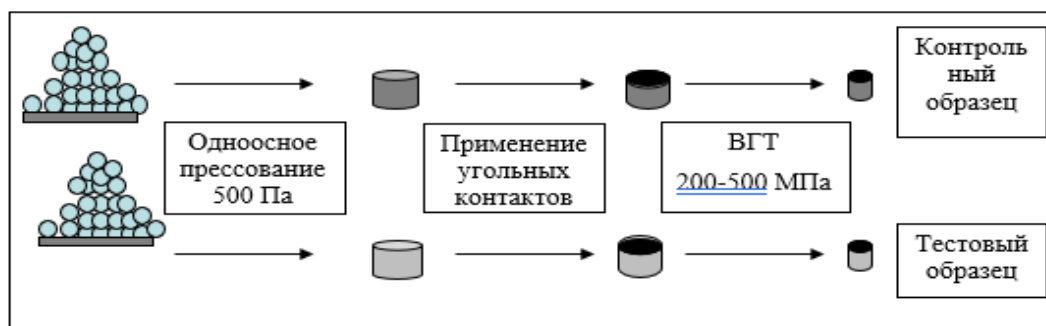


Рисунок 1 – Последовательность технологических операций при получении наноионных конденсаторов из нанопорошков YSZ

Порошки сначала формировались одноосным давлением в образцы, имевшие форму таблеток или призм, а затем уплотнялись высоким гидростатическим давлением (ВГД, 500 МПа). Прессование проводилось на прессах с максимальной нагрузкой 2500 и 65 000 кг. Для одноосного прессования использовались пресс-формы, изготовленные из стали 45ХН, в которых можно получить образец в виде цилиндра диаметром 10, 30 мм и прямоугольника 40 * 60 мм. Гидростатическая обработка образцов проводилась в эластичных оболочках на прессе УВС-2 при давлениях от 100 до 500 МПа (рисунок 2). В качестве рабочей жидкости использовалось масло.

Условия прессования играют ключевую роль в формировании фазового состава и плотности наноконфактов. Одноосное прессование придает материалу анизотропную структуру и может вызывать образование микротрещин или пор, в то время как гидростатическое прессование (500 МПа) обеспечивает равномерное всестороннее сжатие.

Это способствует подавлению моноклинной фазы, стабилизации высокотемпературных модификаций и уменьшению остаточной пористости. В результате наблюдается рост электрической емкости и повышение однородности электрофизических характеристик.

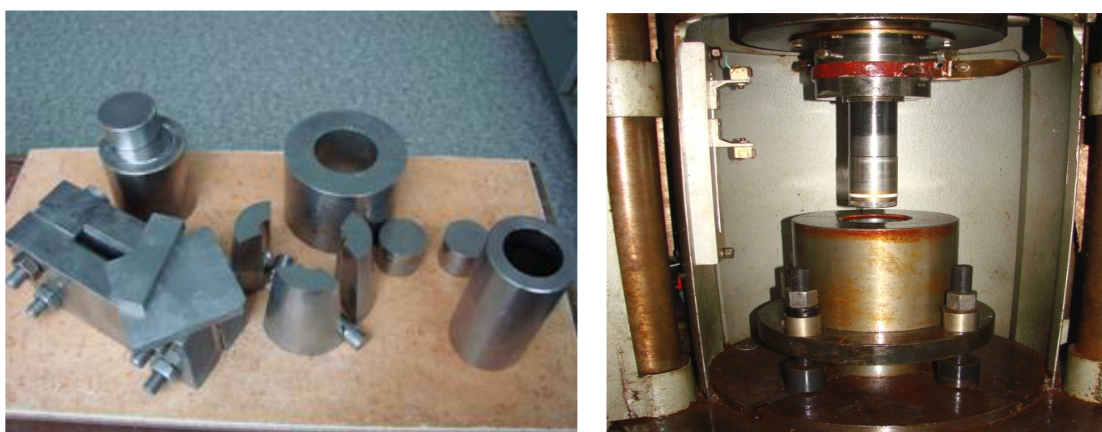


Рисунок 2 – Пресс-формы для прессования образцов и установка высокого давления УВД-2

Графитовым карандашом на противоположные боковые грани образцов наносились электроды.

Внешний вид наноионных конденсаторов на основе нанопорошков YSZ представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 – Внешний вид наноионных конденсаторов на основе нанопорошков YSZ

Электроды образцов наноионных конденсаторов соединялись с электрической цепью через подпружиненные серебряные контакты держателя образцов (рисунок 4).

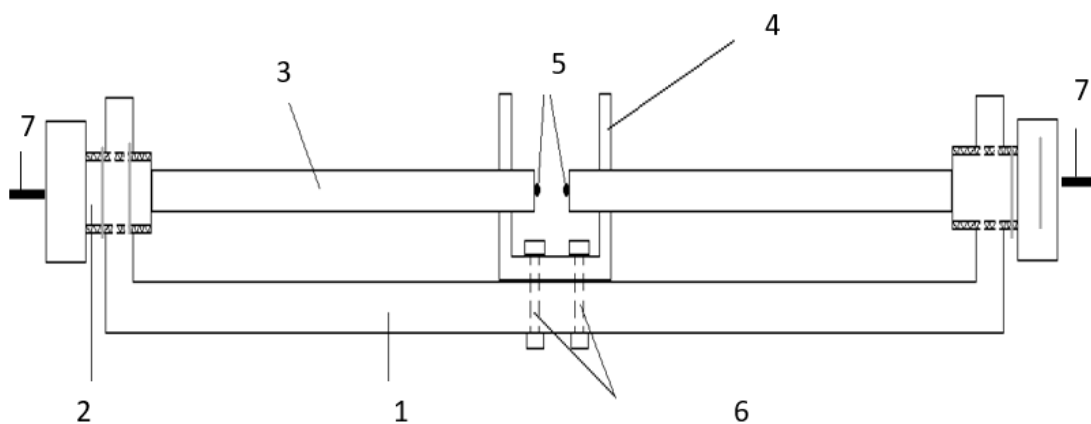


Рисунок 4 – Схематическое изображение держателя образцов для исследования электрической емкости нанопорошковых компактов, где: 1 – каркас установки; 2 – пружинный механизм, который удерживает керамические трубки 3 с серебряными контактами на концах 5; 4 – конструкция, которая направляет и удерживает концы керамических трубок; 6 – болты, соединяющие детали 1 и 4; 7 – провода.

