

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*На правах рукописи*

**Медведев Дмитрий Андреевич**

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ  
Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА: СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА,  
ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

02.00.05 – электрохимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора химических наук

Екатеринбург – 2019

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>6</b>
<b>Глава 1. Современное состояние в области дизайна, получения и применения высокотемпературных протонпроводящих материалов .....</b>	<b>21</b>
1.1. Краткое описание протонпроводящих материалов и их классификация.....	21
1.2. Особенности протонного переноса в высокотемпературных протонпроводящих материалах.....	23
1.2.1. Механизм протонного транспорта.....	23
1.2.2. Параметры, обуславливающие протонный перенос, и факторы, оказывающие влияние на него .....	24
1.3. Представители высокотемпературных протонных проводников со структурой перовскита.....	32
1.3.1. Материалы на основе церата бария .....	32
1.3.2. Материалы на основе цирконата бария.....	37
1.3.3. Материалы на основе цирконатов кальция и стронция .....	40
1.3.4. Материалы на основе церата стронция .....	42
1.3.5. Материалы на основе перовскитов типа $A^{3+}B^{3+}O_3$ .....	43
1.4. Методы получения протонпроводящих материалов. Проблемы синтеза и формирования керамических образцов.....	44
1.4.1. Твердофазный метод.....	45
1.4.2. Растворные методы .....	47
1.4.3. Метод введения спекающих добавок .....	54
1.4.4. Методы формирования тонкослойных электролитов.....	66
1.4.5. Обобщение данных .....	67
1.5. Применение высокотемпературных протонных электролитов в электрохимических устройствах .....	68
1.5.1. Сенсоры .....	68
1.5.2. Твердооксидные топливные элементы.....	74
1.6. Обоснование объектов исследования, постановка цели и задач .....	82
<b>Глава 2. Экспериментальные методы .....</b>	<b>83</b>
2.1. Получение материалов и электрохимических ячеек.....	83
2.1.1. Получение электролитных материалов.....	83
2.1.2. Получение электродных материалов.....	87
2.1.3. Получение симметричных ячеек .....	87
2.1.4. Получение ячеек для сенсоров .....	88

2.1.5.	Изготовление ячеек для ТОТЭ.....	89
2.2.	Методы аттестации порошковых и керамических материалов .....	90
2.2.1.	Исследование фазового состава материалов.....	90
2.2.2.	Растровая электронная микроскопия.....	91
2.2.3.	Термогравиметрический анализ .....	91
2.2.4.	Химический анализ .....	91
2.2.5.	Определение относительной плотности керамических материалов .....	91
2.3.	Методы исследования свойств материалов.....	93
2.3.1.	Термические свойства.....	93
2.3.2.	Химическая устойчивость материалов.....	94
2.4.	Методы исследования транспортных свойств материалов .....	94
2.4.1.	Электрохимическая импедансная спектроскопия.....	94
2.4.2.	Четырехзондовый метод измерения проводимости на постоянном токе .....	95
2.5.	Исследование характеристик электрохимических ячеек.....	97
2.5.1.	Ячейки ТОТЭ.....	97
2.5.2.	Сенсоры .....	100
<b>Глава 3. Оптимизация керамических и транспортных свойств протонпроводящих материалов на основе <math>\text{BaCeO}_3</math>.....</b>		<b>103</b>
3.1.	Функциональные свойства материалов системы $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ .....	103
3.1.1.	Фазовый состав.....	103
3.1.2.	Керамические характеристики .....	105
3.1.3.	Электрические свойства.....	106
3.2.	Функциональные свойства материалов системы $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ .....	109
3.2.1.	Фазовый состав.....	109
3.2.2.	Керамические характеристики .....	111
3.2.3.	Электрические свойства в окислительных атмосферах.....	115
3.3.	Транспортные характеристики материалов $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ .....	118
3.3.1.	Температурные зависимости проводимости материалов в окислительных и восстановительных атмосферах.....	118
3.3.2.	Проводимость материалов в зависимости от $p\text{O}_2$ .....	120
3.3.3.	Особенность транспорта по объему и границам зерен керамики .....	122
3.4.	Выводы к Главе 3 .....	126
<b>Глава 4. Оптимизация функциональных характеристик материалов на основе <math>\text{BaCeO}_3</math>-<math>\text{BaZrO}_3</math> для электрохимических приложений.....</b>		<b>129</b>
4.1.	Синтез и спекание материалов на основе церата и цирконата бария.....	129

4.2.	Кристаллические и керамические свойства $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	135
4.2.1.	Фазовая индивидуальность $\text{BCZY}_x$ .....	135
4.2.2.	Керамические характеристики $\text{BCZY}_x$ .....	138
4.3.	Химическая стабильность $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	140
4.3.1.	Рентгенографические исследования.....	140
4.3.2.	Микроструктурный анализ материала $\text{BCZY}_{0.3}$ .....	143
4.4.	Термические свойства $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	144
4.4.1.	Особенности термического расширения материалов $\text{BCZY}_x$ .....	144
4.4.2.	Термические коэффициенты линейного расширения.....	148
4.5.	Транспортные свойства $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	151
4.5.1.	Электрические свойства в области низких температур .....	151
4.5.2.	Температурные зависимости проводимости материалов в окислительных и восстановительных атмосферах.....	154
4.5.3.	Проводимость в зависимости от $p\text{O}_2$ .....	158
4.6.	Выводы к Главе 4 .....	160
<b>Глава 5. Стратегия частичного и полного замещения иттрия в <math>\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}</math> как способ улучшения ионного переноса протонпроводящих материалов .....</b>		<b>163</b>
5.1.	Состояние вопроса .....	163
5.2.	$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ .....	167
5.2.1.	Кристаллическая структура и микроструктура.....	167
5.2.2.	Проводимость в зависимости от температуры.....	170
5.2.3.	Объемная и зернограничная проводимости .....	171
5.2.4.	Проводимость в зависимости от $p\text{O}_2$ и $p\text{H}_2\text{O}$ .....	174
5.3.	$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	176
5.3.1.	Фазовая индивидуальность материалов .....	176
5.3.2.	Микроструктура материалов .....	180
5.3.3.	Термические свойства.....	182
5.3.4.	Транспортные свойства материалов в высокотемпературной области.....	186
5.3.5.	Транспортные свойства материалов в низкотемпературной области .....	191
5.4.	Выводы к Главе 5 .....	195
<b>Глава 6. Электрохимические сенсоры на основе протонпроводящих электролитов и их аналитические возможности .....</b>		<b>197</b>
6.1.	Водородный сенсор на основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ .....	197
6.2.	Водородный сенсор на основе $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	202
6.3.	Сенсор водяного пара на основе кислород- и протонпроводящего электролитов .....	207

6.4. Выводы к Главе 6 .....	210
<b>Глава 7. Испытания ячеек ТОТЭ на основе протонпроводящих материалов.....</b>	<b>211</b>
7.1. Ячейка на основе электролита $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ .....	211
7.1.1. Микроструктурная аттестация.....	211
7.1.2. Вольтамперные характеристики.....	214
7.1.3. Природа электропереноса в электролите BCGC.....	217
7.1.4. Проводимость электролита.....	220
7.1.5. Электродные характеристики .....	222
7.2. Ячейка на основе электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	224
7.2.1. Микроструктурная аттестация.....	224
7.2.2. Вольтамперные характеристики.....	226
7.2.3. Омические и поляризационные сопротивления.....	227
7.2.4. Природа электропереноса в электролите BCZY .....	228
7.3. Ячейка на основе электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .....	231
7.3.1. Микроструктурная аттестация.....	231
7.3.2. Вольтамперные характеристики.....	231
7.3.3. Модифицированный метод ЭДС .....	233
7.3.4. Метод прерывания тока .....	235
7.3.5. Омические и поляризационные сопротивления.....	235
7.3.6. Влияние увлажнения газов на характеристики ТОТЭ.....	238
7.4. Сравнительный анализ полученных результатов .....	240
7.5. Выводы к Главе 7 .....	243
<b>Общие выводы .....</b>	<b>245</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>248</b>
<b>Приложение А.</b> Синтез и аттестация протонпроводящего материала на основе $\text{LaYO}_3$ .	
<b>Приложение Б.</b> Химическая и термическая совместимость катодных материалов с электролитами на основе $\text{BaCeO}_3$ и $\text{BaZrO}_3$ .	
<b>Приложение В.</b> Дополнительные материалы к Главам 4–6.	

## Введение

Мировой спрос на энергию и связанные с этим растущие экологические проблемы требуют решения задач по поиску новых альтернативных способов для частичной или полной замены традиционных источников энергии. В этом контексте водородная энергетика непрерывно развивается с 1970-х годов – даты первого мирового нефтяного кризиса [1,2,3,4]. Интерес к водороду ( $H_2$ ) обусловлен тем, что он представляет наиболее “чистое” топливо среди известных источников энергии, поскольку его использование не приводит к загрязнению окружающей среды; кроме того, водород обладает наивысшей теплотой сгорания, являясь самым энергоемким ( $\sim 140$  кДж  $кг^{-1}$ ) топливом [1,5,6]. Поэтому разработка высокоэффективных и экономически и технологически привлекательных методов получения, хранения и использования водорода является чрезвычайно актуальным направлением, в том числе и в России [7,8].

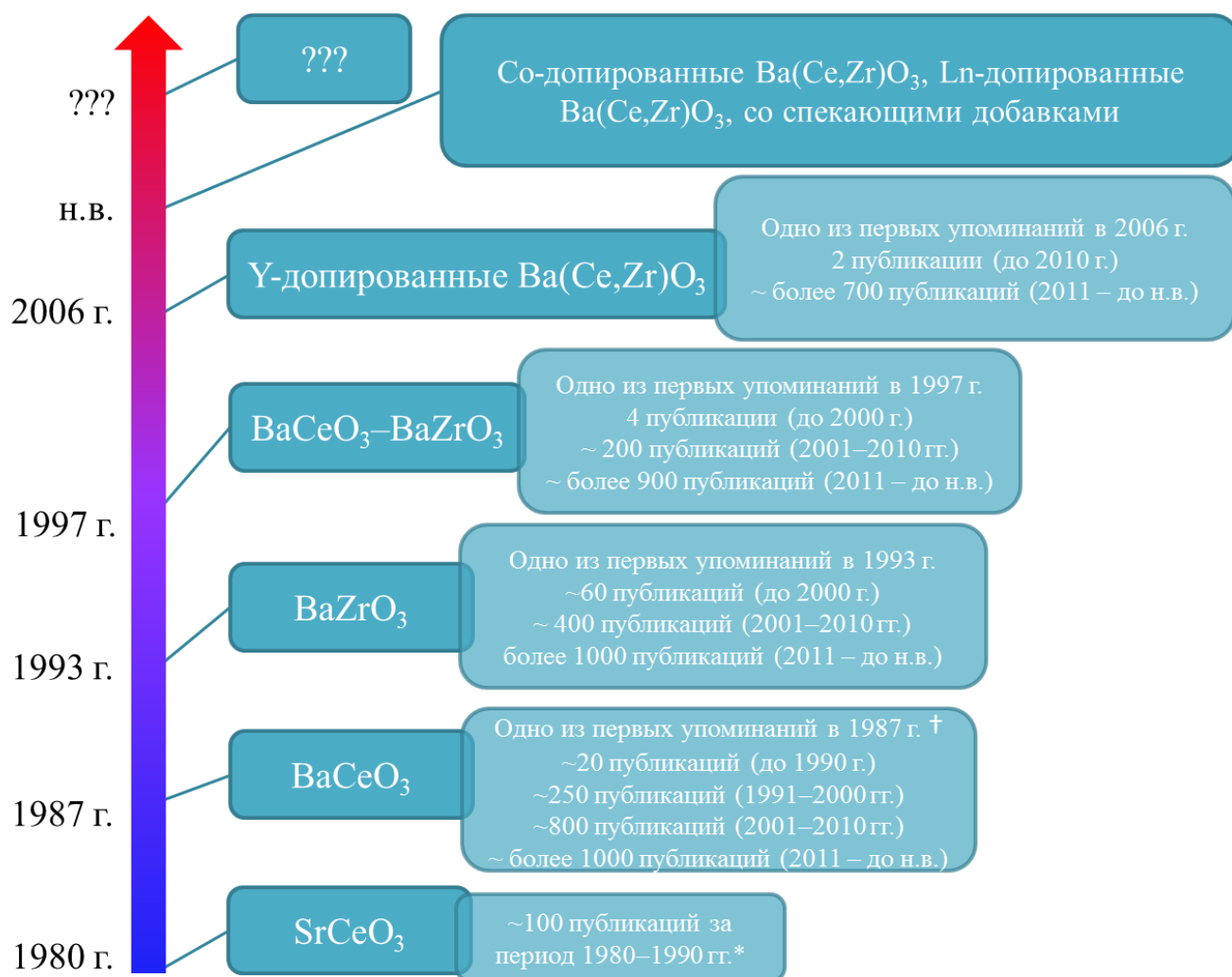
Твердоокисленные электрохимические устройства (ЭХУ) представляют базис высокотемпературного направления водородной энергетике; они обладают широкой функциональностью и удовлетворяют высоким требованиям экологичности и энергоэффективности. Среди этих ЭХУ наибольшее внимание сосредоточено на твердоокисленных топливных элементах (ТОТЭ), позволяющих одностадийно и, соответственно, с минимальными потерями конвертировать химическую энергию топлива (например, водорода) в электрическую [9]. Тем не менее, ТОТЭ еще далеки от коммерциализации из-за ряда нерешенных проблем, связанных со стоимостью материалов, сложностью изготовления ячеек и стеков, а также высокими рабочими температурами. Последнее обусловлено использованием традиционно используемых электролитов на основе оксида циркония, проводимость которых достигает необходимого уровня лишь при  $800\text{--}1000$  °С. В свою очередь, высокие рабочие температуры сопряжены с дополнительными проблемами, такими как интенсивное спекание электродов, межфазная диффузия, химическая неустойчивость и термическая несовместимость материалов [9]. Одним из возможных путей решения отмеченных проблем является разработка твердоокисленных ЭХУ на основе электролитов с более высокой ионной проводимостью по сравнению с системами на основе  $ZrO_2$ .

Высокотемпературные протонпроводящие материалы и ЭХУ на их основе занимают особое место в высокотемпературной электрохимии. Особенность этих твердоокисленных материалов состоит в уникальной природе частиц – протонов, которые не являются исходной частью базовой матрицы, однако могут доминировать над другими носителями заряда при

определенных условиях [10]. Уникальный протонный транспорт позволяет использовать оксидные материалы в качестве электролитов не только для распространенных типов твердооксидных ЭХУ (топливные элементы, электролизеры, сенсоры), но и для принципиально новых, в которых возможно проводить исследования Н/Д/Т изотопных эффектов, конверсию вредных ( $\text{NO}_x$ ) или широко доступных ( $\text{CO}_2$ ) соединений в безвредные ( $\text{N}_2$ ) или ценные ( $\text{CO}$ ) продукты, превращение насыщенных углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) в ненасыщенные или ароматические соединения ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), получение водорода с одновременной его компрессией [11,12,13]. Вследствие малой массы и малого размера протона, протонпроводящие электролиты демонстрируют (по сравнению с кислородионными аналогами на основе  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{LaGaO}_3$ ) более высокую ионную проводимость и более низкую энергию активации [14], благодаря чему возможно эффективное функционирование ЭХУ при пониженных температурах, вплоть до 400–500 °С [15]. Стоит упомянуть, что достижение этого рабочего диапазона реализуется не только за счет использования высокопроводящих электролитов, но также за счет снижения их толщины и применения высокоактивных электродных систем [16,17,18].

Несмотря на большое разнообразие публикаций, посвященных прикладным аспектам, можно наблюдать отсутствие (или недостаточность) информации, касающейся обоснования выбора (дизайна) высокотемпературных протонных электролитов с точки зрения оптимизации их функциональных свойств. В качестве подтверждения этого заключения можно привести следующие примеры. Начиная с пионерских работ Iwahara et. al [19,20,21] в 1980–1983 гг., материалы на основе  $\text{SrCeO}_3$  долгое время служили в качестве объектов для электрохимических приложений. Однако природа проводимости допированного церата стронция смешанная (ионно-дырочная в окислительных условиях и ионно-электронная – в восстановительных [22]), что не позволяет в полной мере относить его к электролитам. В 90<sup>х</sup> годах прошлого столетия интерес исследователей был сосредоточен на других сложных оксидах, проявляющих протонный перенос, среди которых выделялись допированные  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  как материалы, характеризующиеся наивысшими значениями протонной проводимости. Цераты и цирконаты бария являлись основными объектами изучения около двадцати лет, до того момента, когда рядом групп [23,24,25,26] были получены и исследованы сложные оксиды, представляющие собой твердые растворы  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ . Было установлено, что такие материалы обладают преимуществами обеих фаз: химической стабильностью, характерной для цирконатов, и высокой ионной проводимостью, свойственной для цератов. Хотя приоритет по дизайну этих материалов должен быть отдан Wienströer and Wiemhöfer (1997 г. [23]) и Ryu and Haile (1999 г. [24]), работа Yang et al., опубликованная в 2009 г. в журнале Science [26], считается отправной точкой в широком исследовании церато-цирконатов. Подтверждением этого служит тот факт, что материалы системы  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , предложенные авторами, стали наиболее

изучаемыми представителями протонпроводящих электролитов. Считается, что их химическая устойчивость является неудовлетворительной, вследствие чего только в последнее время появились подходы к дизайну систем на их основе, но с повышенным содержанием циркония.



**Рисунок 1** – эволюция и дизайн высокотемпературных протонпроводящих материалов<sup>\*,†</sup>.

Из проведенного краткого анализа, схематично изображенного также на **рисунке 1**, видно, что волна изучения протонпроводящих керамических проводников была обусловлена необходимостью оптимизации их свойств: повышения протонной проводимости и увеличения химической устойчивости. Вместе с тем, исследование других функциональных свойств, важных для практического применения (способность к уплотнению при невысоких

\* Количество публикаций оценено на основе базы данных Google Scholar.

† Данные приведены по работам, найденным по ключевым словам “ $\text{BaCeO}_3$ ” + “barium cerate” + “proton”; для остальных систем – аналогично. Поскольку церато-цирконаты являются комбинацией  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , то все работы по смешанным системам включаются в список работ для соответствующих базовых оксидов. Оценка показывает, что число текущих работ, посвященных индивидуальным системам на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , при этом стремительно уменьшается.



температурах, термическая совместимость, электронная проводимость электролита), можно считать недостаточно полным.

Таким образом, в настоящей диссертации, основанной на работах 2007–2017 гг., предложены подходы к (i) дизайну новых протонпроводящих оксидов со структурой перовскита (главным образом, на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ ), (ii) оптимизации различных функциональных свойств для повышения эффективности твердооксидных электрохимических устройств различного назначения (ТОТЭ, сенсоры) и (iii) разработке технологически привлекательного и экономически приемлемого метода формирования электрохимических ячеек с тонкослойными электролитами.

**Цель работы** – разработка стратегий получения новых протонпроводящих электролитов на основе  $\text{BaCeO}_3$  путем варьирования природы матрицы и допантов для достижения их высокой плотности и улучшенных транспортных характеристик и их эффективного применения в твердооксидных электрохимических устройствах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

**1.** Проведение критического анализа возможных способов получения протонных электролитов на основе церата и цирконата бария в газоплотном виде при относительно невысоких температурах спекания (не более  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ), обоснование метода введения спекающих добавок и выявление его преимуществ и способов преодоления недостатков.

**2.** Получение новых сложных оксидов на основе  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ), установление закономерностей изменения структурных, микроструктурных и электрохимических свойств в зависимости от природы и концентрации 3d-элемента.

**3.** Модификация известных материалов на основе  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{ MO}_n$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$  при  $x \leq 0.5$  и  $\text{M} = \text{Co}$  при  $x > 0.5$ ) оксидами меди и кобальта, а также установление корреляций между содержанием циркония и функциональными свойствами (фазовым составом, химической устойчивостью в различных агрессивных атмосферах, термомеханическими и электротранспортными характеристиками).

**4.** Получение сложных оксидов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}$ , изучение влияния частичного или полного замещения иттрия на  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) на особенности фазообразования, а также на их микроструктурные, термомеханические и электрохимические свойства.

**5.** Разработка технологических приемов формирования электрохимических ячеек на основе тонкослойных (20–50 мкм) протонпроводящих электролитов.

6. Получение единичных ячеек ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов с толщиной 20–50 мкм, электрохимическая аттестация этих ячеек и определение особенностей электропереноса в электролите в зависимости от влажности газовых смесей.

7. Разработка сенсоров для определения концентрации водорода и паров воды в газовых атмосферах, их электрохимическое исследование, определение рабочих диапазонов и демонстрация возможности определения коэффициентов взаимной диффузии для простых газовых смесей.

### Научная новизна:

1. Впервые синтезированы оксидные материалы на основе церата бария  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , содержащего 3d-элементы в качестве со-допантов, и показано, что использование меди ( $\text{M} = \text{Cu}$ ) в небольшом количестве ( $x = 0.01$ ) позволяет получать высокоплотные образцы при пониженных (на 100–250 °С) температурах спекания. Показано, что для керамики состава  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  реализуются высокие значения общей (в том числе, ионной) проводимости за счет улучшенного транспорта по объему и границам зерен.

2. Впервые синтезированы материалы состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  цитрат-нитратным методом, модифицированным введением небольшого количества (1 мас.%) оксида меди или кобальта, а также получены газоплотные керамические образцы при 1450 °С во всем диапазоне изменения содержания циркония. Исследованы их термомеханические характеристики, а также уточнены диапазоны устойчивости материалов при 700 °С в атмосферах паров воды,  $\text{CO}_2$  и 10 об.%  $\text{H}_2\text{S}$  в Ar. Установлены закономерности изменения общей, ионной и электронной проводимости в зависимости от кристаллохимических и микроструктурных факторов. Выявлено, что материалы с сопоставимыми концентрациями церия и циркония являются наиболее подходящими для прикладных аспектов, поскольку они демонстрируют приемлемые параметры стабильности, термического коэффициента линейного расширения и величин общей и ионной проводимости.

3. Впервые исследованы функциональные свойства материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln – один редкоземельный элемент или их комбинация), модифицированных небольшим количеством (0.5 мас.%) оксида меди. Выявлена корреляция между природой допанта и изменением структурных, термомеханических и электрохимических характеристик. Определено, что при высоких значениях ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) происходит нарушение катионной стехиометрии сложных оксидов, которое приводит к ухудшению ионного (в том числе, протонного) транспорта и свойств, зависящих от него. Диспрозий со средней величиной ионного радиуса является оптимальным допантом с точки

зрения электротранспортных свойств, поскольку для Dy-содержащего материала наблюдается улучшенный объемный и зернограничный перенос.

4. Разработаны новые конструкции водородных и пароводяных сенсоров с различным принципом работы (потенциометрическим, амперометрическим, комбинированным), которые позволяют не только определять содержание  $H_2$  и  $H_2O$  в инертных газах в широком диапазоне изменения их концентраций (от 0.1 до 10 об.%), но также оценивать коэффициенты взаимной диффузии компонентов в анализируемых газовых смесях.

5. С применением методов ЭДС с активной нагрузкой и прерывания тока развит подход к оценке электролитической области протонпроводящих материалов, находящихся в условиях большого перепада парциальных давлений кислорода и водорода (режим топливного элемента); на основе этого подхода установлено влияние  $pH_2O$  в катодном и анодном пространствах на ионный и электронный перенос электролитной мембраны.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Определены физико-химические и электрохимические характеристики материалов состава  $BaCe_{0.9-x}Gd_{0.1}M_xO_{3-\delta}$ ,  $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ ,  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-\delta}$ , необходимые для поиска оптимальных электролитов и разработки электрохимических устройств различного назначения (ТОТЭ, сенсоры) на их основе.

2. С помощью метода совместной прокатки пленок разработана технология получения полуэлементов типа “пористый анод/плотный электролит” на основе протонных проводников, которая характеризуется высокой производительностью, возможностью масштабирования, привлекательностью с экономической точки зрения и легкостью варьирования параметров функциональных материалов.

3. Использование разработанных сенсоров позволяет определять концентрации водорода или паров воды в инертных газах при повышенных температурах, что расширяет базу аналитических возможностей. Кроме того, показана возможность оценки коэффициентов взаимной диффузии для бинарных газовых смесей, величины которых находятся в хорошем соответствии с известными данными и, таким образом, могут служить справочной информацией.

4. Электролит нового состава,  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ , демонстрирует (по сравнению с традиционными Y-допированными церато-цирконатами) более высокую проводимость и более низкую энергию активации как в системах с неразделенными газовыми пространствами (симметричные ячейки), так и с разделенными (топливный ячейки); поэтому он является перспективным для разработки среднетемпературных ТОТЭ с повышенной мощностью.

### **Методы исследования**

В рамках выполнения работы был использован комплекс современных и достоверных методов исследования, включая аналитические методы (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, оптическая эмиссионная спектроскопия, ТГ-ДСК анализ, определение удельной поверхности дисперсных и порошковых материалов), методы аттестации керамических и механотермических свойств материалов (определение относительной плотности и усадки материалов, оценка среднего размера зерен, дилатометрия), методы исследования электротранспортных характеристик материалов (4-х зондовый метод на постоянном токе и электрохимическая импедансная спектроскопия на переменном токе), а также электрохимические методы исследования единичных ячеек сенсоров и твердооксидных топливных элементов (вольтамперометрия, осциллография, модифицированный метод ЭДС).

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Способ получения газоплотных образцов (в том числе, индивидуальных материалов и многослойных структур) с применением простого и экономически привлекательного метода введения небольшого количества оксидов некоторых 3d-элементов как спекающих добавок.
2. Фазовый состав, керамические характеристики и функциональные (в том числе, электротранспортные) свойства протонпроводящих материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$  в зависимости от природы/концентрации допантов ( $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) или матрицы ( $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ).
3. Функциональные зависимости выходных параметров электрохимических сенсоров (электрическая разность потенциалов, предельный ток) от концентрации водородсодержащих компонентов в инертных газовых атмосферах при повышенных температурах.
4. Результаты аттестации ТОТЭ и способы повышения электролитических свойств протонпроводящих мембран, функционирующих в режиме работы топливного элемента.

### **Личный вклад автора**

Постановка цели и задач исследований, выбор объектов изучения, их получение, исследование их функциональных свойств, разработка и аттестация электрохимических ячеек, обобщение и анализ полученных данных выполнены лично автором либо с его непосредственным участием. Формирование концепции исследования, обсуждение данных и опубликование основных результатов настоящей работы было выполнено совместно с канд. хим. наук, заведующим лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных

протонных электролитах Института высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН А.К. Деминым.

Аналитическая поддержка оказана центром коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН, а именно канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Б.Д. Антоновым, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. С.В. Плаксиным, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. В.Б. Малковым, канд. хим. наук, науч. сотр. Н.М. Поротниковой, науч. сотр. Н.Г. Молчановой и мл. науч. сотр. А.С. Фарленковым.

### **Апробация работы**

Результаты работы были апробированы на различных научных мероприятиях (конференциях, симпозиумах, школах), а также представлены в российских и международных высокорейтинговых журналах.

Полную информацию о показателях научной активности диссертанта можно найти по [ссылке](#) (или через представленный QR-код), а основная информация приведена ниже.



#### **1) Список основных научных мероприятий:**

1. Российские конференции “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов”, Екатеринбург (2007 г.) и Нальчик (2010 г.).
2. Российские конференции “Физические проблемы водородной энергетики”, Санкт-Петербург; 2009 и 2011 гг.
3. Всероссийские конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка; 2013 г.
4. Международные совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка; 2012, 2014 и 2016 гг.
5. VIII международная конференция “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”, Саратов; 2011 г.
6. Всероссийская конференция “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург; 2012 г.
7. Российские молодежные конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург; 2008, 2010, 2012–2017 гг.

8. Международные молодежные научные форумы “ЛОМОНОСОВ”, Москва; 2008, 2010, 2013 гг.
9. XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013), Russia; 2013.
10. European Fuel Cell Technology & Applications, Italy; 2013.
11. International conference on functional materials for frontier energy issues, Russia; 2015.
12. 3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, Turkey; 2015.
13. IX всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой “ЭМА 2016”, Екатеринбург; 2016 г.
14. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград (2011 г.) и Екатеринбург (2016 г.).
15. International Workshop Prospects on Protonic Ceramic Cells (PPCC-2017), France; 2017.
16. International Conference of Solid State Ionics, China (2007), Poland (2011), Japan (2013), Italy (2017).
17. Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), Екатеринбург; 2017 г.

2) *Список основных опубликованных работ, в том числе монография:*

1. Медведев Д.А., Мурашкина А.А. Современное состояние, проблемы и перспективы применения материалов на основе церата бария. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. – 244 с. ISBN: 978-5-7691-2426-6.

*статьи:*

2. Gorbova E. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – № 21–26. – P. 887–890. <http://doi.org/cjm62s>.
3. Gorbova E. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO<sub>3</sub> / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 207–213. <http://doi.org/bp6hgq>.

4. Gorbova E. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO<sub>3</sub> / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 292–296. <http://doi.org/dn2792>.
5. Medvedev D. Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / D. Medvedev, V. Maragou, T. Zhuravleva, A. Demin, E. Gorbova, P. Tsiakaras // Solid State Ionics. – 2011. – V. 182. – № 1. – P. 41–46. <http://doi.org/b52c5s>.
6. Medvedev D.A. Structure and electrical properties of BaCe<sub>0.77-x</sub>Zr<sub>x</sub>Gd<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.03</sub>O<sub>3-δ</sub> / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, B.D. Antonov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2011. – V. 47. – № 12. – P. 1404–1410. <http://doi.org/fzjcds>.
7. Medvedev D. Novel composite solid state electrolytes on the base of BaCeO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> for intermediate temperature electrochemical devices / D. Medvedev, V. Maragou, E. Pikalova, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. 2013. V. 221. P. 217–227. <http://doi.org/cc4k>.
8. Medvedev D.A. Nanostructured composite materials of cerium oxide and barium cerate / D.A. Medvedev, E.Yu. Pikalova, A.K. Demin, V.R. Khrustov, I.V. Nikolaenko, A.V. Nikonov, V.B. Malkov, B.D. Antonov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – № 2. – P. 270–277. <http://doi.org/cc4m>.
9. Medvedev D. BaCeO<sub>3</sub>: materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 60. – P. 72–129. <http://doi.org/b9zm>.
10. Ananyev M. Cu and Gd co-doped BaCeO<sub>3</sub> proton conductors: experimental vs SEM image algorithmic-segmentation results / M. Ananyev, A. Gavrilyuk, D. Medvedev, S. Mitri, A. Demin, V. Malkov, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 125. – P. 371–379. <http://doi.org/f5z3tp>.
11. Lyagaeva Yu.G. Preparation features of dense ceramics based on barium zirconate / Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, T.V. Yaroslavtseva, S.V. Plaksin, N.M. Porotnikova // Semiconductors. – 2014. – V. 48. – № 10. – P. 1353–1358. <http://doi.org/cc4r>.
12. Medvedev D. Structural, thermomechanical and electrical properties of new (1-x)Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-xBaCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> composites / D. Medvedev, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, I. Korzun, B. Antonov, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 267. – P. 269–279. <http://doi.org/cc4s>.
13. Medvedev D.A. Conductivity of Gd-doped BaCeO<sub>3</sub> protonic conductor in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> atmospheres / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // International Journals of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 36. – № 36. – P. 21547–21552. <http://doi.org/f6wg5s>.

14. Medvedev D. Sulphur and carbon tolerance of  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$  proton-conducting materials / D. Medvedev, Yu. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 716–723. <http://doi.org/f6r5fv>.
15. Lyagaeva J.G. Thermal expansion of materials in the system of barium cerate-zirconate / J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, P. Tsiakaras, O.G. Reznitskikh // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – № 2. – P. 285–289. <http://doi.org/cc4t>.
16. Lyagaeva J. Insights on thermal and transport features of  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting materials / J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 278. – P. 436–444. <http://doi.org/f64k63>.
17. Mitri S. Polarization study of  $\text{Fe|BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.08}\text{Yb}_{0.08}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}\text{|Fe}$  electrochemical cells in wet  $\text{H}_2$  atmosphere / S. Mitri, D. Medvedev, S. Kontou, E. Gorbova, A. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 42. – P. 14609–14615. <http://doi.org/f7xc3v>.
18. Medvedev D.A. Formation of dense electrolytes on the base of  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$  for solid oxide fuel cells application: the role of the solid-state reactive sintering method / D.A. Medvedev, A.A. Murashkina, A.K. Demin // *Review Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 193–213. <http://doi.org/b9zn>.
19. Lyagaeva J. Textured  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb, Y, Gd, Sm, Nd and La}$ ) ceramics obtained by the aid of solid-state reactive sintering method / J. Lyagaeva, D. Medvedev, E. Filonova, A. Demin, P. Tsiakaras // *Scripta Materialia*. – 2015. – V. 109. – P. 34–37. <http://doi.org/cc4w>.
20. Medvedev D.A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes / D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 75. – P. 38–79. <http://doi.org/b9zk>.
21. Pikalova E. Effect of anode gas mixture humidification on the electrochemical performance of the  $\text{BaCeO}_3$ -based Protonic Ceramic Fuel Cell / E. Pikalova, D. Medvedev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 6. – P. 4016–4025. <http://doi.org/f8dnmn>.
22. Kalyakin A. Characterization of proton-conducting electrolyte based on  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$  and its application in a hydrogen amperometric sensor / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 225. – P. 446–452. <http://doi.org/cc4x>.
23. Lyagaeva J. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb, Gd, Sm, Nd, La or Y}$ ) ceramics for solid oxide



fuel cell applications / J. Lyagaeva, B. Antonov, L. Dunyushkina, V. Kuimov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 192. – P. 80–88. <http://doi.org/cc4z>.

**24.** Kalyakin A. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting ceramic / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, A. Volkov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 231. – P. 175–182. <http://doi.org/b9zp>.

**25.** Lyagaeva Yu.G. The modification of  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  with copper oxide: effect on the structural and transport properties / Yu.G. Lyagaeva, G.K. Vdovon, I.V. Nikolaenko, D.A. Medvedev, A.K. Demin // *Semiconductors*. – 2016. – V. 50. – № 6. – P. 839–843. <http://doi.org/cc42>.

**26.** Danilov N. Physico-chemical characterization and transport features of proton-conducting Sr-doped  $\text{LaYO}_3$  electrolyte ceramics / N. Danilov, G. Vdovin, O. Reznitskikh, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – № 11. – P. 2795–2800. <http://doi.org/cc43>.

**27.** Medvedev D. A tape calendaring method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 210. – P. 681–688. <http://doi.org/b9zs>.

**28.** Kochetova N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 77. – P. 73222–73268. <http://doi.org/b9zj>.

**29.** Lyagaeva J. A new Dy-doped  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$  proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, N. Danilov, G. Vdovin, J. Bu, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 40. – P. 15390–15399. <http://doi.org/b9zr>.

**30.** Lyagaeva J. A detailed analysis of thermal and chemical compatibility of cathode materials suitable for  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton electrolytes for solid oxide fuel cell application / J. Lyagaeva, E. Pikalova, D. Medvedev, S. Plaksin, A. Brouzgou, A. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 3. – P. 1715–1723. <http://doi.org/f9vcgx>.

**31.** Pikalova E.Yu. Structure, stability, and thermomechanical properties of Ca-substituted  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  / E.Yu. Pikalova, D.A. Medvedev, A.F. Hasanov // *Semiconductors*. – 2017. – V. 59. – № 4. – P. 694–702. <http://doi.org/f96crd>.

**32.** Danilov N. The effect of oxygen and water vapor partial pressures on the total conductivity of  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  / N. Danilov, J. Lyagaeva, A. Kasyanova, G. Vdovin,

D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Ionics*. – 2017. – V. 23. – № 3. – P. 795–801. <http://doi.org/cc44>.

**33.** Medvedev D. Electrochemical moisture analysis by combining oxygen- and proton-conducting ceramic electrolytes / D. Medvedev, A. Kalyakin, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochemistry Communications*. – 2017. – V. 76. – P. 55–58. <http://doi.org/f9x367>.

**34.** Volkov A. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review / A. Volkov, E. Gorbova, A. Vylkov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2017. – V. 244. – P. 1004–1015. <http://doi.org/f93vt6>.

**35.** Antonova E.P. Development of electrochemically active electrodes for  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting electrolyte / E.P. Antonova, A.A. Kolchugin, E.Yu. Pikalova, D.A. Medvedev, N.M. Bogdanovich // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 55–61. <http://doi.org/cc45>.

**36.** Lyagaeva J. Improved ceramic and electrical properties of  $\text{CaZrO}_3$ -based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method / J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demin, I. Animitsa, P. Tsiakaras // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 9. – P. 7184–7192. <http://doi.org/cc46>.

**37.** Danilov N. Electrochemical approach for analyzing electrolyte transport properties and their effect on protonic ceramic fuel cell performance / N. Danilov, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – № 32. – P. 26874–26884. <http://doi.org/ccwr>.

**38.** Danilov N.A. Affinity of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -based layered cobaltites with protonic conductors of cerate-zirconate family / N.A. Danilov, A.P. Tarutin, J.G. Lyagaeva, E.Yu. Pikalova, A.A. Murashkina, D.A. Medvedev, M.V. Patrakeevev, A.K. Demin // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 17. – P. 15418–15423. <http://doi.org/ccwq>.

**39.** Lyagaeva J.  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, G. Vdovin, L. Hakimova, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 251. – P. 554–561. <http://doi.org/ccwp>.

**40.** Danilov N. Grain and grain boundary transport in  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln – Y or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / N. Danilov, E. Pikalova, J. Lyagaeva, B. Antonov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 366. – P. 161–168. <http://doi.org/cc34>.

**и патенты:**

41. Пат. 2506246 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/50, С 04 В 35/64. Способ получения газоплотной керамики на основе оксида церия и церата бария / Медведев Д.А., Мурашкина А.А., Сергеева В.С., Демин А.К.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2012113079/03; заявл. 03.04.2012; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с. [Ссылка](#).

42. Пат. 2522492 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/634. Способ изготовления газоплотной керамики для элементов электрохимических устройств / Мурашкина А.А., Сергеева В.С., Гульбис Ф.Я., Медведев Д.А., Демин А.К.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2012141531/03; заявл. 01.10.2012; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. – 8 с.: ил. [Ссылка](#).

43. Пат. 2548614 Российская Федерация, МПК G 01 N 13/00. Способ определения коэффициента диффузии горючих газов в азоте / Калякин А.С., Фадеев Г.И., Медведев Д.А., Демин А.К., Волков А.Н.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2014116183/28; заявл. 22.04.2014; опубл. 20.04.2015, Бюл. № 11. – 8 с.: ил. [Ссылка](#).

3) *Результаты научной активности отражены в следующих научных базах и платформах:*



<http://orcid.org/0000-0003-1660-6712>



<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56007318500>



<http://www.researcherid.com/rid/E-4861-2017>



[http://elibrary.ru/author\\_profile.asp?authorid=607236](http://elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=607236)



<https://scholar.google.ru/citations?user=QXJzpdEAAAAJ&hl>



[https://www.researchgate.net/profile/Dmitry\\_Medvedev2](https://www.researchgate.net/profile/Dmitry_Medvedev2)



<https://www.mendeley.com/profiles/dmitry-medvedev2/>

QR-коды к научным базам и платформам приведены в соответствующем порядке ниже.





### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и трех приложений. Материал изложен на 274 страницах и включает 35 таблиц, 159 рисунков и список цитируемой литературы из 455 наименований.

# Глава 1. Современное состояние в области дизайна, получения и применения высокотемпературных протонпроводящих материалов

Данный раздел представляет собой аналитический обзор, который включает информацию о текущих достижениях в области разработки протонпроводящих оксидных электролитов, их транспортных характеристиках, в том числе особенностях протонного переноса, а также проблемах их получения и применения в электрохимических устройствах различного назначения.

## 1.1. Краткое описание протонпроводящих материалов и их классификация

Многие годы твердооксидные материалы, способные демонстрировать протонный перенос, привлекают повышенное внимание из-за уникальных свойств, связанных с образованием, устойчивостью и транспортом протонов [27]. Протоны из-за их малого размера, отсутствия электронной оболочки и малой массы могут взаимодействовать с различными ионами, формируя новые группировки с выраженной донорно-акцепторной связью, например,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , и другие [28]. Направленное движение протонов обуславливает ионную проводимость, которая может доминировать при определенных условиях.

Согласно наиболее общей классификации, основанной на температурном интервале, в рамках которых протонные группы устойчивы, протонпроводящие материалы могут быть разделены на следующие подклассы [27]:

- низкотемпературные протонпроводящие материалы, функционирующие, как правило, при  $T_{\text{раб.}} < 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- среднетемпературные протонпроводящие материалы с  $T_{\text{раб.}} = 150\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- высокотемпературные протонпроводящие материалы с  $T_{\text{раб.}}$ , как правило, более  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Здесь стоит оговориться, что выделенные температурные диапазоны являются чисто условными, и они не связаны с температурными диапазонами работы электрохимических устройств, разработанных на их основе. Так, электрохимические устройства с высокотемпературными протонпроводящими (оксидными) электролитами могут быть

классифицированы на низко-, средне- и высокотемпературные с примерными рабочими температурами  $<500$ ,  $500\text{--}700$  и  $>800$  °C соответственно.

Для ионных проводников, относящихся к первым двум классам, протонные группировки устойчивы при рабочих температурах ( $T_{\text{раб.}}$ ), но затем разлагаются при превышении критической температуры и не могут демонстрировать протонный транспорт. Примерами таких материалов являются кислоты [29], кристаллогидраты оксидов [30], гидроксиды [31], аммониевые соединения [32], а также некоторые органические соединения [33].

Отличительная черта высокотемпературных протонпроводящих материалов состоит в том, что протоны не являются структурными элементами базовых оксидов. Протонный транспорт появляется посредством взаимодействия этих систем с водородсодержащими компонентами газовой атмосферы при повышенных температурах [34].

Первые исследования, посвященные изучению протонного переноса в некоторых оксидных материалах ( $\text{ZnO}$  [35],  $\text{LaAlO}_3$  [36],  $\text{BaTiO}_3$  [37]), были проведены около семидесяти лет назад. Но только работы Iwahara et al. в начале 80-х годов прошлого столетия [19–21] продемонстрировали, что значимый протонный транспорт может быть реализован в оксидах на основе  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{LaYO}_3$  со структурой перовскита.

К настоящему времени протонный перенос является отличительной чертой многих оксидных систем. Последние в свою очередь могут быть классифицированы по различным признакам:

① Природа переноса:

- униполярные протонные проводники;
- со-ионные (протонные и кислородионные) проводники;
- смешанные ионно-электронные ( $\text{H}^+/\text{e}$  или  $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}$ ) проводники.

Природа переноса тесно связана с особенностями кристаллической структуры и условиями измерения. Например, допированные оксиды на основе  $\text{BaVO}_3$  ( $\text{V} = \text{Ce}, \text{Zr}$ ) могут обладать: униполярной протонной проводимостью (увлажненные восстановительные атмосферы и низкие температуры), униполярной кислородионной проводимостью (в сухих окислительных условиях при низких температурах), со-ионной проводимостью (увлажненные атмосферы при высоких температурах или увлажненные окислительные атмосферы при низких температурах), а также смешанной ионно-электронной проводимостью (окислительные атмосферы при высоких температурах) [38,39].

② Тип кристаллической структуры:

- перовскит;
- браунимиллерит;
- флюорит;

- апатит;
- майенит и др.

Наивысшие значения протонной проводимости достигнуты для оксидных систем, обладающих большим объемом элементарной ячейки и большими каналами миграции. Хотя протон не встречает существенного барьера в кристаллической решетке из-за своего размера, его подвижность находится во взаимосвязи с динамикой кислородной решетки [40]. Это означает, что высокая протонная проводимость реализуется для материалов, характеризующихся также высокой кислородионной проводимостью (в осушенных атмосферах). Перовскитная структура на основе больших катионов является наиболее благоприятна для высокого протонного транспорта [41].

### 3 Организация кислородного дефицита:

- примесное разупорядочение;
- структурное разупорядочение.

Для большинства случаев необходимое условие реализации протонного транспорта в структуре – наличие в ней кислородных вакансий. Они могут быть созданы либо путем акцепторного допирования, при котором происходит компенсация дефектов с эффективным отрицательным зарядом ( $A'_B$  и  $A''_B$ ), либо путем структурных изменений, связанных с образованием полиэдров с уменьшенным координационным числом. В первом случае дефекты в анионной подрешетке называются примесными кислородными вакансиями ( $V_O^{**}$ ), тогда как во втором случае – структурными кислородными вакансиями ( $V_O^x$ ). Помимо этих двух типов межузельные вакансии ( $V_i^x$ ), присутствующие в материалах на основе майенита [42] или вольфраматов редкоземельных элементов [43], также могут быть ответственными за протонный транспорт.

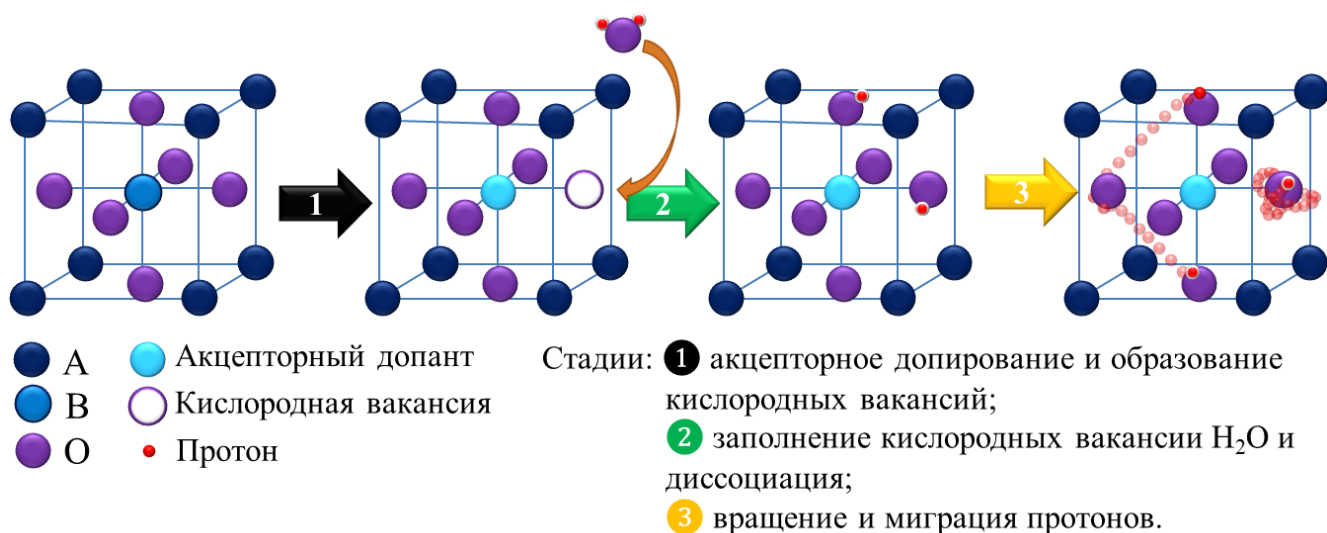
## 1.2. Особенности протонного переноса в высокотемпературных протонпроводящих материалах

### 1.2.1. Механизм протонного транспорта

Протонный транспорт в оксидных материалах при высоких температурах осуществляется по механизму Гроттуса, предложенному около двухсот лет назад [44].

Протон ( $H^+$ ) не является собственным структурным элементом твердых оксидов; он формируется посредством контакта оксида с водородсодержащими компонентами газовой

атмосферы. При этом он находится в сильном взаимодействии с электроотрицательными ионами. Связь О–Н является более слабой по сравнению с ионной (в том числе, гидроксидной  $\text{OH}^-$  [45]) и претерпевает разрыв при сообщении ей достаточной энергии. Это приводит к возникновению механизма термически активированного переноса. Данный механизм включает две основные стадии (см. упрощенную схему на [рисунке 1.1](#) [34,46]): вращение протона вблизи кислородного иона с последующим его перескоком к соседнему иону кислорода. Первая стадия характеризуется высокими скоростями вращения протона и низким энергетическим барьером (менее 0.1 эВ [34]). Вторая стадия – перескок протона от одного аниона либо в пределах одного координационного полиэдра (внутриполиэдральный прыжок), либо между таковыми (межполиэдральный прыжок) – является, как правило, лимитирующей стадией с энергией активации  $\sim 0.5$  эВ [34].



**Рисунок 1.1** – формирование протонов и их транспорт в перовскитной структуре  $\text{ABO}_3$ .

### 1.2.2. Параметры, обуславливающие протонный перенос, и факторы, оказывающие влияние на него

В большинстве случаев, наличие кислородных вакансий является необходимым условием формирования протонного транспорта в оксидах. Согласно третьей классификации, представленной в предыдущем разделе, кислородные вакансии могут быть созданы путем акцепторного допирования (примесные дефекты) или за счет структурных особенностей оксида (структурные дефекты). Ниже рассмотрены основные закономерности, характерные для оксидов с разупорядочением по примесному типу.

Кислородные вакансии в условиях повышенной влажности заполняются молекулами воды посредством их диссоциативной адсорбции поверхностью оксида и последующего растворения диссоциатов в анионных вакансиях. Этот процесс может быть описан в рамках квазихимического подхода (номенклатура Крегера-Винка [47]). Так, взаимодействие



большинства оксидов с паром при повышенных температурах приводит к появлению новых структурных элементов:



где  $\text{O}_\text{O}^{\times}$  – ион кислорода в своем нормальном узле,  $\text{OH}_\text{O}^{\bullet}$  – протон, локализованный на ионе кислорода (протонный дефект) и  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  – кислородные вакансии, созданные в кристаллической структуре при акцепторном допировании. Например, формирование кислородных вакансий для Gd-допированного  $\text{BaCeO}_3$  описывается следующим образом:



Применяя закон действующих масс к **реакции (1.1)**, концентрацию протонных дефектов можно выразить как:

$$[\text{OH}_\text{O}^{\bullet}] = K_w^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2} (p\text{H}_2\text{O})^{1/2}, \quad (1.3)$$

где  $K_w$  – константа равновесия **реакции (1.1)**,  $p\text{H}_2\text{O}$  – парциальное давления паров воды. Здесь квадратные скобки обозначают концентрацию соответствующих дефектов в формульных (безразмерных) единицах. Переход к мольной концентрации дефектов (моль  $\text{м}^{-3}$ ) может быть осуществлен путем отнесения этих значений к мольному объему вещества. Кроме того, здесь и далее парциальное давление любого компонента выражено в безразмерной форме ( $p_j = P_j/P_0$ , где  $P_0 = 1$  атм).

Функциональная зависимость концентрации протонных дефектов от парциального давления паров воды (**уравнение (1.3)**) упрощена, поскольку концентрация кислородных вакансий также может являться функцией  $p\text{H}_2\text{O}$ . Анализ дефектной структуры протонпроводящих оксидов (**система уравнений (1.4)**) позволяет получить аналитические уравнения, описывающие концентрацию всех носителей зарядов в зависимости от концентрации акцепторной примеси ( $[\text{R}'_\text{B}]$ ) и парциальных давлений компонентов ( $p\text{H}_2\text{O}$ ,  $p\text{O}_2$ ).

$$\left\{ \begin{array}{l} K_w = \frac{[\text{OH}_\text{O}^{\bullet}]^2}{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]p\text{H}_2\text{O}}, \\ K_h = \frac{p^2}{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}](p\text{O}_2)^{1/2}}, \\ K_{\text{pn}} = pn, \\ [\text{R}'_\text{B}] = 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_\text{O}^{\bullet}]. \end{array} \right. \quad (1.4)$$

Здесь  $K_h$  и  $K_{\text{pn}}$  – константы равновесия следующих реакций:



$p$  – концентрация электронных дырок ( $[h^{\bullet}]$ ),  $n$  – концентрация электронов ( $[e^{\bullet}]$ ). Решая **систему уравнений (1.4)**, можно получить следующие функциональные зависимости [48]:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{OH}_0^{\bullet}] = \frac{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}{4} \left[ \left( 1 + \frac{8[\text{R}'_B]}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right], \\ [\text{V}_0^{\bullet\bullet}] = \frac{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}{16} \left[ \left( 1 + \frac{8[\text{R}'_B]}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right]^2, \\ p = \left( \frac{K_w K_h}{16} \right)^{1/2} (p\text{O}_2)^{1/4} (p\text{H}_2\text{O})^{1/2} \left[ \left( 1 + \frac{8[\text{R}'_B]}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right], \\ n = K_{pn} \left( \frac{K_w K_h}{16} \right)^{-1/2} (p\text{O}_2)^{-1/4} (p\text{H}_2\text{O})^{-1/2} \left[ \left( 1 + \frac{8[\text{R}'_B]}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w} \right)^{1/2} - 1 \right]^{-1}. \end{array} \right. \quad (1.7)$$

Рассматривая **систему уравнений (1.4)** совместно с выражением, связывающим баланс кислородных позиций:

$$[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_0^{\bullet}] + [\text{O}_0^x] = 3, \quad (1.8)$$

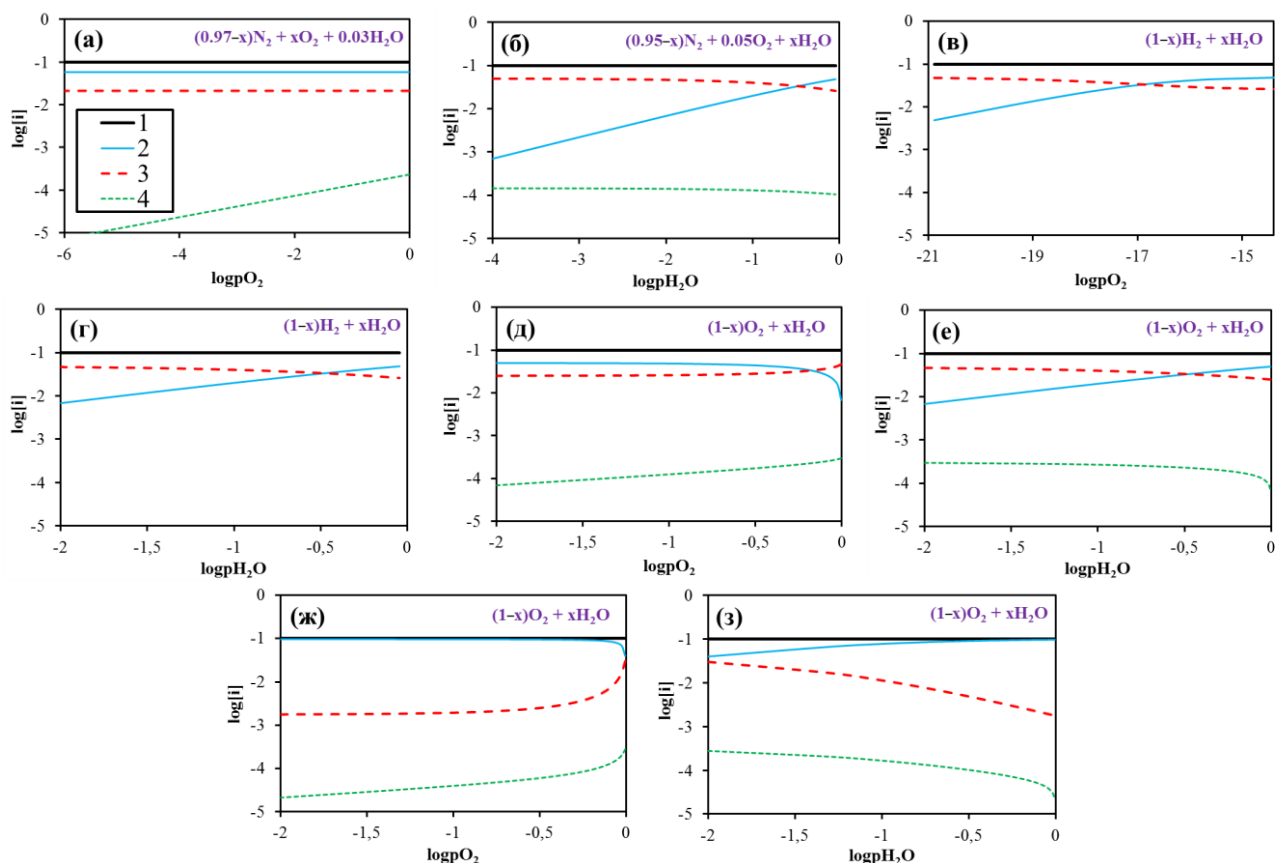
можно получить несколько отличные функциональные зависимости [49]:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{OH}_0^{\bullet}] = \frac{-3 + \sqrt{9 + \frac{4 - p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w} [\text{R}'_B] (6 - [\text{R}'_B])}}{\frac{4 - p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}{p\text{H}_2\text{O} \cdot K_w}}, \\ [\text{V}_0^{\bullet\bullet}] = \frac{[\text{R}'_B] - [\text{OH}_0^{\bullet}]}{2}, \\ p = K_h^{1/2} \left( \frac{[\text{R}'_B] - [\text{OH}_0^{\bullet}]}{6 - [\text{R}'_B] \cdot [\text{OH}_0^{\bullet}]} \right)^{1/2} (p\text{O}_2)^{1/4}, \\ n = K_{pn} K_h^{-1/2} \left( \frac{[\text{R}'_B] - [\text{OH}_0^{\bullet}]}{6 - [\text{R}'_B] \cdot [\text{OH}_0^{\bullet}]} \right)^{-1/2} (p\text{O}_2)^{-1/4}. \end{array} \right. \quad (1.9)$$

Обе **системы уравнений (1.4)** и **(1.9)** одинаково хорошо описывают концентрацию дефектов при вариации  $p\text{O}_2$  и  $p\text{H}_2\text{O}$  в изотермических условиях. На **рисунке 1.2** представлены соответствующие зависимости при равновесии оксида с модельными газовыми средами. Эти данные получены с использованием **системы (1.9)**.

Стоит отметить, что ряд допущений и упрощений были приняты при рассмотрении и описании дефектной структуры протонпроводящих материалов:

❶ Схема, представленная на **рисунке 1.1**, упрощена, поскольку формирование протонов является более сложным процессом, включающим стадии адсорбции молекул воды поверхностью оксида, ее диссоциации на этой поверхности, а также диффузии образовавшихся протонов в объем материала по схеме “поверхность ↔ границы зерен ↔ объем” или “поверхность ↔ объем”. Кроме того, маршруты протонного транспорта зависят в сильной степени от природы электродных систем, находящихся в контакте с протонпроводящим материалом (**таблица 1.1**).



**Рисунок 1.2** – концентрационные зависимости заряженных дефектов в зависимости от  $p_{O_2}$  и  $p_{H_2O}$  в модельных газовых атмосферах: 1 –  $[M'_B]$ , 2 –  $[OH^*_O]$ , 3 –  $[V^{**}_O]$  и 4 –  $[h^*]$ . Концентрация акцепторной примеси равна 0.1. Параметры  $K_w$  и  $K_p$  составляют  $0.1$  и  $2.0 \cdot 10^{-6}$  ( $900^\circ C$ , графики (а)–(е)) и  $5.0$  and  $2.5 \cdot 10^{-6}$  ( $600^\circ C$ , графики (ж) и (з)) соответственно. Для материалов на основе  $BaCeO_3$  и  $BaZrO_3$  электронная проводимость n-типа в увлажненных восстановительных условиях мала, вследствие чего концентрация электронов исключена из рассмотрения.

**Таблица 1.1** – элементарные стадии протонного переноса в системе электрод/электролит в зависимости от природы электрода [50].

Стадия	Электрод со смешанной $O^{2-}/e'$ проводимостью	Электрод со смешанной $H^+/e'$ проводимостью
1	$H^+_{(электролит)} \rightleftharpoons H^+_{(тфг)}$	$H^+_{(электролит)} \rightleftharpoons H^+_{(межфазн.)}$
2	$O^{2-}_{(тфг)} + 2H^+_{(тфг)} \rightleftharpoons H_2O_{(тфг)}$	$H^+_{(межфазн.)} \rightleftharpoons H^+_{(электрод,поверхн.)}$
3	$H_2O_{(тфг)} \rightleftharpoons H_2O_{(г)}$	$2H^+_{(электрод,поверхн.)} + O^{2-}_{(адс.)} \rightleftharpoons H_2O_{(адс.)}$
4	-	$H_2O_{(адс.)} \rightleftharpoons H_2O_{(г)}$

**Обозначения:**

г – газ, тфг – трехфазная граница, межфазн. – межфазная граница, адс. – адсорбированная форма, поверхн. – поверхность.

② Хотя **реакция (1.1)** наиболее распространена, могут быть реализованы другие механизмы появления протонного переноса в оксидах.

Если материалы обладают электронной проводимостью n-типа наряду с протонной (например, смешанные проводники типа  $H^+/e'$ ), протонные дефекты могут быть образованы без участия кислородных вакансий:

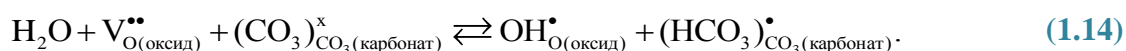
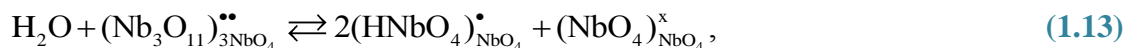


Безэлектродные мембранные реакторы для получения/очистки водорода основаны на этом принципе [ 51 ]. Эта же реакция имеет место на границе электрод/электролит электрохимических реакторов получения аммиака [ 52 ], водородных сенсоров [ 53 ] и водородных насосов [54].

**Реакции (1.11)** и **(1.12)** могут протекать для редокс-активных систем (например, кислородных электродов со смешанной проводимостью типа  $H^+/h^\bullet$  или  $O^{2-}/H^+/h^\bullet$  [55]):



③ Квазихимическое описание протонпроводящих оксидов опирается на образование кислород-водородной пары ( $OH_O^\bullet$ ). Для некоторых сложных оксидов ( $LaNbO_4$ ) и композитных систем (оксид/карбонат) предполагается формирование более сложных дефектов, ответственных за протонный транспорт [56,57]:



④ Выведенные аналитические **выражения (1.4)** и **(1.9)** соответствуют объемным характеристикам оксидов. В реальных системах процессы переноса осложнены влиянием поверхности керамики и состоянием границ зерен в виду их химической неоднородности [58,59,60,61].

⑤ Вышеприведенные модели основаны на принципе свободных (невзаимодействующих) дефектов. Однако сообщается, что для протонпроводящих материалов возможно образование комплексов дефектов при сравнительно невысоких температурах [62]:



Формирование таких ассоциатов приводит к снижению концентраций кислородных вакансий (и даже протонов) относительно номинальных значений, оказывая существенное влияние на гидратацию материалов и протонный перенос.

⑥ Наконец, реальная концентрация кислородных вакансий может быть намного ниже номинального значения, заданного концентрацией допанта ( $[R'_B]_{\text{эффективн.}} = 2[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{\text{эффективн.}}$ ), вследствие перераспределения допанта по А- и В-позициям перовскита  $A^{2+}B^{4+}O_3$ ; соответственно, реальная концентрация протонов будет занижена по сравнению с ожидаемыми значениями, согласно условию полного заполнения кислородных вакансий молекулами воды ( $2[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{\text{эффективн.}} = [OH^*_O]_{\text{эффективн.}}$ ). В качестве примера стоит привести работу [63], в которой был обнаружен такой эффект для материала на основе  $BaCeO_3$ , допированного элементом с большим ионным радиусом ( $Nd^{3+}$ ). Авторами установлено, что большое количество неодима (50% от номинально введенного в цериевую подрешетку) занимало бариевую подрешетку, проявляя таким образом донорные свойства примеси.

С точки зрения термодинамического подхода константа равновесия **реакции гидратации (1.1)** может быть выражена не через активности соответствующих участников реакции, а через термодинамические параметры:

$$K_w = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right), \quad (1.18)$$

где  $\Delta H^\circ$  – стандартная мольная энтальпия, а  $\Delta S^\circ$  – стандартная мольная энтропия,  $T$  – абсолютная температура. Параметры  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  определяются физико-химическими и структурными свойствами материалов (**таблица 1.2**) и характеризуют стабильность протонов в этих оксидах. Анализ **рисунка 1.3**, показывающего влияние этих параметров на концентрацию протонов в зависимости от температуры, позволяет выделить несколько особенностей:

① Концентрация протонов снижается с увеличением температуры вследствие экзотермической природы реакции гидратации. Это снижение начинается с определенной температуры, величина которой уменьшается с ростом  $\Delta H^\circ$  или уменьшением  $\Delta S^\circ$ .

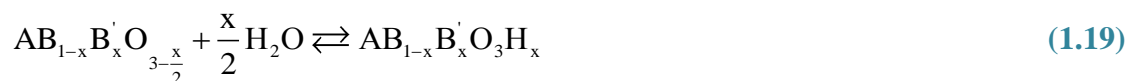
② В условиях полной гидратации оксидов концентрация протонов принимает постоянные значения и не увеличивается с дальнейшим снижением температуры. При этом их максимальная концентрация определяется концентрацией акцепторной примеси согласно уравнению  $[R'_B] = [OH^*_O]$ , которое легко может быть получено из последнего уравнения **системы (1.4)** с учетом полного заполнения кислородных вакансий молекулами воды ( $[V_{O^{\bullet\bullet}}] \approx 0$ ).

3 Близкие температурные профили концентраций протонов могут быть получены для различных материалов (например,  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [65] и  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [66]) ввиду определенного сочетания значений  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ .

**Таблица 1.2** – термодинамические параметры процесса гидратации некоторых оксидов.

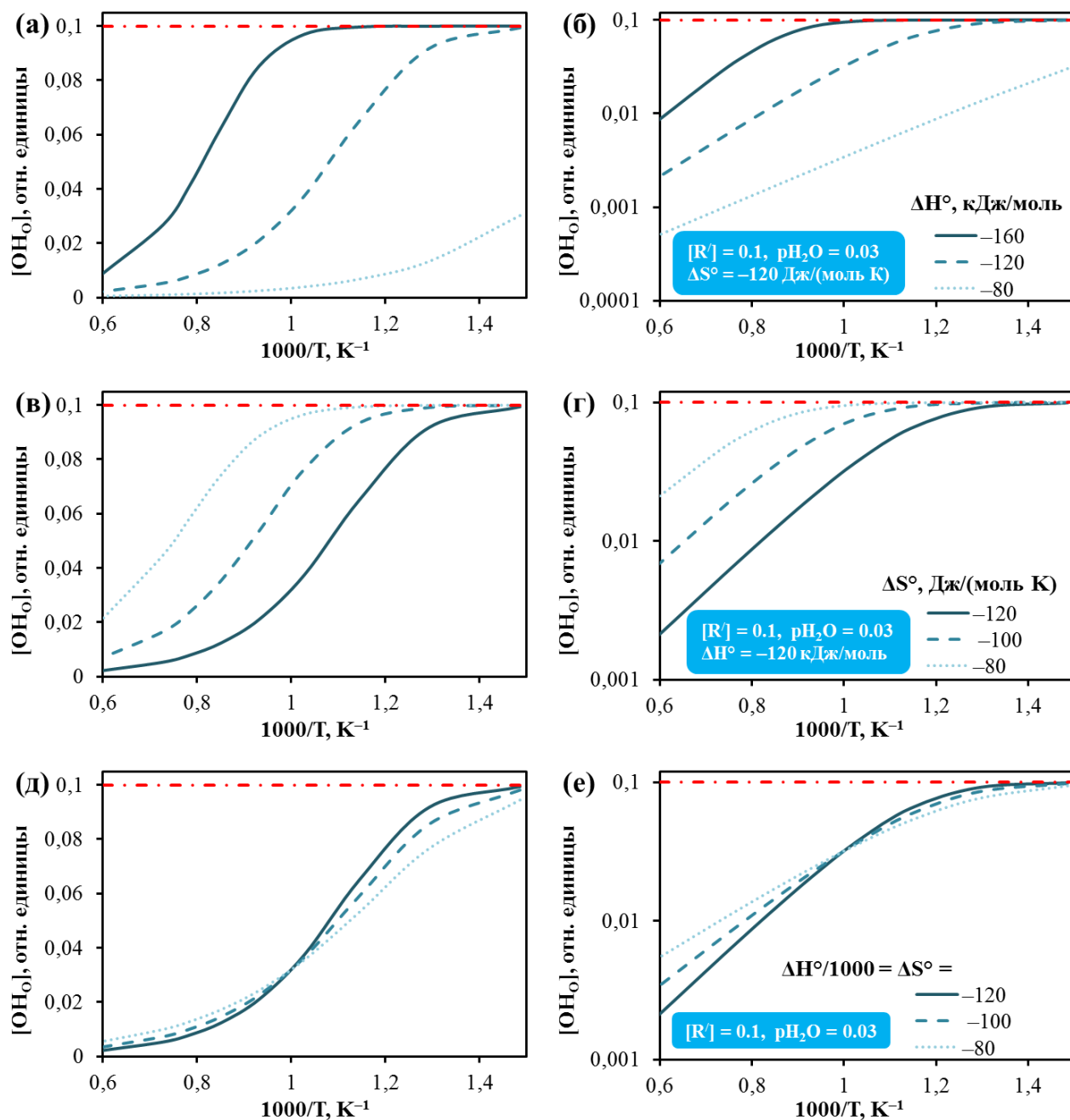
Материал	$\Delta H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	Источник
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	-138	-142	[64]
	-122	-119	[65]
	-123	-113	[66]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	-127	-126	[65]
$\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	-106	-104	[66]
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	-62.6	-70.1	[67]
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	-93	-96	[66]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	-79.5	-88.9	[41]
	-83.3	-91.2	[66]
$\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	-157	-128	[68]
$\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.17}\text{Nb}_{1.83}\text{O}_{9-\delta}$	-65.2	-103.7	[41]
$\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$	-78.5	-111	[69]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$	-97	-112	[70]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$	-141	-111	[71]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$	-90	-70	[72]
$\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$	-128	-150	[73]

Величины термодинамических параметров гидратации обычно определяют путем подгонки модельной зависимости (первое уравнение системы (1.7) или (1.9)) к экспериментальным результатам, полученным с помощью весовых методов (например, термогравиметрического метода анализа). Как видно из следующего уравнения



изменение концентрации протонов зависит от соответствующего изменения массы образца. Изменяя его в зависимости от изменения температуры ( $p\text{H}_2\text{O} = \text{const}$ ), рассчитывают экспериментальные значения концентрации протонов. После этого проводят варьирование параметра  $K_w$  (до достижения соответствия теоретически рассчитанных концентраций протонов с экспериментальными данными), а также построение полученных значений в зависимости от

температуры. Согласно **уравнению (1.18)** на основе наклона зависимости в аррениусовских координатах  $\ln K_w \div 1/T$  можно рассчитать стандартную молярную энтальпию процесса, а на основе пересечения зависимости с осью ординат – стандартную молярную энтропию.



**Рисунок 1.3** – температурные зависимости концентрации протонов при изменении стандартной молярной энтальпии (а, б), стандартной молярной энтропии (в, г) и их совместном изменении (д, е). Концентрация акцепторной примеси постоянна (0.1 отн. ед.) и показана красной штрихпунктирной линией. Графики (б), (г) и (е) представлены в полулогарифмических координатах, их данные аналогичны данным графиков (а), (в) и (д) соответственно.

### 1.3. Представители высокотемпературных протонных проводников со структурой перовскита

#### 1.3.1. Материалы на основе церата бария

Одни из наиболее изучаемых протонпроводящих систем – это оксиды на основе церата бария ( $\text{BaCeO}_3$ ) [74]. Среди материалов со структурой перовскита для них достигнуты наивысшие значения ионной (протонной) проводимости, которые могут быть обусловлены некоторыми особенностями оксида:

① Высокая подвижность дефектов.  $\text{BaCeO}_3$  состоит из крупных катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  и обладает большим свободным объемом ячейки, который способствует облегченному ионному и протонному транспорту по свободным каналам [75].

② Высокая концентрация дефектов. Экспериментально установлено, что способность материалов к гидратации возрастает со снижением электроотрицательности элементов (например, в рядах  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$  и  $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ce}$ ) [41]. Поэтому для допированного  $\text{BaCeO}_3$  концентрация протонных дефектов может достигать теоретического предела.

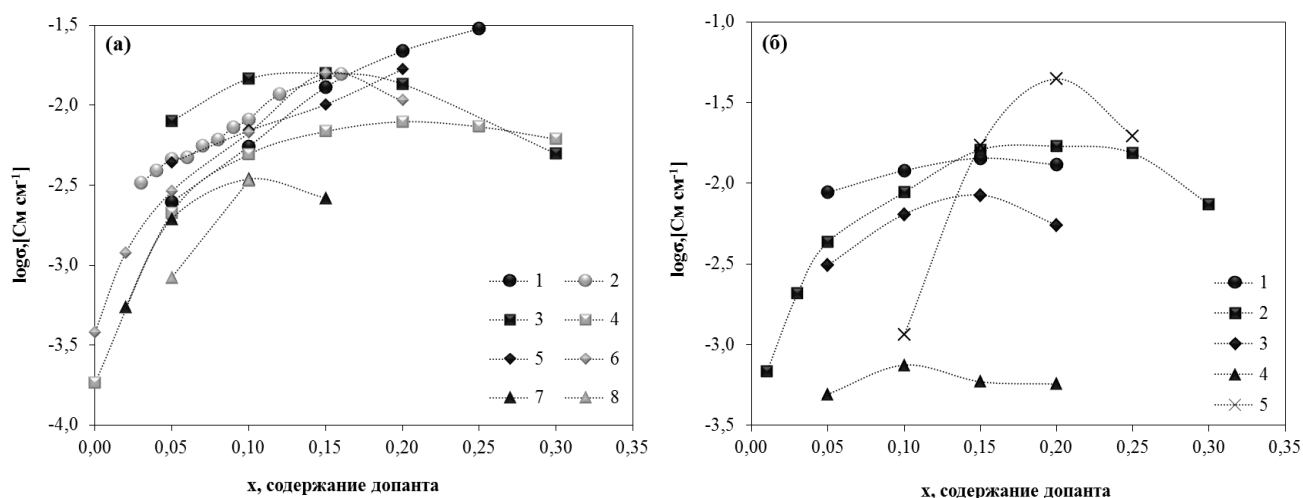
③ Низкое сопротивление границ зерен. Межзеренные границы вносят низкий вклад в общий электроперенос [76,77] из-за приемлемой способности материалов к спеканию.

В литературе широко исследованы материалы на основе церата бария, допированного элементами ряда лантаноидов ( $\text{Ln}$  [74]): Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu. Кристаллическая структура материала  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  (перовскит с орторомбической сингонией, пространственная группа  $\text{Pm}\bar{c}\text{n}$ ), как правило, сохраняется при изменении  $x$  в пределах области гомогенности. Тем не менее, в литературе описаны системы на основе церата бария с высоким уровнем допирования Ln, кристаллизующиеся в структуру перовскита с моноклинной, ромбоэдрической или кубической симметрией [78].

Проводимость в образцах  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  возрастает с увеличением  $x$ , достигая максимального значения при  $x = 0.1-0.2$  в зависимости от природы акцепторной примеси (рисунок 1.4). Подобные максимумы характерны и для других допированных оксидов [79]. Их появление обусловлено тем, что введение относительно низких концентраций примеси  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в структуру перовскита приводит к образованию кислородных вакансий, тогда как вблизи точки, соответствующей максимальной проводимости, формирование свободных вакансий практически прекращается, и дальнейшее допирование приводит к образованию ассоциатов типа  $(\text{R}'_{\text{Ce}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^\bullet$  и  $(\text{R}'_{\text{Ce}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{R}'_{\text{Ce}})^x$ . Появление таких ассоциатов обуславливает снижение проводимости и увеличение энергии активации подвижности кислородных вакансий. Предел растворимости большинства редкоземельных элементов в церате бария находится в области



$x = 0.2-0.3$ ; при бóльших их концентрациях наряду с основной структурой перовскита формируется фаза на основе  $\text{BaLn}_2\text{O}_4$  [80,81].



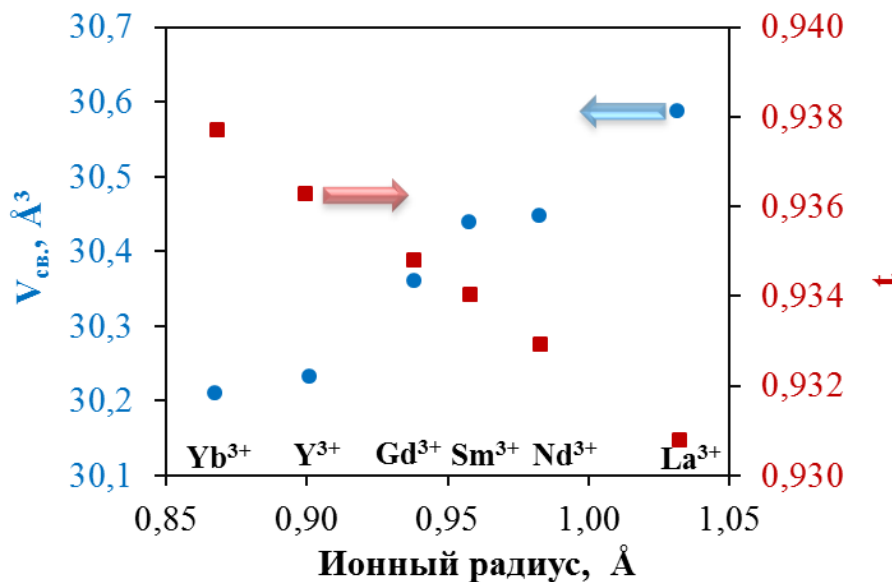
**Рисунок 1.4** – электропроводимость материалов состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [82].

(а) Атмосфера влажного воздуха: 1 –  $\text{Ln} = \text{Gd}$  [ 83 ], 2 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$  [ 84 ], 3 –  $\text{Ln} = \text{Gd}$  [81], 4 –  $\text{Ln} = \text{Gd}$  [ 85 ], 5 –  $\text{Ln} = \text{Gd}$  [ 86 ], 6 –  $\text{Ln} = \text{Sm}$  [ 87 ], 7 –  $\text{Ln} = \text{La}$  [ 88 ], 8 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$  [88].  
 (б) Атмосфера влажного водорода: 1 –  $\text{Ln} = \text{Gd}$  [ 89 ], 2 –  $\text{Ln} = \text{Sm}$  [80], 3 –  $\text{Ln} = \text{Dy}$  [ 90 ], 5 –  $\text{Ln} = \text{Gd}$  [85].

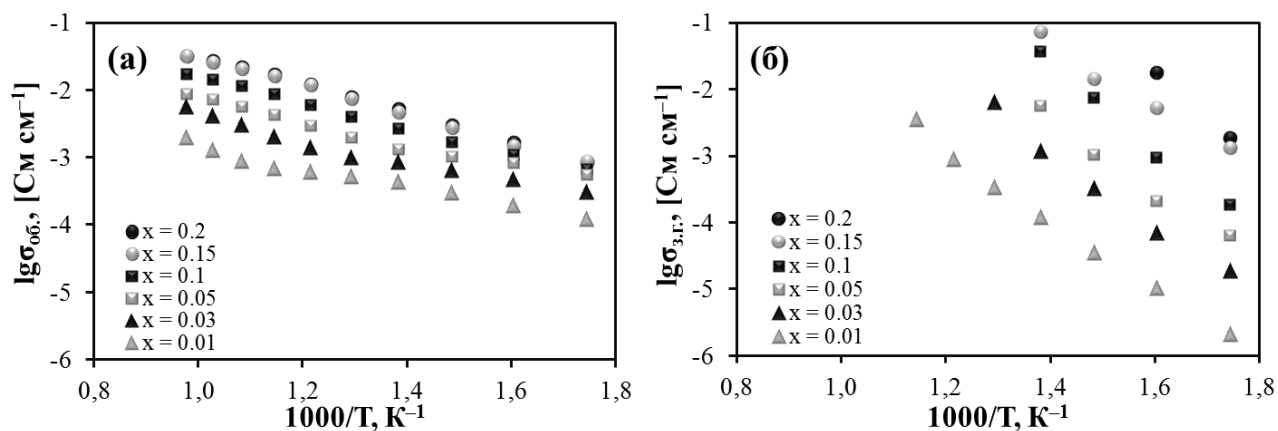
Amsif et al. [75] исследовали влияние различных акцепторных примесей на ионную проводимость материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$  и пытались выявить наиболее оптимальный допант. Используя понятия свободного объема элементарной ячейки ( $V_{\text{св.}}$ ) и фактора толерантности ( $t$ ), которые связаны со структурными характеристиками материалов, они установили, что допанты со средним ионным радиусом ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) в ряду лантаноидов должны быть наиболее перспективными. Экспериментально было подтверждено, что образец состава  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  имеет самую высокую проводимость среди других образцов из-за достижения высоких значений обоих параметров  $V_{\text{св.}}$  и  $t$  (**рисунок 1.5**).

Стоит отметить, что при температурах больше  $600-650\text{ }^\circ\text{C}$  ионный транспорт в  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  определяется, как правило, объемными свойствами электролитов, тогда как при более низких температурах становится существенным влияние границ зерен на электро- и массоперенос керамических образцов (**рисунок 1.6**). В то же время увеличение концентрации акцепторной примеси способствует снижению вклада зернограничного сопротивления в общее сопротивление материалов ( $R_{\text{з.г.}}/R_{\text{общее}}$ ). Например, объемная (ионная) проводимость  $\text{BaCe}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ , измеренная во влажной восстановительной атмосфере, увеличивается от  $12.2$  до  $68.5\text{ мСм см}^{-1}$  при увеличении температуры от  $300$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; при этом отношение  $R_{\text{з.г.}}/R_{\text{общее}}$

уменьшается от 0.99 до 0.15 соответственно [80]. Рост концентрации самария от 1 до 20 мол.% в  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$  приводит к увеличению объемной (ионной) проводимости от 12.2 до 87.2 мСм см<sup>-1</sup> при 300 °С и соответственному уменьшению  $R_{з.г.}/R_{общее}$  от 0.99 до 0.30.



**Рисунок 1.5** – Зависимость свободного объема ( $V_{\text{free}}$ ) и фактора толерантности ( $t$ ) от ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  для материалов состава  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [75].



**Рисунок 1.6** – Объемная (а) и зернограничная (б) проводимость керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$  во влажном 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.074$ ) [80].

Объемная ( $\sigma_{\text{об.}}$ ) и зернограничная ( $\sigma_{\text{з.г.}}$ ) проводимости определяют общую проводимость керамических образцов ( $\sigma$ ) следующим образом:

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{об.}} \cdot \sigma_{\text{з.г.}}}{\sigma_{\text{об.}} + \sigma_{\text{з.г.}}} \quad (1.20)$$

Это уравнение вытекает из выражения, связывающего обратные величины соответствующих проводимостей – удельных электрических сопротивлений:

$$\rho = \rho_{об.} + \rho_{з.г.} \quad (1.21)$$

Помимо  $\sigma_{об.}$  и  $\sigma_{з.г.}$ , общая проводимость может быть представлена как сумма парциальных составляющих проводимостей, обуславливающих ионный и электронный перенос:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{el} = [\sigma_o + \sigma_H] + [\sigma_p + \sigma_n], \quad (1.22)$$

где  $\sigma_i$  и  $\sigma_{el}$  – ионная и электронная проводимости соответственно,  $\sigma_o$ ,  $\sigma_H$ ,  $\sigma_p$  и  $\sigma_n$  – кислородионная, протонная, дырочная и электронная проводимости соответственно.

Для материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$  электронная проводимость n-типа пренебрежимо мала в условиях, которые могут быть достигнуты при работе реальных электрохимических устройств. Остальные парциальные проводимости зависят от внешних условий ( $T$ ,  $p\text{O}_2$  и  $p\text{H}_2\text{O}$ ), которые могут быть подобраны таким образом, чтобы одна из парциальных проводимостей доминировала над другими. В [таблице 1.3](#) представлены числа переноса ионов (см. [уравнение 1.23](#)), которые указывают на то, что материалы на основе  $\text{BaCeO}_3$  характеризуются смешанным ионно-дырочным транспортом в окислительной области (воздух) и кислородионным, протонным или со-ионным – в восстановительной области (влажный водород, влажный азот).

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma}, \quad (1.23)$$

где  $t_j$  – число переноса,  $\sigma_j$  – парциальная проводимость ( $j = \text{O}, \text{H}, \text{p}$ ).

**Таблица 1.3** – числа переноса ионов кислорода, протонов и дырок для материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$  при различных условиях. Таблица воспроизведена из работы [74].

Состав	T, °C	Атмосфера	$t_o$	$t_H$	$t_{ion}$	$t_p$
$\text{BaCeO}_3$	715	вл. $\text{O}_2$	0.12	0.36	0.48	0.52
	800	вл. $\text{O}_2$	–	–	0.08	0.92
		$p\text{O}_2 = 10^{-8}$	–	–	1	0
	900	вл. $\text{O}_2$	0.08	0.1	0.18	0.82
$\text{BaCe}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$	800	вл. $\text{O}_2$	–	–	0.1	0.9
		$p\text{O}_2 = 10^{-8}$	–	–	1	0
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	800	вл. $\text{O}_2$	–	–	0.37	0.63
		$p\text{O}_2 = 10^{-8}$	–	–	1	0
	500	5% $\text{H}_2 + \text{Ar}$	0	1	1	0
	600		0.07	0.93	1	0
	700		0.10	0.90	1	0
800	0.12		0.88	1	0	
$\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	600	вл. воздух	0.10	0.80	0.90	0.10
	700		0.17	0.62	0.79	0.21
	800		0.22	0.32	0.54	0.46
	700	воздух	0.29	0.41	0.70	0.30
		вл. $\text{H}_2$	0.35	0.65	1	0

Состав	T, °C	Атмосфера	t <sub>0</sub>	t <sub>H</sub>	t <sub>ion</sub>	t <sub>p</sub>
BaCe <sub>0.75</sub> Y <sub>0.25</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	5% H <sub>2</sub> +Ar	0	1	1	0
	600		0.28	0.72	1	0
	700		0.55	0.45	1	0
	800		0.71	0.29	1	0
BaCe <sub>0.85</sub> Pr <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	900	pH <sub>2</sub> O = 0.023, pO <sub>2</sub> = 10 <sup>-5</sup>	–	–	0.8	0.2
	700	воздух	0.11	0.11	0.22	0.78
		вл. H <sub>2</sub>	0.37	0.63	1	0
BaCe <sub>0.97</sub> Nd <sub>0.03</sub> O <sub>3-δ</sub>	715	вл. O <sub>2</sub>	0.17	0.32	0.49	0.51
	900		0.23	0.07	0.30	0.70
BaCe <sub>0.85</sub> Nd <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>	715	вл. O <sub>2</sub>	0.18	0.32	0.50	0.50
	900		0.26	0.08	0.34	0.66
BaCe <sub>0.82</sub> Nd <sub>0.08</sub> O <sub>3-δ</sub>	715	вл. O <sub>2</sub>	0.18	0.28	0.46	0.54
	900		0.30	0.07	0.37	0.63
BaCe <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	900	вл. O <sub>2</sub>	0.34	0.06	0.40	0.60
	600	вл. H <sub>2</sub> +Ar	0.68	0.97	1	0
	600	вл. H <sub>2</sub>	0.04	0.96	1	0
	850	вл. O <sub>2</sub>	0.66	0.34	1	0
BaCe <sub>0.88</sub> Nd <sub>0.12</sub> O <sub>3-δ</sub>	715	вл. O <sub>2</sub>	0.20	0.21	0.41	0.59
	900		0.34	0.06	0.40	0.60
BaCe <sub>0.85</sub> Nd <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	715	вл. O <sub>2</sub>	0.24	0.18	0.42	0.58
	900		0.39	0.04	0.43	0.57
BaCe <sub>0.85</sub> Sm <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	900	pH <sub>2</sub> O = 0.023, pO <sub>2</sub> = 10 <sup>-5</sup>	–	–	1	0
	700	воздух	0.24	0.32	0.56	0.44
		вл. H <sub>2</sub>	0.34	0.66	1	0
BaCe <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	600	pO <sub>2</sub> = 0.158	–	–	0.66	0.34
BaCe <sub>0.85</sub> Gd <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	700	воздух	0.48	0.35	0.83	0.17
		вл. H <sub>2</sub>	0.49	0.51	1	0

Одна из основных проблем применения материалов на основе BaCeO<sub>3</sub> состоит в их низкой химической стабильности в атмосферах, содержащих пары воды и кислотные оксиды. Длительная выдержка материалов в этих условиях приводит к разложению церата бария с образованием фаз взаимодействия, что упрощенно можно представить следующим образом:



В литературе особое внимание уделяется этой проблеме. Многочисленные работы посвящены совершенствованию стабилизационных характеристик материалов на основе BaCeO<sub>3</sub> путем последующего допирования BaCe<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> некоторыми элементами (например, M<sup>n+</sup> = In<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Bi<sup>5+</sup> [91]). Повышение химической устойчивости содопированных систем BaCe<sub>1-x-y</sub>Ln<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> связано с несколькими причинами:

① Элементы M обладают более высокой электроотрицательностью по сравнению с церием. Поэтому их введение способствует повышению кислотных свойств сложных оксидов.

② Катионы  $M^{n+}$  характеризуются меньшим ионным радиусом, чем у  $Ce^{4+}$ . С ростом  $y$  в  $BaCe_{1-x-y}Ln_xM_yO_{3-\delta}$  происходит повышение симметрии структуры перовскита, фактор толерантности также растет. Этот процесс сопровождается уменьшением длин связей в парах катион–кислородный анион, а также увеличением их прочности.

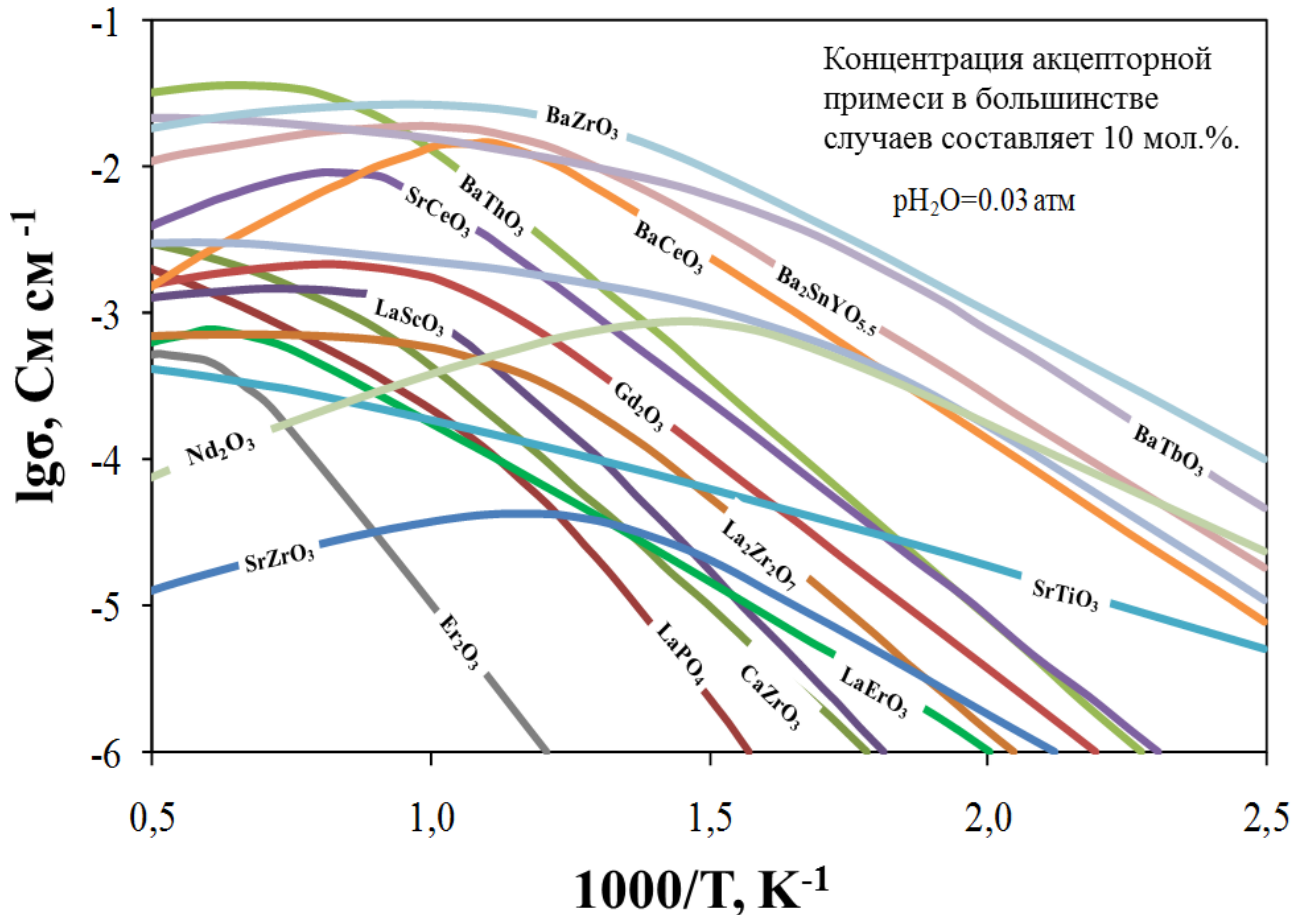
Несмотря на достижение более высокой устойчивости материалов  $BaCe_{1-x-y}Ln_xM_yO_{3-\delta}$  к взаимодействию с  $H_2O$  и  $CO_2$ , они характеризуются более низкой ионной (в том числе, протонной) проводимостью. В некоторых случаях протонная проводимость не уменьшается с ростом  $y$ , поскольку при полном замещении  $Ce^{4+}$  на  $M^{n+}$  возможно формирование сложных оксидов (например,  $Ba_2In_2O_5$  [92,93],  $BaTiO_3$  [94,95],  $BaSnO_3$  [96,97],  $BaZrO_3$  [23,27]), которые также демонстрируют значимый протонный транспорт. Последний оксид –  $BaZrO_3$  (цирконат бария) – является основой для создания перспективных протонпроводящих материалов, обладающих превосходными химической стабильностью и ионной проводимостью.

### 1.3.2. Материалы на основе цирконата бария

Цирконат бария так же, как и церат бария, является одним из самых широко изучаемых протонпроводящих материалов. Кристаллическая структура  $BaZrO_3$  – кубическая ячейка перовскита (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) – обусловлена практически идеальным соотношением длин связей  $Zr-O$  и  $Ba-O$ , приводящих к тому, что фактор толерантности номинально чистого  $BaZrO_3$  равен 1.004.

Особенность транспортных свойств цирконата бария состоит в том, что для его допированных аналогов предсказаны наивысшие значения протонной (объемной) проводимости среди других представителей класса протонпроводящих оксидов (**рисунок 1.7**). Однако их общая проводимость намного ниже, чем у материалов на основе церата бария из-за определяющего влияния границ зерен. Высокое зернограничное сопротивление может быть связано как с внешними факторами (неконтролируемые примеси в исходных прекурсорах, неподходящие условия синтеза или спекания), так и собственными (высокая плотность границ зерен, сильное отличие химического состава границ зерен от объема материала, формирование примесных фаз) [98].

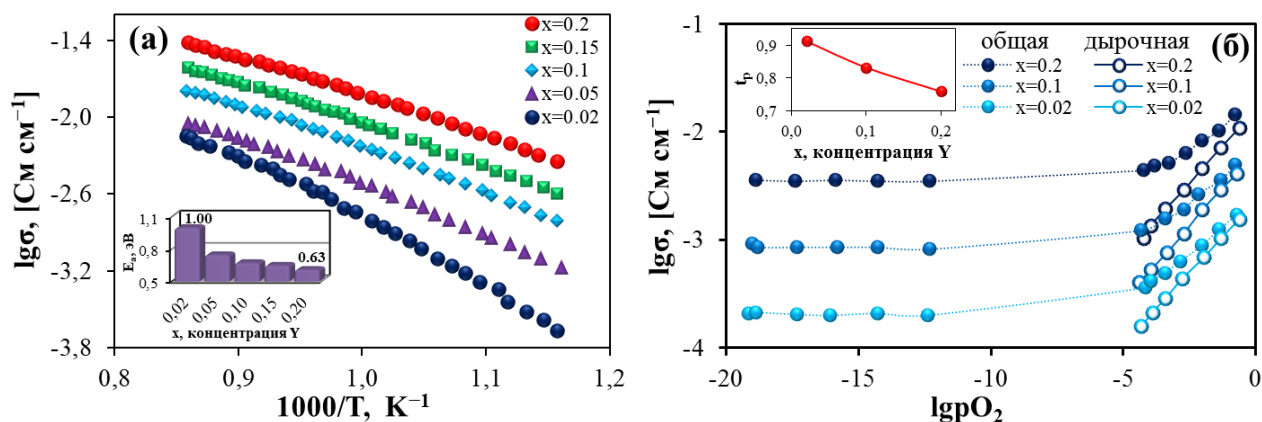
Иттрий рассматривается в качестве одного из наиболее оптимальных допантов для цирконата бария [99]. Проводимость  $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  (**BZYx**) непрерывно увеличивается с ростом концентрации иттрия (до  $x = 0.2$ , см. **рисунок 1.8a**). В окислительных условиях **BZYx** обладает смешанной ионно-электронной проводимостью, при этом вклад электронной проводимости в общую может быть уменьшен посредством увеличения концентрации допанта (**рисунок 1.8b**), уменьшения температуры или увлажнения газовой атмосферы.



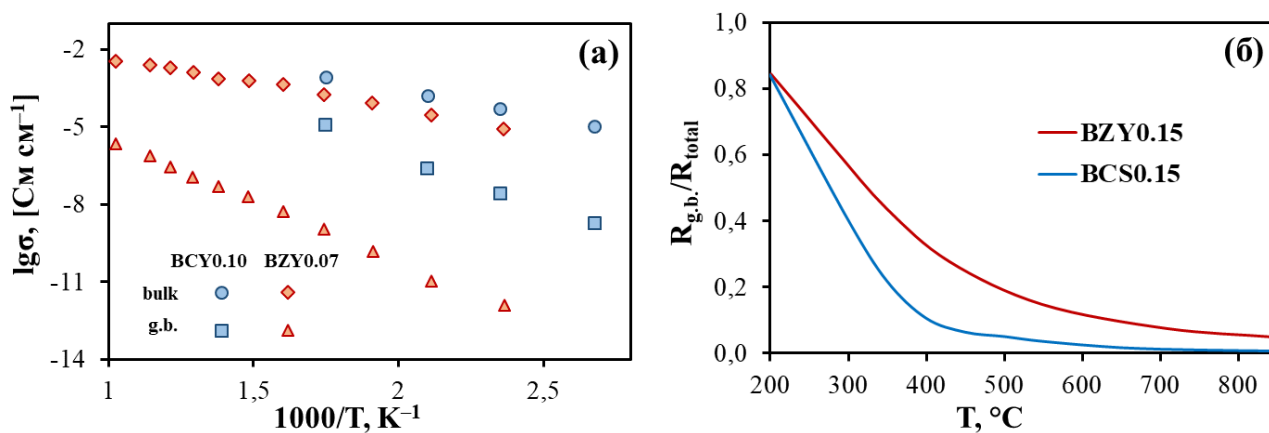
**Рисунок 1.7** – оценочные значения протонной (объемной) проводимости различных оксидов. График представлен в работе Kreuer [41] на основе данных Norby and Larring [100].

Возвращаясь к тому, что границы зерен оказывают значительное влияние на электроперенос ВЗУх, общая проводимость керамических материалов чувствительна даже к слабому изменению технологических факторов, изменяясь в широком диапазоне для номинально одного и того же состава (например, от 0.7 до 8.1 мСм см<sup>-1</sup> при 600 °С для ВЗУ0.2 [10]). Сравнительный анализ транспортных свойств материалов на основе ВаСеО<sub>3</sub> и ВаЗгО<sub>3</sub> указывает на реализацию более высокой проводимости зератов как по границам зерен, так и по объему керамики (**рисунок 1.9а**), а также на меньшее влияние вклада границ зерен (**рисунок 1.9б**). Разница в зернограницной проводимости объясняется микроструктурными особенностями: цирконий является ингибитором роста зерен (по сравнению с церием). Поэтому при один и тех же условиях синтеза/спекания, которые достаточны для формирования высокоплотных образцов, размер зерен керамики на основе цирконата бария примерно на порядок величины меньше, чем керамики на основе зерата бария [ 101 , 102 ]. Экспериментальные различия в объемной проводимости этих систем находятся в качественном

противоречии с теоретическими данными, показывающими, что материалы на основе  $\text{BaZrO}_3$  должны обладать более высокой протонной проводимостью (рисунок 1.7).



**Рисунок 1.8** – (а) Общая проводимость и соответствующая энергия активации керамики состава  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  в сухом воздухе. (б) Зависимость общей и дырочной проводимости для  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода и концентрационная зависимость чисел переноса дырок на воздухе при 800 °С (вставка). Графики представлены по данным работы [103].



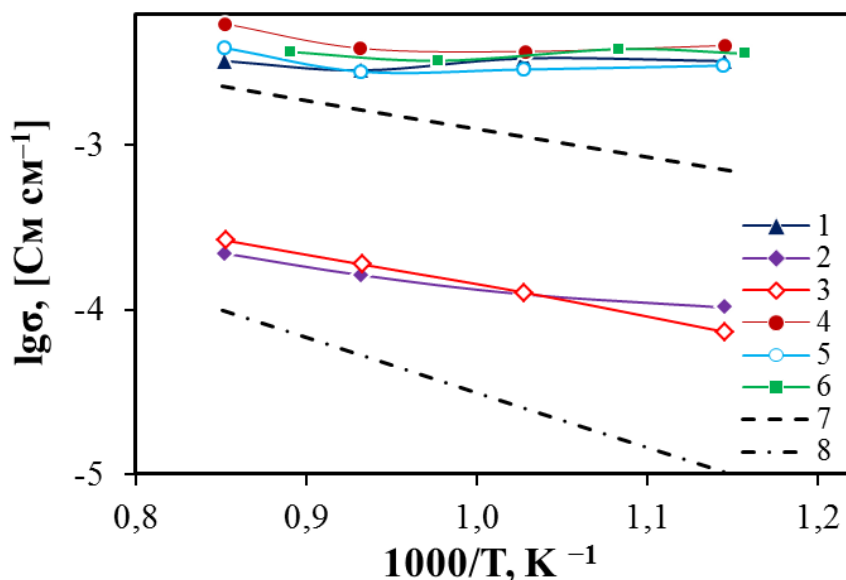
**Рисунок 1.9** – (а) объемная и зернограничная проводимости керамики  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY0.10) и  $\text{BaZr}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY0.07). Данные представлены в статье [104] на основе результатов работ [76,77]. (б) Температурная зависимость соотношения зернограничного и общего сопротивлений для керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  (BCS0.15 [80]) и  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY0.15 [105]) во влажных восстановительных атмосферах.

Преодолеть базовые недостатки как цератов, так и цирконатов бария можно путем создания материалов на основе их твердых растворов ( $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ). Такая стратегия получения “смешанных” церато-цирконатов бария была впервые реализована в работах Wienströer и Wiemhöfer в 1997 г. [23], Ryu и Haile в 1999 г. [24] и Katahira et al. в 2000 г. [25].

Однако только после публикаций Zuo et al. в 2005 и 2006 гг. [ 106 , 107 , 108 ] (включая диссертационную PhD работу Chendong Zuo [109]) появился высокий интерес к допированным церато-цирконатам бария. В настоящее время именно материалы состава  $BaCe_{1-x-y}Zr_xM_yO_{3-\delta}$  считаются наиболее перспективными протонпроводящими электролитами для широкого круга электрохимических приложений, а количество публикаций, в которых они упоминаются, достигает тысячи единиц (**рисунок 1**).

### 1.3.3. Материалы на основе цирконатов кальция и стронция

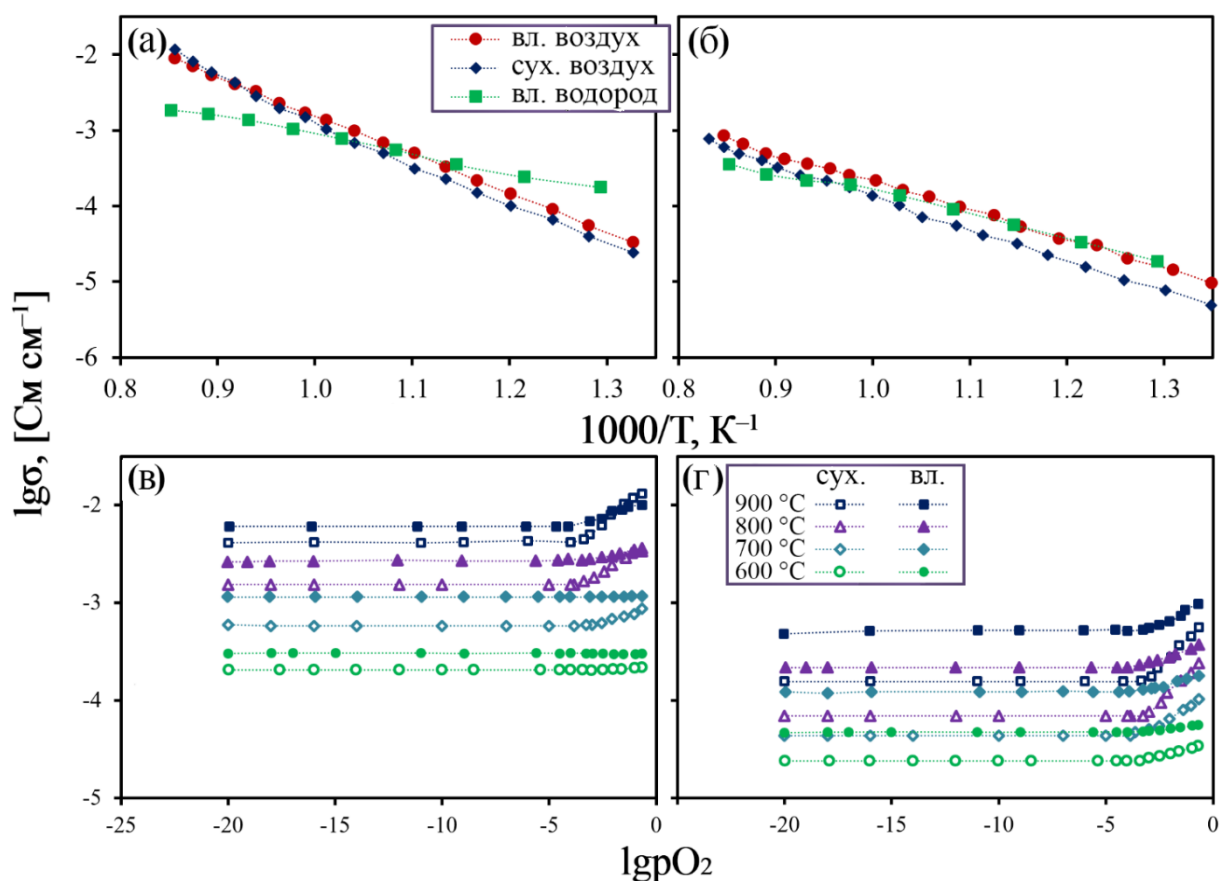
С точки зрения электрических свойств материалы на основе цирконата стронция ( $SrZrO_3$ ) менее проводящие, чем на основе  $BaZrO_3$ . Малое количество информации не позволяет выявить наиболее оптимальный допант для этой перовскитной системы. Например, Omata et al. [ 110 ] обнаружили, что проводимость образцов состава  $SrZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$  превосходит проводимость образцов состава  $SrZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  (**рисунок 1.10**), тогда как в работе Huang et al. [111] достигнут противоположный результат. Согласно данным Huang et al. [112], материалы на основе  $SrZrO_3$  обладают доминирующим протонным транспортом во влажных восстановительных атмосферах ( $p_{H_2O} \geq 0.006$ ) при температурах ниже 750 °С. Эти данные были подтверждены Pérez-Coll et al. [113], результаты которых показывают, что электронный транспорт становится значимым при более высоких температурах и меньших значениях  $p_{H_2O}$ .



**Рисунок 1.10** – общая проводимость материалов на основе  $SrZrO_3$  в атмосфере влажного водорода [110]: 1 –  $SrZr_{0,92}Y_{0,08}O_{3-\delta}$ , 2 –  $SrZr_{0,92}Y_{0,04}Ga_{0,04}O_{3-\delta}$ , 3 –  $SrZr_{0,92}Ga_{0,08}O_{3-\delta}$ , 4 –  $SrZr_{0,92}Sc_{0,08}O_{3-\delta}$ , 5 –  $SrZr_{0,92}Y_{0,04}Sc_{0,04}O_{3-\delta}$ , 6 –  $SrZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ , 7 –  $SrZr_{0,95}Y_{0,05}O_{3-\delta}$ , 8 –  $SrZr_{0,95}Ga_{0,05}O_{3-\delta}$ .

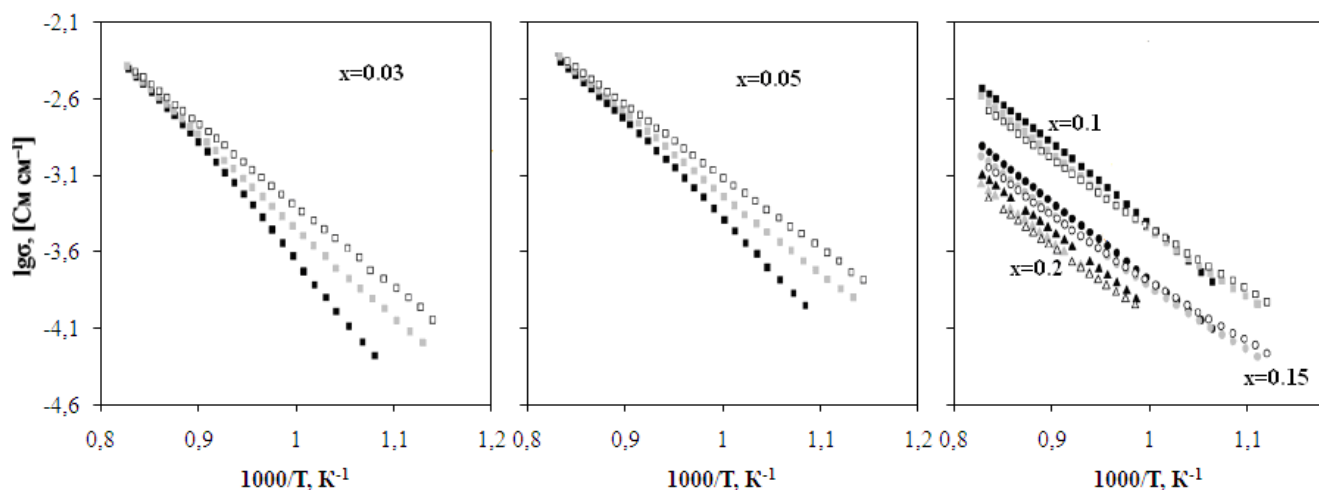


In-допированный  $\text{CaZrO}_3$  ( $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , CZI) был одним из первых электролитов, нашедших применение в электрохимических устройствах – сенсорах потенциметрического типа [114]. Это было обусловлено преобладающим протонным транспортом как во влажных восстановительных, так и во влажных окислительных атмосферах при температурах ниже  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако его проводимость невысока (рисунок 1.11), что не позволяет использовать CZI в других типах электрохимических устройств, например, в ТОТЭ.



**Рисунок 1.11** – проводимость  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (а, в) и  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (б, г) в зависимости от температуры в различных атмосферах (а, б) и парциального давления кислорода при различных температурах (в, г) [115].

Научной группой Горелова были предложены более проводящие Sc-допированные цирконаты ( $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ , CZS [116, 117]). CZS обладают уникальной особенностью: они характеризуются практически униполярной протонной проводимостью во влажных окислительных атмосферах при температурах ниже  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как другие представители протонпроводящих материалов имеют значимую кислородионную и/или дырочную проводимости в этих условиях. Среди CZS максимум ионной проводимости приходится на состав с  $x = 0.05$  (рисунок 1.12), величина которой на порядок выше, чем у CZI с большей концентрацией акцепторной примеси (рисунок 1.11).

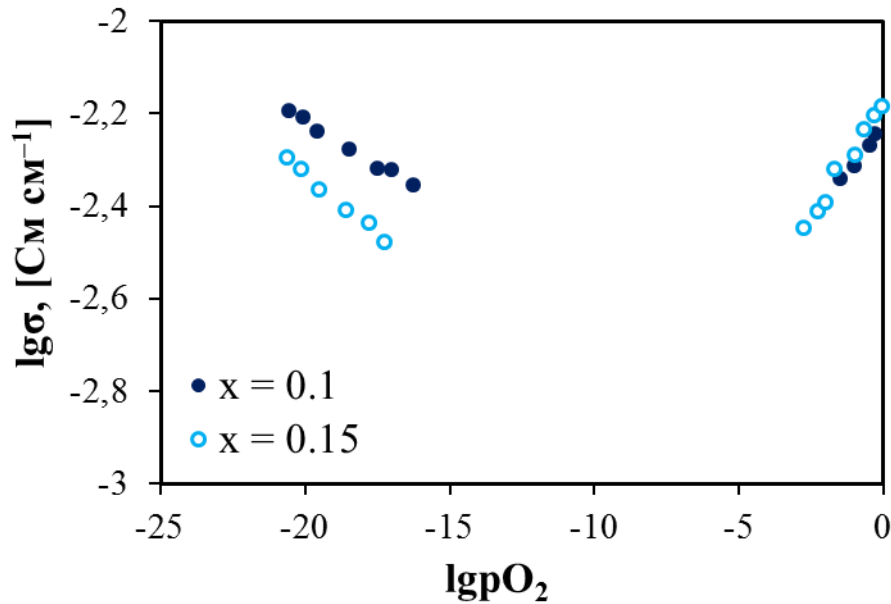


**Рисунок 1.12** – общая проводимость керамических образцов состава  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры при различных значениях  $p\text{H}_2\text{O}$  в воздухе:  $p\text{H}_2\text{O} = 0.025$  (незакрашенные символы),  $p\text{H}_2\text{O} = 0.006$  (серые символы) и  $p\text{H}_2\text{O} = 0.0004$  (черные символы) [116].

В качестве недостатков CZS можно отметить высокую стоимость соединений скандия, а также узкую область гомогенности ( $0 \leq x \leq 0.08$  [118]), которая не позволяет обеспечивать высокую концентрацию кислородных вакансий в этой перовскитной системе и, соответственно, высокие значения ионной проводимости.

#### 1.3.4. Материалы на основе церата стронция

Оксиды на основе  $\text{SrCeO}_3$  изоструктурны  $\text{BaCeO}_3$  и также демонстрируют протонный перенос в соответствующих условиях. Как показано в [таблице 1.3](#), материалы на основе допированного церата бария обладают ионным транспортом в увлажненных восстановительных атмосферах, т.е. являются электролитами. Уменьшение ионного радиуса щелочноземельного элемента  $A^{2+}$  в  $\text{ACeO}_3$  приводит не только к снижению уровня ионной проводимости, но также к появлению значимого электронного переноса как в окислительных атмосферах, так и в восстановительных ([рисунок 1.13](#)). Электронная проводимость в области малых значений  $p\text{O}_2$  обусловлена переносом локализованных электронов, формирование которых связано с частичным восстановлением ионов  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$  [22]. Эта особенность материалов на основе  $\text{SrCeO}_3$  не позволяет использовать их в качестве электролитов ТОТЭ, но открывает возможность применения в качестве безэлектродных протонно-электронных мембран, например, с целью получения высокочистого водорода или разделения водородсодержащих смесей на составляющие газообразные компоненты [119,120].



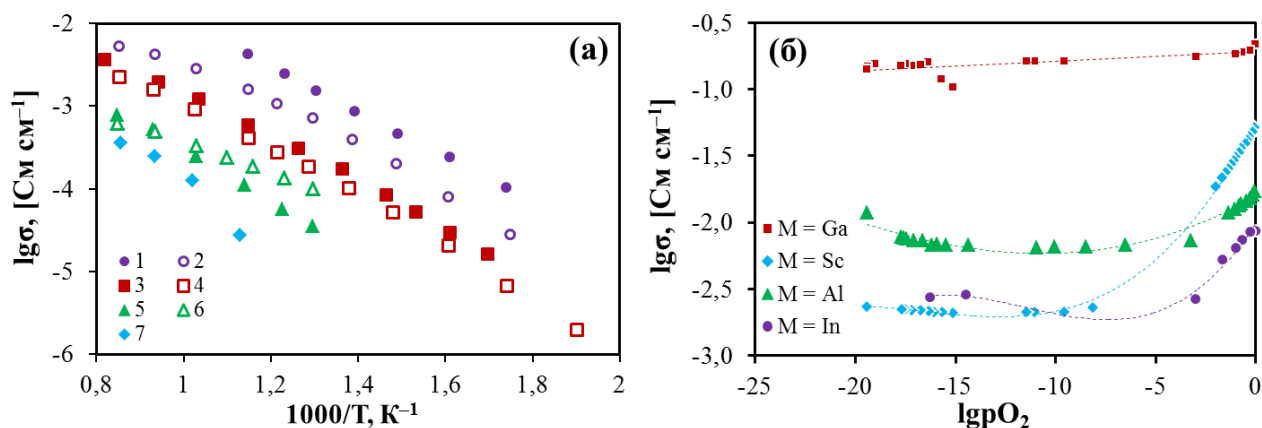
**Рисунок 1.13** – проводимость керамики состава  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от  $p\text{O}_2$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [22].

### 1.3.5. Материалы на основе перовскитов типа $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$

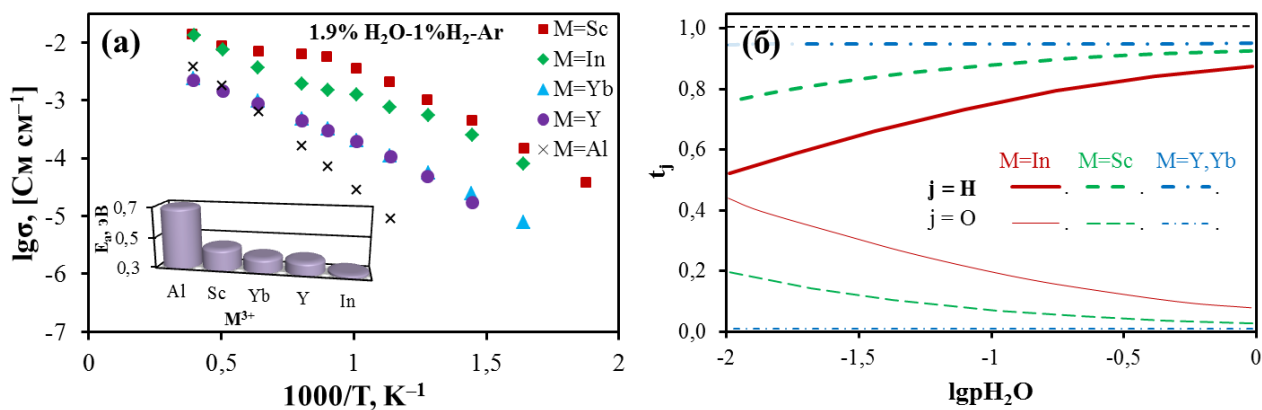
Для некоторых сложных оксидов с общей формулой  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  (где А и В – редкоземельные или р- и d-элементы с постоянной степенью окисления) также характерен протонный транспорт. Повышенный интерес к таким материалам связан с тем, что в их базовой структуре отсутствуют щелочноземельные элементы. Это обуславливает более высокую химическую устойчивость  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ , чем  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  по отношению к взаимодействию с некоторыми компонентами газовой атмосферы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Протонный транспорт был обнаружен для оксидов на основе  $\text{LaScO}_3$ ,  $\text{LaInO}_3$ ,  $\text{LaLuO}_3$ ,  $\text{LaErO}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  и  $\text{LaYO}_3$  [72].

Образцы Sc-содержащей системы обладают наивысшей проводимостью среди представителей со структурой перовскита типа  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  (**рисунок 1.14а**). Однако эта проводимость не является чисто ионной, поскольку в окислительной атмосфере электронная проводимость скандатов достаточно высока (**рисунок 1.14б**). Применение электролита на основе  $\text{LaScO}_3$  в ТОТЭ также указывает на значимый электронный транспорт: напряжение разомкнутой цепи ячейки составляет 0.91 и 0.89 В при 600 и 700 °C [121].

Анализ транспортных свойств материалов на основе  $\text{LaMO}_3$  показывает (**рисунок 1.15** [72]), что допированные алюминаты ( $\text{M} = \text{Al}$ ) не способны к значимой гидратации и обладают только кислородионным транспортом, проявляя схожесть с известными кислородионными электролитами на основе галлата лантана ( $\text{LaGaO}_3$ ). Системы на основе  $\text{LaInO}_3$  и  $\text{LaScO}_3$  являются со-ионными проводниками, тогда как протонный транспорт доминирует для материалов на основе  $\text{LaYO}_3$  и  $\text{LaYbO}_3$  в увлажненных восстановительных условиях.



**Рисунок 1.14** – (а) общая проводимость материалов системы  $A^{3+}B^{3+}O_3$  в воздушной атмосфере [71]: 1 –  $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ , 2 –  $La_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3-\delta}$ , 3 –  $La_{0.9}Sr_{0.1}LuO_{3-\delta}$ , 4 –  $La_{0.9}Sr_{0.1}YbO_{3-\delta}$ , 5 –  $La_{0.9}Ca_{0.1}YbO_{3-\delta}$ , 6 –  $La_{0.9}Sr_{0.1}ErO_{3-\delta}$  and 7 –  $La_{0.9}Mg_{0.1}ErO_{3-\delta}$ . (б) Общая проводимость керамики состава  $La_{0.9}Sr_{0.1}M_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$  в зависимости от  $pO_2$  при 1000 °С [122].



**Рисунок 1.15** – проводимость и ее энергия активации для материалов состава  $La_{0.9}Sr_{0.1}MO_{3-\delta}$  во влажной восстановительной атмосфере (а) и числа переноса ионов в зависимости от  $pH_2O$  при 800 °С (б) [72].

#### 1.4. Методы получения протонпроводящих материалов. Проблемы синтеза и формирования керамических образцов

Формирование материалов с заданными керамическими характеристиками является одним из важнейших технологических основ для их успешного применения в высокотемпературных электрохимических устройствах. С этой точки зрения является актуальным разработка новых методов получения различных композиций наряду с устоявшимся твердофазным синтезом (керамическим методом), который долгое время применяли для получения оксидных систем. Керамический метод синтеза является самым

распространенным и простым способом для получения протонпроводящих керамических материалов, в том числе наиболее исследуемых цератов и цирконатов щелочноземельных элементов. Однако существуют проблемы, связанные с плохой гомогенизацией компонентов в порошках, а также высокими температурами спекания (до 2200 °С [123]), которые требуются для получения плотной (газонепроницаемой) керамики. Решение этих проблем становится особенно важным в случае разработки электрохимических устройств на основе анод- или катод-несущих конструкций, когда температура спекания электролита лимитируется температурой его припекания к несущей электродной подложке. В случае ячеек на основе тонкослойных электролитов и несущих Ni-керметных подложек температуры совместного спекания не должны превышать 1400–1450 °С, чтобы избежать химического взаимодействия материалов и иметь возможность контролировать микроструктуру функциональных слоев. В настоящем разделе проведен анализ литературных данных по методам синтеза порошков протонпроводящих материалов и формирования соответствующей керамики, выявлены основные недостатки этих методов и сформулированы возможные решения существующих проблем.

#### 1.4.1. Твердофазный метод

Твердофазный (керамический) метод обычно включает следующие стадии: предварительная подготовка исходных порошков (расчет стехиометрически требуемых количеств с учетом потерь при сушке/прокаливании); смешение и перетирание исходных компонентов путем помола в мельницах или ступках; предварительный синтез с последующим помолом. После этого шихту используют для формования изделий (бруски, таблетки, трубки и т.д.) и спекают с целью получения газоплотных керамических образцов.

Особенность и недостаток этой технологии состоит в том, что для получения газоплотной керамики требуются достаточно высокие температуры спекания и длительные времена выдержки. Например, для материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$  температуры спекания при твердофазном синтезе варьируются в интервале 1400–1675 °С (таблица 1.4), а для материалов на основе  $\text{BaZrO}_3$  они могут достигать 2200 °С (таблица 1.5).

Очевидно, что представленные данные можно сравнивать друг с другом лишь условно, поскольку свойства керамического продукта зависят в сильной степени не только от температурных режимов, но и от свойств исходных порошков (среднего размера частиц, уровня и типа неконтролируемых примесей). Из-за того, что исходные порошковые материалы, как правило, характеризуются микронным размером частиц, температуры синтеза и спекания являются достаточно высокими.

**Таблица 1.4** – температурные режимы синтеза ( $T_{\text{син.}}$ ) и спекания ( $T_{\text{сп.}}$ ) материалов на основе церата бария, полученных твердофазным методом:  $\tau$  – время выдержки,  $\rho$  – относительная плотность.

Материал	$T_{\text{син.}}, ^\circ\text{C}/\tau, \text{ч}$	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}/\tau, \text{ч}$	$\rho, \%$	Источник
$\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$	1100/5	1400/120	90	[124]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1100/10	1450/40	90	[125]
$\text{Ba}(\text{Ce}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$	1200/24	1500/24	>90	[126]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1300/10	1550/10	92	[127]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	900/2	1600/10	97	[128]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1250/10	1650/10	92	[129]
$\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$	1250/10	1650/10	96	[83]
$\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	1500/10	1675/10	>90	[130]

**Таблица 1.5** – температурные режимы синтеза ( $T_{\text{син.}}$ ) и спекания ( $T_{\text{сп.}}$ ) материалов на основе цирконата бария, полученных твердофазным методом:  $\tau$  – время выдержки,  $\rho$  – относительная плотность.

Материал	$T_{\text{син.}}, ^\circ\text{C}/\tau, \text{h}$	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}/\tau, \text{h}$	$\rho, \%$	Источник
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1150/5	1450/5	57	[131]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}^{\text{a}}$	-	1600/3	80	[132]
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	1300/2	1670/24	84	[133]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	-	1700/-	92	[134]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1250/10	1715/30	96	[135]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}^{\text{a}}$	1200/-	1850/1	>99	[132]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1400/10	2200/-	98	[123]

**Примечание:**

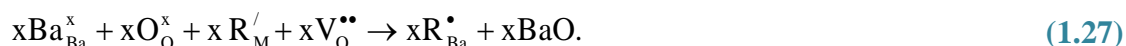
<sup>a</sup> полухимическая технология, включающая соосаждение гидроксидов иттрия и циркония и их последующее смешивание с карбонатом бария.

Повышенные температуры спекания приводят не только к высоким энергозатратам и, соответственно, стоимости получаемых изделий, но и к проблеме нарушения стехиометрии продуктов за счет частичного испарения щелочноземельных элементов (и особенно – бария).

Процесс испарение бария (или BaO) для материалов  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{Ce}, \text{Zr}$  или  $\text{Ce/Zr}$ ; R – редкоземельный элемент) можно кратко представить следующим образом [136]:



или в номенклатуре Крегера-Винка как



Испарение щелочноземельного элемента в процессе спекания керамических образцов является причиной их очень низкой ионной проводимости из-за возможной реализации следующих факторов:

① Как видно из **уравнения (1.27)**, дефицит бария сопровождается перераспределением допанта, первоначально занимающего М-позицию в перовските  $BaMO_3$ , по Ва- и М-подрешеткам, что является причиной нарушения заданной стехиометрии соединений [137,138].

② Частичное замещение бария допантом (допирование донорного типа) в свою очередь приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий, определяющих ионный транспорт материалов [139,140].

③ Сильно нестехиометрические соединения могут разлагаться из-за ограниченного интервала существования твердых растворов. Если однофазность материалов на основе  $Ba_xCeO_3$  может простираться в широком диапазоне  $x$  (от 0.8 до 1.2) [141,142], то для материалов на основе  $Ba_xZrO_3$  она ограничена интервалом 0.96–1.06 [137, 143, 144]. Поэтому продолжительная высокотемпературная обработка керамики на основе М-допированных  $Ba(Ce,Zr)O_3$  может являться причиной появления низкопроводящих фаз, локализуемых на границах зерен, например,  $M_2O_3$  [143,145,146],  $CeO_2$  [63,147],  $ZrO_2$  [143,148].

④ Испарение бария приводит не только к дефициту этого элемента в объеме керамики, но также к выделению  $BaO$  на границах зерен согласно **уравнениям (1.26) и (1.27)** [137,146,149]. Эта примесь в присутствии влаги и углекислого газа формирует фазы  $Ba(OH)_2$ ,  $Ba(HCO_3)_2$  и  $BaCO_3$ , которые являются причинами деградации микроструктурных, механических и электрических свойств протонпроводящей керамики.

Резюмируя, можно отметить, что даже небольшое испарение бария может приводить к существенному снижению как объемной, так и зернограницной проводимости керамических образцов. Поэтому для материалов, подвергающихся спеканию при высоких температурах, необходим тщательный контроль их катионного состава. Имеется ряд способов, позволяющих сохранять катионную стехиометрию цератов и цирконатов, среди которых наиболее широкое распространение получил способ спекания керамики в засыпке из того же материала [143,145,149,150]. Однако он оправдывается только для получения компактных изделий, а не тонкослойных или тонкопленочных электролитов. Применение химических методов позволяет получать газоплотные керамические материалы при пониженных температурах спекания и, таким образом, предупреждать негативный эффект, связанный с нарушением стехиометрии по щелочноземельному элементу.

#### 1.4.2. Растворные методы

Растворные методы являются альтернативой твердофазным методам получения порошков и материалов, неотъемлемой частью которых является использование растворов на одной из стадий процесса [151]. Основными преимуществами данных технологий являются существенно меньший размер частиц получаемых порошков, их высокая гомогенность, что

способствует уменьшению температуры синтеза и продолжительности фазообразования многокомпонентных соединений, а также получению газоплотных керамических изделий при пониженных температурах спекания. К растворным технологиям относятся осаждение (соосаждение), методы сжигания\* (глицин-нитратный, цитрат-нитратный методы, золь-гель метод, Печини), криохимический и гидротермальный синтезы и некоторые другие. Для материалов на основе церата бария наибольшее распространение получили методы сжигания и соосаждения, которые успешно используются с целью формирования субмикронных и наноразмерных порошков.

### Соосаждение

Метод соосаждения является одним из простых и эффективных растворных способов, позволяющих получать субмикронные и наноразмерные материалы с низкой степенью агломерации. Для получения многокомпонентных оксидов стехиометрические количества нитратов соответствующих компонентов растворяют в дистиллированной воде и добавляют раствор соосадителя (гидроксиды, карбонаты, оксалаты, акрилаты, буферные смеси типа  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) [151, 152]. Полученную суспензию подвергают фильтрации, после чего осадок промывают нейтральным растворителем (например, дистиллированной водой, метанолом) с целью удаления растворимых компонентов и высушивают.

Для образования желаемого однофазного материала требуются относительно низкие температуры синтеза, как правило, не превышающие 1200 °С. Стоит отметить, что для формирования порошков с заданными свойствами необходимо учитывать не только природу исходных прекурсоров (как в случае твердофазного синтеза), но также природу соосадителя, pH раствора, время и глубину осаждения.

В работе [153] проведен синтез наноразмерных порошков состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1$  и  $0.2$ ) методом соосаждения с использованием гидроксида натрия как агента-соосадителя. Технология получения порошков была следующей. В исходный раствор, содержащий гидроксид натрия, добавляли 2 мл 10%-ного поливинилпирролидона как поверхностно-активного вещества и затем последовательно добавляли растворы нитрата бария, церия и гадолиния/самария, а также раствор гидроксида натрия, гомогенизируя полученную суспензию на магнитной мешалке. С целью совместного осаждения гидроксидов бария, церия и гадолиния/самария pH раствора поддерживали на уровне 9. Полученный желтый осадок был отфильтрован и 5–10 раз промыт деионизированной водой и этанолом, после чего порошок

---

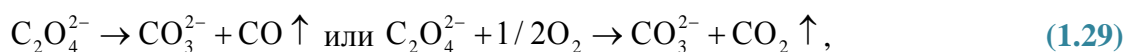
\* В настоящей главе использован термин “сжигание”, являющийся буквальным переводом combustion. В русскоязычной и англоязычной литературе применяются и другие термины: пиролиз полимерно-солевых композиций, самораспространяющийся синтез (self-propagating synthesis), самовоспламеняющийся синтез (auto-combustion synthesis, auto-ignited combustion synthesis).



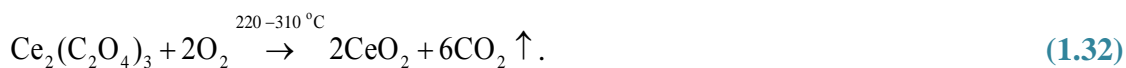
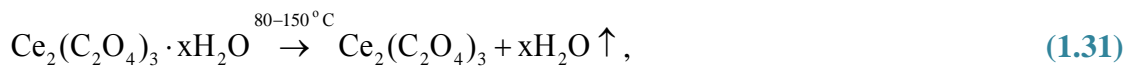
подвергали сушке при 50 и 100 °С в течение 24 ч и обжигу при 300, 450 и 600 °С в течение 2 ч. Авторами были получены однофазные порошки требуемого состава при достаточной низкой температуре синтеза (600 °С) со средним размером частиц ~80 нм для  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и ~120 нм для  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Для получения сложных оксидов, содержащих в своем составе щелочноземельные элементы, данная технология не оправдана, поскольку на практике не удается полностью осадить гидроксиды щелочноземельных металлов в связи с их сравнительно высокой растворимостью. Кроме того, процесс очистки осадка от гидроксида натрия весьма затруднителен. Эти два фактора могут существенно влиять на стехиометрию целевого продукта.

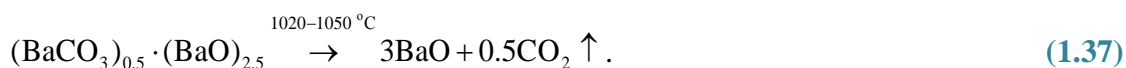
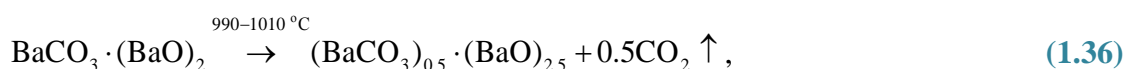
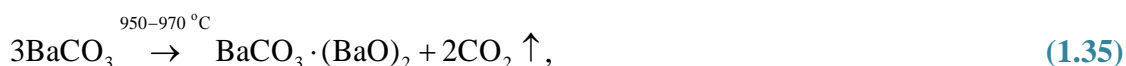
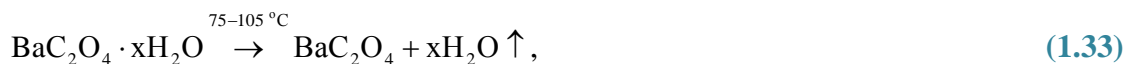
Наиболее распространенными соосадителями являются растворы гидроксидов, карбонатов, оксалатов аммония и их смеси. Применение таких агентов удобно, поскольку в этом случае нет необходимости тщательной промывки осадка от водорастворимых примесей, так как аммоний-содержащие вещества в отличие, например, от Na-содержащих (предыдущий пример) в процессе термообработки легко удаляются в виде газообразных веществ и не загрязняют целевой продукт [154–157]. Добавление смеси гидроксида аммония (агент, контролирующей pH раствора) и карбоната или оксалата аммония (соосадители) к раствору, содержащему нитраты металлов, приводит к образованию соединений, обладающих низкой растворимостью и выпадающих из раствора в виде осадков. Следующими этапами являются отделение осадка от фильтрата и прокалка твердой фазы при температурах 900–1150 °С для получения однофазного продукта. В процессе прокалки происходит постепенное разложение гидроксидов или солей до соответствующих оксидов. Например, в случае термообработки оксалатов процесс разложения можно схематически представить следующими реакциями [154,155]:



Как правило, **реакция (1.28)** имеет место на начальном этапе нагрева (25–200 °С). **Реакции (1.29)** и **(1.30)** зависят от природы катионов и реализуются при более высоких температурах [154,156]. Однако механизм разложения оксалатов редкоземельных элементов до сих пор не установлен. Например, Chen et al. [154], согласно ТГ-ДСК анализу, зафиксировали все три стадии, описывающие разложение карбоната церия до соответствующего оксида, тогда как Orlov et al. [156] отмечают лишь две стадии, которые можно представить как:



Процесс разложения оксалата бария изучен более тщательно и установлено, что он происходит с образованием промежуточных соединений типа оксокарбонатов [157]:



Как видно из **уравнений реакций (1.33)–(1.37)**, полное разложение солей бария до оксида бария в случае использования соосадителей на основе карбонатов или оксалатов происходит при температурах 1020–1050 °С [157]. Анализ этих данных позволяет сделать очень важный вывод: однофазные порошки на основе церата или цирконата бария могут быть получены при температурах не ниже 1050 °С.

В **таблице 1.6** представлены технологические параметры процесса соосаждения и свойства полученных порошков и керамических образцов. Сопоставление данных **таблиц 1.4–1.6** подтверждает, что такой растворный метод может быть успешно использован для получения высокоактивных субмикронных и наноразмерных материалов, а также газоплотной керамики при пониженных температурах спекания и временах выдержки.

### Методы сжигания

Методы сжигания – окислительно-восстановительные (ОВ) процессы, основанные на термической обработке водных растворов нитратов металлов (окислитель) и органического топлива (восстановитель) [151,158]. Органическое топливо, помимо участия в ОВ реакции, выступает как лиганд для катионов металлов, который предотвращает кристаллизацию, увеличивая растворимость нитратов в процессе термической обработки раствора. Различные аминокислоты (мочевина), гидроксид-содержащие (этиленгликоль, поливиниловый спирт, глицерин) соединения и вещества, в состав которых входят карбоксильные группы (глицин, лимонная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, ЭДТА), могут быть использованы как топливо в методе сжигания [151,159]. В процессе сжигания нитратов с органическим агентом

происходит выделение большого количества газообразных продуктов. Это способствует интенсивному диспергированию твердой фазы, увеличению ее удельной площади и, соответственно, уменьшению размеров частиц порошка вплоть до десятков нанометров.

**Таблица 1.6** – основные характеристики порошков и керамических образцов, полученных с использованием метода соосаждения:  $T_{\text{син.}}$  – температура синтеза,  $T_{\text{сп.}}$  – температура спекания,  $\tau$  – время изотермической выдержки,  $D$  – средний размер частиц порошков,  $\rho$  – относительная плотность керамики.

Материал	Соосадитель	$T_{\text{син.}}, ^\circ\text{C}/\text{h, ч}$	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}/\text{h, ч}$	$D$ , мкм	$\rho$ , %	Источник
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	NaOH	600/2	-	0.08	-	[153]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	NaOH	600/2	-	0.12	-	[153]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1000/8	1500/2	7	92	[154]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1000/-	-	-	>90	[155]
$\text{BaCeO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	1000/1	1500/2	~0.2	87	[156]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	1000/4	1650/4	0.083	90	[157]
$\text{BaCe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$ , $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1000/10	1450/10	-	>80	[160]
$\text{BaCeO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	900/5	1500/16	~0.1	70	[161]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1100/8	1400/10	5	94	[162]
$\text{BaCeO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	1150/4	1500/10	0.45	85	[163]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	1000/4	1650/4	0.054	65	[157]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	1150/5	1450/5	0.320	62.5	[131]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	1000/5	1500/5	0.05	65	[164]

Одним из способов сжигания нитратов является золь-гель метод. Отличие этого способа получения наноразмерных порошков высокой гомогенности состоит в том, что к нитратам исходных металлов добавляют топливо (смесь топлив) в соотношении, во много раз превосходящем стехиометрическое; при этом в процессе выпаривания растворителя происходит образование гелеобразного продукта, невоспламеняющегося при сравнительно низких температурах (<150 °C). Такую гелеобразную массу необходимо дополнительно отжечь при температурах 200–350 °C с целью ее разложения и удаления основных газовых компонентов – продуктов окисления топлива нитрат-группами (главным образом,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ). Прокаленный продукт характеризуется высокой дисперсностью порошка (как, правило, выше, чем для традиционных методов сжигания нитратов и органического топлива), который в дальнейшем доводят до однофазности дополнительной термообработкой и используют для

получения высокоплотной керамики при пониженных температурах спекания. В золь-гель методе в качестве восстановительных агентов наиболее широко применяют ЭДТА, лимонную кислоту и этиленгликоль, а также их смеси.

Свойства получаемых порошков (фазовая индивидуальность, размеры частиц, степень агломерации) зависят от многих факторов: природа топлива (химический состав, способность образовывать с катионами прочные органометаллические комплексы с многократной координацией – хелаты), соотношение окислитель/восстановитель, pH раствора и некоторые другие [151,159].

Влияние вида топлива определяется двумя параметрами: адиабатической температурой пламени ( $T_{\text{адиаб}}$  – максимальная возможная температура реакции сжигания) и количеством выделяющихся газов в процессе сжигания нитратов и органического топлива. С уменьшением  $T_{\text{адиаб}}$  происходит снижение степени агломерации порошков, что позволяет получать материалы с узким распределением частиц [165]. Увеличение второго параметра приводит к уменьшению размеров частиц порошков вследствие более интенсивного диспергирования твердой фазы выделяемыми газообразными продуктами.

Оценить температуру пламени можно теоретически, исходя из термодинамики. Известно, что стандартную энтальпию любой реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энтальпий продуктов и суммой стандартных энтальпий реагентов [165,166]:

$$\Delta H^{\circ} = \sum (n \cdot \Delta H_f^{\circ})_{\text{продукт}} - \sum (n \cdot \Delta H_f^{\circ})_{\text{реагент}} \quad (1.38)$$

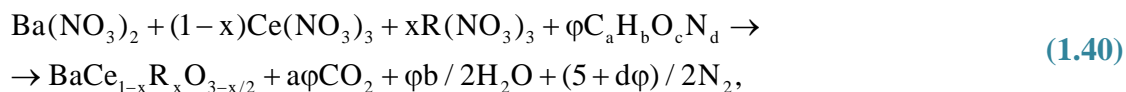
Выражая  $\Delta H^{\circ}$  через теплоемкость продуктов:

$$-\Delta H^{\circ} = \int_{298}^{T_{\text{адиаб}}} \sum (n \cdot C_p) dT, \quad (1.39)$$

определяют  $T_{\text{адиаб}}$ . Действительная температура пламени оказывается намного ниже теоретически рассчитанной вследствие диссипации тепла, нагрева воздуха, а также незавершенности ОВ реакции. Важно отметить, что с ростом мольного соотношения топливо/нитраты происходит увеличение  $T_{\text{адиаб}}$ , что может приводить к частичной агломерации порошков. Экспериментально данное явление подтверждено при синтезе материала  $\text{CeO}_2$  [166]. Группой Chen установлено, что при увеличении мольного соотношения этиленгликоля/нитрата церия с 3/4 до 9/4 происходит увеличение  $T_{\text{адиаб}}$  с 808 до 2338 °С, способствующее росту кристаллитов синтезированного порошка  $\text{CeO}_2$  с 6.9 до 38.2 нм.

Количество газообразных продуктов можно легко оценить по реакции, происходящей в процессе сжигания. Например, для материалов на основе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $\text{R}^{3+}$  – акцепторная

примесь) взаимодействие нитратов и органического агента выглядит следующим образом (представлено без участия молекулярного кислорода):



$$\varphi = \frac{12+x/2}{2a+b/2-c}, \quad (1.41)$$

где  $\varphi$  – стехиометрическое количество топлива, требуемое для полного восстановления нитратов,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – число атомов С, Н, N и О в топливе. Тогда количество выделившихся газов будет равно:

$$n_{\text{prod}} = \varphi(a + b/2 + d/2) + 5/2. \quad (1.42)$$

При увеличении объема выделяющихся газов не всегда происходит уменьшение размеров частиц оксидных порошков. Например, в ранее упомянутой работе Chen et al. [166] с ростом мольного соотношения этиленгликоля/нитрата церия происходило увеличение количества выделяющихся газов. Однако при этом размеры частиц порошка также увеличивались, что было обусловлено определяющим влиянием высокой температуры пламени.

На основании анализа теоретических и экспериментальных данных [151,159,165], можно выделить следующее:

❶  $\text{NH}_2$ -содержащие вещества (мочевина, глицин) являются активными реагентами, которые приводят к бурному сгоранию смеси и получению частично агломерированных порошков, что связано с высокой  $T_{\text{adiaб}}$ .

❷  $\text{COOH}$ -содержащие вещества (лимонная кислота, ЭДТА) являются топливами со средней активностью; это наряду с их способностью образовывать прочные комплексные соединения с катионами металлов привело к наиболее широкому применению этих реагентов в процессе сжигания.

❸  $\text{OH}$ -содержащие вещества (этиленгликоль, глицерин, поливиниловый спирт) являются мягкими восстановителями, позволяющими получать наноразмерные порошки с низкой степенью агломерации. Вследствие менее прочных комплексов с рядом металлов их применение в индивидуальном виде ограничено.

Кислотность раствора (рН), содержащего нитраты и органическое топливо, оказывает сильное влияние на характеристики получаемых порошков, поскольку определяет полноту связывания катионов металлов в комплексы. Например, для раствора, содержащего лимонную кислоту, ионы церия и бария (цитрат-нитратный метод синтеза) необходимо поддерживать рН выше 4 с целью сохранения гомогенности раствора в процессе выпарки и предотвращения перехода бария и церия из растворимой формы в твердую фазу [167].

В **таблице 1.7** сведены основные параметры процесса сжигания нитратов и средний размер частиц получаемых порошков.

**Таблица 1.7** – параметры процесса сжигания нитратов и параметры получаемых материалов. Э – ЭДТА, Л – лимонная кислота, Г – глицин, ЭГ – этиленгликоль, ПВС – поливиниловый спирт, ГЛ – глицерин,  $T_{\text{син.}}$  – температура синтеза,  $T_{\text{сп.}}$  – температура спекания,  $h$  – время изотермической выдержки,  $D_{\text{ср}}$  – средний размер частиц порошка,  $\rho$  – относительная плотность керамики.

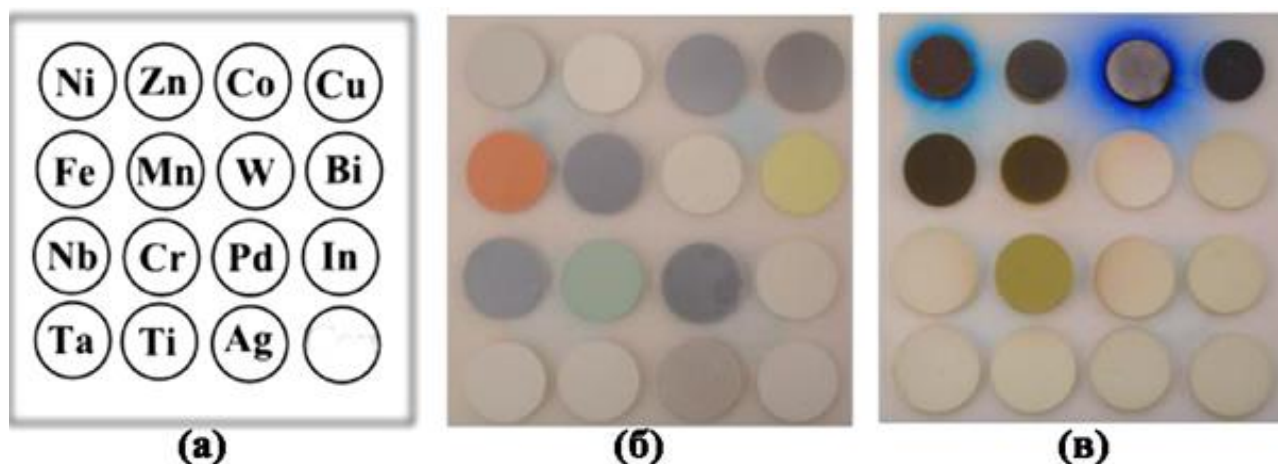
Материал	Топливо	$T_{\text{син.}}, ^\circ\text{C}/h, \text{ч}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}/h, \text{ч}$	$\rho, \%$	Источник
$\text{BaCeO}_3$	Э+Л	1000/5	300	-	-	[168]
$\text{BaCeO}_3$	ПВС	1100/2	150	1450/5	-	[169]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Э+Л	1100/5	400	1450/3	-	[170]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Г	800/2	150	-	-	[171]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Э+ЭГ	1100/2	100	1250/10	91	[172]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Г	900/10	45	1350/10	98	[173]
$\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	Л	900/5	50	1400/10	96	[174]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	ЭГ	1100/8	200	1500/6	98	[175]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Э+Л	500/2	15	1400/10	-	[176]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	ГЛ	1100/3	211	1500/3	91	[177]
$\text{BaCe}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	Э+Л	1000/5	100	1450/10	95	[178]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	ПВС	1100/2	300	1450/5	-	[169]
$\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	Э+ЭГ	1150/6	150	1400/10	89	[179]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Э+ЭГ	1100/6	200	1350/	94	[180]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Л+ГЛ	1150/5	75	1450/5	67.4	[131]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Л	1000/5	50	1500/5	65.7	[164]
$\text{BaZrO}_3$	Л	-	30	1650/2	99	[181]
$\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	-	1250/40	-	1800/200	98	[182]

### 1.4.3. Метод введения спекающих добавок

Для получения газоплотной керамики при пониженных температурах наряду с растворными методами может также применяться традиционный твердофазный метод с добавлением к исходной шихте малых количеств спекающих добавок (например, некоторых оксидов 3d-элементов или легкоплавких солей). Такой метод ранее широко применяли для приготовления высокоплотных материалов на основе диоксидов циркония и церия [183, 184, 185], тогда как для протонпроводящих материалов его стали использовать позднее. Анализ литературных данных [186] показывает, что с 2005 по 2007 гг. этому методу были посвящены только три публикации, тогда как интенсивные исследования начались с 2009 г. Стоит отметить, что впервые влияние спекающих добавок на уплотнение керамики на основе церата бария показали Shimura et al. в 2005 г. [187], а на основе цирконата бария – Vabilo и Haile в том же году [188].

В настоящее время считается, что среди различных оксидов р- или d-элементов наиболее эффективными спекающими добавками для керамики на основе церата бария, цирконата бария, а также смешанных церато-цирконатов бария являются оксиды кобальта, никеля, меди и цинка. Уплотнение керамических образцов при более низких температурах спекания может быть связано с появлением легкоплавких фаз, способствующих интенсификации диффузионных процессов в гетерофазной системе “твердое – жидкое” [189].

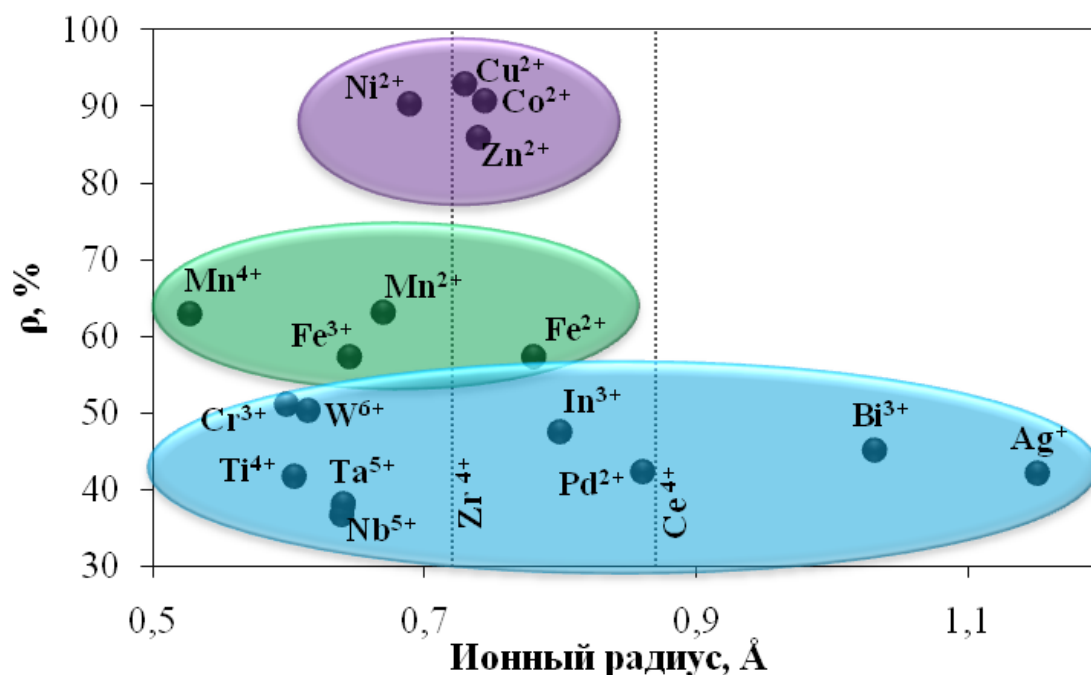
В работе Nikodemski et al. [190] было рассмотрено влияние оксидов  $MO_x$  ( $MO_x = NiO, ZnO, CuO, CoO, MnO_2, Fe_2O_3, In_2O_3, TiO_2, NbO_2, Ta_2O_5, CrO_3, WO_3, Ag_2O, Bi_2O_3, PdO$ ) на усадку и относительную плотность керамики  $BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , спеченной при 1450 °С в течение 12 ч. На основе визуальной оценки изменения размеров образцов (**рисунок 1.16**) и измерения их относительной плотности (**рисунок 1.17**) все исследуемые оксиды были разделены на три группы.



**Рисунок 1.16** – условное обозначение образцов  $BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-\delta} + 5 \text{ мол.}\% MO_x$  (а), а также изображения спрессованной (б) и спеченной керамики (в) [190].

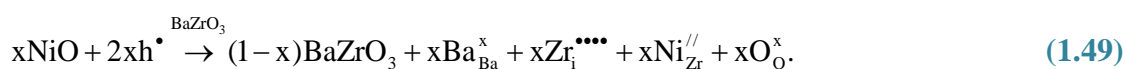
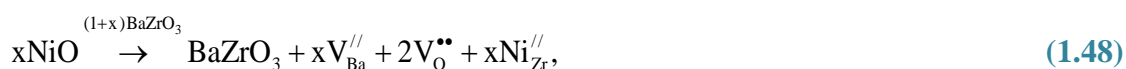
В первую группу входили оксиды элементов, обладающих степенью окисления +2 (в стабильном состоянии) и близким к цирконию ионным радиусом ( $CoO, NiO, ZnO$  и  $CuO$ ). Их введение способствовало сильной усадке керамики  $BaCe_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  (**рисунок 1.16в**) и формированию образцов с относительной плотностью 90% и более (за исключением оксида цинка). Во вторую группу входили элементы с переменной степенью окисления и отличным от циркония ионным радиусом ( $Fe_2O_3, MnO_2$ ). Образцы с этими добавками характеризовались небольшой усадкой и низкой относительной плотностью (57–62%). Третью группу составляли остальные оксиды элементов, выступающих по отношению к цирконию как изовалентные или донорные примеси и/или обладающих сильно отличным от него ионным радиусом. Введение

этих добавок приводило к постоянству или даже уменьшению относительной плотности спеченной керамики.



**Рисунок 1.17** – относительная плотность керамики  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + 5 \text{ мол.}\% \text{ MO}_x$ , спеченной при  $1450^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, в зависимости от ионного радиуса  $\text{M}^{n+}$  [190].

По мнению авторов, причины, заключающиеся в значительном улучшении уплотнения керамики при введении добавок первой группы, связаны с образованием большого количества различных сортов точечных дефектов (приведено на примере оксида никеля):



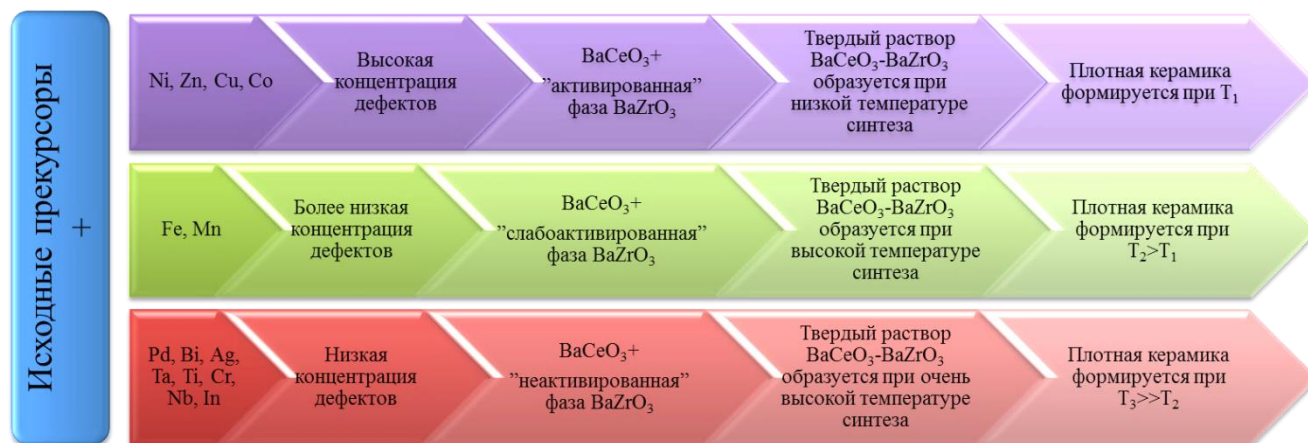
Так, наличие вакансионных узлов в анионной и катионных подрешетках, а также междоузельных и электронных дефектов благоприятно для образования твердого раствора заданного состава при сравнительно низких температурах синтеза ( $1250^\circ\text{C}$ ) и газоплотной



керамики при 1450 °С (рисунок 1.18). Стоит отметить, что оксиды добавлены к базовому материалу не в качестве допантов, однако вследствие близких ионных радиусов они имеют тенденцию к частичному внедрению в подрешетку церия/циркония. Поэтому в процессе синтеза наряду с фазой на основе  $\text{BaCeO}_3$  формируется высокодефектная и активная фаза на основе  $\text{BaZrO}_3$ , а в процессе спекания – однофазный материал с высокой относительной плотностью.

Для образцов, содержащих добавки второй группы, в процессе спекания “активация” фазы на основе  $\text{BaZrO}_3$  происходит в меньшей степени: РФА для порошков, спеченных при 1250 °С, обнаруживает наличие фазы на основе  $\text{BaZrO}_3$  как примеси наряду с основными рефлексами твердого раствора  $\text{BaCeO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$ . Это, в свою очередь, не приводит к формированию газоплотных материалов при 1450 °С. К тому же для спеченных материалов зафиксировано присутствие малых количеств примесных фаз вследствие неполного растворения  $\text{MO}_x$  в В-подрешетке перовскита  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ .

Оксиды третьей группы вследствие размерных особенностей ионов металла или высоких степеней окисления не способствуют появлению большого количества дефектов в структуре и, следовательно, не улучшают или даже затрудняют спекаемость исследованного материала по сравнению с базовым оксидом.



**Рисунок 1.18** – блочное представление, отражающее влияние оксидов элементов 1–3 групп на фазовый состав и керамические свойства материалов состава  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [190].

Ниже рассмотрены особенности синтеза порошков и получения газоплотной керамики церата и цирконата бария при добавлении небольших количеств добавок первой группы (оксиды меди, кобальта, никеля и цинка).

## CuO

Модифицирование\* церата бария медью было впервые изучено Orlov et al. [156] в 2005 г. Авторы исследовали влияние CuO в количестве 0.5 мас.% на спекаемость керамики BaCeO<sub>3</sub>. Они установили, что относительная плотность недопированного церата бария, полученного стандартным твердофазным методом, составляла около 70% (спекание при 1500 °С в течение 4 ч). При использовании порошков, полученных методом соосаждения оксалатов, относительная плотность керамики достигала 85%, а совместное применение метода соосаждения и введения 0.5 мас.% оксида меди позволило получить образец с относительной плотностью 95%.

В работе [191] было изучено влияние допирования оксидов состава BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> медью. Порошки состава BaCe<sub>0.8-x</sub>Sm<sub>0.2</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.01, 0.02 и 0.03) были получены с применением цитрат-нитратного метода синтеза. Фазовую эволюцию материалов в процессе синтеза исследовали методом РФА. Было установлено, что температуры 800 и 900 °С недостаточны для формирования однофазных порошков: наряду с основной перовскитной фазой были зафиксированы рефлексы карбоната бария и оксида церия. Повышение температуры до 1000 °С способствовало получению однофазного продукта. Синтезированные порошки прессовали и спекали в микроволновой печи при различных температурах (1200–1400 °С) в течение 5 мин. Было установлено, что для получения газоплотных Cu-содержащих образцов необходима температура 1400 °С: усадка прессовки из порошка состава BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, спеченной при этой температуре, составила около 23%, а BaCe<sub>0.8-x</sub>Sm<sub>0.2</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> – 37–38%; относительная плотность полученных медьсодержащих образцов превышала 97%.

Как отмечено в [192], оксид меди является благоприятной спекающей добавкой для Ba-содержащей керамики, поскольку наряду с низкотемпературным плавлением Cu<sub>2</sub>O при 1124 °С, в таких системах могут образовываться два бинарных оксида BaCuO<sub>2</sub> и Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, плавящихся на воздухе при 1000 и 800 °С соответственно [193]. Кроме того, BaCuO<sub>2</sub> и CuO могут образовывать эвтектику, плавящуюся при ~900 °С. Фазовая диаграмма BaO–CuO достаточно полно изучена в работах российских и зарубежных авторов [194,195,196]. Анализ этих данных показывает, что система BaO–CuO характеризуется низкими температурами появления жидкой фазы во всем диапазоне изменения концентраций компонентов. Метод введения малых количеств оксида меди был успешно использован для получения различных газоплотных керамических материалов (**таблица 1.8**).

---

\* В данной работе термин “модифицирование” означает способ введения спекающих добавок к базовому оксиду без нарушения его стехиометрии (например, BaCeO<sub>3</sub> + x мас.% CuO); он является эквивалентом терминов “сверхстехиометрическое добавление” или “гетерогенное допирование”.

**Таблица 1.8** – относительная плотность материалов, модифицированных и допированных медью. Однофазные материалы были получены с помощью твердофазного синтеза (ТС), соосаждения оксалатов (СО), сжигания нитратов с лимонной кислотой (ЦН) и сублимационной сушки (СС).  $T_{сп.}$  – температура спекания,  $\rho$  – относительная плотность.

Система	x	Метод синтеза	$T_{сп.}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \%$	Источник
$\text{BaCeO}_3 + x \text{ мас.}\% \text{ CuO}$	0	ТС	1500	70	[156]
	0	СО	1500	85	
	0.5	СО	1500	95	
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ТС	1600	86	[86]
	0.01		1450	94	
	0.03		1450	95	
	0.05		1450	95	
	0.07		1450	96	
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sm}_{0.2}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ЦН	1400	78.8	[191]
	0.01		1400	97.2	
	0.02		1400	98.4	
	0.03		1400	97.6	
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мол.}\% \text{ CuO}$	0	ТС	1400	55	[197]
	1		1400	70	
	2		1400	93	
	3		1400	96	
	4		1400	96	
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мол.}\% \text{ CuO}$	0	СС	1400	100	[198]
	2		1200	98	
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мол.}\% \text{ CuO}$	0	ТС	1700	43	[199]
	2		1700	49	
	4		1700	63	

### СоО

Церат бария, допированный кобальтом, был впервые исследован Shimura et al. в 2005 г. [187] наряду с такими добавками как марганец и железо. Авторами установлено, что только введение оксида кобальта приводило к существенному снижению температуры спекания керамики  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  с 1550 °С для  $x = 0$  до 1300 °С для  $x = 0.075$ . При этом плотность всех образцов составляла 93% и выше.

Модифицирование  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  кобальтом проведено в работе [200]. Материалы  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мол.}\% \text{ CoO}$  были синтезированы и затем спечены при различных температурах 1250–1500 °С в течение 10 ч. При этом относительная плотность керамики с 0, 1 и 2 мол.% спекающей добавки составляла 76, 91 и 94% при температуре спекания 1300 °С и 80, 94 и 98% при температуре спекания 1400 °С, соответственно. В работе [201] были исследованы свойства сложных оксидов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}(\text{Y}, \text{Yb})_{0.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.1$ ), полученных методом сжигания нитратов с ЭДТА. Этот метод синтеза позволил получить однофазные

материалы при 1000 °С. Спекание материалов проводили при различных температурах (в зависимости от содержания кобальта), добиваясь формирования керамики с относительной плотностью около 95%. Увеличение содержания кобальта в системе  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  с 2 до 10 мол.% приводило к снижению температуры спекания керамики с 1425 до 1100 °С соответственно. Другие исследования (таблица 1.9) также демонстрируют положительный эффект добавки оксида кобальта на процессы уплотнения керамических образцов на основе церата/цирконата бария.

**Таблица 1.9** – относительная плотность материалов, модифицированных и допированных кобальтом. Однофазные материалы были получены методом твердофазного синтеза (ТС), Печини (П), сублимационной сушки (СС) и глицин-нитратного сжигания (ГНС).  $T_{\text{сп}}$  – температура спекания,  $\rho$  – относительная плотность.

Система	x	Метод синтеза	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \%$	Источник
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мол.}\% \text{CoO}$	0	ГНС	1400	81	[200]
	1		1400	94	
	2		1400	98	
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	0.02	П	1425	>95	[201]
	0.03		1375	>95	
	0.05		1300	>95	
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ТС	1400	71.4	[202]
	0.01		1400	90.2	
	0.05		1400	93.0	
$\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	0.01	ТС	1400	91.7	[202]
	0.02		1400	90.2	
	0.05		1400	93.7	
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ТС	1450	81	[203]
	0.01		1450	96	
	0.03		1450	97	
	0.05		1450	96	
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мол.}\% \text{CuO}$	0	СС	1400	100	[198]
	2		1200	100	

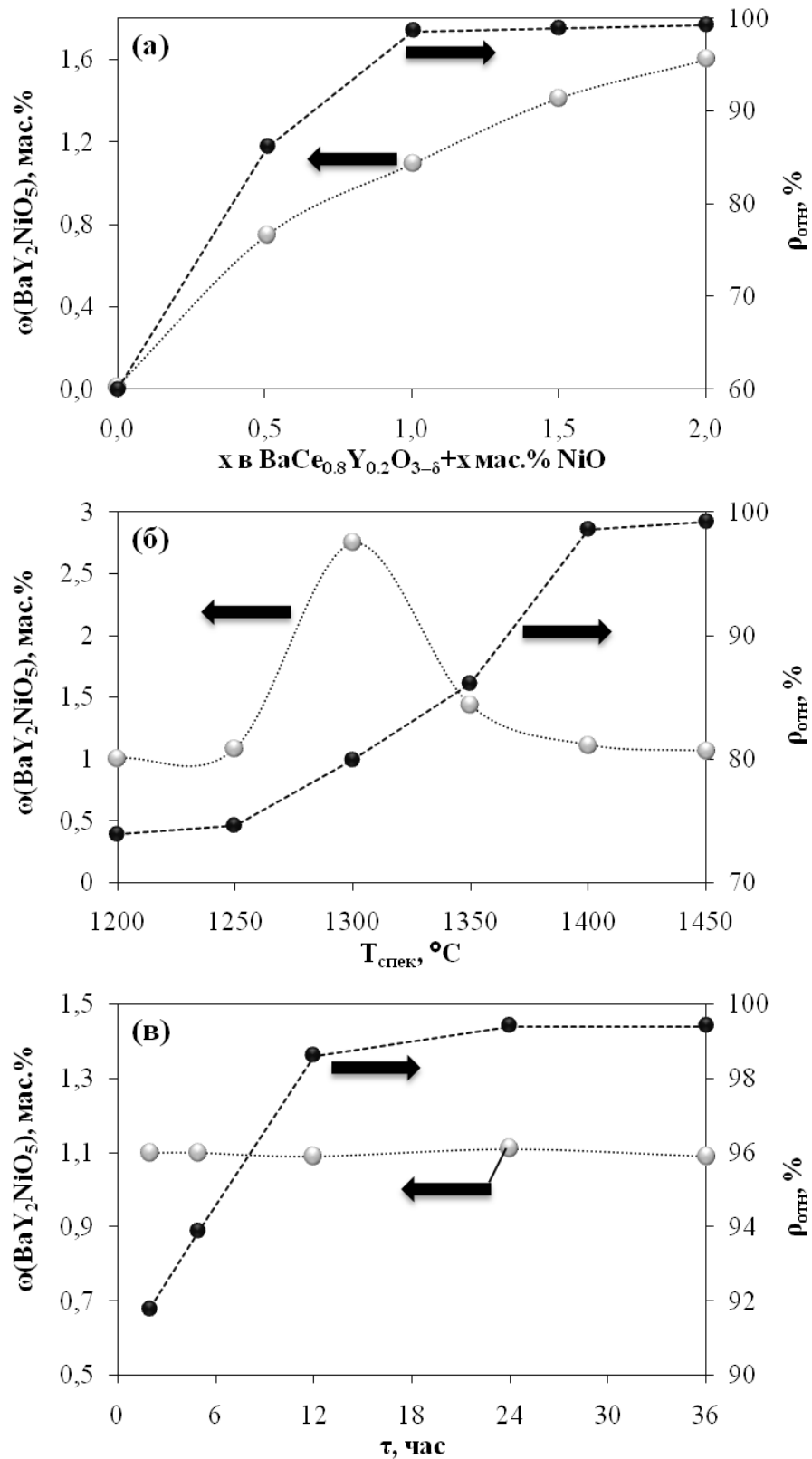
## NiO

Исследования, касающиеся спекаемости Ni-содержащих электролитных материалов, начались сравнительно недавно, но к настоящему времени являются наиболее многочисленными. Например, результаты Ricote и Bonanos демонстрируют [202], что относительная плотность керамики состава  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при 1450 °С (24 ч), составляет 79, 92 и 94% при  $x = 0, 0.01$  и  $0.02$  соответственно. Подобные результаты получены в работе Babilo et al. [188]: авторы исследовали влияние модифицирования  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  оксидами различных 3d-элементов. Введение 4 мол.%  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) к цирконату бария приводило к некоторому снижению плотности по сравнению с базовым

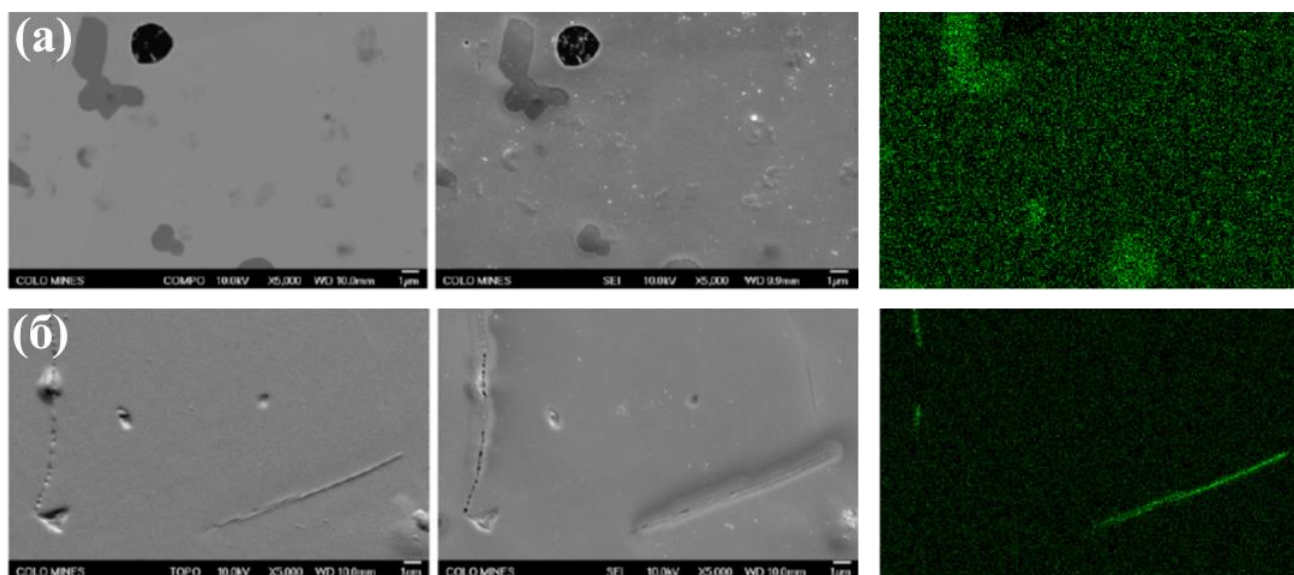
материалом (60% при температуре спекания 1300 °С). Увеличение относительной плотности  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  отмечено при введении 4 мол.% оксидов цинка, меди и никеля, однако в последнем случае была достигнута максимальная относительная плотность керамики, которая составляла 88%.

Наиболее детальное влияние никеля на свойства Се-содержащих электролитов ( $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) исследовано в [204]. Tong et al. изучали влияние количества модифицирующей добавки NiO и режима спекания керамики на ее фазовый состав и относительную плотность (**рисунок 1.19**). Установлено, что введение 1 мас.% добавки приводит к формированию беспористых образцов (98.6% при температуре спекания 1400 °С в течение 12 ч). Авторы также определили, что в керамике, модифицированной NiO, присутствует примесная фаза на основе  $\text{BaY}_2\text{NiO}_5$  (концентрация рассчитана на основании РФА и уточнения данных по Ритвельду), избавиться от которой не удастся ни при повышении температуры спекания до 1450 °С, ни при увеличении времени выдержки до 36 ч. Интересно отметить (**рисунок 1.20**), что после спекания керамики примесная фаза статистически распределена по ее объему, тогда как высокотемпературный восстановительный обжиг (5 об.%  $\text{H}_2$  + 95 об.% Ar, 1000 °С, 24 ч) способствует восстановлению  $\text{BaY}_2\text{NiO}_5$  с последующей локализацией наноразмерного никеля по границам зерен.

Аналогичные результаты были получены в следующей работе этих авторов при изучении способности к спеканию керамики состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [205]. Tong et al. наряду с NiO исследовали влияние  $\text{SnO}_2$ , LiF,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на керамические и микроструктурные свойства цирконата бария, спеченного при 1500 °С в течение 24 ч. Кроме того, материалы  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученные по твердофазному методу и золь-гель технологии, являлись образцами сравнения. Выявлено, что относительная плотность керамики состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мас.}\% \text{ MO}_n$  (где  $M = \text{Sn}, \text{Al}$ ;  $x = 0.5, 1$  и  $2$ ) не превышала 35%, как и относительная плотность образца, синтезированного по твердофазному методу. Фторид лития лишь незначительно способствовал уплотнению керамики: введение 1 и 2 мас.% этой добавки приводило к увеличению относительной плотности до 40 и 55% соответственно. Относительная плотность образца с 0.5 мас.% NiO и образца, полученного по золь-гель технологии, составляла примерно 70%. Наконец, увеличение количества оксида никеля до 1 и 2 мас.% приводило к формированию керамики с относительной плотностью около 95 и 97% соответственно. Хотя Nikodemski et al. [190] связывают уплотнение никельсодержащих материалов с возникновением большого числа высокоподвижных дефектов (**рисунок 1.18**), формирование легкоплавкой фазы в системе BaO–NiO ( $T_{\text{пл.}} = 1240$  °С для эквимольной смеси [206]) является наиболее вероятным объяснением активного спекания.



**Рисунок 1.19** – концентрация примесной фазы  $\text{BaY}_2\text{NiO}_5$  ( $\omega$ ) и относительная плотность ( $\rho$ ) керамики  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ мас.}\% \text{ NiO}$  в зависимости от (а) количества NiO-модификатора ( $T_{\text{спек}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 12 \text{ ч}$ ), (б) температуры спекания ( $x = 1 \text{ мас.}\%$ ,  $\tau = 12 \text{ ч}$ ) и (в) времени выдержки ( $x = 1 \text{ мас.}\%$ ,  $T_{\text{спек}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [204].



**Рисунок 1.20** – растровая электронная микроскопия в режиме обратно-рассеянных электронов (слева), вторичных электронов (в центре) и карта распределения никеля (справа) для образца  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{ NiO}$ , спеченного при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч (а) и затем восстановленного в 5 об. %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч (б) [204].

Влияние добавки оксида никеля на свойства других материалов на основе церата/цирконата бария отражено в [таблице 1.10](#).

Необходимо отметить, что в отличие от ранее рассмотренных спекающих добавок, предел растворимости никеля в рассматриваемых системах низкий (не превышает 1 мол.%) и, как следствие, при бóльших его концентрациях наряду с основной перовскитной фазой в системах формируются Ni-обогащенные примеси. Последние имеют тенденцию к сосредоточению на границах зерен ([рисунок 1.20](#)), что негативным образом сказывается на общий ионный перенос в керамических образцах [207] и на свойства электрохимических ячеек на их основе [213]. Также важно указать на то, что при совместном высокотемпературном спекании ( $T > 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) электролита с Ni-керметной несущей подложкой происходит диффузия никеля из электрода в электролит [208, 209]. Поскольку, как отмечено выше, диапазон существования твердых растворов на основе  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  очень узок, то диффузия никеля осуществляется по границам зерен. Поэтому считается, что для формирования ячеек с такими функциональными материалами целесообразно использовать электролиты с толщиной более 10 мкм с целью предотвращения проникновения никелевой фазы через электролит. Например, в работе Shimada et al. [210] было установлено, что совместное спекание анода и электролита при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  с целью формирования полуэлемента приводило к диффузии никеля в электролит состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  на глубину  $\sim 7.5 \text{ мкм}$ , на которой концентрация Ni достигала  $\sim 1 \text{ мас.}\%$ .

**Таблица 1.10** – фазовая индивидуальность и относительная плотность материалов, модифицированных и допированных никелем. Материалы были получены методом твердофазного синтеза (ТС) и соосаждением оксалатов (СО); КП – коммерческий порошок,  $T_{\text{сп.}}$  – температура спекания,  $\rho$  – относительная плотность.

Система	x	Метод синтеза	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \%$	Примесные фазы <sup>a</sup>	Источник
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY20)+x мас.% NiO	0	ТС	1400	59.7	Ромбоэдр. BCY20 <sup>b</sup>	[204]
	0.5		1400	86	Монокл. BCY20 <sup>b</sup> + BaY <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	
	1		1400	98.6	BaY <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	
	1		1400	98.6	BaY <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ТС	1600	86	–	[211]
	0.01		1450	97	–	
	0.03		1450	96	BaNiO <sub>3</sub>	
	0.05		1450	96	BaNiO <sub>3</sub>	
	0.07		1450	96	BaNiO <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	0.1		1450	96	BaNiO <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ТС	1350	–	–	[212]
	0.01		1350	–	–	
	0.02		1350	–	–	
	0.5		1350	–	BaNi <sub>0.83</sub> O <sub>2.5</sub>	
	0.2		1350	–	BaNi <sub>0.83</sub> O <sub>2.5</sub>	
	–		–	–	–	
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} +$ x мас.% NiO	0	КП	1350	–	–	[213]
	2		1350	–	NiO	
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} +$ x мол.% NiO	0	ТС	1300	77	–	[214]
	0		1450	90	–	
	1		1250	90	BaY <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	
	1		1350	96.5	BaY <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} +$ x мол.% NiO	0	СО	1250	63	–	[215]
	0		1350	74	–	
	1		1250	95	NiO	
	1		1350	96	NiO	

**Примечания:**

<sup>a</sup> наличие примесных фаз определяли с применением РФА, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии;

<sup>b</sup>  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченный при 1400 °С без модификатора, характеризуется тетрагональной структурой перовскита с небольшими примесями ромбоэдрической фазы; для  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5$  мас.% NiO ромбоэдрическая модификация становится преобладающей.

## ZnO

Наиболее широкое распространение, как спекающая добавка для материалов на основе церата бария, получил оксид цинка (**таблица 1.11**) [188, 220–219]. Применение ZnO, как считают некоторые исследователи, не приводит к существенному увеличению электронной

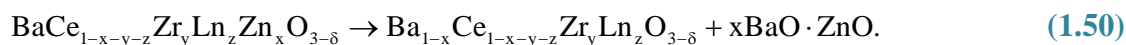


проводимости электролитов на основе церата/цирконата бария, поскольку цинк (в отличие от кобальта, никеля и меди) имеет постоянную степень окисления.

**Таблица 1.11** – относительная плотность материалов, модифицированных и допированных цинком. Материалы были получены методом твердофазного синтеза (ТС), сублимационной сушки (СС), сжиганием нитратов с лимонной кислотой (цитрат-нитратный метод, ЦН) или глицина (глицин-нитратный метод, ГН), а также золь-гель (ЗГ) методом (в качестве топлива выступала смесь лимонной кислоты и ЭДТА).  $T_{\text{сп}}$  – температура спекания,  $\rho$  – относительная плотность.

Система	x	Метод синтеза	$T_{\text{сп}}$ , °C	$\rho$ , %	Источник
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta} +$ x мол.% ZnO	0	ГН	1300	60	[188]
	4		1300	87	
$\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} +$ x мас.% ZnO	0	ЦН	1150	45	[220]
	0		1250	50	
	0.5		1250	96	
	1		1150	84	
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ТС	1300	66	[221]
	0.02		1300	97	
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} +$ x мол.% ZnO	0	СС	1500	99	[222]
	4		1300	99	
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} +$ x мол.% ZnO	0	СС	1500	91	[222]
	4		1300	98	
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} +$ x мол.% ZnO	0	СС	1500	84	[222]
	4		1300	88	
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ТС	1600	86	[216]
	0.01		1450	92	
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$	0	ЗГ	1300	55	[217]
	0		1450	80	
	0.04		1300	77	
	0.04		1450	96	
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} +$ x мас.% ZnO	0	ЦН	1700	>90	[218]
	1		1450	>90	
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} +$ x мас.% ZnO	0	ТС	1325	68	[219]
	4		1325	96	

Zhang et al. [220] и Wang et al. [221] полагают, что уплотнение оксидной керамики происходит вследствие образования эвтектики  $\text{BaO}\cdot\text{ZnO}$ , плавящейся при  $\sim 1100$  °C. Таким образом, недостаток бария в перовскитной системе (за счет образования  $\text{BaO}\cdot\text{ZnO}$  эвтектики) может оказывать существенное влияние на структурные и электрические свойства материалов [221]:



Возможным путем решения этой проблемы является целенаправленное увеличение концентрации бария в системе относительно стехиометрического уровня. Например, в работе [220] была получена керамика состава  $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  при 1300 °С (10 ч), относительная плотность которой составляла 54% и 96–97% в случае модифицирования ZnO в количестве 0.5–3 мас. %.

В [221] методами РФА и РЭМ были изучены фазовые равновесия для материала  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , допированного цинком и модифицированного ZnO. Наряду с основной перовскитной фазой в таких системах могут присутствовать примеси (в том числе плохопроводящие) на основе  $\text{BaO} \cdot \text{ZnO}$ , ZnO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{BaZnO}_5$ .

Наличие примесей при введении оксида цинка к  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  было подтверждено в [222]. Спекание материалов при 1300 °С в течение 10 ч приводило к формированию однофазных материалов. Для образцов, модифицированных 4 мол. % ZnO и спеченных при этой же температуре, выявлено наличие дополнительных рефлексов, относящихся к  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и второй неидентифицированной фазе.

Как показывает анализ литературных данных, оксид цинка оказывает сильный эффект на уплотнение керамики только при концентрациях в 3–4 раза превышающих (при прочих равных условиях) концентрации CuO, NiO и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (CoO) и, следовательно, не в меньшей степени может влиять на транспортные характеристики материалов.

#### 1.4.4. Методы формирования тонкослойных электролитов

Развитие тонкопленочных и тонкослойных технологий представляет большой интерес и является одним из наиболее рациональных направлений для разработки электрохимических устройств, обладающих повышенными удельными характеристиками в среднетемпературном диапазоне их работы. Применительно к единичным твердооксидным ячейкам (топливные элементы, электролизеры, реакторы) на основе протонпроводящих электролитов наибольшее распространение нашли методы совместного прессования, пленочного литья, трафаретной печати [91]. В последнее время также ведутся разработки по формированию тонких пленок протонпроводящих электролитов привлекательными для масштабирования методами, например, лазерного напыления [223, 224], плазменного напыления [225, 226] и фазовой инверсии [227, 228].

Как показывает анализ литературных данных (см., например, работы Дунюшкиной [229, 230], Gao et al. [231], Cassidy [232] и Somalu et al. [233]), каждый из перечисленных методов характеризуется определенными преимуществами и недостатками. Также стоит отметить, что к настоящему времени не выявлено оптимального направления

формирования слоев и пленок, которое удовлетворяла бы критериям технологической простоты и низкой время- и ресурсозатратности.

#### 1.4.5. Обобщение данных

Как видно из представленных данных, газоплотные керамические материалы на основе  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  и их твердых растворов можно успешно получать при пониженных температурах спекания, используя вместо твердофазной технологии растворные методы или метод введения спекающих добавок. Последние направлены на увеличение реакционной способности частиц шихты из-за их малых размеров или появления жидкой фазы. Это позволяет значительно сокращать времена и температуры синтеза/спекания материалов относительно использования исходных порошков микронного размера, полученных твердофазным методом, а также повысить гомогенность продукта.

Растворные технологии обладают преимуществом по сравнению с методом введения спекающих добавок, поскольку их использование не приводит к загрязнению целевого продукта посторонними примесями. Варьируя технологические режимы растворных методов, возможно формирование высокоплотной керамики на основе  $\text{BaCeO}_3$  с контролируемым размером зерен. Однако эти методы не позволяют получать качественные образцы (керамика, тонкослойные покрытия) на основе  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  при температурах спекания менее  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (таблицы 1.5–1.7). Необходимо также отметить, что данные методы достаточно трудно использовать в промышленных масштабах, поскольку соответствующие процессы являются взрывоопасными и сопровождаются выделением большого количества токсичных газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ).

С другой стороны, простой метод введения небольших количеств спекающих добавок к исходным порошкам на стадии синтеза или спекания позволяет в конечном итоге получать высокоплотные образцы с требуемыми микроструктурными параметрами. Но введенные добавки, являясь посторонними примесями, могут оказывать негативное влияние на ряд функциональных свойств материалов. Например, для Ni-содержащих образцов отмечены эффекты блокирования протонного переноса по границам зерен вследствие локализации катионов никеля в этой области [204], а также увеличения вклада дырочной проводимости в окислительных атмосферах [207]. Снижение проводимости зафиксировано для Zn-содержащих образцов как результат формирования низкопроводящих фаз на границах зерен [221], которые, однако, могут обладать протонным переносом (например,  $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$  [234]). Устойчивость электролитов, содержащих высокие концентрации элементов с переходной степенью окисления, в восстановительных атмосферах может быть неудовлетворительной из-за восстановления этих элементов до металлического состояния. Поэтому для достижения

необходимых физико-химических и транспортных характеристик для конкретного электролита необходимо подбирать тип и концентрацию спекающих добавок.

Несмотря на отмеченные недостатки, метод введения спекающих добавок является простым и недорогим способом, который позволяет относительно просто и с невысокими затратами формировать электрохимические ячейки на основе рассмотренных электролитов. В качестве подтверждения этого заключения важно упомянуть работу группы О'Найге, опубликованную в журнале Science [235]. Авторы получили единичные ячейки ТОТЭ с высокими удельными характеристиками (более  $250 \text{ мВт см}^{-2}$  при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Электролитной основой этих ячеек служили материалы состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , газоплотные слои которых толщиной 10–20 мкм были успешно получены при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  путем добавления к исходной шихте ~1 мас.% NiO и CuO. Авторы отмечают, что с применением даже растворных методов синтеза затруднительно, а в некоторых случаях (для электролита  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) – невозможно сформировать топливные ячейки при столь низкой температуре спекания.

## 1.5. Применение высокотемпературных протонных электролитов в электрохимических устройствах

### 1.5.1. Сенсоры

Высокотемпературные протонные проводники являются перспективными материалами для их применения в сенсорах, предназначенных для определения концентрации различных водородсодержащих продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  и даже алканов) в газовой фазе или расплавах при высоких температурах [236,237]. Несмотря на чрезвычайно высокую важность этих задач, в литературе лишь небольшая часть исследований посвящена данному направлению.

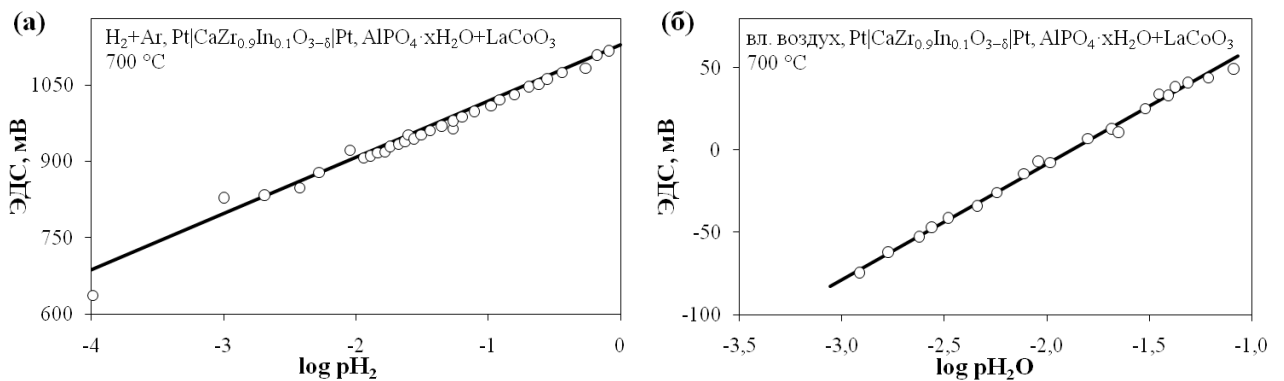
Первые работы в этой области были проведены научной группой Iwahara [114, 238, 239, 240, 241]. Исследователи использовали гальванические ячейки (потенциометрические сенсоры) на основе электролитов состава  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  для определения концентрации водорода или водяного пара в газовой смеси  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  или  $\text{H}_2 + \text{He}$ . Эти работы показали принципиальную возможность использования протонпроводящих материалов для широкого спектра аналитических возможностей. Тем не менее, можно отметить некоторые недостатки этих исследований. Так, в работе [114] вывод о работоспособности сенсора сделан лишь на основе линейной зависимости отклика сенсора (ЭДС) от парциального давления определяемого компонента (рисунок 1.21). Линейность

представленных зависимостей свидетельствует только об их качественном соответствии с уравнениями Нернста для концентрационных ячеек по водороду и парам воды (уравнения (1.51) и (1.52)), но не означает полное количественное соответствие.