Посредством пружинного механизма керамические трубки имеют возможность перемещаться по оси своей симметрии, обеспечивая надежную фиксацию образца в контактах 5.

Принципиальная электрическая схема экспериментального макета приведена на рисунке 5.

Макет имеет два режима работы, которые можно условно назвать «заряд» и «разряд». В режиме «заряд» через переключатель К (рисунок 5) электроды образца соединяются с источником энергии E ($250 \div 600$ В) на время, пока ток в цепи не достигает стабильного значения (3–6 минут). В режиме «разряд» электроды образца тем же способом соединяются с омической нагрузкой R в 1 МОм. На этапе заряда измерялся электрический ток через образец, напряжение на нем и рентгеновская дифракция с поверхности, нормальной к поверхностям электродов. На этапе «разряда» снималась временная зависимость падения напряжения на образце при температурах в диапазоне $30 \div 400$ °С и токи короткого замыкания. Исследовали влияние влажности воздуха на электрические процессы в образцах. Для этого компакт перед «заряджением» обрабатывали водяным паром до увеличения его веса на $1 \div 5\%$.

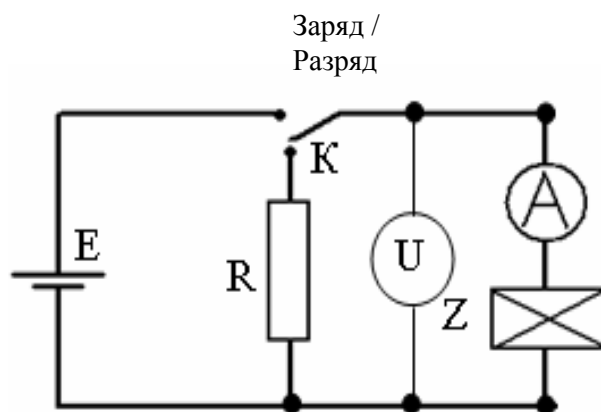


Рисунок 5 – Электрическая схема для исследования электрических свойств образца (Z). R – электрическая нагрузка, K – переключатель, E – источник питания

Разрядные кривые образцов записывались с помощью портативного измерителя-анализатора со встроенным аналого-цифровым преобразователем типа MS 8250D (фирма MASTECH). Измерения проводились при температуре +18 °C и нормальном атмосферном давлении.

Для повышения точности измерения электрических характеристик была предпринята оценка контактного сопротивления. В качестве предпочтительного метода может быть использован четырехзондовый метод, позволяющий исключить вклад сопротивления электродов. Также применима импедансная спектроскопия в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц для выделения диэлектрической и проводящей составляющих, что позволяет уточнить природу емкости.

Температурный контроль в процессе измерений осуществлялся с использованием встроенных термопар, установленных вблизи контактной зоны образца. Температура контролировалась с шагом 5–10 °C с погрешностью ± 1 °C, а стабилизация достигалась за счет термостатирования рабочей камеры и выдержки не менее 10 минут на каждой температурной точке перед началом измерений.

Для оценки стабильности результатов во времени проводились циклические измерения емкости при повторном нагреве и охлаждении образцов. Отмечено, что дрейф емкости не превышал 3% в диапазоне температур 30–400 °C, а повторяемость результатов на разных образцах составила более 92% по среднему значению. Это свидетельствует о высокой стабильности измерительной схемы и надежности образцов.

Емкость образцов на постоянном токе C определялась по формуле:

$$C = t / (R_0 \ln U_0 / U) \quad (1)$$

Структурные характеристики. Для определения фазового состава и оценки степени кристалличности исследуемых образцов был проведен рентгеноструктурный анализ с использованием дифрактометра типа в режиме θ – 2θ , с шагом сканирования $0,02^\circ$ и диапазоном углов 10° – 80° . В качестве источника излучения использовался $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

На рентгенограммах всех исследуемых образцов $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол.\% Y}_2\text{O}_3$, отожженных при температурах 400–700 °C, были идентифицированы пики, соответствующие тетрагональной (t- ZrO_2) и кубической (c- ZrO_2) фазам, что подтверждает успешную стабилизацию высокотемпературных модификаций диоксида циркония при комнатной температуре за счет

введения Y_2O_3 . Признаки моноклинной фазы не выявлены, что свидетельствует о высокой фазовой чистоте.

Плотность и уплотнение. Для оценки степени уплотнения компактов после гидростатического прессования использовался метод измерения плотности по принципу Архимеда. Теоретическая плотность системы YSZ (3 мол.% Y_2O_3) составляет $\sim 5,95 \text{ г/см}^3$. Экспериментальные образцы, отожженные при 400°C и 500°C , демонстрируют плотность $5,14\text{--}5,21 \text{ г/см}^3$, что соответствует относительной плотности на уровне 86–88%.

Такой уровень уплотнения указывает на высокую эффективность примененной технологии гидростатического прессования. Также отсутствие макропор подтверждается визуальным осмотром и однородностью разрядных характеристик, что опосредованно подтверждает снижение степени пористости и повышение электрической однородности образцов.

Морфология порошков YSZ оценивалась косвенно на основании расчетов по данным XRD и экспериментально измеренной плотности компактов. Средний размер кристаллитов варьировался от 8 до 17 нм в зависимости от температуры отжига, что указывает на наноструктурированное состояние материала.

Высокие значения удельной электрической емкости (до 1256,9 мкФ при 10 В) подтверждают наличие развитой обобщенной поверхности, на которой формируются двойные электрические слои. Такие значения не могут быть достигнуты в объемно-гомогенных системах и однозначно указывают на вклад межфазных и межчастичных структур в емкостный отклик.

Результаты и обсуждение

На рисунке 6 представлено семейство разрядных кривых образцов системы $ZrO_2 + 3\text{mol}\%Y_2O_3$, полученной отжигом при температуре 400°C . Видно, что экспозиция образцов в электрическом поле порядка $E = 0,5; 1; 3; 6; 10 \text{ В/мм}$ в течение $t = 10 \text{ сек.}$ при влажности $\eta = 50\%$ приводит к индуцированию на их электродах разности потенциалов от 1В до 2В.

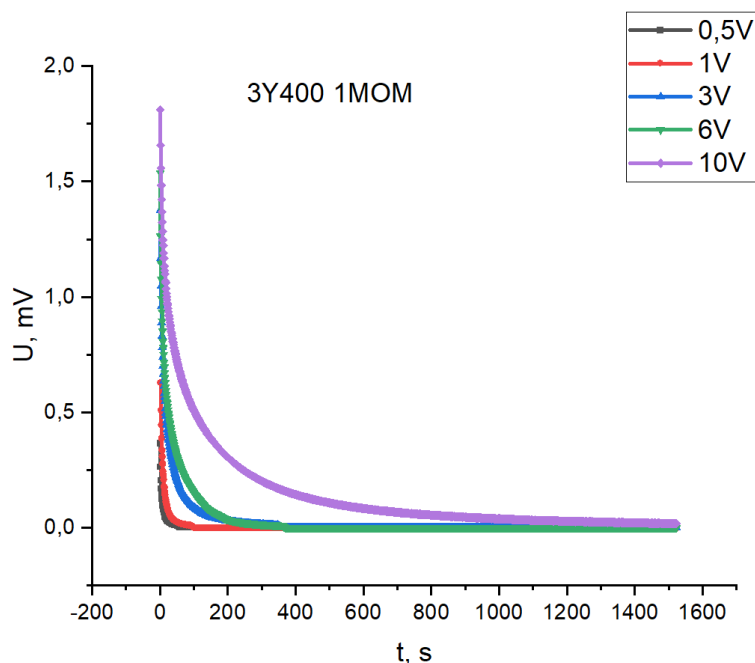


Рисунок 6 а – Семейство разрядных характеристик образцов для наночастиц исходного порошка: $ZrO_2 + 3\text{mol}\%Y_2O_3$, при сопротивлении 1 МОм и температуре отжига 400°C .

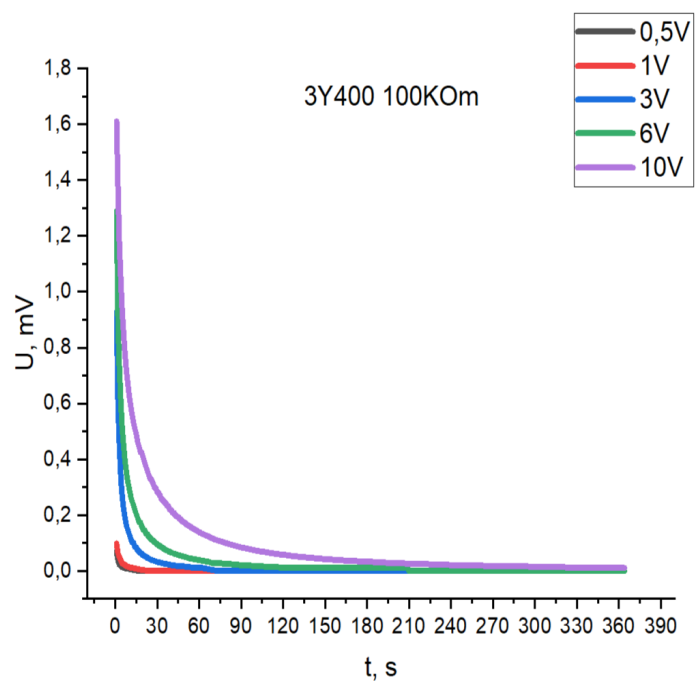


Рисунок 6 б – Семейство разрядных характеристик образцов для наночастиц исходного порошка: $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, при сопротивлении 10 KOhm и температуре отжига 400 °C

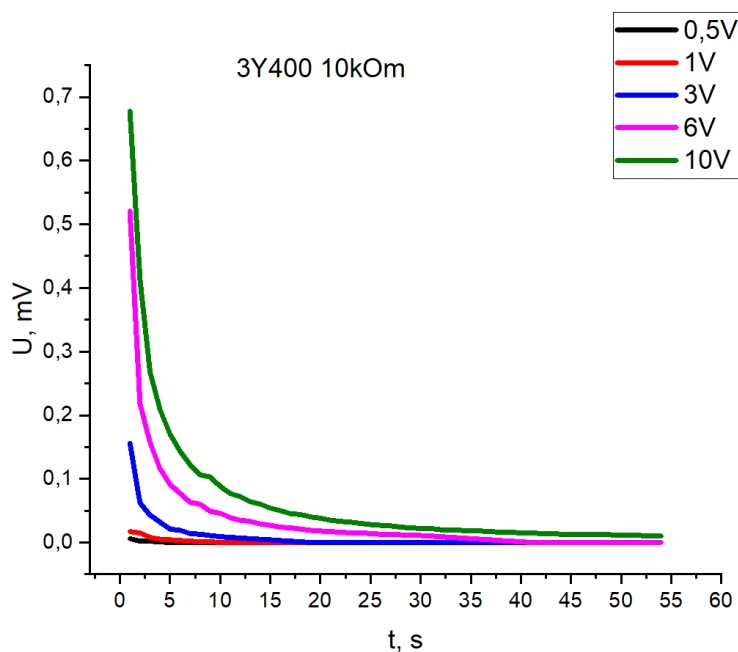


Рисунок 6 с – Семейство разрядных характеристик образцов для наночастиц исходного порошка: $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, при сопротивлении 100 KOhm и температуре отжига 400 °C