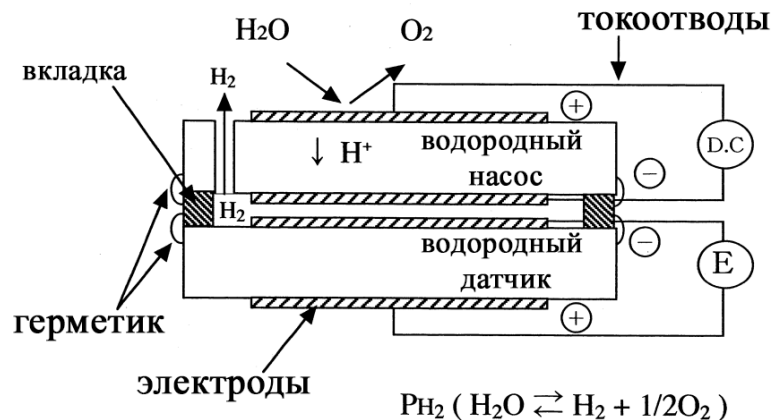
$$E_H = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a'H_2}{a''H_2} \right), \quad (1.51)$$

$$E_{H_2O} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a'H_2O}{a''H_2O} \right), \quad (1.52)$$

где  $a'H_2$  и  $a'H_2O$  – активности (или парциальные давления) водорода и паров воды в газовой атмосфере,  $a''H_2$  и  $a''H_2O$  – активности водорода и воды в твердой смеси  $AlPO_4 \cdot xH_2O + LaCoO_3$ .



**Рисунок 1.21** – результаты испытания потенциметрического сенсора по определению концентрации водорода в смеси с аргоном (а) и влаги в воздухе (б): значки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчетные данные [114].



**Рисунок 1.22** – принципиальная схема потенциметрического сенсора для определения концентрации воды в газах при повышенных температурах [240].

В работе [240] был сконструирован потенциметрический сенсор для определения концентрации паров воды в воздушной атмосфере (рисунок 1.22). В качестве электролита был использован материал состава  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ . К электродам одной электрохимической

ячейки прикладывали постоянное напряжение ( $U$ ), которое инициировало электрохимическую накачку водорода во внутреннее пространство сенсора. Изменение состава в этом пространстве регистрировали с помощью вольтметра, подсоединенного к электродам второй электрохимической ячейки.

Как видно из типичных характеристик такого сенсора (**рисунок 1.23**), с ростом приложенного напряжения величина ЭДС сначала возрастает, а затем стабилизируется. Это связано с постепенным вытеснением компонентов воздуха водородом и, в конечном итоге, формированием чисто водородной атмосферы во внутреннем пространстве сенсора. Поэтому становится возможным определение влажности воздуха относительно атмосферы сравнения по уравнению Нернста:

$$E_H = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p'H_2}{p''H_2} \right), \quad (1.53)$$

где  $p'H_2$  и  $p''H_2$  – парциальные давления водорода во внутреннем и внешнем пространствах сенсора. Поскольку во влажном воздухе “свободный” водород не присутствует, то  $p''H_2$  определяется только “связанным” водородом, т.е. его наличием в  $H_2O$ . Используя **константу равновесия (1.55) реакции (1.54)**



$$K_{H_2O} = \frac{p''H_2O}{p''H_2(p''O_2)^{1/2}}, \quad (1.55)$$

**уравнение (1.53)** преобразуется к следующему виду:

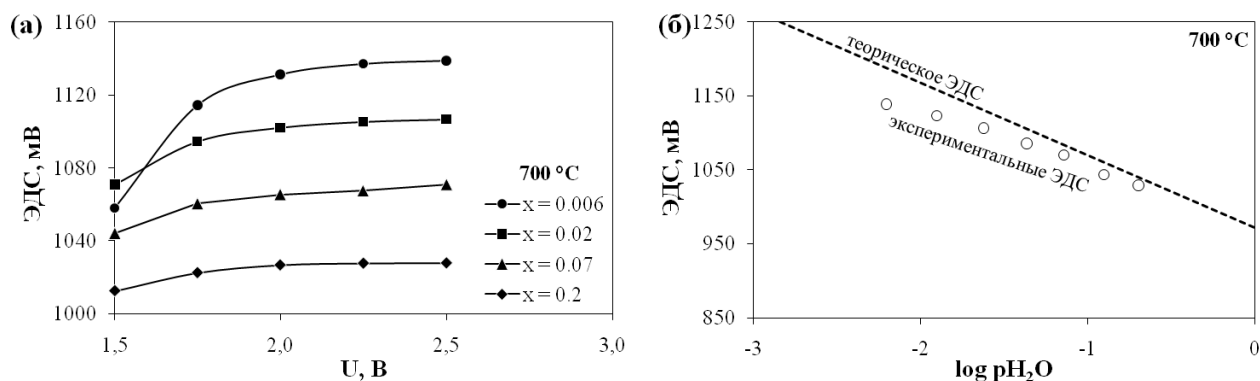
$$E_H = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p'H_2(p''O_2)^{1/2} \cdot K_{H_2O}}{p''H_2O} \right). \quad (1.56)$$

Таким образом,  $p''H_2O$  можно выразить как:

$$p''H_2O = \frac{p'H_2(p''O_2)^{1/2} \cdot K_{H_2O}}{\exp \left[ \frac{2FE}{RT} \right]}, \quad (1.57)$$

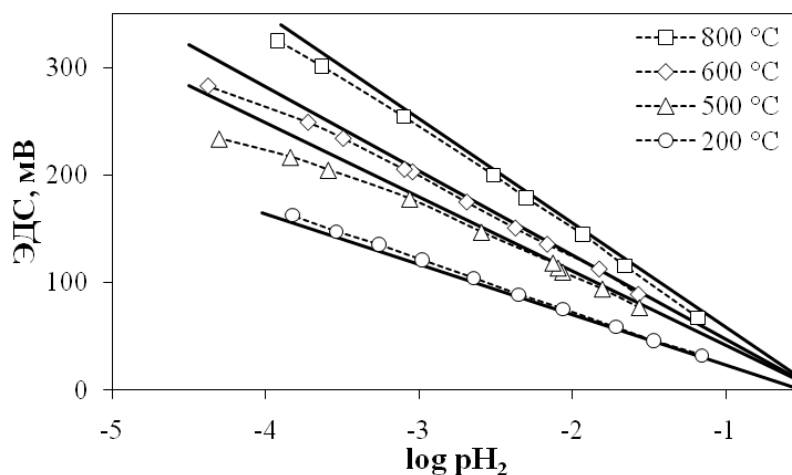
где  $p'H_2 = 1$ ,  $p''O_2 = 0.21$ ,  $E$  – показание вольтметра или, как употребляют авторы, ЭДС ( $E = E_H$  в случае использования электролита с униполярной протонной проводимостью).

Из **рисунка 1.23** видно, что достигнутые ЭДС сенсора ниже теоретических значений во всем исследуемом диапазоне парциальных давлений паров воды в воздухе (0.006–0.20). Причем отклонения от теоретического уровня тем значительней, чем меньше содержание паров воды в воздухе. Авторы отмечают, что такое поведение вызвано наличием электронной проводимости  $p$ -типа в электролите на основе церата стронция.



**Рисунок 1.23** – ЭДС сенсора в зависимости от (а) приложенного напряжения при различной влажности воздуха и (б) парциального давления паров воды в воздухе [240].

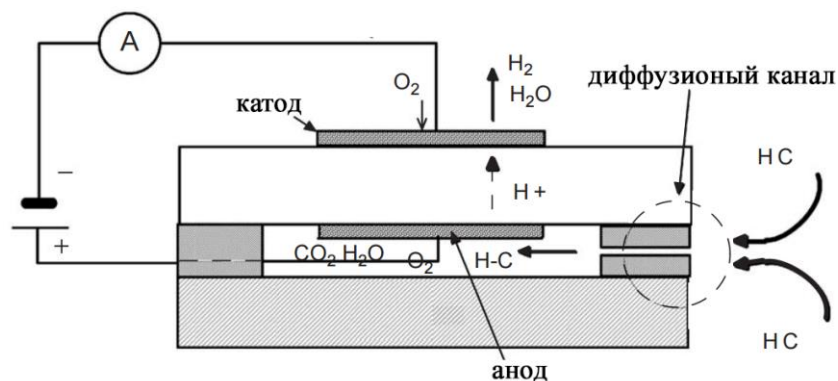
В работе [241] авторам удалось достигнуть соответствия экспериментальных и теоретических данных при пониженных температурах (200 °С), исследуя водородный сенсор на основе  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в потенциометрическом режиме (**рисунок 1.24**). Однако при более высоких температурах экспериментальные значения ЭДС также были ниже, чем теоретические. Это особенно заметно в области низких парциальных давлений водорода в его смеси с гелием. Авторы связывают полученные результаты с двумя возможными причинами: негерметичностью системы и/или замедленной обратимостью платиновых электродов.



**Рисунок 1.24** – зависимость ЭДС сенсора от парциального давления водорода в смеси с гелием при различных температурах [241]. Сплошными линиями показаны теоретические значения ЭДС.

Позднее Taniguchi et al. [242] исследовали возможность использования амперометрического режима работы сенсора для анализа концентрации водорода, метана, пропана и бутана в смеси с азотом. Функциональным элементом сенсора служила ячейка типа

Pt|BaCe<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.4</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>|Pt в форме таблетки, которую прикрепляли к таблетке кислородионного электролита с помощью высокотемпературного герметика (**рисунок 1.25**). Эти две таблетки формировали внутреннее пространство сенсора, которое было соединено с внешним пространством с помощью диффузионного канала.



**Рисунок 1.25** – принципиальная схема работы водородного сенсора в амперометрическом режиме [242]: НС – водород или алкан.

Полярность прикладываемого напряжения была изменена относительно потенциометрического режима работы сенсора (см. для сравнения **рисунок 1.25**). В этом случае происходит электрохимическая откачка водорода из внутреннего пространства сенсора во внешнее, согласно следующему уравнению:

$$J(\text{H}_2) = \frac{I}{2F}. \quad (1.58)$$

Этот поток компенсируется водородным потоком, натекающим во внутреннее пространство через диффузионный барьер. С увеличением  $U$  величина тока откачки ( $I_0$ ) сначала увеличивается, а затем выходит на постоянное значение (предельный ток,  $I_{\text{lim}}$ ). Это соответствует условию, при котором концентрация откачиваемого компонента во внутренней полости сенсора близка к нулю. Величина предельного тока определяется выражением [243]:

$$I_{\text{lim}} = \frac{2F \cdot D(\text{H}_2) \cdot S \cdot P}{RTL} \ln(1 - p\text{H}_2), \quad (1.59)$$

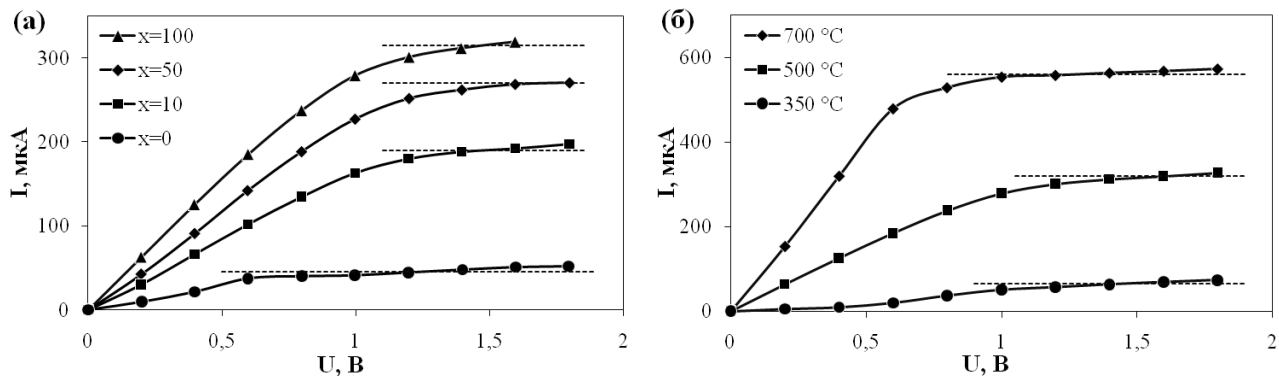
где  $S$  – внутренний диаметр капилляра,  $L$  – длина капилляра,  $P$  – абсолютное давление анализируемого газа,  $D(\text{H}_2)$  – коэффициент диффузии водорода. Это выражение упрощается до **уравнения (1.60)**, если содержание анализируемого компонента в газе не превышает 10 об.% [243].

$$I_{\text{lim}} = \frac{2F \cdot D(\text{H}_2) \cdot S \cdot P}{RTL} p\text{H}_2, \quad (1.60)$$

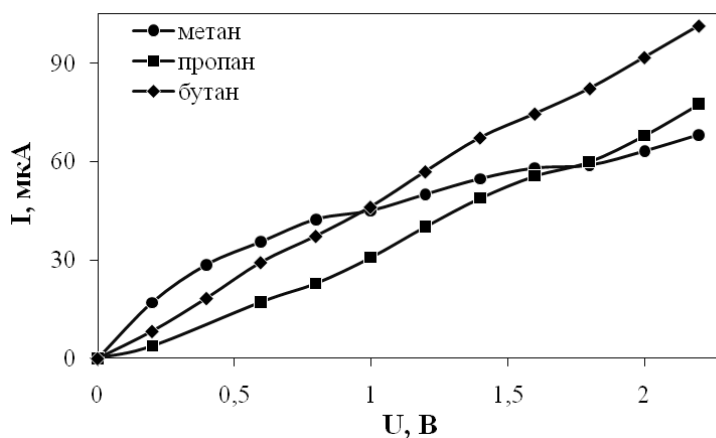


$$D(\text{H}_2) = D_0(\text{H}_2) \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \frac{P_0}{P}. \quad (1.61)$$

Здесь  $D_0(\text{H}_2)$  – коэффициент диффузии водорода при  $T_0 = 293 \text{ K}$  и  $P_0 = 1$ ,  $n$  – эмпирический коэффициент, равный  $3/2$  для идеальных газов и  $1.5$ – $2$  для реальных газов [244,245].



**Рисунок 1.26** – вольтамперные кривые для водородного сенсора на основе  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при (а) различной концентрации водорода в  $(100-x)\text{N}_2+x\text{H}_2$  и  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и (б) различных температурах в атмосфере чистого водорода [242].



**Рисунок 1.27** – вольтамперные кривые для водородного сенсора на основе  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере алканов [242].

Экспериментальные вольтамперные характеристики сенсора, разработанного в работе [242], представлены на **рисунках 1.26** и **1.27**. Хотя авторы и заявляют об успешной аттестации амперметрического сенсора, полученные данные не полностью соответствуют теоретическим представлениям. Как видно, экспериментальные зависимости отклоняются от горизонтальной прямой (для наглядности на графиках нанесены штрихпунктирные линии). Поэтому условие достижения предельных токов не достигается. Водородный сенсор данного типа не функционирует и в среде алканов (**рисунок 1.27**): в этих случаях на зависимостях не

наблюдается даже видимого выхода на “плато”. Возможным объяснением таких результатов является присутствие значимой электронной проводимости в электролите состава  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в сильно восстановительных (“сухих”) атмосферах, что подтверждено в работе Dirron et al. для материалов близкого состава [246].

Таким образом, получая при конкретной температуре массив данных по  $I_{\text{lim}}$  и  $p\text{H}_2$ , можно построить калибровочную кривую, используемую в дальнейшем для определения концентрации  $\text{H}_2$  в реальных газовых смесях.

Результаты обзора наиболее значимых работ в области применения протонпроводящих электролитов в сенсорных устройствах [14] указывают на наличие ряда нерешенных материаловедческих и технологических проблем. Вследствие этого достигнутые экспериментальные результаты не всегда соответствуют основным принципам работы потенциометрических и амперометрических сенсоров. К таким несоответствиям относятся меньшие величины ЭДС по сравнению с расчетными значениями и отсутствие широкой области предельных токов. С точки зрения материаловедения, необходимо применение электролитных материалов, обладающих как можно меньшей долей электронной проводимости как в восстановительных, так и в окислительных условиях; с точки зрения технологических аспектов, актуальным является разработка конструкций сенсоров, характеризующихся высокой надежностью и герметичностью в процессе их эксплуатации.

### 1.5.2. Твердооксидные топливные элементы

На начальном этапе применения протонпроводящих электролитов были разработаны единичные ячейки ТОТЭ на основе газоплотного несущего электролита с нанесенными на него платиновыми или серебряными электродами. В качестве примера в [таблице 1.12](#) сведены характеристики ТОТЭ для материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$ . Удельная мощность таких ячеек является низкой из-за значительного омического сопротивления электролита.

В последние десятилетия наметилась устойчивая тенденция отказа от использования благородных металлов и перехода к тонкослойным или тонкопленочным электролитам, нанесенных на механически прочный, но, в тоже время, пористый электродный слой. Этот переход вполне рационален, поскольку замена благородных металлов на оксидные композиции с хорошими электрохимическими свойствами заметно снижает стоимость ТОТЭ, а уменьшение толщины электролита способствует увеличению его мощности в целом.

Наиболее популярные конструкции таких топливных ячеек представляют собой элементы, в которых несущей основой выступает композитный материал – смесь электролита с никелем (кермет). Электролит может быть нанесен на анодную несущую основу различными

методами [229, 247]: погружения, центрифугирования, термолизом металлоорганических соединений, каландрования, электрохимического разложения из газовой фазы, газоплазменного напыления, электрофоретического осаждения и т.д. Катодный функциональный слой обычно наносят на электролит полученного полуэлемента путем его окрашивания и дальнейшего припекания при температурах, не превышающих 1250 °С. Дизайн и характеристики ячеек ТОТЭ на основе тонкослойных протонпроводящих электролитов представлены в [таблице 1.13](#).

**Таблица 1.12** – параметры единичных ячеек ТОТЭ на основе несущих протонпроводящих электролитов. Основной тип ячеек, как правило, **вл. Н<sub>2</sub>, анод|электролит|катод, воздух**:  $h$  – толщина электролита,  $T$  – рабочая температура ячейки,  $OCV$  – напряжение разомкнутой цепи,  $P_{\text{макс}}$  – максимальная удельная мощность.

Катод	Электролит	$h$ , мкм	Анод	$T$ , °С	$OCV$ , В	$P_{\text{макс}}$ , мВт·см <sup>-2</sup>	Источник
Pt	BaCe <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	1500	Ag	600	1.15	2	[248]
Pt	BaCe <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	1200	Ag	600	1.15	5	
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	BaCe <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1000	Pt	700	~1.0	6	[249]
Pt	BaCe <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.18</sub> Pr <sub>0.02</sub> O <sub>3-δ</sub>	1000	Pt	700	-	64	[250]
Pt	BaCe <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	700	Pt	600	~1.0	17	[251]
Pt	BaCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	600	Pt	600	1.004	1.8	[252]
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub>	BaCe <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> (BCN)	500	Ni- BCN	700	1.05	34	[253]
Pt	BaCe <sub>0.8</sub> Ho <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	Pt	600	~1.1	8	[129]
Pt	BaCe <sub>0.8</sub> Tm <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	Pt	600	1.054	28	[254]
Ag	BaCe <sub>0.85</sub> Y <sub>0.20</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	Pt	500	-	18	[255]
Pt	BaCe <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	Pt	800	1.02	75	[256]
Pt	BaCe <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	Pt	600	1.12	60	[83]
Pt	BaCe <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	Ag	600	1.15	11	[248]
Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	BaCe <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.2</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	500	Ni	600	1.12	6	[257]
Pt	BaCe <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	400	Ag	600	1.09	18	

**Таблица 1.13** – параметры единичных топливных ячеек на основе тонкослойных протонпроводящих электролитов при 600 °С. Основной тип ячеек, как правило, **вл. Н<sub>2</sub>, анод|электролит|катод, воздух**:  $h$  – толщина электролита,  $OCV$  – напряжение разомкнутой цепи,  $P_{\text{макс}}$  – максимальная удельная мощность,  $R_t$ ,  $R_p$  и  $R_{el}$  – общее, поляризационное и омическое сопротивления ячейки в условиях НРЦ.

Катод	$h$ , мкм	Анодная основа <sup>a</sup>	$OCV$ , В	$P_{\text{макс}}$ , мВт см <sup>-2</sup>	$R_{el}$ , Ω см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ω см <sup>2</sup>	$R_t$ , Ω см <sup>2</sup>	Источник
<b>BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> электролит (BCZY)</b>								
Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-δ</sub> - SDC (70:30 мас.%)	13 <sup>b</sup>	NiO-SDC (65:35 мас.%)	1.020	92	0.77	0.25	1.02	[258]

Катод	h, мкм	Анодная основа <sup>а</sup>	OCV, В	P <sub>макс</sub> , мВт см <sup>-2</sup>	R <sub>ел</sub> , Ω см <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> , Ω см <sup>2</sup>	R <sub>t</sub> , Ω см <sup>2</sup>	Источник
Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	17	То же	1.050	747	0.37	0.13	0.50	[259]
GdBaFeNiO <sub>5+δ</sub>	30	То же	1.050	171	0.79	0.77	1.56	[260]
BaCe <sub>0.4</sub> Pr <sub>0.4</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	65	То же	1.010	148	1.2	1.6	2.8	[106]
Ag-La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub> - BCZY (10:40:50 мас.%)	40	То же	1.130	360	0.54	0.34	0.88	[261]
PrBaCuFeO <sub>5+δ</sub>	15	NiO-BCZY (60:40 мас.%)	1.030	201	0.53	0.76	1.29	[262]
SmBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	15	То же	1.050	245	0.42	0.74	1.17	[263]
PrBaFe <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	15	То же	1.034	179	0.58	0.86	1.44	[264]
SmBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	30	То же	1.027	152	0.68	1.33	2.01	[265]
SmBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	30	То же	–	154	–	–	–	[265]
LaSr <sub>3</sub> Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>10-δ</sub> - BCZY (70:30 мас.%)	17	То же	0.983	169	0.85	0.62	1.47	[266]
Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-δ</sub> - SDC (60:40 мас.%)	12	То же	0.980	250	0.45	0.8	1.25	[267]
GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	10	То же	1.020	146	1.00	0.60	1.60	[268]
BaCe <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub>	25	То же	1.036	192	0.68	0.82	1.50	[269]
SmBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	25	То же	1.040	154	0.86	0.89	1.75	[270]
BaCe <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub>	25	То же	0.989	127	0.66	1.6	2.26	[271]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	20	То же	1.070	190	0.67	0.71	1.38	[272]
NdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	10	То же	1.01 <sup>B</sup>	250 <sup>B</sup>	–	0.51 <sup>B</sup>	–	[273]
BaCo <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	40	То же	–	290	–	0.42	–	[274]
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> FeO <sub>3-δ</sub> - SDC (70:30 мас.%)	13	То же	–	260	–	–	–	[275]
GdBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> - BCZY (60:40 мас.%)	20	То же	1.028	253	0.64	0.39	1.03	[276]
PrBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	20	То же	1.030	216	0.5	0.68	1.18	[277]
GdBaCoFeO <sub>5+δ</sub>	20	То же	1.023	228	0.6	0.49	1.09	[278]
GdBaCuFeO <sub>5+δ</sub>	35	То же	1.100	69	0.54	1.41	1.95	[279]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> FeO <sub>3-δ</sub> - SDC (70:30 мас.%)	20	То же	1.067	315	0.42	0.32	0.74	[280]
Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> FeO <sub>5+δ</sub> - BCZY (60:40 мас.%)	20	То же	1.067	176	1.08	0.65	1.73	[281]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> - SDC (60:40 мас.%)	25	То же	1.000	268	0.98	0.51	1.49	[282]
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	35	То же	1.130	121	0.79	0.98	1.77	[283]
GdBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> - BCZY (75:25 мас.%)	20	То же	1.020	335	0.45	-	-	[284]
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub> - BCZY (70:30 мас.%)	10	То же	1.090	312	0.99	0.06	1.05	[285]
LaNi <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>3-δ</sub>	20	То же	1.000	234	0.46	0.60	1.06	[286]
Ba <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	15	То же	1.027	152	0.75	0.33	1.08	[287]
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Mo <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> - BCZY		То же	1.051	169	0.16	1.20	1.36	[288]
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	20	То же	0.89	267	-	0.36	-	[289]
YBaCo <sub>3</sub> ZnO <sub>7+δ</sub> +Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	То же	1.019	137	-	1.29	-	[290]
BaCo <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	20	То же	1.07	180	0.59	0.95	1.54	[291]
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	30	То же	1.06	243	0.56	0.79	1.35	[292]
La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub> -LaNi <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>3-δ</sub> (70:30 мас.%)	20	То же	1.043	298	0.45	0.49	0.94	[293]
PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	20	NiO-BCZY (58:42 мас.%)	1.111	488	-	-	0.71	[294]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	–	NiO-BCZY (50:50 мас.%)	1.040	231	0.29	1.27	1.56	[295]

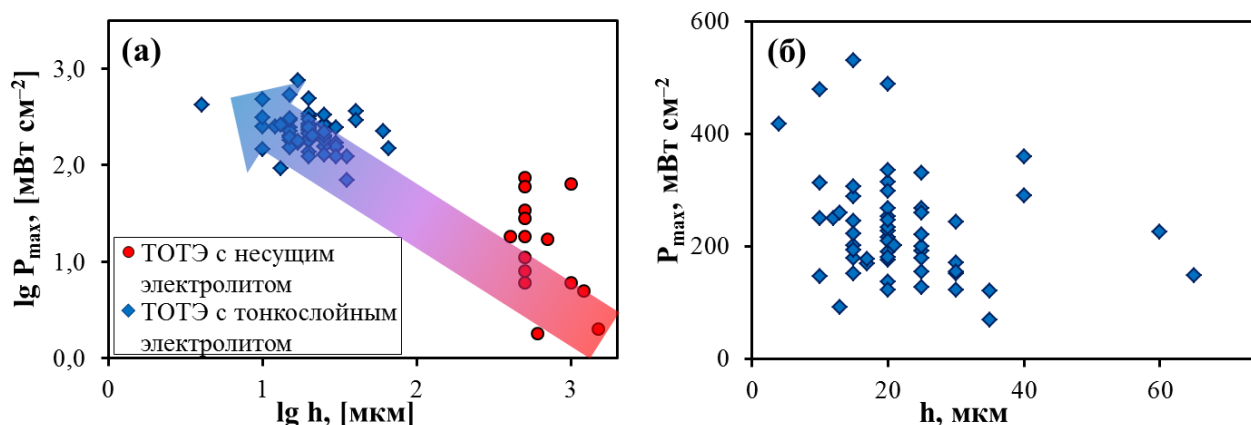
Катод	h, мкм	Анодная основа <sup>а</sup>	OCV, В	P <sub>макс</sub> , мВт см <sup>-2</sup>	R <sub>el</sub> , Ω см <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> , Ω см <sup>2</sup>	R <sub>t</sub> , Ω см <sup>2</sup>	Источник
BaCe <sub>0.6</sub> Pr <sub>0.4</sub> O <sub>3-δ</sub>	25	NiO–BCZY (50:50 мас.%)	1.026	179	0.70	0.72	1.42	[296]
<b>BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> электролит (BCZYYb)</b>								
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub> – BCZYYb (70:30 мас.%)	25	NiO– BCZYYb (65:35 мас.%)	1.010	260	0.74	0.33	1.07	[297]
То же	15	То же	1.02	530	0.6	0.28	0.32	[298]
То же	10	То же	1.080	479	0.20	0.21	0.41	[299]
BaCo <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	60	То же	1.025	225	1.59	0.66	2.25	[300]
PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	15	NiO– BCZYYb (60:40 мас.%)	1.016	223	0.6	0.56	1.16	[301]
Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> – SDC (60:40 мас.%)	15	То же	1.035	289	0.36	0.55	0.91	[302]
SrFe <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	25	То же	1.021	200	0.56	1.07	1.63	[303]
BaPr <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	15	То же	1.080	306	-	0.49	-	[304]
Ba <sub>0.9</sub> Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	15	То же	1.050	193	0.73	0.76	1.49	[305]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Mo <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	25	То же	1.032	221	0.37	0.87	1.24	[306]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> – BCZYYb (70:30 мас.%)	4	То же	1.105	418	0.30	0.28	0.58	[307]
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub>	25	То же	1.08	331	0.59	0.35	0.94	[308]
<b>BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> электролит (BCZYZ)</b>								
GdBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	20	NiO– BCZYZ (65:35 мас.%)	1.044	210	0.74	0.45	1.29	[309]
Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	20	NiO– BCZYZ (60:40 мас.%)	1.049	246	0.74	0.75	1.49	[310]
SmBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	17	То же	1.021	178	0.95	0.46	1.41	[311]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub>	30	То же	1.060	123	1.40	0.60	2.00	[312]
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub> – BCZYZ	21	То же	1.042	201	0.70	1.10	1.80	[313]
SrCo <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	20	То же	1.005	122	0.70	0.28	0.98	[314]

**Примечания:**<sup>а</sup> представлены составы несущих анодов до восстановления (окисленная форма);<sup>б</sup> два слоя электролитов: 10 мкм SDC + 3 мкм BCZY;<sup>в</sup> при 650 °С.**Обозначение:**SDC – Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>.

К электролиту, являющемуся основой ТОТЭ, предъявляются жесткие требования: высокая ионная (со-ионная) проводимость, низкая электронная составляющая, хорошая термодинамическая, кинетическая, микроструктурная устойчивость в агрессивных средах (воздух, водород, CO<sub>2</sub> и т.д.) и широких интервалах температур, химическая и термическая совместимость с электродными материалами, интерконнекторами и высокотемпературными герметиками. Основные свойства протонных электролитов представлены в [разделе 1.2](#), анализ

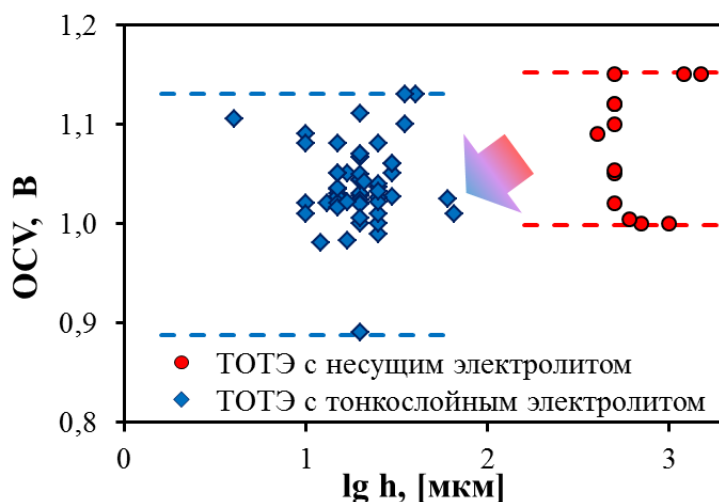
которого показывает, что одними из наиболее перспективных высокотемпературных проводников являются материалы на основе (со-)допированных  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ . Однако и самые высокопроводящие системы на основе  $\text{BaCeO}_3$  могут найти практическое применение в высокотемпературных устройствах, если соблюдены условия для минимизации их взаимодействия с водяными парами и углекислым газом.

Известно, что омическое сопротивление электролита оказывает существенное влияние на мощностные характеристики ТОТЭ. Одним из способов, позволяющих снизить вклад омического сопротивления, является поиск высокопроводящих протонпроводящих электролитов. Но наиболее эффективный путь увеличения мощности ТОТЭ (в десятки и сотни раз, [таблицы 1.12](#) и [1.13](#)) – это уменьшение толщины и переход от ячеек на основе несущих электролитов к ячейкам на основе тонкослойных и тонкопленочных электролитов. Действительно, [рисунок 1.28а](#) показывает, что с уменьшением толщины электролитного слоя происходит существенное увеличение удельной мощности единичных топливных ячеек. Например, при  $400 \leq h, \text{ мкм} \leq 1000$  максимальная удельная мощность не превышает  $75 \text{ мВт см}^{-2}$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как в диапазоне  $4 \leq h, \text{ мкм} \leq 65$  максимальная удельная мощность может превышать  $500 \text{ мВт см}^{-2}$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Стоит отметить, что при внимательном анализе данных  $P_{\text{max}} \div h$  для тонкопленочных электролитов ([рисунок 1.28б](#)) не наблюдается очевидного увеличения максимальной удельной мощности при снижении толщины протонного проводника. По-видимому, это связано с другими факторами, оказывающими влияние на электрохимические характеристики ТОТЭ, поскольку сравнение приведено для ячеек, состоящих из различных функциональных материалов и сформированных различными методами.

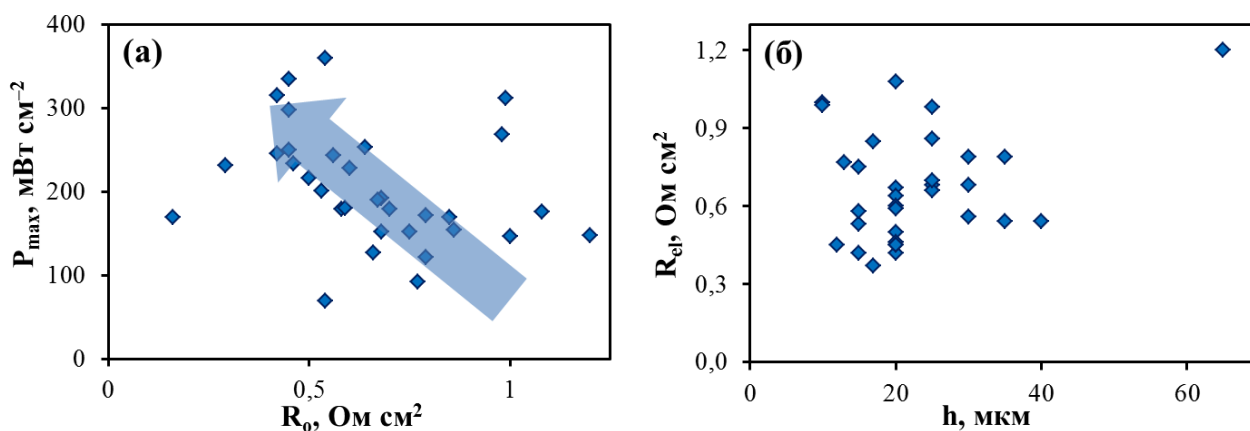


**Рисунок 1.28** – зависимость максимальной удельной мощности ТОТЭ от толщины протонпроводящих электролитов при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  для (а) диапазона  $4 \leq h, \text{ мкм} \leq 1500$  и (б)  $4 \leq h, \text{ мкм} \leq 65$ . Данные взяты из [таблиц 1.12](#) и [1.13](#). Логарифмические координаты на графике (а) представлены для удобства сравнения данных.

С уменьшением толщины электролита возникает вероятность снижения некоторых характеристик ТОТЭ (удельной мощности, [рисунок 1.28](#), напряжение разомкнутой цепи, [рисунок 1.29](#)) за счет появления в пленках случайных локальных пор. Поэтому при одной и той же толщине электролита наблюдается широкий разброс этих параметров.



**Рисунок 1.29** – зависимость напряжения разомкнутой цепи от толщины электролита при 600 °С. Данные взяты из [таблиц 1.12](#) и [1.13](#).



**Рисунок 1.30** – зависимости (а) максимальной удельной мощности от омического сопротивления электролита и (б) омического сопротивления электролита от его толщины при 600 °С. Данные взяты из [таблицы 1.13](#) для электролита состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Мощностные характеристики ТОТЭ зависят не только от толщины электролитного слоя, но и от его омического сопротивления ( $R_{el}$ ). Так, наблюдается закономерная тенденция увеличения максимальной удельной мощности ТОТЭ при снижении  $R_{el}$  ([рисунок 1.30а](#)), как составляющей общего сопротивления ячейки ( $R_t$ ). Конечно, омическое сопротивление электролита является функцией толщины,  $R_{el} = f(h)$ ; но, как следует из [рисунка 1.30б](#), эта зависимость не имеет ожидаемого линейного вида (даже для одного и того же электролита).

Это подтверждает вывод о том, что омическое (или электрическое) сопротивление электролита зависит не только от природы материала, но от технологии формирования и морфологии пленки протонного электролита. Действительно, согласно данным по  $R_{el}$  и  $h$  (таблица 1.13) для электролита  $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ , функционирующего в режиме ТОТЭ, значения общей проводимости различаются практически на порядок величины (от 1.0 до 7.4 мСм см<sup>-1</sup> при 600 °С).

Различные оксидные композиции с перовскитной и перовскитоподобной структурой были использованы как катодные материалы в топливных ячейках на основе протонных электролитов [258–314]: оксиды на основе кобальтитов лантана, бария и стронция, допированных по А- и В-подрешеткам; двойные кобальтиты  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  (Ln – лантаноид); перовскиты, не содержащие кобальт; оксиды на основе церата бария, допированные элементами с переходной степенью окисления ( $BaCe_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ,  $BaCe_{1-x}Bi_xO_{3-\delta}$ ); композиты типа “ионно-электронный проводник–ионный электролит”. Успешность применения тех или иных электродных систем выражается в низком поляризационном сопротивлении электродов (или их высокой электрохимической активности) и зависит от многих факторов, таких как высокая химическая стабильность, химическая и термическая совместимость с электролитом, постоянство параметров микроструктуры и хорошие электротранспортные свойства.

В качестве электродных материалов для ТОТЭ с протонпроводящими электролитами исторически первыми были использованы благородные металлы (таблица 1.12). Их использование в некотором смысле универсально: они не образуют фаз взаимодействия, устойчивы в различных атмосферах, но вместе с тем, достаточно дороги с точки зрения разработки устройств для практического применения.

Переход к оксидным материалам на основе кобальтитов сопровождается значительным удешевлением стоимости катода. При этом вследствие высокой ионно-электронной проводимости кобальтитов (по сравнению, например, с манганитами) они обладают достаточно низкими значениями поляризационного сопротивления. Анализируя данные, представленные в таблице 1.13, можно сделать вывод о том, что поляризационное сопротивление простых и двойных кобальтитов составляет от 0.1 до 0.9 Ом см<sup>2</sup> при 600 °С. Однако величины ТКЛР таких систем являются достаточно высокими (более  $20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [315,316]). Уменьшению ТКЛР до  $18 \cdot 10^{-6}$ – $20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  в интервале 20–1000 °С способствует допирование базовых кобальтитов ионами меньшего радиуса по А-позиции, а также замещение кобальта другими переходными элементами (Cu, Fe, Ni, Nb). Однако в этом случае может ухудшаться электрохимическая активность электродов, сформированных из этих материалов.

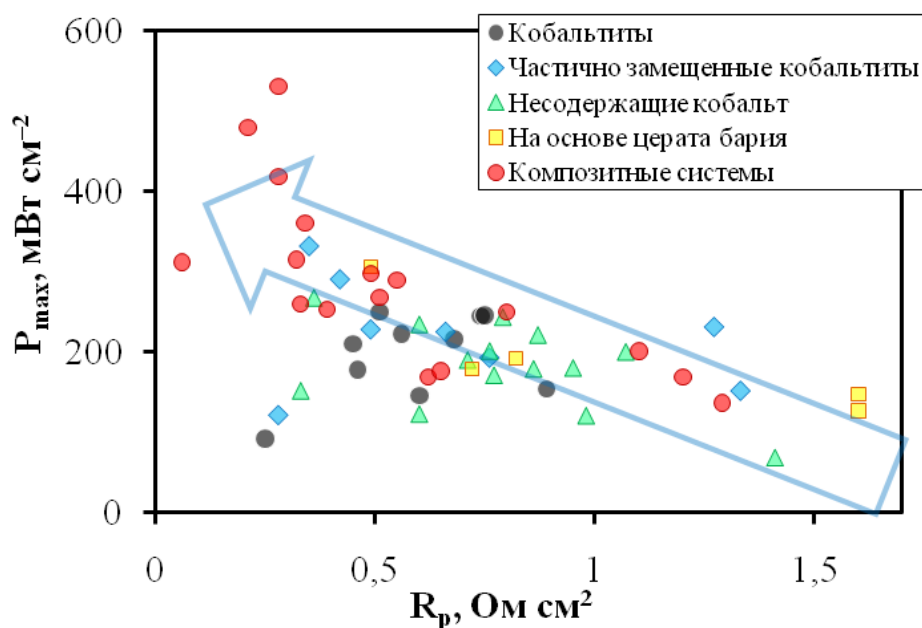
Одним из актуальных направлений по оптимизации электродов является разработка материалов, не содержащих кобальт [317]. Такие системы ( $PrBaFe_2O_{5+\delta}$ ,  $GdBaCuFeO_{5+\delta}$ ,



$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrFe}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ) характеризуются достаточно высоким уровнем проводимости, меньшим ТКЛР ( $13 \cdot 10^{-6}$ – $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале 20–1000 °С) и приемлемым уровнем поляризационного сопротивления ( $0.3$ – $1.4 \text{ Ом см}^2$  при 600 °С).

Другой подход в разработке высокоактивных катодных материалов – это использование композитных материалов, которые состоят из смешанного ионно-электронного проводника и электролита, например,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и др. Использование композитных электродов позволило улучшить адгезионную активность, химическую совместимость катода и электролита, снизить значения ТКЛР электродного материала, а также достигнуть их высокой электрохимической активности.

Интересным направлением является также создание материалов на основе  $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ , допированных переходными элементами (например,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ). Такое допирование приводит к значительному увеличению дырочной проводимости в церате бария, что делает его пригодным для использования в качестве кислородного электрода. Данные системы характеризуются наилучшей химической и термической совместимостью с электролитами на основе  $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$  вследствие близкого элементного состава материалов катода и электролита. Однако для них значения поляризационного сопротивления оказываются очень высокими. Графическая интерпретация влияния электродных материалов (в терминах их поляризационных сопротивлений,  $R_p$ ) показана на [рисунке 1.31](#).



**Рисунок 1.31** – зависимости максимальной удельной мощности от суммарного поляризационного сопротивления электродов при 600 °С. Данные взяты из [таблицы 1.13](#) для различных семейств электродных материалов.

## 1.6. Обоснование объектов исследования, постановка цели и задач

Высокотемпературные протонпроводящие электролиты являются широко изучаемыми объектами; они предлагаются в качестве основы для электрохимических устройств, в которых возможна реализация различных превращений (энергий, химических веществ) с превосходной производительностью и эффективностью. Благодаря высокой подвижности протонов (как носителей заряда) и низкой энергии активации, протонная проводимость может превышать ионную проводимость большинства кислородионных электролитов, соответственно, устройства на основе протонпроводящих электролитов способны успешно функционировать в среднетемпературном интервале (500–750 °С). Однако для достижения приемлемых характеристик среднетемпературных устройств необходим подход, направленный на снижение омических и поляризационных сопротивлений до такого минимального уровня, насколько это возможно, и на стабилизацию их значений во времени. Такой подход является комплексным, поскольку состоит из различных направлений, включая дизайн электролитов с оптимальным сочетанием керамических, термомеханических, стабилизационных и электрохимических свойств и разработку простых и экономически привлекательных методов получения как индивидуальных образцов (порошков, керамики), так и ансамбля разнородных материалов (полуэлементов, ячеек).

Анализ данных **Главы 1** показывает, что в литературе не было уделено достаточного внимания обоснованию выбора протонпроводящих электролитов, поэтому оптимизация их состава (и свойств) происходила импульсно, с появлением определенных знаковых работ. Несмотря на недавний прогресс, связанный с достижением превосходных характеристик единичных ячеек ТОТЭ на основе протонных проводников при 350–500 °С, вопрос о коммерциализации таких устройств остается открытым из-за нерешенности ряда проблем как технологического, так и экономического плана.

На основании вышеизложенного была поставлена **цель** и сформулированы **задачи** настоящей работы, которые приведены во **Введение**.

## Глава 2. Экспериментальные методы

### 2.1. Получение материалов и электрохимических ячеек

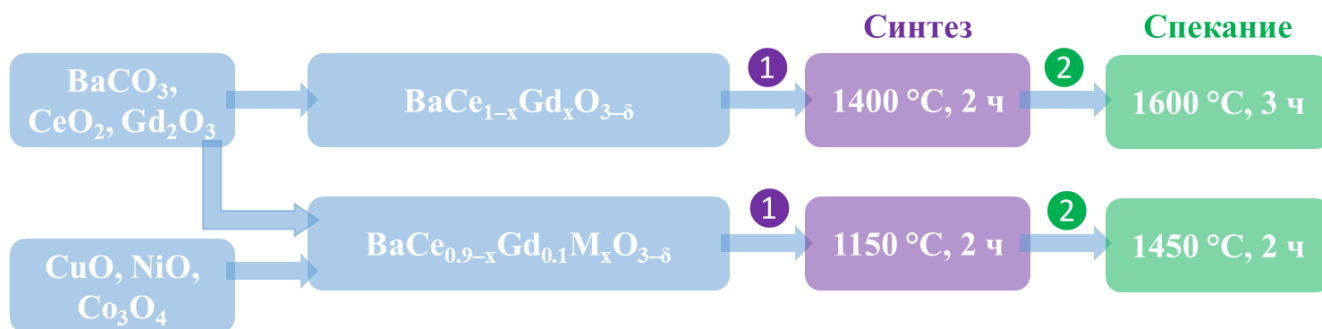
Для синтеза функциональных материалов и их получения в керамическом виде применяли различные методы и подходы, которые были выбраны на основе анализа литературных данных ([раздел 1.4](#)), а также предварительно проведенных исследований. Необходимо отметить, что технология получения материалов была подобрана таким образом, чтобы она удовлетворяла экономическим критериям. Поэтому при получении материалов снижение температур синтеза/спекания, а также времен выдержки являлось одной из наиболее важных задач.

#### 2.1.1. Получение электролитных материалов

В качестве основы протонпроводящих электролитов были рассмотрены оксиды на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , особенность синтеза которых состояла в использовании спекающих добавок. Помимо них был получен материал на основе иттрата лантана ( $\text{LaYO}_3$ ), также обладающего перовскитной структурой. После исследования характеристик этого материала ([Приложение А](#)), он был использован в двух типах сенсоров ([Глава 5](#)), сопоставление результатов которых с данными сенсора на основе  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$  позволило судить об адекватности полученных данных.

#### Гадолинийсодержащие материалы на основе церата бария

Оксиды на основе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) и  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, 0 \leq x \leq 0.1$ ) были получены с помощью твердофазного метода синтеза, используя в качестве исходных компонентов карбонат бария и соответствующие оксиды. Чистота порошков была не ниже квалификации “ч.д.а.”. Предварительно проводили высушивание и прокаливание этих веществ ввиду их высокой адсорбционной способности, после чего их смешивали в стехиометрически требуемых количествах, тщательно перетирали в агатовой ступке в среде ацетона или изопропилового спирта. Температуры синтеза и спекания материалов каждой системы подбирали опытным путем с целью получения однофазных и газоплотных керамических образцов ([схема 2.1](#)).



**Схема 2.1** – температуры синтеза и спекания для получения керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ . ❶ и ❷: перед каждым обжигом и после него порошки тщательно перетирали.

Формирование сырых заготовок для получения керамических образцов проводили путем смешивания синтезированных порошков с органической связкой и дальнейшей прокатки массы в пленки. В качестве связки выступал коммерчески доступный бутадиен-нитрильный каучук марки СКН26, растворенный в смеси бензина и ацетона (объемное соотношение 3:2). К этому же раствору добавляли дибутилфталат (пластификатор) в количестве 5 мас.% по отношению к весу сухого порошка. Полученную смесь интенсивно перемешивали и разливали на фторопластовую подложку. Высушивание смеси, заключающееся в испарении бензина и ацетона, происходило на воздухе в течение 1 ч. Высушенную пленку сгибали многократно и затем прокатывали на лабораторном прокатном станке Durston DRM 130 DSP (Великобритания) с целью получения пластин с толщиной 3–5 мм.

Из прокатанных пленок вырезали образцы требуемой формы, для которых проводили медленное выжигание органической связки (нагрев до 600 °С со скоростью 1 °С мин<sup>-1</sup>). После этого образцы нагревали до необходимых температур и проводили их спекание (скорость нагрева и последующего охлаждения – 5 °С мин<sup>-1</sup>).

*Метод прокатки пленок* был впервые использован для получения керамических образцов протонпроводящих электролитов. Помимо них он может быть применен для получения других материалов (на основе  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$ ), которые обладают химической и механической устойчивостью в восстановительных условиях при 200–600 °С.

Этот метод является привлекательным в технологическом плане в виду того, что его принцип достаточно прост. Кроме того, получаемые заготовки могут обладать широкими диапазонами длины, ширины и толщины в отличие от ряда других методов (например, прессование таблеток и брусков). Несмотря то, что минимальный зазор между роликами составляет 0.1 мм, возможно получать пленки функциональных материалов толщиной 20–30 мкм, что было успешно реализовано нами при формировании полуэлементов для единичных

ячеек ТОТЭ. Метод прокатки пленок *является экономически выгодным*, поскольку он не требует использования малодоступных химических реактивов и дорогостоящего оборудования. В процессе формирования пленок в лабораторном масштабе электроэнергия расходуется только на питание прокатного станка.

В качестве *других преимуществ* следует отметить то, что прокатанные пленки можно хранить длительное время (годы), в процессе чего не происходит ни разрушения массы, ни взаимодействия порошка с  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$  даже в случае высокой реакционной способности оксидных порошков. Поэтому применяемый метод позволил добиться воспроизводимых результатов по плотности образцов.

### Материалы на основе $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

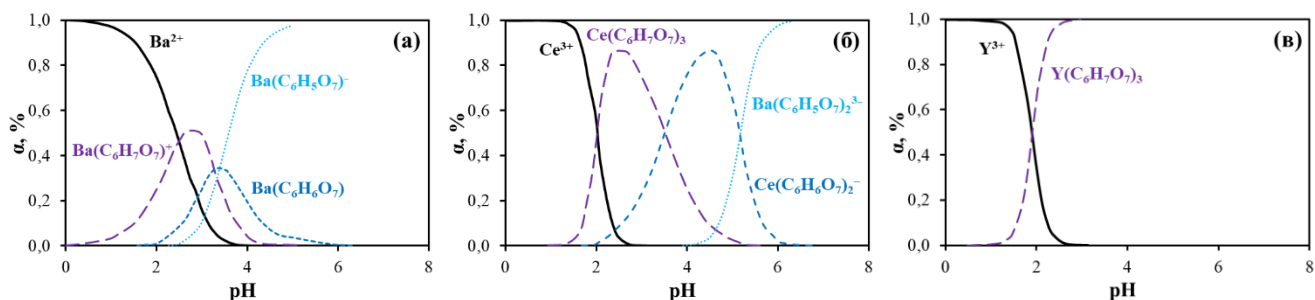
Из **Главы 1** можно сделать вывод, что материалы на основе  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  являются наиболее широко изучаемыми системами среди других представителей протонпроводящих электролитов. Их формирование (особенно для цирконийобогатенных образцов) сопряжено с применением высоких температур и длительных времен спекания (**таблицы 1.4–1.7**), даже в случае использования растворных методик синтеза порошков. Сопоставление литературных данных по функциональным свойствам одних и тех же материалов часто затруднено из-за влияния множества контролируемых и неконтролируемых факторов. Поэтому нами было независимо исследовано влияние метода синтеза на физико-химические свойства двух материалов  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , которые являются граничными составами общей системы  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , а затем наиболее оптимальный метод был распространен для получения других материалов этой системы.

Материалы  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  были синтезированы:

① Твердофазным методом, используя в качестве исходных порошков  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ .

② Цитрат-нитратным методом. В качестве прекурсоров использовали нитрат  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , кристаллогидраты  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и оксонитрат  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , которые растворяли в дистиллированной воде при  $\sim 80^\circ\text{C}$ . К полученному раствору добавляли лимонную кислоту, являющуюся хорошим комплексообразователем, и глицерин, способствующий формированию развитой сетке поликомплексов. Мольное соотношение суммы катионов металлов к лимонной кислоте и глицерину, выбранное опытным путем, составило 1:1.5:0.5. К раствору также добавляли 10%-ный водный раствор гидроксида аммония для урегулирования кислотности среды на нейтральном или слабощелочном уровне ( $\text{pH} = 7-9$ , оценивали с помощью универсальной индикаторной бумаги). Аммиак был введен для сохранения гомогенности

раствора в процессе выпаривания и подавления процессов перехода катионов из растворимых в нерастворимые формы при концентрировании раствора (**рисунок 2.1**).



**Рисунок 2.1** – ионные формы катионов в растворе лимонной кислоты в зависимости от кислотности раствора [167].

③ Методом химического соосаждения гидроксидов. Исходные нитраты растворяли в дистиллированной воде при 80 °С, после чего добавляли избыток аммиака при постоянном перемешивании смеси на магнитной мешалке до достижения pH = 10–11. После охлаждения раствора полученный осадок отделяли от фильтрата методом фильтрации и высушивали.

④ Модифицированным цитрат-нитратным методом, отличающимся от обычного цитрат-нитратного тем, что до или после синтеза был добавлен оксид меди или кобальта в количестве 1 мас. %.

Полученные порошки перетирали в агатовой ступке в среде ацетона, после чего проводили двухстадийный обжиг: при 1050 °С (5 ч) для полного разложения исходных промежуточных веществ и затем при 1150 °С (5 ч) для проведения синтеза. Синтезированные материалы тщательно перетирали в среде ацетона в течение 1 ч и затем проводили их компактирование с помощью лабораторного гидравлического пресса. Прессовки спекали при 1450 °С в течение 5 ч.

#### **Материалы на основе $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$**

Материалы на основе  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Y, Yb, Dy, Gd, Sm, Nd, La) были получены путем модифицированного цитрат-нитратного метода синтеза. Исходными порошками служили нитрат бария, оксонитрат циркония, а также нитраты соответствующих лантаноидов. Отличие в технологии получения этих материалов от п. 4 состояло в том, что добавка оксида меди была введена на этапе растворения солей, а ее количество было уменьшено до 0.5 мас. %.

### 2.1.2. Получение электродных материалов

Для электрохимической аттестации образцов и ячеек были использованы различные электродные материалы.

Низкотемпературные измерения электропроводности проводили на симметричных ячейках типа электрод|материал|электрод. Электроды наносили либо из порошка мелкодисперсной платины в связке с канифолью (платиновая паста), либо из порошка серебра в смеси с его оксидом (10 мас.%), канифолью и скипидаром (серебряная паста). Непосредственное приготовление электродов проводилось сотрудниками ИВТЭ УрО РАН к.х.н. А.С. Калякиным и н.с. С.М. Бересневым. Платиновые электроды были также использованы для проведения измерений на постоянном токе и аттестации сенсоров.

В качестве электродов единичных ячеек ТОТЭ были использованы слоистые кобальтиты семейства “114”. Они были выбраны среди десятка других оксидных систем на основе исследования их функциональных характеристик, таких как фазовый состав, электрические свойства, термические характеристики и химическая совместимость с материалами электролитов ([Приложение Б](#)).

Кобальтиты  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $YBaCo_{3.5}Zn_{0.5}O_{7+\delta}$  были получены с применением твердофазного метода синтеза. Для достижения их однофазности был использован двухступенчатый синтез, включающий термообработки при 1050 °С (5 ч) и 1100 °С (10 ч) и промежуточные перетирания. Керамические образцы с пористостью около 70–75% были получены путем прессования порошков и последующего их спекания при 1100 °С в течение 10 ч.

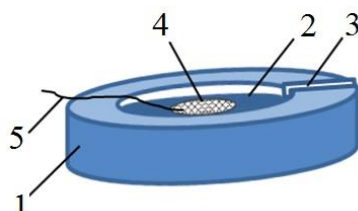
Основой топливных электродов для ячеек ТОТЭ являлась механическая смесь порошков соответствующего электролита и оксида никеля, смешанных в необходимых весовых пропорциях.

### 2.1.3. Получение симметричных ячеек

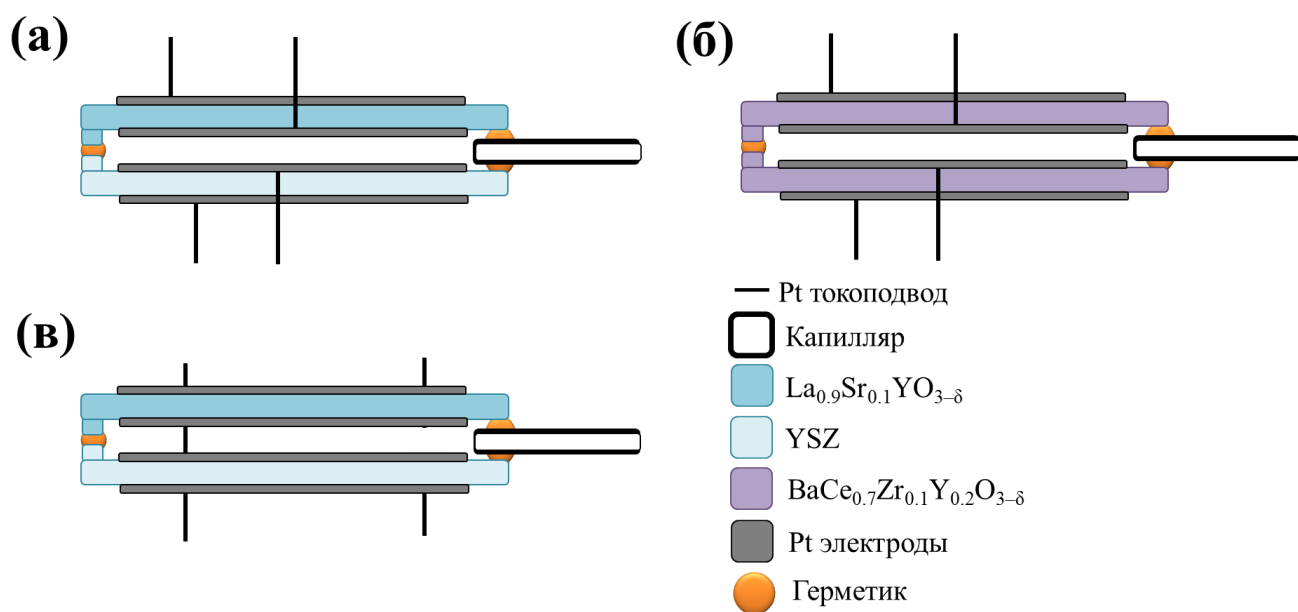
Симметричные ячейки типа Pt|электролит|Pt или Ag|электролит|Ag формировали путем шлифования спеченной электролитной керамики на алмазном круге до достижения необходимой толщины и параллельности противоположных граней, тщательной очистки образца от механических и жировых загрязнений, нанесения пасты соответствующего электрода методом окрашивания и последующего припекания (1100 °С в течение 1 ч для Pt и 800 °С в течение 1 ч для Ag). Для изучения электрохимической активности материалов слоистых кобальтитов, их порошковый электрод формировали симметрично на электролитном образце и припекали при 1050 °С в течение 1 ч.

### 2.1.4. Получение ячеек для сенсоров

В качестве функциональных элементов сенсоров выступали кислородионный электролит (YSZ9), а также протонпроводящие электролиты состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  или  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ . Сенсор состоял из двух разнородных или одинаковых электрохимических ячеек (рисунки 2.2 и 2.3).



**Рисунок 2.2** – эскиз электрохимической ячейки сенсора: 1 – таблетка электролитной керамики; 2 – углубление; 3 – канавка для капилляра; 4 – платиновый электрод; 5 – платиновый токоподвод.



**Рисунок 2.3** – конструкции новых сенсоров с диффузионным барьером: амперометрический сенсор (а), комбинированный сенсор (амперометрический/потенциометрический) (б), амперометрический сенсор с короткозамкнутыми внутренними электродами (в).

Каждая электрохимическая ячейка была получена из спрессованной и спеченной электролитной таблетки (диаметр 1.5–1.8 см и толщина 0.2–0.3 см), которую механическим образом обрабатывали с целью формирования в ней углубления (диаметр 1 см, глубина 0.05 см) и канавки (глубина 0.05 см), предназначенной для капилляра. На противоположные грани

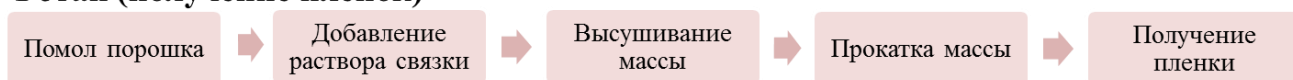


обработанной таблетки наносили платиновую пасту, которую припекали при 1100–1150 °С в течение 1 ч. К каждому электроду прижимали платиновую проволоку (диаметр 0.02 см) и подмазывали платиновой пастой. Припекание проволоки к электроду проводили при 1100 °С в течение 1 ч. Полученные электрохимические ячейки и алундовый капилляр затем склеивали друг с другом таким образом, чтобы углубления в таблетках формировали внутреннее пространство сенсоров, которое сообщалось с внешним через капилляр. Склейку проводили с использованием высокотемпературного силикатного герметика с температурой плавления ~930 °С.

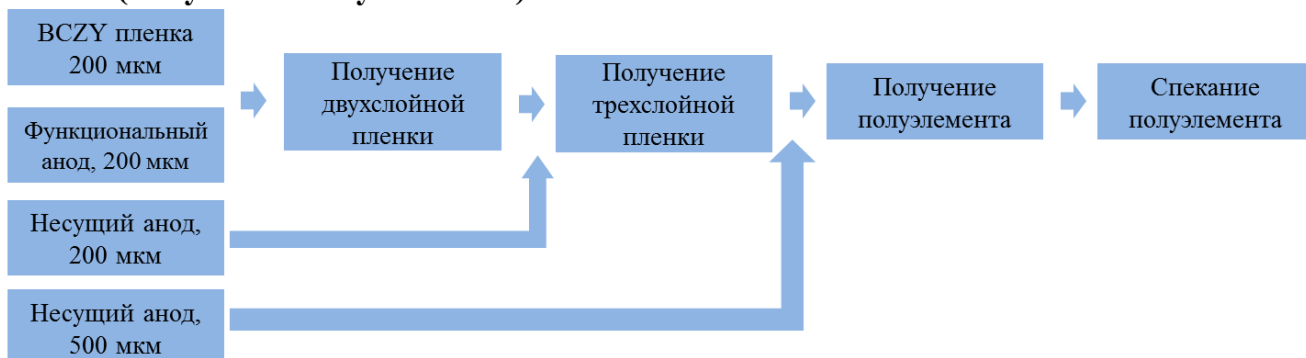
### 2.1.5. Изготовление ячеек для ТОТЭ

Изготовление единичных ячеек проводили подобно [схеме 2.2](#), представленной для случая ТОТЭ с электролитом состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY).

#### 1 этап (получение пленок)



#### 2 этап (получение полуэлемента)



#### 3 этап (получение единичной ячейки ТОТЭ)



**Схема 2.2** – технологическая схема получения единичной ячейки ТОТЭ с тонкослойным протонпроводящим электролитом состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Формирование полуэлементов проводили методом совместной прокатки пленок. Для этого были предварительно получены пленки электролита BCZY, функционального анода (массовое соотношение NiO:BCZY = 55:45) и несущего анода (массовое соотношение NiO:BCZY:крахмал = 60:40:15) по методу, описанному в [разделе 2.1.1](#). Каждую пленку прокатывали до толщины 0.2 мм, а пленку несущего анода – также до 0.5 мм. После этого проводили совместную прокатку пленок электролита и функционального анода (толщина

0.2 мм, без изменения зазора между валками), полученной двухслойной пленки с 0.2 мм пленки несущего анода, а затем полученной трехслойной пленки толщиной 0.2 мм с пленкой несущего анода толщиной 0.5 мм до общей толщины полуэлемента 0.5 мм. Таким образом, скатывая функциональные пленки несколько раз, можно добиться формирования одной из них с толщиной ~35 мкм (оценена на основе величины зазора между валками и толщин исходных пленок) и даже меньше.

Сырой полуэлемент медленно нагревали до 600 °С (скорость нагрева 1 °С мин<sup>-1</sup>) для выжигания связки, а затем спекали при 1450 °С в течение 3 ч с последующим медленным охлаждением со скоростью 3 °С мин<sup>-1</sup>. После этого проводили нанесение катодного слоя состава  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  (YCBC) методом окрашивания и его припекание при 1070 °С в течение 1 ч.

Аналогичным образом была получена единичная ячейка ТОТЭ на основе электролита  $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  толщиной 50 мкм и  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$  толщиной ~25 мкм.

## 2.2. Методы аттестации порошковых и керамических материалов

### 2.2.1. Исследование фазового состава материалов

Фазовый состав материалов изучали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC ЦКП “Состав вещества” [318]. Как правило, съемку проводили в  $Cu/K\alpha$ -изучении в интервалах углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  со скоростью сканирования 5° мин<sup>-1</sup> и шагом сканирования 0.02°. Идентификацию фаз по результатам РФА проводили путем сравнения полученной рентгенограммы с данными порошковой рентгенометрической картотеки JCPDS при помощи программы *fp*reak.

Высокотемпературный РФА был проведен на дифрактометре Rigaku «Ultima IV» ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета [319]. Съемку выполняли в интервале температур 25–1000 °С со скоростью нагревания 5 °С мин<sup>-1</sup>. Изотермическая выдержка перед проведением сканирования составляла 30 мин. Скорость сканирования составляла 2° мин<sup>-1</sup>, а ее шаг – 0.02°. Рентгенограммы получали, используя медное излучение ( $Cu/K\alpha$ , длина волны 1.54056 Å).

Параметры кристаллической решетки материалов были определены с применением соответствующих пакетов программ, синхронизированных с дифрактометрами, а в некоторых случаях – методом Ритвельда с помощью программного пакета Fullprof [320].

### **2.2.2. Растровая электронная микроскопия**

Исследования морфологии и элементного состава поверхности и поперечного слома керамических образцов осуществляли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на комплексе микроскопа JSM-5900LV с микроанализатором INCA-Energy 250 [318]. Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов (режим BES) и вторичных электронов (режим SEI). Наличие волнодисперсионного микроанализатора позволило провести энергодисперсионный анализ для качественного и количественного элементного анализа поверхности, режим EDX (EDS).

### **2.2.3. Термогравиметрический анализ**

Для выявления особенностей поведения материалов в процессе нагрева проводили термический анализ с помощью термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масспектрометра QMS 403 C Aëolos (NETZSCH). Это позволяло комбинировать данные по весовым и тепловым эффектам, а также данные по изменению газового состава атмосферы в измерительной ячейке. Измерения проводили в платиновых тиглях в интервале температур 35–1000 °C со скоростью нагрева/охлаждения 5 °C мин<sup>-1</sup>. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздухом со скоростью 20 мл мин<sup>-1</sup>. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

### **2.2.4. Химический анализ**

Качественное и количественное содержание элементов в исследуемых и полученных твердооксидных композициях исследовали с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo ("Thermo scientific", США [318]) с пределами обнаружения в твёрдых объектах 10<sup>-1</sup>–10<sup>-5</sup> мас.% и точностью определения до 0.5% от измеряемой величины. Полученные результаты представляли в формульных единицах для удобства их восприятия.

### **2.2.5. Определение относительной плотности керамических материалов**

Важным критерием для применения исследуемых материалов в качестве электролитных мембран для таких электрохимических устройств, как сенсоры и ТОТЭ является их высокая плотность (или газоплотность), которая обуславливает разделение газовых сред, подаваемых на противоположные стороны мембраны, и предотвращает их смешение. Поэтому получение электролитных материалов в газоплотном виде являлось одной из главных задач настоящей работы.

Относительную плотность спеченных материалов ( $\rho$ ) определяли через следующее отношение:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}}, \quad (2.1)$$

где  $\rho_{\text{эксп}}$  – кажущаяся плотность материала, определенная геометрическим или гидростатическим методом,  $\rho_{\text{теор}}$  – теоретическая (рентгенографическая) плотность, которую можно рассчитать по уравнению:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_a}. \quad (2.2)$$

Здесь  $M$  – молекулярная масса материала,  $V$  – объем его элементарной ячейки,  $Z$  – число структурных единиц в ячейке,  $N_a$  – числа Авогадро.

Для спеченных электролитных таблеток величина  $\rho_{\text{эксп}}$  была определена геометрическим способом, зная вес образца ( $m$ ) и его размерные характеристики (высоту,  $h$ , и диаметр,  $D$ ):

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{m}{h \cdot \frac{\pi D^2}{4}}. \quad (2.3)$$

Относительная погрешность оценки кажущейся плотности была обусловлена, главным образом, погрешностью определения усредненной толщины таблетки, которая не превышала 5%. Эти данные находились в хорошем соответствии со значениями кажущейся плотности, определенными методом гидростатического взвешивания.

Для спеченных образцов, полученных путем их вырезания из пленок, величина  $\rho_{\text{эксп}}$  была оценена гидростатическим способом, следуя ГОСТу 2409–95 (ИСО 5017–88). В качестве инертной жидкости использовали керосин, который также обладает хорошей смачивающей способностью.

Сначала проводили взвешивание образцов на воздухе. Потом их погружали в керосин и выдерживали в нем в течение нескольких часов. После этого определяли вес образцов, взвешенных в керосине. Далее образцы вынимали из сосуда, удаляли с их поверхности избыточную жидкость фильтровальной бумагой и проводили взвешивание образцов, насыщенных керосином. Измерения проводили на трех образцах каждого состава, результаты измерений усредняли.

Вычисления проводили по следующему уравнению:

$$\rho_{\text{эксп}} = \rho_k \cdot \frac{m}{m_2 - m_1}, \quad (2.4)$$

где  $\rho_k \approx 0.8 \text{ г см}^{-3}$  – плотность керосина (определяли каждый раз перед взвешиванием),  $m_2$  – вес образца, насыщенного керосином и  $m_1$  – вес образца, погруженного в керосин. Относительная

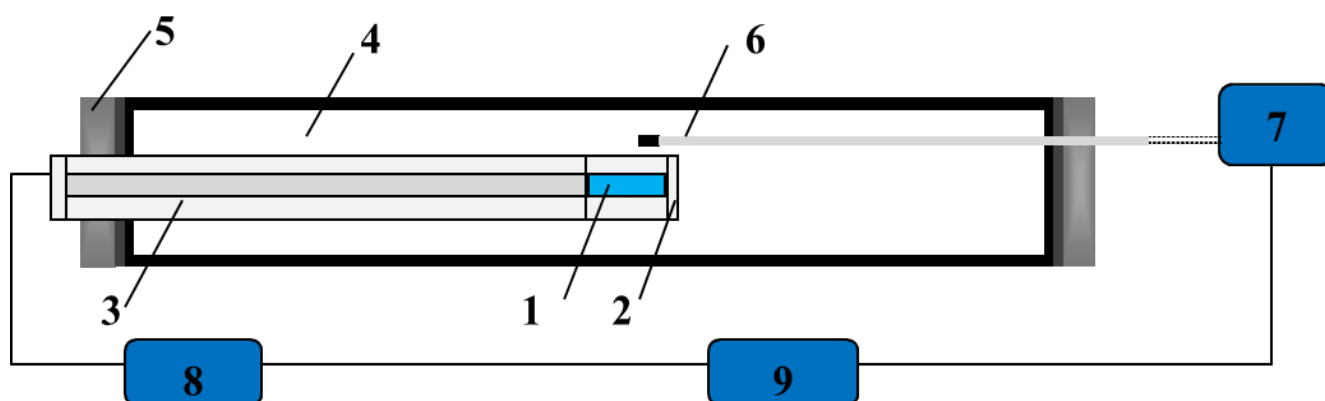
погрешность метода оценена на уровне 5% и связана с ошибкой определения параметра  $m_2$ , соответствующей неполному удалению избыточной жидкости с поверхности образца.

## 2.3. Методы исследования свойств материалов

### 2.3.1. Термические свойства

Для исследования термических характеристик материалов был использован метод дилатометрии.

Термические свойства керамики в интервале температур 20–1000 °С изучали с использованием специальной измерительной ячейки, включающей цифровой измеритель «Tesatronic ТТ-80» (Швейцария [321]), [рисунок 2.4](#).



**Рисунок 2.4** – принципиальная схема дилатометрической установки [322]: 1 – образец, 2 – кварцевая ячейка, 3 – цуль, 4 – внутренне пространство печи, 5 – фторопластовая пробка, 6 – термопара, 7 – микропроцессор Zirconia-318, 8 – цифровой измеритель «Tesatronic ТТ-80», 9 – персональный компьютер.

На основе данных относительного изменения линейных размеров образцов рассчитывали их термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР,  $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (2.5)$$

где  $L_0$  – начальная длина образца,  $\Delta L$  – текущее изменение длины образца при изменении температуры ( $\Delta T = T_T - T_0$ ),  $T_T$  – текущая температура,  $T_0$  – начальная температура. В зависимости от того, в каком интервале были определены значения  $\alpha$ , их относили к интегральным или дифференциальным характеристикам.

Благодаря автоматическому процессу записи данных, максимальная погрешность, обусловленная точностью поддержания температуры и измерений размера образцов, не превышала 2%.

Для ряда образцов была проведена высокотемпературная дилатометрия с целью выявления особенностей спекания материалов. Эти исследования выполняли на дилатометре NETZSCH DIL 402 C (Германия [323]). Измерения проводили в воздушной атмосфере со скоростью нагрева/охлаждения  $3\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ мин}^{-1}$ .

### **2.3.2. Химическая устойчивость материалов**

Химическую устойчивость материалов, заключающуюся в их взаимодействии с компонентами газовой фазой или другими функциональными материалами, исследовали путем продолжительной высокотемпературной обработки в определенных условиях с последующим анализом фазового состава методом РФА и РЭМ. Детали исследований указаны в каждом конкретном примере.

## **2.4. Методы исследования транспортных свойств материалов**

### **2.4.1. Электрохимическая импедансная спектроскопия**

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) была использована с целью выделения из общего сопротивления электролита или электрохимической ячейки составляющих компонент (объемное и зернограничное сопротивления или омическое и поляризационное сопротивления соответственно).

ЭИС для ряда образцов была проведена док. хим. наук Л.А. Дунюшкиной (импедансметр Parstat 2273-SVS, США), а также канд. хим. наук Е.Ю. Пикаловой (потенциостат Solartron EI-1287 совмещенный с анализатором частотного отклика FRA-1260, Великобритания) в ИВТЭ УрО РАН. Собственные исследования проводили с применением комплекса, включающего потенциостат-гальваностат 2550 (Amel, Италия [324]) и анализатор частотного отклика M520 (MaterialsM Instruments, Италия). Несмотря на разнообразие приборной базы, их возможности можно считать близкими для поставленных задач. Так, большинство измерений проводили в диапазоне частот  $1\cdot 10^{-2}\text{--}1\cdot 10^6$  Гц. Годографы импеданса анализировали с помощью программы Zview 2 [325].

Температурный интервал измерений выбирали таким образом, чтобы в пределах него можно было проводить разделение общего сопротивления системы на сопротивления, относящихся к различным процессам. Регулировка температуры в измерительной ячейке

осуществлялась терморегулятором Варта ТП-703 или блоком управления Варта БУ1-142-703-20А (Россия [ 326 ]), соединенным с термопарой К-типа; последняя находилась вблизи исследуемого образца.

Измерения проводили для сухого и влажного воздуха, парциальное давление паров воды в котором составляло  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  и 0.023–0.03. Осушенный воздух создавали путем его прогонки через цеолитовую колонку, а влажный – через барботер, термотестированный при 20 °С ( $p_{H_2O} = 0.023$ ) или 25 °С ( $p_{H_2O} = 0.03$ ).

На основе проведенного анализа были определены величины соответствующих сопротивлений и затем рассчитаны объемная или зернограничная проводимость (для электролитов, **уравнения (2.6) и (2.7)**) или поляризационное сопротивление электродов (для симметричных ячеек, **уравнение (2.8)**).

$$\sigma_{об.} = \frac{1}{R_{об.}} \cdot \frac{h}{S}, \quad (2.6)$$

$$\sigma_{з.г.} = \frac{1}{R_{з.г.}} \cdot \frac{h}{S}, \quad (2.7)$$

$$R_p = \frac{R}{2} \cdot S, \quad (2.8)$$

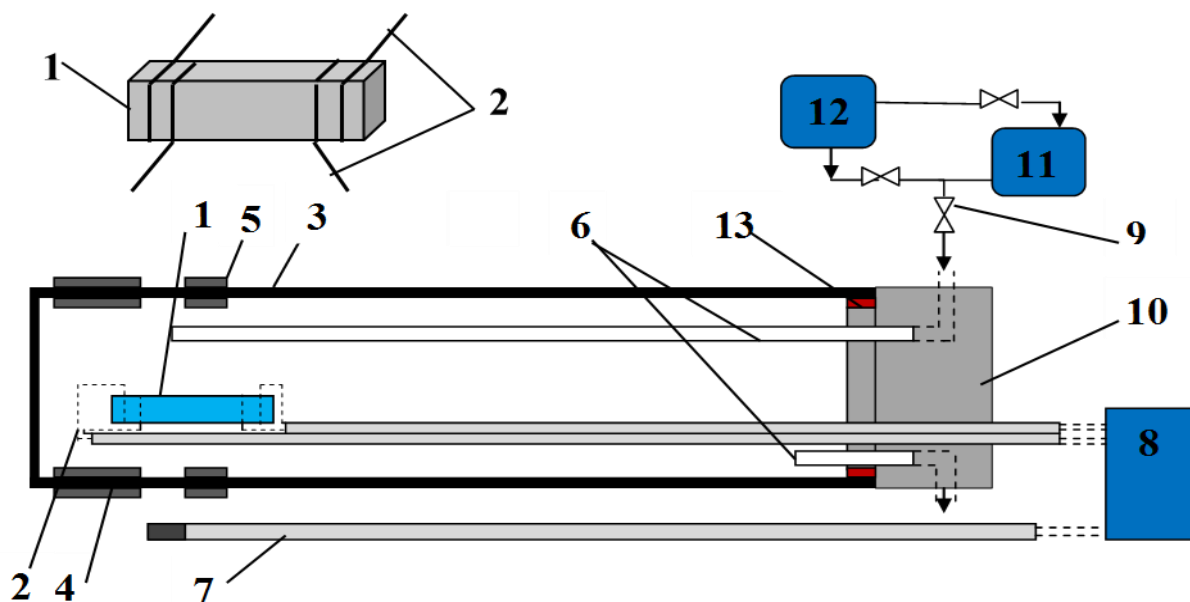
где  $h$  – толщина образца,  $S$  – площадь электрода.

Максимальная относительная погрешность измерений, связанная, главным образом, с ошибкой измерения геометрических размеров, не превышала 5%.

#### 2.4.2. Четырехзондовый метод измерения проводимости на постоянном токе

Общую проводимость материалов определяли с применением 4-х зондового метода на постоянном токе, который характеризуется высокой точностью и позволяет минимизировать влияние электродов. Измерения проводили с применением лабораторной ячейки, схематично изображенной на **рисунке 2.5**. Образец с четырьмя подмотанными токоподводами закрепляли на специальной подложке из алундовой соломки и помещали внутрь электролитной трубки, выполненной из газоплотного циркониевого (YSZ) электролита. На этой трубке были организованы электрохимический насос и электрохимический сенсор, которые представляли собой полоски платиновых электродов, сформированных по периметру трубки с ее внешней и внутренней сторон. Внутреннее пространство трубки изолировали от внешнего высокотемпературным автомобильным герметиком путем промазки стыка между торцом трубки и фторопластовой пробкой. В этой пробке были вставлены несколько керамических соломок: для организации токосъема и подвода/отвода газа. Ячейку размещали в печи, которую нагревали до необходимой температуры (контролировали термопарой S-типа). Образец,

термопара, насос и сенсор были соединены с микропроцессором Zirconia-318 (Россия [327]) с помощью токоподводов. Это устройство позволяло регулировать температуру измерительной ячейки, задавать парциальное давление кислорода в ее внутреннем пространстве, а также фиксировать абсолютные значения сопротивления образца (R).



**Рисунок 2.5** – схема ячейки для измерения проводимости [322]: 1 – образец, 2 – платиновые проволочки, 3 – трубка YSZ, 4 – электрохимический насос, 5 – электрохимический сенсор, 6 – газоподводящая и газотводящая трубки, 7 – термопара, 8 – микропроцессор Zirconia-318, 9 – вентиль, 10 – фторопластовая пробка, 11 – барботер, 12 – газовый баллон либо компрессор, 13 – герметик.

Общую проводимость образца при заданных значениях  $p_{O_2}$  и  $T$  рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{ab}, \quad (2.9)$$

где  $L$  – длина между потенциальными (внутренними) зондами образца,  $a$  и  $b$  – толщина и ширина образца.

Измерения проводили как при продувке необходимой газовой атмосферы через ячейку, так и при электрохимической откачке кислорода из воздуха (измерения в зависимости от  $p_{O_2}$ ).

Максимальная погрешность метода не превышала 5%, и она была связана с неточностью определения размерных характеристик образца (~3%), поддержания температуры (~1%) и парциального давления кислорода (~1%).



Энергию активации проводимости (общей, парциальной, объемной или зернограничной) рассчитывали по следующему уравнению:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad (2.10)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Значения  $E_a$  для удобства выражали в единицах электрон-Вольт (эВ).

## 2.5. Исследование характеристик электрохимических ячеек

### 2.5.1. Ячейки ТОТЭ

Исследование характеристик ячеек, функционирующих в режиме топливного элемента, проводили с применением следующих методов: вольтамперные измерения, модифицированный метод ЭДС и осциллографические исследования.

Исследуемую единичную ячейку ([рисунки 2.6](#)) со сформированными токоотводами прижимали катодной стороной к торцу электролитной трубки YSZ с помощью специального прижимного устройства. Перед этим на торец трубки размещали кольцо высокотемпературного герметика (вырезано из пленки полимера, наполненного порошком силикатного стекла толщиной 0.2 мм) с целью достижения герметичности системы при нагреве измерительной ячейки. На электролитной трубке был сформирован кислородный сенсор, позволяющий контролировать состав газовой атмосферы, подаваемой в анодное пространство ячейки, относительно воздушной атмосферы сравнения.

Измерительную ячейку помещали в печь и нагревали до температуры плавления стекла (930 °С, без изотермической выдержки), после этого ячейку охлаждали до 600 °С. При этой температуре проводили восстановление анодного субстрата до Ni-электролитного кермета путем постепенной смены воздуха на азот и азотоводородную смесь, задавая в конечном итоге увлажненный водород ( $p_{H_2O} = 0.02$  или  $0.03$ ). Полнота восстановления анода достигалась через 3–4 ч и контролировалась при помощи вольтметра, подключенного к ячейке. В катодное пространство постоянно подавали воздух, который пропускали через барботер, термостатированный при определенной температуре.

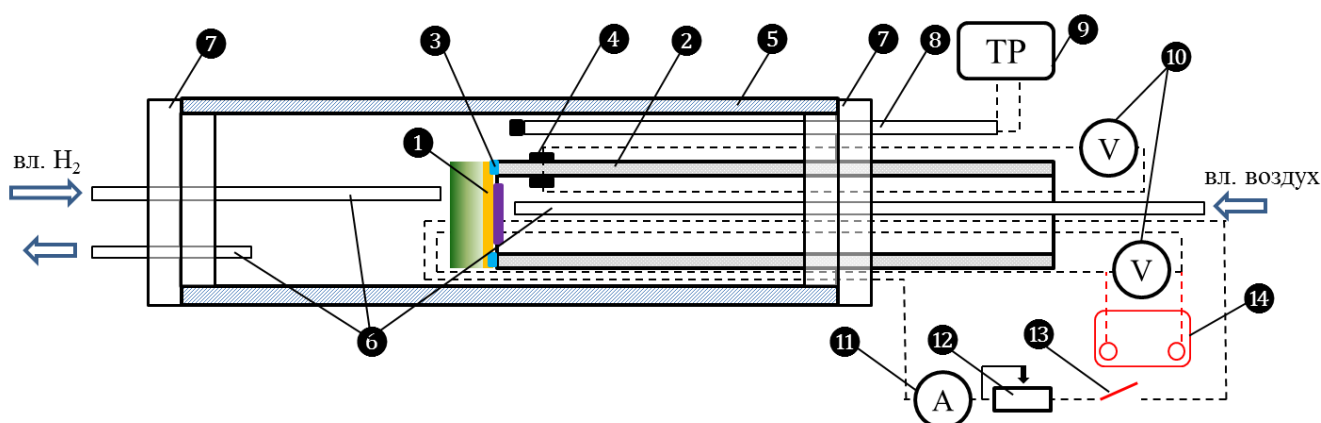
Перед электрохимическими измерениями измерительную ячейку выдерживали в течение 0.5–1 ч (в зависимости от объекта и условий измерений), дожидаясь стационарного состояния. Его установление определяли путем неизменности показаний вольтметров, подключенных к единичной ячейке и кислородному сенсору. Вольтамперные данные получали с помощью вольтметра В7-77 (Россия), подсоединенного к потенциальным зондам единичной ячейки, а

также магазина сопротивлений (P33) и амперметра М253, соединенных последовательно с токовыми зондами.

На основании полученных данных определяли степень герметичности измерительной системы и мощностные характеристики ячейки. Заключение о герметичности делали на основе сопоставления показаний вольтметра, подсоединенного к кислородному сенсору, и теоретически рассчитанных (термодинамических) значений. Удельную мощность ( $P$ ) определяли следующим образом:

$$P = \frac{UI}{S}, \quad (2.11)$$

где  $U$  – напряжение на ячейке,  $I$  – сила тока,  $S$  – площадь воздушного электрода.



**Рисунок 2.6** – схема измерительной системы: 1 – образец, 2 – трубка YSZ, 3 – герметик, 4 – электрохимический сенсор, 5 – труба печи, 6 – алундовые трубки для подвода и отвода газов, 7 – фторопластовые пробки, 8 – термопара, 9 – терморегулятор, 10 – вольтметры, 11 – амперметр, 12 – магазин сопротивления, 13 – ртутный ключ, 14 – осциллограф.

С целью разделения общего сопротивления ячейки на омические и поляризационные вклады был использован метод прерывания тока, который отличается от традиционно используемого метода ЭИС простотой и высокой надежностью. Кроме того, он не требует применения математического аппарата и выполнения процедуры фитинга. Для этого схему измерительной системы изменяли (см. элементы, выделенные красным цветом), заменяя вольтметр осциллографом Rigol DS-1104 (Китай [328]) и добавляя в токовую цепь ртутный ключ. Когда ячейка находилась под нагрузкой, проводили размыкания токовой цепи, после чего с помощью осциллографа фиксировали возрастание напряжения на ячейке до стационарного значения – напряжения разомкнутой цепи (НРЦ). Участок мгновенного изменения этого параметра (несколько мкс) связан с падением напряжения на электролите ( $\Delta U_{ом}$ ), тогда как

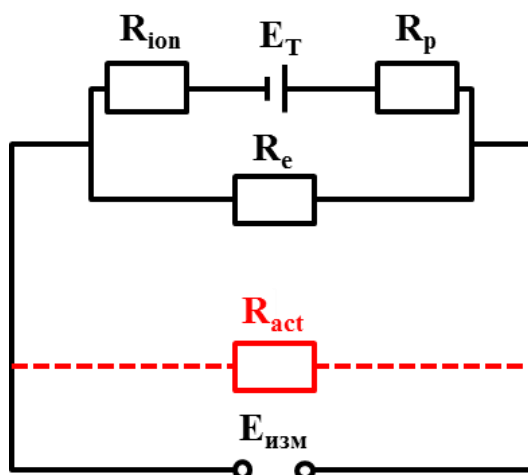
участок релаксационного процесса – с перенапряжением электродов ( $\eta$ ). Омическое и поляризационное сопротивления определяли по **уравнениям (2.12) и (2.13)**.

$$R_{el} = \frac{\Delta U}{i}, \quad (2.12)$$

$$R_p = \frac{\eta}{i}, \quad (2.13)$$

где  $i$  – плотность тока ( $i = I/S$ ).

Для электролитной мембраны, функционирующей в режиме топливного элемента, были оценены средние числа переноса ионов методом ЭДС с активной нагрузкой, который получил название “метод Горелова” [329]. Метод был впервые применен в 1988 г. с целью расчета средних чисел переноса ионов и электронов для циркониевого электролита методом ЭДС, учитывая влияние поляризации электродов. Его суть состоит в том, что во внешнюю цепь включают магазин сопротивлений ( $R_{act}$ ), **рисунок 2.7**.



**Рисунок 2.7** – эквивалентная схема концентрационной ячейки типа Pt|YSZ|Pt [329]:  $E_T$  – источник тока с ЭДС, равной термодинамическому значению,  $R_{ion}$  – ионное сопротивление образца,  $R_e$  – электронное сопротивление образца,  $R_p$  – поляризационное сопротивление электродов,  $R_{act}$  – магазин сопротивлений,  $E_{изм}$  – измеренное значение ЭДС.

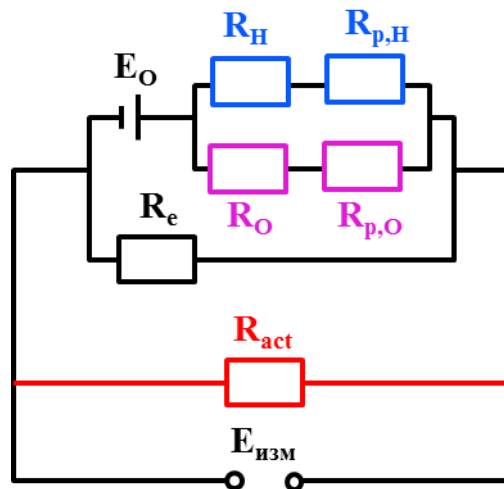
Анализ эквивалентной схемы такой ячейки позволяет получить следующее выражение:

$$\frac{E_T}{E_{изм}} - 1 = \frac{1}{R_e} (R_{ion} + R_\eta) + \frac{1}{R_{act}} (R_{ion} + R_\eta). \quad (2.14)$$

При построении зависимостей в координатах “ $E_T/E_{изм} \div (1/R_{act})$ ” графическим способом можно определить значения  $(R_{ion} + R_\eta)$  по наклону этих зависимостей и  $(R_{ion} + R_\eta)/R_e$  по отсекаемому отрезку на оси ординат. Отношение этих значений дает величину электронного

сопротивления образца. Зная общее сопротивление образца, можно оценить средние числа переноса ионов и электронов.

Хотя метод впервые был использован для кислородионных электролитов, его можно распространить на более сложные объекты, например, на протонпроводящие материалы, обладающие кислородионным и электронным транспортом наряду с протонным [330]. В этом случае эквивалентная схема (**рисунок 2.8**) и используемое выражение (**уравнение (2.15)**) сильно усложняются, что, однако, не исключает использование такого модифицированного метода ЭДС для анализа транспортных характеристик смешанных проводников.



**Рисунок 2.8** – эквивалентная схема концентрационной ячейки по кислороду для проводника с протонной, кислородионной и дырочной проводимостями [330] и **уравнение (2.15)**, соответствующее этой схеме:  $E_O$  – термодинамическое значение ЭДС концентрационной ячейки на основе идеального кислородионного электролита,  $R_H$  и  $R_O$  – протонное и кислородионное сопротивление образца,  $R_{p,H}$  и  $R_{p,O}$  – сопротивления электродных процессов окисления водорода и восстановления кислорода.

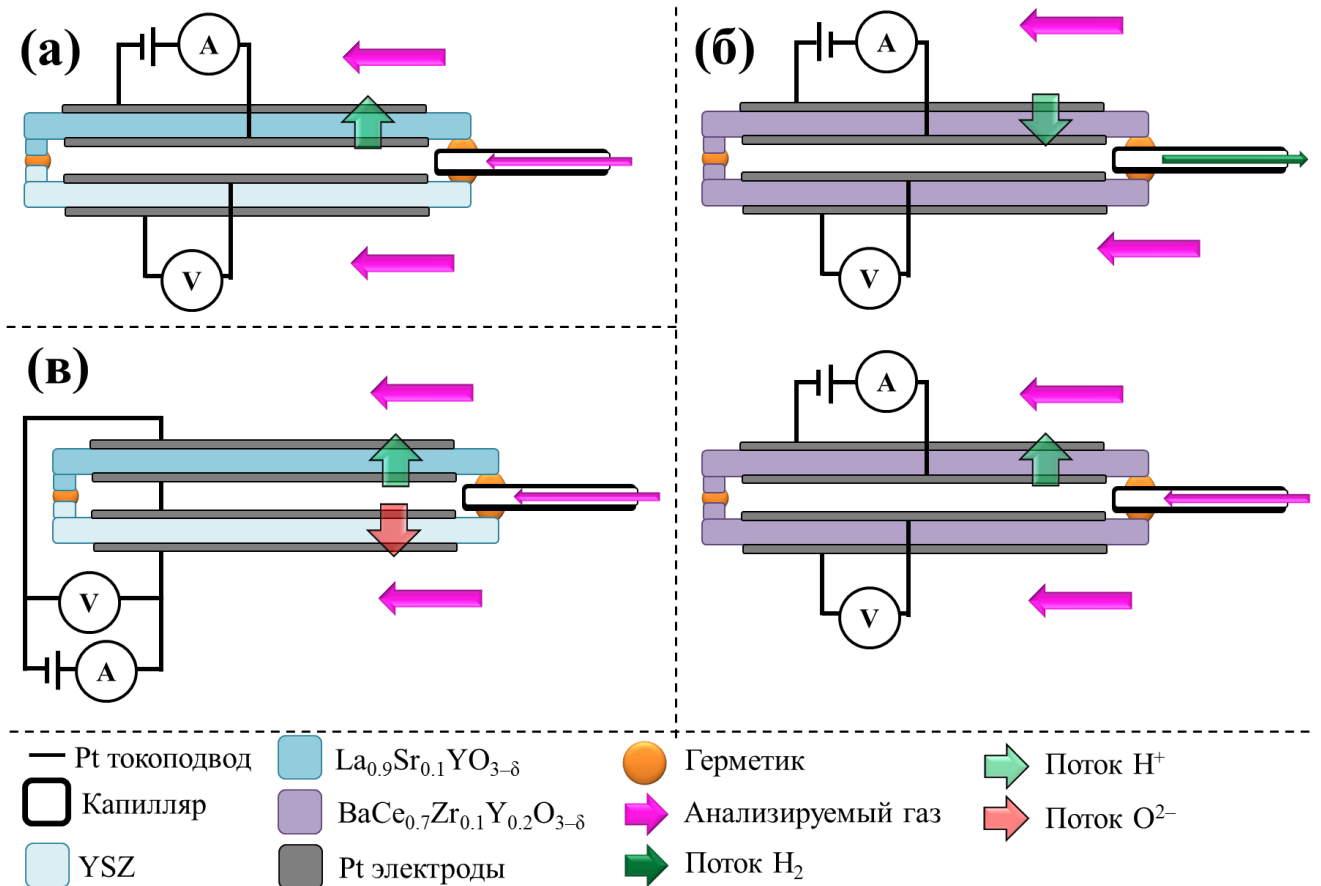
$$\frac{E_O}{E_{изм}} - 1 = \frac{1}{R_e} \left[ \frac{(R_H + R_{p,H})(R_O + R_{p,O})}{R_H + R_O + R_{p,H} + R_{p,O}} \right] + \frac{1}{R_{act}} \left[ \frac{(R_H + R_{p,H})(R_O + R_{p,O})}{R_H + R_O + R_{p,H} + R_{p,O}} \right]. \quad (2.15)$$

### 2.5.2. Сенсоры

Каждый из разработанных сенсоров (**рисунок 2.9**) помещали в печь, которую нагревали до необходимой температуры. Затем внешнее пространство сенсора обдували анализируемой газовой смесью и дожидались установления стационарного режима, которое соответствовало нулевым показаниям вольтметра.