Максимальные значения остаточного напряжения U_0 на электродах наблюдаются при 10 V. Минимальное значение остаточного напряжения наблюдается при напряжении 0,5 V. Кривые разряда (рисунок 2–4) имеют экспоненциальный характер и могут быть экстраполированы уравнением:

$$U=U_0\exp(-t/R_0C) \quad (2),$$

где U_0 – значение напряжения на электродах в момент выключения поля; $R = 1 \text{ МОм}$ – сопротивление разрядной цепи; t_{dis} – время разряда. $U = U_0 / e$ – время, при котором напряжение на электродах образца уменьшается в $e = 2,718$ раз.

Значения емкости для кривых на рисунке 1 приведены в таблице 1. Величина емкости быстро возрастает с ростом напряжения. Максимальная емкость C_{max} имеет место при нагрузке 10 kОм и напряжении, равном 10 V. (рисунок 6 b) и составляет величину $C_{\text{max}} = 1256,948 \text{ мкФ}$.

Таблица 1 – Расчетные данные для емкости образцов $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ с различным значением напряжения, измеренных при влажности атмосферного воздуха $\eta = 50\%$ и температуре обжига 400 °C

3Y400			
	1МОм	10kОм	100kОм
V	мкФ		
0,5V	13	167,433	29,2502
1V	0,054	446,489	52,5766
3V	0,071	336,653	136,8518
6V	0,0713	751,713	285,4908
10V	0,331	1256,948	727,934

Как мы видим, на рисунке 6 представлены кривые образцы. Эксперимент проводился при трех различных сопротивлениях: 1 МОм (рисунок 6 а), 10 kОм (рисунок 6 b) и 100 kОм (рисунок 6 c).

Общие выводы по этим кривым:

1. С ростом приложенного напряжения от 0.5 до 10 В наблюдается значительное увеличение остаточного напряжения U_0 на электродах.

2. Емкость достигает максимума при 10 kОм и напряжении 10 В, что подтверждается значением $C_{\text{max}} = 1256948 \text{ мкФ}$ (рисунок 6 b).

3. Разрядные кривые имеют экспоненциальный характер и могут быть описаны уравнением $U=U_0\exp(-t/R_0C)$, где R_0 – сопротивление разрядной цепи, а t_{dis} – время разряда.

На рисунке 7 представлены разрядные кривые для системы $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, полученной отжигом при температуре 500 °C Эксперимент проведен при сопротивлениях 1 МОм (рисунок 7 а) и 100 kОм (рисунок 7 b). Основные моменты:

1. Если сравнивать с отжигом при 400 °C, то при повышении температуры отжига до 500 °C наблюдается общее увеличение емкостных характеристик, что связано с изменением структуры и плотности образцов.

2. Если сравнивать сопротивления, то с увеличением сопротивления наблюдается более медленный разряд, что указывает на зависимость разрядной характеристики от сопротивления разрядной цепи.

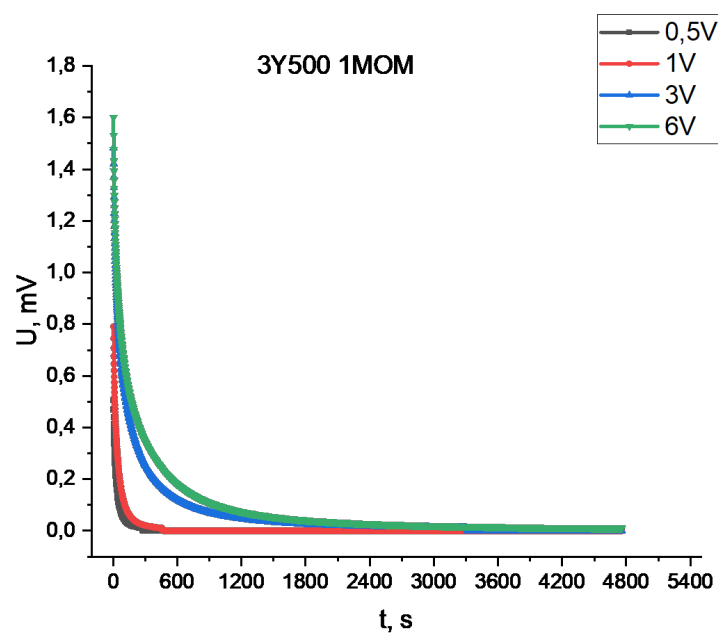


Рисунок 7 а – Семейство разрядных характеристик образцов для наночастиц исходного порошка: $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$, при сопротивлении 1 МОм и температуре отжига 500 °С