Исследование характеристик сенсоров проводили путем подачи постоянного напряжения ( $U$ ) на электроды ячеек с соответствующей полярностью. Это приводило к

реализации электрохимической откачки/накачки водорода или кислорода (в ионных формах) через электролит. При всех задаваемых условиях (температура, состав газа, величина прикладываемого напряжения) с помощью амперметра проводили регистрацию тока откачки ( $I_o$ ) или накачки ( $I_n$ ), пропущенного через одну из ячеек, а с помощью вольтметра – разность потенциалов ( $E$ ).



**Рисунок 2.9** – схема подключения и измерения характеристик различных типов сенсоров (описание см. на **рисунке 2.3**).

В общем случае разработанные сенсоры функционировали либо в потенциометрическом, либо в амперметрическом режиме работы.

Первый из указанных режимов был использован только в сенсоре на основе двух одинаковых ячеек с протонпроводящим электролитом (**рисунок 2.9б**) с целью анализа относительно малой концентрации водорода в азоте. В этом режиме напряжение подавали таким образом, чтобы обеспечить накачку водорода во внутреннее пространство сенсора. По мере увеличения  $U$  происходил рост величины  $E$ , которая в конечном итоге достигала постоянного значения. Это указывало на практически полное вытеснение азота водородом и формирование водородной атмосферы во внутреннем пространстве сенсора. Концентрация

водорода в анализируемой атмосфере была определена по уравнению Нернста, полученного для идеального протонпроводящего электролита, относительно электрода сравнения ( $\text{Pt}|\text{H}_2$ ,  $p''\text{H}_2 = 1$ ):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p''\text{H}_2}{p'\text{H}_2} \right) \quad (2.16)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $p'\text{H}_2$  – парциальное давление водорода в анализируемом газе,  $p''\text{H}_2$  – парциальное давление водорода во внутреннем пространстве сенсора.

Амперометрический режим работы был исследован для всех трех типов сенсоров. Он заключается в откачке компонентов из внутреннего пространства сенсоров. Поток откачки эквивалентен соответствующему току в соответствии с законом Фарадея:

$$J = \frac{I_o}{zF}. \quad (2.17)$$

Этот поток компенсируется потоком, натекающим из внешнего пространство сенсора во внутреннее через диффузионный барьер. С увеличением  $U$  величина  $I_o$  сначала увеличивается, а затем выходит на постоянное значение (предельный ток,  $I_{\text{lim}}$ ). Выход на плато предельного тока указывает на достижение стационарного состояния, при котором концентрация откачиваемого компонента во внутренней полости сенсора близка к нулю.

Величина предельного тока определяется выражением [243]:

$$I_{\text{lim}} = \frac{2F \cdot D(x) \cdot S \cdot P}{R \cdot T \cdot L} \ln(1 - p(x)) \quad (2.18)$$

или следующим выражением в случае  $p(x) \leq 0.1$ :

$$I_{\text{lim}} = \frac{2F \cdot D(x) \cdot S \cdot P}{R \cdot T \cdot L} p(x). \quad (2.19)$$

Эти выражения являются общими случаями **уравнений (1.59)** и **(1.60)**, приведенных в **разделе 1.5.1**.

На основе массива данных  $I_{\text{lim}} - T - p(x)$ , можно получить концентрационные или температурные калибровочные зависимости, используемые в дальнейшем для определения реальной концентрации компонента  $x$  в газовых смесях.

## Глава 3. Оптимизация керамических и транспортных свойств протонпроводящих материалов на основе $\text{BaCeO}_3$

В настоящей главе в качестве базовых объектов выступают материалы на основе церата бария, допированного гадолинием. Эта система выбрана как модельная ввиду того, что она была хорошо изучена ранее [83,331,332]. После аттестации свойств  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  проведены исследования по влиянию со-допирования М (М = Cu, Ni и Co) на кристаллическую структуру, микроструктуру и транспортные характеристики материалов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

Эффект такого со-допирования был изучен нами в работах 2007 и 2008 гг. [86,211,216, 333, 334], которые являлись одними из первых исследований, посвященных применению спекающих добавок в системах на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , см. [раздел 1.4.3](#). Результаты этих работ, а также более поздних публикаций отражены в настоящей главе.

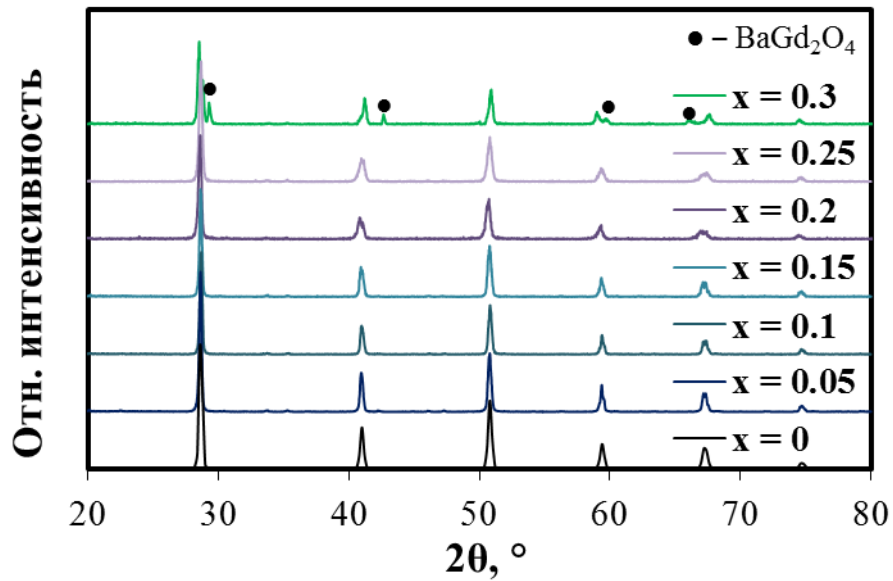
### 3.1. Функциональные свойства материалов системы $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$

#### 3.1.1. Фазовый состав

Рентгенограммы порошков состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированных при 1400 °С, свидетельствуют об образовании однофазных материалов в широком диапазоне изменения концентрации гадолиния ( $0 \leq x \leq 0.25$ , [рисунок 3.1](#)). Согласно результатам РФА, эти материалы обладают структурой типа перовскита с орторомбическими искажениями (пр. гр. Pmcn). При больших значениях x происходит формирование примесной фазы на основе  $\text{BaGd}_2\text{O}_4$ , которая изоморфна структурному типу  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  и кристаллизуется в орторомбической симметрии (см. базу данных Springer Materials [335]). В целом фазовые равновесия в системе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  согласуются с данными работ [80,81, 336], указывающих на то, что граница области гомогенности в системе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  находится в интервале  $x = 0.2-0.3$ .

Анализ параметров элементарной ячейки  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ([таблица 3.1](#)) показывает, как правило, их слабое увеличение при введении гадолиния. Это находится в соответствии с различием в ионных радиусах замещаемого и замещающего катионов (в 6-координационном состоянии  $r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.870 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0.938 \text{ \AA}$  по системе Шеннона [337]). Однако можно отметить некоторую немонотонность изменения параметров элементарной ячейки с

увеличением концентрации редкоземельного элемента в церате бария, о которой также сообщается авторами других работ [83,90].



**Рисунок 3.1** – рентгенограммы порошковых материалов состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированных при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

**Таблица 3.1** – параметры элементарной ячейки материалов  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированных при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (2 ч).

x	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Источник
0	6.227	8.774	6.233	340.54	Данная работа
0.05	6.225	8.773	6.238	340.67	
0.05	6.170	8.808	6.231	338.63	[83]
0.1	6.221	8.770	6.244	340.66	Данная работа
0.1	6.224	8.779	6.240	340.95	[198]
0.1	6.216	8.777	6.236	340.21	[338]
0.15	6.221	8.778	6.241	340.81	Данная работа
0.15	6.211	8.860	6.231	342.89	[83]
0.2	6.223	8.781	6.235	340.71	Данная работа
0.2	6.180	8.816	6.233	338.59	[83]
0.2	6.219	8.855	6.225	342.81	[85]
0.25	6.225	8.789	6.232	340.96	Данная работа
0.25	6.096	8.932	6.280	341.94	[83]



Считается, что отклонение концентрационной зависимости объема (или параметров) элементарной ячейки от закона Vegard связано с частичным замещением бария редкоземельным элементом, даже если он введен номинально в позицию церия. Особенно это ярко выражается для лантаноидов с большим ионным радиусом. Так, Wu et al. [63] обнаружили, что спеченный при 1550 °С материал с номинальным составом  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  соответствовал реальной формуле  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Gd}_{0.025})(\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.125})\text{O}_{3-\delta}$ . Другими словами, около 17% гадолиния занимало бариевую позицию перовскита (**уравнение (1.27)**). Эта доля достигала уже 50% в случае использования неодима как допанта.



Если  $\text{Gd}^{3+}$  характеризуется бóльшим ионным радиусом, чем  $\text{Ce}^{4+}$ , то по сравнению с  $\text{Ba}^{2+}$  его радиус меньше. Эти противоположные эффекты могут являться следствием выявленной немонотонности в параметрах. Перераспределение допантов по разным катионным подрешеткам приводит к эффективному снижению концентрации кислородных вакансий относительно уровня, заданного количеством допанта ( $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{R}'_{\text{M}}] / 2$ ). Для приведенного примера ( $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ) номинальная концентрация кислородных вакансий составляет 0.075 формульных единиц, а реальная – на 50% меньше.

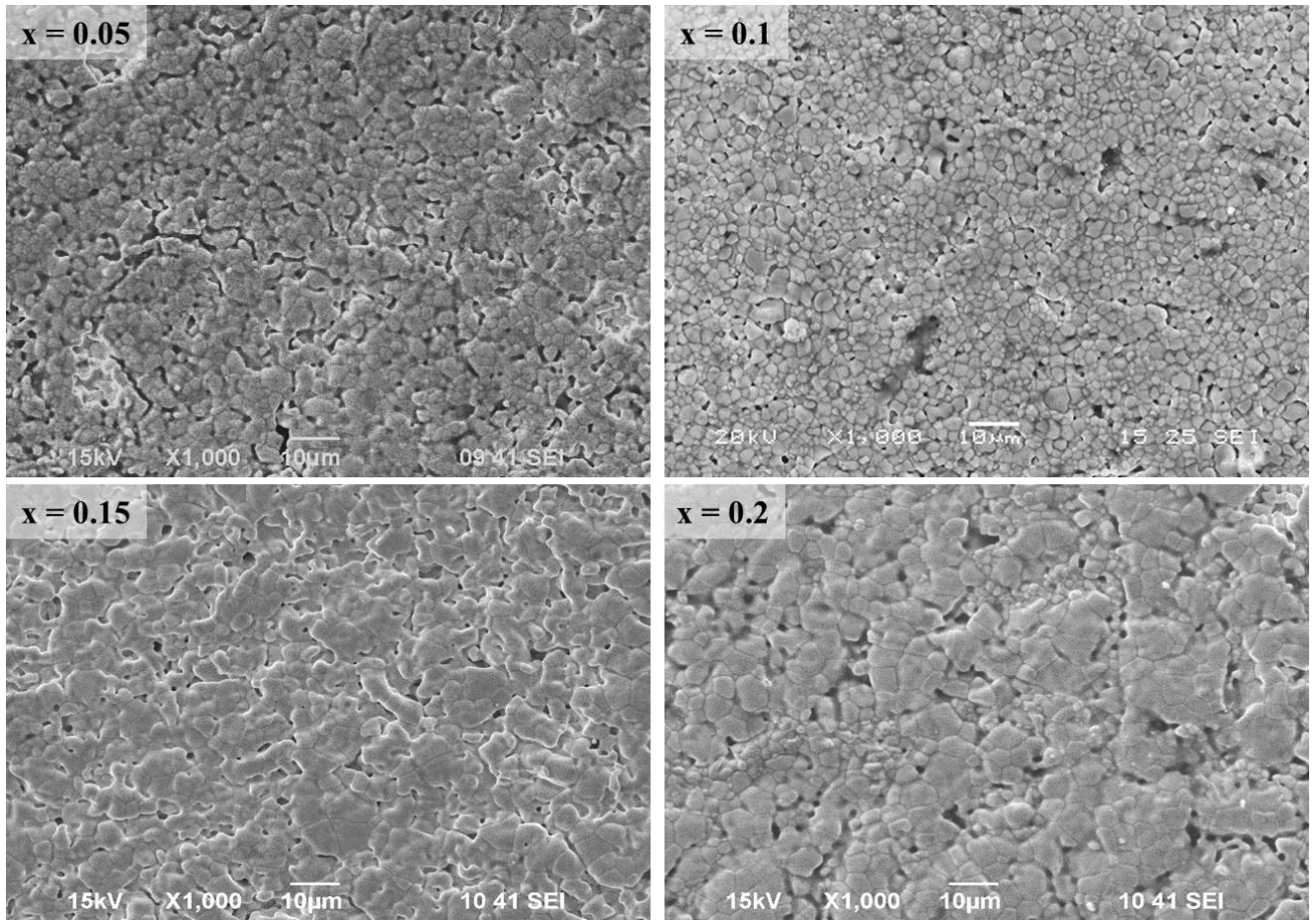
Стоит отметить, что количественные оценки реального состава были сделаны авторами [63] на основе энергодисперсионного анализа поверхности керамических образцов. Очевидно, что такие результаты являются неточными, поскольку они не отражают объемных свойств материалов вследствие химической неоднородности керамических объектов по их поверхности и объему. Тем не менее, результаты работ [63,138,139] показывают, что высокие температуры спекания неблагоприятны для получения керамики на основе  $\text{BaCeO}_3$  вследствие возможного испарения бария, нежелательного перераспределения допантов и уменьшения концентрации кислородных вакансий, обуславливающих ионный транспорт.

### 3.1.2. Керамические характеристики

Относительная плотность керамических образцов  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при 1600 °С, находилась в диапазоне 70–90%, которая увеличивалась с ростом  $x$  от 0 до 0.25. Столь невысокие значения  $\rho$  указывают на то, что эти материалы не могут быть использованы в качестве электролитных мембран вследствие их газопроницаемости или что технологический режим, используемый для их получения, требует дальнейшей оптимизации.

Как иллюстрирует **рисунок 3.2**, аттестованные материалы обладают большим количеством открытых пор (и более сложных объемных дефектов), число которых, однако,

уменьшается с ростом концентрации гадолиния. Это находится в качественном соответствии с результатами гидростатического взвешивания.

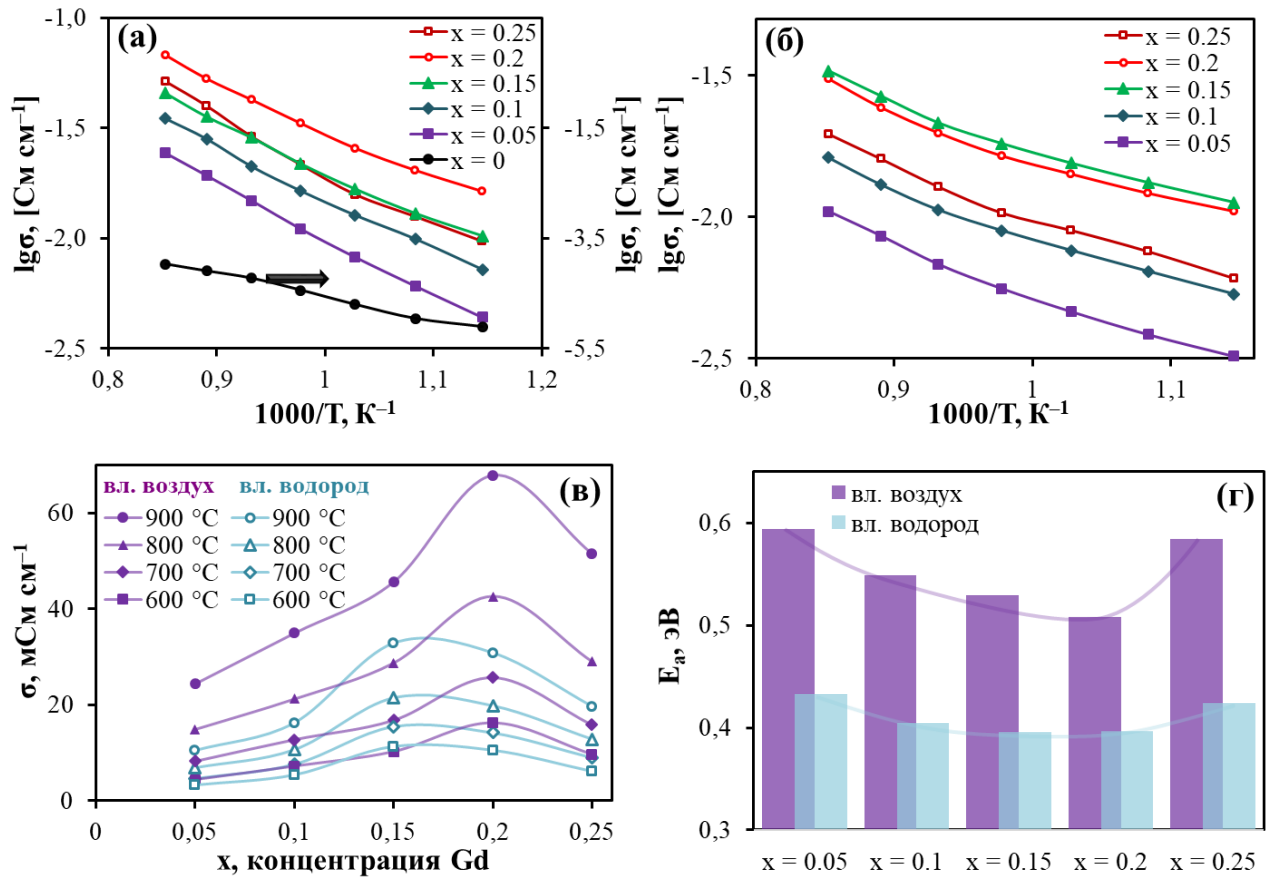


**Рисунок 3.2** – изображения поверхности керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

В системе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  средний размер зерен керамики ( $D_{\text{ср}}$ ) изменяется симбатно с относительной плотностью. Например, при увеличении  $x$  с 0.05 до 0.2 параметр  $D_{\text{ср}}$  возрастает с ~2 до 10 мкм. Как известно, процессы уплотнения и роста зерен контролируются диффузией дефектов по границам зерен, а не по объему [339]. Концентрация дефектов увеличивается с ростом  $x$ , что и приводит к интенсификации спекания материалов.

### 3.1.3. Электрические свойства

Материалы на основе церата бария не являются в общем случае униполярными протонными проводниками, поскольку в умеренно восстановительных атмосферах ( $p\text{O}_2$  не менее  $10^{-25}$ ) в них существует кислородионный транспорт, а в окислительных – кислородионный и дырочный (**раздел 1.2**), вклад каждого из которых в общий перенос определяется температурой и кристаллохимическими свойствами оксидов [340].



**Рисунок 3.3** – температурные зависимости общей проводимости материалов состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  в атмосферах влажного воздуха (а) и влажного водорода (б), концентрационные зависимости в изотермических условиях (в) и соответствующие энергии активации (г). Влажность воздуха и водорода одинакова ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ ).

Общая проводимость керамики состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  во влажном воздухе и водороде показана на **рисунке 3.3**. В воздушной атмосфере максимальную проводимость демонстрирует образец с  $x = 0.2$  ( $16.3 \text{ мСм см}^{-1}$  при  $600 \text{ °C}$  и  $67.8 \text{ мСм см}^{-1}$  при  $900 \text{ °C}$ ), а в водородной атмосфере она характерна для образца с  $x = 0.15$  ( $11.2 \text{ мСм см}^{-1}$  при  $600 \text{ °C}$  и  $32.8 \text{ мСм см}^{-1}$  при  $900 \text{ °C}$ ). Эти данные находятся в качественном соответствии с результатами Taniguchi et al. [83], которые показали на примере этой же системы, что в восстановительной атмосфере наибольшей проводимостью обладает образец с меньшим содержанием гадолиния ( $x = 0.2$ ), чем наиболее высокопроводящий образец в окислительной атмосфере ( $x = 0.25$ ).

Как и для других проводников с преимущественным ионным переносом [9, 341], максимум на концентрационных зависимостях проводимости связывают с влиянием двух конкурирующих эффектов: увеличением числа носителей заряда (в соответствии с **уравнением (1.2)**) и, соответственно, их уменьшением за счет взаимодействия дефектов (**уравнения (1.15)–(1.17)**), проявляющегося наиболее значимо при низких температурах.

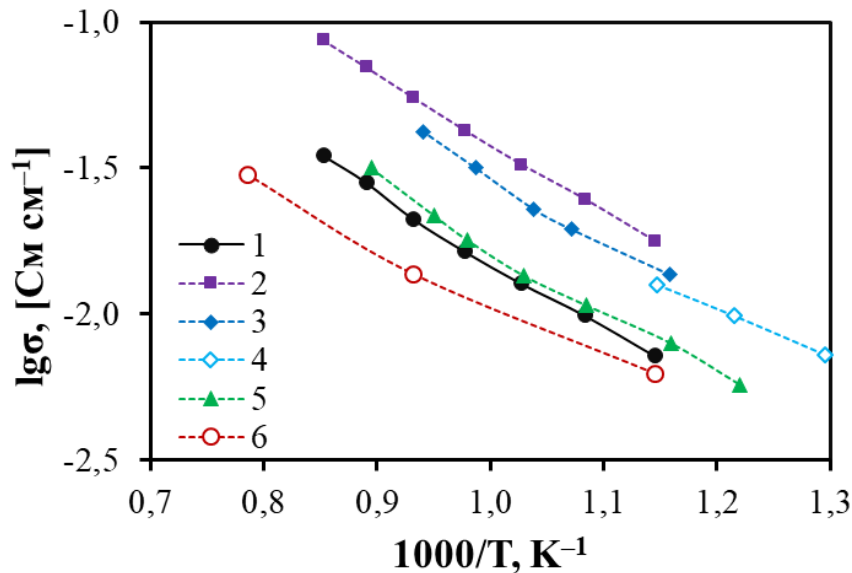


Концентрационная зависимость эффективной энергии активации введет себя противоположным образом (**рисунок 3.3г**):  $E_a$  сначала уменьшается, а затем увеличивается. Последнее связано с тем, что величина  $E_a$  состоит из двух слагаемых – энергии миграции носителей дефектов и энергии их связи с другими дефектами. Согласно выводам Koettgen et al. [342], взаимосвязь между повышением проводимости и уменьшением энергии активации существует, но она не строгая и не может быть распространена на большой круг объектов.

Поскольку  $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$  и  $[\text{OH}_\text{O}^{\bullet}]$  заданы концентрацией акцепторной примеси, то наилучшим следует считать тот электролитный образец, который имеет максимум проводимости в восстановительной атмосфере, в котором доминирует ионный перенос. Смещение максимума проводимости к образцу  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в окислительных условиях позволяет сделать вывод, что он обладает более высокой дырочной проводимостью по сравнению с  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ , несмотря на то, что эффективная энергия активации первого образца ниже, чем второго.

Из сопоставления общей проводимости материала состава  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с литературными данными (**рисунок 3.4**) можно заключить, что его уровень проводимости различается на полпорядка величины в исследованном температурном интервале. Данный разброс значений может быть связан с морфологическими особенностями образцов, чистотой исходных порошков, а также различной влажностью воздуха. Наши данные находятся ниже основного массива. Известно, что проводимость керамических образцов зависит в сильной степени от их плотности. Более низкие значения проводимости, полученные в нашей работе, могут быть объяснены более низкой относительной плотностью образца (86% при температуре спекания 1600 °C) по сравнению со значениями, полученными в представленных работах (как, правило, не менее 93%).

Образец данного состава ( $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ) в дальнейшем выбран в качестве основы для со-допирования 3d-элементами. Это обусловлено тем, что он не находится на границе максимума проводимости (**рисунок 3.3в**). Соответственно, дополнительное количество дефектов, созданное путем такого со-допирования, не должно приводить к образованию комплексов (по крайней мере, для малых концентраций со-допантов).



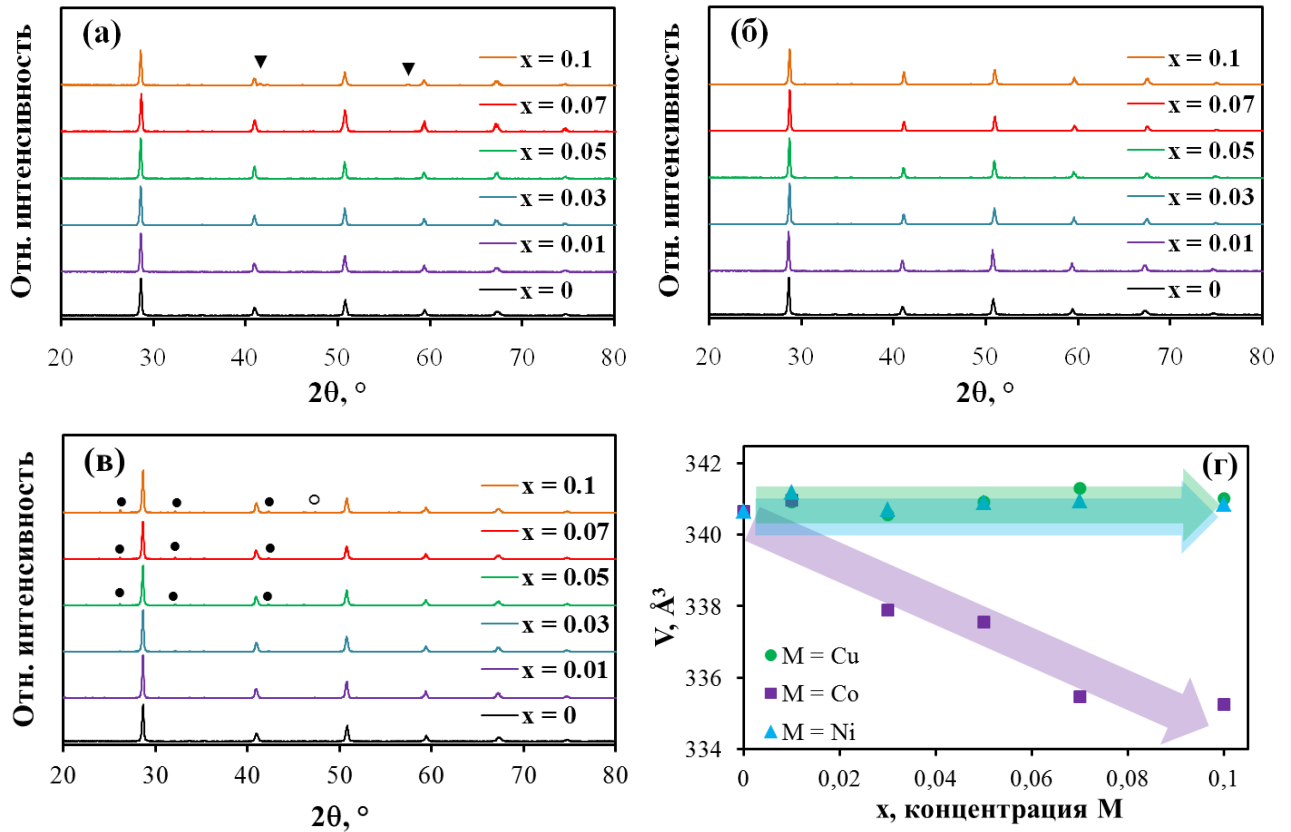
**Рисунок 3.4** – температурные зависимости проводимости образца состава  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в данной работе (1) и в работах авторов Amsif et al. [75] (2), Bonanos et al. [81] (3), Chen et al. [89] (4), Stevenson et al. [343] (5) и Taniguchi et al. [83] (6). Атмосфера – влажный воздух.

## 3.2. Функциональные свойства материалов системы $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$

### 3.2.1. Фазовый состав

Согласно результатам РФА (**рисунок 3.5а–в**), частичное замещение церия на 3d-элементы не приводит к изменению орторомбической симметрии перовскитной структуры материалов  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Наибольшей растворимостью в этой системе обладает кобальт, поскольку Co-содержащие образцы определены как однофазные во всем изученном концентрационном ряду ( $0 \leq x \leq 0.1$ ). Область существования Cu-содержащих твердых растворов уже и составляет  $0 \leq x \leq 0.07$ . Наименьшей растворимостью в Ce-подрешетке обладает никель; только рентгенограммы образцов с  $x = 0.01$  и  $x = 0.03$  не содержат видимого присутствия дополнительных рефлексов, относящихся к примесным фазам. При более высоких концентрациях никеля зафиксировано образование фаз на основе  $\text{BaNiO}_x$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Объем элементарной ячейки  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  имеет тенденцию к снижению с ростом содержания 3d-элемента (**рисунок 3.5г**). Это находится в соответствии с различием в ионных радиусах базовых и примесных катионов (**таблица 3.2**) и указывает на образование твердых растворов замещения. Для остальных систем ( $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ) параметры элементарной ячейки практически не изменяются с вариацией химического состава.

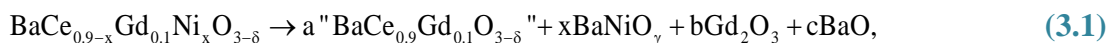


**Рисунок 3.5** – рентгенограммы керамики состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $1450^\circ\text{C}$  в течение 3 ч:  $\text{M} = \text{Cu}$  (а),  $\text{M} = \text{Co}$  (б) и  $\text{M} = \text{Ni}$  (в). Концентрационные зависимости объема их элементарной ячейки (в). Обозначения:  $\blacktriangledown$  – неидентифицированная фаза,  $\bullet$  – фаза на основе  $\text{BaNiO}_7$ ,  $\circ$  – фаза на основе  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 3.2** – ионные радиусы шестикоординированных ионов для их различных зарядовых форм. Данные приведены по Шеннону [337].

Ионы	$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}$	$\text{Co}^{3+}_{\text{HS}}$	$\text{Co}^{4+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{3+}_{\text{LS}}$	$\text{Ni}^{3+}_{\text{HS}}$
$r, \text{Å}$	0.87	0.545	0.61	0.53	0.73	0.54	0.69	0.56	0.60

Учитывая данные, касающихся Ni-содержащих систем (таблица 1.10), можно заключить, что церий обладает чрезвычайно низкой степенью замещения на никель; по-видимому, предел растворимости 3d-элемента составляет около 1 мол.% ( $x = 0.01$ ) или даже меньше. Это приводит к тому, что номинальное допирование базового оксида не соответствует реальному; в ходе него происходит формирование материала с условно тем же составом “ $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ”, содержащим следовое количество никеля-допанта, а также примесных фаз, зафиксированных ранее РФА:



где  $a = (0.9 - x)/0.9$ ,  $b = x/1.8$  и  $c = x/0.9$ . Поэтому параметры элементарной ячейки являются практически постоянными во всем диапазоне изменения концентрации никеля в системе  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

Наконец, для Cu-допированной системы постоянство параметров элементарной ячейки также можно объяснить нарушением химического состава материалов. Растворимость меди в цериевой подрешетке  $\text{BaCeO}_3$  выше, чем никеля, но при высоких температурах спекания возможно частичное испарение медьсодержащих фаз. Для проверки этой гипотезы был проведен химический анализ материала  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с высоким содержанием меди, применяя оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой. Из спеченного материала получали порошок путем тщательного растирания, который затем анализировали. Данные химического анализа показали, что реальный состав материала соответствует формуле  $\text{Ba}_{0.945}\text{Ce}_{0.813}\text{Gd}_{0.100}\text{Cu}_{0.078}\text{O}_{3-\delta}$ . Нормирование состава проводили по элементам Ce и Gd, как менее летучих компонентов. Как видно, более 10% меди и 5% бария испаряются из соединения. При этом катионный состав образцов  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , определенный опытным путем, был близок к номинальному (включая, концентрацию бария).

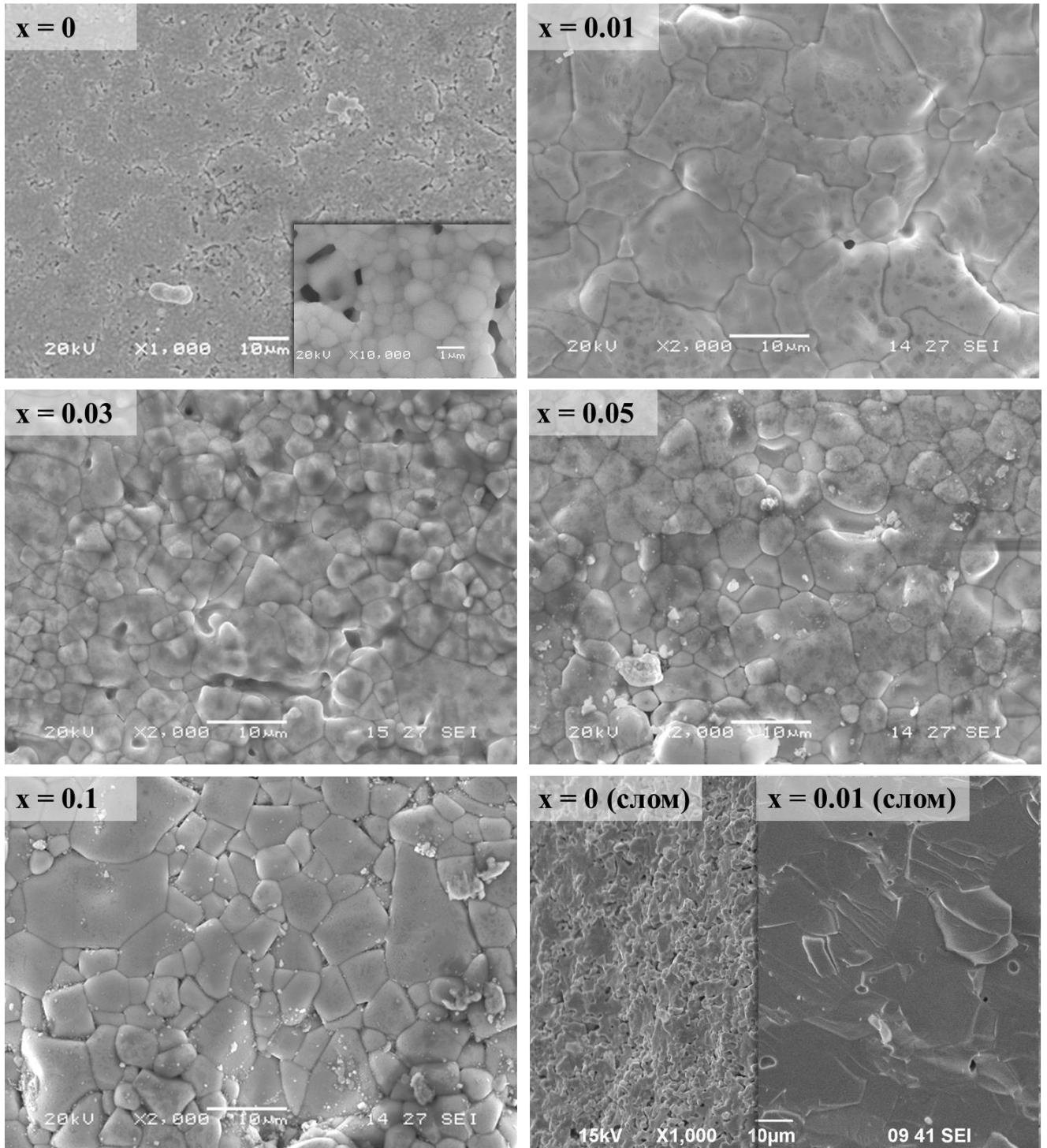
### 3.2.2. Керамические характеристики

Относительная плотность всех спеченных материалов, содержащих 3d-элементы, превышает 94%, тогда как базового материала – она составляет всего лишь 81%. Изображения поверхности (и сломов) спеченных материалов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  (рисунки 3.6–3.8) показывают, что содопирование медью, кобальтом или никелем способствует ускорению диффузионных процессов в процессе спекания цератов. Результатом этого является уплотнение зерен, их существенный рост и практически полное исчезновения сквозных, открытых и закрытых пор.

Сравнивая природу добавок M, можно отметить, что все они оказывают неодинаковое влияние на керамические свойства  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Например, медь является одной из самых эффективных спекающих добавок, приводящих к уплотнению материалов уже при  $x = 0.01$  (рисунок 3.6). Примечательно, что дальнейший рост концентрации способствует некоторому снижению размеров зерен. В случае  $x = 0.1$  зерна приобретают неоднородную форму, а между ними образуется небольшое количество открытых пор. Возможным объяснением последнего является отмеченное испарение Cu- и Ba-содержащих оксидов, которое способствует изменению механизма спекания материалов.

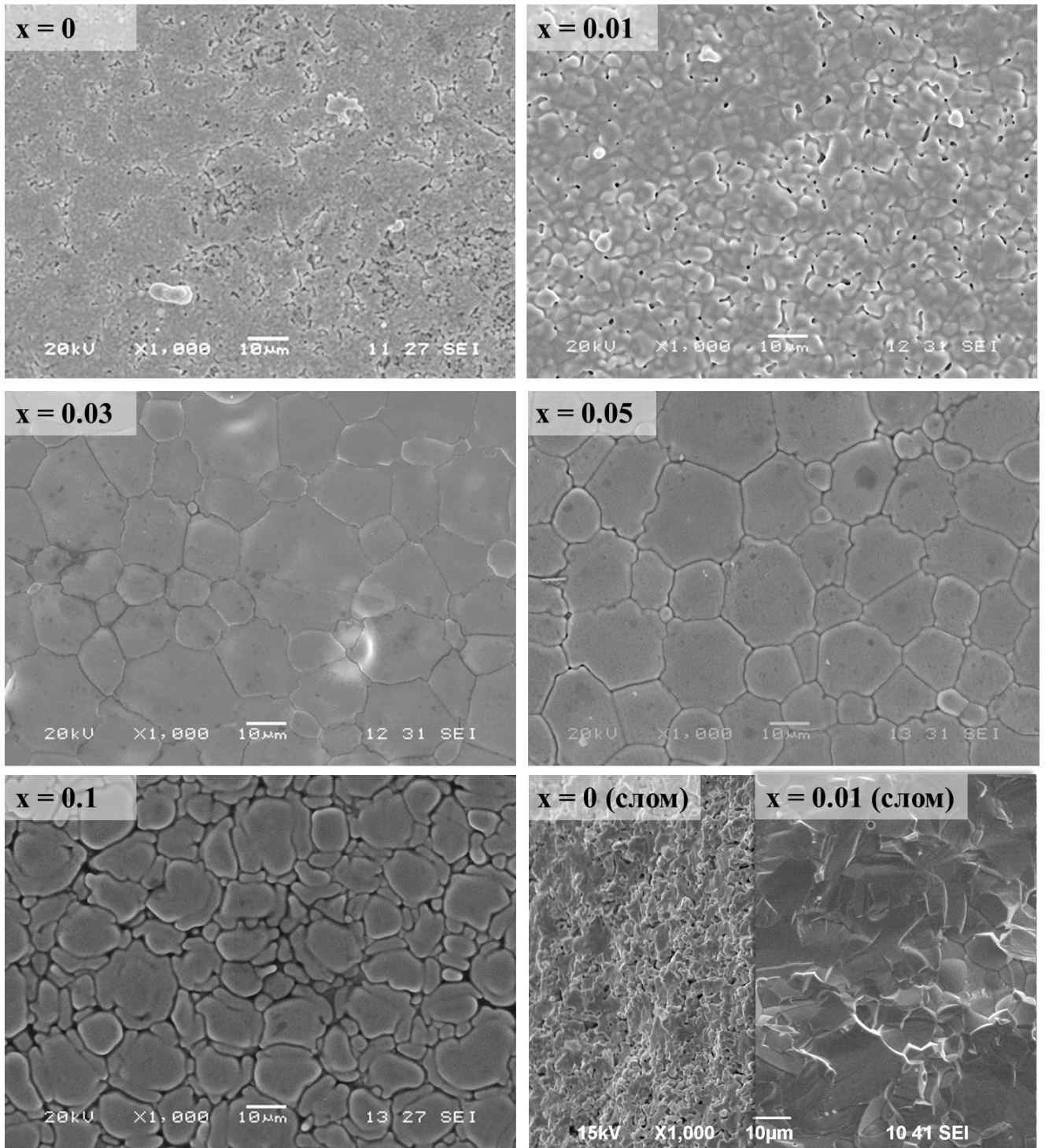
Открытые поры в материалах системы  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  исчезают только при  $x = 0.03$ , хотя процессы уплотнения наблюдаются и при  $x = 0.01$  (рисунок 3.7). При высоких

концентрациях этой добавки происходит видимое утолщение границ зерен и разрушение зерен, заключающееся в их рекристаллизации. Это связано со стремлением системы к снижению свободной поверхностной энергии. Результатом этого является то, что средний размер зерен керамики также начинает уменьшаться, как и в случае образцов предыдущей системы.



**Рисунок 3.6** – изображения поверхности и слома керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при  $1450^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

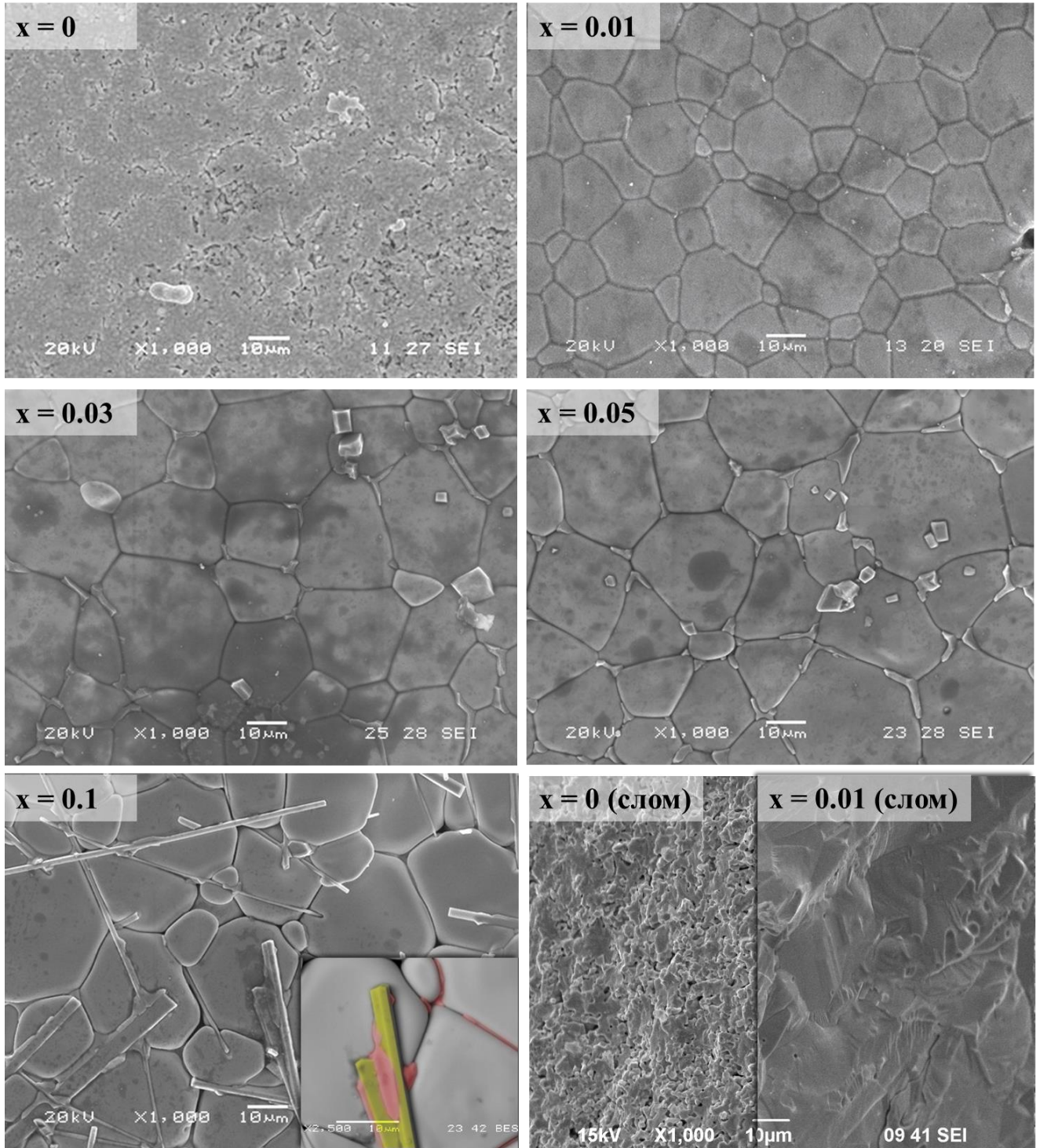




**Рисунок 3.7** – изображения поверхности и слома керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Согласно данным **рисунка 3.8**, никель способствует уплотнению материалов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  уже при  $x = 0.01$ . При увеличении значения  $x$  сначала наблюдается появление легкоплавкой фазы (по-видимому,  $\text{BaNiO}_\gamma$ ), локализуемой по границам зерен, а затем – игольчатого образования (по-видимому, моноклинная фаза  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [ 344 ]). Для наглядности эти фазы выделены различным цветом во вставке для образца с  $x = 0.1$ . Стоит

отметить, что размеры зерен для керамических образцов достигают 20–30 мкм, не изменяясь существенно при увеличении  $x$  в диапазоне  $0.03 \leq x \leq 0.1$ . Это может являться косвенным свидетельством того, что никель при таких концентрациях не выполняет функцию допирующего элемента для сложных оксидов на основе церата бария и, таким образом, не определяет кинетику их спекания.



**Рисунок 3.8** – изображения поверхности и слома керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при 1450 °С в течение 3 ч.

С помощью применения специального алгоритма [ 345 ] был проведен анализ изображений с целью оценки среднего размера зерен керамики ( $D_{cp}$ ). **Таблица 3.3** отражает полученные данные, из которых видно, что размеры зерен увеличиваются, как правило, в ряду Cu – Co – Ni. Интересно отметить, что для Cu- и Co-содержащих систем величины  $D_{cp}$  принимают наивысшие значения не для граничных составов с  $x = 0.1$ , а для промежуточных ( $x = 0.01$  и  $0.05$  соответственно). Возможное объяснение этого результата приведено выше.

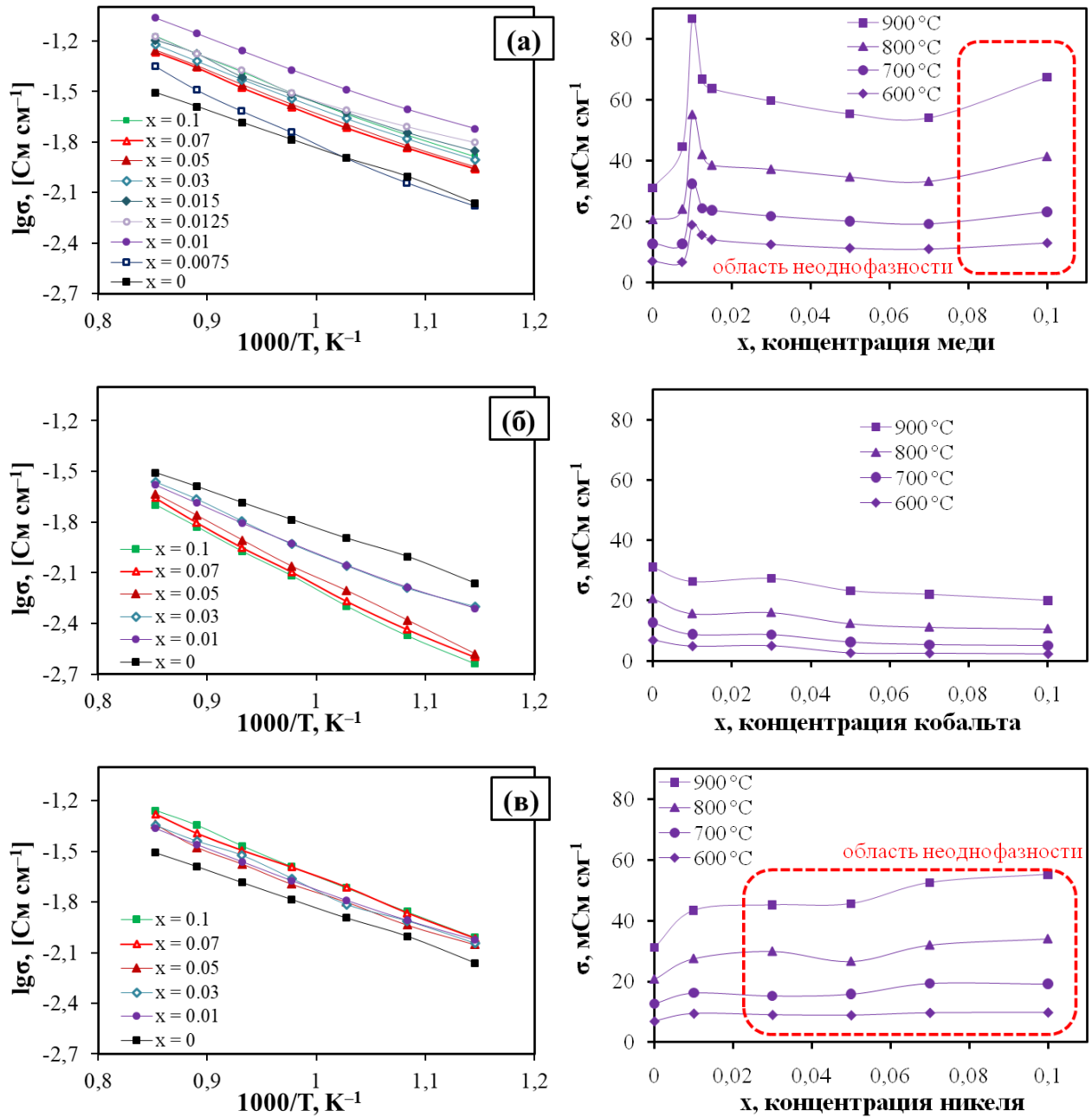
**Таблица 3.3** – средний размер зерен керамики состава  $BaCe_{0.9-x}Gd_{0.1}M_xO_{3-\delta}$ , спеченной при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Погрешность определения  $D_{cp}$  составляет  $\pm 5\%$ .

М	х	$D_{cp}$ , мкм	М	х	$D_{cp}$ , мкм	М	х	$D_{cp}$ , мкм
Cu	0	0.8	Co	0	0.8	Ni	0	0.8
	0.01	6.9		0.01	3.4		0.01	9.6
	0.03	3.5		0.03	12.9		0.03	15.2
	0.05	4.1		0.05	14.1		0.05	18.1
	0.07	4.7		0.07	11.3		0.07	-
	0.1	5.2		0.1	6.1		0.1	-

### 3.2.3. Электрические свойства в окислительных атмосферах

Спеченные материалы системы  $BaCe_{0.9-x}Gd_{0.1}M_xO_{3-\delta}$  были аттестованы в окислительных условиях с целью выявления влияния природы М на их общую проводимость (**рисунок 3.9**). В систему рассмотрения также были включены те образцы, для которых было обнаружено наличие примесных фаз.

Общая проводимость медьсодержащих образцов выше, чем базового материала; исключение составляет лишь образец с  $x = 0.0075$ , проводимость которого находится на уровне проводимости  $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$  при пониженных температурах (**рисунок 3.9а**). Соответствующая концентрационная зависимость характеризуется локальным максимумом в области однофазных материалов; максимум соответствует образцу с  $x = 0.01$ . Для того, чтобы уточнить положение этого максимума дополнительно были получены образцы с  $x = 0.0075$ ,  $0.0125$  и  $0.015$ ; показано, что их проводимость “попадает” в общую закономерность. Повышение общей проводимости можно было бы объяснить только за счет роста электронной составляющей, которую принято связывать с наличием переходных элементов в различных электролитных системах. Однако на основе анализа электрических характеристик, полученных для окислительных условий, можно привести несколько доводов, которые не подтверждают это общепринятое мнение:



**Рисунок 3.9** – температурные (слева) и концентрационные (справа) зависимости общей проводимости материалов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  во влажном воздухе:  $\text{M} = \text{Cu}$  (а),  $\text{M} = \text{Co}$  (б) и  $\text{M} = \text{Ni}$  (в).

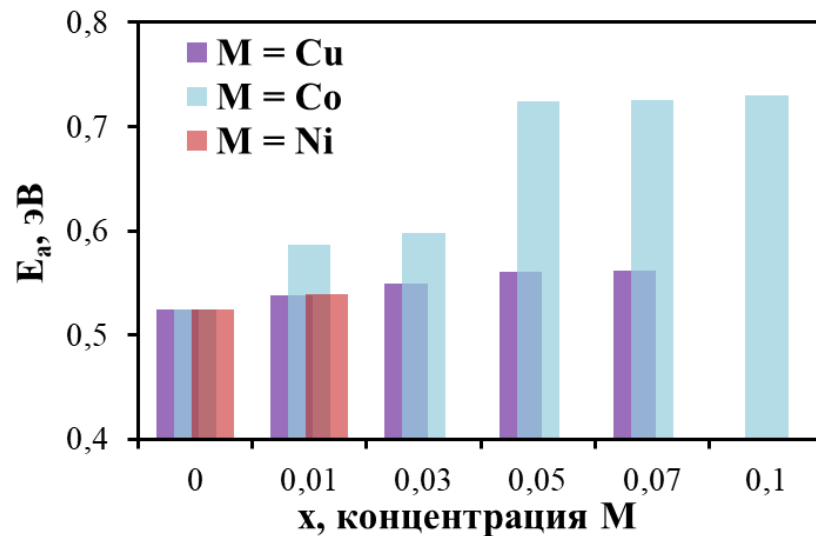
❶ Общая проводимость не увеличивается, а даже уменьшается с дальнейшим ростом содержания меди в  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  в пределах области однофазности; при этом наблюдается качественная корреляция между проводимостью и размерами зерен Cu-содержащей керамики.

❷ Общая проводимость материалов системы  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  уменьшается относительно базового материала (**рисунок 3.9б**), хотя кобальт, как и медь, является элементом, легко меняющим зарядовое состояние в зависимости от внешних условий. Кроме того, не

наблюдается никакой зависимости между проводимостью и размерами зерен Со-содержащей керамики. Наконец, энергия активации проводимости возрастает примерно на 50% по сравнению с недопированным кобальтом образцом (**рисунок 3.10**). Для сложных оксидов на основе  $\text{BaCeO}_3$  рост значений  $E_a$  связан либо с осложнением ионного переноса, либо с улучшением электронного. Последнее находится в качественном противоречии с тенденцией поведения проводимости при увеличении содержания кобальта.

③ Общая проводимость системы  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Gd}_{0,1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  практически не изменяется при  $0,01 \leq x \leq 0,05$  (**рисунок 3.9в**). Как отмечено ранее, предел растворимости никеля в цериевой подрешетке церата бария составляет не более 0,01 формульных единиц. Поэтому появление небольшого количества примесных фаз в образцах с большим содержанием никеля не приводит к изменению их проводимости вследствие локального характера распределения примесей.

Эти результаты подтверждаются данными Анимитцы с соавторами [40,346], которые на примере  $\text{Sr}_{5,8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2,2}\text{O}_{11,3}$  показали снижение как общей, так и электронной составляющей проводимости с ростом концентрации меди. Вклад электронной проводимости при этом возрастал, но надо указать, что авторами исследованы составы с достаточно большими концентрациями меди (2–7 кат.%).



**Рисунок 3.10** – энергия активации общей проводимости материалов состава  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Gd}_{0,1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  во влажном воздухе в интервале 600–900 °С.

На основании результатов, полученных в **разделах 3.2.1–3.2.3**, для дальнейшего исследования транспортных свойств были выбраны образцы состава  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{M}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при 1450 °С, которые для удобства будут обозначены как **BCG** и **BCGM** (где M = Cu, Co или Ni).

### 3.3. Транспортные характеристики материалов $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$

#### 3.3.1. Температурные зависимости проводимости материалов в окислительных и восстановительных атмосферах

Проводимость выбранных материалов была измерена в окислительных (воздух) и восстановительных (водород) атмосферах, характеризующихся различным значением  $p\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 3.11). Состав этих атмосфер выбран из-за того, что в воздухе данные материалы потенциально могут обладать проводимостью по ионам кислорода, протонам и электронным дыркам, тогда как во влажном водороде они демонстрируют только ионный транспорт, см. рисунок 1.2; согласно этому же рисунку рост  $p\text{H}_2\text{O}$  способствует росту концентрации протонных дефектов за счет снижения концентраций кислородных вакансий и дырок.

Из экспериментальных данных видно, что зависимости проводимости материалов, полученные для воздуха и водорода, близки к линейной форме, и они пересекаются в области низких температур; причем при повышении температуры разница в проводимостях увеличивается. Предполагая, что концентрация протонных дефектов и, соответственно, протонная проводимость определяется главным образом величиной  $p\text{H}_2\text{O}$ :

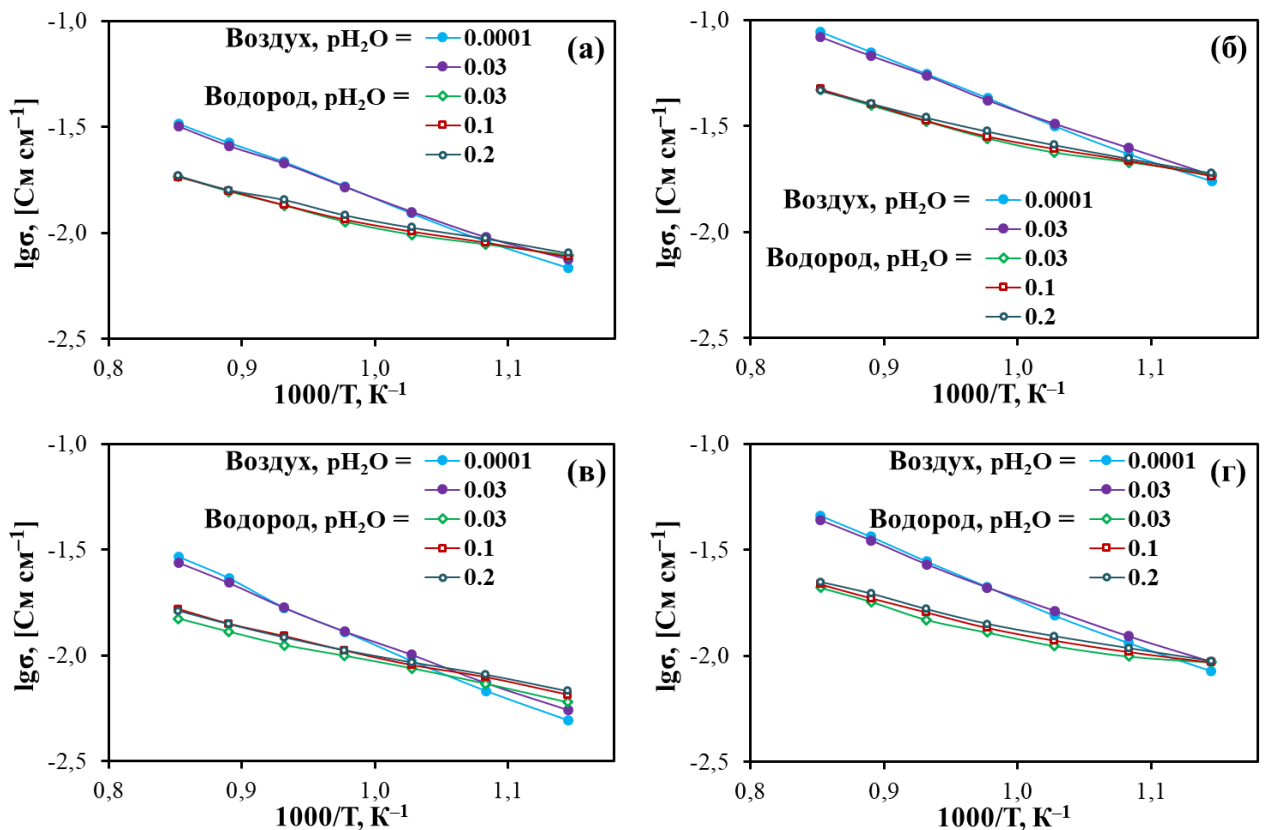


Рисунок 3.11 – температурные зависимости проводимости материалов состава BCG (а), BCGCu (б), BCGCo (в) и BCGNi (г) в различных атмосферах.

$$[\text{OH}_0^\bullet] = K_w^{1/2} [\text{V}_0^{\bullet\bullet}]^{1/2} (\text{pH}_2\text{O})^{1/2}, \quad (1.3)$$

то она принимает одни и те же значения для 0.03H<sub>2</sub>O/воздух и 0.03H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

В общем случае уравнения электронейтральности для влажного воздуха и влажного водорода соответствуют выражениям:

$$[\text{Gd}'_{\text{ce}}] = 2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_0^\bullet] + p, \quad (3.2)$$

$$[\text{Gd}'_{\text{ce}}] = 2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_0^\bullet]. \quad (3.3)$$

Поскольку концентрация электронных носителей заряда намного ниже, чем ионных (**рисунок 1.2**), то концентрацию кислородных вакансий и, соответственно, кислородионную проводимость можно также считать постоянной для этих атмосфер в силу равнозначности **уравнений (3.2) и (3.3)**. Поэтому проводимость материалов больше в окислительной, чем в восстановительной за счет электронной проводимости р-типа, величина которой возрастает с повышением температуры.

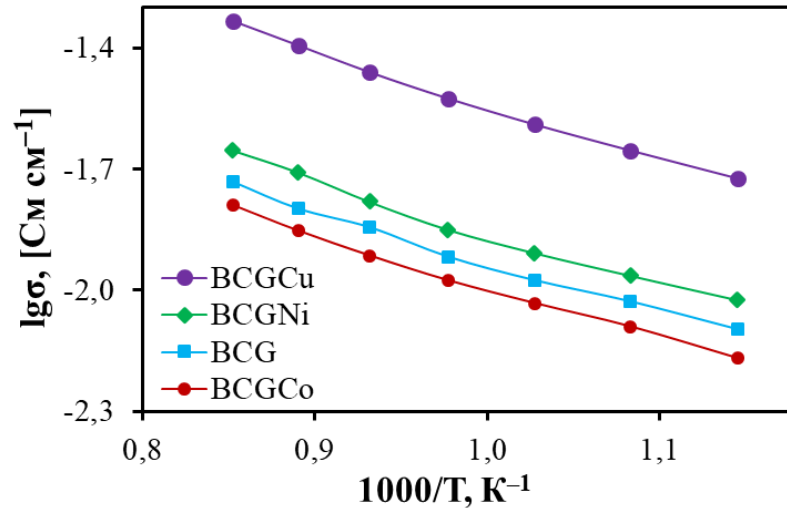
В области пониженных температур проводимости, полученные для окислительных и восстановительных атмосфер, практически совпадают, указывая на низкий вклад дырочного транспорта на воздухе и реализацию преимущественно ионного переноса.

Повышение рН<sub>2</sub>O в водороде должно приводить к росту протонной составляющей общей (ионной) проводимости, однако это происходит в очень слабой степени. По-видимому, величины рН<sub>2</sub>O = 0.03 достаточно для достижения полной гидратации образцов, поэтому дальнейший рост рН<sub>2</sub>O не приводит к видимому изменению уровня проводимости.

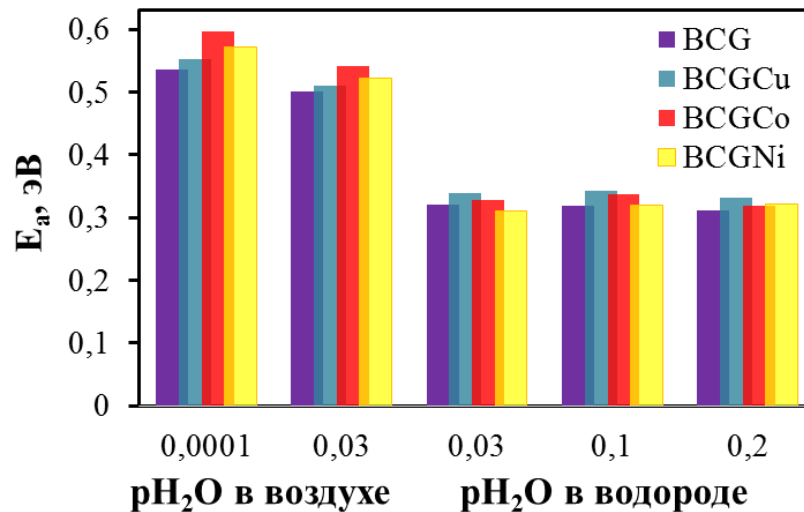
Анализируя данные для окислительных атмосфер, можно сделать вывод, что переход от сухой к увлажненной атмосфере способствует некоторому снижению общей проводимости при высоких температурах и – наоборот – увеличению при низких температурах. Как показывают тенденции изменения концентраций основных дефектов (**рисунок 1.2**), наблюдаемое снижение связано с уменьшением дырочной составляющей проводимости при увлажнении. При этом также происходит рост протонной компоненты, изменение которой мало в условиях доминирующего электронного транспорта. Поскольку снижение электронной проводимости сопряжено с уменьшением температуры, то в области низкотемпературного диапазона начинает проявляться увеличение общей проводимости за счет протонной составляющей.

Из вышеизложенного становится ясным тот факт, что общая проводимость в окислительных атмосферах не отражает электролитические характеристики материалов из-за наличия электронного транспорта. Поэтому сравнение целесообразно проводить в том случае, когда проводимости получены для низких рO<sub>2</sub>. Из такого сопоставления видно (**рисунок 3.12**), что ионная проводимость керамических материалов уменьшается в ряду BCGCu – BCGNi – BCG – BCGCo, находясь в соответствии с их микроструктурными свойствами (за исключением

образца BCGCo). На основе значений энергий активации (**рисунок 3.13**) можно сделать косвенный вывод о близкой природе проводимости всех материалов в восстановительных условиях.



**Рисунок 3.12** – температурные зависимости общей проводимости образцов BCG и BCGM в атмосфере  $0.8\text{H}_2 + 0.2\text{H}_2\text{O}$ .



**Рисунок 3.13** – энергия активации общей проводимости материалов BCG и BCGM в различных атмосферах в интервале 600–900 °С.

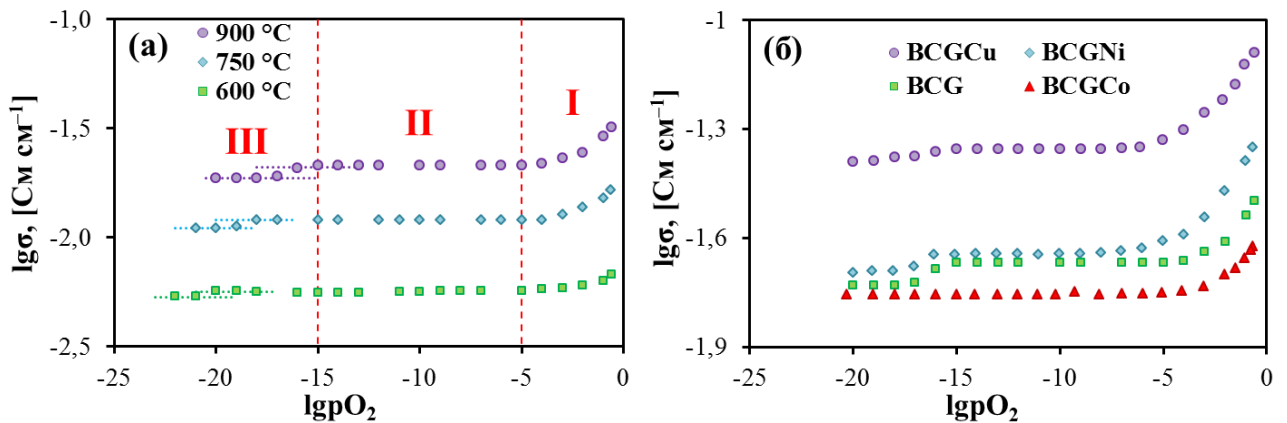
### 3.3.2. Проводимость материалов в зависимости от $p\text{O}_2$

С целью определения влияния переходных элементов на величину электронной проводимости содопированного  $\text{BaCeO}_3$  были проведены измерения проводимости в зависимости от изменения парциального давления кислорода (**рисунок 3.14**). Согласно модельным представлениям (**рисунок 1.2а**) уменьшение  $p\text{O}_2$  в диапазоне  $10^{-5} < p\text{O}_2 < 1$  влечет за собой снижение концентрации электронных дырок и, соответственно, общей проводимости



за счет электронной составляющей (область I на [рисунке 3.14а](#)). При достижении определенного значения  $pO_2$  общая проводимость выходит на так называемое “плато”, соответствующее ионной проводимости (область II).

Отличительной чертой протонпроводящих материалов является небольшое снижение проводимости при уменьшении  $pO_2$  в восстановительных атмосферах (область III). Хотя в литературе предложено несколько возможных объяснений этого эффекта [340,347], наиболее достоверным считается снижение ионной проводимости за счет протонной компоненты вследствие разложения остаточных паров воды. Это предположение впервые высказали Labrincha et al. [348], которое впоследствии было подтверждено различными группами исследователей [40,349,350]. Так, при уменьшении  $pO_2$  от  $1 \cdot 10^{-14}$  до  $1 \cdot 10^{-17}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) величина  $pH_2O$  уменьшается в три раза (от  $\sim 0.029$  до  $0.01$ ). При этом происходит снижение концентрации протонных дефектов и увеличение концентрации кислородных вакансий ([уравнение \(3.3\)](#)). Поскольку подвижность протонных дефектов превышает подвижность вакансий (или ионов кислорода), то происходит наблюдаемое снижение общей проводимости.



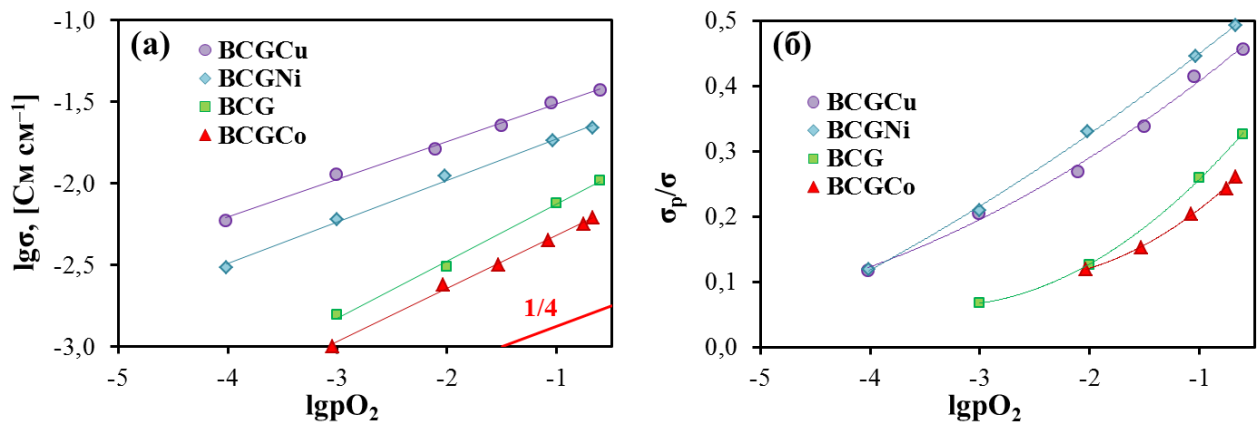
**Рисунок 3.14** – проводимость BCG в зависимости от  $pO_2$  при различных температурах (а) и BCGM в зависимости от  $pO_2$  при  $900^\circ\text{C}$ . Электрохимическая откачка кислорода проведена из атмосферы влажного воздуха ( $pH_2O = 0.03$ ).

Из данных [рисунка 3.14б](#) видно, что содопирование медью или никелем приводит к росту общей проводимости BCG не только за счет электронной, но и за счет ионной проводимости, а кобальтом – к снижению обеих величин.

Для определения абсолютных значений электронной проводимости было проведено вычитание ионной компоненты (соответствующей “плато”) из общей проводимости материалов. Полученные результаты ([рисунке 3.15а](#)) находятся в полном соответствии с модельными представлениями о зависимости электронной проводимости p-типа от  $pO_2$ :

$$\sigma_p = \sigma_{p,o} \cdot (pO_2)^{1/4}, \quad (3.4)$$

см. также системы **уравнений (1.7) и (1.9)**. Согласно им (**рисунок 3.15**) величина и вклад нежелательной электронной проводимости растет для BCGCu и BCGNi и падает для BCGCo. Однако ее уровень значительно уменьшается со снижением температуры, и при температурах менее 600–650 °С общую проводимость определяет ионная компонента (**рисунок 3.11**). Также установлено, что допирование BCG даже малым количеством кобальта приводит к снижению не только общей, но и электронной проводимости, что является весьма нетривиальным результатом с учетом природы этого 3d-элемента.



**Рисунок 3.15** – абсолютная величина (а) и доля дырочной проводимости (б) для материалов состава BCG и BCGM в зависимости от  $pO_2$  при 900 °С.

### 3.3.3. Особенность транспорта по объему и границам зерен керамики

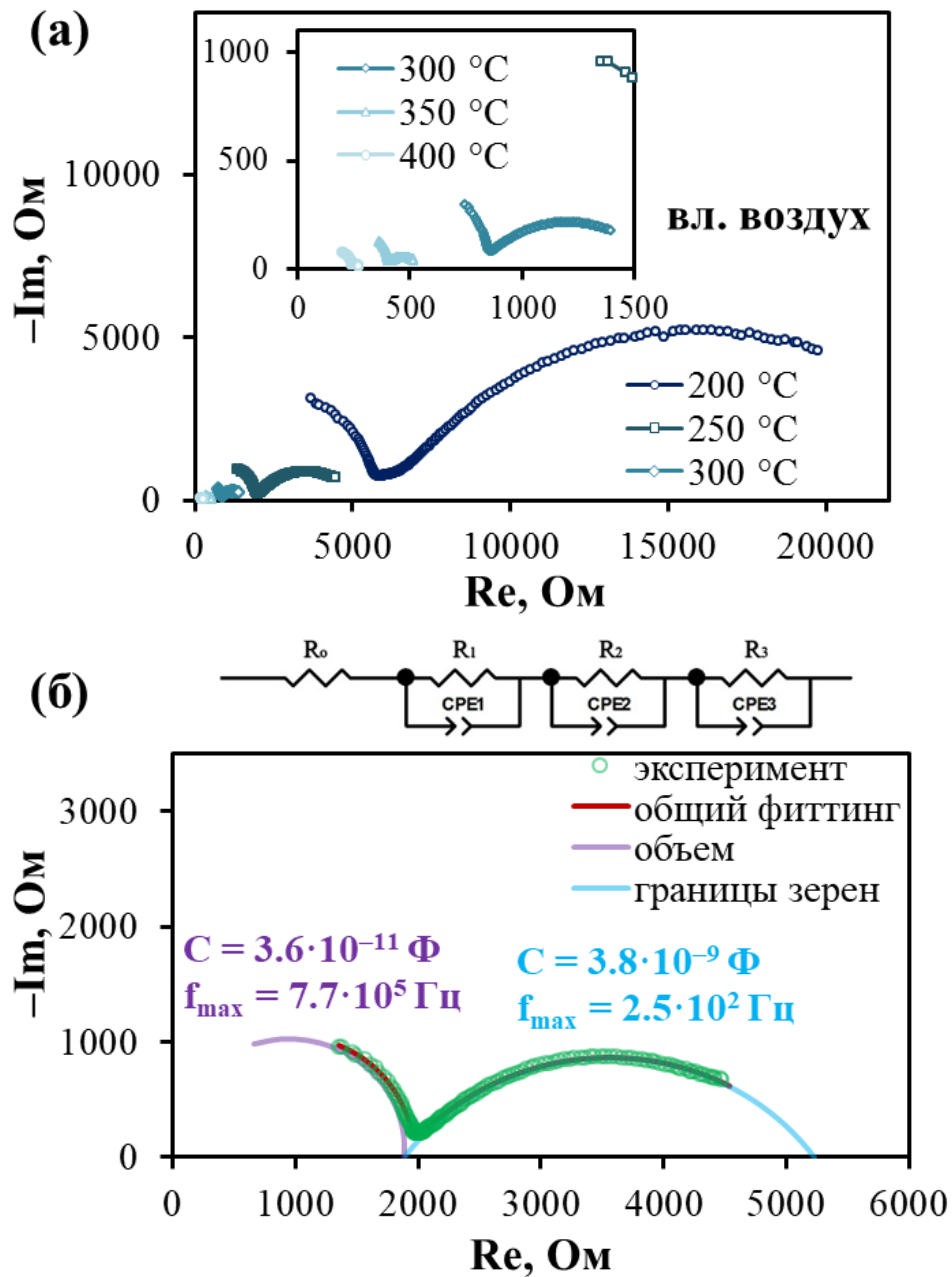
Для оценки вкладов сопротивлений объема и границ зерен в общее сопротивление керамических образцов была использована импедансная спектроскопия. Электрохимические измерения выполняли в том температурном диапазоне, в пределах которого было возможно выделить эти составляющие компоненты. Полученные годографы импеданса (**рисунок 3.16а**) анализировали при помощи эквивалентной схемы типа  $R_o - (R_1Q_1) - (R_2Q_2) - (R_3Q_3)$ , которая широко используется для описания поликристаллических материалов в рамках “блочной-слоевой модели” [351,352]. Здесь R – сопротивление моделируемого процесса, Q – элемент постоянной фазы, индексы 1, 2 и 3 соответствуют объемному, зернограничному и электродному процессу соответственно. Соотнесение элементов годографа к соответствующим процессам выполнено на основе анализа величин эффективных емкостей и частот (**рисунок 3.16б**), которые определяли следующим образом [352]:

$$C = (R \cdot Q)^{1/n} \cdot R^{-1}, \quad (3.5)$$

$$f_{\max} = (R \cdot Q)^{-1/n} \cdot (2\pi)^{-1}, \quad (3.6)$$

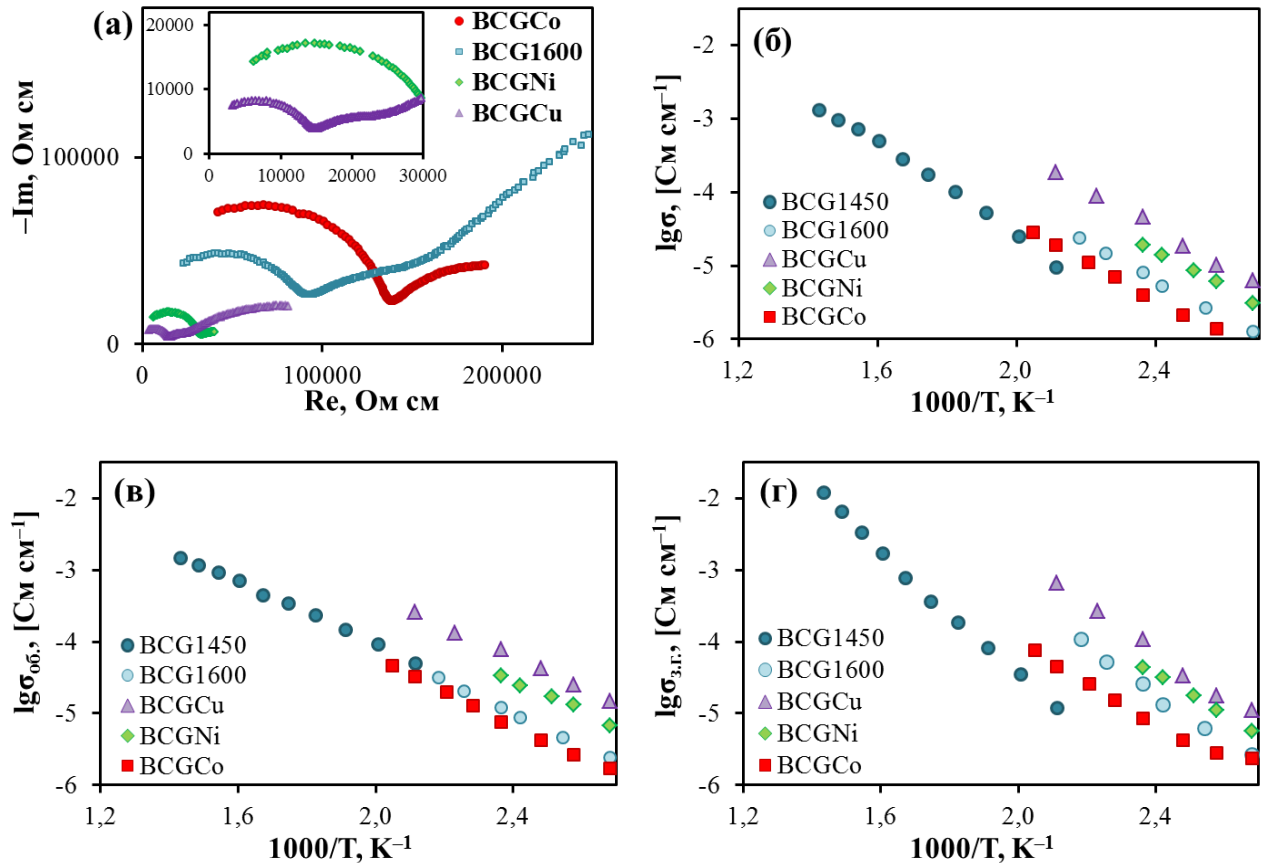
где  $n$  – показатель, обозначающий фазовое отклонение.

Стоит отметить, что в эквивалентную схему специально был введен параметр  $R_0$ , значение которого составляло 0.001 Ом. Это сделано для того, чтоб запретить используемой программе Zview моделировать теоретическую зависимость в области отрицательных вещественных сопротивлений. Как результат, первая полуокружность, соответствующая объемному процессу, всегда выходит из точки (0.001; 0), которая практически совпадает с началом координат.



**Рисунок 3.16** – характерные спектры импеданса для материала BCG, спеченного при 1450 °C (а), и пример фитинга спектра (полученного при 250 °C) в соответствии с выбранной эквивалентной схемой (б).

Импедансные исследования проведены для образцов состава BCGM, спеченных при 1450 °С, а также BCG, спеченного как при 1450 (BCG1450), так и при 1600 °С (BCG1600). Для большинства материалов разделить общее сопротивление на объемную и зернограничную компоненты удалось лишь при 100–200 °С, но, например, для BCG1450 этот диапазон был несколько шире, 200–425 °С, который, к тому же, смещался в область более высоких температур ([рисунок 3.17](#)).



**Рисунок 3.17** – годографы импеданса для BCGM и BCG, полученные при 150 °С во влажном воздухе (а), а также температурные зависимости общей (б), объемной (в) и зернограничной (г) проводимостей.

Общая проводимость образцов возрастает в исследованном низкотемпературном диапазоне в ряду BCG1450 – BCGCo – BCGNi – BCGCu ([рисунок 3.17б](#)), что находится в качественном соответствии с высокотемпературными данными (помимо BCGCo). Как видно, объемная проводимость BCGCo все же ниже объемной проводимости остальных материалов ([рисунок 3.17в](#)), но его бо́льшая зернограничная проводимость по сравнению с таковой для BCG1450 ([рисунок 3.17г](#)) напрямую определяется размерами зерен керамики. Поскольку влияние границ зерен проявляется в значительной степени при относительно невысоких

температурах (рисунк 3.18), то тенденции, полученные для 600–900 °С, определяются изменением доминирующей объемной проводимости в этой высокотемпературной области.

Рисунок 3.17 показывает также сопоставление данных для образцов одного и того же состава BCG, но спеченных при разных температурах. Видно, что их объемная проводимость совпадает, указывая на ее независимость от микроструктурных параметров керамики и на достоверность полученных результатов. При этом зернограничная проводимость образца BCG1450 ниже практически на порядок величины по сравнению с BCG1600, что определяет его более низкую результирующую проводимость.

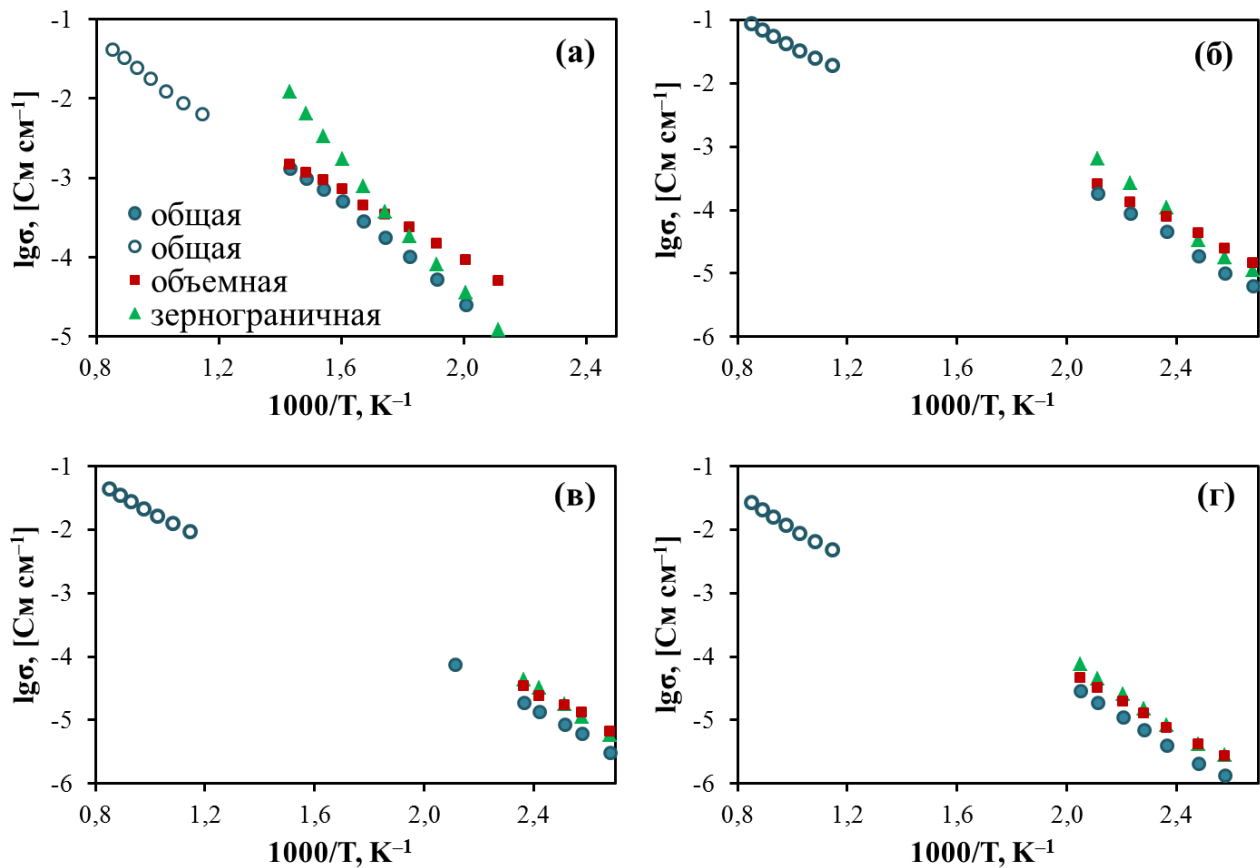
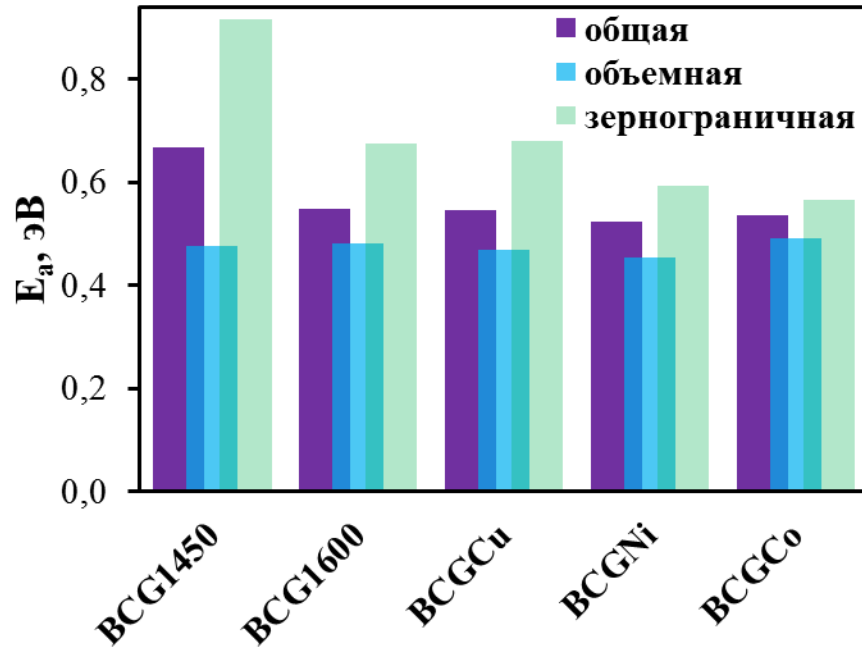


Рисунок 3.18 – сопоставление низко- и высокотемпературных данных общей проводимости для BCG1450 (а), BCGCu (б), BCGNi (в) и BCGCo (г) во влажном воздухе.

Следует отметить, что все материалы в области 100–200 °С демонстрируют подобные транспортные свойства, поскольку энергия активации соответствующих проводимостей весьма близки (рисунк 3.19):  $0.53 \pm 0.02$  эВ для общей,  $0.47 \pm 0.02$  эВ для объемной и  $0.62 \pm 0.05$  эВ для зернограничной. Для образца BCG1450 достигнуты самые высокие значения энергии активации для зернограничной и общей проводимости. Однако его электрические характеристики были определены при более высоких температурах (200–425 °С). В этих условиях возможно перераспределение парциальных проводимостей, включая возрастание

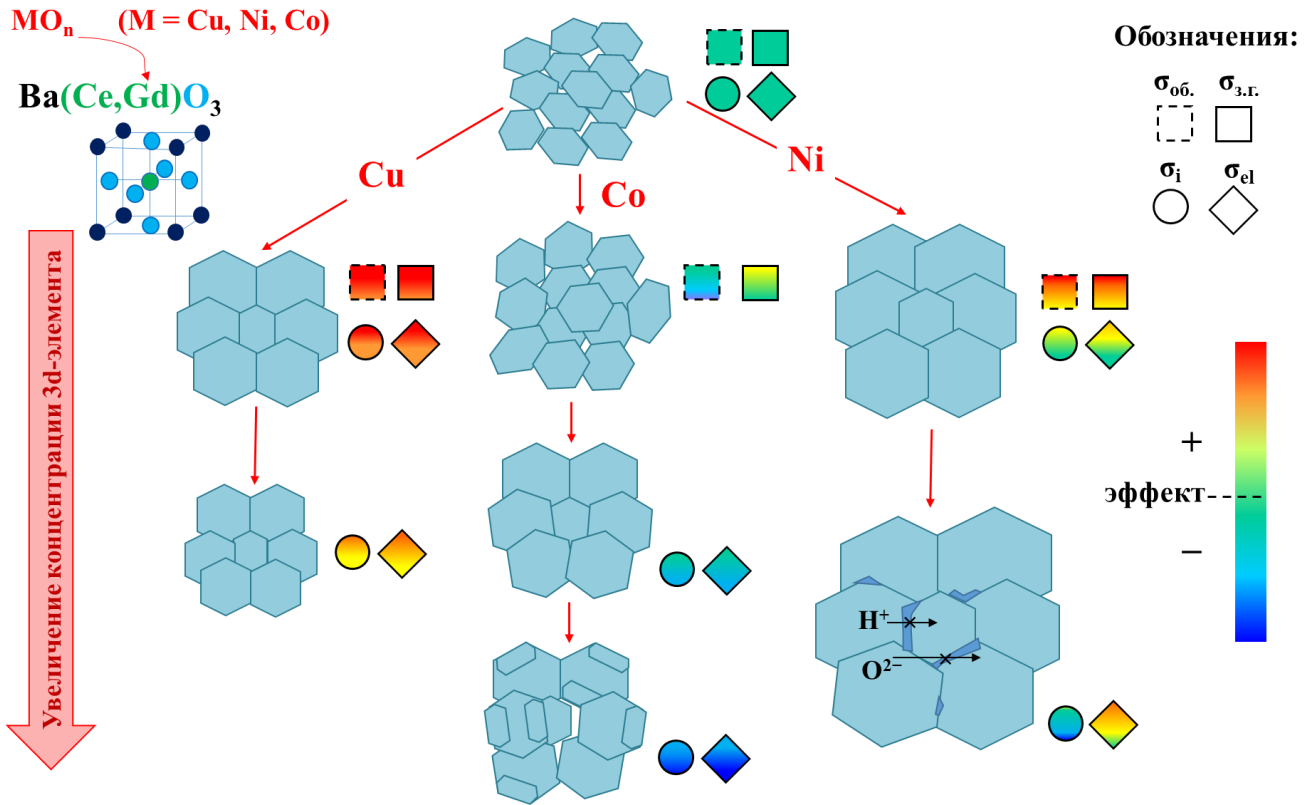
вкладов кислородионной и электронной компонент, которые обладают большими  $E_a$ , чем таковая для протонной проводимости, доминирующей при низких температурах в увлажненных атмосферах.



**Рисунок 3.19** – энергия активации общей, объемной и зернограничной проводимостей исследуемых материалов, значения которых рассчитаны на основе импедансных данных.

### 3.4. Выводы к Главе 3

В настоящей главе на примере систем  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ) показано, что стратегия допирования церата бария переходными элементами является одним из наиболее простых и эффективных способов, направленных на получение газоплотных керамических образцов при пониженных (на 150–200 °С) технологических температурах. Этот эффект достигается за счет интенсификации диффузионных процессов, вызванной появлением жидкой фазы на стадиях синтеза и спекания материалов. Последнее приводит не только к росту относительной плотности, но и увеличению размера зерен керамических образцов, что может быть благоприятно для дизайна новых поликристаллических материалов с улучшенным ионным транспортом. Однако вводимые допанты оказывают неодинаковое влияние на электрические свойства материалов, что обусловлено их различной химической природой (**рисунок 3.20**).



**Рисунок 3.20** – схематическая взаимосвязь между составом материалов  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , их керамическими и транспортными характеристиками.

На основании результатов комплекса электрохимических измерений можно сделать вывод, что допирование медью в количестве 0.01 мол.% позволяет получить наиболее высокопроводящий электролит состава  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ .

В системе  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$  повышение величины  $x$  нерационально, поскольку при этом возможно увеличение электронной проводимости материалов, заметное отклонение между реальным и номинальным составами из-за испарения меди и образование примесных фаз. Кроме того, размеры зерен уменьшаются с дальнейшим ростом меди, приводя к возможному осложнению зернограничного переноса.

Недостаток системы  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  состоит в низкой растворимости никеля в цериевой подрешетке (около 1 мол.%), интенсивном образовании примесных фаз при более высоких концентрациях 3d-элемента и формировании крупных зерен (10 мкм и более), не позволяющих получать тонкослойные и тонкопленочные электролитные слои.

Данные, касающиеся электрических свойств материалов системы  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , находятся в разногласии с результатами, полученными для остальных систем. Так, можно отметить отсутствие качественного соответствия между размерами зерен керамики (**таблица 3.3**), общей (**рисунок 3.9б**), ионной (**рисунки 3.11в** и **3.14б**) и объемной (**рисунок 3.17в**) проводимостями. В целом Co-содержащие образцы уступают по проводимости не только Ni- и

Си-содержащим аналогам, но и базовому материалу  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , указывая на то, что введение кобальта приводит к блокированию ионной (в том числе, протонной) проводимости. Большие размеры зерен образцов, полученных в условиях выбранного технологического режима, также непригодны для получения электрохимических устройств на основе несущих электродов.

Следует отметить, что цераты, включая выбранный материал  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ , характеризуются низкой устойчивостью в присутствии углекислого газа. Взаимодействие  $\text{BaCeO}_3$  с  $\text{CO}_2$  приводит к разрушению перовскитной структуры и формированию плохопроводящей фазы  $\text{BaCO}_3$  (уравнение 1.25), фронт которой быстро проникает вглубь керамики при ее длительной выдержке в  $\text{CO}_2$ -содержащих атмосферах. Согласно термодинамическим оценкам [353],  $\text{BaCeO}_3$  характеризуется низкой устойчивостью в сильно увлажненных атмосферах при температурах ниже  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах устойчивость  $\text{BaCeO}_3$  является удовлетворительной (образование гидроксида бария не происходит), поэтому материал состава  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  был использован в качестве электролита единичной ячейки ТОТЭ, исследование которой проведена при  $600$  и  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (раздел 7.1). Тем не менее, в рамках настоящей диссертационной работы также была поставлена цель дизайна протонпроводящих электролитов, обладающих рациональным сочетанием электрических и стабилизационных характеристик и, таким образом, потенциально пригодных для практического применения в условиях углеродсодержащих атмосфер.



## Глава 4. Оптимизация функциональных характеристик материалов на основе $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ для электрохимических приложений

Данная глава посвящена выявлению закономерностей между составом представителей протонпроводящих электролитов  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и их структурными, керамическими, механотермическими и электрическими свойствами, а также химической стабильности. Изучение этих объектов важно с той точки зрения, что Zr-содержащие материалы обладают повышенной устойчивостью в атмосферах, содержащих высокие концентрации  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других кислотных оксидов. Однако при этом они характеризуются низкой способностью к спеканию и более низкой ионной проводимостью по сравнению с материалами на основе  $\text{BaCeO}_3$ . Поэтому поиск оптимального электролитного материала, обладающего рациональной комбинацией целевых свойств и привлекательного для практического применения, является одной из основных задач настоящей главы.

### 4.1. Синтез и спекание материалов на основе церата и цирконата бария

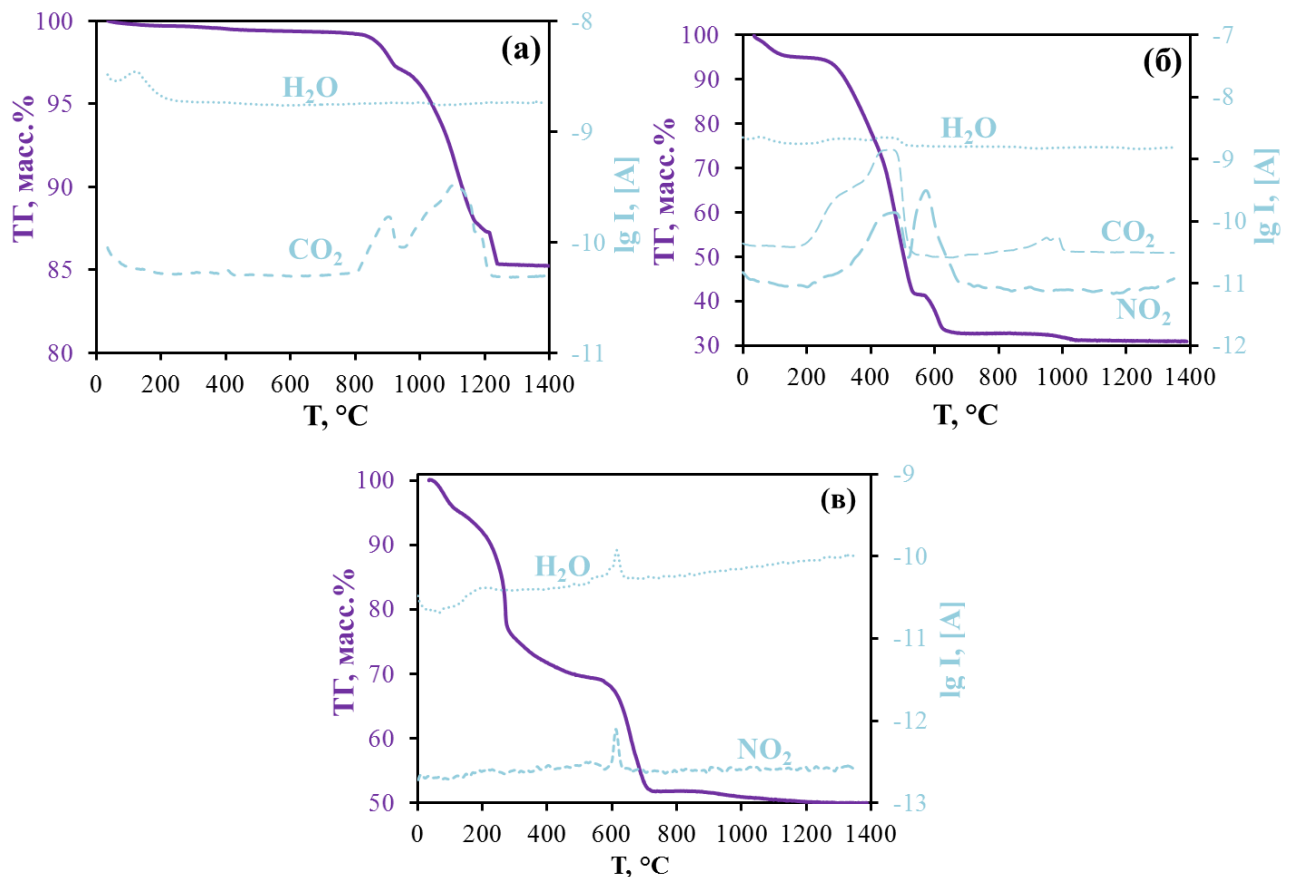
В настоящем разделе представлены результаты синтеза порошков и получения керамических материалов состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  с использованием различных методов синтеза [354]. На основе сопоставительного анализа проведен выбор наиболее оптимального метода синтеза, который в дальнейшем был использован для получения материалов основной системы  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Особенности получения материалов состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  во многом аналогичны. Поэтому ниже приведено подробное описание для первого представителя этой пары сложных оксидов. Информация о  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  будет указываться в случае принципиальных различий от  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Для порошков состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных с использованием различных методов синтеза (**раздел 2.1.1**), был проведен синхронный термический анализ (СТА, **рисунок 4.1**). В случае твердофазного метода синтеза СТА проводили для начальной смеси прекурсоров.

Установлено, что относительное изменение массы механической смеси оксида иттрия, циркония и карбоната бария происходит на ~3% и 11% в интервале температур 20–200 и 800–1200 °C соответственно (**рисунок 4.1a**). Первая стадия потери массы связана с удалением адсорбированных веществ с поверхности порошка (главным образом, воды), что

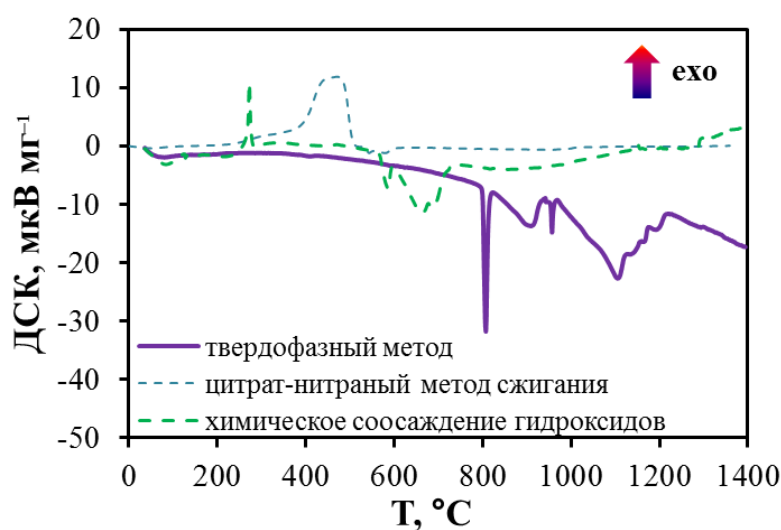
подтверждается наличием пика ионного тока, соответствующего газовому компоненту с 18 а.е.м. ( $\text{H}_2\text{O}$ ), а также слабому эндотермическому эффекту на [рисунке 4.2](#). Вторая стадия (800–1200 °С) описывает процесс разложения карбоната бария до оксида, причем эта стадия является ступенчатой. Согласно данным работы Chen et al. [157], в указанном интервале температур превращение  $\text{BaCO}_3$  в  $\text{BaO}$  происходит с образованием промежуточных соединений  $(\text{BaCO}_3)_{1-y}(\text{BaO})_y$  (см. [уравнения \(1.35\)–\(1.37\)](#)), что, по-видимому, наблюдается и в нашем случае. Интерпретация ДСК кривой ([рисунке 4.2](#)) затруднена в связи с протекающими параллельно процессами ступенчатого разложения  $\text{BaCO}_3$  и образования твердого раствора на основе  $\text{BaZrO}_3$ . Общее изменение массы порошков составляет 14.5 мас.%, что близко к теоретически рассчитанному значению (13.8 мас.%).



**Рисунок 4.1** – температурные зависимости изменения массы и ионного тока для порошка  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученного твердофазным методом (а), цитрат-нитратным сжиганием (б) и химическим соосаждением гидроксидов (в).

Для порошка  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученного с использованием цитрат-нитратного метода синтеза, зафиксировано наибольшее относительное изменение его веса (около 70 мас.%, [рисунке 4.16](#)). Это связано с присутствием в полученном порошке большого количества органического остатка или углерода в связи с незавершенностью полного окисления топлива

нитрат-группами. Об этом свидетельствует черный цвет полученного продукта. Наибольшее изменение массы порошка происходит ступенчато в интервале 20–650 °С. В этом диапазоне температур происходит постепенный дожиг органических веществ и последующее удаление продуктов окисления ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_x$ ). Небольшое изменение массы порошка в диапазоне 900–1050 °С вызвано разложением карбоната бария, который является интермедиатным продуктом. Это подтверждается появлением пика ионного тока, соответствующего газовому компоненту с 44 а.е.м. ( $\text{CO}_2$ ). С дальнейшим ростом температуры изменение массы порошка практически не происходит.



**Рисунок 4.2** – дифференциальная сканирующая калориметрия порошков состава  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных с применением различных методов синтеза.

Для порошка  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , полученного методом соосаждения, общее изменение массы составляет ~49% (**рисунок 4.1в**) и связано с разложением кристаллогидратов гидроксидов до индивидуальных гидроксидов (I стадия на 33 мас.% при 20–600 °С), а затем до соответствующих оксидов (II стадия на 16 мас.% при 600–1000 °С) [355]. Теоретически рассчитанное изменение массы исходных порошков (считая в качестве соосажденных соединений  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) по I и II стадиям составляет около 35 и 10 мас.%. Однако в области 600 °С был зафиксирован рефлекс ионного тока, соответствующего газовому компоненту с 46 а.е.м. ( $\text{NO}_2$ ). Вероятно, в процессе соосаждения в осадок выпадали не только гидроксиды, а также некоторое количество оксонитратов или гидроксонитратов, разложение которых приводит к выделению  $\text{NO}_2$ , а также отклонению общего изменения массы порошка на 4% относительно теоретически рассчитанного уровня.

Аналогичные результаты СТА получены для порошков  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , которые представлены в **таблице 4.1**. Стоит отметить, что на основании ТГ данные растворные методы

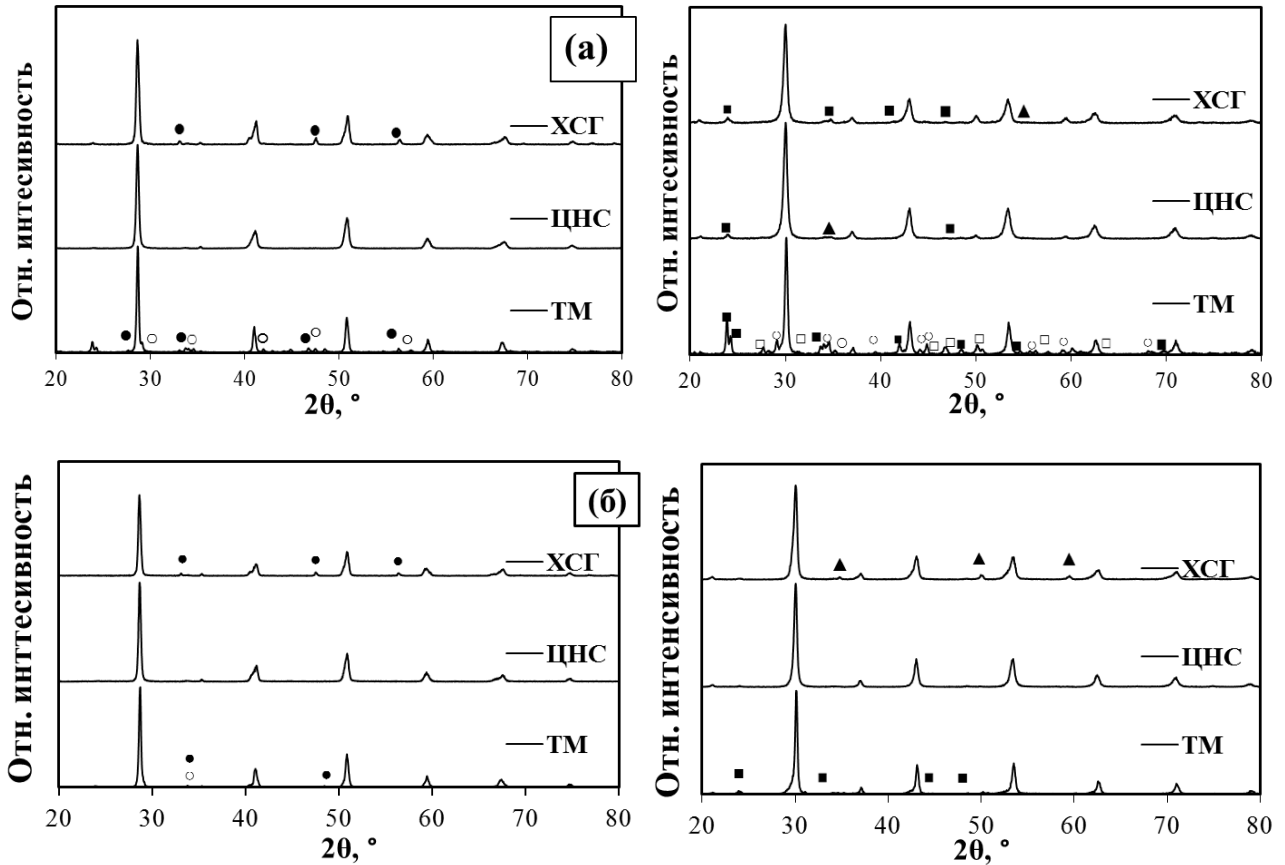
являются предпочтительными, поскольку изменение массы образцов заканчивается при более низких температурах, а по данным ДСК анализа ([рисунок 4.2](#)) выше 800 °С не наблюдается значительных тепловых эффектов, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора на основе BaZrO<sub>3</sub>.

**Таблица 4.1** – результаты СТА для порошков состава BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, полученных с использованием различных методов синтеза.

Метод синтеза	Убыль, мас. %	Температурный интервал, °С	Результаты СТА
твёрдофазный	2.3	20–950	При 80 °С эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированной H <sub>2</sub> O.
	11.8	950–1200	При 1105 °С эндотермический эффект + пик ионного тока, соответствующего газовому компоненту с 44 а.е.м. (CO <sub>2</sub> ); протекает разложение карбоната BaCO <sub>3</sub> →BaO + CO <sub>2</sub> . Теоретическая убыль массы равна ~12.3%.
цитрат-нитратное сжигание	15.2	20–500	При 384 °С экзотермический эффект, обусловленный дожигом органических веществ и удалением продуктов окисления H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> .
	2.2	500–800	При 569 °С эндотермический эффект связанный с удалением NO, что подтверждается наличием рефлекса ионного тока, соответствующему этому компоненту.
	9.1	900–1100	Высокая интенсивность ионного тока, соответствующего CO <sub>2</sub> . Протекает разложение карбоната бария.
химическое соосаждение гидроксидов	8.5	20 – 200	При 150 °С эндотермический эффект, связанный с удалением свободной влаги.
	34.8	200–300 и 300–850	Последовательные процессы разложения кристаллогидратов гидроксидов до гидроксидов, а затем до индивидуальных оксидов. Наличие ионного тока высокой интенсивности, соответствующего H <sub>2</sub> O. Теоретическая убыль массы по первой ступени составляет 28.3%, по второй – 7.3% (итого: 35.6%).

Для дополнения ТГ-ДСК данных было проведено прокалывание порошков состава BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> и BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> при 1050 °С (5 ч) с последующим исследованием методом РФА. Полученные результаты показывают ([рисунок 4.3а](#)), что во всех материалах происходит формирование перовскитной фазы. Однако однофазность достигнута только для порошка на основе церата бария, полученного с применением цитрат-нитратного метода синтеза. В остальных случаях наряду с рефлексами основной фазы перовскита зафиксированы дополнительные. Очевидно, что температуры обжига 1050 °С недостаточно для формирования

однофазных материалов, поэтому приготовленные порошки прокаливали при более высокой температуре 1150 °С (5 ч). Их последующая аттестация выявила, что и церат, и цирконат бария, синтезированные с применением цитрат-нитратного метода, являются однофазными, тогда как для остальных порошков все еще было фиксировано наличие примесей (**рисунок 4.3б**).



**Рисунок 4.3** – результаты РФА порошков  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (слева) и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (справа), синтезированных при 1050 °С (а) и 1150 °С (б). Обозначения: ● –  $\text{CeO}_2$ , ○ –  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , □ –  $\text{ZrO}_2$ (монокл.), ■ –  $\text{ZrO}_2$ (тетр.), ▲ – YSZ.

По данным проведенных исследований в процессе обжигов порошков, полученных цитрат-нитратным сжиганием, происходит формирование однофазного продукта, тогда как для порошков, полученных с использованием твердофазного метода и химического соосаждения гидроксидов, по-видимому, требуются более высокие температуры синтеза. Однако для предупреждения сильной агломерации порошков, все они были подвергнуты обжигу при 1150 °С (5 ч), после чего спрессованы и спечены при 1450 °С (5 ч).

Относительная плотность керамических образцов  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при 1450 °С, составляет ~71,2, 88,3 и 81,5% при использовании твердофазного метода, цитрат-нитратного сжигания и химического соосаждения гидроксидов соответственно. При этом

общая пористость образцов превышает 10%, что, как правило, недопустимо при их применении в качестве электролитных материалов для электрохимических устройств. Относительная плотность керамики  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  для трех методов синтеза не изменяется значительно, находясь в интервале 56.9–67.4%. При этом усадка керамики также низка и не превышает 5%.

Достижение высокой относительной плотности в случае цератов реализуется за счет повышения температур до 1500–1600 °С (таблицы 1.4, 1.6 и 1.7). Однако уплотнение цирконатов даже при таких температурах спекания протекает очень медленно. Полученный результат находится в соответствии с литературными данными (таблицы 1.5–1.7) и может быть объяснен поверхностными кинетическими затруднениями, поскольку цирконий выступает в качестве ингибитора роста зерен. При этом даже существенное уменьшение размеров частиц синтезированного порошка от 678 нм (твердофазный метод, 1150 °С) до 75 нм (цитрат-нитратный метод, 1150 °С) способствует повышению относительной плотности от 56.9% лишь до 67.4%. Здесь размер частиц порошков был рассчитан с учетом их удельной поверхности, определенной с помощью прибора СОРБИ N 4.1 (метод ВЕТ).

Из приведенных данных становится очевидно, что проблема получения плотной керамики на основе  $\text{BaZrO}_3$  не может быть полностью решена с применением только методов “мягкой” химии; наряду с этим необходимо использование либо высоких температур, либо специфических и нераспространенных технологий формирования плотных материалов. В качестве альтернативного варианта можно рассматривать добавление к порошкам электролитов небольших количеств спекающих добавок. В предыдущей главе этот вариант был рассмотрен на примере базового оксида  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Однако процессы, происходящие в системе  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , оказались сложнее. Так, на основе предварительных исследований установлено, что медь в количестве 1 мас.% является эффективной спекающей добавкой для образца состава  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0$ , относительная плотность достигала 96.5% при использовании цитрат-нитратного метода синтеза). Для другого крайнего представителя церато-цирконатов ( $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.8$ ) была достигнута невысокая относительная плотность (82%). Среди возможных вариантов (оксиды никеля и кобальта), последний способствовал более активному спеканию цирконата, при этом его относительная плотность достигала 90%. Таким образом, оксид меди использовали для получения Се-обогащенных образцов ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), а оксид кобальта – для Zr-обогащенных ( $0.6 \leq x \leq 0.8$ ). При этом Zr-элементы были добавлены не как допанты, а как модификаторы (т.е.  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{ MO}_n$ ,  $M = \text{Cu, Co}$ ) с целью предупреждения изменения состава материалов вследствие отмеченного испарения оксида меди. Несмотря на сверстехиометрическое добавление этих оксидов, их следов не было зафиксировано на поверхности/границах зерен спеченной керамики; это, по-видимому, указывает на их растворение в базовых оксидах. В

дальнейшем система  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{ MO}_n$  будет для удобства обозначаться как **BCZY<sub>x</sub>**.

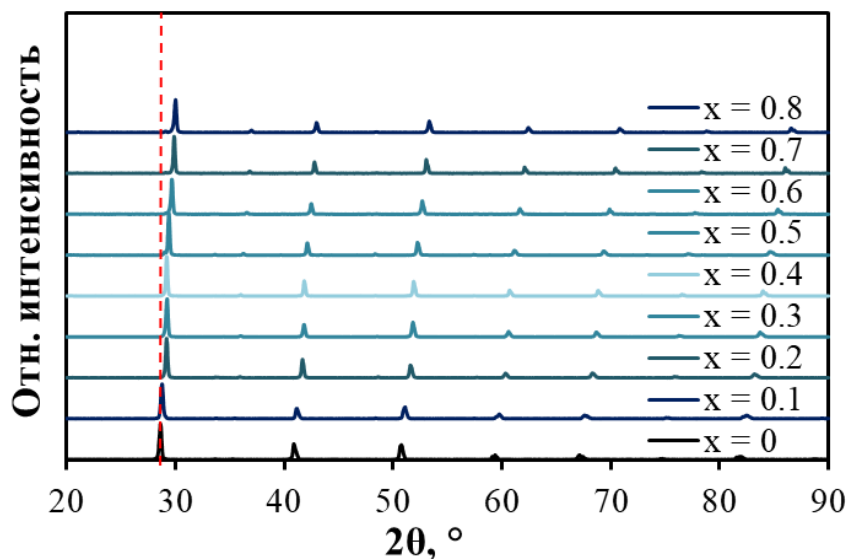
## 4.2. Кристаллические и керамические свойства $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

### 4.2.1. Фазовая индивидуальность BCZY<sub>x</sub>

По результатам РФА образцы состава BCZY<sub>x</sub>, полученные после спекания, являются однофазными и кристаллизуются в структуре типа перовскита (**рисунок 4.4**). Материалы BCZY<sub>x</sub> при  $0 \leq x \leq 0.2$  характеризуется орторомбической структурой (пространственная группа Pmcn), при  $x = 0.3$  – ромбоэдрической ( $R\bar{3}c$ ), а при  $0.4 \leq x \leq 0.8$  – кубической ( $Pm\bar{3}m$ ). Повышение симметрии структуры перовскита с ростом концентрации циркония связано с размерными факторами, включая различие в ионных радиусах между базовым и примесным ионами и уменьшение длин связей в Ce(Zr)–O [356]. Это также качественно согласуется с увеличением фактора толерантности (t), представленного в **таблице 4.2**. Величину t для BCZY<sub>x</sub> рассчитывали по следующей формуле:

$$t = \frac{(r_{\text{O}} + r_{\text{Ba}})}{\sqrt{2}(r_{\text{O}} + (0.8 - x)r_{\text{Ce}} + xr_{\text{Zr}} + 0.2r_{\text{Y}})}, \quad (4.1)$$

где  $r_{\text{O}}$  – ионный радиус кислорода (координационное число, к.ч., равно 6),  $r_{\text{Ba}}$  – ионный радиус бария (к.ч. = 12),  $r_{\text{Ce}}$  – ионный радиус церия (к.ч. = 6),  $r_{\text{Zr}}$  – ионный радиус циркония (к.ч. = 6),  $r_{\text{Y}}$  – ионный радиус иттрия (к.ч. = 6) [337].



























































**Рисунок 4.4** – рентгенограммы керамических образцов состава BCZY<sub>x</sub>, спеченных при 1450 °С в течение 5 ч.

**Таблица 4.2** – структурные характеристики керамических материалов состава BCZY<sub>x</sub>, спеченных при 1450 °С в течение 5 ч.

x	пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	V <sub>п.</sub> , Å <sup>3</sup>	V <sub>св.</sub> , Å <sup>3</sup>	v, %	t
0	Pmcn	6.2317	6.2427	8.7667	341.05	85.26	31.66	37.13	0.93
0.1		6.1878	6.2078	8.7235	335.09	83.77	30.29	36.16	0.94
0.2		6.1705	6.1523	8.6821	329.60	82.40	28.16	34.54	0.95
0.3	R $\bar{3}c$	6.1440	-	15.0061	490.57	81.76	27.33	33.91	0.95
0.4	Pm $\bar{3}m$	4.3118	-	-	80.16	80.16	27.04	33.73	0.96
0.5		4.2854	-	-	78.70	78.70	25.69	32.65	0.97
0.6		4.2531	-	-	76.93	76.93	24.05	31.26	0.97
0.7		4.2249	-	-	75.41	75.41	22.65	30.03	0.98
0.8		4.2052	-	-	74.36	74.36	21.72	29.20	0.99

Важно отметить, что для образцов номинально одного и того же состава BCZY<sub>x</sub> фиксируются структуры перовскита с различной симметрией (таблица 4.3). Анализ этих данных не позволяет выявить общие закономерности в фазообразовании церато-цирконатов (при малых концентрациях циркония), указывая на то, что на их состав может оказывать влияние различные контролируемые и неконтролируемые факторы. Однако одна очевидная тенденция наблюдается практически для всех случаев: рост концентрации циркония приводит к повышению симметрии перовскитной фазы, которая становится кубической при сравнительно высоких значениях x.

**Таблица 4.3** – кристаллическая структура материалов состава BCZY<sub>x</sub> при комнатной температуре. Различный цвет ячеек означает разные структуры перовскита:  моноклинная,  орторомбическая,  ромбоэдрическая,  кубическая.

Авторы [источник]	T <sub>обжиг</sub> , °С	x, концентрация циркония									
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	
Fabbri et al. [101]	1000–1200		-	-		-		-	-	-	
Guo et al. [164]	900–1000										
Sawant et al. [357]	1400		-								
Tu et al. [358]	1400										
Zhao et al. [359]	1100										
Nasani et al. [360]	1350			-	-						
Настоящая работа	1450										



Поскольку симметрия перовскитной структуры различна при изменении состава материалов BCZYx, параметры элементарной ячейки были приведены к псевдокубическому параметру ( $a_{п.}$ ). Это было сделано для того, чтобы оценить влияние циркония на размерные параметры перовскитной ячейки. Для орторомбической, ромбоэдрической и кубической симметрий значения  $a_{п.}$  рассчитывали, соответственно, по следующим уравнениям:

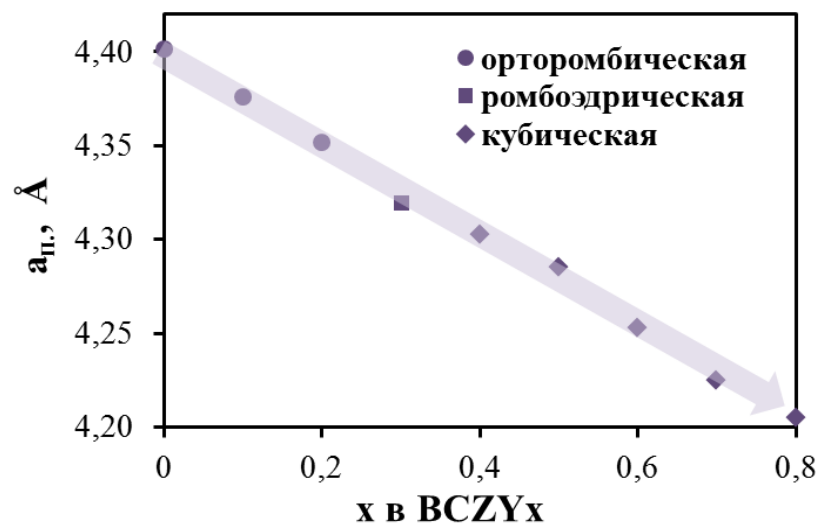
$$a_{п.} = \left( \frac{a \cdot b \cdot c}{n} \right)^{1/3}, \quad (4.2)$$

$$a_{п.} = \left( \frac{\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c}{2m} \right)^{1/3}, \quad (4.3)$$

$$a_{п.} = a, \quad (4.4)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – параметры элементарной ячейки, приведённые в **таблице 4.2**,  $n$  и  $m$  – число структурных единиц (элементарных ячеек) в кристаллах орторомбической и ромбоэдрической симметрии ( $n = 4$ ,  $m = 6$ ).

Линейное уменьшение  $a_{п.} = f(x)$  с увеличением содержания циркония (**рисунок 4.5**) свидетельствует о том, что во всем диапазоне изменения  $x$  выполняется правило Вегарда, указывающее на формирование твердых растворов замещения в этой системе. Уменьшение величины  $a_{п.}$  с ростом  $x$  в BCZYx связано с меньшим ионным радиусом циркония ( $Zr^{4+}$ , 0.72 Å) по сравнению с ионным радиусом церия ( $Ce^{4+}$ , 0.87 Å).



**Рисунок 4.5** – концентрационная зависимость параметра псевдокубической ячейки материалов состава BCZYx.

Из данных **таблицы 4.2** можно также рассчитать такие параметры, как свободный объем ( $V_{св.}$ ) и его долю в общем объеме ячейки перовскита ( $v$ ):

$$V_{\text{св.}} = V_{\text{п.}} - \frac{16\pi}{3} \left[ r_{\text{Ba}}^3 + (0.8 - x)r_{\text{Ce}}^3 + xr_{\text{Zr}}^3 + 0.2r_{\text{Y}}^3 + (3 - \delta)r_{\text{O}}^3 \right], \quad (4.5)$$

$$v = \frac{V_{\text{св.}}}{V_{\text{п.}}} \cdot 100\%, \quad (4.6)$$

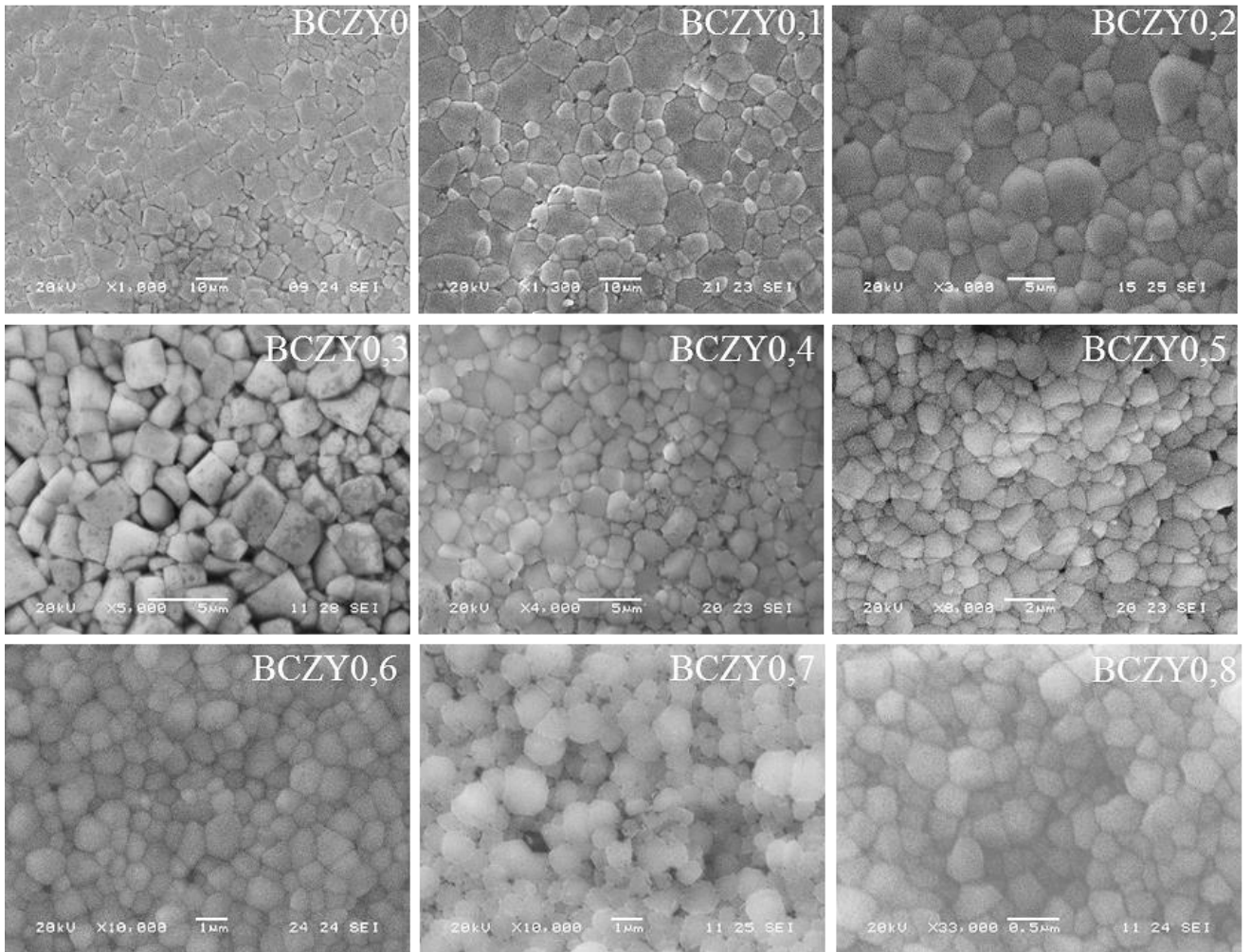
где  $V_{\text{п.}}$  – объем псевдокубической ячейки перовскита. Эти параметры определяют транспортные свойства, поскольку микроскопический перенос ионов кислорода осуществляется только по свободному пространству (каналам миграции) элементарной ячейки, а протонный транспорт находится в тесной взаимосвязи с динамикой кислородной подрешетки [40]. Уменьшение значений  $V_{\text{св.}}$  и  $v$  с ростом  $x$  в BCZY $x$  указывает на то, что Ce-обогащенные материалы должны характеризоваться улучшенным ионным транспортом, чем Zr-обогащенные.

#### 4.2.2. Керамические характеристики BCZY $x$

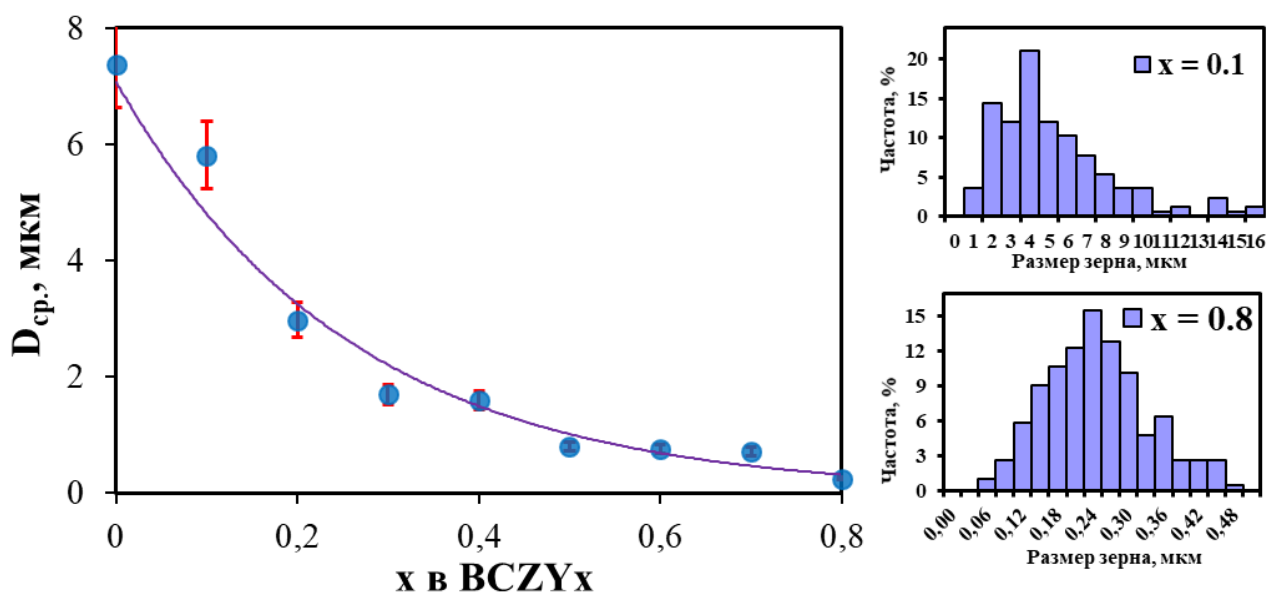
При сопоставлении геометрической и теоретической плотностей была определена относительная плотность образцов, спеченных при 1450 °С в течение 5 ч. Она достигала 94–97% для  $0 \leq x \leq 0.6$ , около 88% для  $x = 0.7$  и около 90% для  $x = 0.8$ . Несмотря на то, что для Zr-обогащенных материалов (включая BCZY0.8 или BaZr $_{0.8}$ Y $_{0.2}$ O $_{3-\delta}$ ) относительная плотность не превышает 94%, эти значения необходимо считать высокими, поскольку с помощью традиционного твердофазного синтеза или растворных методов затруднительно получить керамические образцы с относительной плотностью более 70% при этой же температуре спекания (раздел 1.4).

**Рисунок 4.6** показывает, что практически все образцы BCZY $x$  демонстрируют газоплотную структуру. При этом форма зерен и их размеры сильно варьируются от состава к составу\* (**рисунок 4.7**). Так, для Ce-обогащенных образцов наблюдается сильный разброс размеров зерен и неоднородность их формы, тогда как для Zr-обогащенных образцов распределение зерен по размерам приближается к гауссовскому виду, а их размеры снижаются до субмикронного диапазона. Если параметры кристаллической структуры определяют, главным образом, объемные свойства материалов, то плотность границ зерен (или площадь поверхности контакта зерен) характеризует особенности межзеренного переноса. Из полученных данных можно сделать вывод, что увеличение концентрации циркония в BCZY $x$  ухудшает процесс спекания материалов и роста зерен, оказывая таким образом ингибирующий эффект. Это может являться причиной более низкой зернограничной проводимости, как можно видеть из сопоставительного анализа, приведенного на **рисунке 1.9**.

\* Здесь численные характеристики микроструктуры образцов получены на основе определения размеров около 100 единиц зерен с помощью программного обеспечения GetData Graph Digitizer и их последующего статистического анализа.



**Рисунок 4.6** – изображения морфологии поверхности спеченной керамики состава BCZY<sub>x</sub>.



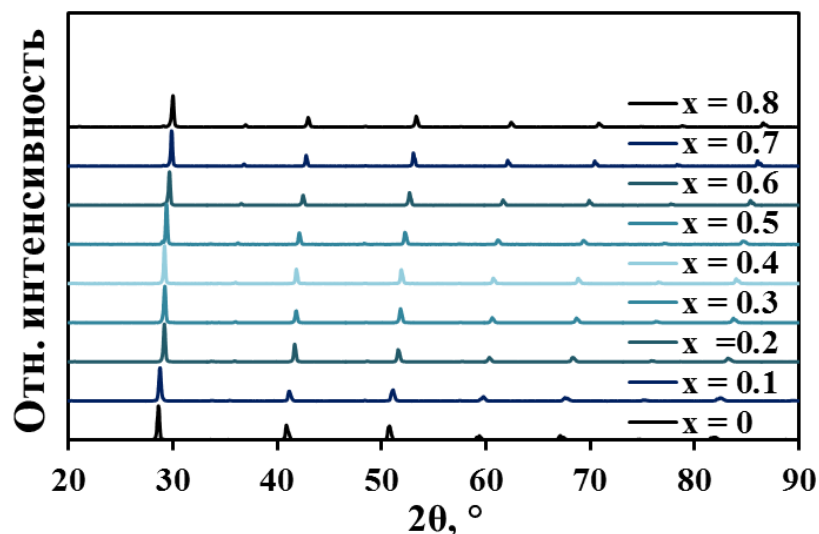
**Рисунок 4.7** – средний размер зерен спеченной керамики состава BCZY<sub>x</sub>, оцененный на основе данных о распределении зерен по их размерам.

### 4.3. Химическая стабильность $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

#### 4.3.1. Рентгенографические исследования

С целью выявления относительной устойчивости материалов  $\text{BCZY}_x$  в краткосрочном периоде, они были выдержаны при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (в течение 10 ч) в различных газах, включая атмосферу практически чистого водяного пара,  $100\% \text{CO}_2$  и  $10\% \text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ . Первую атмосферу задавали, продувая воздух через кипящую воду, вторую – с помощью использования баллона с чистым  $\text{CO}_2$  (99.95%, Уралкриогаз), а третью – путем смешения сероводорода и аргона в необходимых объемных пропорциях (эксперименты выполнены канд. хим. наук Кошелевой Е.В., Вятский государственный университет). Керамические образцы после обработки тщательно перетерли и затем исследовали их фазовый состав с помощью РФА.

Анализируя фазовый состав материалов после их обработки в парах воды, можно отметить, что  $\text{BCZY}_x$  являются устойчивыми и их рентгенограммы (рисунок 4.8), качественно соответствуют рентгенограммам для спеченных образцов. Согласно данным таблицы 4.4, церато-цирконаты обладают неудовлетворительной стабильностью по отношению к воде только при низкой концентрации циркония в оксидной системе и невысоких температурах. При температурах выше  $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  [ 361 ] даже материалы на основе  $\text{BaCeO}_3$  являются термодинамически стабильными. Поэтому их применение (включая,  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ ) вполне возможно для ряда высокотемпературных устройств, например, твердооксидных топливных элементов, работающих на водороде, и электролизеров. Однако для продления срока службы этих устройств необходима очистка воздуха от следов  $\text{CO}_2$ .



**Рисунок 4.8** – рентгенограммы образцов состава  $\text{BCZY}_x$ , выдержанных в парах воды при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

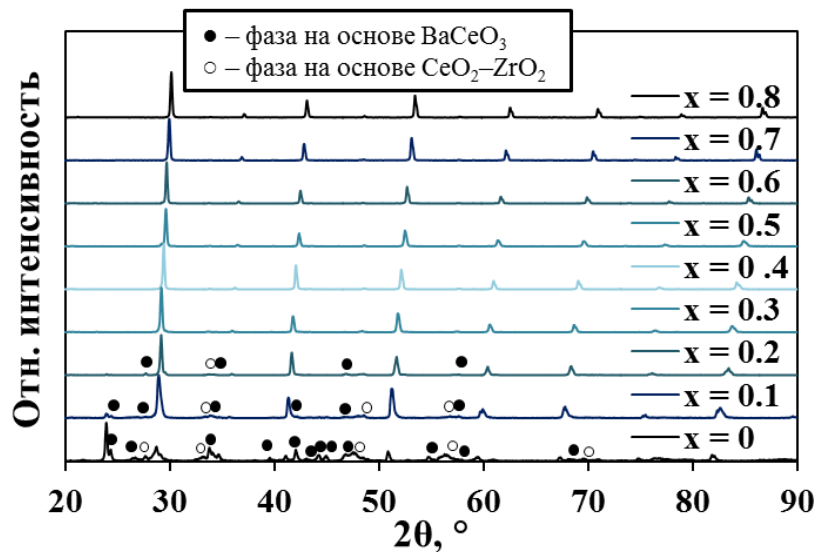
**Таблица 4.4** – стабильность материалов на основе  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (области определены на основе результатов РФА и ТГ исследований).

Система	Условия обработки	Область неустойчивости	Область устойчивости	Источник
$\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	кипящая вода, 2 ч	$0 \leq x < 0.4$	$0.4 \leq x \leq 0.8$	[357]
$\text{BaCe}_{0,85-x}\text{Zr}_x\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	жидкая $\text{H}_2\text{O}$ , 90 °С, 24 ч	$0 \leq x \leq 0.3$	-	[362]
$\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	кипящая вода, 6 ч	$0 \leq x < 0.2$	$0.4 \leq x \leq 0.9$	[363]

Наличие следов углекислого газа в воздухе приводит к быстрой деградации характеристик электрохимических устройств вследствие взаимодействия Се-обогащенных электролитов с углекислым газом, что схематично можно представить как:



Повышение концентрации циркония в церато-цирконатах способствует подавлению этого взаимодействия (**рисунок 4.9**), хотя, как показывают некоторые результаты [364,365], не может полностью исключить его даже для цирконатов, не содержащих церий.



**Рисунок 4.9** – рентгенограммы образцов состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$ , выдержанных в  $\sim 100\% \text{CO}_2$  в течение 10 ч.

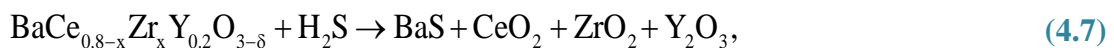
Как можно видеть из **таблицы 4.5**, материалы состава  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  являются относительно устойчивыми при  $x = 0.2-0.5$  в зависимости от природы лантаноида М, его концентрации (у) и условий обработки. С точки зрения кристаллохимического подхода, полученные результаты можно объяснить за счет роста фактора толерантности, повышения симметрии перовскитной структуры и снижения ее объема при увеличении концентрации циркония (х). Как следствие, длина связей М–О уменьшается, а их прочность увеличивается,

затрудняя образование карбонатов. Помимо этого, кислотные свойства оксидов увеличиваются за счет более высокой электроотрицательности циркония по сравнению с церием, что также способствует снижению активности взаимодействия сложных оксидов с таким кислотным оксидом, как  $\text{CO}_2$ .

**Таблица 4.5** – стабильность материалов на основе  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  в атмосфере углекислого газа (области определены на основе результатов РФА и ТГ исследований).

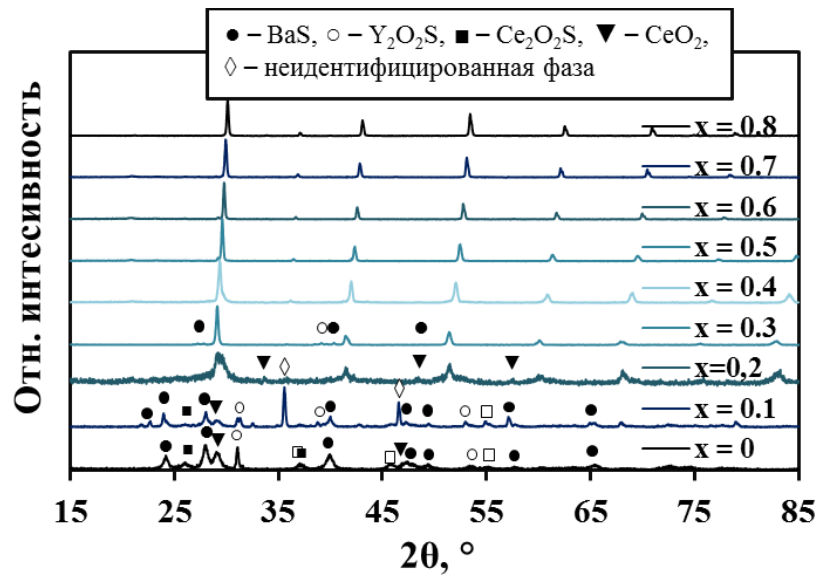
Система	Условия обработки	Область неустойчивости	Область стабильности	Источник
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 900 °С, 3 ч	$0 \leq x \leq 0.4$	$0.5 \leq x \leq 0.8$	[101]
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	нагрев/охлаждение в $\text{CO}_2$ (20–1400 °С)	$0 \leq x \leq 0.3$	$0.4 \leq x \leq 0.9$	[24]
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	нагрев/охлаждение в $\text{CO}_2$ (20–1400 °С)	$0 \leq x \leq 0.1$	$0.2 \leq x \leq 0.9$	[24]
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 650 °С, 2 ч	$0 \leq x \leq 0.4$	$0.5 \leq x \leq 0.8$	[164]
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	нагрев в $\text{CO}_2$ до 900 °С	$0 \leq x < 0.4$	$0.4 \leq x \leq 0.8$	[357]
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 800 °С, 5 ч	$0 \leq x < 0.4$	$0.4 \leq x \leq 0.8$	[359]
$\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 600 °С, 12 ч	$0 \leq x \leq 0.2$	$0.3 \leq x \leq 0.85$	[362]
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 900 °С, 3 ч	$0 \leq x \leq 0.1$	$0.2 \leq x \leq 0.9$	[366]
$\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Er}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	3% $\text{H}_2\text{O}$ + 3% $\text{CO}_2$ + 94% $\text{N}_2$ , 600 °С, 2 ч	$0 \leq x < 0.2$	$0.2 \leq x \leq 0.85$	[367]
$\text{BaCe}_{0.77-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.2}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 750 °С, 3 ч	$0 \leq x \leq 0.2$	$0.3 \leq x \leq 0.6$	[368]
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 900 °С, 1.7 ч	$0 \leq x < 0.4$	$0.4 \leq x \leq 0.8$	[369]
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 600 °С, 12 ч	$0 \leq x \leq 0.1$	$0.2 \leq x \leq 0.8$	[370]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{CO}_2$ , 800 °С, 24 ч	$0 \leq x \leq 0.2$	$x \geq 0.3$	[371]

Сероводород оказывает наиболее сильное влияние на фазовый состав  $\text{BCZYx}$  (**рисунок 4.10**): кажущаяся область устойчивости сужается до  $0.4 \leq x \leq 0.8$ , а при более низких значениях  $x$  фиксируется появление примесных фаз на основе сульфида бария, оксосульфидов церия и иттрия, оксида иттрия. Концентрация этих фаз возрастает с уменьшением  $x$ , указывая на более активное взаимодействие Се-обогащенных оксидов. В общем, взаимодействие  $\text{BCZYx}$  с сероводородом не описывается только стадиями обменного процесса:



помимо них в системе протекает окислительно-восстановительная реакция восстановления церия за счет низкого значения  $p\text{O}_2$  а смеси  $\text{H}_2\text{S} + \text{Ar}$  [102]:

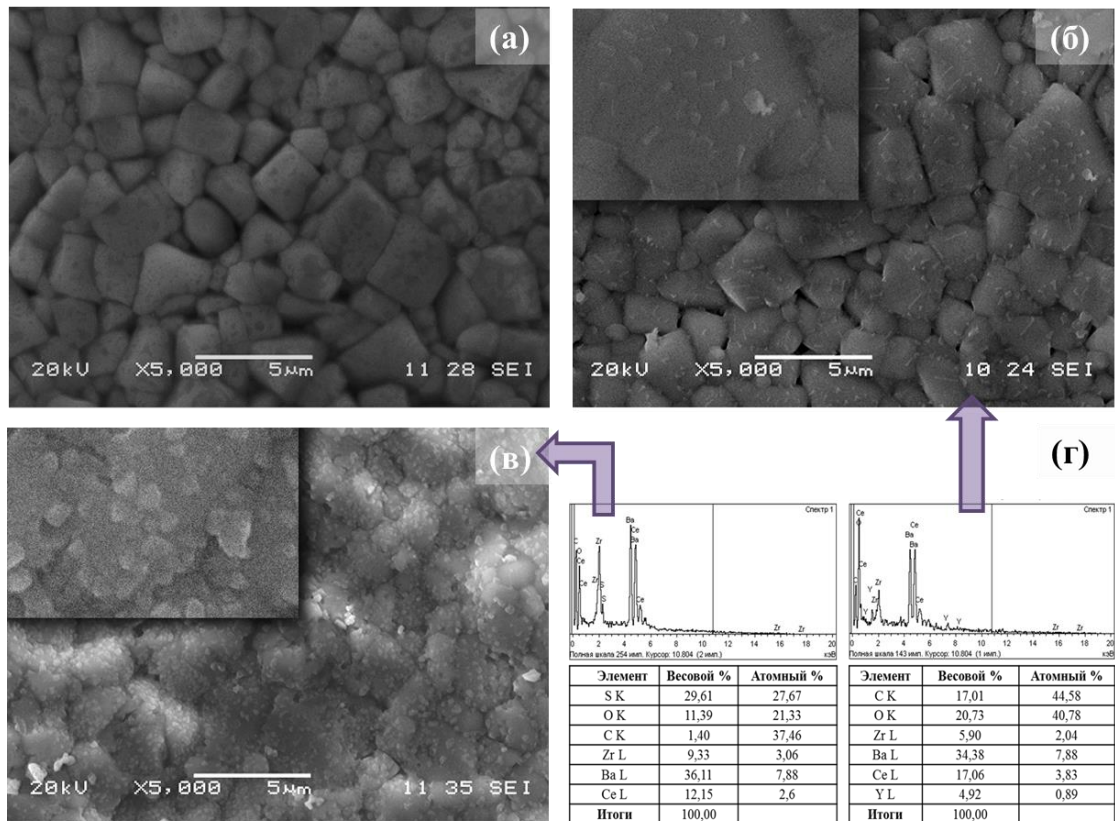




**Рисунок 4.10** – рентгенограммы образцов состава BCZY<sub>x</sub>, выдержанных в 10% H<sub>2</sub>S/Ar в течение 10 ч.

#### 4.3.2. Микроструктурный анализ материала BCZY0.3

Для материала состава BCZY0.3 был проведен РЭМ анализ для того, чтобы оценить влияние условий обработки на микроструктурные параметры этого образца (**рисунок 4.11**).



**Рисунок 4.11** – микрофотографии керамики состава BCZY0.3 (необработанной (а), обработанной CO<sub>2</sub> (б) и обработанной H<sub>2</sub>S (в)) и энергодисперсионный анализ (г).

Выдержка материала в атмосфере углекислого газа приводит к формированию наноразмерных включений, которые не фиксируются методом РФА в силу их малой концентрации или аморфного состояния. Энергодисперсионный анализ показывает, что поверхность этого образца обогащена углеродом, указывая на формирование большого количества карбоната бария. И количество, и размер включений увеличивается после обработки материала сероводородом; согласно РФА и данным энергодисперсионного анализа их можно отнести к серосодержащим фазам. При этом фазообразование настолько интенсивно, что оно сопровождается “размытием” границ зерен для керамики состава BCZY0.3 и механическим разрушением керамики при более низких концентрациях циркония [322]. Стоит отметить, что никаких визуальных изменений (и тем более разрушений) не наблюдалось в случае обработки этих же материалов углекислым газом.

#### 4.4. Термические свойства $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$

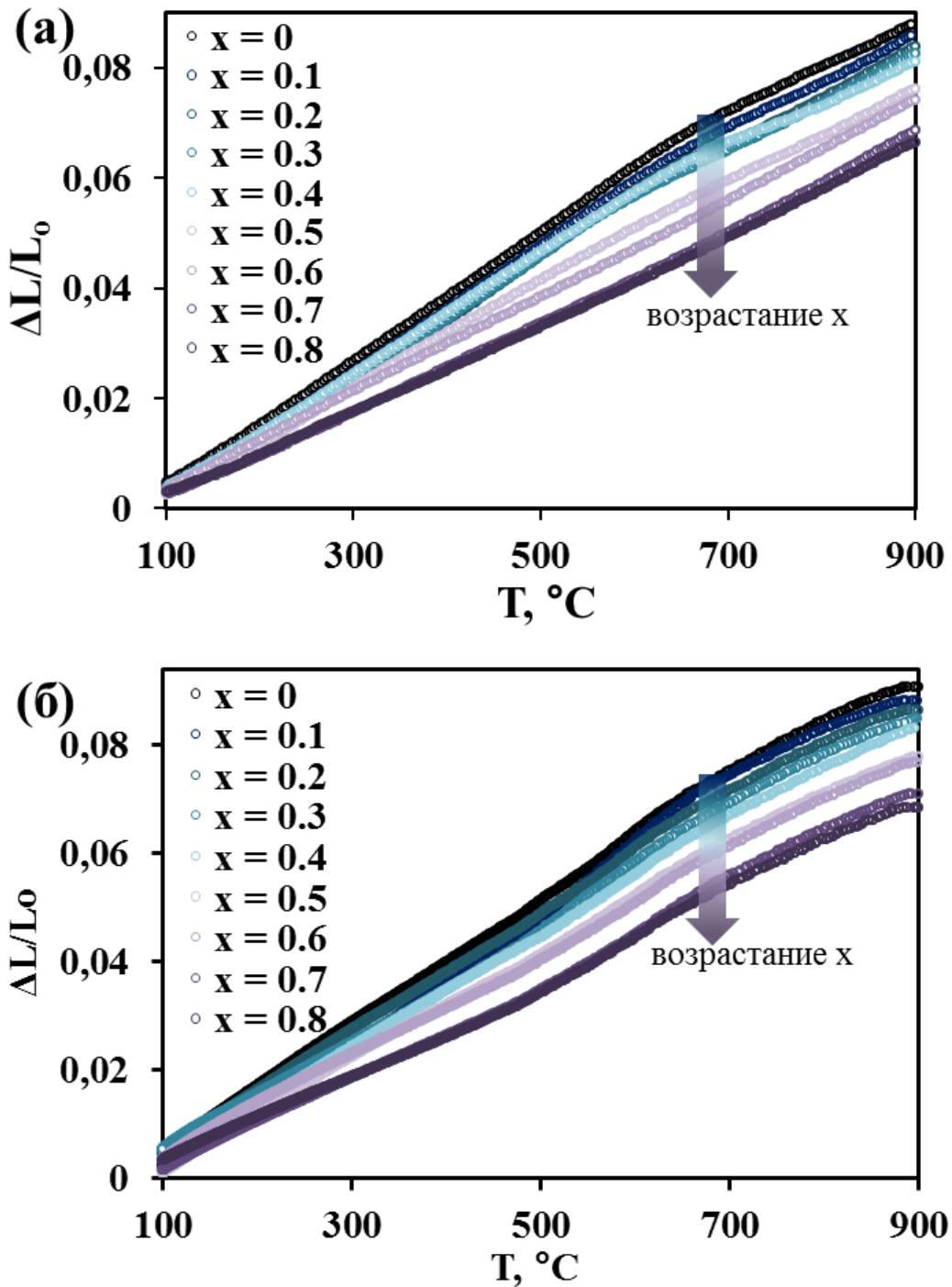
Функциональные материалы для их совместного применения в высокотемпературных электрохимических устройствах подбирают на основе ряда требований, таких как их химическая совместимость, химическая устойчивость по отношению к компонентам газовой атмосферы, необходимые электротранспортные свойства. Помимо указанных требований важным является термическое поведение систем, которое отражает изменение их размерных характеристик в широком диапазоне изменения температур. В данном разделе представлены закономерности в изменении термомеханических свойств материалов состава BCZY $x$ . Исследование этих свойств осложнено наличием высокотемпературных фазовых переходов для Се-обогащенных материалов, а также рН<sub>2</sub>О-индуцированным химическим расширением, которое характерно для всех представителей изучаемой системы.

##### 4.4.1. Особенности термического расширения материалов BCZY $x$

Изменение линейных размеров керамики состава BCZY $x$  при нагреве (термическое расширение) и охлаждении (термическое сжатие) представлено на [рисунке 4.12](#).

Из графиков видно, что абсолютное изменение линейных размеров максимально для материала на основе церата бария (BCZY0), тогда как оно постепенно уменьшается с ростом содержания циркония в изучаемой системе и достигает минимальных значений для цирконата бария (BCZY0.8). Кроме того, анализируя характер зависимостей при нагреве ([рисунк 4.12а](#)) можно отметить наличие на дилатометрических кривых излома, который сглаживается и исчезает при переходе от церата к цирконату бария.



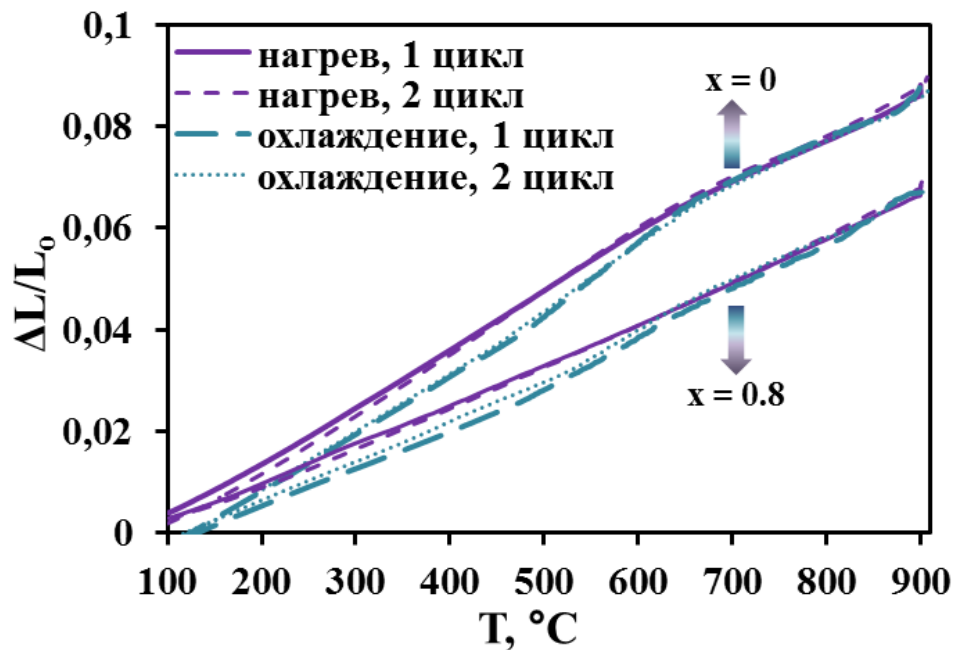


**Рисунок 4.12** – относительное изменение линейных размеров керамических материалов состава  $BCZY_x$  в режимах нагрева (а) и охлаждения (б). Дилатометрические кривые сняты в воздушной атмосфере.

Бóльшие значения  $\Delta L/L_0$  для церийсодержащих образцов связаны с их более высокой степенью расширения/сжатия, что следует из формальных различий в ионных радиусах базовых ионов ( $Ce^{4+}$  и  $Zr^{4+}$ ), а также различных размерных изменений низко- и высокосимметричных фаз. Наблюдаемый излом связан с наличием ряда высокотемпературных переходов. Так, базовый церат и Се-обогащенные церато-цирконаты кристаллизуются в

орторомбической или ромбоэдрической симметрии при низких температурах (таблица 4.2). Рост температуры вызывает повышение симметрии перовскитной структуры за счет реализации фазовых переходов ( $Pm\bar{c}n \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$  или  $R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$ ). Это приводит к стабилизации кубической структуры перовскита при 900 °С для всех материалов системы  $BCZYx$  [372,373].

Цирконат бария и Zr-обогащенные церато-цирконаты обладают кубической структурой уже при комнатной температуре, поэтому для них не наблюдается никаких фазовых переходов при повышении температуры. Однако сопоставление этих данных с результатами, полученными в условиях охлаждения, показывает наличие гистерезиса (рисунок 4.13). Если для материалов на основе  $BaCeO_3$  гистерезис можно отнести к реализации фазового перехода I рода, то для материалов на основе  $BaZrO_3$  с кубической структурой объяснить его наличие за счет глубоких структурных превращений невозможно.



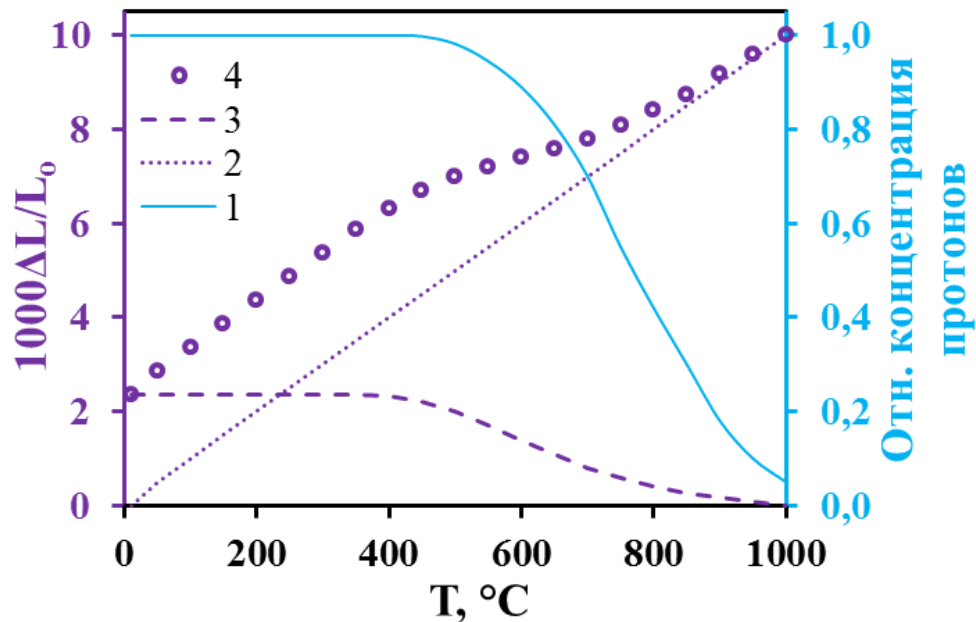
**Рисунок 4.13** – дилатометрические кривые, полученные для крайних материалов системы  $BCZYx$  в различных режимах.

Несовпадение дилатометрических кривых при нагреве и охлаждении связано с возможностью протонпроводящих оксидов поглощать (или десорбировать) воду при повышенных температурах. Так, диссоциативная адсорбция воды сопровождается заполнением кислородных вакансий парами воды и формированием протонных дефектов:



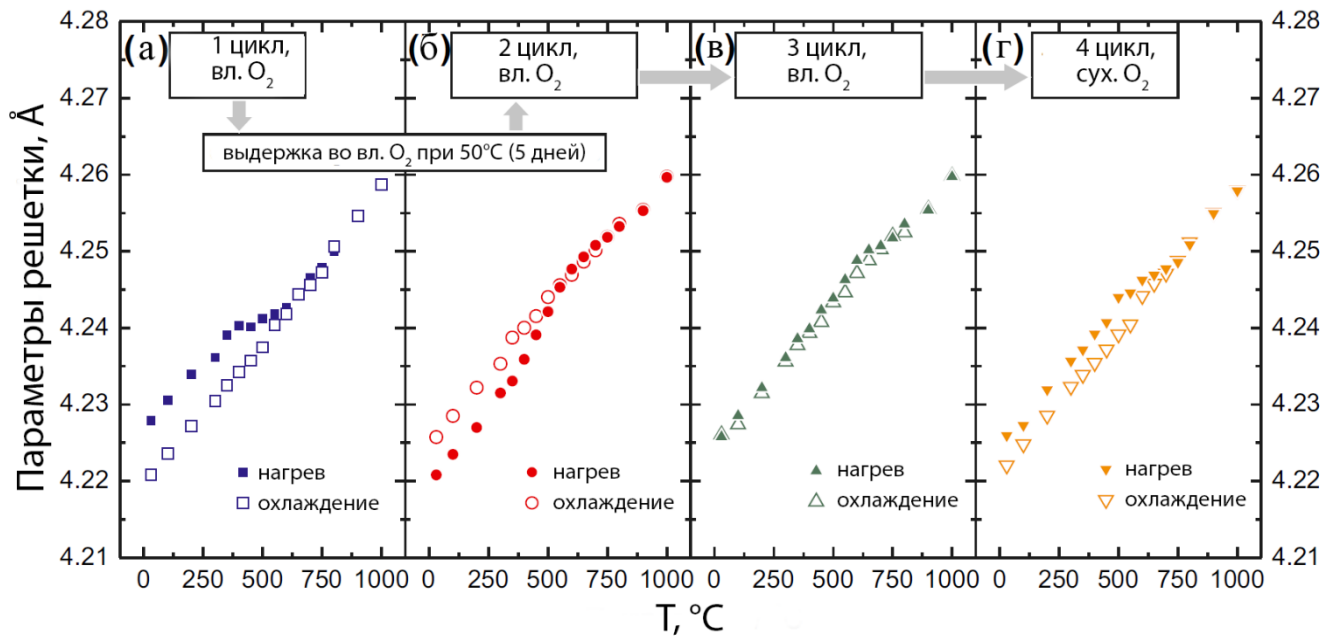
С микроскопической точки зрения, этот процесс приводит к увеличению эффективного ионного радиуса кислородного узла ( $r_{V_o^{\bullet\bullet}} = 1.18 \text{ \AA}$ ,  $r_{OH_o^{\bullet}} = 1.35 \text{ \AA}$  [374,375]) и, как следствие,

размерных характеристик материалов. Например, снижение температуры во влажной атмосфере для практически полностью дегидратированного материала, не испытывающего фазовых переходов, приводит к уменьшению относительного изменения его линейных размеров (**рисунок 4.14**). В условиях сравнительно высоких температур, при которых эффекты гидратации незначительны, это уменьшение связано преимущественно с термическим эффектом. При более низких температурах оксид поглощает воду в соответствии с **реакцией (1.1)**, химически расширяясь в виду отмеченных различий в эффективных ионных радиусах. Как результат, экспериментальная зависимость отклоняется от линейного вида; при этом dilatометрическая кривая характеризуется изломом, не связанным с фазовым переходом. Характер кривой становится еще сложнее, если она получена для полиморфного материала, структура которого может определяться не только температурой, но и значением  $pH_2O$ .



**Рисунок 4.14** – пример относительного изменения линейных размеров протопроводящего материала в режиме охлаждения во влажной атмосфере: 1 – профиль концентрации протонов, 2 – термический вклад относительного изменения размеров, 3 – химический вклад относительного изменения размеров, 4 – экспериментальные данные. Объяснение в тексте.

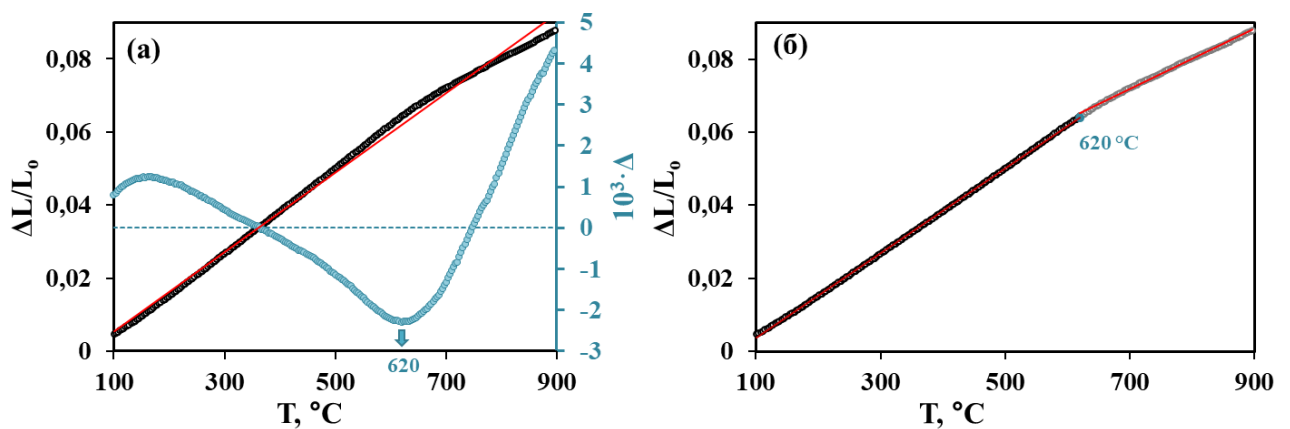
Экспериментальные dilatометрические зависимости могут отличаться от кривой, представленной на **рисунке 4.14**. Это обусловлено тем, что термо- и химико-механические свойства определяются режимом снятия (охлаждение, нагрев, скорость нагрева/охлаждения), величиной  $pH_2O$  в газовой атмосфере (сухая/влажная) и начальным состоянием образца (гидратированный, дегидратированный), см. **рисунок 4.15**.



**Рисунок 4.15** – изменение параметров элементарной ячейки  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  керамики в зависимости от температуры. Данные, воспроизведенные из работы Hiraiwa et al. [376], были получены с помощью высокотемпературного РФА: сухой кислород (а) → влажный кислород (б) → влажный кислород (в) → сухой кислород (г).

#### 4.4.2. Термические коэффициенты линейного расширения

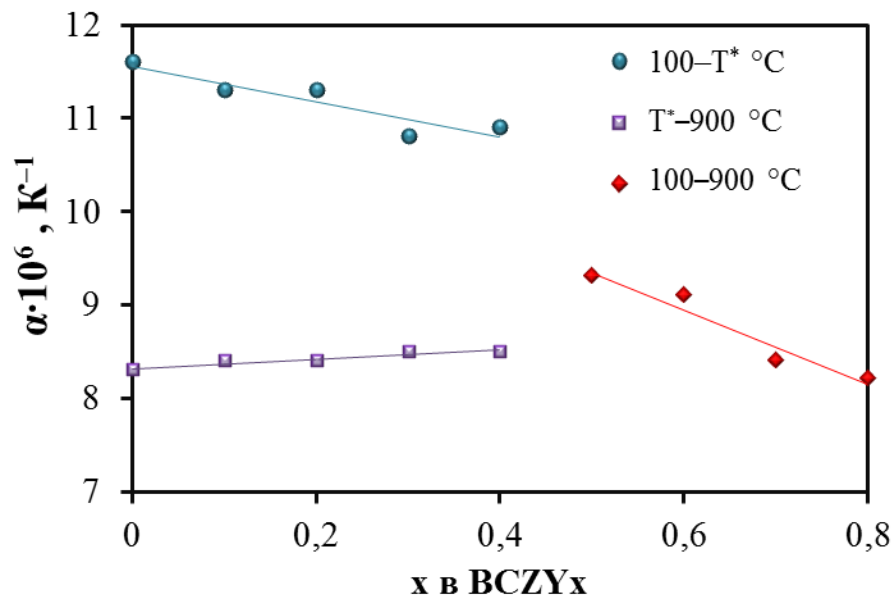
Значения ТКЛР ( $\alpha$ ) были рассчитаны на линейных участках полученных дилатометрических кривых. Граница этих участков соответствовала характеристической температуре ( $T^*$ ); ее значение рассчитывали методом разностей [372,377], смысл которого состоит в определении максимального отклонения экспериментальных данных от линейного аппроксимирующего тренда (**рисунок 4.16**).



**Рисунок 4.16** – (а) относительное изменение линейных размеров BCZY0 в режиме нагрева и его разница ( $\Delta$ ) с линейным трендом, описывающим эти данные; (б) пример разбивки экспериментальной кривой на линейные регионы.

Как видно из [рисунка 4.17](#), обработка методом разностей проведена для Се-обогащенных образцов ( $0 \leq x \leq 0.4$ ), тогда как для остальных образцов ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) дилатометрические кривые принимали форму, приближенную к линейной, и не требовали такой обработки. С увеличением  $x$  в BCZY $x$  от 0 до 0.4 значения ТКЛР уменьшаются в низкотемпературном диапазоне от  $11.6 \cdot 10^{-6}$  до  $10.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно и практически постоянны в высокотемпературном диапазоне ( $8.4 \pm 0.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Из сопоставления значений ТКЛР для образца BCZY0.4, обладающего кубической структурой при комнатной температуре, можно сделать вывод, что рН<sub>2</sub>О-индуцированные изменения оказывают существенное влияние на общее относительное изменение материалов; это влияние эквивалентно  $\sim 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  или 23% в относительных единицах, что находится в качественном соответствии с данными [рисунка 4.14](#).

С увеличением  $x$  в BCZY $x$  от 0.5 до 0.8 значения ТКЛР монотонно снижаются от  $9.3 \cdot 10^{-6}$  до  $8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно, отражая влияние кристаллохимических размерных эффектов, вызванных замещением церия на цирконий с меньшим ионным радиусом. Для этих образцов химико-механические свойства проявляются в меньшей степени в режиме нагрева ([рисунк 4.12а](#)), но значительны в условиях охлаждения ([рисунк 4.12б](#)).



**Рисунок 4.17** – ТКЛР материалов состава BCZY $x$  в режиме нагрева в воздушной атмосфере. Значения  $T^*$  равны 620, 630, 620, 575 и 590 °C для  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.4$  соответственно.

В [таблице 4.7](#) сведены данные о ТКЛР ряда представителей протонпроводящих материалов. Эти данные отражают обсужденные выше закономерности, включая различие ТКЛР в низко- и высокотемпературных интервалах для Се-обогащенных оксидов, уменьшение

ТКЛР при переходе от систем на основе церата бария к системам на основе цирконата, а также эффективное увеличение ТКЛР при переходе от сухих к увлажненным атмосферам.

**Таблица 4.7** – значения ТКЛР для протонпроводящих материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ - и  $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ .

Материал	Температурный интервал, °С	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Источник
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	100–560	11.7	[378]
	560–900	7.6	
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	100–575	10.8	[378]
	575–900	8.5	
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	100–620	11.6	Настоящая работа
	620–900	8.3	
	100–900 100–900	9.9 11.1 <sup>a</sup>	[374]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20–1000	9.8	[379]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	600–900	9.3	[87]
	20–800	10.3	[380]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	20–900	10.2	[265]
	20–630	11.3	Настоящая работа
	630–900	8.4	
	20–1000	11.2	[381]
	30–1000	13.5	[382]
	50–650	12.1	[383]
	650–800 800–1000	5.7 8.5	
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	10–500	14.2	[384]
	600–700	5.4	
	800–1100	11.6	
	20–1200 20–1200	9.1 9.8 <sup>a</sup>	[385]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	100–900	8.2	Настоящая работа
	100–900	8.0	
	100–900	9.7 <sup>a</sup>	[374]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	100–900	7.4	[374]
	100–900	8.8 <sup>a</sup>	

**Примечание:**

<sup>a</sup> значения ТКЛР определены для увлажненного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$  или  $0.03$ ).

В заключение данного раздела необходимо отметить несколько важных аспектов:

① Термические и термо-химические свойства протонпроводящих оксидных материалов чувствительны к изменению  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , но слабо зависят от варьирования  $p_{\text{O}_2}$ . Например, параметры элементарной ячейки Y-допированного  $\text{BaCeO}_3$  не изменяются в диапазоне 150–900 °С при изменении кислородной атмосферы на водородную [373]. Наоборот, термо-химические свойства большинства электродных (оксидных) композиций находятся в сильной зависимости от  $p_{\text{O}_2}$  и характеризуются относительной инертностью к изменению  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  [386],

что может приводить к трудностям при формировании многослойных ячеек на основе этих материалов.

② Истинные значения химического и термического расширения, а также ТКЛР принято определять в условиях достижения равновесия, например, используя высокотемпературный РФА [373,374,376]. Однако данные дилатометрических исследований, полученных в динамическом режиме, не менее важны, поскольку они отражают реальные (функциональные) характеристики материалов в условиях проведения высокотемпературных технологических стадий.

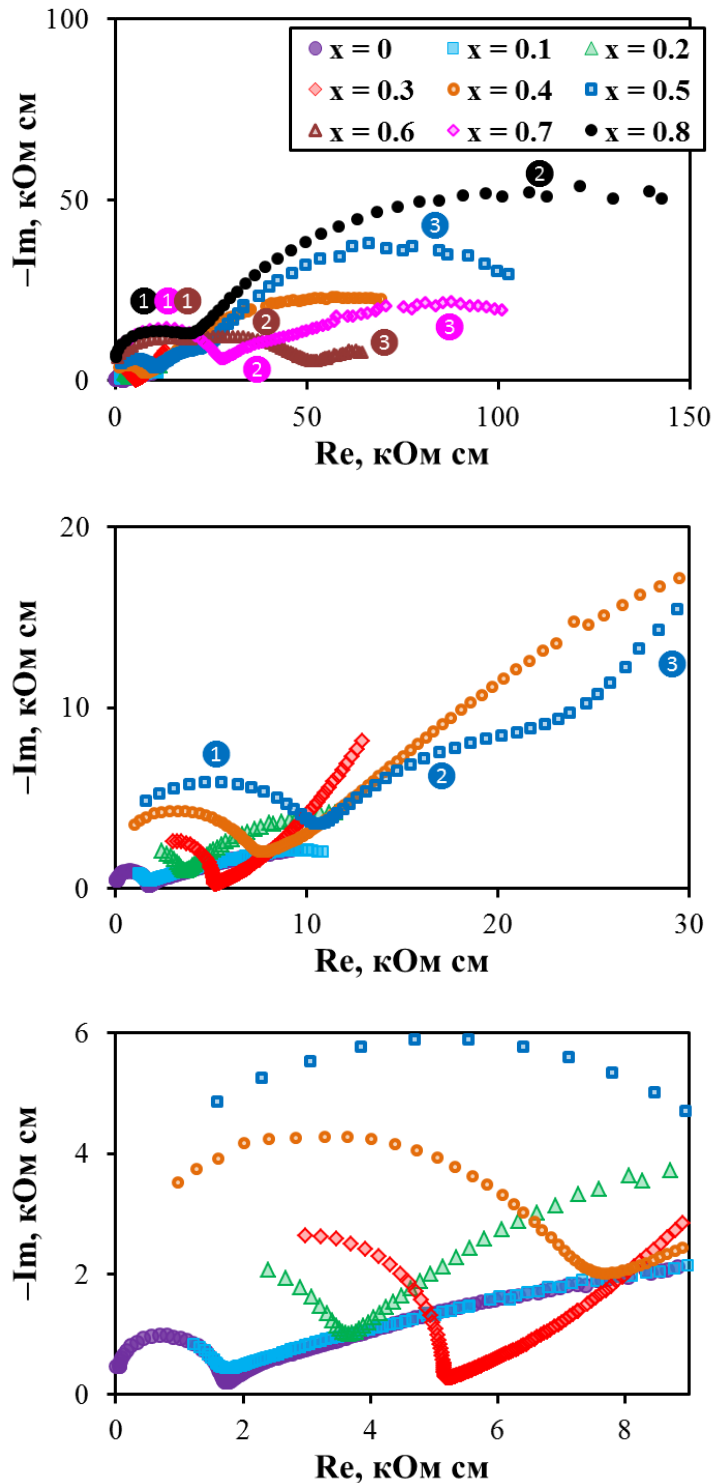
## 4.5. Транспортные свойства $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

### 4.5.1. Электрические свойства в области низких температур

С целью разделения общей проводимости керамических материалов на объемную и зернограничную компоненты была использована электрохимическая импедансная спектроскопия. Электрические измерения выполняли на симметричных ячейках типа  $\text{Ag}|\text{BCZY}_x|\text{Ag}$  в атмосфере влажного воздуха. Перед этим ячейки предварительно выдерживали в этой же атмосфере при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

На [рисунке 4.18](#) показаны типичные спектры всех объектов, снятые в диапазоне частот  $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^{-1}$  Гц и сопоставленные при  $225\text{ }^\circ\text{C}$ . Видно, что общее сопротивление Zr-обогащенных образцов можно дифференцировать на сопротивления объема и границ зерен. При этом их общая проводимость в низкотемпературной области находится в соответствии с высокотемпературными данными (см. [Приложение В, рисунок В1](#)), которые будут представлены ниже. При увеличении концентрации церия в BCZY<sub>x</sub> вид спектров существенно изменяется. Конкретизируя, они представляют одну хорошо выраженную полуокружность, выходящую из начала координат (соответствует транспорту в объеме зерен, характеристическая емкость  $C = (3-20) \cdot 10^{-11}$  Ф см<sup>-1</sup>), после которой следует либо растянутая полуокружность (с характеристическими емкостями близкими к электродным процессам,  $C = (3-30) \cdot 10^{-7}$  Ф см<sup>-1</sup>), либо луч, который не описывается корректно с применением элемента постоянной фазы. При этом с изменением температуры вид спектров также варьируется.

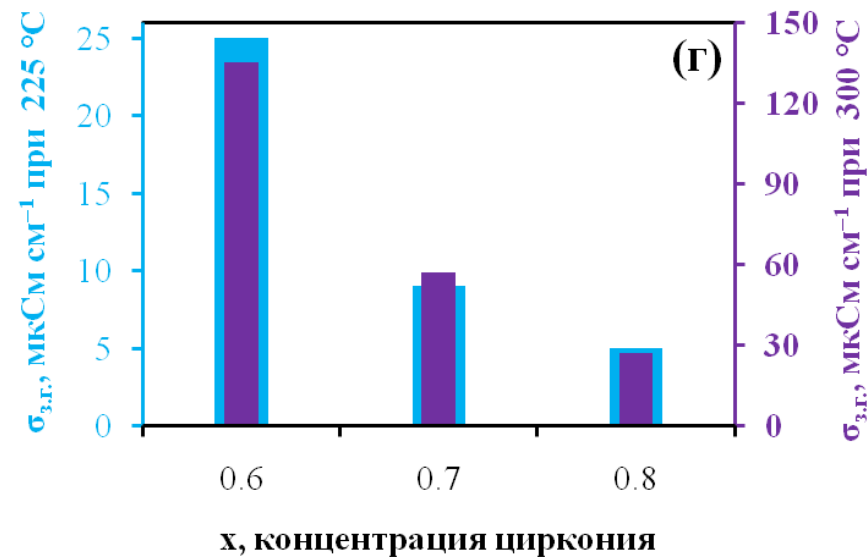
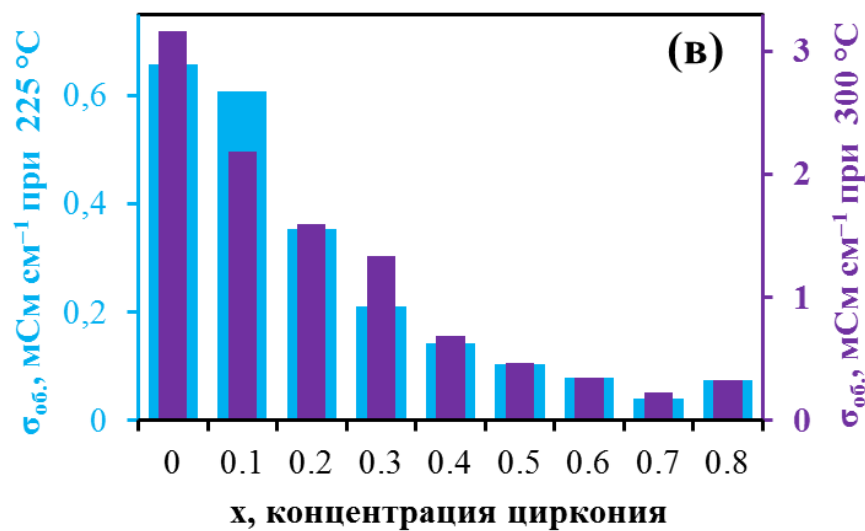
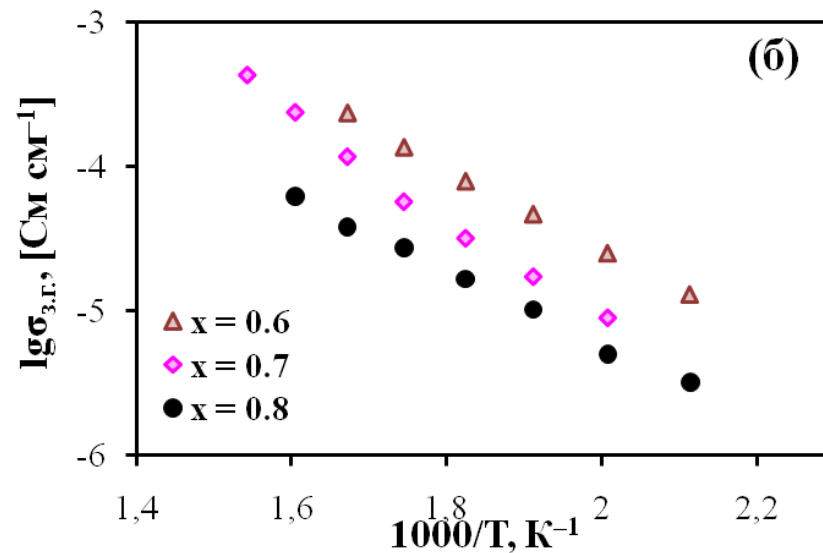
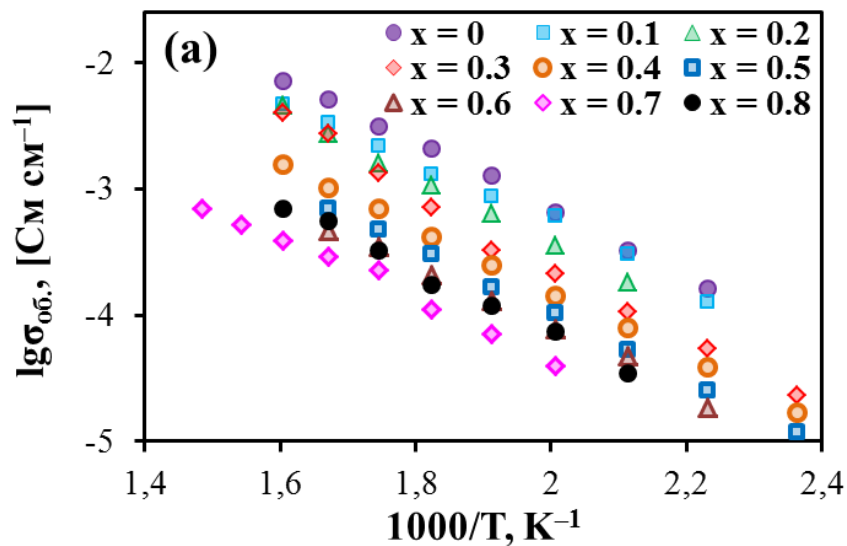
Ввиду отмеченной неоднородности спектров, для всех образцов были сопоставлены лишь значения объемной проводимости, а для цирконий-обогащенных материалов – также зернограничной проводимости, [рисунком 4.19](#).



**Рисунок 4.18** – пример годографов импеданса для симметричных ячеек  $\text{Ag|BCZY}_x\text{|Ag}$ , полученных при  $225^\circ\text{C}$  в атмосфере влажного воздуха\*. Данные представлены в разных масштабах.

\* Значки **1**, **2** и **3** относятся к спектрам, которые были проанализированы в рамках эквивалентной схемы  $R_0 - R_1Q_1 - R_2Q_2 - R_3Q_3$ , позволяющей с достаточной точностью определить значения объемного ( $R_1$ ), зернограничного ( $R_2$ ) и электродного ( $R_3$ ) сопротивлений соответственно. Отнесение к этим процессам было выполнено путем оценки характеристических емкостей и частот, [уравнения \(3.5\)](#) и [\(3.6\)](#). Для остальных объектов параметры  $R_2$  и  $R_3$  не были вычислены из-за сложности корректного фитинга модельной зависимости к экспериментальным данным.





**Рисунок 4.19** – температурные зависимости объемной (а) и зернограничной (б) проводимостей для материалов состава BCZYx во влажном воздухе, а также сопоставление их объемной (в) и зернограничной (г) проводимостей при 225 и 300 °С.

Из представленных данных видно, что как объемная, так и зернограничная проводимости материалов BCZYx имеют тенденцию к уменьшению с ростом концентрации циркония. Причем эта проводимость является преимущественно протонной вследствие влажной атмосферы и низких температур (см. [раздел 1.2.2](#)), что подтверждается величинами энергии активации, которые составляют  $0.54 \pm 0.05$  эВ для объемного транспорта этих образцов. Принципиально эта информация повторяет известные тенденции, выявленные, например, в исследовании Sawant et al. [357]. Тем не менее, ни в одной из работ, представленных в списке литературы, не была так подробно рассмотрена система BCZYx.