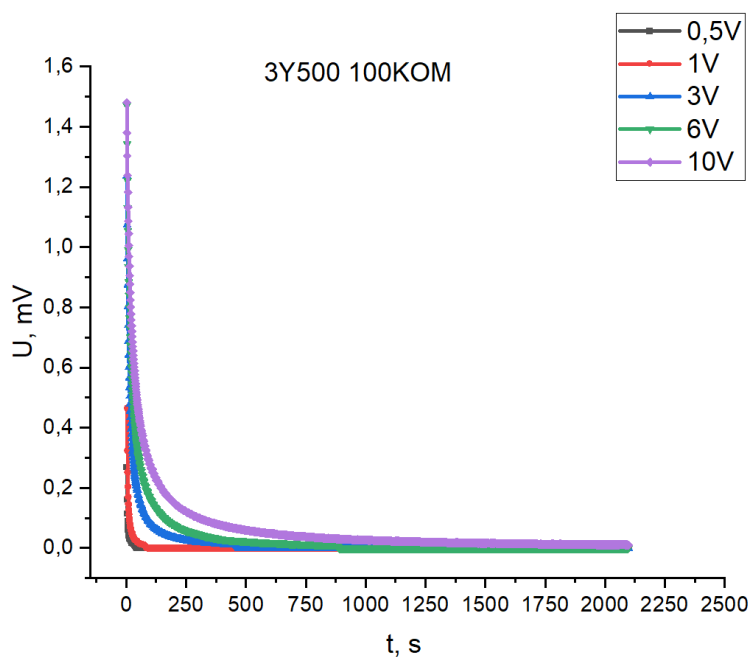


Рисунок 7 б – Семейство разрядных характеристик образцов для наночастиц исходного порошка: $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$, при сопротивлении 100 КОм и температуре отжига 500 °С

Повышение температуры отжига с 400 °С до 500 °С привело к улучшению емкостных характеристик образцов, что можно связать с изменениями в микроструктуре материала. Экспоненциальный характер разряда и зависимость емкости от сопротивления и напряжения поз-

воляют эффективно моделировать поведение наноионных конденсаторов и оптимизировать их характеристики для практического применения.

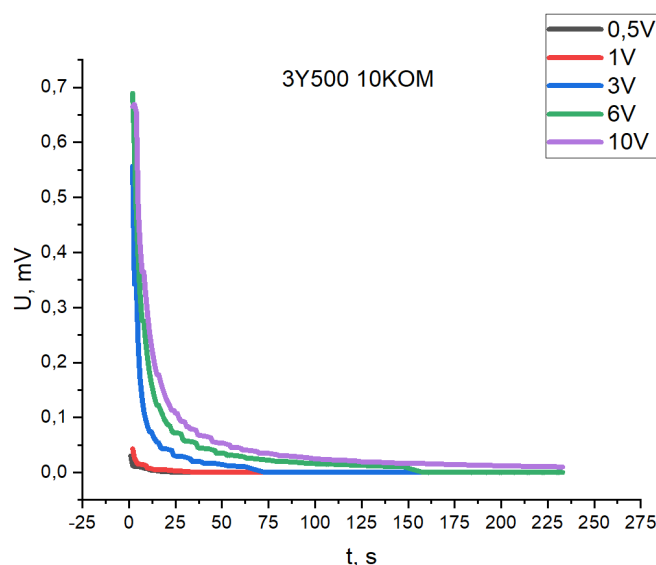


Рисунок 7 с – Семейство разрядных характеристик образцов для наночастиц исходного порошка: $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, при сопротивлении 10 КОм и температуре отжига 500 °С

Таблица 2 – Расчетные данные для емкости образцов $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ с различным значением напряжения, измеренных при влажности атмосферного воздуха $\eta = 50\%$ и температуре обжига 500 °С

3Y500			
	1MOm	10kOm	100kOm
V	mkF		
0,5V	38,315	310,7	17,66
1V	50,949	222,1	35,49
3V	118,68	323,385	170,2
6V	158,58124	637,897	316,642
10V	-	976,841	747,651

Из таблицы 2 следует, что, как и в случае с системой $\text{ZrO}_2 + 3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, полученной при температуре обжига 500 °С, максимальные значения емкости достигаются при нагрузке 10кОм (977мкФ/г). На основании чего можно заключить, что при этой нагрузке система является параметрически согласованной, то есть ее импеданс находится в области <10кОм.

Закключение

Разработана методика получения образцов для исследования электрических (емкостных свойств) обобщенной поверхности наночастиц на основе оксида циркония, включающая методику получения плотных компактов с помощью высокого гидростатического давления по-

рядка (500 МПа), технологию нанесения электрических контактов на поверхность полученного компактата, методику регистрации и анализа разрядных кривых, расчета электрической емкости обобщенной поверхности ансамбля наночастиц. Разработана и изготовлена экспериментальная установка для исследования разрядных кривых, проведены тестовые измерения.

Установлено, что максимальные значения емкости обобщенной поверхности ансамбля наночастиц состава $ZrO_2 + 3\text{mol}\%Y_2O_3$ достигаются при нагрузке 10кОм (977мкФ/г). На основании чего можно заключить, что при этой нагрузке система является параметрически согласованной, то есть ее импеданс находится в области <10кОм.

Информация о финансировании

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку в выполнении данной исследовательской работы следующие проекты:

- 1 Казахстан – Объединенный институт ядерных исследований, Россия, №351, 2025 №15.
- 2 Сербия – Объединенный институт ядерных исследований, Россия, №50, 2024 №7, №8.
- 3 Сербия – Объединенный институт ядерных исследований, Россия, №51, 2024 №4, №5.
- 4 Беларусь – Объединенный институт ядерных исследований, Россия, №234, 2025 №19.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jacobson M.Z., Delucchi M.A., Cameron M.A., Coughlin S.J., Hay C.A., Manogaran IP., von Krauland A.-K. Impacts of Green New Deal Energy Plans on Grid Stability, Costs, Jobs, Health, and Climate in 143 Countries // *One Earth*. – 2019. – Vol. 1. – No. 4. – P. 449–463. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2019.12.003>.
- 2 Olz S., Sims R., Kirchner N. Contribution of renewables to energy security // *International Energy Agency*. – 2007. URL: https://web.archive.org/web/20090318231652/http://www.iea.org/textbase/papers/2007/so_contribution.pdf.
- 3 Becker S., Frew B.A., Andresen G.B., Zeyer T., Schramm S., Greiner M., & Jacobson M.Z. Features of a fully renewable US electricity system: Optimized mixes of wind and solar PV and transmission grid extensions // *Energy*. – 2014. – Vol. 72. – P. 443–458. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.067>.
- 4 Pratiwi S., Juerges N. Review of the impact of renewable energy development on the environment and nature conservation in Southeast Asia // *Energ Ecol. Environ*. 2020. – Vol. 5. – P. 221–239. <https://doi.org/10.1007/s40974-020-00166-2>.
- 5 Bakos G.C. Feasibility study of a hybrid wind/hydro power-system for low-cost electricity production // *Applied Energy*. – 2002. – Vol. 72. – No. 3–4. – P. 599–608. [https://doi.org/10.1016/s0306-2619\(02\)00045-4](https://doi.org/10.1016/s0306-2619(02)00045-4).
- 6 Деспотули А.Л., Андреева А.В. Перспективы развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники и связанных с ней технологий. – Т. 1–16 [Интернет-ресурс]. URL: http://www.nanometer.ru/2008/02/08/nanoelektronika_5900.html.
- 7 PCT – patent WO 2021/10/107909 A1 from 03.06.2021 CHEMOELECTRONIC CONVERTER BASED ON $ZrO_2-3\text{mol}\%Y_2O_3$ NANOPOWDERS", applicant LIMITED LIABILITY COMPANY "NANOTECHCENTER", Ukraine Authors: Shylo Artem, Doroshkevich Oleksandr, Zelenyak Tatyana, Konstantinova Tetyana, Lyubchik Svitlana, Lyubchik Sergiy, Lyubchik Andriy, Lygina Olena. Patent Application Number No.PCT/UA2019/000147 (26.11.2019).
- 8 Константинова Т.Е., Пилипенко Н.П., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Даниленко И.А., Токий Н.В., Токий В.В., Дорошкевич А.С., Носолев И.К. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: збірник наукових праць*. – 2004 – Т. 2. – № 2. – С. 609–631.
- 9 Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Богатыренко С.И. Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80. – № 11. – С. 111–114.

- 10 Nielson F.P. Ribeiro A., Mariana M.V.M. et al. Investigating the microstructure and catalytic properties of Ni/YSZ cermet as anodes for SOFC applications // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 353. – P. 305–309.
- 11 Swadesh K. Pratihari, A. Das Sharma, et al. Electrical behavior of nickel coated YSZ cermet prepared by electroless coating technique // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 96. – P. 388–395.
- 12 Yu H., Gun Woo Park, Shiwoo Lee et al. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 163. – P. 926–932.
- 13 Haberkro K., Jasinski M., Pasierb P., Radecka M., Rekas M. Structural and electrical properties of Ni–YSZ cermet materials // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – P. 5527–5533.
- 14 Gallego, Beltrán J.I., Muñoz M.C. et al. Adhesion at metal–ZrO₂ interfaces // *Surface Science Reports*. – 2006. – Vol. 61. – P. 303–344.
- 15 Ryan M.C. Clemmer, Stephen F. Corbin The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180. – P. 721–730.
- 16 Altynbassova A., Doroshkevich A., Appazov N., Kibardina E., Ainabekova E., Perez Moreno A. and Slavkova Z. A method for studying the electrical capacity of a ZrO₂-based nanopowder system // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. – 2024. – Vol. 8. – No. 4. – Article 4. <https://doi.org/10.69912/2616-8537.1235>.
- 17 Дорошкевич А.С., Шилов А.В., Волкова Г.К., Зеленьяк Т.Ю., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Лоладзе Л.В., Брюханова И.И., Синякина С.А., Турченко В.А., Боднарчук В.И., Дорошкевич В.С., Краус М.Л. Особенности структурообразования нанопорошковых систем на основе ZrO₂ в условиях высокого гидростатического давления : Материалы конф. «Химические проблемы современности», 16–18 мая, ДонНУ, г. Донецк, Украина. – С. 181–182.
- 18 Дорошкевич А.С., Любчик А.И., Шилов А.В., Зеленьяк Т.Ю., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Сапрыкина А.В., Холмуродов Х.Т., Носолев И.К., Дорошкевич В.С., Волкова Г.К., Константинова Т.Е., Боднарчук В.И., Гладышев П.П., Турченко В.А., Синякина С.А. Эффект хемо-электронной конверсии энергии в нанопорошковых системах на основе диоксида циркония // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2017. – №. 5. – С. 48–55. <https://doi.org/10.7868/S0207352817050055>.

REFERENCES

- 1 Jacobson M.Z., Delucchi M.A., Cameron M.A., Coughlin S.J., Hay C.A., Manogaran IP., von Krauland A.-K. Impacts of Green New Deal Energy Plans on Grid Stability, Costs, Jobs, Health, and Climate in 143 Countries. *One Earth*, 1(4), 449–463 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2019.12.003>.
- 2 Olz S., Sims R., Kirchner N. Contribution of renewables to energy security. International Energy Agency (2007). URL: https://web.archive.org/web/20090318231652/http://www.iea.org/textbase/papers/2007/so_contribution.pdf.
- 3 Becker S., Frew B.A., Andresen G.B., Zeyer T., Schramm S., Greiner M., & Jacobson M.Z. Features of a fully renewable US electricity system: Optimized mixes of wind and solar PV and transmission grid extensions. *Energy*, 72, 443–458 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.067>.
- 4 Pratiwi S., Juerges N. Review of the impact of renewable energy development on the environment and nature conservation in Southeast Asia. *Energ. Ecol. Environ*, 5, 221–239 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40974-020-00166-2>.
- 5 Bakos G.C. Feasibility study of a hybrid wind/hydro power-system for low-cost electricity production. *Applied Energy*, 72 (3–4), 599–608 (2002). [https://doi.org/10.1016/s0306-2619\(02\)00045-4](https://doi.org/10.1016/s0306-2619(02)00045-4).
- 6 Despotuli A.L., Andreeva A.V. Perspektivy razvitiya v Rossii gluboko subvol'tovoj nanojelektroniki i svyazannyh s nej tehnologij, pp. 1–16. [Internet resurs]. URL: http://www.nanometer.ru/2008/02/08/nanoelektronika_5900.html [in Russian].