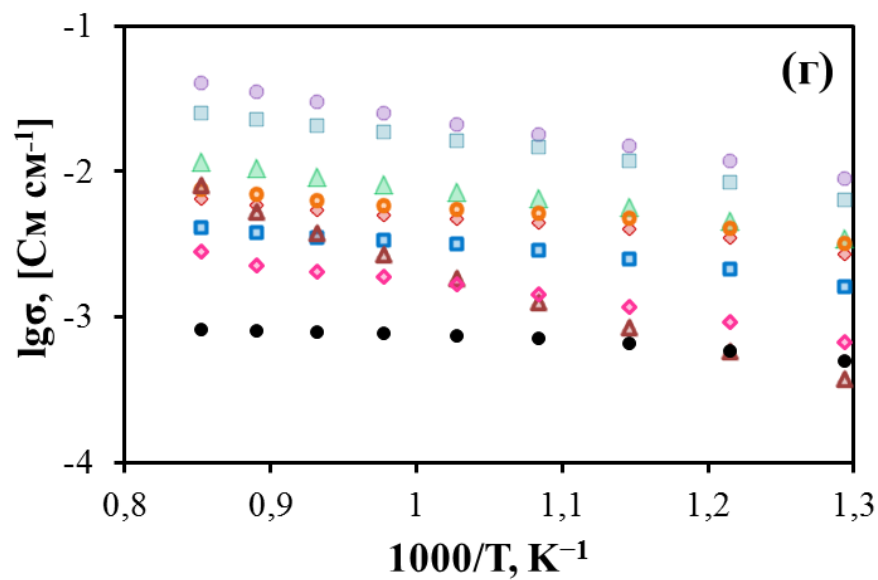
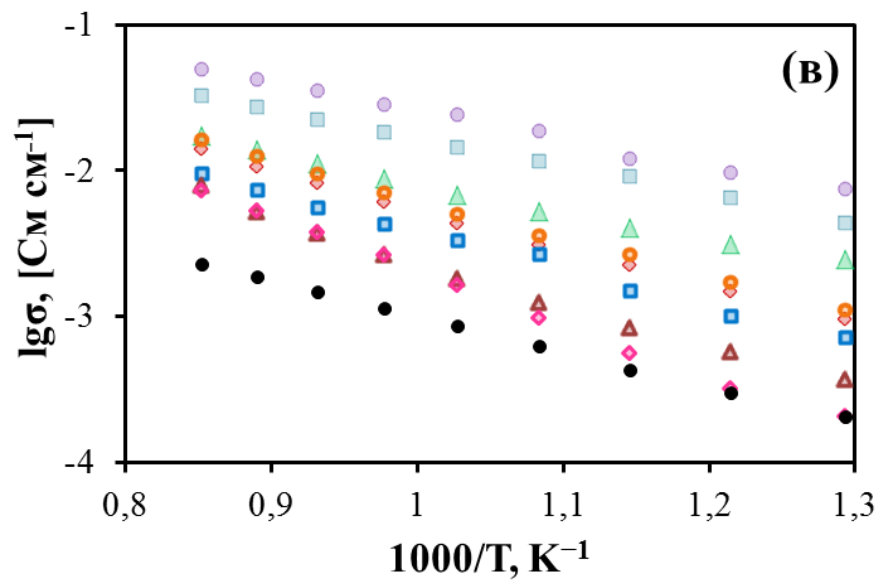
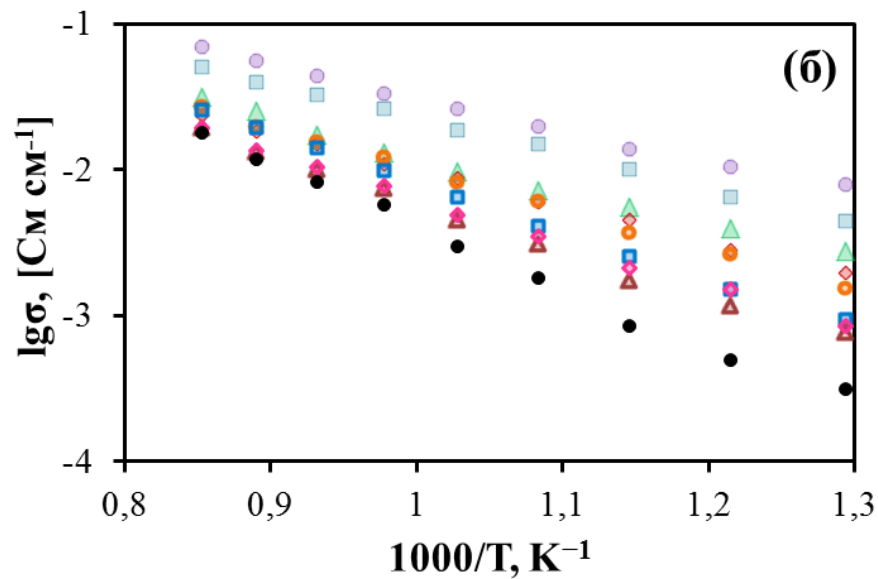
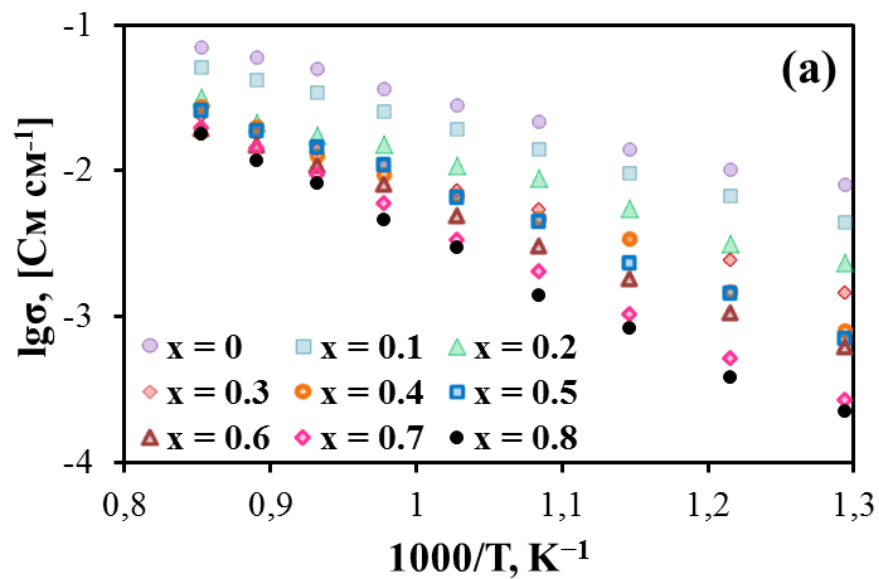
Изменения электрических свойств материалов на основе  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$  с увеличением концентрации циркония принято связывать с влиянием ряда кристаллохимических и микроструктурных факторов [10].

① Кристаллохимические факторы. Эти факторы обуславливают снижение подвижности протонных носителей заряда за счет увеличения прочности связи в паре дефектов  $\text{Zr}_{(\text{Ce,Zr})}^x\text{--OH}_\text{O}^\bullet$  (чем в паре  $\text{Ce}_{(\text{Ce,Zr})}^x\text{--OH}_\text{O}^\bullet$ ) и уменьшения их концентрации за счет снижения константы равновесия [реакции \(1.1\)](#) как результат более высокой электроотрицательности циркония по сравнению с церием. Кроме того, кислородионная проводимость также уменьшается вследствие снижения свободного объема элементарной ячейки ([таблица 4.2](#)), выполняющего функцию канала миграции для анионов.

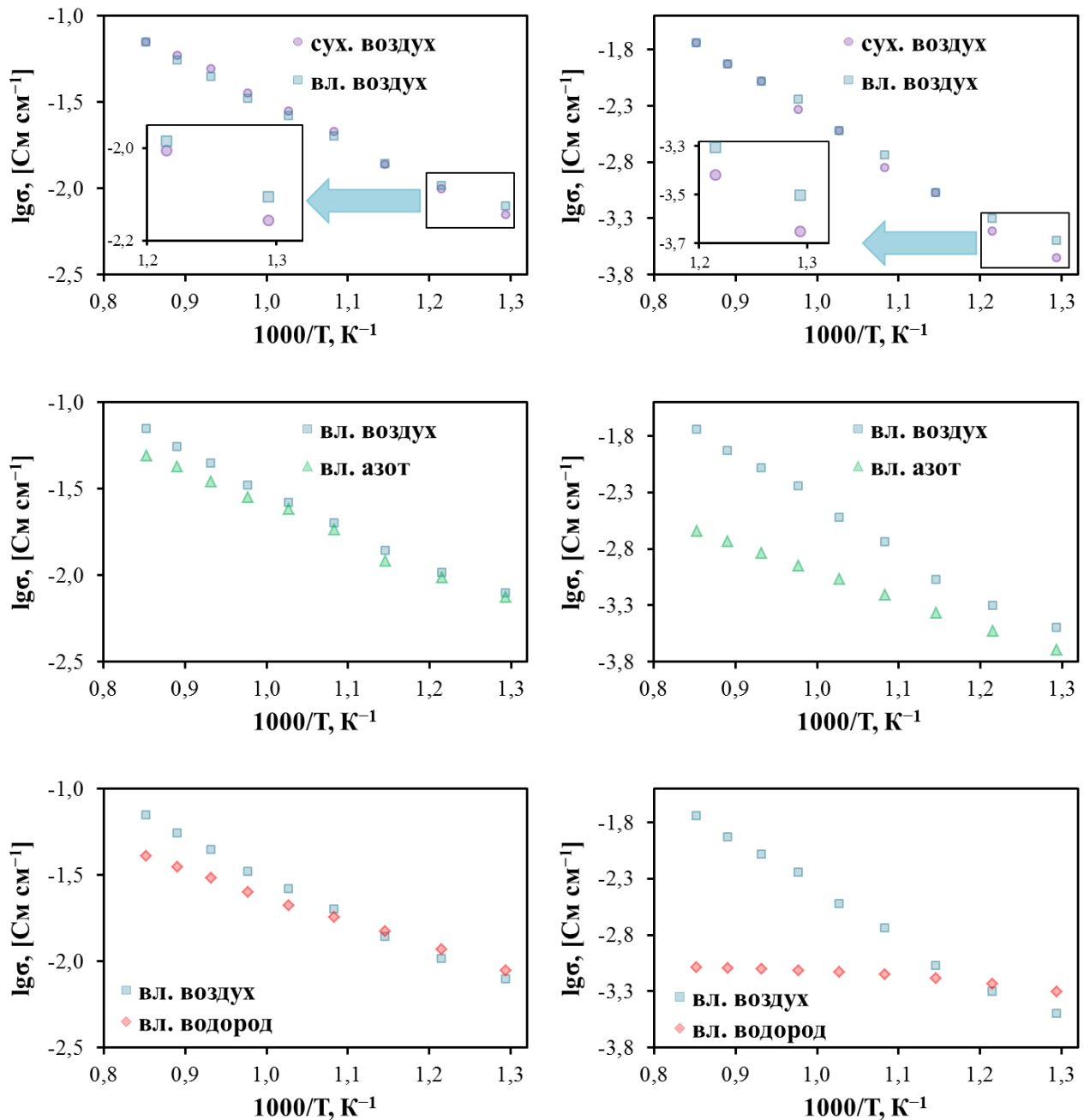
② Микроструктурные факторы. Как показывает [рисунок 4.7](#), при росте x в BCZYx от 0 до 0.8 происходит уменьшение среднего размера зерен более чем на порядок величины, с  $\sim 7.4$  мкм до  $\sim 0.25$  мкм соответственно. При этом удельная площадь контакта зерен, оцененная на основе допущения о сферической форме зерен [345], возрастает примерно с 0.5 до  $15 \text{ мкм}^{-1}$ , что приводит к резкому увеличению зернограничного сопротивления. Так, для образцов с  $x = 0.6\text{--}0.8$  изменение объемной проводимости составляет 35%, а зернограничной – уже 80%.

#### 4.5.2. Температурные зависимости проводимости материалов в окислительных и восстановительных атмосферах

Высокотемпературные исследования электрических свойств материалов BCZYx были выполнены в диапазоне температур 500–900 °С в четырех атмосферах ([рисунок 4.20](#)): сухой воздух с  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.005$  и увлажненный воздух, азот и водород с  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ . Выбор атмосфер обуславливался тем, что для них характерны разные комбинации параметров  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $p_{\text{O}_2}$ , которые, соответственно, определяют протонный и электронный перенос данных материалов. Для удобства на [рисунке 4.21](#) также показано сопоставление проводимостей, полученных в разных атмосферах для одного и того же образца.



**Рисунок 4.20** – общая проводимость материалов состава BCZYx в сухом воздухе (а), влажном воздухе (б), влажном азоте (в) и влажном водороде (г).



**Рисунок 4.21** – сопоставление проводимостей, полученных в условиях различных атмосфер для образцов состава BCZY0 (слева) и BCZY0.8 (справа).

Для всех атмосфер характерна отмеченная тенденция уменьшения общей проводимости при росте  $x$  в BCZY $x$ . Обсуждая влияние состава атмосферы, можно отметить ряд общих закономерностей:

① В области высоких температур проводимость слабо зависит от  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , но уменьшается со снижением  $p_{\text{O}_2}$  (вл. воздух  $\rightarrow$  вл. азот  $\rightarrow$  вл. водород), причем уменьшение тем больше, чем выше концентрация циркония в смешанной системе церато-цирконата бария.

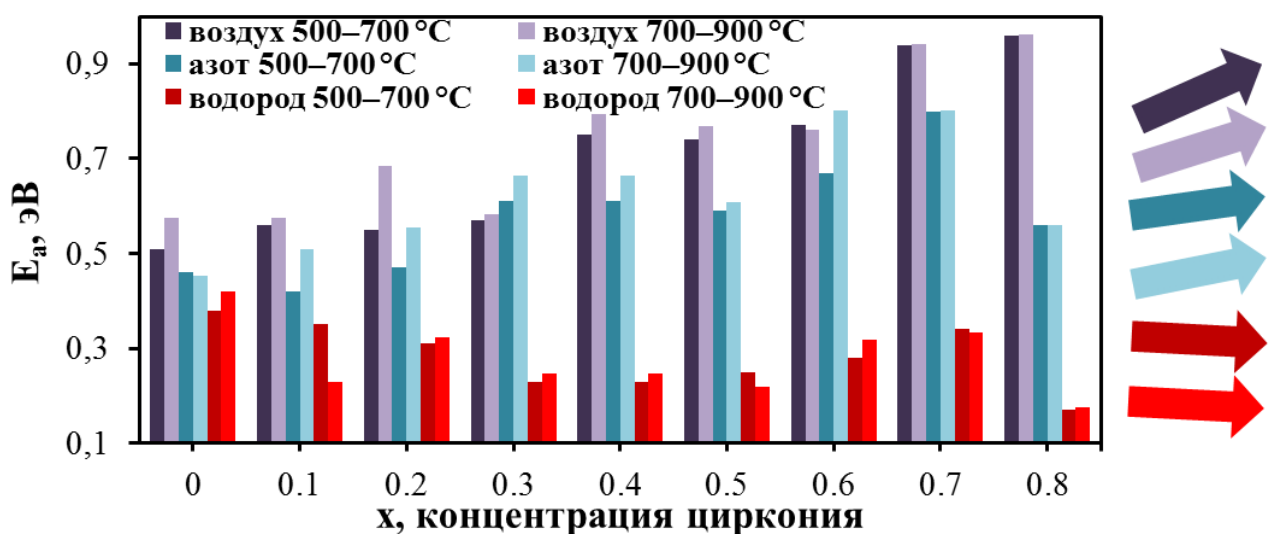
② В области низких температур наблюдается небольшое увеличение проводимости при увлажнении атмосферы, а также слабое изменение при варьировании  $pO_2$  от 0.21 вплоть до  $3 \cdot 10^{-31}$  (равновесное значение для  $98\%N_2 + 2\%H_2O$  при  $500^\circ C$ ).

Увеличение проводимости при увлажнении атмосферы в области относительно низких температур связано с ростом протонной проводимости; при повышенных температурах этот рост менее выражен за счет экзотермического эффекта реакции гидратации оксидных материалов ([уравнение \(1.1\)](#)).

При переходе от воздуха к водородной атмосфере происходит закономерное снижение величины  $pO_2$ , которое приводит к уменьшению дырочной проводимости согласно [уравнению \(3.4\)](#). При этом более сильное снижение проводимости для образцов с повышенным содержанием циркония указывает на то, что они характеризуются более высокой долей дырочного переноса, чем цераты и церий-обогащенные церато-цирконаты. Об этом также свидетельствуют вычисленные значения энергии активации общей проводимости ([рисунок 4.22](#)), которые увеличиваются практически в два раза с ростом  $x$  в  $BCZYx$ .

Слабый эффект изменения общей проводимости с вариацией  $pO_2$  при температурах ниже  $600^\circ C$  может указывать на низкий вклад электронной проводимости, изменение которой на фоне доминирующей ионной составляющей невелико.

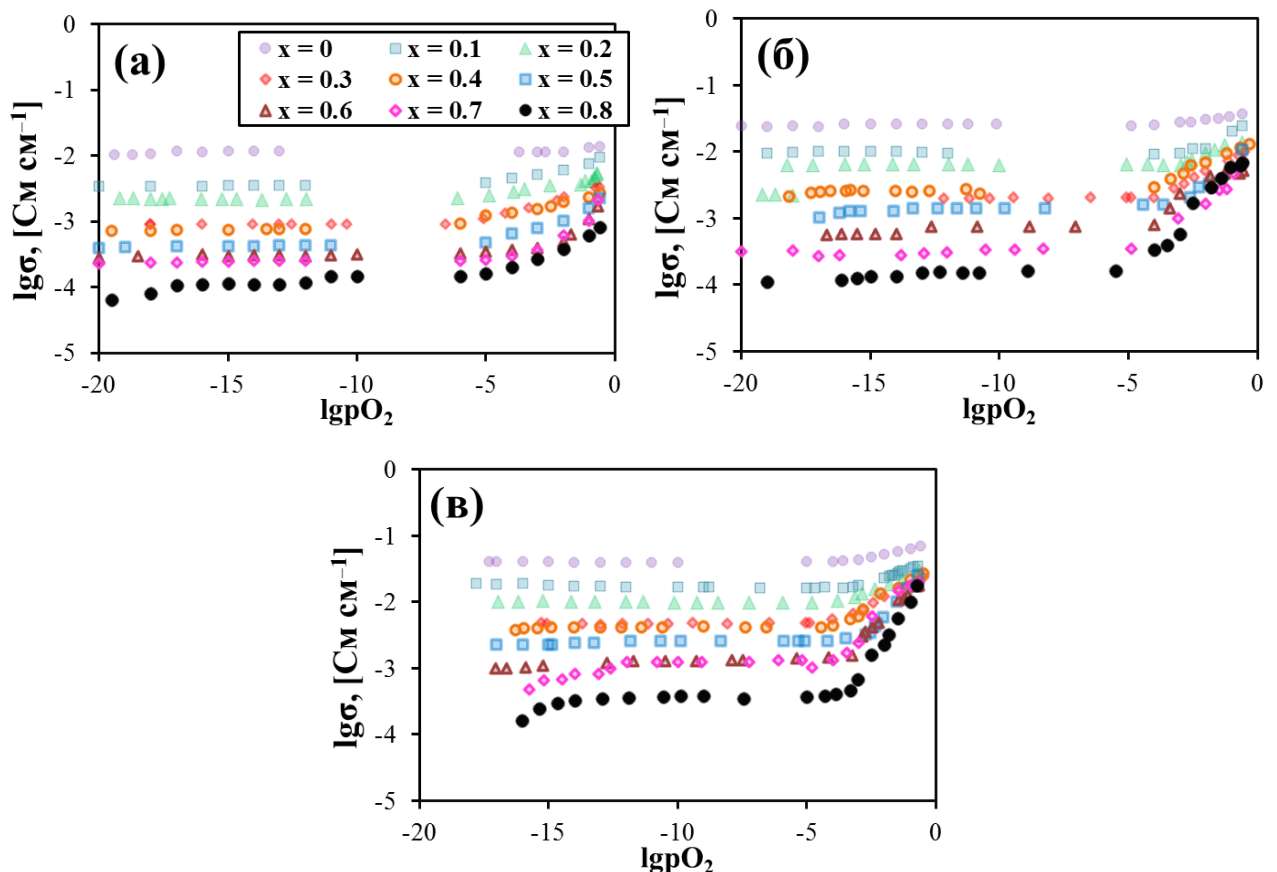
Снижение значений энергий активации общей проводимости в ряду вл. воздух  $\rightarrow$  вл. азот  $\rightarrow$  вл. водород подтверждают сделанные заключения об уменьшении абсолютного значения (и вклада) электронной проводимости и увеличения абсолютного значения (и вклада) протонной проводимости.



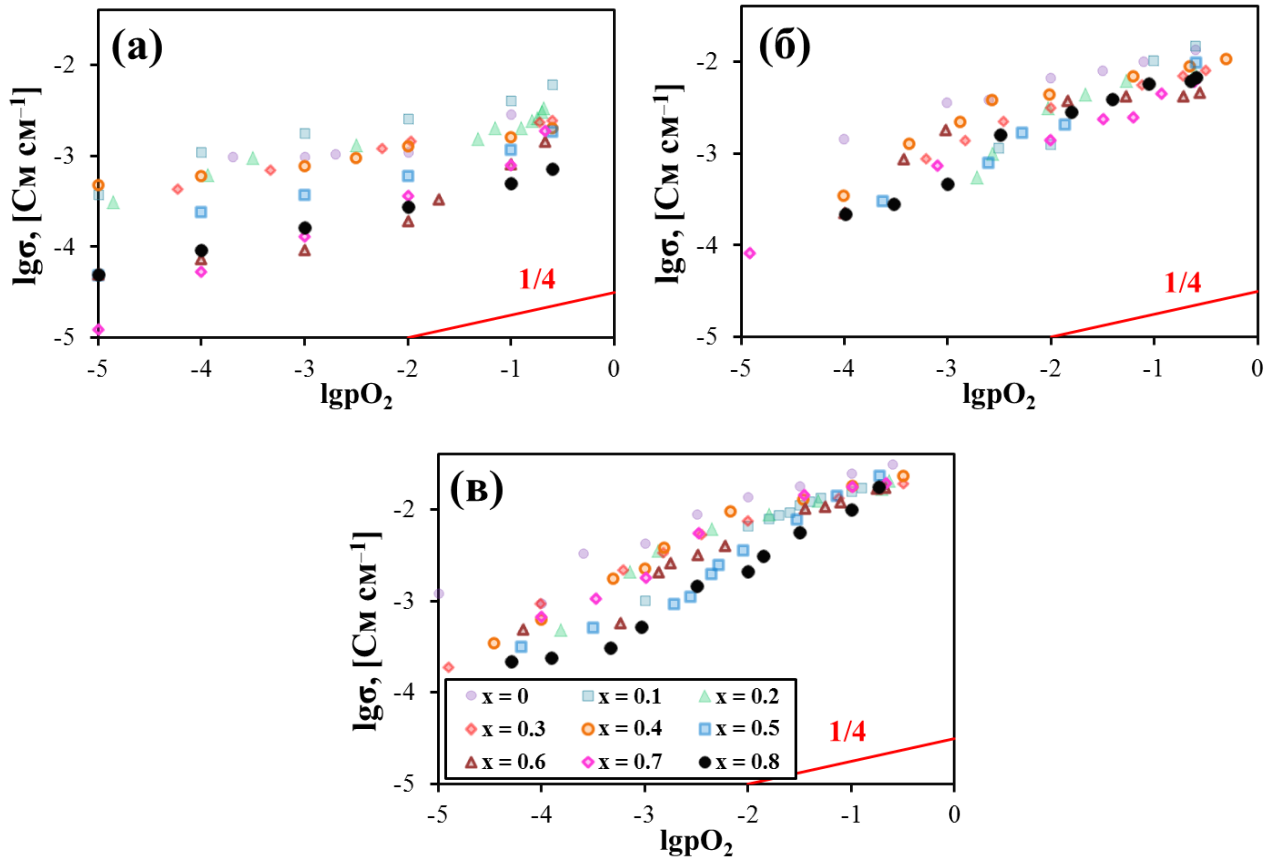
**Рисунок 4.22** – концентрационные зависимости эффективной (кажущейся) энергии активации общей проводимости материалов  $BCZYx$ . Направление изменения величин  $E_a$  в зависимости от  $x$  показано для наглядности стрелками.

### 4.5.3. Проводимость в зависимости от $pO_2$

С целью оценки электролитических свойств материалов системы  $BCZYx$  была измерена их общая проводимость в зависимости от  $pO_2$  при 600, 750 и 900 °C (рисунки 4.23 и рисунок B2). Как и для системы  $BCGM$  (см. рисунок 3.14), эти зависимости имеют несколько характерных участков, среди которых наибольший интерес представляют области средних и высоких  $pO_2$ . Для всех случаев наблюдается снижение общей проводимости с уменьшением  $pO_2$  в окислительной области, которая затем достигает области условно постоянных значений, соответствующей ионной (протонной и кислородионной) проводимости материалов. Обращает внимание тот факт, что снижение проводимости тем больше, чем выше концентрация циркония ( $x$ ) в  $BCZYx$ . Это находится в качественном соответствии с данными предыдущего раздела, указывая на более выраженный дырочный перенос цирконатов по сравнению с цератами. Зависимости  $\lg \sigma = f(\lg pO_2)$  являются весьма наглядными, поскольку позволяют легко оценить величину (рисунок 4.24) и вклад (рисунок 4.25) электронной проводимости путем вычитания ионной проводимости, соответствующей плато, из общей.

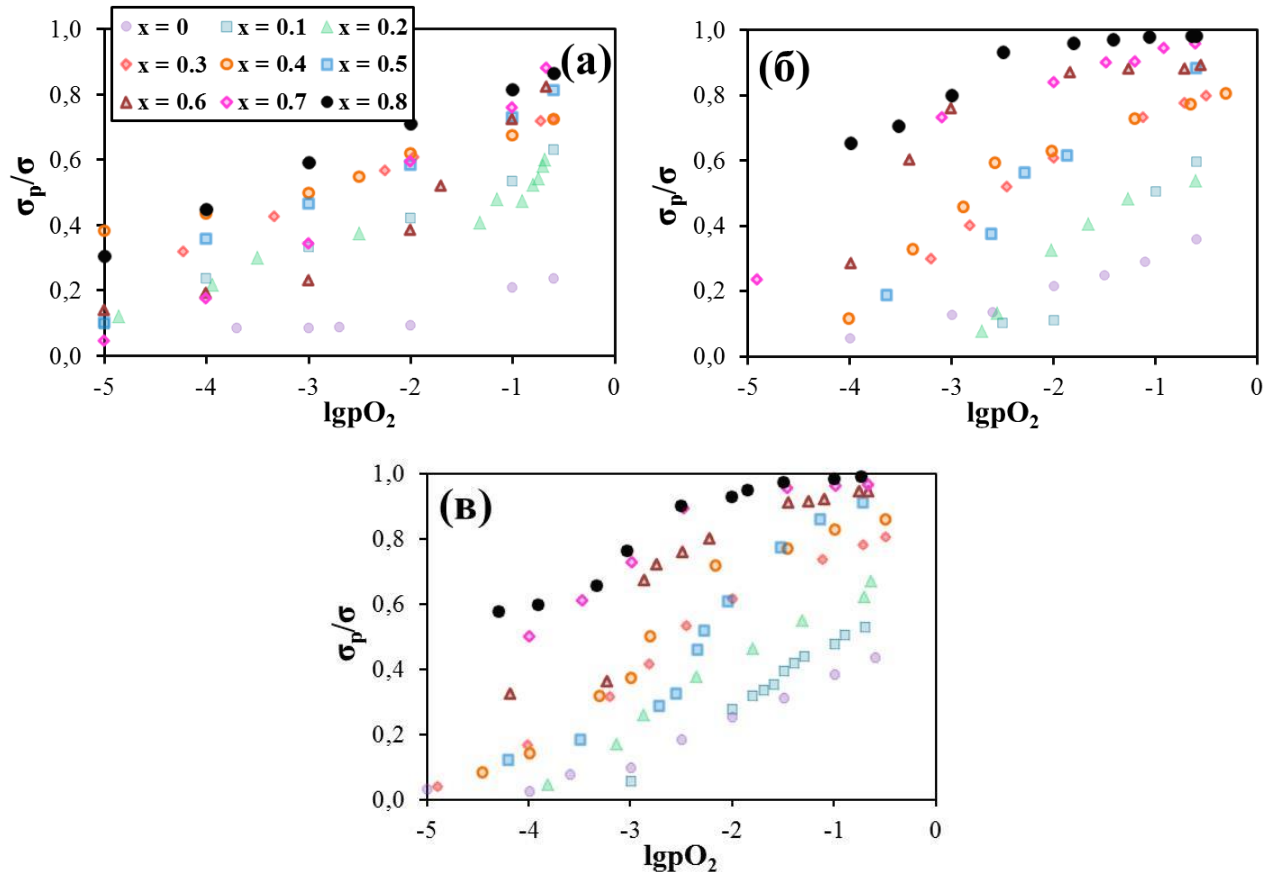


**Рисунок 4.23** – общая проводимость образцов состава  $BCZYx$  в зависимости от парциального давления кислорода при 600 °C (а), 750 °C (б) и 900 °C (с). Электрохимическая откачка кислорода выполнена из влажного воздуха ( $p_{H_2O} = 0.02$ ).



**Рисунок 4.24** – абсолютный уровень электронной проводимости образцов BCZY $x$  в зависимости от парциального давления кислорода при 600 °C (а), 750 °C (б) и 900 °C (в).

Как видно из графиков **рисунка 4.24**, наклон дырочной проводимости в зависимости от  $p_{\text{O}_2}$  в двойных логарифмических координатах соответствует теоретическому значению  $\frac{1}{4}$  (система **уравнений (1.4)** или **(1.7)**), хотя для цирконий-обогащенных церато-цирконатов при 900 °C этот наклон несколько выше. Последнее может быть связано с недостижением равновесия этих материалов по отношению к изменным внешним условиям, несмотря на то, что данные проводимости фиксировали после выдержки образцов в течение 3 ч. Это время было выбрано на основе предварительных исследований по достижению постоянных значений сопротивления при изменении параметров  $T$  и  $p_{\text{O}_2}$ , выполненных для образца состава BCZY0.3. Тем не менее, полученные данные позволяют качественно оценить влияние циркония на долю электронной проводимости материалов BCZY $x$  (**рисунк 4.25**). Согласно им, при переходе от церата (BCZY0) к цирконату (BCZY0.8) происходит существенное увеличение доли электронной проводимости в окислительных условиях, что указывает на сужение электролитической области Zr-содержащих материалов. Стоит отметить, что эти результаты обладают признаком новизны, поскольку ранее подобного сопоставительного анализа не проводилось.



**Рисунок 4.25** – доля электронной компоненты в общую проводимость для образцов состава BCZY<sub>x</sub> в зависимости от парциального давления кислорода при 600 °C (а), 750 °C (б) и 900 °C (в).

Таким образом, повышение концентрации в системе BCZY<sub>x</sub> приводит не только к снижению объемной и зернограничных составляющих проводимости, но и к увеличению вклада нежелательной электронной составляющей общей проводимости.

#### 4.6. Выводы к Главе 4

В настоящей главе представлены основные результаты, касающиеся синтеза и аттестации функциональных характеристик протонпроводящих материалов на основе ВаСe<sub>0,8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY<sub>x</sub>).

Для получения этих материалов разработана методика синтеза, которая включает комбинацию цитрат-нитратного метода и введения небольшого количества спекающей добавки (оксида меди или кобальта). Данная технология позволила получить газоплотную керамику практически при любом содержании циркония, используя сравнительно невысокую температуру спекания, 1450 °C.

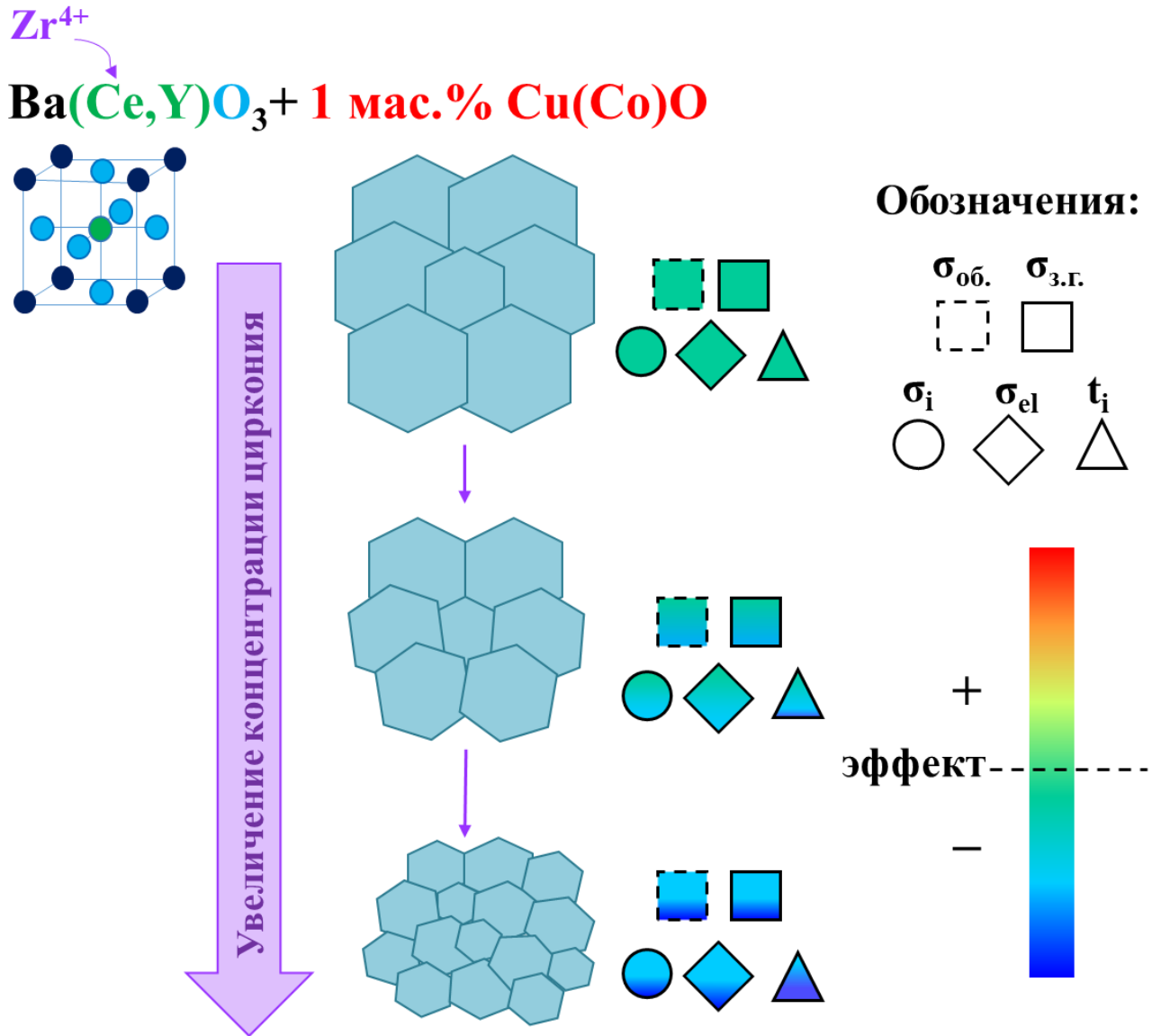


Результаты РФА показывают, что с увеличением содержания циркония в BCZYx происходит уменьшение параметров элементарной ячейки и повышение симметрии перовскитной структуры с орторомбической до кубической. Таким образом, размерные эффекты, вызванные замещением церия цирконием с меньшим ионным радиусом, способствуют повышению устойчивости перовскитной структуры, что находится в качественном соответствии с ростом фактора толерантности. Уточнена химическая устойчивость материалов при 700 °С в течение 10 ч, и показано, что они стабильны в парах воды во всем диапазоне концентрации циркония, тогда как примесные фазы появляются для образцов с  $0 \leq x \leq 0.2$  и  $0 \leq x \leq 0.3$  при их обработке в атмосфере CO<sub>2</sub> и 10%H<sub>2</sub>S/Ar соответственно.

Получены данные по относительному изменению линейных размеров керамических материалов и соответствующим значениям ТКЛР. Выявлено, что Се-обогащенные материалы характеризуются большим расширением и более высокими значениями ТКЛР. Кроме того, для этих материалов дилатометрические зависимости являются сильно нелинейными, что приято связывать с наличием фазовых переходов. Для Zr-обогащенных материалов наблюдается их менее интенсивное расширение, которое близко к линейному поведению (для нагрева). Сопоставление дилатометрических кривых, снятых в режимах нагрева и охлаждения, показывает гистерезис, наличие которого можно объяснить за счет реализации химической деформации, вызванной диссоциативной адсорбцией воды оксидом или, наоборот, ее дегидратацией.

Исследование транспортных свойств BCZYx в различных условиях позволяют подтвердить известные закономерности (снижение проводимости по объему и границам зерен с ростом x), а также выявить новые результаты, заключающиеся в сужении электролитической области при переходе от цератов к цирконатам ([рисунок 4.26](#)).

Комплексное рассмотрение этих свойств позволяет сделать вывод, что выбор оптимальных составов материалов зависит от условий их применения в электрохимических устройствах. Так, материалы состава BCZY0.1 и BCZY0.3 были выбраны для оценки возможности их применения как функциональных материалов (электролитов) сенсоров и ТОТЭ соответственно, поскольку для первого из них сохраняется широкая электролитическая область, характерная для цератов, а для второго – достигнуты умеренные величины ТКЛР, хорошая химическая устойчивость и приемлемые электротранспортные характеристики. Очевидно, что электролиты с повышенным содержанием циркония необходимо использовать в электрохимических устройствах, функционирующих в присутствии CO<sub>2</sub>, хотя их эффективность может быть невысокой из-за неудовлетворительных электролитических свойств.

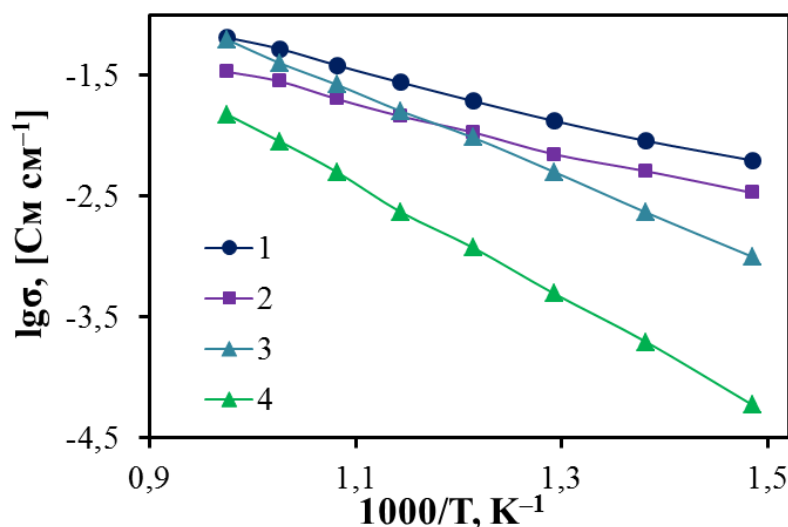


**Рисунок 4.26** – схематическая взаимосвязь между составом материалов BCZY<sub>x</sub>, их керамическими и транспортными характеристиками.

## Глава 5. Стратегия частичного и полного замещения иттрия в $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ как способ улучшения ионного переноса протонпроводящих материалов

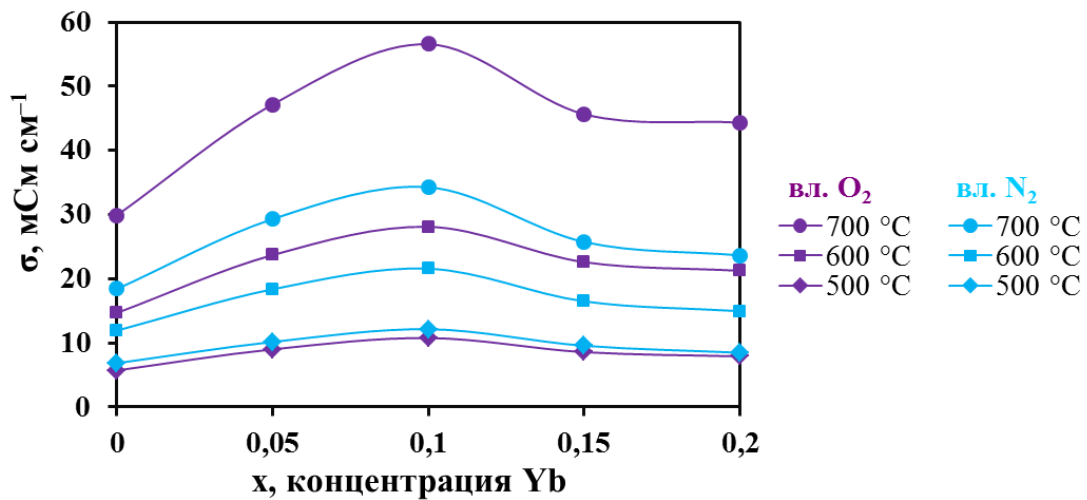
### 5.1. Состояние вопроса

В 2009 г. Yang et al. [26] на примере самого изученного протонного электролита ( $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , **BCZY**, см. [таблицу 1.13](#)) сообщили об эффективности частичного замещения иттрия на иттрибий с целью улучшения электротранспортных свойств. Например, проводимость  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  во влажном кислороде составляла  $28 \text{ мСм см}^{-1}$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $53 \text{ мСм см}^{-1}$  при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , превышая практически в два раза проводимость BCZY ([рисунок 5.1](#)). Авторы постулировали, что наличие в церато-цирконате двух разнородных допантов должно способствовать достижению эффекта, приводящего к повышению ионной проводимости и каталитической активности по отношению к окислению углеводородов и сероводорода. Однако никакого теоретического базиса, подтверждающего эти предположения, ими не было приведено. Тем не менее, эта работа послужила отправной точкой для поиска новых высокопроводящих электролитов взамен традиционных иттрий-допированных церато-цирконатов.



**Рисунок 5.1** – общая проводимость  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (1),  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (2),  $\text{Ce}_{0.8}\text{G}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (3) и YSZ (4) во влажном кислороде ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ ) [26].

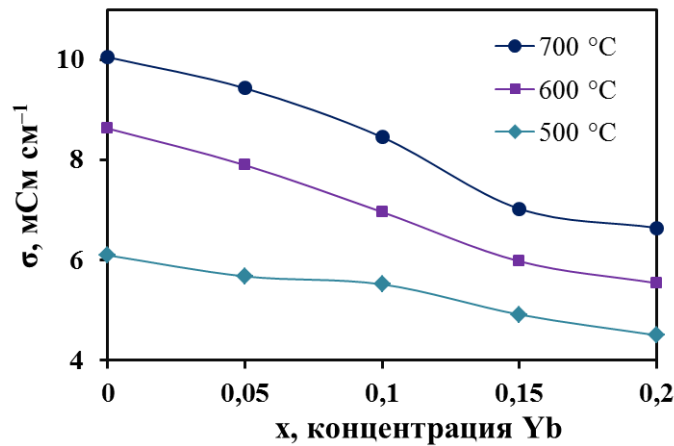
В диссертации Yang [387] были представлены расширенные данные для системы  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  (**BCZY**Y**b**x****). При постепенном увеличении концентрации иттербия проводимость материалов в системе сначала увеличивалась, достигая максимального значения при  $x = 0.1$ , а затем снижалась (**рисунок 5.2**). Состав атмосферы не приводил к изменению характера концентрационных зависимостей проводимости; на основе этого факта можно сделать вывод, что **BCZY**Y**b0.1** характеризуется как наивысшей ионной (во влажном азоте), так и электронной проводимостью (во влажном кислороде). При этом в работе [387] также отсутствовало какое-либо рациональное объяснение полученным результатам.



**Рисунок 5.2** – изотермы общей проводимости  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  в различных атмосферах [387].

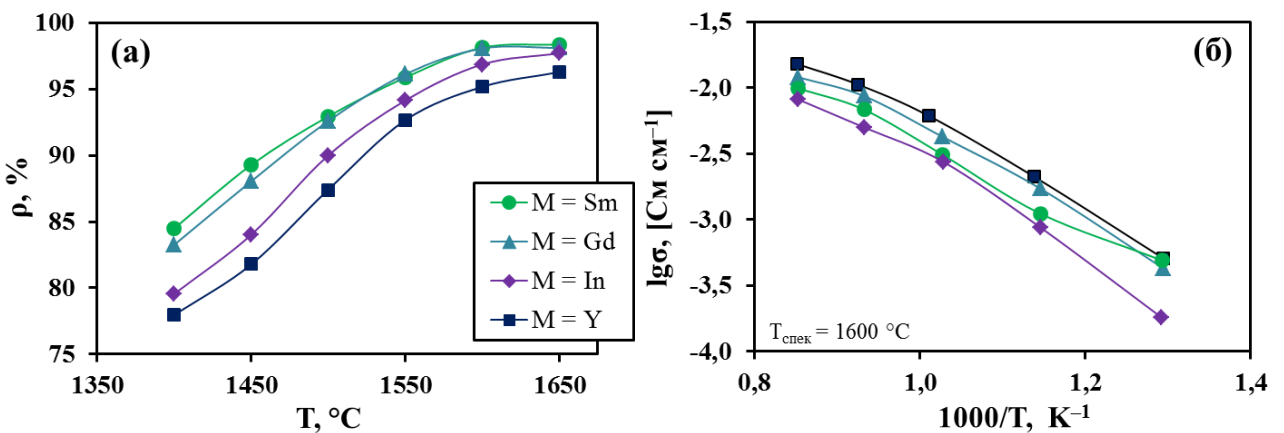
Влияние частичного замещения иттрия на иттербий изучали Shi et al. [388] на примере материалов системы  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , которые характеризуются более высокой химической устойчивостью, чем **BCZY**Y**b**x**** из-за повышенной концентрации циркония. Ионная проводимость этих материалов уменьшалась с ростом величины  $x$  (**рисунок 5.3**), что расходится с ранее полученными данными. Авторы отмечают, что вследствие близости ионных радиусов допантов ( $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.900 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Yb}^{3+}} = 0.868 \text{ \AA}$ ) катионное замещение практически не оказывает влияние на изменение как структурных (объем элементарной ячейки, фактор толерантности), так и микроструктурных (размер зерен, относительная плотность) параметров, что позволяет нивелировать их влияние на транспортные свойства керамики. Наблюдаемые же различия в уровне проводимости были интерпретированы с точки зрения энергии связи в паре  $\text{M}'_{\text{Ce,Zr}} - \text{OH}^{\bullet}_{\text{O}}$ , величина которой была оценена на уровне  $-0.26 \text{ эВ}$  для  $\text{M} = \text{Y}$  и  $-0.35 \text{ эВ}$  для  $\text{M} = \text{Yb}$ . Отрицательное значение энергии связи характеризует более высокую стабильность

пары точечных дефектов, приводящую к затруднению диссоциации  $\text{OH}_2^\bullet$  и последующему переносу протонов через кристалл.



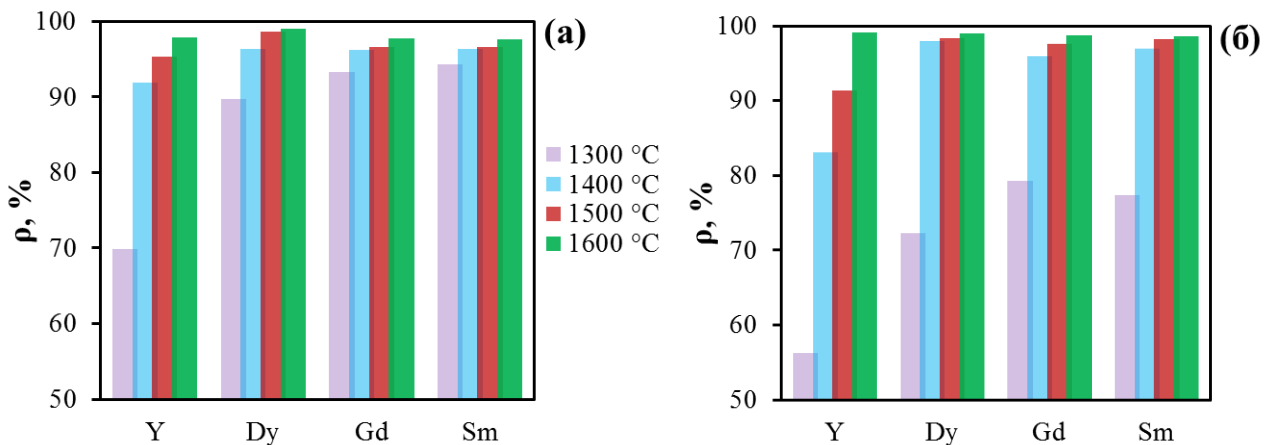
**Рисунок 5.3** – изотермы общей проводимости  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  во влажном водороде [388].

Lv et al. [ 389 ] рассмотрели возможность полного замещения иттрия в  $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  на другие акцепторные примеси (Gd, Sm и In). Соответствующие порошки были синтезированы с использованием твердофазного метода; на их основе получали однофазную керамику при температурах спекания 1400–1650 °C. Хотя Gd-, Sm- и In-содержащие образцы имели более низкую проводимость, чем базовый материал, они обладали повышенной спекаемостью (**рисунок 5.4**). Как результат, керамика с относительной плотностью 95% была получена при 1550 °C, тогда как керамику состава  $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с той же относительной плотностью получали при 1650 °C.



**Рисунок 5.4** – (а) относительная плотность образцов  $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при разных температурах в течение 10 ч, и (б) их общая проводимость во влажном воздухе [389].

Bu et al. [390, 391] изучали влияние природы допанта на процессы уплотнения материалов  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1$  и  $0.5$ ; Ln = Y, Dy, Gd, Sm). Порошки необходимых составов были получены твердофазным методом с добавлением 1 мас.% NiO как спекающей добавки, затем спрессованы и спечены при различных температурах (1300–1600 °C) в течение 5 ч. Их результаты подтверждают, что замена иттрия на элементы группы лантаноидов способствует уплотнению церато-цирконатной керамики (особенно при низких температурах спекания, см. [рисунок 5.5](#)), хотя определяющее влияние оказывает спекающая добавка. Исследование электрических свойств  $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  показывает, что проводимость образцов составляет 2.1, 3.2, 1.5 и 1.1 мСм см<sup>-1</sup> (600 °C, влажный воздух) для Ln = Y, Dy, Gd и Sm соответственно [391]. Наивысшую проводимость для Dy-содержащего образца авторы связывают с его микроструктурными характеристиками: средний размер зерен составлял 5 мкм, что в ~2 раза выше, чем для остальных образцов, спеченных при той же температуре (1500 °C). Однако авторы не смогли объяснить отсутствие взаимосвязи между величиной ионного радиуса Ln<sup>3+</sup> и среднего размера зерен. Кроме того, можно отметить несогласованность этих данных с результатами группы Lv et al. [389].



**Рисунок 5.5** – относительная плотность образцов состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (а) и  $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (б), спеченных при различных температурах [390].

Как показывает сопоставительный анализ данных процитированных работ, закономерности изменения функциональных свойств этих материалов в зависимости от природы допанта либо не очевидны, либо не установлены совсем. Поэтому настоящая глава посвящена поиску взаимосвязи между составом, структурой и важными для практического применения характеристиками протонпроводящих электролитов на основе церато-цирконатов бария. В качестве модельного образца выбран  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , поскольку он, как показано в предыдущей главе, обладает приемлемым сочетанием стабилизационных, механических и

транспортных свойств. В рамках настоящей главы рассмотрены стратегии как частичного, так и полного замещения иттрия на элементы группы лантаноидов. Как и при синтезе BCZYx, модифицированные материалы были получены с применением цитрат-нитратного синтеза и использованием спекающей добавки CuO, но ее концентрация была снижена до 0.5 мас. %.

## 5.2. BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>

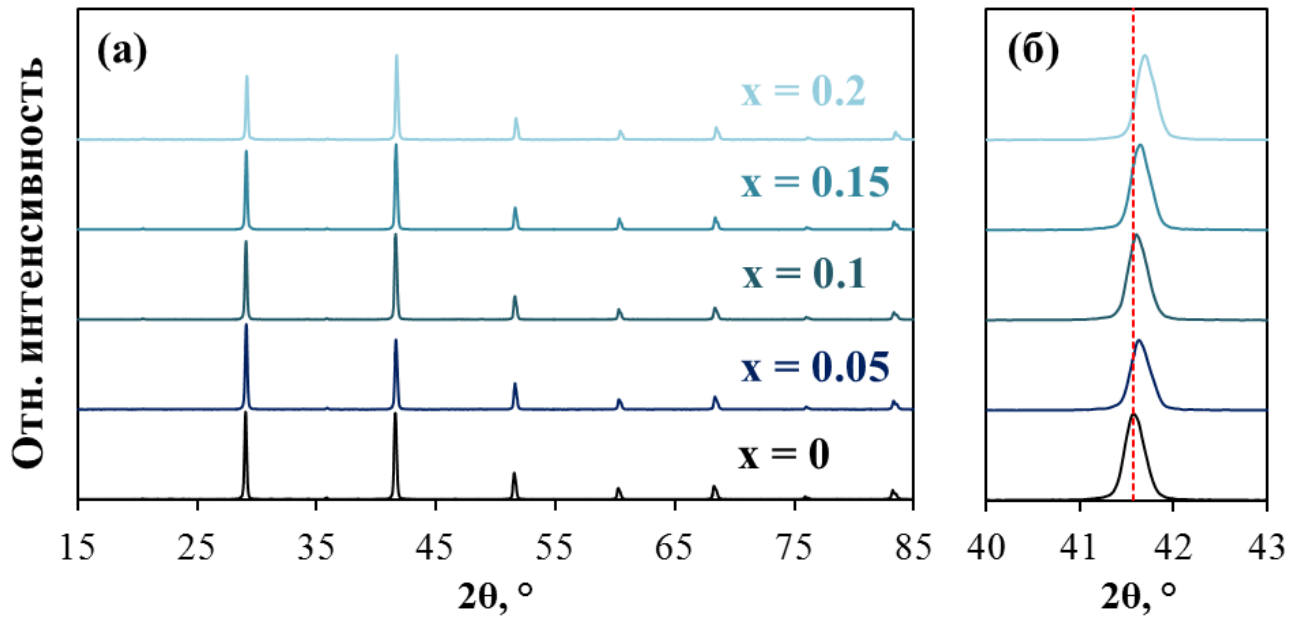
### 5.2.1. Кристаллическая структура и микроструктура

Спеченные керамические образцы состава BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> являются однофазными (**рисунок 5.6**) и обладают структурой перовскита с кубической симметрией (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ), **рисунок 5.7**. На основе качественной тенденции смещения рефлексов в сторону больших углов с ростом x, а также количественных данных, полученных при уточнении параметров элементарной ячейки (**таблица 5.1**), очевидна реализация размерного эффекта в исследуемой системе; он связан с замещением катионов Y<sup>3+</sup> с ионным радиусом 0.900 Å катионами Yb<sup>3+</sup>, ионный радиус которых составляет 0.868 Å.

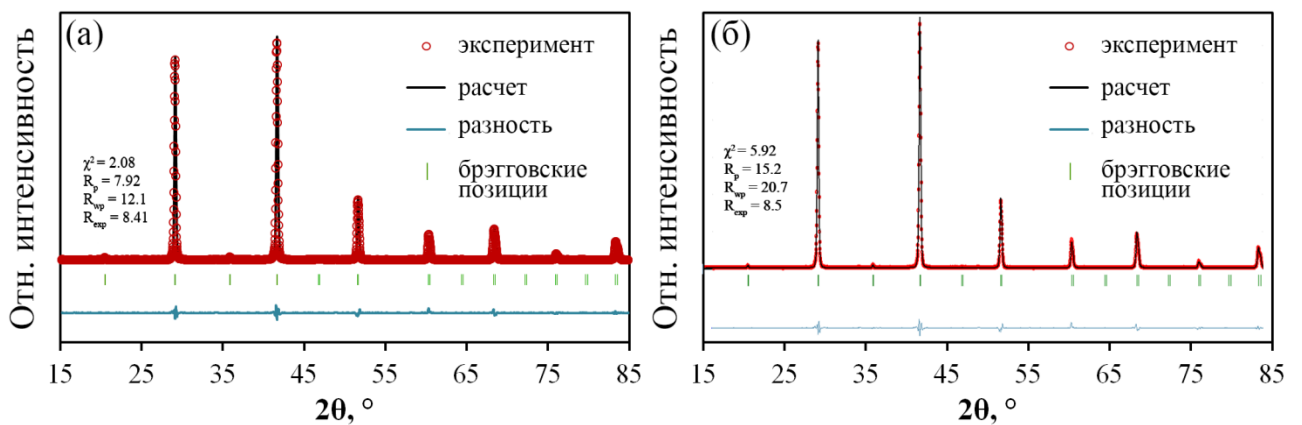
Анализируя эти данные, необходимо отметить некоторые важные особенности:

① Изменение параметров элементарной ячейки уменьшаются линейно с ростом x, соответствуя правилу Вегарда. Размерный эффект при таком замещении обуславливается тем, что оба лантаноида близки к базовым катионам с точки зрения их ионных радиусов ( $r_{Ce^{4+}} = 0.87 \text{ \AA}$ ,  $r_{Zr^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$ ). Поэтому заметного отклонения реального состава от номинального, имеющего место в случае допантов с большим ионным радиусом из-за их возможного перераспределения по различным катионным подрешеткам, не наблюдается

② Структурные параметры, полученные для BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> в рамках систем BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (**таблица 4.2**) и BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (**таблица 5.1**), подтверждают легкость полиморфных переходов (**таблица 4.3**) и, как следствие, возможность стабилизации различных структурных модификаций при комнатной температуре: ромбоэдрической в первом случае и кубической – во втором. В качестве дополнения важно упомянуть работу [388], в которой все образцы системы BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> обладали структурой орторомбически искаженного перовскита. Интересным является тот факт, что параметры для BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, пересчитанные в псевдокубической системе, практически идентичны ( $4.332 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ), невзирая на отмеченную вариативность кристаллической структуры.



**Рисунок 5.6** – данные РФА для образцов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч: общий вид рентгенограмм (а) и их фрагмент (б).



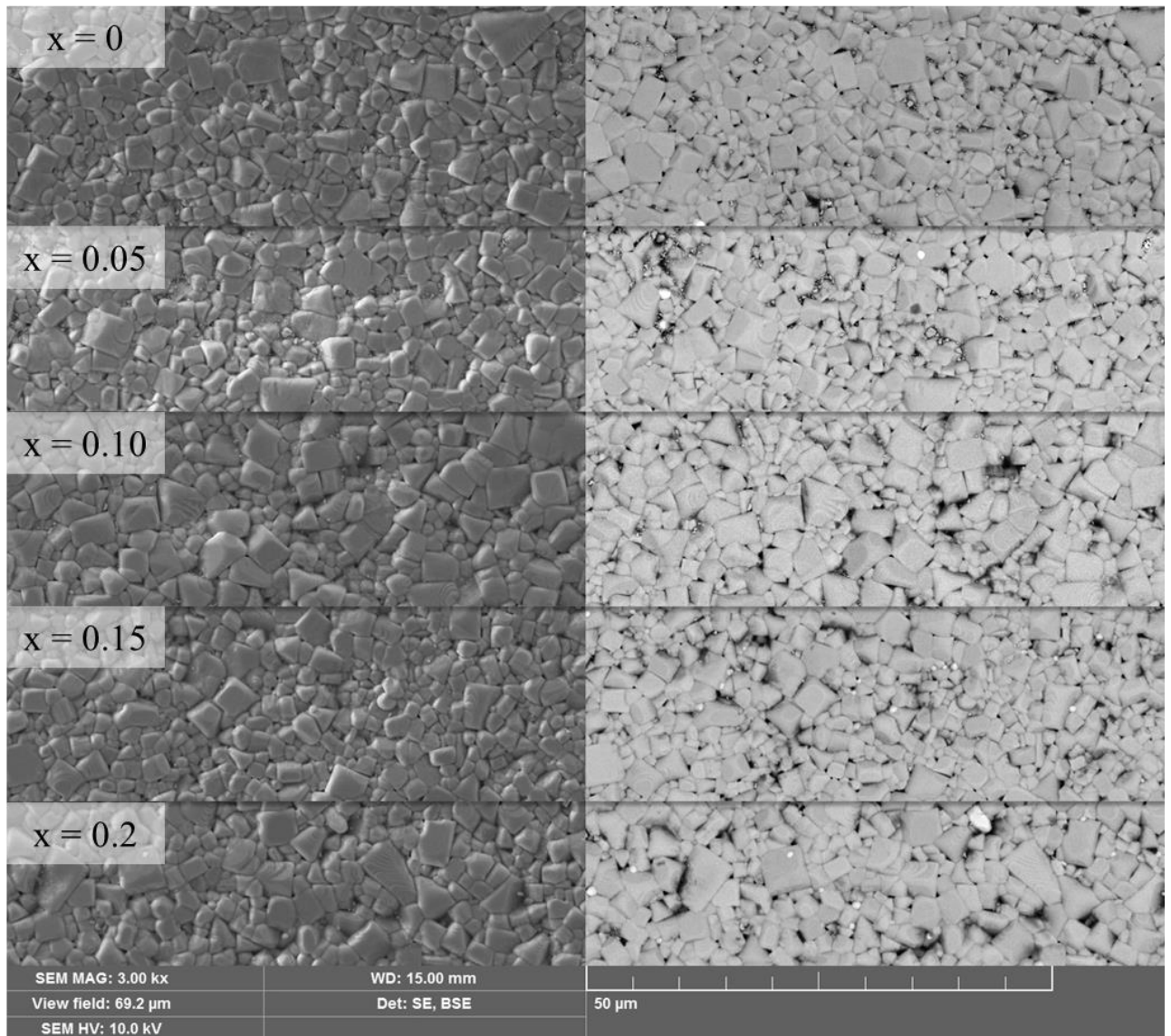
**Рисунок 5.7** – пример уточнения рентгеновских данных для образца состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в рамках кубической (а) и ромбоэдрической (б) симметрий.

**Таблица 5.1** – параметры элементарной ячейки, усадка (L) относительно плотность ( $\rho$ ) керамических образцов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч).

x	Параметры		L, %	$\rho$ , %
	a, Å	V, Å <sup>3</sup>		
0	4.334	81.41	15.5	96
0.05	4.330	81.20	16.3	97
0.1	4.333	81.35	15.9	97
0.15	4.315	80.31	16.1	97
0.2	4.297	79.33	16.2	96



Образцы, полученные после спекания, характеризуются высокими значениями усадки и относительной плотности (**таблица 5.1**), при этом оба параметра практически не изменяются при варьировании  $x$  в  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Частичное замещение иттрия на иттербий также оказывает слабое влияние на микроструктуру керамических образцов (**рисунок 5.8**), способствуя изменению среднего размера зерен. Так, параметр  $D_{\text{ср}}$  составляет  $\sim 2\text{--}2.5$  мкм для образцов с  $x = 0, 0.05$  и  $0.2$ ,  $\sim 1.7$  мкм для  $x = 0.15$  и  $\sim 4$  мкм для  $x = 0.1$ .



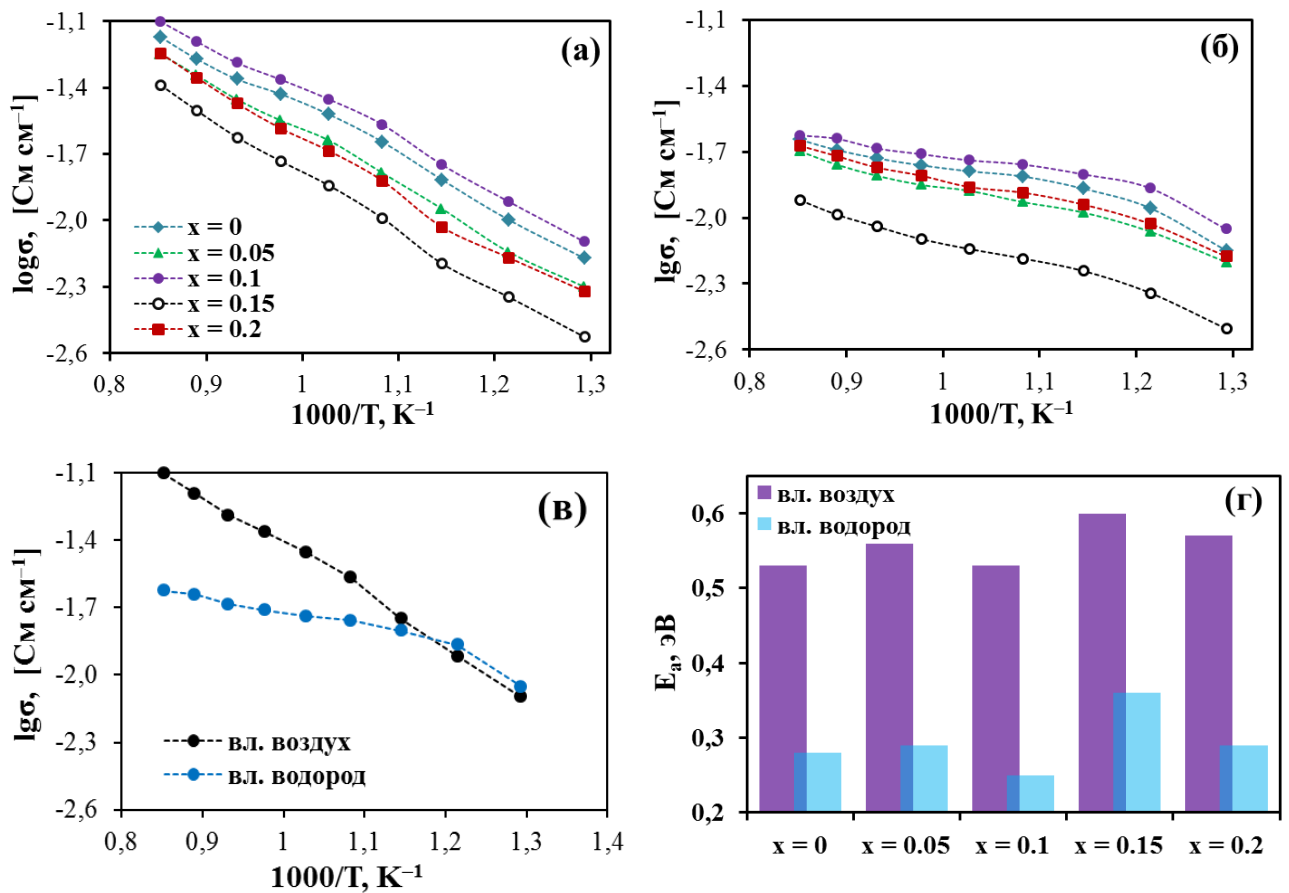
**Рисунок 5.8** – изображения поверхности керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при  $1450$  °С.

Сопоставление этих результатов с литературными данными показывает различное влияние эффекта содопирования на микроструктурные параметры образцов. Так, в работе [388] рост концентрации иттербия в  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  не приводил к улучшению спекаемости образцов и изменению размеров зерен, тогда как в другой работе [392] рост  $x$  способствовал

уплотнению материалов и снижению размеров зерен  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Очевидно, что никакой прямой и отчетливой тенденции между концентрацией иттербия, относительной плотностью и размерами зерен не наблюдается для керамических материалов состава  $\text{BaCe}_{0.8-y}\text{Zr}_y\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ . По-видимому, на их микроструктурные параметры влияют другие факторы, как, например, предыстория порошков (размер частиц, агломерация), влияние которой не изучали в рамках настоящей работы.

### 5.2.2. Проводимость в зависимости от температуры

Результаты изучения электротранспортных свойств образцов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  показывают, что как во влажном ( $p\text{H}_2\text{O} = 0.03$ ) воздухе, так во влажном ( $p\text{H}_2\text{O} = 0.03$ ) водороде наибольшую проводимость имеет материал с  $x = 0.1$ , а наименьшую –  $x = 0.15$  (рисунк 5.9). При этом все представители рассматриваемой системы обладают близкой природой электропереноса ввиду близких энергий активаций ( $0.57 \pm 0.04$  эВ для влажного воздуха и  $0.30 \pm 0.06$  эВ для влажного водорода).



**Рисунок 5.9** – общая проводимость материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  во влажном воздухе (а) и влажном водороде (б), пример сопоставления данных для образца с  $x = 0.1$  (в) и соответствующие величины энергий активации (г).

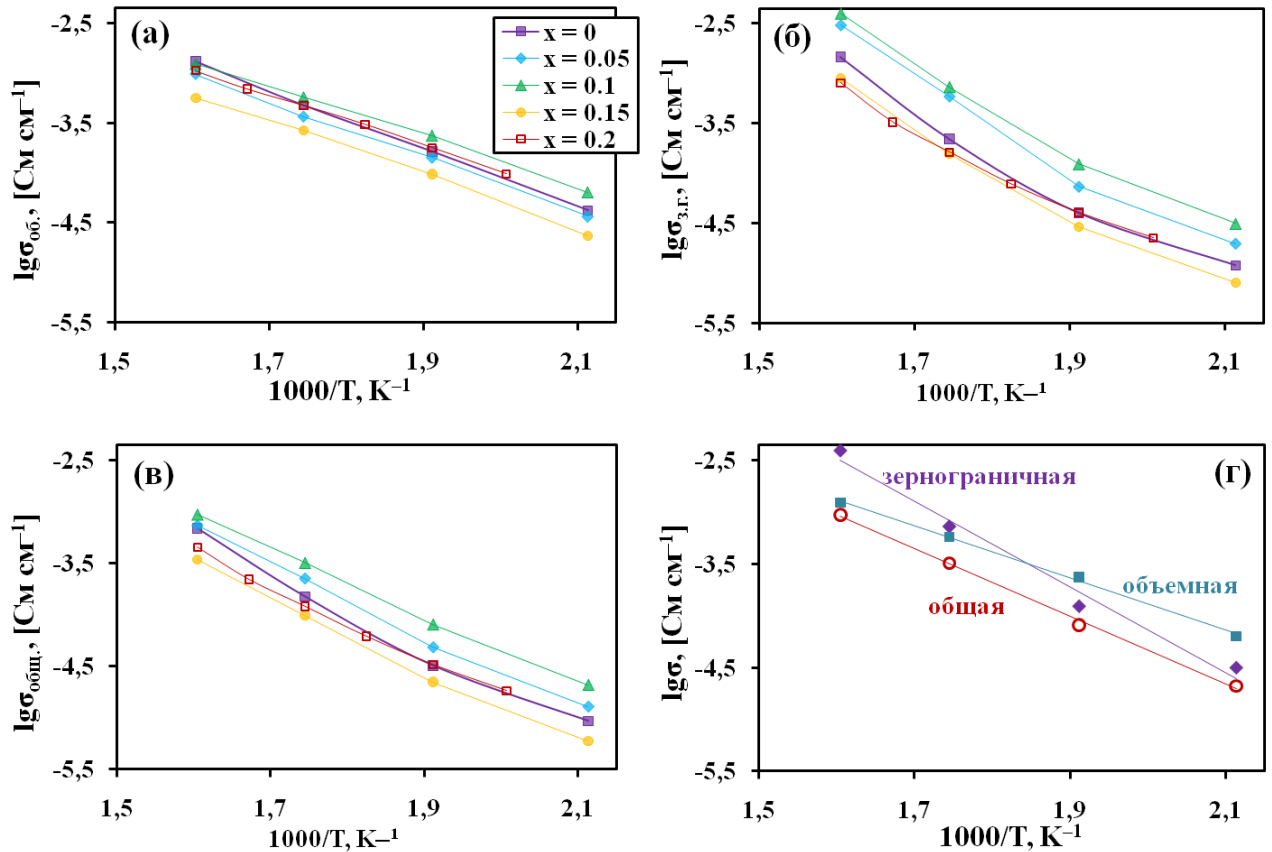
Как и для ранее рассмотренных материалов состава  $BCZY_x$ , общая проводимость  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ , измеренная на воздухе, превышает общую проводимость во влажном водороде при относительно высоких температурах и практически сопоставима с ней при более низких температурах. Наблюдаемая разница в проводимостях для высокотемпературного региона обусловлена высокой величиной дырочной проводимости в окислительных условиях на фоне ионной проводимости, характерной для восстановительных сред (см. [раздел 5.2.4](#)).

Между уровнем проводимости (в том числе, ионной) и составом со-допированных материалов не наблюдается монотонной корреляции, о чем было также отмечено в литературном обзоре настоящей главы. Однако совместное рассмотрение микроструктурных и электрических данных показывает, что самая высокая проводимость характерна для образца с наиболее крупными зёрнами ( $x = 0.1$ ), а наименьшая – наоборот ( $x = 0.15$ ). Это дает повод считать, что на электротранспортные характеристики определяющее влияние оказывает микроструктурные параметры образцов.

### 5.2.3. Объемная и зернограничная проводимости

Оценка величин объемной и зернограничной проводимости для керамических материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$  выполнена с использованием электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводили в атмосфере влажного ( $p_{H_2O} = 0.03$ ) воздуха в том интервале температур 200–350 °С, в котором для полученных годографов удалось выделить процессы, соответствующие объемному и зернограничному транспорту. Как можно видеть из [рисунка 5.10](#), объемная проводимость исследуемых материалов варьируется в меньшем диапазоне, чем зернограничная, подтверждая сильное влияние микроструктурных факторов. Например, величина  $\sigma_{об.}$  для образца с  $x = 0.1$  составляет 63 мкСм см<sup>-1</sup> при 200 °С и 1.2 мСм см<sup>-1</sup> при 350 °С, что в ~2.7 и 2.1 раза выше, чем для наименее проводящего образца ( $x = 0.15$ ). В то же самое время, значение  $\sigma_{з.г.}$  для образца с  $x = 0.1$  достигает 31 мкСм см<sup>-1</sup> при 200 °С и 3.9 мСм см<sup>-1</sup> при 350 °С, превышая в ~3.9 и 4.4 раза зернограничную проводимость образца с  $x = 0.15$ . Согласно данным выполненных измерений, объемное сопротивление доминирует над зернограничным сопротивлением при 300–350 °С; однако это не означает, что проводимость керамических материалов в области более высоких температур не определяется параметрами их микроструктуры. Ниже приведено несколько доводов в пользу этого.

Следует упомянуть, что условия низких температур и повышенной влажности способствуют доминированию протонной проводимости в оксидных системах, когда концентрациями кислородных вакансий и дырок (и соответствующими проводимостями) можно пренебречь ( $M = Y$  или  $Yb$ ):



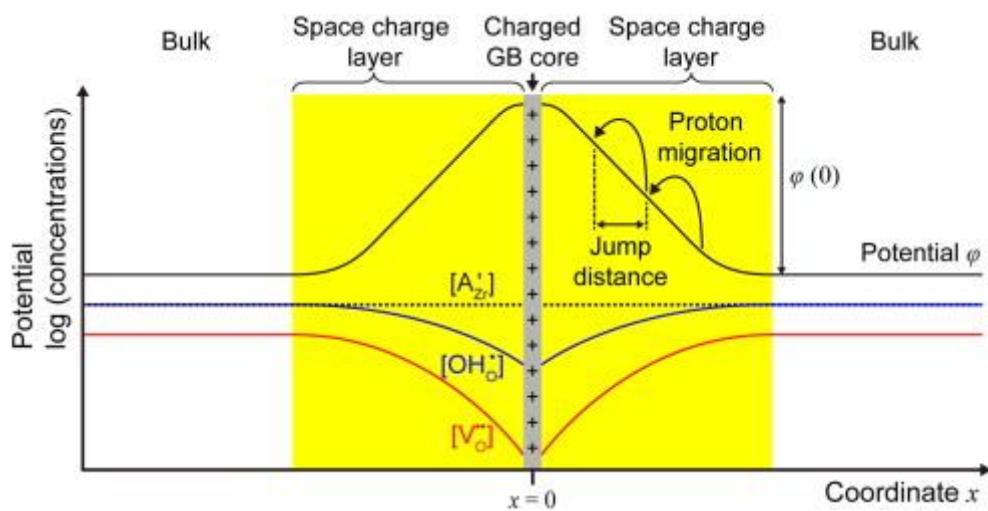
**Рисунок 5.10** – температурные зависимости объемной (а), зернограничной (б) и общей (в) проводимостей для материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Общая проводимость и ее составляющие для образца с  $x = 0.1$  (г).

$$[M'_{\text{Ce,Zr}}] = [\text{OH}^*_{\text{O}}]. \quad (5.1)$$

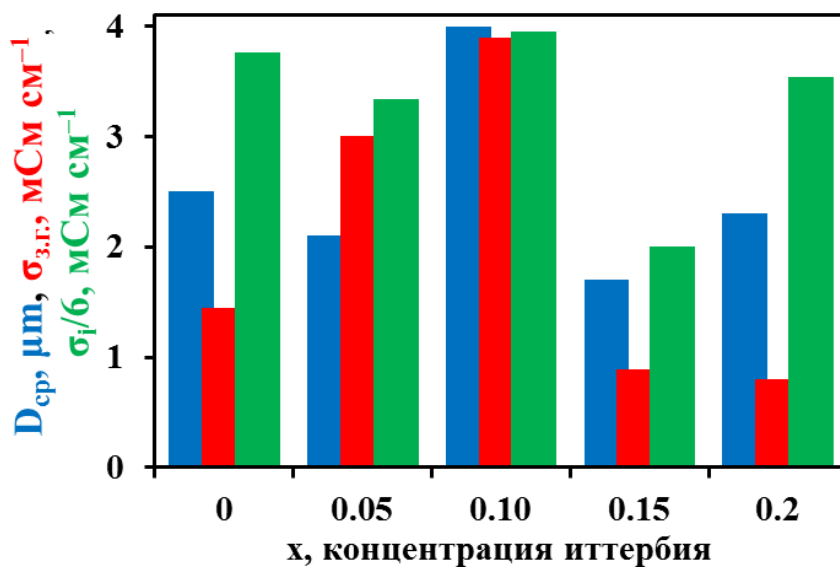
Из анализа транспортных свойств следует, что энергии активации проводимости принимают низкие значения ( $0.57 \pm 0.05$  эВ), характерные для протонного переноса, и слабо изменяются при варьировании  $x$  в  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ . При этом энергия активации зернограничной проводимости значительно выше, изменяясь в диапазоне 0.78–0.92 эВ в зависимости от состава. Повышенные значения энергии активации обычно связывают с нано- и микроструктурной неоднородностью границ зерен, которая может быть обусловлена либо присутствием низкопроводящих (причем, по протонам) фаз [352], либо особенностью распределения зарядов [393,394,395], см. **рисунок 5.11**. Как следствие, протонный перенос по границам зерен ухудшается (по сравнению с объемными характеристиками), а кислородионный, характеризующийся более высокими значениями  $E_a$ , – становится преобладающим.

Абсолютный уровень электронной проводимости р-типа и ее вклад в общую проводимость материалов увеличиваются с ростом температуры, но закономерности их

поведения в объеме зерен и на их границах не изучены достаточным образом вследствие сложности (или даже невозможности) выделения из годографа импеданса соответствующих отдельных стадий. Следуя теории сосредоточения положительных зарядов на границах зерен, концентрации дырок также могут принимать низкие значения (относительно концентрации в объеме зерен/керамики), определяя общий электронный перенос в образцах. Таким образом, параметры микроструктуры влияют на общий электроперенос керамических материалов и при более высоких температурах (рисунок 5.12), несмотря на формальные данные, показывающие, что общий транспорт при температурах выше 300–350 °С определяет объемная проводимость (рисунок 5.10г).



**Рисунок 5.11** – схема структуры границы зерен и распределения зарядов для оксидных материалов с протонной проводимостью. Рисунок воспроизведен из работы [395].



**Рисунок 5.12** – корреляция между средним размером зерен керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , ее зернограничной проводимостью во влажном воздухе при 350 °С и ионной проводимостью во влажном водороде при 900 °С.

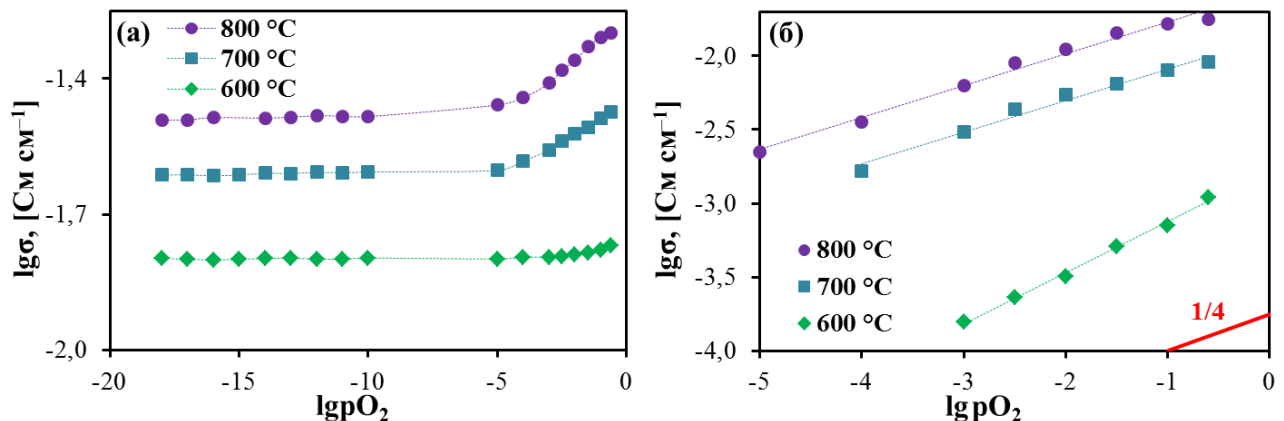
### 5.2.4. Проводимость в зависимости от $pO_2$ и $pH_2O$

Из общей системы  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$  был выбран наиболее высокопроводящий образец ( $x = 0.1$ ), для которого изучено влияние состава газовой атмосферы на электрические характеристики.

Характер проводимости в зависимости от  $pO_2$  уже был обсужден ранее: общая проводимость уменьшается со снижением  $pO_2$ , а затем достигает области ионной проводимости (**рисунок 5.13а**). При этом поведение дырочной проводимости соответствует степенному уравнению

$$\sigma_p = \sigma_{p,o} \cdot (pO_2)^{1/4}, \quad (3.4)$$

Что соответствует данным **рисунка 5.13б**. Энергия активации ионной проводимости составляет 0.45 эВ, тогда как электронной – ~1.1 эВ, что находится в соответствии с данными для протонпроводящих материалов на основе  $BaCeO_3/BaZrO_3$  (см. **рисунок В3**, воспроизведенный из работы [396]).

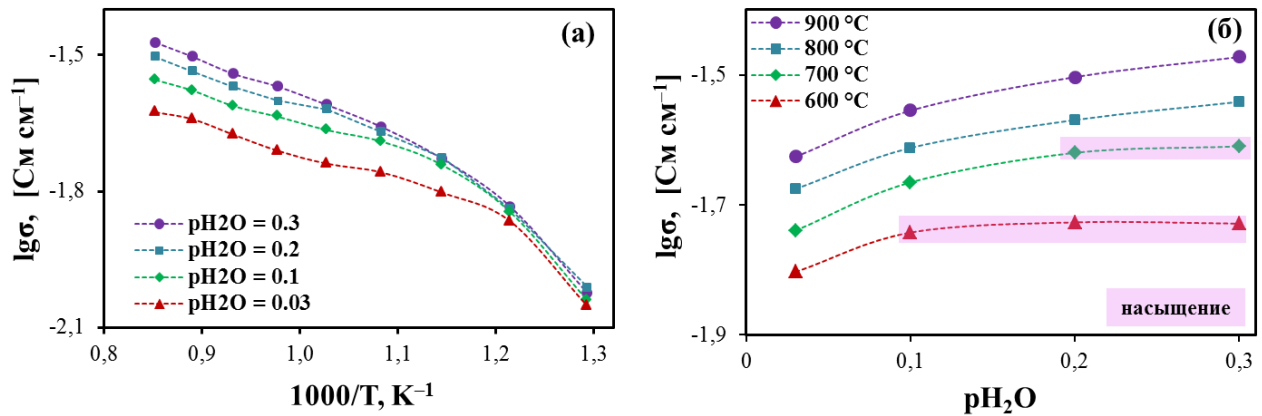


**Рисунок 5.13** – общая (а) и дырочная (б) проводимость материала состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$  в зависимости от  $pO_2$ . Электрохимическая откачка кислорода проведена из атмосферы влажного воздуха ( $pH_2O = 0.03$ ).

Общая (ионная) проводимость образца  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$  была исследована также в водородной атмосфере в зависимости от  $pH_2O$ . Рассматривая температурные зависимости общей проводимости (**рисунок 5.14а**), можно отметить, что их уровень сопоставим при 500–550 °С, указывая на слабый отклик проводимости при увеличении  $pH_2O$  от 0.03 до 0.30. Это свидетельствует о достижении условия насыщения (**уравнение (5.1)**), когда все имеющиеся кислородные вакансии заполнены молекулами воды:



За счет термодинамических особенностей процесса гидратации оксидов рост температуры приводит к снижению концентрации протонов в них (при  $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ ), смещая равновесие **реакции (1.1)** влево. При этом увеличение концентрации паров воды приводит к смещению равновесия **реакции (1.1)** вправо, в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна. Эти два противоположных эффекта приводят к тому, что область насыщения сужается с ростом температуры (**рисунок 5.14б**), а за пределами этой области проводимость уменьшается со снижением  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , что и приводит к наблюдаемым различиям в проводимости при высоких температурах (**рисунок 5.14а**).



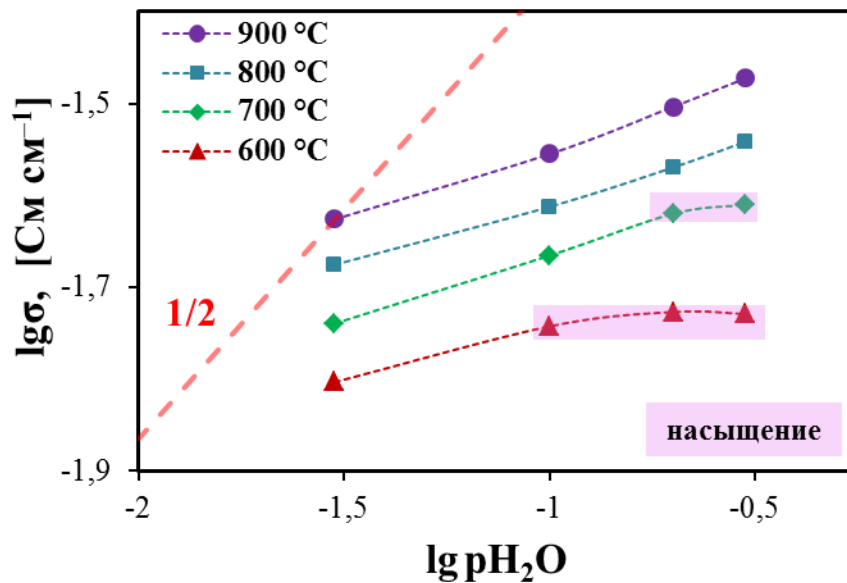
**Рисунок 5.14** – температурная зависимость общей проводимости материала состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  во влажном водороде с различным значением  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (а) и соответствующие изотермические зависимости (б).

Следует отметить, что подобные исследования были выполнены для материалов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  (**рисунок 3.11**), для которых проводимость слабо изменялась с вариацией  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в диапазоне 0.03–0.2. На основе этих результатов было сделано заключение, что образцы являлись полностью гидратированными при  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ , включая условия высоких температур. Материалы на основе  $\text{BaCeO}_3$  являются более привлекательными протонными проводниками, чем Zr-содержащие цераты, поскольку для первых пределы гидратации (насыщения) достигаются в широком интервале температур при относительно невысоких значениях  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в газовой атмосфере в отличие от вторых. Это заключение подтверждает результаты, полученные при изучении транспортных характеристик материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ; эти результаты показали аналогичное влияние  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в водороде на изменение характера проводимости Ce- и Zr-обогащенных образцов (**рисунок В4**).

С точки зрения квазихимического формализма концентрация протонов и, соответственно, протонная проводимости связаны с  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  следующим соотношением:

$$[\text{OH}_0^*] = K_w^{1/2} [\text{V}_0^{**}]^{1/2} (\text{pH}_2\text{O})^{1/2}. \quad (1.3)$$

Однако эта зависимость экспериментально наблюдается для малых значений  $\text{pH}_2\text{O}$  ( $1 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$ ), когда материал является негидратированным либо слабо гидратированным. Как следует из данных **рисунка 5.15**, наклон зависимостей  $\lg \sigma = f(\lg \text{pH}_2\text{O})$  намного меньше, чем  $1/2$  при высоких температурах и/или малых значениях  $\text{pH}_2\text{O}$  и приближается к нулю при низких температурах и высоких  $\text{pH}_2\text{O}$ , указывая, соответственно, на частичную или полную гидратацию образца.



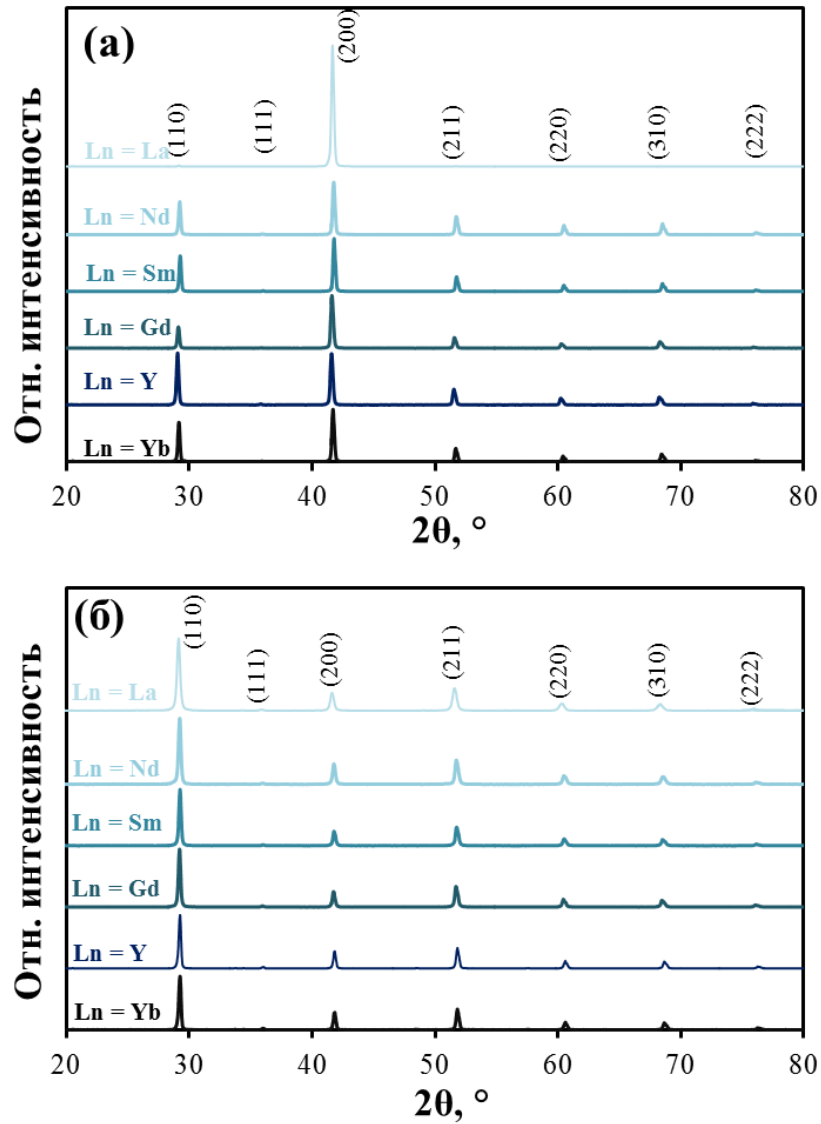
**Рисунок 5.15** – данные **рисунка 5.146**, построенные в двойных логарифмических координатах.

### 5.3. $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

#### 5.3.1. Фазовая индивидуальность материалов

На примере  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}$  была обнаружена интересная особенность, не имеющая ранее места для протонпроводящих материалов. Она заключается в преимущественной ориентации зерен на поверхности керамики в кристаллографическом направлении  $[2\ 0\ 0]$ , **рисунки 5.16а**. РФА керамических образцов, для которых проведено шлифование поверхностного слоя (**рисунки 5.16б**), показывает нормальную (случайную) ориентацию зерен в объеме этих же материалов. Таким образом, поверхность полученной керамики обладает признаками текстурирования.





**Рисунок 5.16** – рентгенограммы поверхности (а) и объема (б) керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $1450^\circ\text{C}$ . Данные представлены в относительных единицах, рентгенограммы смещены относительно друг друга.

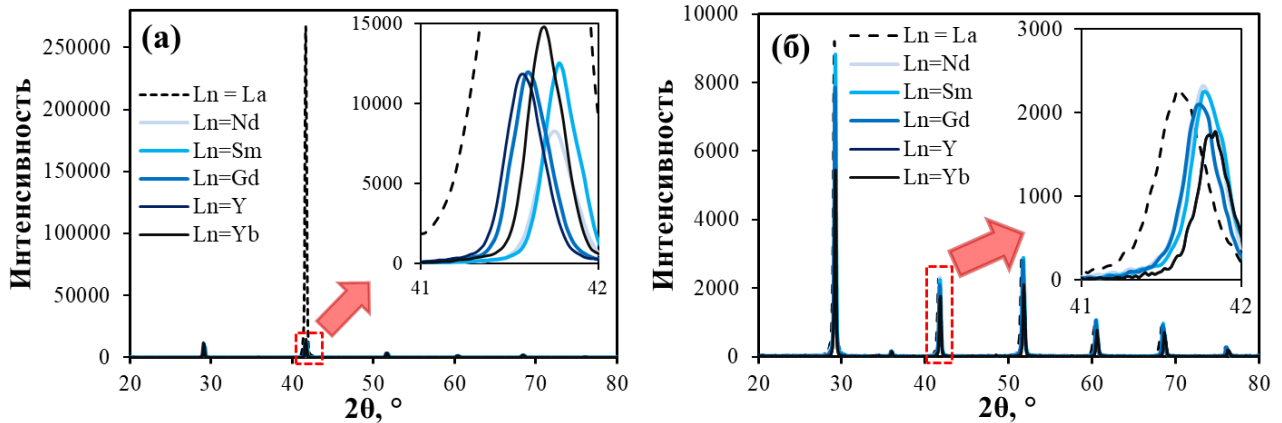
Оценка степени текстурированности поверхности была проведена на основе анализа интенсивностей рефлексов (**рисунок 5.17**), соотношения интенсивностей рефлексов ( $I_{(200)}/I_{(110)}$ ) и расчета фактора Лотгеринга,  $f$  [397]:

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, \quad (5.2)$$

$$P = \frac{\sum I(h00)}{\sum I(hkl)}, \quad (5.3)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_0(h00)}{\sum I_0(hkl)}, \quad (5.4)$$

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивность дифракционных рефлексов для текстурированных и нормально ориентированных объектов. Величины этих параметров приведены в [таблице 5.2](#). Видно, что степень текстурированности поверхности всех образцов, за исключением La-содержащего, попадает в диапазон 25–40%. Для образца состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  достигнута практически полная (93%) ориентация зерен на поверхности в кристаллографическом направлении  $[2\ 0\ 0]$ .



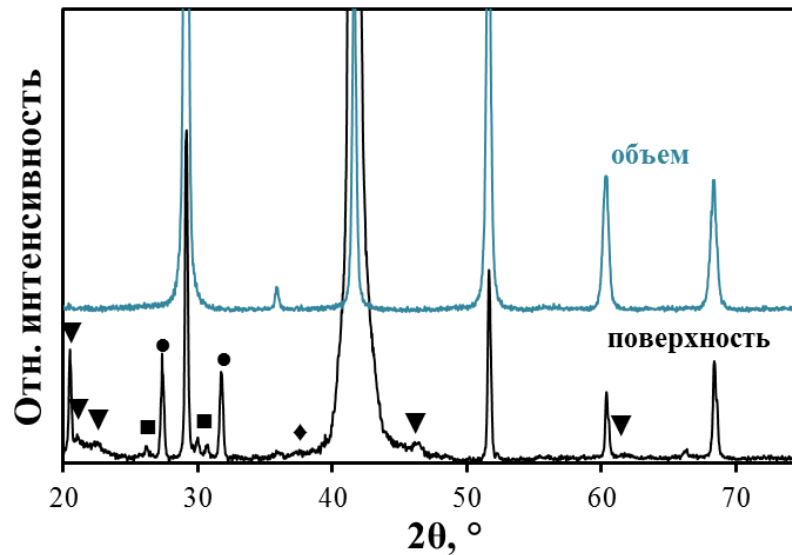
**Рисунок 5.17** – рентгенограммы поверхности (а) и объема (б) керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при 1450 °С. Данные представлены в абсолютных единицах, рентгенограммы наложены друг на друга. Во вставке представлен фрагмент рентгенограмм для рефлексов  $(2\ 0\ 0)$ .

**Таблица 5.2** – параметры текстурированности поверхности керамических материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при 1450 °С.

Ln	$I_{(2\ 0\ 0)}/I_{(1\ 1\ 0)}$		f, %
	поверхность	объем	
Yb	1.32	0.32	24
Y	0.98	0.34	32
Gd	2.47	0.28	39
Sm	1.49	0.26	35
Nd	1.59	0.32	29
La	<b>121</b>	0.25	<b>&gt;93</b>

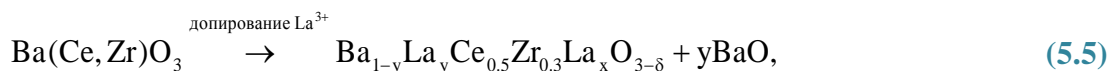
Причины выраженной текстурированности свежеполученных образцов не ясны, поскольку никакой преимущественной ориентации зерен (или кристаллитов) не наблюдалось ранее для материалов тех же составов, например,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (спекание 1450 °С, 24 ч [362]),  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (спекание 1400 °С, 24 ч [369]),  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (спекание 1550 °С, 10 ч [388]) и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (спекание 1400 °С, 24 ч [398]). Можно предположить, что текстура обусловлена появлением Си-содержащих фаз в условиях спекания

и последующей особенностью фазообразования в присутствии этих фаз. Это предположение основывается на том, что для получения выше упомянутых материалов спекающие добавки не использовались, в отличие от образцов, исследованных в рамках диссертационной работы. Причем не только оксиды меди ( $\text{CuO}$  или  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) могут быть ответственны за формирование текстурированных материалов, но также сложные оксиды меди-бария, как показывает детализировка рентгенограммы поверхности керамики  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (**рисунок 5.18**).



**Рисунок 5.18** – рентгенограммы поверхности и объема керамического материала состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Обозначения: ● –  $\text{BaO}$ , ■ –  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , ◆ –  $\text{CuO}$ , ▼ – неидентифицированная фаза.

Как отмечено в **разделах 1.4.1** и **3.1.1**, в случае лантаноидов с большим ионным радиусом возможно их перераспределение по обеим катионным подрешеткам перовскита  $\text{BaCeO}_3$  и, в особенности,  $\text{BaZrO}_3$  вследствие близости ионных радиусов  $\text{Ln}^{3+}$  с таковым для  $\text{Ba}^{2+}$  (**таблица 5.3**). Поэтому номинальное допирование церато-цирконта бария лантаном приводит к нарушению реальной стехиометрии, что схематически можно представить следующим образом:



где  $x + y = 0.2$ .

Оксид бария, реагируя с оксидом меди, формирует сложный оксид:



Как результат, фазы  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  регистрируются РФА (**рисунок 5.18**). Однако можно полагать, что они локализуются лишь на поверхности керамики, поскольку этих

примесных фаз не зафиксировано в объеме керамики, по крайней мере, в обнаружимом количестве.

**Таблица 5.3** – ионные радиусы катионов, их абсолютная разница (в Å) и относительная разница (в % в скобках). Ионные радиусы приведены по Шеннону [337].

Параметр	Базовые катионы			Катионы допантов				
	rBa <sup>2+</sup>	rCe <sup>4+</sup>	rZr <sup>4+</sup>	rYb <sup>3+</sup>	rDy <sup>3+</sup>	rSm <sup>3+</sup>	rNd <sup>3+</sup>	rLa <sup>3+</sup>
<b>Ионные радиусы катионов</b>								
XII к.с. <sup>a</sup>	1.610	-	-	1.148 <sup>b</sup>	1.188 <sup>b</sup>	1.240	1.270	1.360
VI к.с.	-	0.870	0.720	0.868	0.912	0.958	0.983	1.032
<b>Разница в ионных радиусах</b>								
rBa <sup>2+</sup> , XII к.с.	-			0.462 (29)	0.422 (26)	0.370 (23)	0.340 (21)	0.250 (16)
rCe <sup>4+</sup> , VI к.с.				0.002 (0)	0.042 (5)	0.088 (10)	0.113 (13)	0.162 (19)
rZr <sup>4+</sup> , VI к.с.				0.148 (21)	0.192 (27)	0.238 (33)	0.263 (37)	0.312 (43)

**Примечания:**

<sup>a</sup> к.с. – координационное состояние;

<sup>b</sup> нестабильная конфигурация, оценочные значения.

Параметры элементарной ячейки, уточненные методом Ритвельда, были определены для поверхности и объема материалов (**таблице 5.4**). Для большинства исследованных образцов небольшое различие в параметрах означает, что химический состав поверхности и объема близок. Однако наибольшая разница зафиксирована для La-содержащего материала, что, по-видимому, может указывать на значительное отклонение химического состава поверхности (**уравнение (5.5)**).

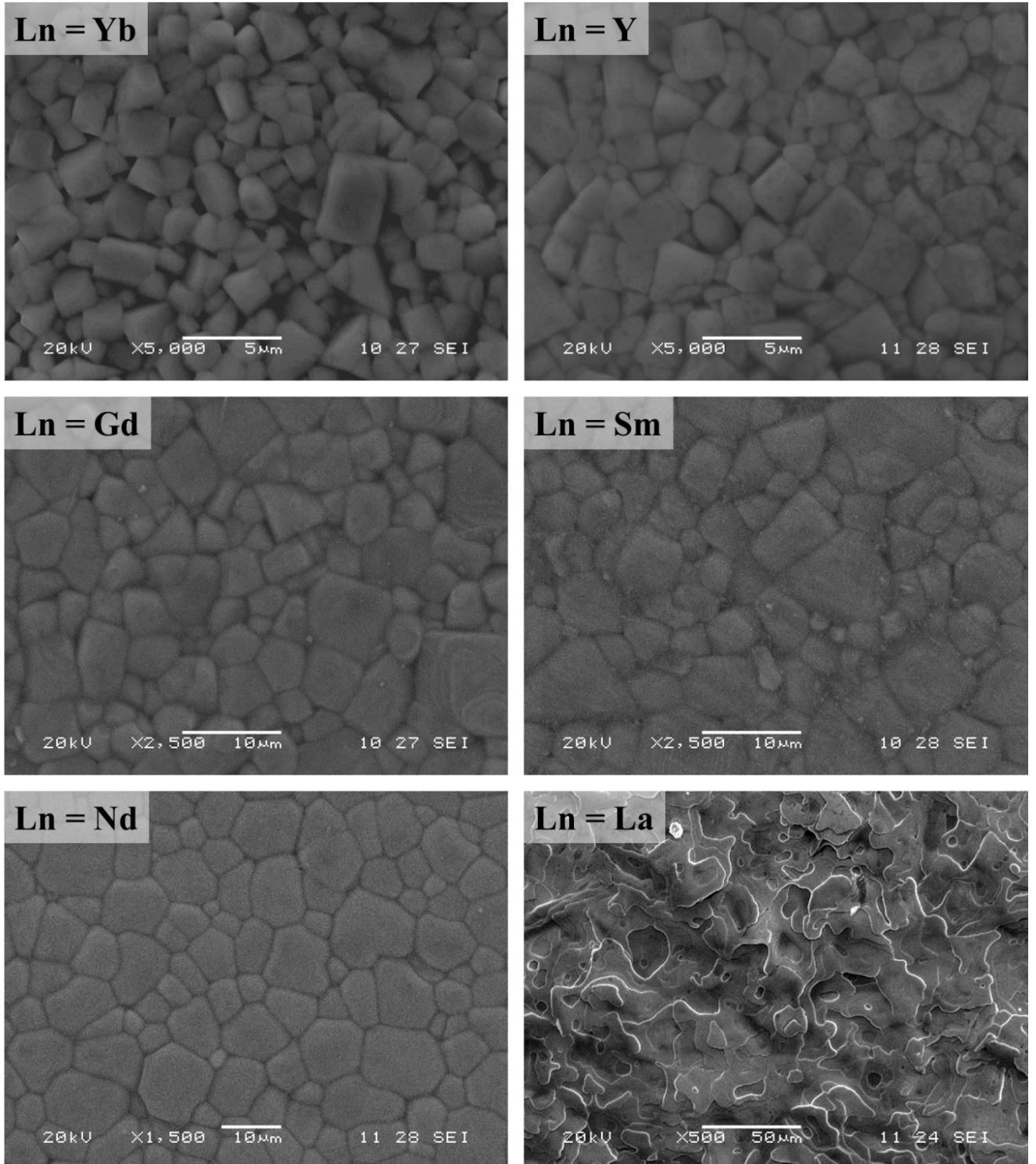
**Таблица 5.4** – параметры элементарной ячейки для поверхности и объема керамики состава BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>.

Ln	a, Å	
	поверхность	объем
Yb	4.329	4.330
Y	4.340	4.341
Gd	4.338	4.332
Sm	4.432	4.328
Nd	4.327	4.328
La	4.346	4.333

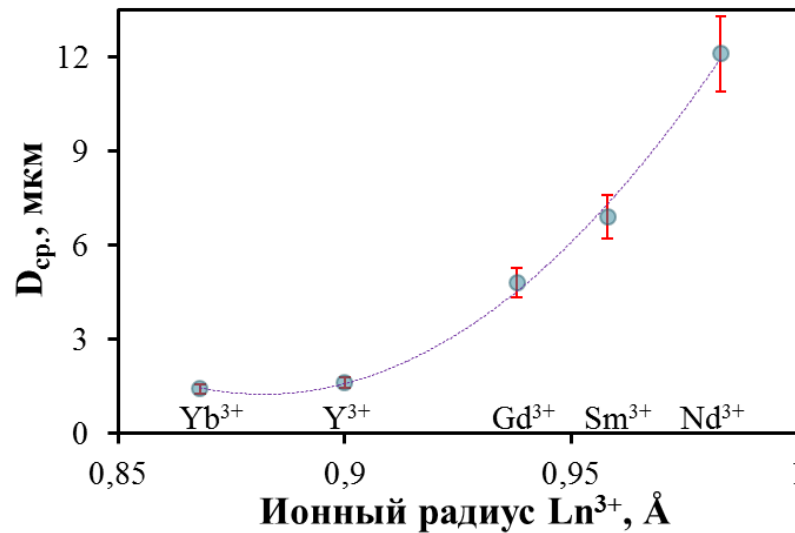
### 5.3.2. Микроструктура материалов

Морфология спеченных образцов BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> представлена на **рисунке 5.19**. С ростом ионного радиуса допанта наблюдается монотонное увеличение размеров зерен керамики

(**рисунок 5.20**) и более плотная их упаковка. Из этих данных становится ясно, что микроструктурные характеристики материалов определяются не только соотношением Ce/Zr и использованием спекающей добавки, но и природой (ионным радиусом) редкоземельного элемента.



**Рисунок 5.19** – изображения поверхности керамических материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при 1450 °C (5 ч).



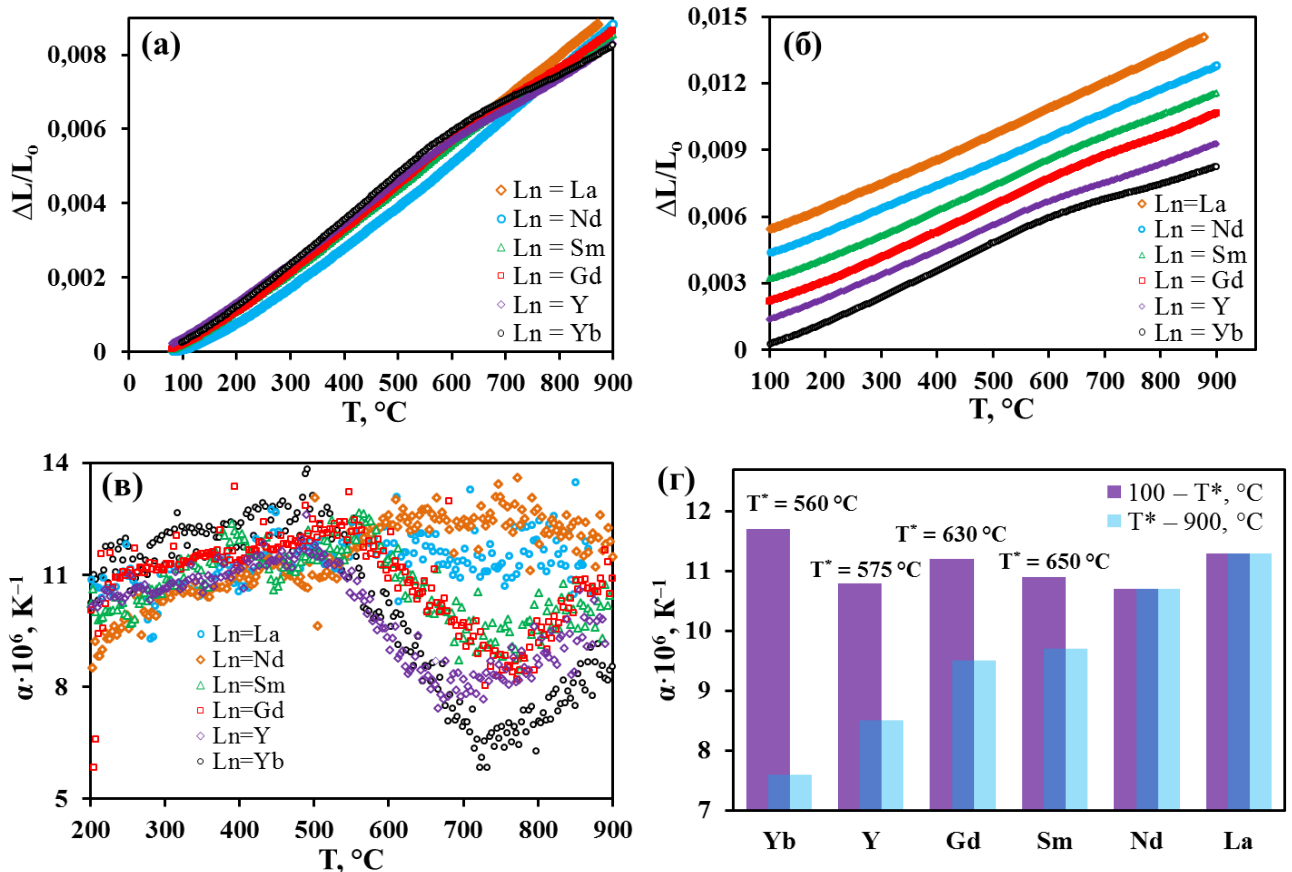
**Рисунок 5.20** – средний размер зерен керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч).

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что рост ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  в  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Ln}_y\text{O}_{3-\delta}$  способствует более активному спеканию образцов (рост относительной плотности, усадки, размера зерен). Эта тенденция наблюдается как для цератов ( $x = 0$  [75]), цирконатов ( $x = 1 - y$  [399]), так и смешанных систем ( $0 < x < 1 - y$  [389]) вне зависимости от методов их получения. Возможным объяснением этого может являться то, что крупные лантаноиды способны замещать барий, вытесняя его из перовскитной структуры (уравнение (5.5)). Фаза  $\text{BaO}$ , сегрегированная на границах зерен, улучшает спекаемость материалов за счет увеличения зернограницной диффузии, поскольку диффузия  $\text{Ba}^{2+}$  по границам зерен на 2–3 порядка выше, чем остальных катионов [400]. Помимо этого, формирование легкоплавких эвтектик (например,  $\text{Ba-Cu-O}$ ) также может способствовать повышенной спекаемости материалов. Поскольку лантан имеет самую высокую способность к замещению бария, то морфология этого образца значительно отличается от всех остальных: поверхность спеченного образца  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  состоит из частиц, которые можно охарактеризовать как “чешуйки” размерами до десятков микрометров. По-видимому, они являются следствием подплавления образца в процессе высокотемпературного спекания за счет большой концентрации вытесненного оксида бария.

### 5.3.3. Термические свойства

Результаты дилатометрических данных для исследуемых материалов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  представлены на рисунке 5.21. Стоит отметить, что образцы предварительно прокаливали в осушенной атмосфере ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 ч,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$ ), а дилатометрические измерения проводили в атмосфере увлажненного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ ).

Кривые относительного изменения линейных размеров можно условно разделить на две группы (**рисунок 5.21а** и **б**); первую группу ( $Ln = Yb, Y, Gd, Sm$ ) составляют зависимости, характеризующиеся сильным (или видимым) изломом, а вторую ( $Ln = Nd, La$ ) – условно линейные зависимости. Поскольку все материалы системы  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  обладают кубической структурой при комнатной температуре, то немонотонность изменения  $\Delta L/L_0$  связана с эффектами химической деформации, вызванной откликом линейных размеров образцов по отношению к динамически изменяющейся температуре при  $p_{H_2O} = 0.02 = \text{const}$ . Этот эффект приводит к тому, что величины ТКЛР (дифференциальные, **рисунок 5.21в**, или интегральные, **рисунок 5.21г**) не являются постоянными в зависимости от температуры, что находится в соответствии с данными **таблицы 4.7**.



**Рисунок 5.21** – термохимические характеристики образцов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  в атмосфере влажного воздуха в режиме нагрева: (а) термическое расширение, (б) эти же зависимости, смещенные относительно друг друга, (в) дифференциальные значения ТКЛР и (г) интегральные значения ТКЛР, определенные для низко- и высокотемпературного диапазонов.

Из **рисунка 5.21г** видно, что усредненные значения ТКЛР материалов, рассчитанные для низкотемпературного диапазона, составляют  $11.3 \pm 0.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , тогда как для высокотемпературного диапазона наблюдается их постепенное увеличение с ростом ионного

радиуса лантаноида (от  $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $L_n = \text{Yb}$  до  $9.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $L_n = \text{Sm}$ ). Последнее может быть объяснено за счет размерного эффекта, поскольку ячейки с бóльшим объемом расширяются, как правило, в большей степени. Эта же тенденция наблюдается для образцов ( $L_n = \text{Nd}, \text{La}$ ), ТКЛР которых был определен во всем температурном диапазоне (на гистограмме значения ТКЛР для низко- и высокотемпературного диапазонов равны).

Как отмечено выше, полученные dilatометрические данные описывают не только термически-индуцированные процессы (расширение, сжатие), но и химически-индуцированные. Эффект химической деформации был кратко обсужден в [разделе 4.4.1](#), а в настоящем разделе предложен простой подход, позволяющий оценить термический и химический вклады в общее относительное изменение линейных размеров образцов. Этот подход не был применен для системы BCZYx вследствие наличия фазовых переходов, имеющих место для Се-обогащенных перовскитов.

Поскольку образцы были предварительно прокалены в сухой атмосфере, то их нагрев во влажной атмосфере сопровождается постепенной гидратацией, которая при сравнительно низких температурах (менее  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) незначительна из-за диффузионных затруднений. Поэтому данные низкотемпературного линейного участка, экстраполированные в область высоких температур, в первом приближении можно считать как “чистое” термическое расширение, а разницу между полученной прямой и экспериментальной кривой – как химический вклад ([рисунок 5.22](#)). При постепенном росте температуры сначала происходит химическое расширение материала, обусловленное эффективным изменением ионного радиуса анионного узла за счет заполнения кислородных вакансий парами воды:

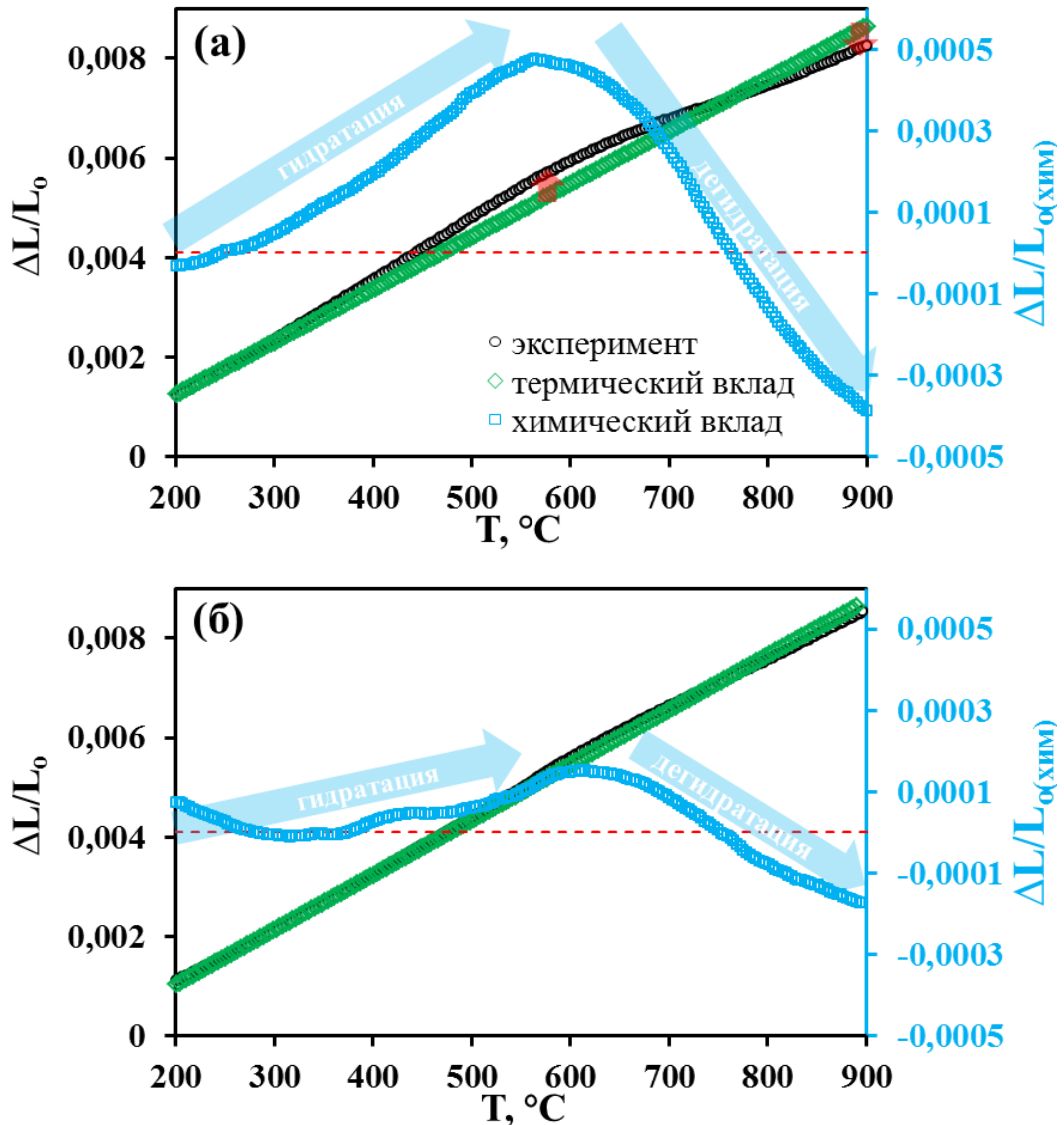


а затем – химическое сжатие как следствие снижения концентрации протонов в оксиде из-за экзотермической природы [реакции \(1.1\)](#). Это приводит к тому, что в области средних температур экспериментальная кривая превышает значения экстраполированной линейной зависимости, а в области высоких температур – наблюдается противоположная тенденция. Выделение химического вклада из общего относительного изменения линейных размеров образцов позволяет оценить значения ТКЛР, соответствующих “чистому” термическому расширению:  $9.8 \cdot 10^{-6}$ ,  $10.1 \cdot 10^{-6}$ ,  $10.4 \cdot 10^{-6}$  и  $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $L_n = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Gd}$  и  $\text{Sm}$  соответственно. Эти данные формируют общую закономерность с ТКЛР образцов, для которых  $L_n = \text{Nd}$  и  $\text{La}$ .

На основе совместного рассмотрения данных [рисунков 5.21](#) и [5.22](#) можно сделать вывод, что с увеличением ионного радиуса  $L_n^{3+}$  в  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  происходит “сглаживание” dilatометрических кривых, уменьшение степени гидратации материалов и снижение вклада химической компоненты. Эти закономерности также являются косвенным



свидетельством того, что концентрация кислородных вакансий, а также степень гидратации уменьшается при переходе от  $L_n = Yb$  к  $L_n = La$ , указывая на возможное перераспределение лантаноидов с большим ионным радиусом по обеим катионным подрешеткам перовскитной системы.



**Рисунок 5.22** – оценка термического и химического вклада в общее относительное изменение линейных размеров на примере образцов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$  (а) и  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$  (б).

Рассмотренный подход обработки экспериментальных данных показывает лишь качественные тенденции и позволяет проводить сопоставительный анализ; количественное описание системы (например, определение истинных значений коэффициентов термического или химического расширения) весьма затруднительно, поскольку:

① образцы исследуются в динамическом режиме, а не в условиях стационарного состояния или термодинамического равновесия. Поэтому при изменении скорости нагрева/охлаждения будут получены различные дилатометрические кривые;

② особенности гидратации/дегидратации материалов зависят от режима снятия кривых (нагрев или охлаждение), первоначального состояния образца (гидратированный или негидратированный) и состояния газовой атмосферы (сухая или увлажненная);

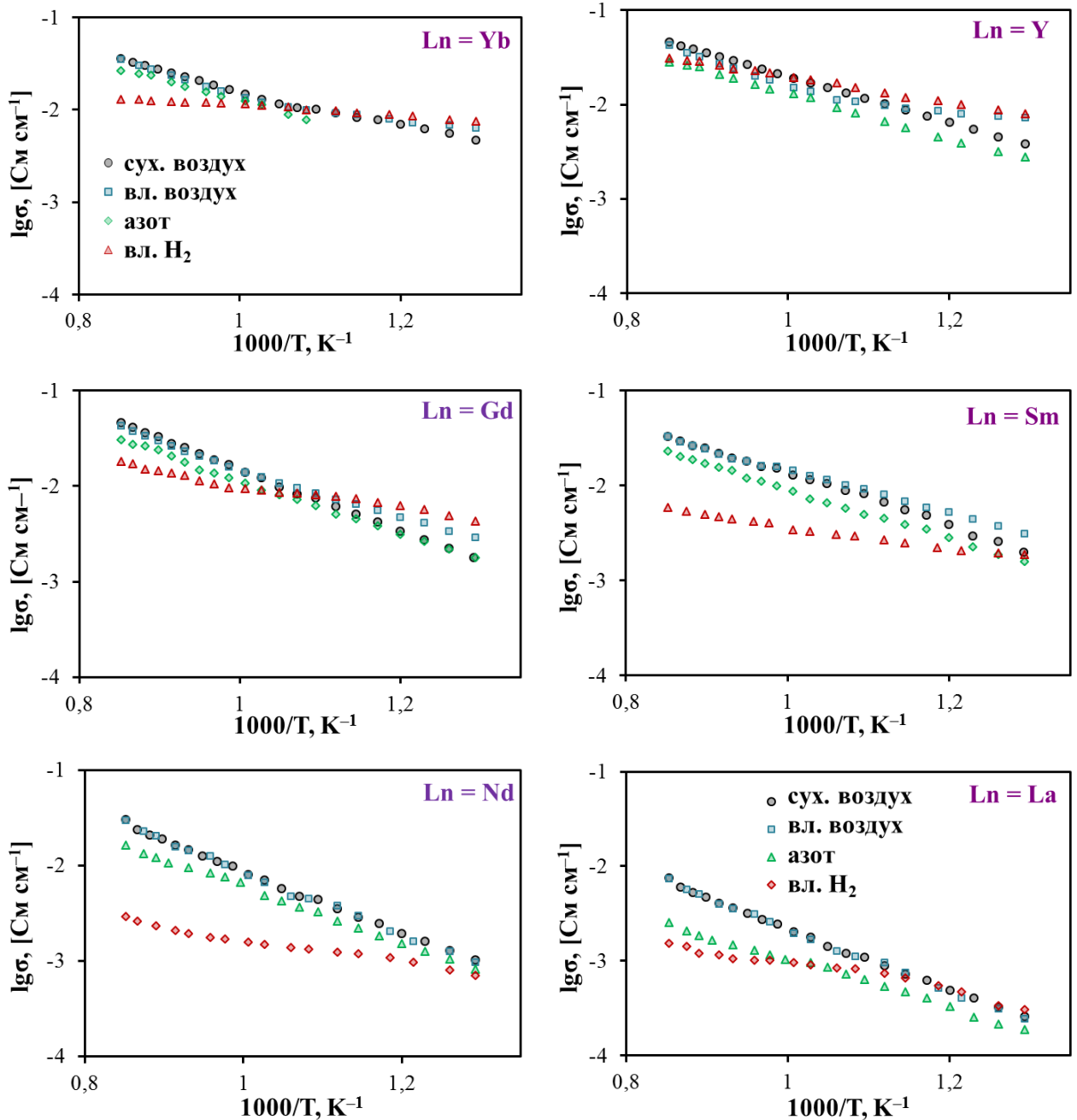
③ образцы, полученные после их прокали в сухом воздухе и недлительного хранения в боксе, содержат остаточное количество протонов, поскольку величина  $\Delta L/L_{o(хим)}$  принимает отрицательные значения относительно исходного (низкотемпературного) состояния.

В заключении необходимо отметить, что дилатометрические исследования дают важную информацию о свойствах материалов и позволяют проводить подбор термически совместимых систем, даже если для одних из них термическое расширение имеет место с  $p_{H_2O}$ -индуцированными эффектами, а для других – например, с  $p_{O_2}$ -индуцированными. Яркий пример комбинацией таких материалов представлен в [Приложении Б](#).

#### 5.3.4. Транспортные свойства материалов в высокотемпературной области

Проводимость материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  была изучена при 500–900 °С в различных атмосферах с целью установления влияния природы редкоземельного элемента на общие закономерности в изменении электротранспортных свойств ([рисунок 5.23](#)). В качестве газовых атмосфер были выбраны сухой и влажный воздух, азот и влажный водород. Сухой и влажный воздух отличаются величиной  $p_{H_2O}$ , которая составляет  $4 \cdot 10^{-4}$  и 0.02 соответственно; при этом  $p_{O_2}$  практически неизменно (0.21). Значение  $p_{H_2O}$  во влажном воздухе и влажном водороде составляет 0.02, тогда как  $p_{O_2}$  в смеси 2%  $H_2O/H_2$  зависит от температуры, изменяясь от  $8.5 \cdot 10^{-32}$  при 500 °С до  $2.1 \cdot 10^{-20}$  при 900 °С. В баллонном азоте с обозначенной чистотой 99.99% значение  $p_{O_2}$  равно  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$  (оценено с помощью кислородного датчика относительно воздушной атмосферы), при этом можно считать, что  $p_{H_2O}$  в нем не превышает значения  $4 \cdot 10^{-4}$ , определенного для сухого воздуха. Таким образом, используемые газовые атмосферы характеризуются различной комбинацией  $p_{O_2}$  и  $p_{H_2O}$ , что позволяет оценить изменение вкладов парциальных проводимостей в общий электроперенос.

Сравнивая данные, полученные для сухого и влажного воздуха, можно отметить, что проводимость материалов в области температур 650–900 °С практически не зависит от  $p_{H_2O}$ , и лишь при более низких температурах наблюдается ее небольшое увеличение при увлажнении. Исключение составляет образцы, содержащие неодим и лантан, для которых увлажнение воздуха не оказывает значимое влияние на проводимость при 500–650 °С.



**Рисунок 5.23** – общая проводимость керамических материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в различных атмосферах. Влияние состава атмосферы.

Согласно концепции образования дефектов в протонпроводящих материалах (**уравнение (1.1)**) рост  $p\text{H}_2\text{O}$  способствует увеличению концентрации протонов и, соответственно, протонной проводимости. Эффект повышения общей проводимости за счет протонной составляющей проявляется при сравнительно низких температурах, тогда как для более высоких температур он угасает из-за отмеченного экзотермического эффекта реакции гидратации. Слабое изменение в уровне проводимости может быть связано с двумя факторами:

❶ достижение предела гидратации материалов, когда все кислородные вакансии заполнены молекулами воды. Этот предел достигается при низких температурах и высоких  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  ([рисунок 1.2е](#) и [з](#));

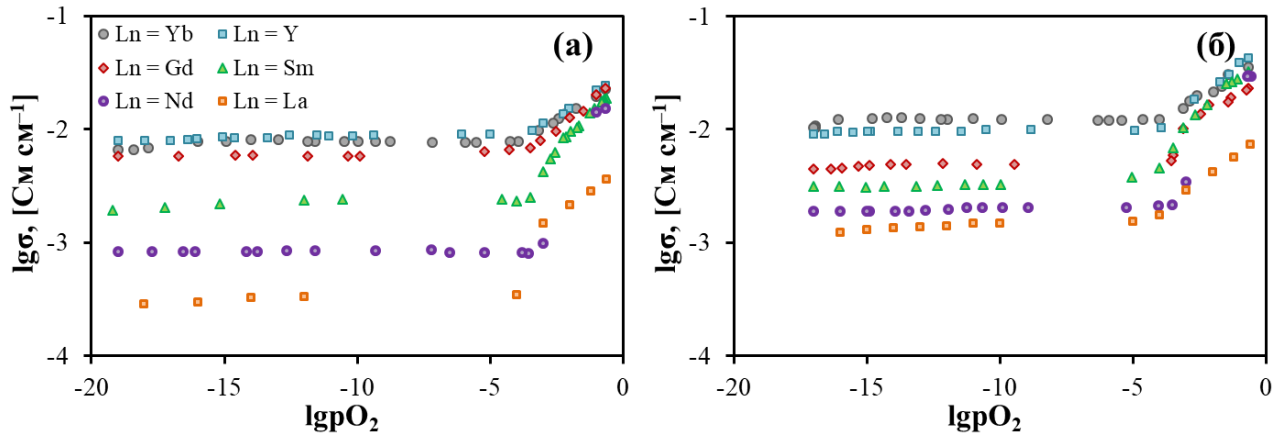
❷ низкая концентрация исходных кислородных вакансий, которые в свою очередь обуславливают малую концентрацию протонов.

Поскольку  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  невелико для влажного воздуха, то для Nd- и La-содержащих материалов рост протонной (и общей) проводимости незначителен на фоне доминирующей дырочной проводимости за счет влияния второго фактора; при этом для материалов с меньшим ионным радиусом  $\text{Ln}^{3+}$  разница в проводимости заметна за счет большей концентрации кислородных вакансий и протонов (см. [рисунок В5](#)).

Сопоставление проводимостей, полученных для влажного воздуха и влажного водорода, показывает их совпадение в области низких температур и расхождение – в области высоких ([рисунок В6](#)). Как было отмечено для ранее изученных систем, электронная проводимость р-типа доминирует при высоких температурах в окислительных атмосферах, а ионный перенос характерен для влажных восстановительных атмосфер вплоть до 900 °С. Поэтому наблюдаемое различие обусловлено наличием дырочной проводимости во влажном воздухе. Со снижением температуры все парциальные проводимости снижаются, однако дырочная проводимость уменьшается в большой степени, вследствие чего ионный транспорт становится преобладающим при относительно низких температурах. Поскольку значения  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в обеих атмосферах равны, то концентрация кислородных вакансий/протонов и кислородионная/протонная проводимость также равны. Как следствие, общие проводимости материалов, измеренные в этих двух атмосферах, практически совпадают. Стоит отметить, что с увеличением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  (или при переходе от иттербия к лантану) вклад дырочной проводимости материалов возрастает, поэтому совпадение проводимостей происходит при более низких температурах.

Наконец, поведение проводимостей, полученных для сухого воздуха и азота, качественно аналогичны тому, что наблюдалось в предыдущем случае: проводимости близки при относительно низких температурах и затем расходятся при повышении температуры ([рисунок В7](#)). Как показывает [рисунок 5.24](#), снижение  $p_{\text{O}_2}$  в окислительной области способствует уменьшению общей проводимости за счет дырочной компоненты; причем это уменьшение тем больше, чем выше температура. Таким образом, более низкие значения общей проводимости в азоте при высоких температурах связаны с меньшим уровнем дырочной проводимости, чем в воздушной атмосфере. При относительно низких температурах разница в уровнях проводимости уменьшается и практически исчезает, указывая на достижение ионного

переноса в обеих атмосферах (справедливо для материалов с небольшим ионным радиусом  $\text{Ln}^{3+}$ ).



**Рисунок 5.24** – общая проводимость керамических материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от  $p\text{O}_2$  при 800 °C (а) и 900 °C (б).

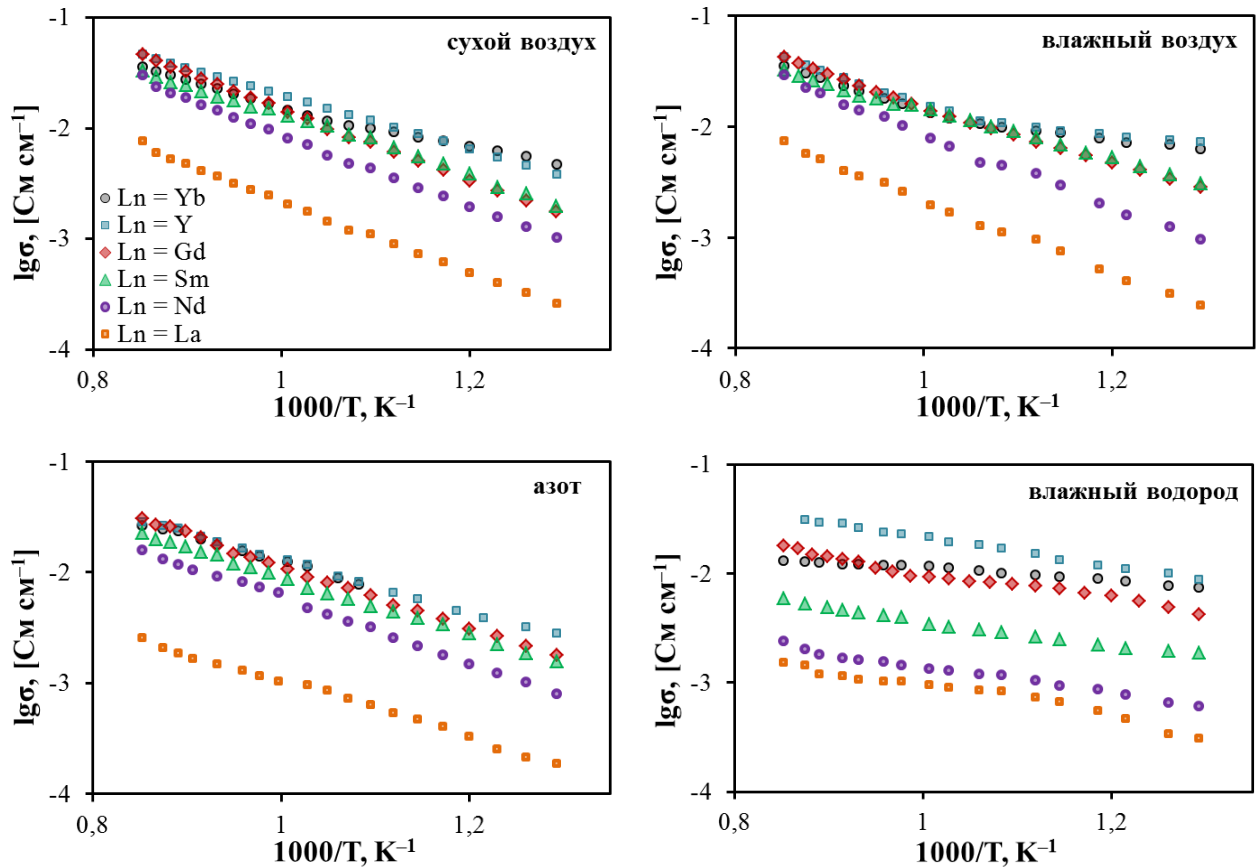
На **рисунке 5.25** сведены данные, полученные для образцов в условиях одной и той же атмосферы. Из этих данных видно, что общая проводимость материалов имеет тенденцию к снижению с ростом ионного радиуса допанта, несмотря на состав газовой среды. Для La-содержащего образца определена наименьшая проводимость, причем этот образец выпадает из общей тенденции монотонного изменения проводимости при переходе от  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  к  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , что является еще одним косвенным фактом того, что его электротранспортные свойства значительно отличаются от свойств других представителей этой системы.

На **рисунке 5.26** приведено сопоставление величин  $E_a$ , полученных для образцов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в различных атмосферах. Их изменение относительно вариации типа допанта и состава атмосферы может быть объяснено, принимая во внимание тенденцию  $E_{a,\text{H}} < E_{a,\text{O}} < E_{a,\text{p}}$ , которая характерна как для материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$ , так и  $\text{BaZrO}_3$ .

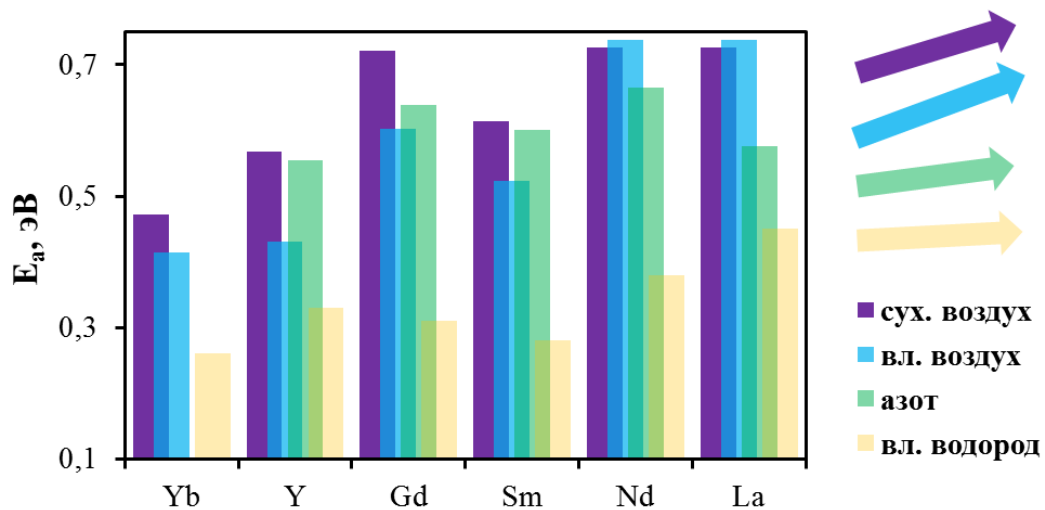
Для сухого и влажного воздуха можно отметить увеличение  $E_a$  с ростом ионного радиуса допанта. Это может быть связано либо с затруднением ионного транспорта, либо с увеличением вклада дырочной составляющей в общую проводимость. Из возможных вариантов последний является наиболее вероятным, поскольку данные **рисунка 5.24** показывают, что дырочная и ионная проводимости снижаются с ростом ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$ , но снижение ионной компоненты происходит в большей степени, чем электронной; соответственно, вклад электронной проводимости при этом возрастает.

Увлажнение воздуха приводит к некоторому снижению значений  $E_a$ , причем это наблюдается лишь для образцов с  $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$ . Такое поведение наряду с некоторым увеличением проводимости в низкотемпературной области указывает на протонный транспорт

в этих материалах. Увлажнение воздуха практически не оказывает влияние на уровень общей проводимости и соответствующую величину  $E_a$  для образцов с  $Ln = Nd$  и  $La$ . При этих условиях формирование протонов также возможно, однако изменение ионной компоненты (и ее энергии активации) является незаметным на фоне высокой дырочной проводимости.



**Рисунок 5.25** – общая проводимость керамических материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  в различных атмосферах. Влияние природы допанта  $Ln^{3+}$ .



**Рисунок 5.26** – энергия активации общей проводимости материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  для различных атмосфер.

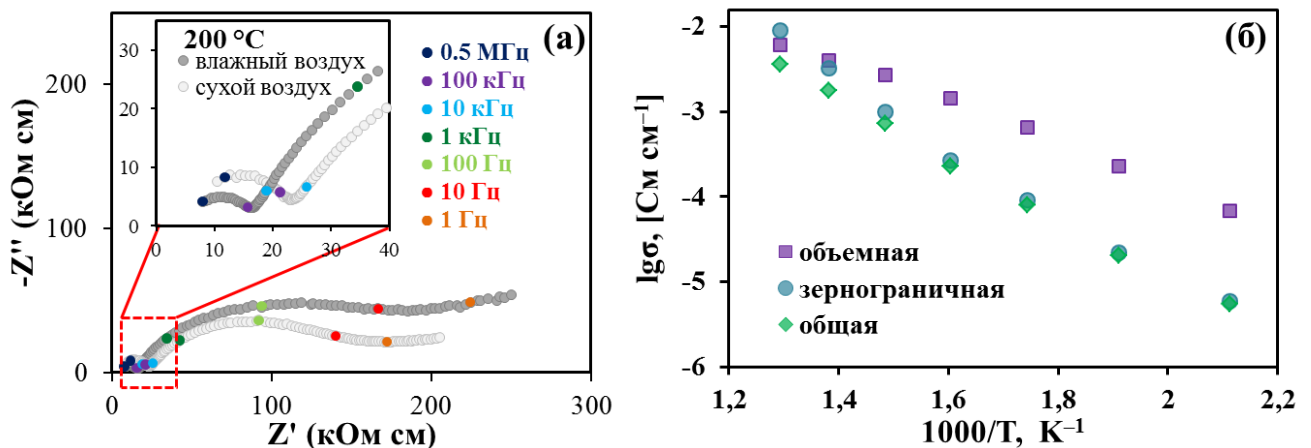
Значения  $E_a$ , определенные для атмосферы азота, несколько ниже, чем для осушенного воздуха вследствие уменьшения доли дырочной составляющей общей проводимости и, соответственно, увеличения кислородионной составляющей.

Общая проводимость материалов обладает наименьшими величинами  $E_a$  в случае увлажненного водорода; они попадают в диапазон 0.26–0.34 эВ для  $Ln = Yb, Y, Gd, Sm$  и составляют 0.38 и 0.45 эВ для  $Ln = Nd$  и  $La$ . Такие значения указывают на преимущественно протонный перенос в этих материалах, хотя для последнего материала возможен также кислородионный транспорт из-за его большой величины  $E_a$ .

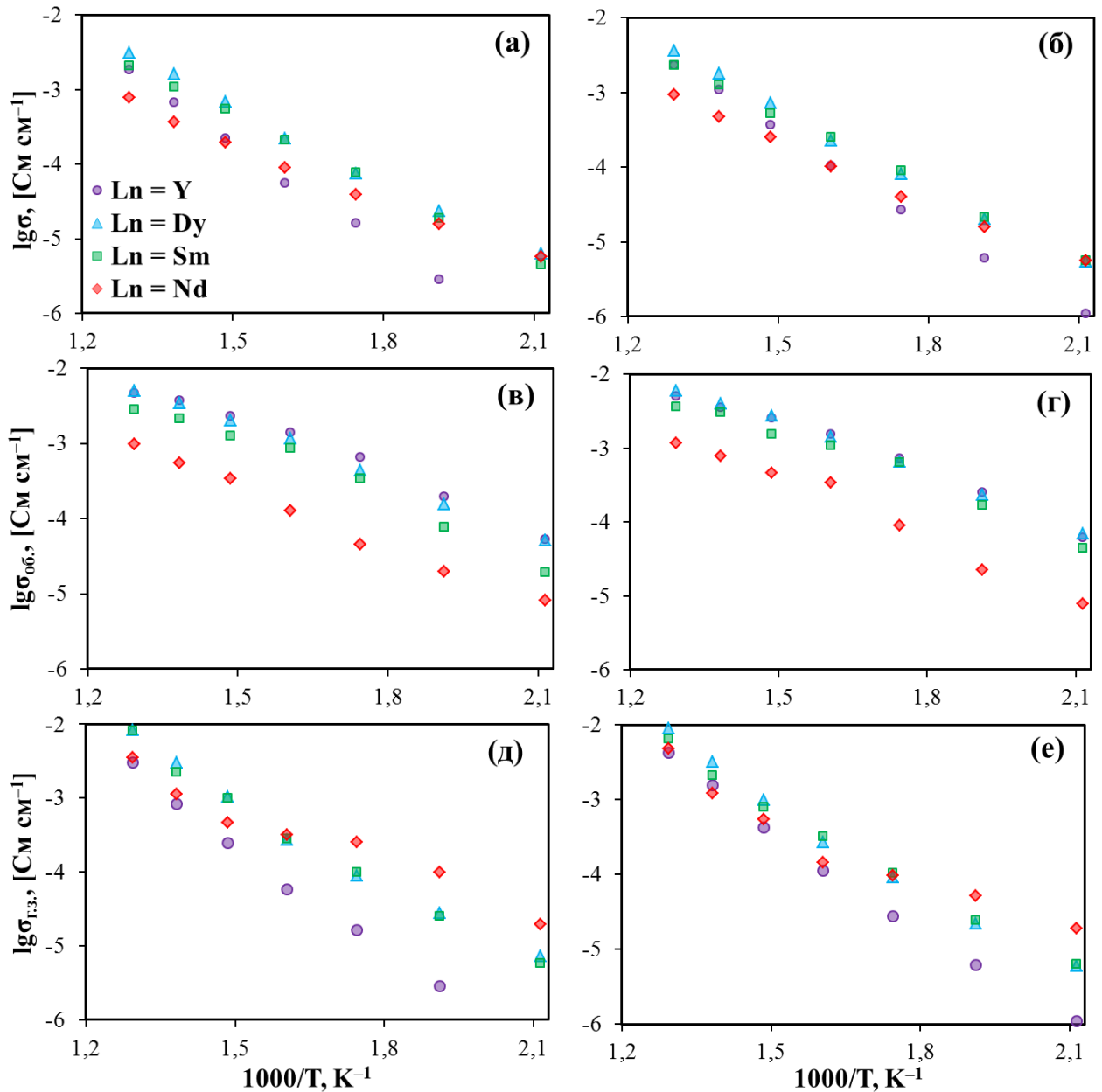
### 5.3.5. Транспортные свойства материалов в низкотемпературной области

С целью выявления взаимосвязи между природой редкоземельного элемента в  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  и величинами объемной и зернограничной проводимостей, методом электрохимического импеданса были изучены образцы с  $Ln = Y, Sm$  и  $Nd$ . Помимо них в общее рассмотрение был включен диспрозий-содержащий образец ( $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ ), интерес к которому возник при анализе данных предыдущего раздела.

Транспортные характеристики выбранных материалов были изучены в интервале температур 200–500 °С (в котором доминирует ионная проводимость) в атмосферах сухого ( $p_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-4}$ ) и влажного ( $p_{H_2O} = 0.03$ ) воздуха. Измерения проводили в условиях охлаждения после выдержки образца в заданной атмосфере при 500 °С в течение 10 ч. Полученные годографы импеданса обрабатывали аналогично тому, как это описано в [разделе 3.3.3](#); на [рисунке 5.27](#) в качестве примера представлен характеристический вид спектров и результаты расчета соответствующих проводимостей для образца с  $Ln = Dy$ .



**Рисунок 5.27** – типичные годографы импеданса для образца состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$  при 200 °С (а) и его температурные зависимости общей, объемной и зернограничной проводимостей во влажном воздухе (б).



**Рисунок 5.28** – общая (а, б), объемная (в, г) и зернограничная (д, е) проводимости материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в сухом (а, в, д) и влажном (б, г, е) воздухе.

На **рисунке 5.28** показаны результаты импедансных исследований керамических образцов в форме температурных зависимостей общей проводимости и ее составляющих.

Объемная проводимость материалов в атмосфере сухого воздуха напрямую зависит от природы редкоземельного элемента, уменьшаясь с ростом ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  в  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (**рисунке 5.28в**). Теоретически должна наблюдаться обратная тенденция, поскольку при одинаковой концентрации кислородных вакансий, заданной количеством акцепторной примеси

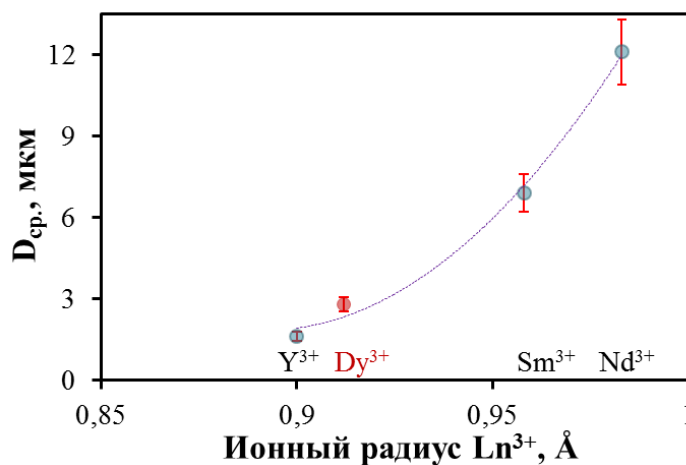
$$[\text{Ln}'_{\text{Ce,Zr}}] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}], \quad (5.7)$$



их подвижность должна возрастать с увеличением размеров катионов и, соответственно, свободного объема перовскитной ячейки. Однако объем элементарной ячейки этих материалов слабо варьируется с размером допанта ([таблица 5.4](#)), указывая на перераспределение крупных катионов по А- и В-подрешеткам перовскита  $ABO_3$ . Такое перераспределение, как отмечено ранее, приводит к эффективному снижению концентрации кислородных вакансий. Как следствие, ионная проводимость, доминирующая при этих температурах, также снижается. Этот факт является еще одним косвенным свидетельством, подтверждающим возможность частичного замещения бария редкоземельными элементами.

Стоит отметить, что проводимость Dy-содержащего образца конкурирует с таковой для Y-содержащего, особенно для увлажненной атмосферы при сравнительно высоких температурах ([рисунок 5.28г](#)). Заметного различия проводимостей других образцов, полученных для сухого или увлажненного воздуха, не наблюдается.

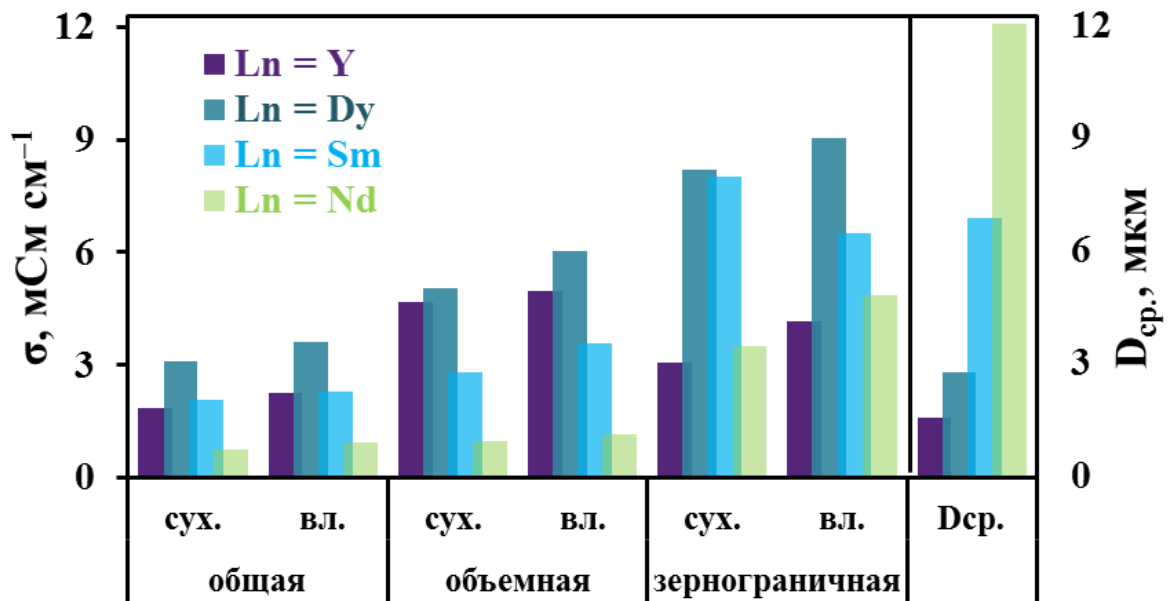
Интересными являются тенденции, выявленные для границ зерен ([рисунок 5.28д и е](#)). Зернограничная проводимость керамических образцов при низких температурах находится в прямой взаимосвязи с параметрами их микроструктуры: проводимость тем выше, чем ниже удельная площадь границ зерен или, другими словами, больше размеры зерен керамики (см. модифицированный [рисунок 5.20](#)). Однако при относительно высоких температурах (более 300 °С для сухого воздуха и 250 °С для влажного воздуха) тенденции изменяются, и наиболее высокопроводящим становится Dy-содержащий образец. Благодаря наилучшему транспорту как по объему, так и по границам зерен, его общая проводимость превышает аналогичные параметры для остальных материалов ([рисунок 5.28а и б](#)). Ниже представлено возможное объяснение этому экспериментальному результату.



**Рисунок 5.20** (модифицированный) – средний размер зерен образцов состава  $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Ln_{0,2}O_{3-\delta}$ , спеченных при 1450 °С (5 ч). Изображение поверхности керамики  $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Dy_{0,2}O_{3-\delta}$ , на основе которого оценена величина  $D_{ср.}$ , показано на [рисунке В8](#).

Из сопоставительного анализа, представленного при 500 °С (**рисунок 5.29**) очевидно, что для зависимости  $\sigma_{з.г.} = f(rLn^{3+})$  характерен ярко выраженный максимум. Он может быть объяснен двумя конкурирующими эффектами. С одной стороны, рост ионного радиуса катиона редкоземельного элемента сопровождается уменьшением удельной площади границ зерен в керамике за счет роста самих зерен; это должно приводить к уменьшению сопротивления границ зерен. С другой стороны, происходит нарушение стехиометрии материалов в случае крупных  $Ln^{3+}$ , которое приводит к возможному формированию наноразмерных и плохопроводящих фаз ( $BaO$  в сухом воздухе,  $Ba(OH)_2$  во влажном воздухе); это должно приводить к увеличению сопротивления границ зерен.

Для материалов, содержащих большие катионы  $Ln^{3+}$ , дополнительных фаз в обнаружимом количестве не выявлено, но спекание тех же образцов при более высокой температуре (1600 °С) может приводить к формированию примесей, которые, например, были зафиксированы методом РЭМ для  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Nd_{0.2}O_{3-\delta}$  [401]. При этом максимум для зависимости  $\sigma_{з.г.} = f(rLn^{3+})$  становится еще более выраженным (**рисунок В9**), указывая на более сильное отклонение реальной стехиометрии образцов с  $Ln = Sm$  и  $Nd$  от номинально заданной.



**Рисунок 5.29** – проводимость (в сухом и влажном воздухе при 500 °С) и средний размер зерен керамических материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ .

Можно заключить, что Dy-содержащий материал обладает высокими транспортными свойствами, которые не уступают по своим показателям представителю хорошо изученных Y-допированных церато-цирконатов бария. Кроме того, как видно из **рисунка 5.29**, увлажнение воздуха приводит к повышению общей, объемной и зернограничной проводимости практически

для всех материалов, что может быть объяснено только за счет роста протонной компоненты. При этом для образца с диспрозием протонная проводимость принимает максимальные значения.

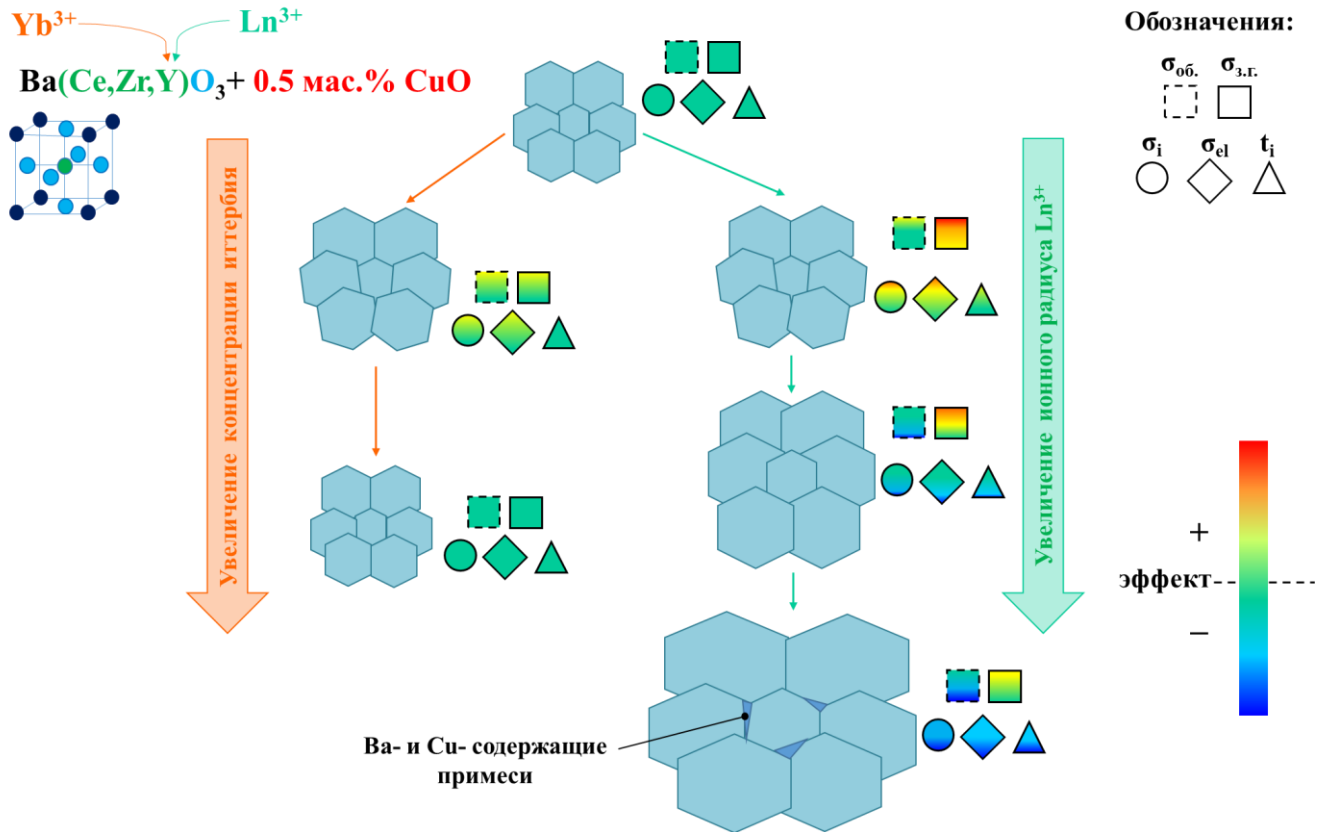
На основе представленных результатов, материал состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  показал свою перспективность, вследствие чего он был использован в качестве электролита для единичной ячейки ТОТЭ, аттестация которой представлена в [разделе 7.3](#).

#### 5.4. Выводы к Главе 5

В рамках настоящей главы рассмотрены стратегии модифицирование состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  с целью получения протонпроводящих электролитов с улучшенными транспортными характеристиками. Модифицирование включает частичное замещение иттрия на иттербий, обладающий близким ионным радиусом ( $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0, 0.05 \dots 0.2$ ), и полное замещение иттрия на элементы ряда лантаноидов ( $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ). Для полученных материалов исследованы особенности фазообразования, а также изучены кристаллические, термомеханические и электрические характеристики.

Все материалы системы  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  получены в однофазном виде. Замещение иттрия на иттербий не оказывает заметного влияния на кристаллические свойства, усадку и относительную плотность керамических образцов. Анализ транспортных характеристик ([рисунок 5.30](#)) показывает, что проводимость образцов не зависит от химической природы допанта, но находится в корреляции с параметрами микроструктуры (средним размером зерен), которые, по-видимому, определяются предысторией получения материалов.

Отличия в свойствах материалов системы  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  более выражены. Практически все (за исключением La-содержащего) материалы получены в однофазном и газоплотном виде. Впервые показано формирование текстуры на поверхности керамических образцов, степень которой достигает 93% в случае  $\text{Ln} = \text{La}$ . Предложено объяснение этому явлению, которое заключается в перераспределении крупных катионов редкоземельных элементов по А- и В-подрешеткам перовскитной структуры  $\text{ABO}_3$ . Это приводит к возможному различию в реальном и номинальном составах материалов, формированию примесной фазы  $\text{BaO}$  на границах зерен и уменьшению эффективной концентрации кислородных вакансий. Результаты, полученные с помощью методов РЭМ, дилатометрии и импедансной спектроскопии, подтверждают предложенное объяснение.



**Рисунок 5.30** — схематическая взаимосвязь между составом материалов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , их керамическими и транспортными характеристиками.

Согласно анализу транспортных свойств керамики  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (**рисунок 5.30**), наибольшей проводимостью (в том числе, объемной и зернограничной) характеризуется образец состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  со сравнительно небольшим ионным радиусом допанта. Это реализуется благодаря удачному сочетанию двух эффектов: для Dy-содержащего образца характерно уменьшенное сопротивление границ зерен по сравнению с Y-содержащим аналогом за счет больших зерен и по сравнению с Sm- и Nd-содержащими аналогами за счет меньшего отклонения реального состава от номинального. С точки зрения особенностей ионного и электронного переноса, рост ионного радиуса в  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  приводит к такому же результату, как увеличение содержания циркония в  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : абсолютный уровень ионной проводимости при этом уменьшается, а вклад электронной проводимости — возрастает. Поэтому церато-цирконаты бария, содержащие допанты с относительно небольшими ионными радиусами, являются наиболее перспективными электролитами.

## Глава 6. Электрохимические сенсоры на основе протонпроводящих электролитов и их аналитические возможности

В данном разделе представлены результаты испытания и показаны возможности применения трех типов электрохимических сенсоров:

- (1) амперометрический водородный сенсор на основе электролита состава  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ \* [402];
- (2) комбинированный (амперометрический и потенциометрический) водородный сенсор на основе электролита состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [403];
- (3) амперометрический сенсор на основе комбинации кислородионного (YSZ) и протонпроводящего ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ ) электролитов для анализа концентрации воды в газовых атмосферах при повышенных температурах [404].

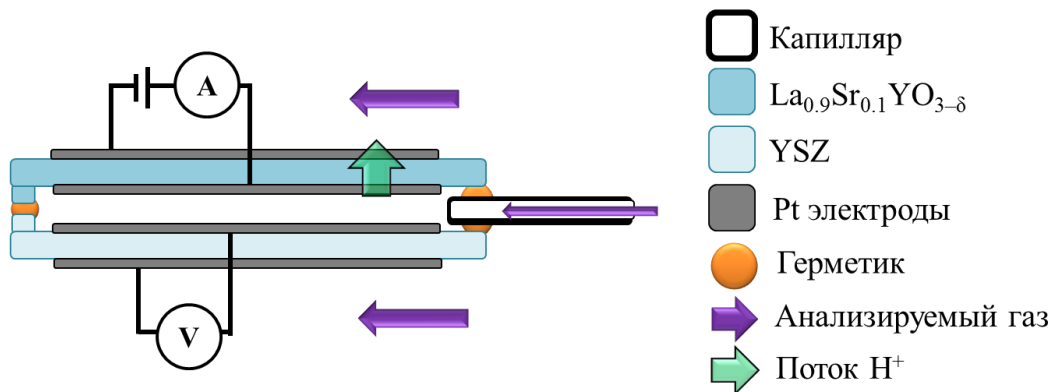
Работоспособность сенсора (1) типа была проверена в атмосфере  $(100-x)\text{N}_2+x\text{H}_2$ , которая в дальнейшем обозначается как  $x\text{H}_2/\text{N}_2$ , сенсора (2) типа – в атмосфере состава  $98[(1-x)\text{N}_2+x\text{H}_2]+2\text{H}_2\text{O}$  или  $x\text{H}_2/(\text{N}_2+\text{H}_2\text{O})$ , а сенсора (3) типа – в атмосфере состава  $(100-x)\text{N}_2+x\text{H}_2\text{O}$  или  $x\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ . Присутствие паров воды во втором случае необходимо для увеличения значения  $p\text{O}_2$  в исследуемой атмосфере. Предварительный анализ (не представлен здесь) показал, что работоспособность водородного сенсора на основе  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  нарушалась в сухой атмосфере  $\text{H}_2+\text{N}_2$ . По-видимому, это связано с частичным восстановлением ионов  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ , что приводило к возникновению электронной проводимости в электролите [246]. Конструкции сенсоров и методика их испытания описаны в [разделах 2.1.4](#) и [2.5.2](#).

### 6.1. Водородный сенсор на основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$

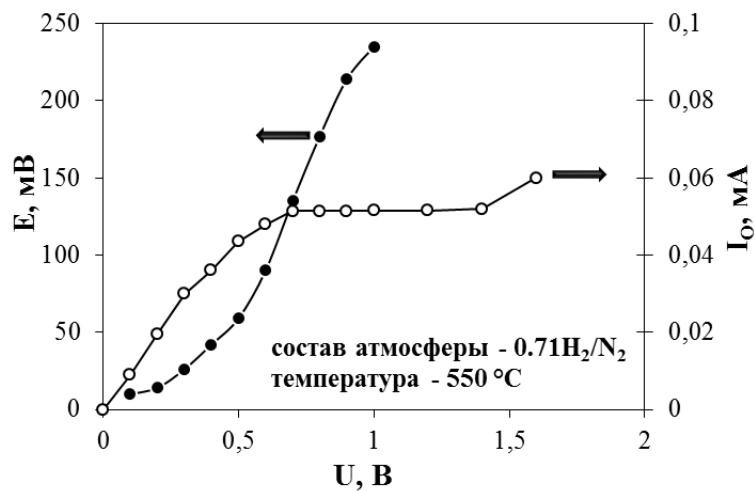
На [рисунке 6.1](#) представлена принципиальная схема сенсора (1) типа, а на [рисунке 6.2](#) пример его характеристических зависимостей – разности потенциала ( $E$ ), возникающей между электродами кислородионного электролита (YSZ), и тока откачки ( $I_0$ ), протекающего через протонный электролит ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ ), в зависимости от приложенного напряжения ( $U$ ).

\* Хотя иттрий лантана не относится к  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ , он также является протонпроводящим электролитом, характеризующимся широкой электролитической областью. Краткие сведения о функциональных характеристиках допированного  $\text{LaYO}_3$  представлены в [Приложении В](#).

Видно, что величина  $I_0$  сначала резко возрастает, а затем стабилизируется при увеличении  $U$ . Область независимости тока от приложенного напряжения характеризуется, как отмечено в **разделе 1.5.1**, предельным током ( $I_{lim}$ ). Величина и ширина области  $I_{lim}$  для конкретной конструкции сенсора зависит от внешних условий (температура и парциальное давление анализируемого компонента). При более высоких значениях  $U$  вновь наблюдается рост  $I_0$ . Этот факт обычно связывают с появлением электронной проводимости в электролите, началом частичного разложения материала [ 405 ] или электролизом паров воды [ 406 ], которые присутствуют в следовых количествах даже в “сухих” газах. Поэтому подачу высоких значений напряжения на электроды ячейки прекращали при первых признаках увеличения  $I_0$ . Величина  $E$  также увеличивается с ростом  $U$  вследствие уменьшения концентрации водорода во внутренней полости сенсора ( $p(H_2)$ ) за счет электрохимической откачки. Для приведенного примера оценочное значение  $p(H_2)$  равно  $9.4 \cdot 10^{-6}$  при  $E \approx 235$  мВ ( $U = 1$  В). Стоит отметить, что в данной конструкции сенсора функциональное назначение электрохимической ячейки Pt|YSZ|Pt состоит лишь в подтверждении факта изменения состава атмосферы во внутренней полости устройства относительно наружной.

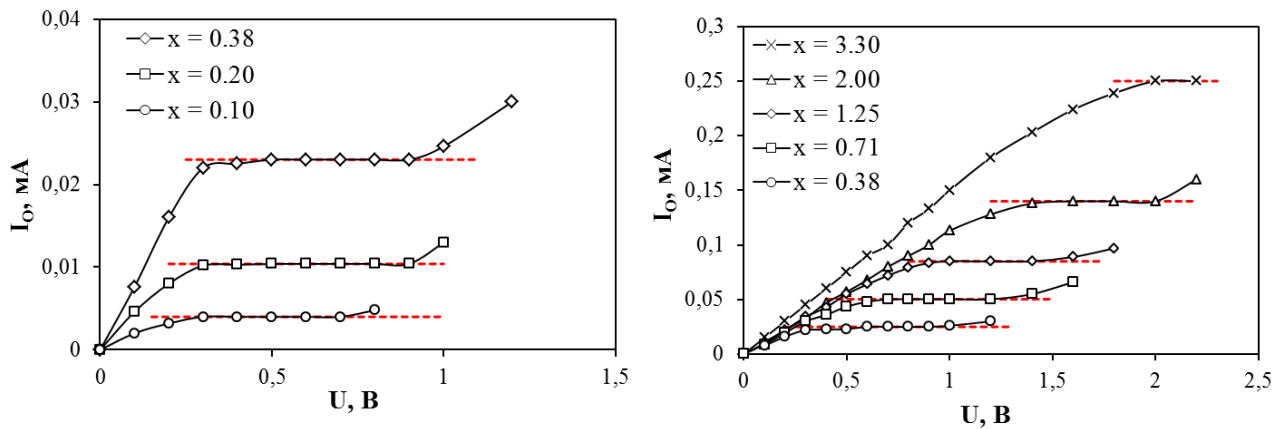


**Рисунок 6.1** – принципиальная схема работы сенсора (1) типа.

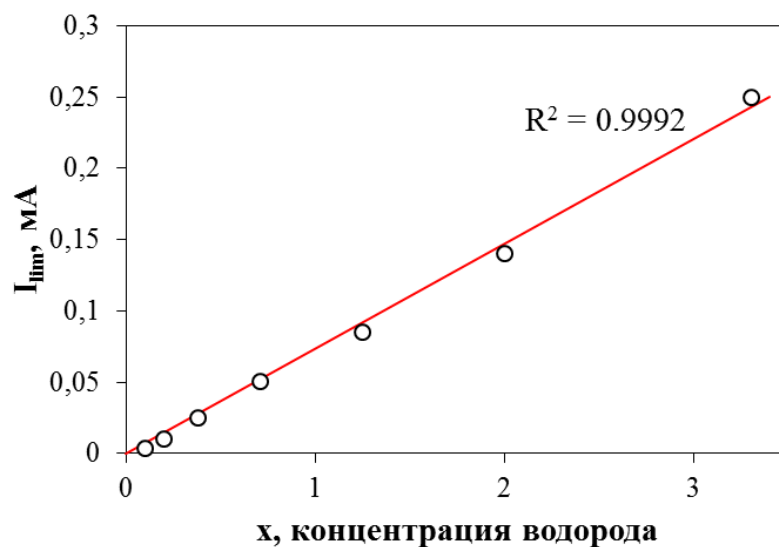


**Рисунок 6.2** – зависимость разности потенциала и тока откачки от приложенного напряжения для сенсора (1) типа.

Вольтамперные характеристики данного сенсора для различных концентраций водорода в  $x\text{H}_2/\text{N}_2$  представлены на **рисунке 6.3**. Видно, что выход тока откачки на плато сдвигается в область бóльших  $U$  с ростом концентрации водорода; при этом протяженность плато несколько уменьшается. Это является характерным явлением для амперометрических сенсоров [407], которое может быть объяснено использованием высоких  $U$ , требуемых для откачки большого количества водорода из внутренней полости сенсора. Для сенсоров, работающих в амперометрическом режиме, диапазон значений  $U$  был ограничен верхней границей в 2.5 В. Поэтому сенсор на основе  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$  по результатам проведенных экспериментов способен определять лишь малые концентрации водорода в восстановительных атмосферах (0.38–3.30% при 550 °С, см. **рисунк 6.4**).



**Рисунок 6.3** – ток откачки как функция приложенного напряжения при 550 °С для различных концентраций водорода в  $x\text{H}_2/\text{N}_2$ . Штрихпунктирными линиями показаны величины предельного тока.



**Рисунок 6.4** – зависимость предельного тока от концентрации водорода в  $x\text{H}_2/\text{N}_2$  при 550 °С.

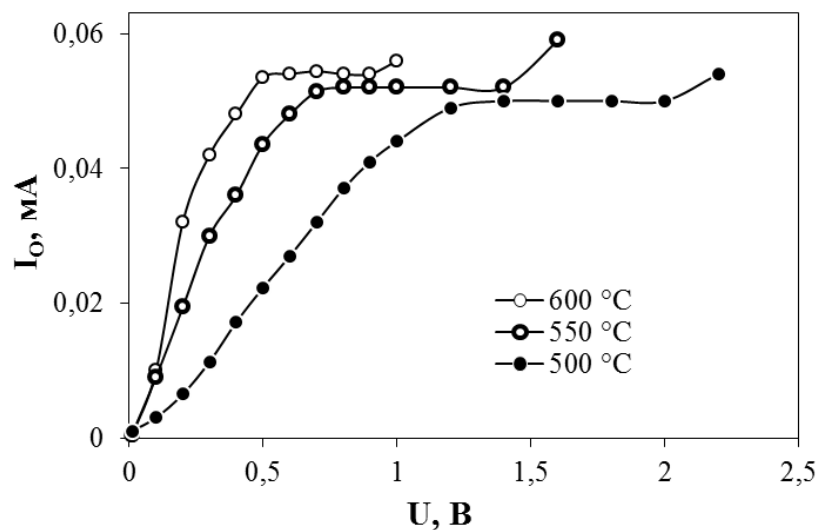
Вольтамперные характеристики для ячейки на основе протонпроводящего электролита при различных температурах приведены на [рисунке 6.5](#). Рост величины  $I_{lim}$ , вызванный увеличением значения коэффициента взаимной диффузии ([уравнение \(1.59\)](#)), находится в качественном согласии с теоретическими представлениями. Для проверки количественного соответствия, был определен коэффициент  $n$  в [уравнении \(5.1\)](#). Так, комбинируя [уравнения \(1.60\)](#) и [\(1.61\)](#), можно получить следующее выражение:

$$I_{lim} = \frac{2F \cdot \left[ D_0(H_2) \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \cdot \frac{P_0}{P} \right] \cdot S \cdot P}{RTL} p_{H_2} = \frac{2F \cdot D_0(H_2) \cdot S \cdot P_0}{RLT_0^n} p_{H_2} \cdot T^{n-1}, \quad (6.1)$$

которое после процедуры логарифмирования приводит к уравнению:

$$\lg I_{lim} = \lg \left[ \frac{2F \cdot D_0(H_2) \cdot S \cdot P_0}{RLT_0^n} p_{H_2} \right] + (n-1) \lg T. \quad (6.2)$$

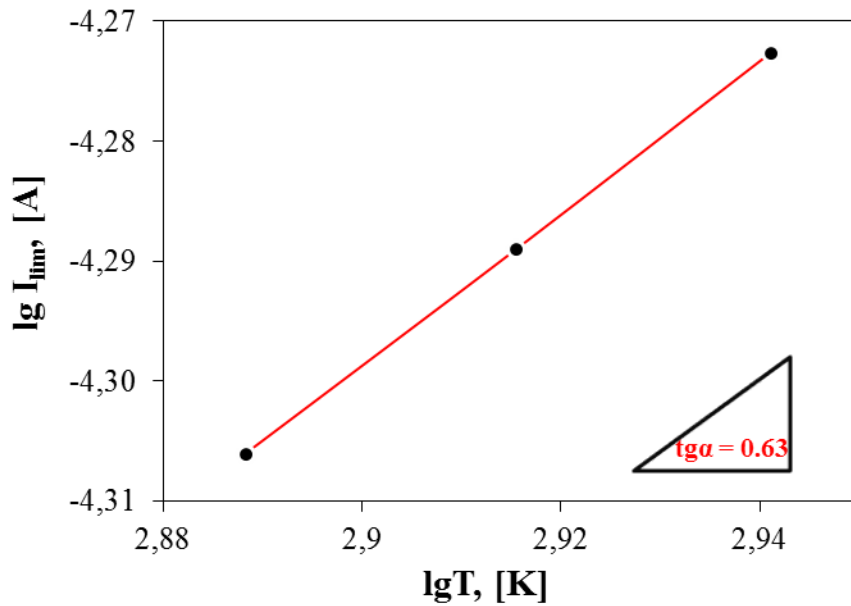
Тангенс угла наклона этой зависимости в координатах “ $\lg I_{lim} - \lg T$ ” равен величине  $n-1$ . Экспериментальное значение параметра  $n$  равняется 1.63 ([рисунком 6.6](#)). Для сопоставления полученной величины с табличными данными нами был использован справочник [244] (таблица 2.2.4), в котором  $n = 1.72$  для газовой смеси  $N_2+H_2$  в температурном интервале 500–600 °С. Таким образом, отклонение экспериментального значения от теоретического уровня составляет ~5%. Такое отклонение соответствует ошибке определения коэффициентов взаимной диффузии, которая не превышает 11% при температуре 700 °С. Стоит отметить, что табличные значения  $D_0(H_2)$  и  $n$  соответствуют лишь эквимолярной смеси водорода и азота, и они могут изменяться в зависимости от соотношения компонентов (см., например, [таблицу В2](#) из работы [408]).



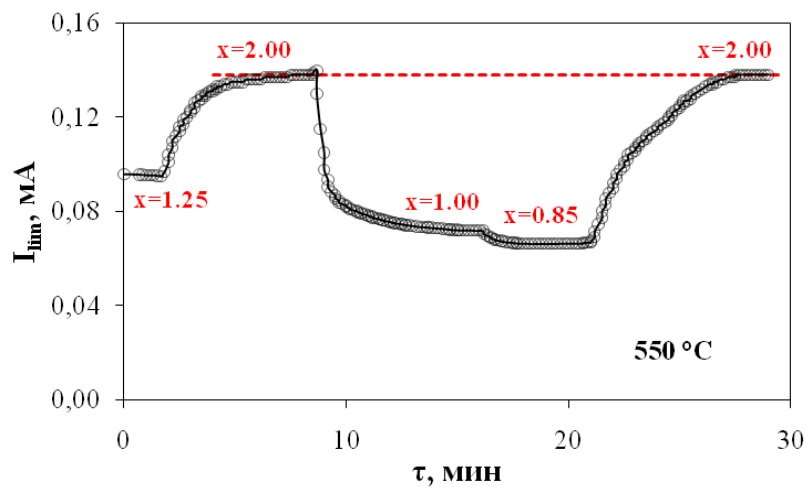
**Рисунок 6.5** – зависимость тока откачки от приложенного напряжения при различных температурах для газовой смеси состава 1H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.



**Рисунок 6.7** показывает временную зависимость  $I_{lim}$  при изменении состава газовой атмосферы. Видно, что скорость установления стационарного состояния при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  варьируется в диапазоне 5–7 мин в зависимости от величины изменения концентрации  $\text{H}_2$ . При этом сенсор демонстрирует хорошую воспроизводимость данных. Однако столь медленный выход на равновесные значения вызван наличием в конструкции сенсора капилляра, выполняющего функцию диффузионного барьера, тогда как, например, время отклика для сенсоров потенциометрического типа обычно не превышает 1 мин из-за отсутствия подобных диффузионных затруднений [114,241].



**Рисунок 6.6** – температурная зависимость предельного тока для газовой смеси состава  $1\text{H}_2/\text{N}_2$ .



**Рисунок 6.7** – динамическая характеристика изменения величины предельного тока для сенсора (1) типа при импульсном изменении состава газовой атмосферы  $x\text{H}_2/\text{N}_2$ .

## 6.2. Водородный сенсор на основе $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Для сенсора на основе электролита состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , работающего в амперометрическом режиме (рисунок 6.8а), также получены вольтамперные кривые в зависимости от концентрации водорода в газовой атмосфере состава  $x\text{H}_2/(\text{N}_2+\text{H}_2\text{O})$  при фиксированной температуре (рисунок 6.9а) и в зависимости от температуры при фиксированном составе газа (рисунок 6.10а).

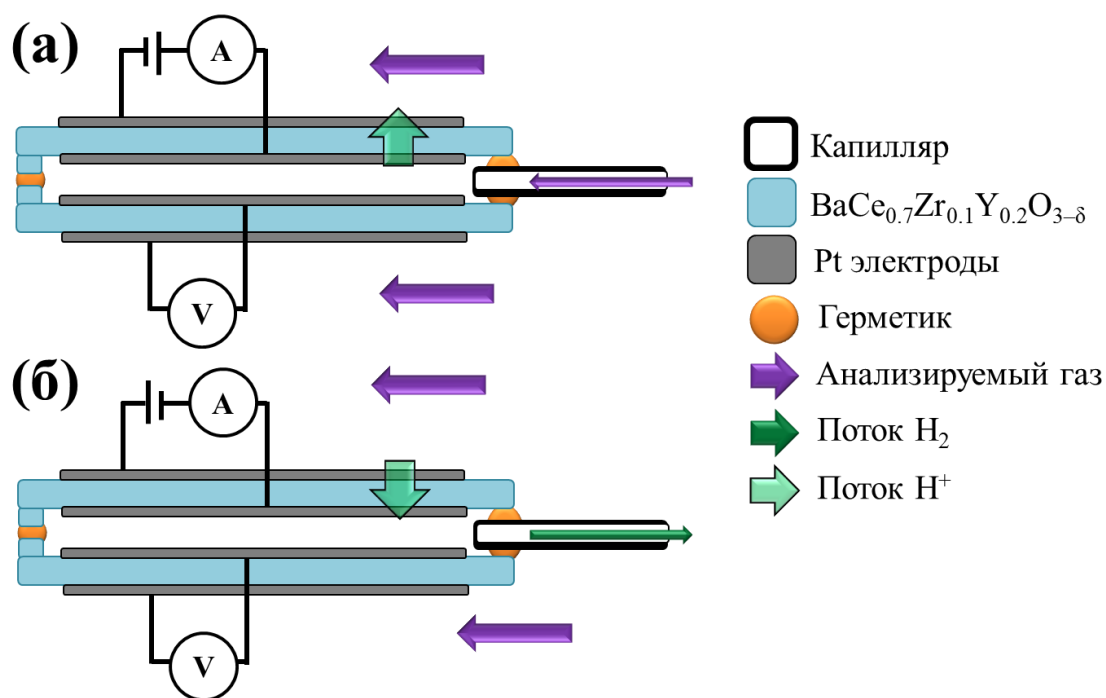
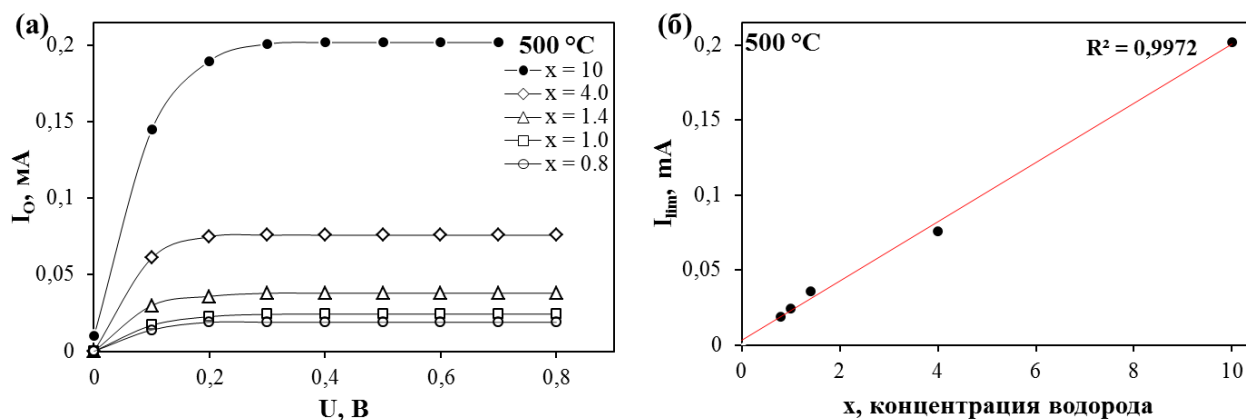


Рисунок 6.8 – принципиальная схема работы сенсора (2) типа в амперометрическом (а) и потенциометрическом (б) режимах работы.

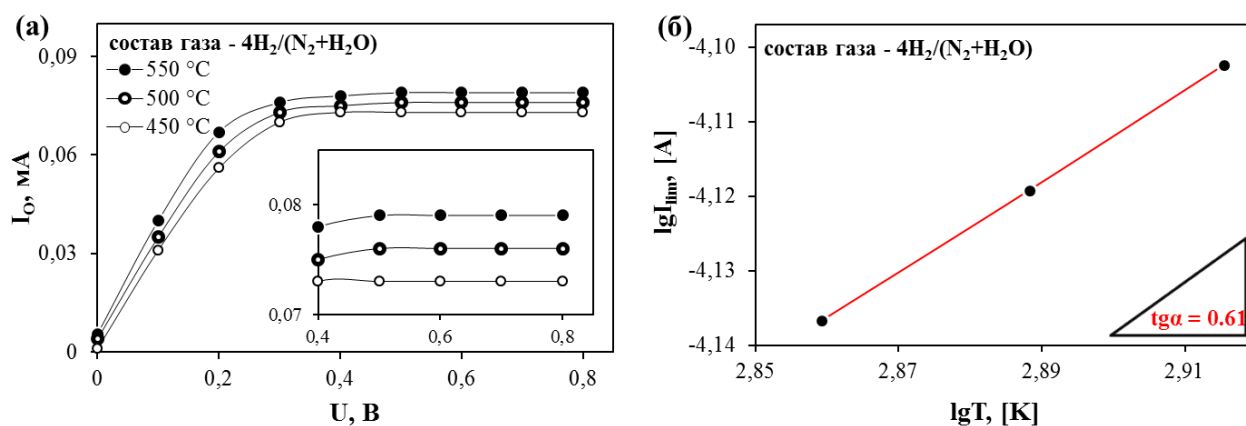
Полученные зависимости сохраняют поведение, описанное выше для амперометрического сенсора на основе электролита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ . Однако стоит отметить, что, в отличие от сенсора (1) типа, для сенсора (2) типа ток откачки выходит на предельное значение при меньших значениях  $U$ , а область, соответствующая  $I_{\text{lim}}$ , намного шире (0.3–0.8 V). Причиной этого может являться меньшее общее сопротивление электрохимической ячейки на основе электролита  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  по сравнению с  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ . Поэтому сенсор (2) типа позволяет измерять концентрации  $\text{H}_2$  в более широких диапазонах (до 10 об.%), как показывает линейная калибровочная зависимость, приведенная на рисунке 6.9б.

На основе данных температурной зависимости предельного тока (рисунок 6.10б), как и для сенсора (1) типа, был определен коэффициент  $n$  в уравнении (6.1). Его величина составила 1.61, что находится в хорошем соответствии с ранее полученным значением. Этот факт

указывает на то, что на принцип работы электрохимических сенсоров не влияет состав протонпроводящих электролитных материалов.



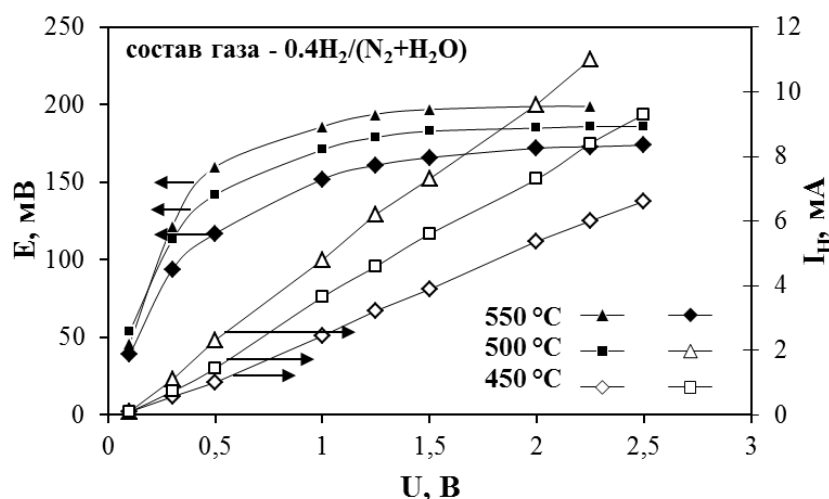
**Рисунок 6.9** – зависимость тока отдачи от приложенного напряжения для газовой атмосферы состава  $xH_2/(N_2+H_2O)$  (а) и соответствующая этим данным калибровочная зависимость (б).



**Рисунок 6.10** – зависимость тока отдачи от приложенного напряжения (а) и температурная зависимость предельного тока в логарифмических координатах (б).

Необходимо отметить, что использование графического метода позволяет также оценить величину  $D_0(H_2)$ , которая важна с точки зрения расчетов процессов массо- и теплопереноса. Это становится возможным, так как остальные параметры, входящие в первое слагаемое правой части **уравнения (6.2)**, постоянны. Значение  $D_0(H_2)$  при 20 °C, рассчитанное на основе полученных экспериментальных данных, равно  $0.58 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , тогда как табличное значение несколько выше ( $\sim 0.69 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  [244]). Несмотря на различие между ними (16%), в рамках настоящего исследования получена величина одного и того же порядка, что при возможном различии в диаметре капилляра по его длине и непостоянстве  $D_0(H_2)$  и  $n$  параметров в зависимости от соотношения газовых компонентов может считаться вполне удовлетворительным результатом.