7 PCT – patent WO 2021/10/107909 A1 from 03.06.2021 CHEMOELECTRONIC CONVERTER BASED ON ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 NANOPOWDERS", applicant LIMITED LIABILITY COMPANY "NANOTECHCENTER", Ukraine Authors: Shylo Artem, Doroshkevich Oleksandr, Zelenyak Tatyana, Konstantinova Tetyana, Lyubchik Svitlana, Lyubchik Sergiy, Lyubchik Andriy, Lygina Olena. Patent Application Number No.PCT/UA2019/000147 (26.11.2019).

8 Konstantinova T.E., Pilipenko N.P., Volkova G.K., Glazunova V.A., Danilenko I.A., Tokij N.V., Tokij V.V., Doroshkevich A.S., Nosolev I.K. Nanoporoshki na osnove dioksida cirkonija: poluchenie, issledovanie, primeneniye. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii: zbirnik naukovih prac', 2 (2), 609–631. 2004 [in Russian].

9 Gladkih N.T., Kryshchal' A.P., Bogatyrenko S.I. Temperatura plavleniya nanochastic i jenergija obrazovaniyavakansij v nih. Zhurnal tehnichejskoj fiziki, 80 (11), 111–114 (2010) [in Russian].

10 Nielson F.P. Ribeiro A., Mariana M.V.M. et al. Investigating the microstructure and catalytic properties of Ni/YSZ cermetas anodes for SOFC applications. Applied Catalysis A: General, 353, 305–309 (2009).

11 Swadesh K. Pratihari, A. Das Sharma, et al. Electrical behavior of nickel coated YSZ cermet prepared by electroless coating technique. Materials Chemistry and Physics, 96, 388–395 (2006).

12 Yu H., Gun Woo Park, Shiwoo Lee et al. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode. Journal of Power Sources, 163, 926–932 (2007).

13 Haberkorn K., Jasinski M., Pasierb P., Radecka M., Rekas M. Structural and electrical properties of Ni–YSZ cermet materials. Journal of Power Sources, 195, 5527–5533 (2010).

14 Gallego, Beltrán J.I., Muñoz M.C. et al. Adhesion at metal– ZrO_2 interfaces. Surface Science Reports, 61, 303–344 (2006).

15 Ryan M.C. Clemmer, Stephen F. Corbin The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications. Solid State Ionics, 180, 721–730 (2009).

16 Altynbassova A., Doroshkevich A., Appazov N., Kibardina E., Ainabekova E., Perez Moreno A. and Slavkova Z. A method for studying the electrical capacity of a ZrO_2 -based nanopowder system. Eurasian Journal of Physics and Functional Materials, 8 (4), Article 4 (2024). <https://doi.org/10.69912/2616-8537.1235>.

17 Doroshkevich A.S., Shilo A.V., Volkova G.K., Zelenjak T.Ju., Glazunova V.A., Burhoveckij V.V., Loladze L.V., Brjuhanova I.I., Sinjakina S.A., Turchenko V.A., Bodnarchuk V.I., Doroshkevich V.S., Kraus M.L. Osobennosti strukturoobrazovaniya nanoporoshkovyh sistem na osnove ZrO_2 v uslovijah vysokogo gidrostaticheskogo davleniya. Materialy konf. "Himicheskie problemy sovremennosti" 16–18 maja (DonNU, g. Doneck, Ukraina), pp. 181–182 [in Russian].

18 Doroshkevich A.S., Ljubchik A.I., Shilo A.V., Zelenjak T.Ju., Glazunova V.A., Burhoveckij V.V., Saprykina A.V., Holmurodov H.T., Nosolev I.K., Doroshkevich V.S., Volkova G.K., Konstantinova T.E., Bodnarchuk V.I., Gladyshev P.P., Turchenko V.A., Sinjakina S.A. Jeffect hemo-jelektronnoj konversii jenergii v nanoporoshkovyh sistemah na osnove dioksida cirkonija. Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya, 5, 48–55 (2017). <https://doi.org/10.7868/S0207352817050055> [in Russian].

- ^{1,2}**Алтынбасова А.**,
докторант, ORCID ID: 0009-0005-1212-7871,
e-mail: altyn_neo@mail.ru
- ²**Дорошкевич А.**,
ф.-м.ғ.к., ORCID ID: 0000-0002-6510-8683,
e-mail: doroh@jinr.ru
- ³**Искалиева А.**,
PhD, ORCID ID: 0000-0003-4806-4137,
e-mail: asylzat@bk.ru
- ²**Мухаметұлы Б.**,
PhD, ORCID ID: 0000-0001-7485-3231,
e-mail: bogda@nf.jinr.ru
- ¹**Айнабекова С.**,
PhD, ORCID ID: 0000-0002-1705-0405,
e-mail: asaules@mail.ru
- ⁴**Аппазов Н.**,
х.ғ.к., ORCID ID: 0000-0001-8765-3386,
e-mail: nurasar.82@korkyt.kz
- ^{1*}**Суюнгалиева Л.**,
докторант, ORCID ID: 0009-0001-3316-0786,
*e-mail: Liliya1982@bk.ru
- ⁵**Умбетов У.**,
т.ғ.д., ORCID ID: 0000-0001-6931-7944,
e-mail: umu2005@mail.ru
- ⁶**Кибардина Е.**,
студент, ORCID ID: 0009-0005-1039-3308,
e-mail: k1bardinae@yandex.ru

- ¹Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау қ., Қазақстан
- ²Ядролық зерттеулердің біріктірілген институты, Дубна қ., Ресей
- ³Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан
- ⁴Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда қ., Қазақстан
- ⁵«Болашақ» Қызылорда университеті, Қызылорда қ., Қазақстан
- ⁶«Дубна» мемлекеттік университеті, Дубна қ., Ресей

ZrO₂ НЕГІЗІНДЕГІ НАНОҰНТАҚ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ЭЛЕКТР ЗАРЯДЫНЫҢ ЖИНАЛУ ӘСЕРІ

Аңдатпа

Бұл мақалада цирконий диоксиді (ZrO₂) негізіндегі және 3 мол.% иттрий оксидімен (Y₂O₃) легирленген наноұнтақтардың электрлік сыйымдылық қасиеттерін алу және зерттеу әдістемесі ұсынылған. Негізгі назар жоғары гидростатикалық қысымды (500 МПа дейін) қолдану арқылы тығыз компакттарды алу және өлшеу тұрақтылығын қамтамасыз ететін электрлік контактілерді жағу технологиясын оңтайландыруға аударылған. Мақаланың эксперименттік бөлімінде 30 °С-тан 400 °С-қа дейінгі температура диапазонында үлгілердің разрядтық сипаттамаларын тіркеуге мүмкіндік беретін қондырғының сызбасы сипатталған. Сыйымдылықтың тізбектегі кедергі мен кернеуге тәуелділігі, сондай-ақ 400 °С және 500 °С-та жүргізілген термиялық өңдеудің (отжигінің) құрылымдық және сыйымдылық параметрлерге әсері туралы мәліметтер келтірілген. Параметрлердің оңтайлы үйлесімі, атап айтқанда 10 В кернеу, 10 кОм кедергі және 50% ауа ылғалдылығы кезінде, максималды сыйымдылық 1256,948 мкФ-қа жететіні көрсетілген. Сонымен қатар, мақалада отжиг температурасының жоғарылауы материалдың микроструктурасының өзгеруіне байланысты

сыйымдылық сипаттамаларының жақсаруына ықпал ететіні анықталған. Ұсынылған деректер YSZ нано-ұнтақтарының жоғары тығыздықтағы қатты күйдегі наноиондық энергия аккумуляторларын жасау әлеуетін растайды, бұл оларды энергия жинау жүйелері мен микроэлектроникада қолдануға перспективалы етеді.

Тірек сөздер: наноұнтақтар, цирконий диоксиді, ZrO_2 , тығыз компактiлер, гидростатикалық қысым, электрлік қасиеттер, импеданстық спектрлер, рентгендік дифракция, графит электродтары, эксперименттік қондырғы.

^{1,2}**Altynbasova A.,**

PhD student, ORCID ID: 0009-0005-1212-7871,

e-mail: altyn_neo@mail.ru

²**Doroshkevich A.,**

Cand.Phys.-Math.Sc., ORCID ID: 0000-0002-6510-8683,

e-mail: doroh@jinr.ru

³**Iskalieva A.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0003-4806-4137,

e-mail: asylzat@bk.ru

²**Mukhametuly B.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0001-7485-3231,

e-mail: bogda@nf.jinr.ru

¹**Ainabekova C.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0002-1705-0405,

e-mail: asaules@mail.ru

⁴**Appazov N.,**

Cand.Chem.Sc., ORCID ID: 0000-0001-8765-3386,

e-mail: nurasar.82@korkyt.kz

^{1*}**Suyungalieva L.,**

PhD student, ORCID ID: 0009-0001-3316-0786,

*e-mail: Liliya1982@bk.ru

⁵**Umbetov U.,**

Dr. Tech. Sc., ORCID ID: 0000-0001-6931-7944,

e-mail: umu2005@mail.ru

⁶**Kibardina E.,**

Student, ORCID ID: 0009-0005-1039-3308,

e-mail: k1bardinae@yandex.ru

¹Karaganda Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

⁴Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan

⁵Kyzylorda Bolashak University, Kyzylorda, Kazakhstan

⁶Dubna State University, Dubna, Russia

THE EFFECT OF ELECTRIC CHARGE ACCUMULATION IN A ZrO_2 -BASED NANOPOWDER SYSTEM

Abstract

This study presents a methodology for the fabrication and investigation of the electrical capacitance properties of zirconium dioxide (ZrO_2)-based nanopowders doped with 3 mol.% yttrium oxide (Y_2O_3). The main focus is on the creation of dense compacts using high hydrostatic pressure up to 500 MPa, as well as the optimization of the technique for applying electrical contacts to ensure measurement stability. The experimental section describes

a setup that enables the recording of discharge characteristics of the samples in a temperature range from 30 to 400 °C. The article provides data on the dependence of capacitance on circuit resistance and applied voltage, as well as the influence of thermal treatment – specifically annealing at 400 °C and 500 °C – on structural and capacitive parameters. It is demonstrated that under optimal conditions – namely, a voltage of 10 V, a resistance of 10 kΩ, and air humidity of 50% – a maximum capacitance of up to 1256.948 μF is achieved. The study also shows that increasing the annealing temperature improves the capacitive properties, which is attributed to changes in the material's microstructure. The presented results highlight the potential of YSZ nanopowders in developing solid-state nanoionic energy storage devices with high energy density, making them promising candidates for use in energy storage systems and microelectronics.

Keywords: nanopowders, zirconium dioxide, ZrO_2 , dense compacts, hydrostatic pressure, electrical properties, impedance spectra, X-ray diffraction, graphite electrodes, experimental setup.

Дата поступления статьи в редакцию: 23.03.2025