На **рисунке 6.11** представлены вольтамперные характеристики и генерируемые значения  $E$  при различных температурах в случае потенциометрической работы сенсора (**рисунке 6.86**). Увеличение напряжения ( $U$ ) инициирует увеличение тока накачки ( $I_H$ ). В этом случае происходит электрохимическое натекание водорода через электролит из анализируемого газа во внутреннее пространство сенсора. Видно, что величина  $E$  сначала быстро увеличивается, а затем выходит на постоянное значение при достижении  $U = 2-2.5$  В. Данное поведение связано с процессами постепенного вытеснения азота и паров воды водородом и формирования, в конечном итоге, водородной атмосферы. Это позволяет использовать **уравнение (2.16)** для парциального давления водорода в анализируемом газе ( $p^{\text{H}_2}$ ) относительно атмосферы сравнения ( $p^{\text{H}_2} = 1$ ). Например, в представленном примере величина  $E$  в стационарных условиях достигает 0.186 В при 500 °С для атмосферы состава  $0.4\text{H}_2/(\text{N}_2+\text{H}_2\text{O})$ . Из **уравнения (2.16)** можно легко определить, что парциальное давление водорода в анализируемой атмосфере равно 0.0038 (или 0.38 об.%), которое, действительно, близко к концентрации водорода в заданной атмосфере (0.4 об.%).

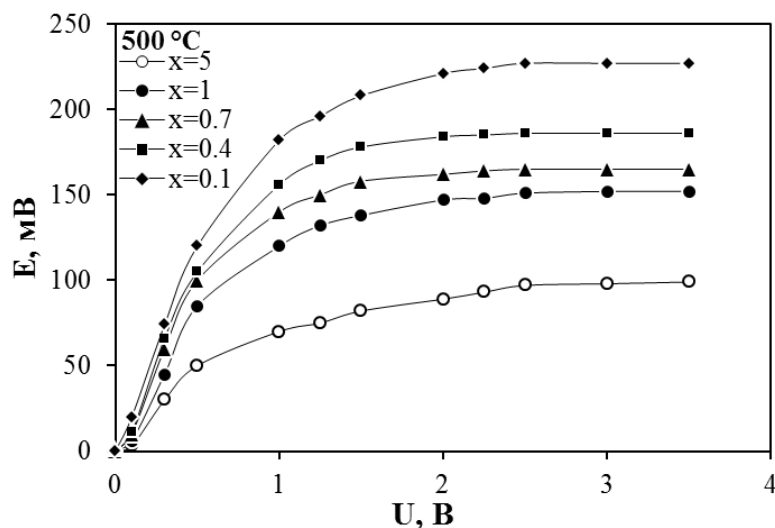


**Рисунок 6.11** – зависимости тока накачки и разности потенциалов от приложенного напряжения и температуры для сенсора (2) типа.

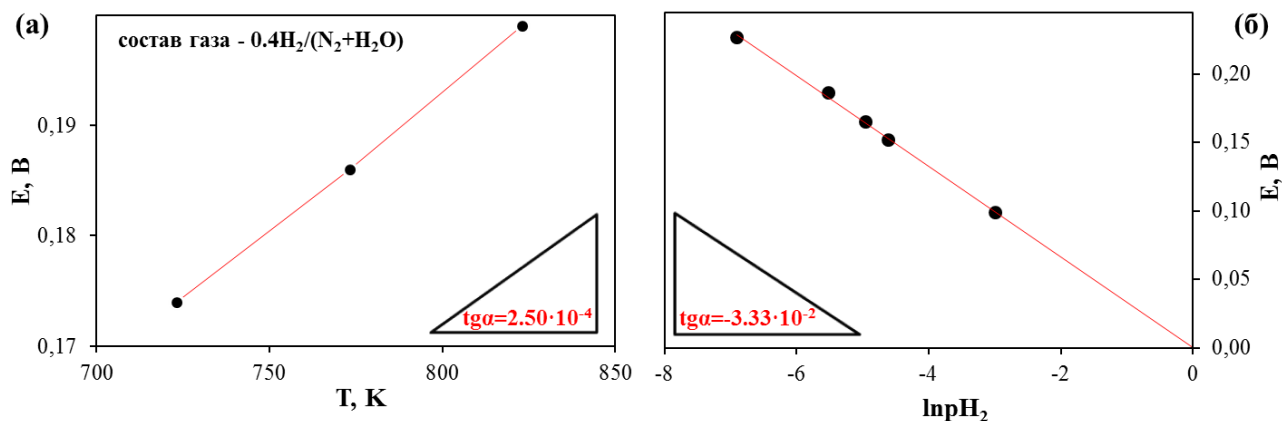
Характеристические зависимости для потенциометрического режима работы сенсора при различной концентрации водорода в  $x\text{H}_2/(\text{N}_2+\text{H}_2\text{O})$  показаны на **рисунке 6.12**. С ростом  $x$  величина  $E$  уменьшается, поскольку при этом также уменьшается перепад парциальных давлений водорода по разные стороны протонпроводящего электролита. Стоит отметить, что эти зависимости выходят на “насыщение” при приложенном напряжении 2.5–3 В, значения которого в несколько раз выше, чем в случае амперометрического режима работы сенсора. Данный факт может быть объяснен необходимостью подачи большего тока накачки через

электролит (и, соответственно,  $U$ ), требуемого для создания чисто водородной атмосферы во внутреннем пространстве сенсора.

На основе полученных данных можно судить о работоспособности сенсора, а также оценить погрешность электрохимических измерений.



**Рисунок 6.12** – разность потенциалов в зависимости от приложенного напряжения при различной концентрации водорода в газовой смеси состава  $xH_2/(N_2+H_2O)$ .



**Рисунок 6.13** – разность потенциалов в зависимости от температуры (а) и парциального давления водорода в анализируемом газе (б). Графики построены на основе данных **рисунков 6.9** и **6.10**.

Строя зависимости разности потенциала от температуры при фиксированном  $p'H_2$  или от  $p'H_2$  при фиксированной температуре (**рисунок 6.13**), можно определить тангенс угла наклона зависимости ( $tg \alpha$ ) и сравнить его с теоретическим значением. Из представленных данных экспериментальная величина  $tg \alpha$  в координатах “ $E - T$ ” равна  $2.50 \cdot 10^{-4}$ , а в координатах “ $E - \ln p'H_2$ ” –  $3.33 \cdot 10^{-4}$ .

С другой стороны, **уравнение (2.16)**

$$E_H = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p'H_2}{p''H_2} \right) \quad (2.16)$$

можно преобразовать следующим образом:

$$E_H = \frac{RT}{2F} \ln p'H_2 - \frac{RT}{2F} \ln p''H_2 \stackrel{p''H_2=1}{\Rightarrow} \frac{RT}{2F} \cdot \ln p'H_2. \quad (6.3)$$

Из этого следует, что теоретическое значение тангенса угла наклона зависимости в координатах “E – T” равно:

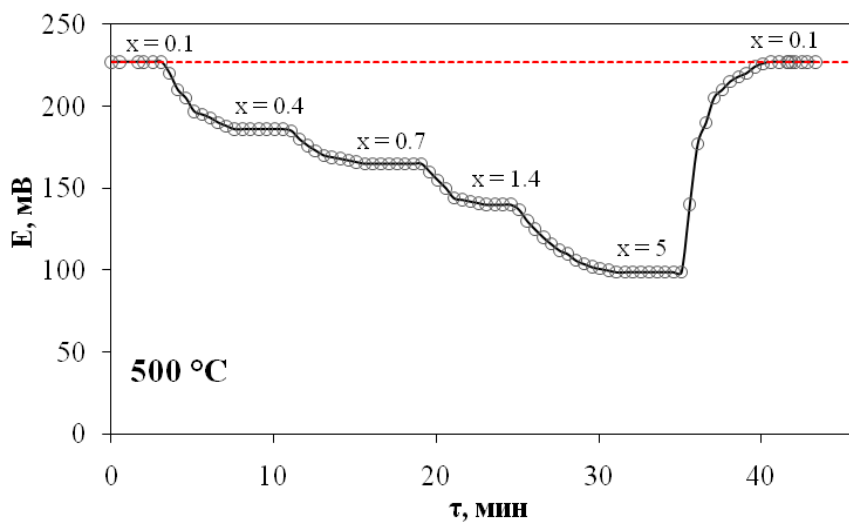
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{R}{2F} \cdot \ln p'H_2, \quad (6.4)$$

а в координатах “E – ln p'H<sub>2</sub>” равно:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{RT}{2F}. \quad (6.5)$$

Подставляя в **уравнения (6.4)** и **(6.5)** известные значения, получаем  $2.38 \cdot 10^{-4}$  и  $3.31 \cdot 10^{-2}$ . Таким образом, различие между экспериментальными и теоретическими данными не превышает 5% и 1%, соответственно. Это различие можно считать общей погрешностью аналитической способности сенсора.

Динамическая характеристика отклика сенсора при его работе в потенциометрическом режиме сходна с амперометрическим (см. **рисунок 6.14** для сенсора на основе электролита состава  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Y}\text{O}_{3-\delta}$ ) по таким параметрам, как время отклика сенсора и воспроизводимость результатов измерения.



**Рисунок 6.14** – динамическая характеристика отклика сенсора (2) типа при импульсном изменении состава газовой атмосферы  $x\text{H}_2/(\text{N}_2+\text{H}_2\text{O})$ .

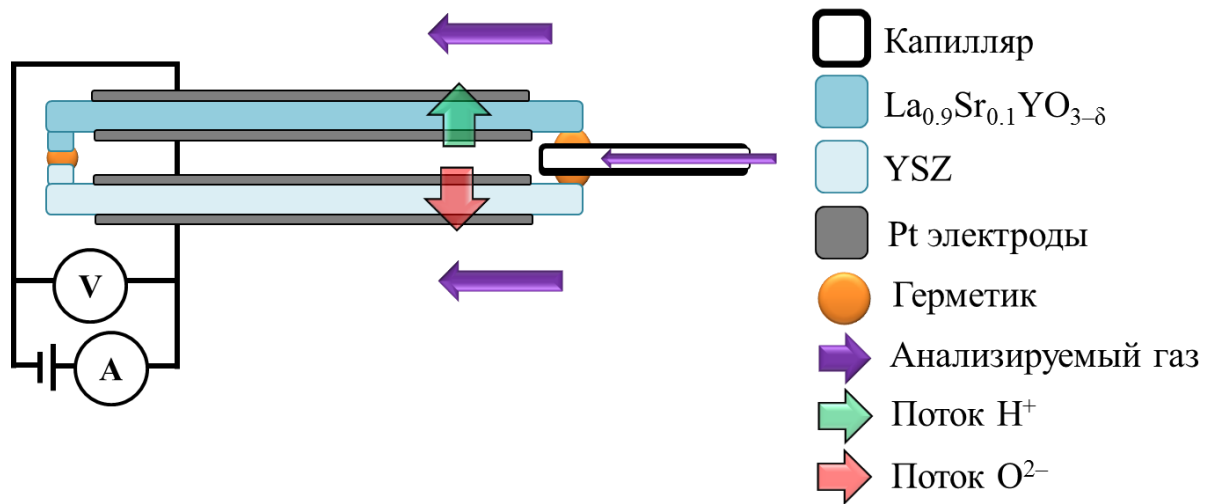
### 6.3. Сенсор водяного пара на основе кислород- и протонпроводящего электролитов

**Рисунок 6.15** схематически отражает работу сенсора (3) типа. Его конструктивная особенность состоит в том, что внутренние электроды электрохимических ячеек на основе кислородионного YSZ и протонпроводящего  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{YO}_{3-\delta}$  электролитов связаны друг с другом и образуют общую электрическую цепь. Подавая напряжение с определенной полярностью на внешние электроды электрохимической ячейки, можно проводить электрохимическое разложение паров воды, содержащихся в анализируемом газе, а по полученным значениям предельного тока – определять концентрацию или парциальное давления этого компонента в газовой смеси.

Разложение паров воды во внутренней полости сенсора реализуется согласно **реакциям (6.6)–(6.9)**, протекающим на трехфазной границе “газ/электрод/электролит”:

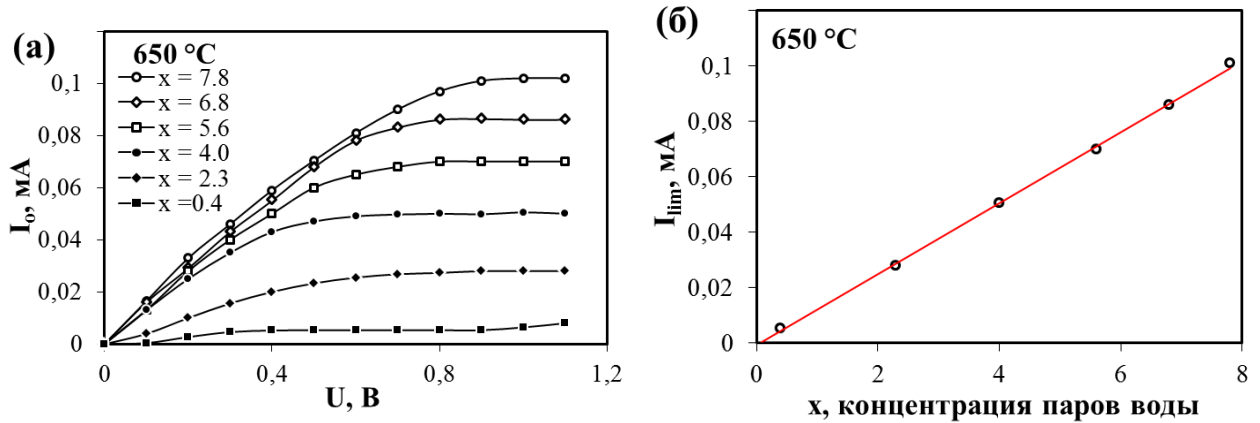


где LSY –  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{YO}_{3-\delta}$ .



**Рисунок 6.15** – принципиальная схема работы сенсора (3) типа.

Как видно из **рисунка 6.16а**, при постепенном увеличении приложенного напряжения происходит рост величины тока откачки, а затем ее выход на “плато” предельного тока, соответствующего практически полному электрохимическому разложению паров воды во внутренней полости сенсора. По этим значениям построена калибровочная кривая (**рисунка 6.16б**), которая имеет линейный вид и, соответственно, в дальнейшем может быть использована для определения влажности анализируемых газов.



**Рисунок 6.16** – зависимость тока откачки от приложенного напряжения для газовой атмосферы состава  $x\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  (а) и соответствующая этим данным концентрационная зависимость предельного тока (б).

Величина предельного тока в этом случае может быть аналитически выражена следующим образом

$$I_{lim} = \frac{2F \cdot D_0(\text{H}_2\text{O}) \cdot S \cdot P_0}{RLT_0^m} \cdot p\text{H}_2\text{O} \cdot T^{m-1}, \quad (6.8)$$

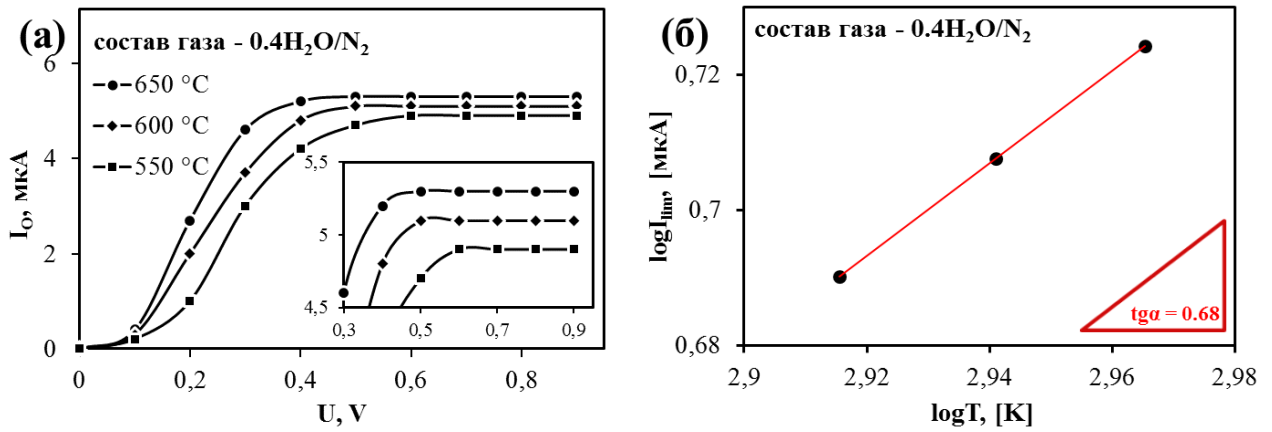
где  $D_0(\text{H}_2\text{O})$  – коэффициент взаимной диффузии газов в бинарной смеси ( $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$  для настоящей работы), а  $m$  – соответствующий эмпирический коэффициент [244,245]. Как и в предыдущем случае, основываясь на следующем выражении

$$\lg I_{lim} = \lg \left[ \frac{2F \cdot D_0(\text{H}_2\text{O}) \cdot S \cdot P_0}{RLT_0^m} p\text{H}_2\text{O} \right] + (m-1) \lg T \quad (6.9)$$

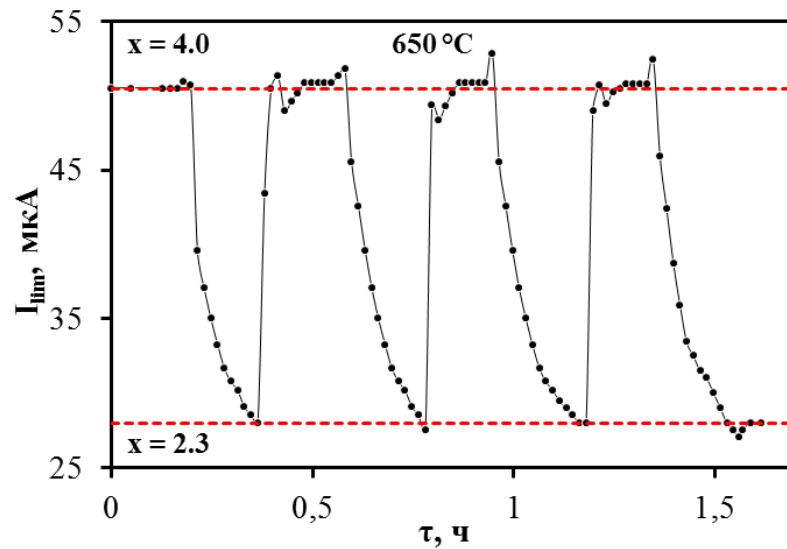
и зная температурную зависимость предельного тока, с помощью графического метода можно оценить значения параметров  $D_0(\text{H}_2\text{O})$  и  $m$  (**рисунок 6.17**). Обработка экспериментальных данных показывает, что они равны  $0.52 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  и 1.68 соответственно, тогда как анализ литературных данных для газовых смесей близкого состава [244] дает следующие результаты:  $0.60 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  и 1.63. Возможные причины отклонения величин коэффициента взаимной диффузии и показателя степени  $m$  от табличных значений приведены выше.

Динамические характеристики данного сенсора представлены на **рисунке 6.18**, из которого видно, что его время отклика составляет около 10 минут, а его показания можно считать воспроизводимыми в условиях циклического изменения параметров внешней среды.





**Рисунок 6.17** – зависимость тока отдачи от приложенного напряжения (а) и температурная зависимость предельного тока в логарифмических координатах (б).



**Рисунок 6.18** – динамическая характеристика предельного тока для сенсора (3) типа в зависимости от импульсного изменения состава газовой атмосферы  $x\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  ( $U = 0.8 \text{ В}$ ).

Стоит отметить, что последний тип сенсора, рассмотренный в настоящей главе, может представлять основу принципиально нового электрохимического устройства – осушителя газов, который может пригодиться для различных высокотемпературных этапов и стадий пищевой, химической, нефтехимической или металлургической промышленности, например, для производства и упаковки продуктов, снижения коррозионных процессов, предотвращения формирования побочных продуктов при электролизе расплавов и др.

#### 6.4. Выводы к Главе 6

В настоящей главе представлены результаты электрохимических испытаний трех новых типов сенсоров с потенциометрическим и/или амперометрическим принципом работы. Протонпроводящие керамические образцы являлись основой разработанных (водородных) сенсоров, а в качестве анализируемых сигналов выступали электрическая разность потенциалов (потенциометрия) и предельный ток (амперометрия), которые достигали достаточно высоких и хорошо регистрируемых значений. Были получены концентрационные и температурные зависимости этих параметров, которые можно использовать в дальнейшем в качестве калибровочных данных для определения концентрации водорода и паров воды (от 0.1 до 10 об.%) в газовых атмосферах в среднетемпературном интервале (450–650 °С). Помимо этого, показана возможность оценки значений коэффициентов диффузии для бинарных газовых смесей, содержащих водород или пары воды.

Достоверность функционирования водородных сенсоров была подтверждена путем сопоставления экспериментальных данных с теоретическими значениями и последующего выявления их соответствия фундаментальным законам (реализация линейных зависимостей) или литературным (табличным) данными. Устойчивость работы сенсоров показана на основе достижения воспроизводимых величин отклика электрохимических ячеек ( $E$ ,  $I_{lim}$ ) в условиях циклического изменения концентрации анализируемого компонента в газовой среде.

Хотя динамические характеристики сенсоров, вызванные наличием диффузионного канала, требуют дальнейшего увеличения, полученные данные показывают, что каждый из сенсоров обладает высокой точностью отклика при изменении внешних факторов (температура и парциальные давления компонентов) и хорошей устойчивостью.

## Глава 7. Испытания ячеек ТОТЭ на основе протонпроводящих материалов

В данном разделе отражены результаты испытания единичных ячеек ТОТЭ с различными тонкослойными протонпроводящими электролитами. Состав функциональных слоев и условия испытания ТОТЭ сведены в **Таблице 7.1**.

Ниже будет показана принципиальная возможность работы электрохимических ячеек, полученных с применением метода совместной прокатки пленок, а также будут выявлены закономерности изменения транспортных свойств электролитов в зависимости от внешних параметров (температура и состав газовых фаз).

**Таблица 7.1** – единичные ячейки ТОТЭ и режимы их испытания.

№	Анод	Электролит	h, мкм	Катод	T, °C	p'H <sub>2</sub> O	p''H <sub>2</sub> O
1	Ni-BCGC	BCGC	50	Pt	600 и 750	0.02	0.05–0.4
2	Ni-BCZY	BCZY	30	Y <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> BaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub>	600–725	0.02	0.02
3	Ni-BCZD	BCZD	25	YBaCo <sub>3.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> O <sub>7+δ</sub>	600–800	0.03 и 0.1	0.03 и 0.1

**Обозначения:**

h – толщина электролитного слоя (оценена на основе визуального анализа микрофотографий поперечного слома ячеек), p'H<sub>2</sub>O – парциальное давления паров воды в воздухе (катодная сторона), p''H<sub>2</sub>O – парциальное давления паров воды в водороде (анодная сторона).

BCGC = BaCe<sub>0.89</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub> [ 409 ], BCZY = BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> + 0.5 мас.% CuO [ 410 ], BCZD = BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> + 0.5 мас.% CuO [411].

### 7.1. Ячейка на основе электролита BaCe<sub>0.89</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub>

#### 7.1.1. Микроструктурная аттестация

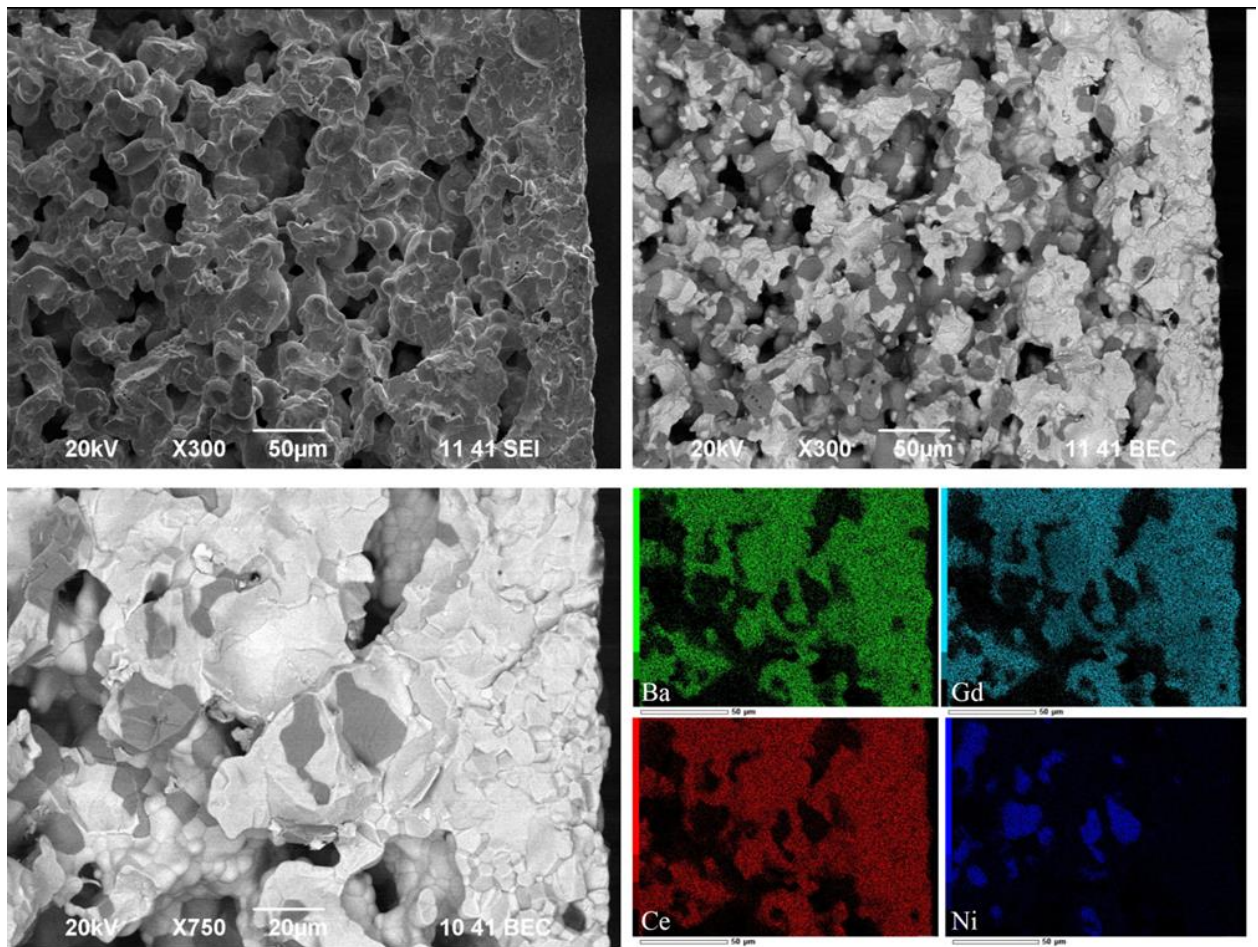
Перед вольтамперными исследованиями каждую единичную ячейку ТОТЭ исследовали с использованием растровой электронной микроскопии и метода гидростатического взвешивания с целью оценки ее микроструктурных характеристик, таких как пористость электродных слоев, газоплотность электролитного слоя, а также размерных характеристик функциональных материалов.

Изображение поперечного слома полуэлемента первой ячейки представлено на **рисунке 7.1**. Можно видеть, что электролитный слой является плотным и состоит из зерен

размерами 2–10 мкм. Для предотвращения формирования локальных пор в электролите вследствие активного спекания и роста зерен соблюдали принятый в работе критерий  $h \geq 5D_{\max}$  ( $D_{\max}$  – максимальный размер зерна). Поэтому толщина  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  (BCGC) была выбрана на уровне 50 мкм.

Пористость анодного субстрата NiO–BCGC, спеченного по тому же температурному режиму, что и полуэлемент, была определена методом гидростатического взвешивания и составляла около 25%. Эта пористость обусловлена особенностями спекания оксидного композита, а также добавлением к смеси NiO и BCGC порообразователя в количестве 15 мас.%. При восстановлении анодного субстрата в водородной атмосфере формируется никель-керметный композит Ni–BCGC. Пористость последнего можно оценить, исходя из содержания оксида никеля в первоначальной смеси и его объемного изменения в процессе восстановления  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$  [91,412]:

$$\vartheta = \frac{V(\text{Ni})}{V(\text{NiO})} = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{NiO})} \cdot \frac{\rho(\text{NiO})}{\rho(\text{Ni})}, \quad (7.1)$$



**Рисунок 7.1** – структура полуэлемента NiO–BCGC|BCGC, полученного после спекания при 1450 °С в течение 3 ч, при различных условиях съемки и увеличениях, а также карты распределения основных элементов.

где  $M(\text{Ni})$  и  $M(\text{NiO})$  – молярные массы никеля и оксида никеля ( $\text{г моль}^{-1}$ ), а  $\rho(\text{Ni})$  и  $\rho(\text{NiO})$  – их соответствующие теоретические плотности ( $\text{г моль}^{-3}$ ). Подставляя известные значения в это уравнение, можно получить:

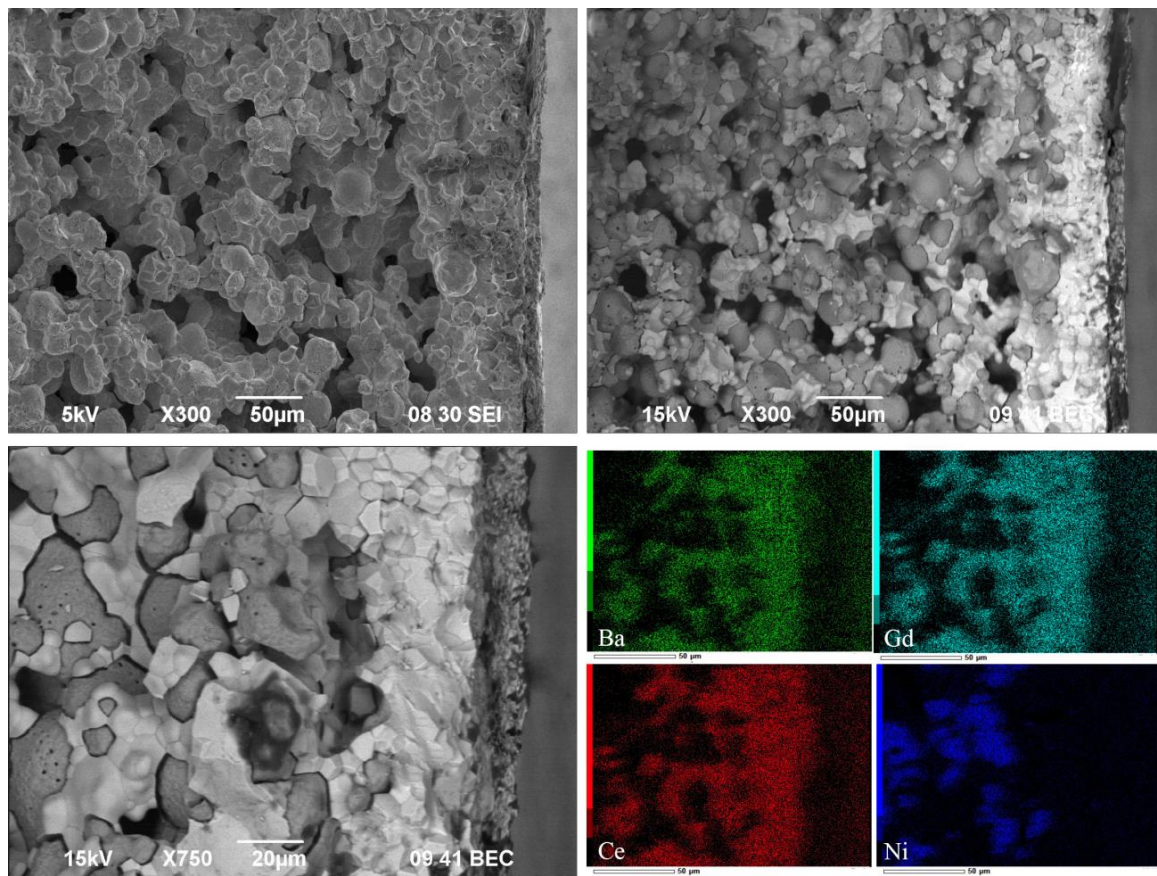
$$\vartheta \approx \frac{58.7}{74.7} \cdot \frac{6.8}{8.9} \approx 0.59. \quad (7.2)$$

Изменение объема пор в этом случае определяется простым выражением  $(1 - \vartheta)$ , а пористость восстановленного никель-кермета как:

$$p_{\text{общ}} = v(\text{NiO}) \cdot (1 - \vartheta) + p_{\text{ост}}, \quad (7.3)$$

где  $v(\text{NiO})$  – объемная доля оксида никеля в начальной композитной смеси,  $p_{\text{ост}}$  – пористость анодного субстрата. Проведенные вычисления дают, что  $v(\text{NiO}) \approx 0.57$ ,  $p_{\text{общ}} \approx 0.48$ . Общая пористость никель-кермета (48%) лежит в области рекомендуемых значений [413], при которых в материалах не возникают существенных механических напряжений в условиях проведения редокс-циклов.

Микроструктура ТОТЭ с восстановленным анодом (ячейка исследована после электрохимических измерений) показана на [рисунке 7.2](#).

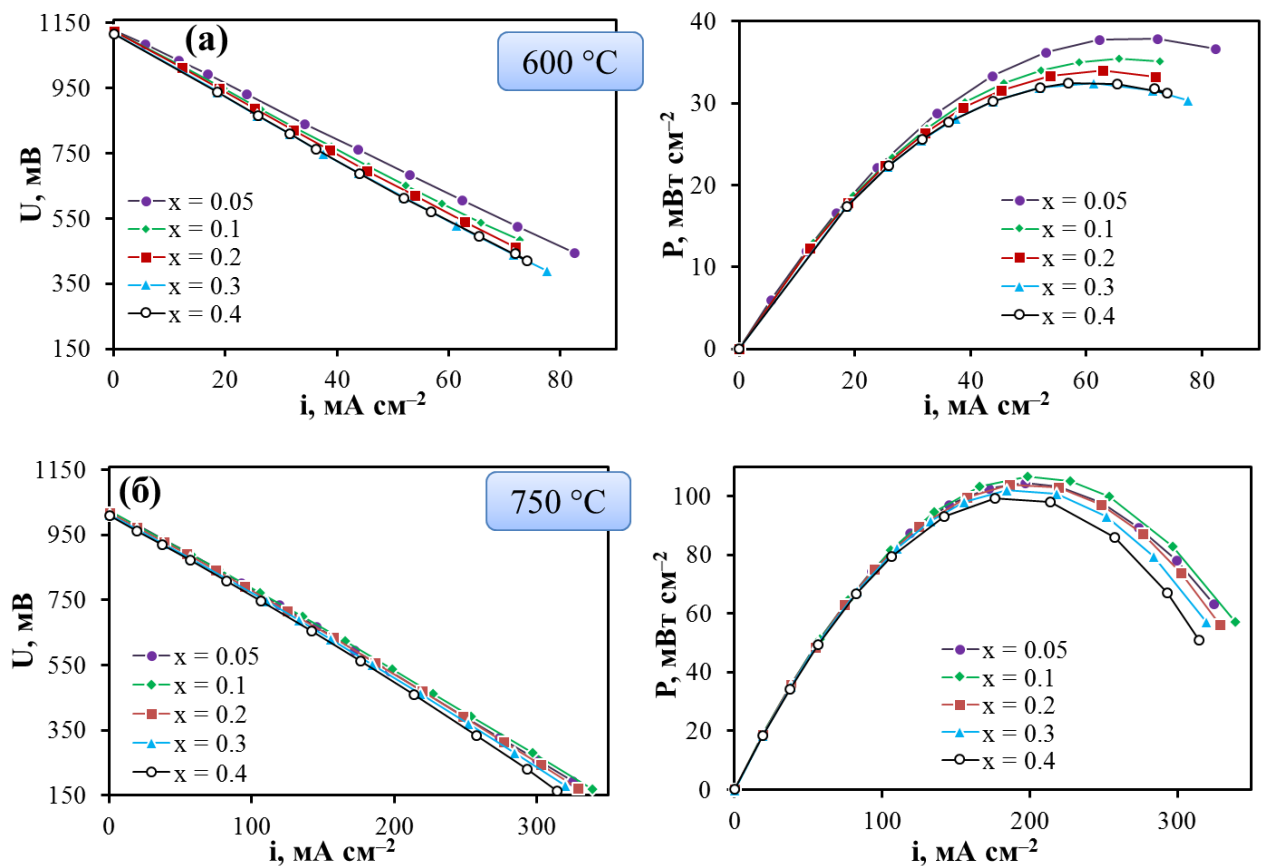


**Рисунок 7.2** – слом топливной ячейки Ni-BCGC|BCGC|Pt после электрохимических испытаний. Изображения показывают микроструктуру объекта при различных условиях съемки и увеличения, а также караты распределения основных элементов.

Восстановленная ячейка не деформировалась, она сохраняла газонепроницаемость, что свидетельствует об отсутствии трещин или сквозных пор в электролитной мембране. Кроме того, адгезия между всеми функциональными материалами являлась хорошей, поскольку визуальная оценка образца и микрофотографий, полученных для него, не показала растрескивания или отслаивания.

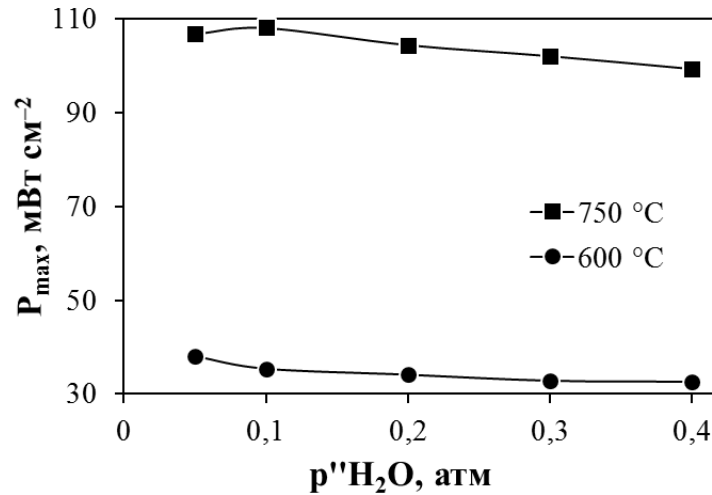
### 7.1.2. Вольтамперные характеристики

На **рисунке 7.3** показаны результаты вольтамперных измерений и рассчитанные мощности для ТОТЭ состава  $(1-x)\text{H}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , Ni-BCGC|BCGC(50 мкм)|Pt, вл. воздух. Измерения были выполнены при различной влажности водорода, поскольку известно, что ее увеличение способствует росту концентрации протонных носителей заряда и соответствующей проводимости подобных электролитов. Протонный транспорт может благоприятно влиять на эффективность ТОТЭ и даже его мощность в виду отмеченных особенностей протонных электролитов по сравнению с кислородионными.



**Рисунок 7.3** – вольтамперные и мощностные характеристики топливной ячейки  $(1-x)\text{H}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , Ni-BCGC|BCGC|Pt, вл. воздух при 600 °C (а) и 750 °C (б) в зависимости от парциального давления паров воды в анодной смеси.

Видно, что пик удельной мощности находится в интервале 32–38 мВт см<sup>-2</sup> при 600 °С и 99–108 мВт см<sup>-2</sup> при 750 °С, незначительно изменяясь в зависимости от влажности в анодной атмосфере (**рисунок 7.4**). Выходные характеристики такой ячейки являются невысокими, и они могут быть в дальнейшем улучшены путем оптимизации микроструктуры функциональных материалов и использования электрохимически более активных катодов по сравнению с платиной. Однако при анализе экспериментальных данных были выявлены интересные свойства исследуемой системы. Перед тем, как перейти непосредственно к ним целесообразно напомнить особенности конструкций электрохимических ячеек. Эта особенность состоит в наличии электрохимического кислородного сенсора, находящегося рядом с исследуемым образцом и позволяющего по его значениям ( $E_{\text{sens}}$ ) контролировать состав анодной атмосферы.



**Рисунок 7.4** – максимальная достигнутая мощность ячейки  $(1-x)\text{H}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , Ni-BCGC|BCGC|Pt, вл. воздух в зависимости от парциального давления паров воды в водороде при различных температурах.

Экспериментально установлено, что НРЦ топливной ячейки при 600 °С превышают значения  $E_{\text{сенси}}$ , тогда как при 750 °С это наблюдается в условиях повышенной влажности водорода (**таблица 7.2**). Для объяснения полученных результатов стоит обратиться к термодинамическим соображениям и определить разность электрических потенциалов.

Выражение для разности электрических потенциалов (или электродвижущей силы, ЭДС) концентрационной ячейки на основе кислородионного ( $\text{O}^{2-}$ ), протонного ( $\text{H}^+$ ) или со-ионного ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) проводника может быть получено путем интегрирования уравнения Вагнера

$$\left( E = -RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{t_i}{nF} d \ln p_i \right) \text{ с учетом доминирующих носителей заряда [414, 415]:}$$

$$E = t_o \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} = t_o E_o, \quad (7.4)$$

$$E = t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''H_2}{p'H_2} = t_H E_H, \quad (7.5)$$

$$E = t_o \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} + t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''H_2}{p'H_2} = t_o E_o + t_H E_H, \quad (7.6)$$

где  $E_o$  и  $E_H$  – термодинамические значения ЭДС для концентрационных ячеек на основе идеальных кислородионного и протонного электролитов в условиях перепада парциальных давления кислорода ( $p'O_2$ ,  $p''O_2$ ) и водорода ( $p'H_2$ ,  $p''H_2$ ),  $t_o$  и  $t_H$  – числа переноса ионов кислорода и протонов.

**Таблица 7.2** – значения НРЦ ячейки ( $E_{meas}$ ), показания сенсора ( $E_{sens}$ ), а также теоретически рассчитанные значения ЭДС для ячеек с идеальными кислородионным ( $E_o$ ) и протонным ( $E_H$ ) электролитами для условий  $(1-x)H_2 + xH_2O$ /вл. воздух.

x	600 °C				750 °C			
	$E_{meas}, B$	$E_{sens}, B$	$E_o, B$	$E_H, B$	$E_{meas}, B$	$E_{sens}, B$	$E_o, B$	$E_H, B$
0.05	1.129	1.116	1.115	1.150	0.981	1.087	1.086	1.127
0.1	1.127	1.089	1.087	1.148	1.023	1.053	1.053	1.124
0.2	1.124	1.058	1.057	1.143	1.019	1.018	1.018	1.119
0.3	1.120	1.037	1.036	1.138	1.013	0.993	0.994	1.113
0.4	1.115	1.022	1.020	1.132	1.008	0.974	0.975	1.107

Парциальное давление водорода во влажном воздухе ( $p'H_2$ ) и парциальное давление кислорода ( $p''O_2$ ) во влажном водороде можно рассчитать, зная константу равновесия с реакции [416]



следующим образом:

$$p'H_2 = \frac{K(T) \cdot p'H_2O}{p'O_2^{1/2}}, \quad (7.8)$$

$$p''O_2 = \left( \frac{K(T) \cdot p''H_2O}{1 - p''H_2O} \right). \quad (7.9)$$

\* В данной работе использована эмпирическая формула  $\lg K(T) = \frac{-1783.32 + 0.40561 \cdot T}{1 + 0.135996 \cdot T}$ , описывающая с высокой точностью табличные данные [416].



С учетом **уравнений (7.8) и (7.9)** по **уравнениям (7.4) и (7.5)** были рассчитаны теоретические значения  $E_O$  и  $E_H$ , которые также приведены в **таблице 7.2**.

Сравнение  $E_{sens}$  и  $E_O$  показывает, что их значения практически совпадают (максимальная разница не превышает 2 мВ). Здесь  $E_{sens}$  отражает экспериментальное значение потенциала сенсора ( $U$ ), основой которого является униполярный кислородионный материал YSZ. Поэтому близость экспериментальных и теоретически рассчитанных значений свидетельствуют о двух очень важных фактах:

① Электролит BCGC является высокоплотным, а электрохимическая ячейка – герметичной. Нарушение газонепроницаемости (появление даже локальных микропор и трещин) приводило бы к неизбежному смешиванию анодной и катодной газовых сред, что повлекло бы за собой изменение показаний сенсора, установленного в непосредственной близости с электролитом.

② Реальные значения парциального давления паров воды в восстановительной атмосфере соответствует заданным, поскольку  $E_{sens}$  отражает перепад парциального давления кислорода в этой газовой среде (выражено через  $p_{H_2O}$ , **уравнение (7.9)**) относительно известной величины во влажной воздушной атмосфере ( $p_{O_2} \approx 0.21$ ).

Нужно отметить, что литературные результаты существующих исследований по ТОТЭ на основе протонных электролитов очень часто не поддаются проверке и анализу именно ввиду отсутствия кислородных сенсоров в электрохимических системах.

### 7.1.3. Природа электропереноса в электролите BCGC

Из **таблицы 7.2** видно, что показания НРЦ единичного элемента практически при всех условиях превышают показания теоретических значений ЭДС концентрационной ячейки по кислороду (или показания сенсора). Подобные результаты для ТОТЭ с пленочными электролитами были получены впервые [409], и они указывают на заметный протонный транспорт в электролитной мембране BCGC. С использованием чисел переноса ионов можно оценить вклад ионного переноса в общий. Однако трудность заключается в том, что на основе имеющихся данных нельзя однозначно определить природу проводимости материала BCGC в режиме работы ТОТЭ. Это обусловлено тем, что **уравнение (7.6)** имеет две независимых переменных ( $t_O$  и  $t_H$ ) при известных значениях  $E_{meas}$ ,  $E_O$  и  $E_H$ . Поэтому рассмотрим возможные случаи:

① BCGC обладает преимущественно протонной и электронной проводимостью. В этом случае числа переноса протонов определяются из простого **выражения (7.5)**:

$$\bar{t}_i = \bar{t}_H = \frac{E_{meas}}{E_H}. \quad (7.10)$$

Здесь и далее верхнее подчеркивание над  $t$  указывает на то, что числа переноса ионов являются некоторыми усредненными значениями, определенными в условиях большого перепада концентрации потенциалопределяющих компонентов, а  $\bar{t}_i$  – средние (суммарные) числа переноса ионов.

② BCGC характеризуется преимущественно кислородионной и электронной проводимостью. Данный вариант не реализуется, когда  $E_{\text{meas}} > E_{\text{sens}}$ , поскольку средние числа переноса ионов кислорода становятся больше единицы, что лишено физического смысла. При  $E_{\text{meas}} \leq E_{\text{sens}}$  числа переноса ионов кислорода определяются следующим образом:

$$\bar{t}_i = \bar{t}_O = \frac{E_{\text{meas}}}{E_O}. \quad (7.11)$$

③ BCGC обладает преимущественно со-ионной (кислородионной и протонной) проводимостью. В этом случае с учетом условия

$$\bar{t}_i = \bar{t}_H + \bar{t}_O = 1 \quad (7.12)$$

средние числа переноса протонов и ионов кислорода можно найти как:

$$\bar{t}_H = \frac{E_{\text{meas}} - E_O}{E_H - E_O}, \quad (7.13)$$

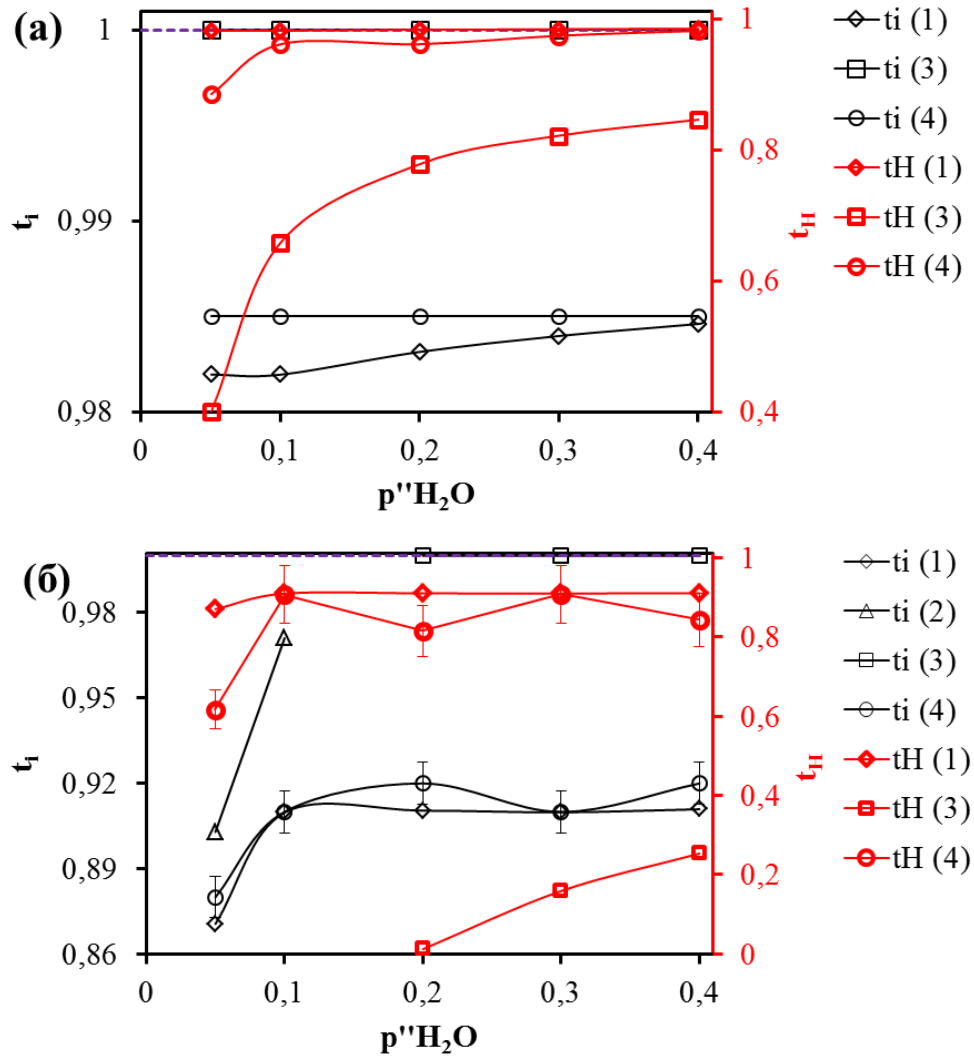
$$\bar{t}_O = 1 - \bar{t}_H. \quad (7.14)$$

④ BCGC является смешанным протонным, кислородионным и электронным проводником. Данный вариант является наиболее вероятным. Для того, чтобы оценить область допустимых значений чисел переноса основных носителей заряда проведем преобразование уравнения (7.6), принимая во внимание выражение (7.8):

$$E_{\text{meas}} = \bar{t}_i \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} + \bar{t}_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''H_2O}{p'H_2O} = \bar{t}_i E_O + \bar{t}_H E_{H_2O}, \quad (7.15)$$

где  $p'H_2O$  и  $p''H_2O$  – парциальные давления паров воды в окислительной и восстановительной атмосфере соответственно, а  $E_{H_2O}$  – разность электрических потенциалов, вызванная перепадом парциальных давлений паров воды. Методом численного перебора можно подобрать такие  $\bar{t}_i$  и  $\bar{t}_H$ , чтобы при известных значениях  $E_{\text{meas}}$ ,  $E_O$  и  $E_{H_2O}$  соблюдалось равенство (7.15). Естественно, это равенство имеет бесконечное число решений ( $\bar{t}_i; \bar{t}_H$ ), но при выбранном шаге средних чисел переноса ионов 0.01, число решений уменьшается до нескольких. Например, при  $T = 600$  °C и  $p''H_2O = 0.05$  этому уравнению удовлетворяет пара решений ( $\bar{t}_i; \bar{t}_H$ ): (0.99;0.72) и (1.00;0.40), а при  $T = 750$  °C и  $p''H_2O = 0.40$  – девять: (0.92;0.84), (0.93;0.77)... (1.00;0.25). При этом последняя пара является также решением условия ③. Здесь стоит обратить внимание, что величина  $\bar{t}_H$

изменяется значительно при маленьком шаге изменения  $\bar{t}_i$ . На **рисунке 7.5** сведены зависимости средних чисел переноса ионов и протонов, оцененных согласно случаям ①–④. В случае ④ рассмотрено граничное условие, при котором средние числа переноса ионов минимальны.



**Рисунок 7.5** – средние числа переноса ионов и протонов электролита BCGC в условиях работы топливного элемента в зависимости от парциального давления паров воды в водородной атмосфере при 600 °C (а) и 750 °C (б) при реализации случаев ①–④. Пояснение в тексте.

Из полученных данных можно сделать вывод, что материал BCGC в режиме работы топливного элемента при 600 °C действительно является электролитом с преимущественно протонным переносом, поскольку при любых возможных условиях  $\bar{t}_i \geq 0.98$ . При 750 °C керамическая барьера характеризуется либо со-ионным транспортом с преобладанием кислород-ионного, либо ионно-электронным с преобладанием протонной компоненты. При росте  $p''_{H_2O}$  происходит увеличение средних чисел переноса как ионов, так и протонов. Причем при более низкой

температуре наблюдается определенная тенденция к насыщению. Эти результаты в полной мере соответствуют основным закономерностям переноса в протонпроводящих материалах на основе цератов щелочноземельных элементов.

На основе проведенного анализа видно, что такой параметр, как НРЦ, очень важен для оценки природы переноса в протонпроводящих электролитах. Однако в литературе ему уделяется небольшое внимание вследствие стремления авторов к достижению настолько больших удельных мощностей ТОТЭ, насколько это возможно [235,417]. С точки зрения технологических факторов увеличение мощности реализуется через уменьшение толщины электролитного материала, которое, как правило, приводит к снижению НРЦ из-за появления локальной неоднородности в пленке в процессе эксплуатации. Даже если газоплотность пленочных электролитов высока, то для ТОТЭ на основе некоторых протонных материалов все равно могут наблюдаться низкие величины НРЦ, что обуславливается существенным электронным транспортом.

Стоит повториться о необходимости использования кислородного сенсора при электрохимической аттестации ячеек, который позволяет разделять влияние этих двух факторов (негерметичность, электронная проводимость), приводящих к снижению НРЦ ТОТЭ относительно теоретических значений. Однако только в единичных исследованиях такие сенсоры были применены [418,419].

#### 7.1.4. Проводимость электролита

На основе вольтамперных данных и осциллографических исследованиях проведено выделение вкладов омического падения напряжения и общего перенапряжения электродов.

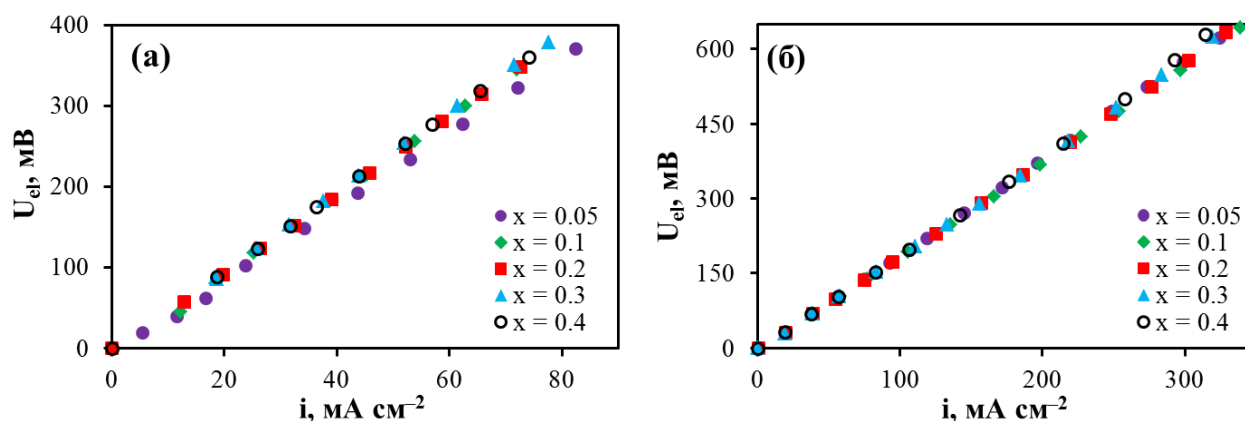
Как видно из **рисунков 7.6** и **7.7**, эти вклады равны при 600 °С, тогда как электролит начинает оказывать определяющее влияние при более высокой температуре. Увеличение рН<sub>2</sub>O не оказывает заметного влияния на омическое сопротивление электролита ( $R_{el}$ ), которое можно легко рассчитать по наклону линейных зависимостей **графиков 7.6**, но приводит к некоторому снижению омического вклада в общее сопротивление топливной ячейки ( $R_{total}$ ) при низких температурах (**рисунок 7.7**). Причиной этого является увеличение поляризационного сопротивления электродов.

Отношение толщины электролита к его омическому сопротивлению

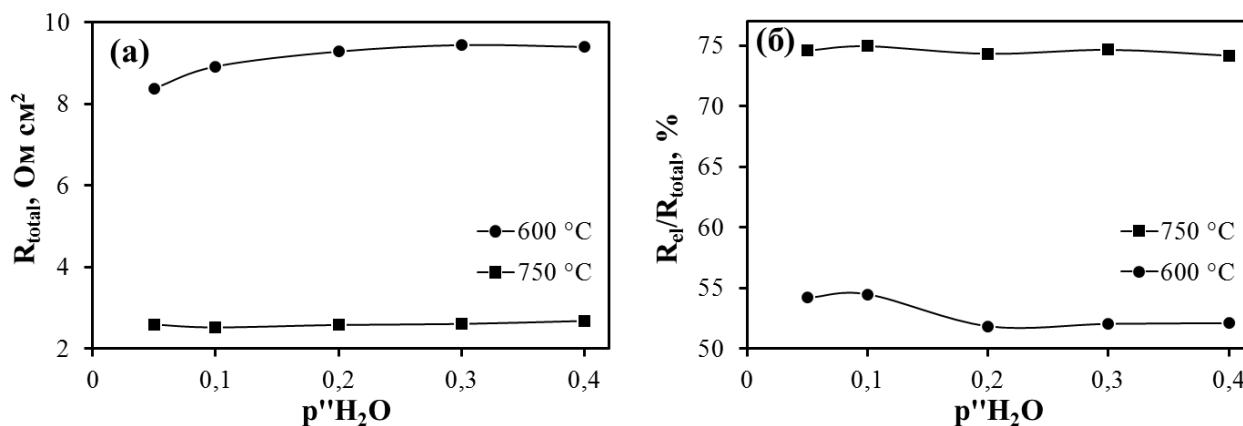
$$\sigma = \frac{h}{R_{el}} \quad (7.16)$$

определяет проводимость пленки. Этот параметр часто используют с целью сравнения электротранспортных характеристик мембранных материалов, составляющих основу различных по составу, микроструктуре и конструкциям ТОТЭ. Возможность сравнения

обусловлена тем, что проводимость (в отличие от удельной мощности, например) отнесена к толщине электролита и не зависит в первом приближении от электрохимических характеристик электродов. Также стоит отметить, что проводимость пленочного электролита, как и средние числа переноса, является некой усредненной характеристикой: она соответствует не конкретным значениям парциальных давлений потенциалопределяющих компонентов газовой фазы ( $p_{O_2}$  и  $p_{H_2O}$ ), а их большим перепадам, которые реализуются в реальных условиях работы твердооксидных топливных элементов.



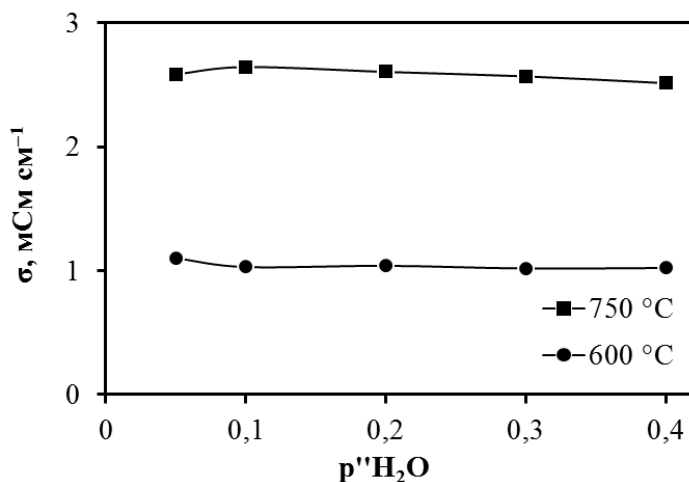
**Рисунок 7.6** – омическое падение напряжения на электролите BCGC при 600 °C (а) и 750 °C (б) при различных парциальных давлениях паров воды в водородной атмосфере.



**Рисунок 7.7** – общее сопротивление ячейки ТОТЭ (а) и вклад омической составляющей электролита BCGC в общее сопротивление топливной ячейки (б) в зависимости от парциального давления паров воды в водородной атмосфере при различных температурах.

Проводимость пленочного электролита в условиях работы топливного элемента практически не зависит от влажности анодной атмосферы (**рисунок 7.8**), достигая  $1.05 \pm 0.05$  и  $2.57 \pm 0.07$  мСм см<sup>-1</sup> при 600 и 700 °C соответственно. Начальное парциальное давление паров воды в водороде достаточно большое (0.05), что может приводить к полной гидратации материала и независимости общей проводимости с дальнейшим ростом  $p''H_2O$ . Кроме того,

возможны конкурирующие эффекты увеличения протонной проводимости и уменьшения кислородионной и/или электронной (дырочной), как показывает оценка средних чисел переноса (рисунок 7.5).



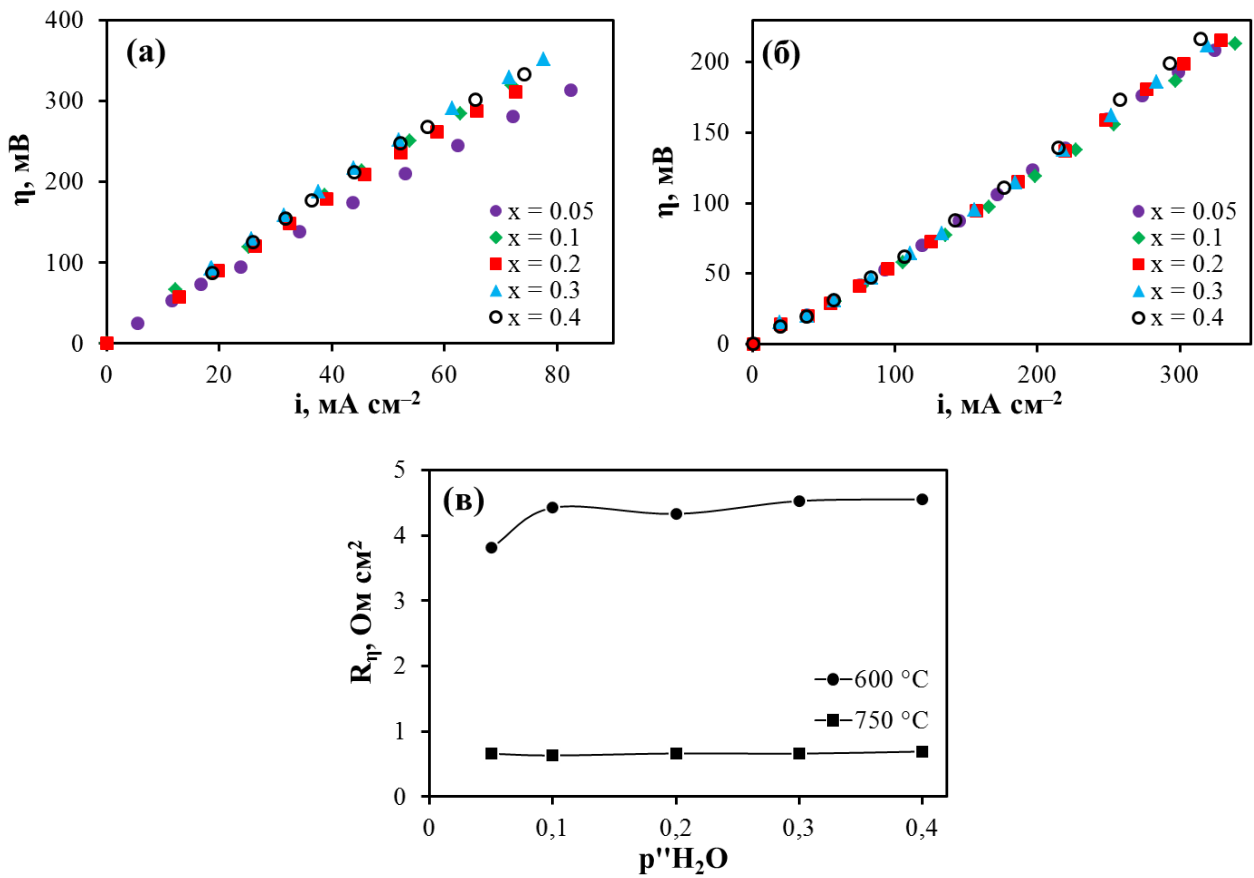
**Рисунок 7.8** – общая проводимость пленочного электролита VCGC как функция парциального давления паров воды в водородной атмосфере при различных температурах.

При сравнении электрических свойств видно, что проводимость пленочного электролита примерно на порядок величины ниже, чем проводимость объемного керамического образца того же состава (рисунок 3.11). Этот частный случай отражает общие закономерности, характерные для объемных и пленочных электролитных материалов. Вероятно, это связано с межфазной областью, наличие которой может быть обусловлено различными причинами: поверхностной сегрегацией катионов [420, 421], пониженной концентрацией протонов и кислородных вакансий на поверхности [422], диффузией посторонних катионов из электрода в электролит [423]. Эти факторы приводят к эффективному увеличению сопротивления (контактного) межфазной области. При этом влияние контактного сопротивления границы электролит/электрод мало при изучении объемных свойств материалов (особенно, с применением 4-х зондового метода), тогда как для тонкопленочных систем это влияние оказывает заметные эффекты вследствие характерных толщин электролита [424, 425].

### 7.1.5. Электродные характеристики

Величины перенапряжения электродов для ТОТЭ с несущим анодом принято относить главным образом к катодной составляющей ( $\eta_a < \eta_c$ ), соответствующей реакциям восстановления кислорода и генерирования паров воды. Об этом свидетельствуют как результаты по сопоставлению поляризационного сопротивления электродов для симметричных ячеек (1,4 Ом  $\text{см}^2$  для Pt|BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> |Pt [101] и 0,03 Ом  $\text{см}^2$  для Ni–BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> |BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-</sub>

$\delta$ ][Ni–BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> ] [426] во влажном водороде при 600 °С), так и прямые данные по разделению общей поляризации электродов на составляющие для топливной ячейки [427].



**Рисунок 7.9** – электродное перенапряжение при 600 °С (а) и 750 °С (б) при различных парциальных давлениях паров воды в водородной атмосфере, а также соответствующие поляризационные сопротивления (в).

**Рисунок 7.9** показывает электродное перенапряжение (и соответствующего сопротивления,  $R_\eta$ ) для исследуемой топливной ячейки в зависимости от варьирования  $p''\text{H}_2\text{O}$ . С увеличением парциального давления паров воды в  $\text{H}_2$  поляризационное сопротивление растёт сильно (на ~18%) при 600 °С и слабо (на ~5%) при 750 °С. Анализ литературных источников позволяет высказать два возможных фактора, объясняющие наблюдаемое поведение  $R_\eta$ :

❶ **Возрастание поляризации анода.** Согласно Nasani et al. [428], поляризационное сопротивление Ni-керметов с протонной керамической компонентой практически не зависит от изменения  $p''\text{H}_2\text{O}$  в восстановительной атмосфере и сильно возрастает с уменьшением  $p''\text{H}_2$ . Последнее авторы связывают с лимитирующим процессом – диссоциативной адсорбцией водорода, имеющей место на анодной поверхности электролита.

Поскольку для исследования топливной ячейки была использована двухкомпонентная газовая смесь, то рост  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  как раз приводит к снижению  $p_{\text{H}_2}$ . С другой стороны, абсолютное изменение  $R_{\eta}$  (например, при увеличении  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  от 0.05 до 0.1 при 600 °С) при этом достаточно высокое на фоне рассмотренных вкладов катода и анода в общую поляризацию электродов.

② **Возрастание поляризации катода.** Рост  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  приводит к увеличению проводимости пленочного электролита и интенсификации процесса образования паров воды в приповерхностной области электролита с катодной стороны. Согласно многочисленным данным, в том числе Strandbakke et al. [429] и Antonova et al. [430], молекулы воды блокируют активные центры катодных систем по отношению к электрохимическому восстановлению кислорода (протекает при повышенных температурах даже в системах с протонпроводящими электролитами), способствуя росту  $R_{\eta}$ .

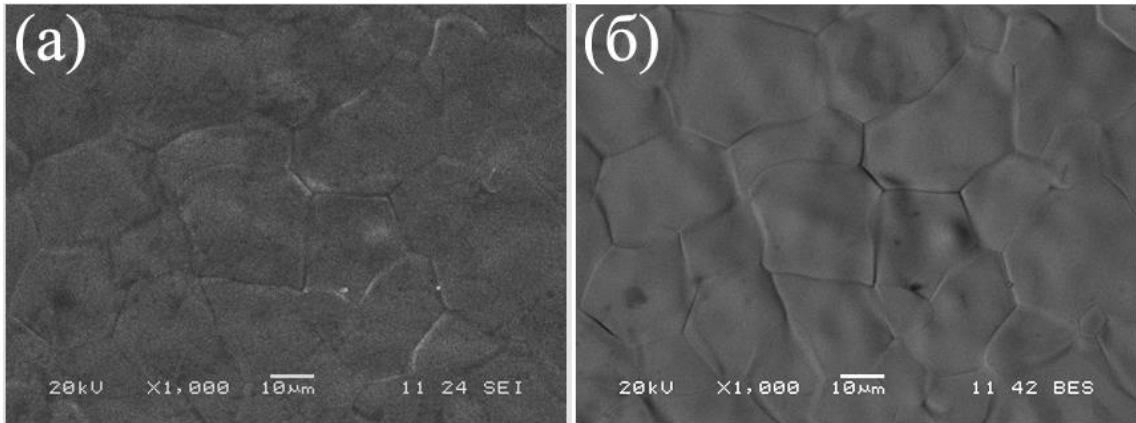
В рамках настоящей работы невозможно определить, какой фактор и в какой степени влияет на изменение общего перенапряжения электродов. Но именно они являются главной причиной наблюдаемого снижения мощности топливной ячейки при росте влажности водородной атмосферы (**рисунок 7.3**). С другой стороны, оценка средних чисел переноса ионов (**рисунок 7.5**) показывает, что при этом происходит улучшение ионного и протонного транспорта электролитной мембраны ВСГС. Результаты, полученные в **разделе 7.1**, позволяют сформулировать один из важных выводов: варьирование парциального давления паров воды в газовых атмосферах является одним из факторов, оказывающих влияние как на параметры, определяющие эффективность ячеек ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов, так и на параметры, обуславливающие их мощность.

## 7.2. Ячейка на основе электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

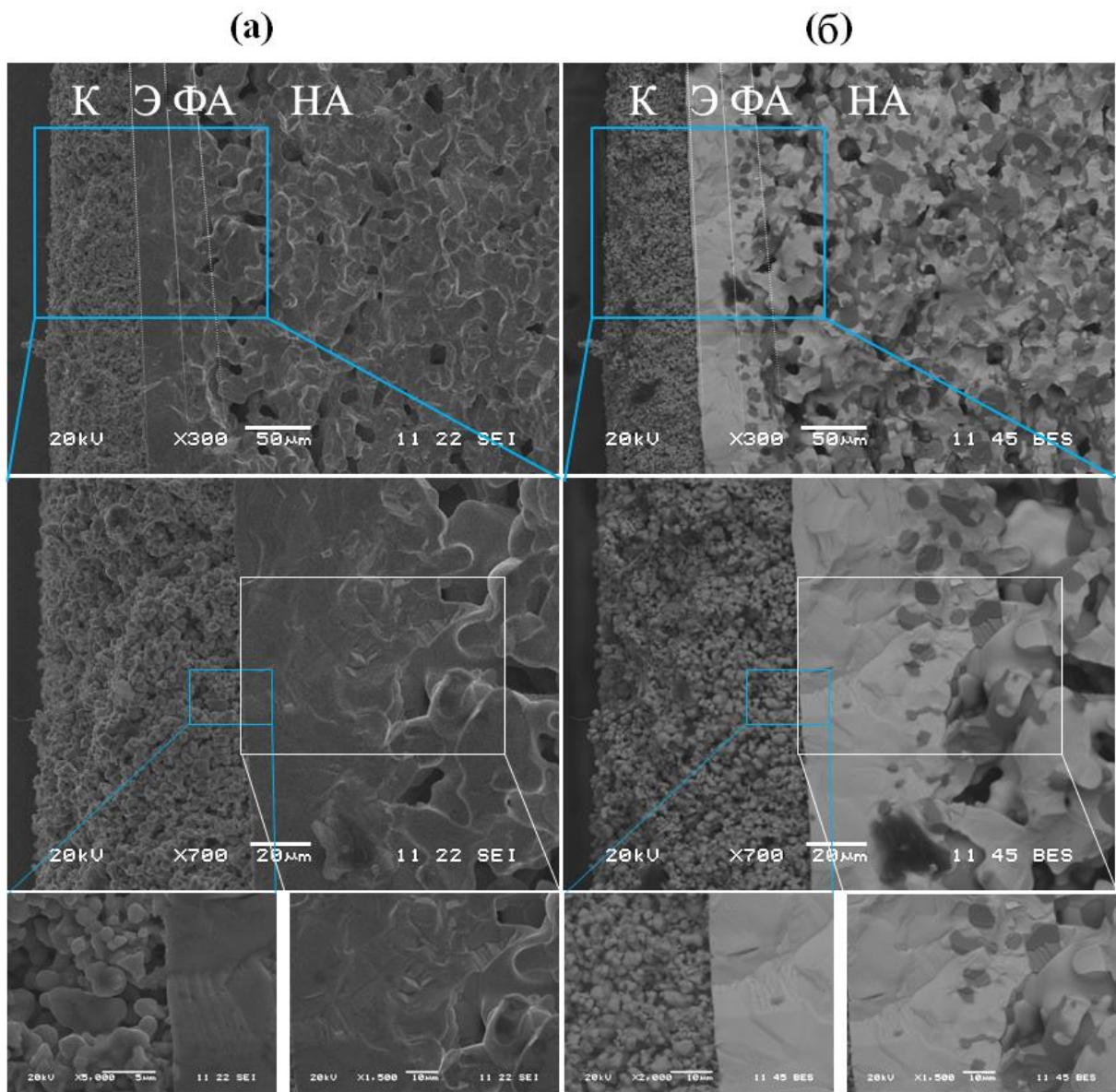
### 7.2.1. Микроструктурная аттестация

Характеристики микроструктуры электролита  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}$  (BCZY) и слома топливной ячейки на его основе показаны на **рисунках 7.10** и **7.11**. Толщина всей ячейки составляет около 500 мкм (определено с помощью микрометра), включая функциональный анод (30 мкм, здесь и далее определено на основе анализа изображений), электролит (30 мкм) и катод  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (YCBC, 80 мкм). После высокотемпературного припекания катодного материала (1070 °С, 1 ч) достигнута хорошая адгезия между BCZY и YCBC. Ячейка перед проведением электрохимических исследований не имела видимых дефектов.





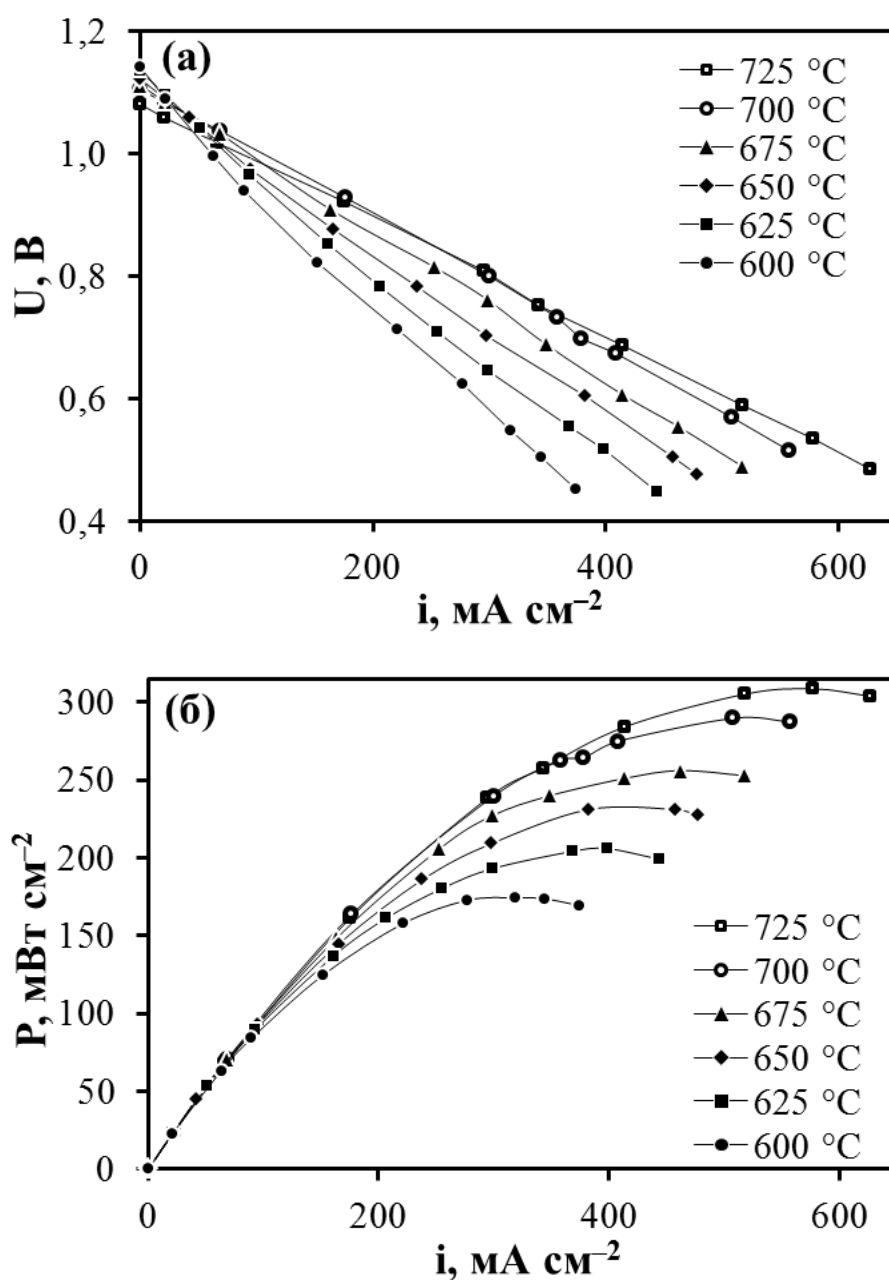
**Рисунок 7.10** – морфология поверхности электролита BCZY до нанесения катода YBCS в режиме вторичных (а) и обратно-рассеянных электронов (б).



**Рисунок 7.11** – изображение слома единичной топливной ячейки в режиме вторичных (а) и обратно-рассеянных электронов (б): К – катод, Э – электролит, ФА – функциональный анодный слой, НА – несущая анодная подложка.

### 7.2.2. Вольтамперные характеристики

Электрохимические характеристики единичной топливной ячейки состава  $\text{H}_2$  (2% $\text{H}_2\text{O}$ ), Ni-BCZY|BCZY|YSBC, вл. воздух (2% $\text{H}_2\text{O}$ ) показаны на рисунке 7.12. Видно, что ячейка ТОТЭ демонстрирует удельную мощность  $\sim 175$  мВт  $\text{см}^{-2}$  при 600 °С, которая превышает мощность предыдущей ячейки. Как будет показано ниже, это связано с более низкими омическими потерями (толщина электролита BCZY меньше, чем BCGC), а также с более низкими поляризационными потерями (смешанная ионно-электронная проводимость YCBC и электронная для чистой платины).



**Рисунок 7.12** – вольтамперные (а) и мощностные (б) характеристики единичной ячейки ТОТЭ на основе 30 мкм электролита BCZY при различных температурах.

Как видно из **таблицы 7.3**, показания кислородного сенсора близки к термодинамическим значениям; максимальная разница между ними не превышает 4 мВ, что свидетельствует о герметичности электрохимической системы и газоплотности электролитного слоя. Однако измеренные значения НРЦ исследуемой ячейки ниже по сравнению с термодинамическими значениями на 10 мВ при 600 °С и 50 мВ при 725 °С, указывая на появление электронного транспорта в электролите BCZY. Оценка электропереноса для цератоцирконата будет проведена в **разделе 7.2.4** после определения омического и поляризационного сопротивлений.

**Таблица 7.3** – значения НРЦ ячейки ( $E_{\text{meas}}$ ), показания сенсора ( $E_{\text{sens}}$ ), а также теоретически рассчитанные значения ЭДС для ячейки с идеальным кислородным ( $E_0$ ) электролитом для условия вл. водород/вл. воздух ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ ).

T, °C	$E_{\text{meas}}$ , В	$E_{\text{sens}}$ , В	$E_0$ , В
600	1.141	1.149	1.151
625	1.135	1.144	1.147
650	1.120	1.140	1.143
675	1.111	1.137	1.139
700	1.104	1.132	1.135
725	1.079	1.128	1.132

### 7.2.3. Омические и поляризационные сопротивления

Абсолютные значения и вклады поляризационного сопротивления электродов и омического сопротивления электролитов были определены с применением осциллографического метода. При напряжении на ячейке 450–500 мВ проводили прерывание тока с помощью ртутного ключа, обладающего малым временем переключения (доли микросекунд), и фиксировали осциллографом изменение напряжения. Вследствие резкого обрыва внешней цепи напряжение на топливной ячейке сначала мгновенно увеличивалось, а затем стремилось к стационарному значению НРЦ в течение более длительного отрезка времени (до 1 секунды). Эти две стадии соответствуют омическому падению напряжения на электролите и общему электродному перенапряжению [431,432], которые были пересчитаны в соответствующие сопротивления (**таблица 7.4**). Видно, что они для второй исследованной ячейки ниже, чем для первой (**рисунки 7.7** и **7.9**). Это может быть связано как с меньшей толщиной электролита, обуславливающей меньшие омические потери, так и с применением смешанного ионно-электронного катода вместо электронного (платина), приводящим к расширению электрохимической области от трехфазной границы до объема электродной системы.

**Таблица 7.4** – значения общего ( $R_{total}$ ), омического ( $R_{el}$ ) и поляризационного ( $R_{\eta}$ ) сопротивлений ячейки Ni–BCZY0.3|BCZY0.3|YCBC в режиме работы топливного элемента\*.

T, °C	$R_{total}$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_{el}$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_{\eta}$ , Ом см <sup>2</sup>
600	1.66	1.06	0.60
625	1.27	0.83	0.44
650	0.95	0.62	0.33
675	0.82	0.56	0.26
700	0.69	0.49	0.20
725	0.56	0.40	0.16

#### 7.2.4. Природа электропереноса в электролите BCZY

Исследование единичной ячейки Ni–BCZY0.3|BCZY0.3|YCBC было проведено при одной и той же влажности в анодной и катодной атмосферах, что достигалось путем барботажа водорода и воздуха через воду при одной и той же температуре. Это позволяет преобразовать **уравнение (7.15)** в относительно простое выражение:

$$\bar{t}_i = \frac{E_{meas}}{E_o}. \quad (7.17)$$

В данном случае с помощью **уравнения (7.17)** возможно оценить суммарные числа переноса ионов, не разделяя их на кислородионную и протонную компоненты. Однако этого вполне достаточно, чтобы оценить электролитические свойства материала BCZY.

Следует отметить, что для данной ячейки омические и поляризационные сопротивления соизмеримы друг с другом, поэтому их необходимо учитывать для корректного расчета средних чисел переноса, что следует из рассмотрения эквивалентных цепей [329,433].

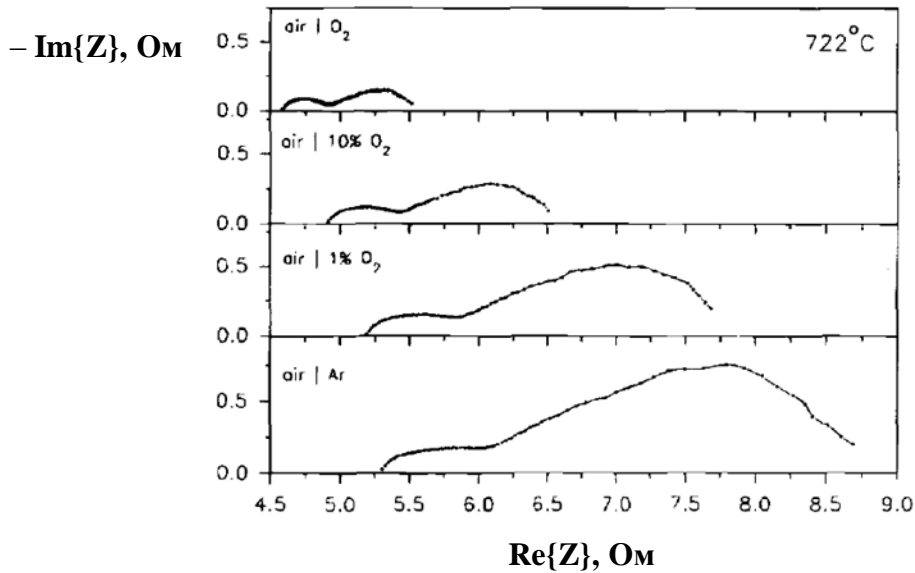
Средние числа переноса ионов можно оценить согласно уравнению, предложенному Liu и Hu в 1996 г. [434]:

$$\bar{t}_i = 1 - \frac{R_{bulk}}{R_{total}} \left( 1 - \frac{E_{meas}}{E_o} \right). \quad (7.18)$$

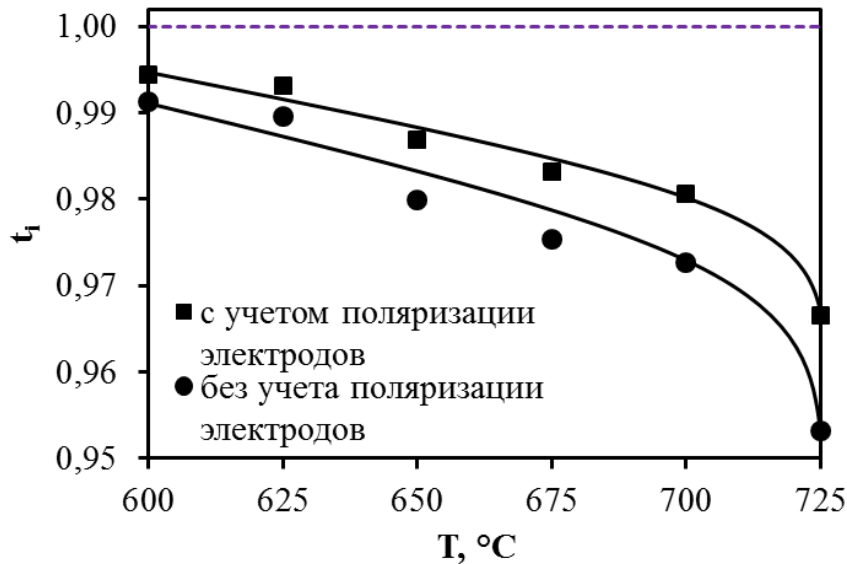
Здесь  $R_{bulk}$  и  $R_{total}$  – значения сопротивлений, соответствующих высокочастотному и низкочастотному пересечению годографа импеданса с реальной осью сопротивлений (**рисунок 7.13**).

Используя осциллографический метод исследования топливной ячейки, также были получены необходимые параметры для расчета  $\bar{t}_i$ . Так, **формула (7.18)** эквивалентна следующему уравнению:

\* Разделение общего сопротивления ячейки на составляющие компоненты проведено при 600, 650 и 700 °C. Величины  $R_{\eta}$  и  $R_{el}$  при остальных температурах определяли путем построения температурных зависимостей в координатах  $\lg(1/R_{\eta})$  и  $\lg(1/R_{el})$  от  $1000/T$  с последующей интерполяцией и экстраполяцией на требуемые температуры.



**Рисунок 7.13** – Спектры импеданса для ячейки воздух, Pt|BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>|Pt, pO<sub>2</sub> [434].



**Рисунок 7.14** – температурные зависимости средних чисел переноса ионов электролита BCZY в условиях работы топливного элемента, определенные по **уравнениям (7.17) и (7.18)**.

$$\bar{t}_i = 1 - \frac{R_{el}}{R_{el} + R_{\eta}} \left( 1 - \frac{E_{meas}}{E_o} \right). \quad (7.19)$$

Вычисления по этому уравнению представлены на **рисунке 7.14**. Учет поляризации электродов приводит к повышению средних чисел переноса ионов относительно таковых, рассчитанных по упрощенной модели. Видно, что значения  $\bar{t}_i$  падают с увеличением температуры, но вместе с этим остаются на достаточно высоком уровне. При высоких температурах наблюдается область резкого уменьшения средних чисел переноса ионов из-за

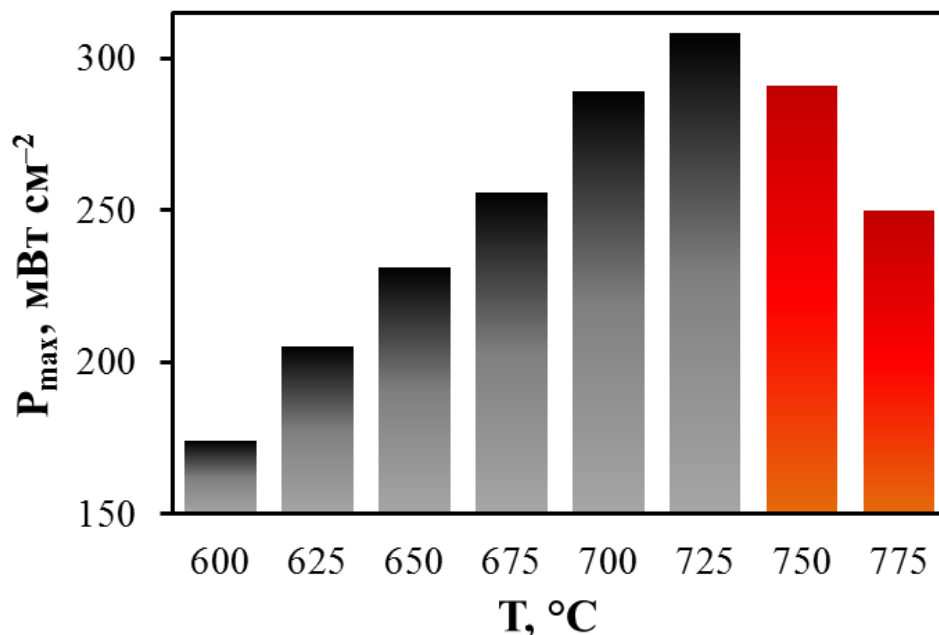
появления значительного электронного транспорта в мембране. Таким образом, перенос изменяется с преимущественно ионного на смешанный ионно-дырочный.

Средние числа переноса можно оценить другим образом ([уравнение 7.20](#)), используя подход, разработанный Гореловым [329].

$$\bar{t}_i = \frac{E_{\text{meas}}}{E_o} \cdot \left( 1 - \frac{R_\eta}{R_i + R_e} \right), \quad (7.20)$$

где  $R_i$  и  $R_e$  – ионное и электронное сопротивления электролита. Расчеты по этому уравнению (представлены в [322, 410]) дают близкие значения с учетом погрешности вычисления.

Возвращаясь к полученным результатам, нужно отметить, что исследование ячейки было проведено как в диапазоне 600–725 °С, так и при более высоких температурах. Но, например, при 750 °С максимальная удельная мощность уменьшалась до 291 мВт см<sup>-2</sup>, а дальнейший рост температуры приводил к уменьшению удельной мощности до 249 мВт см<sup>-2</sup> при 775 °С ([рисунок 7.15](#)). Ввиду негативного эффекта температуры на выходные характеристики единичной ячейки ТОТЭ, ни в статье [410], ни в диссертационной работе [322] не были осмыслены и представлены эти результаты. В следующем разделе предпринята попытка объяснить подобные данные на основе комплексного подхода, который включает применение традиционных вольтамперных измерений, совмещенных с осциллографическими исследованиями (метод прерывание тока) и методом ЭДС с активной нагрузкой, предложенный Гореловом в упомянутой работе [329].

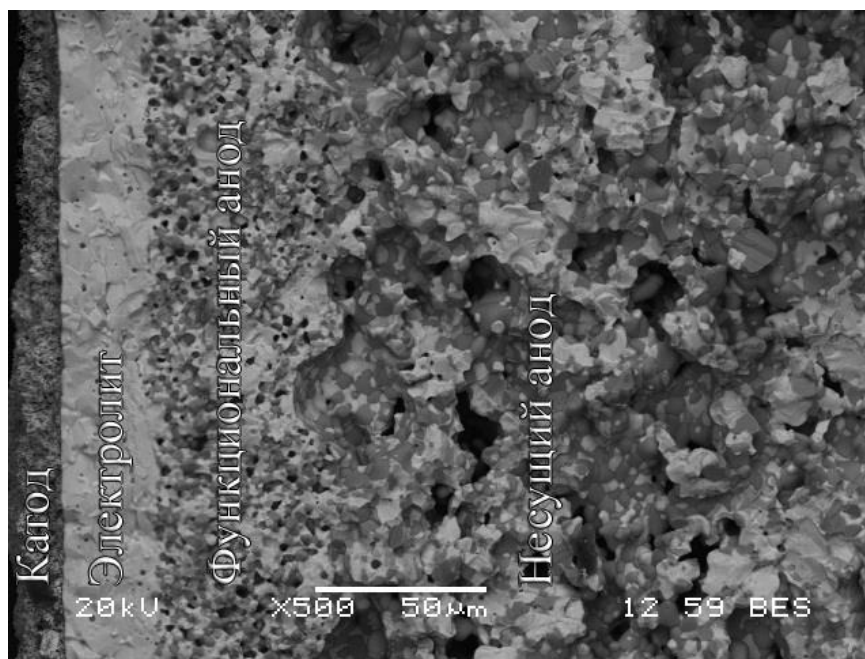


**Рисунок 7.15** – удельная мощность ячейки Ni-BCZY|BCZY|YCBC в зависимости от температуры.

### 7.3. Ячейка на основе электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

#### 7.3.1. Микроструктурная аттестация

Микроструктура ячейки  $\text{Ni-BCZD|BCZD|YBCZ}$  ( $\text{YBCZ} = \text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$ ) в проекции слома показана на **рисунке 7.16**. Модификация этой ячейки относительно предыдущей состояла в использовании более высокопроводящего электролита, уменьшении его толщины, а также применении слоистого кобальтита с повышенной устойчивостью (по сравнению с YCBC) и близкими значениями ТКЛР [435]. Характеристические толщины катода, электролита и функционального анода составили ~ 10, 25 и 40 мкм соответственно, при общей толщине единичного ТОТЭ ~400 мкм. Все функциональные материалы обладают хорошей адгезией, поскольку после двух термо-циклов (спекание полуэлемента и припекание катодного слоя) не зафиксированы процессы растрескивания и отслаивания.



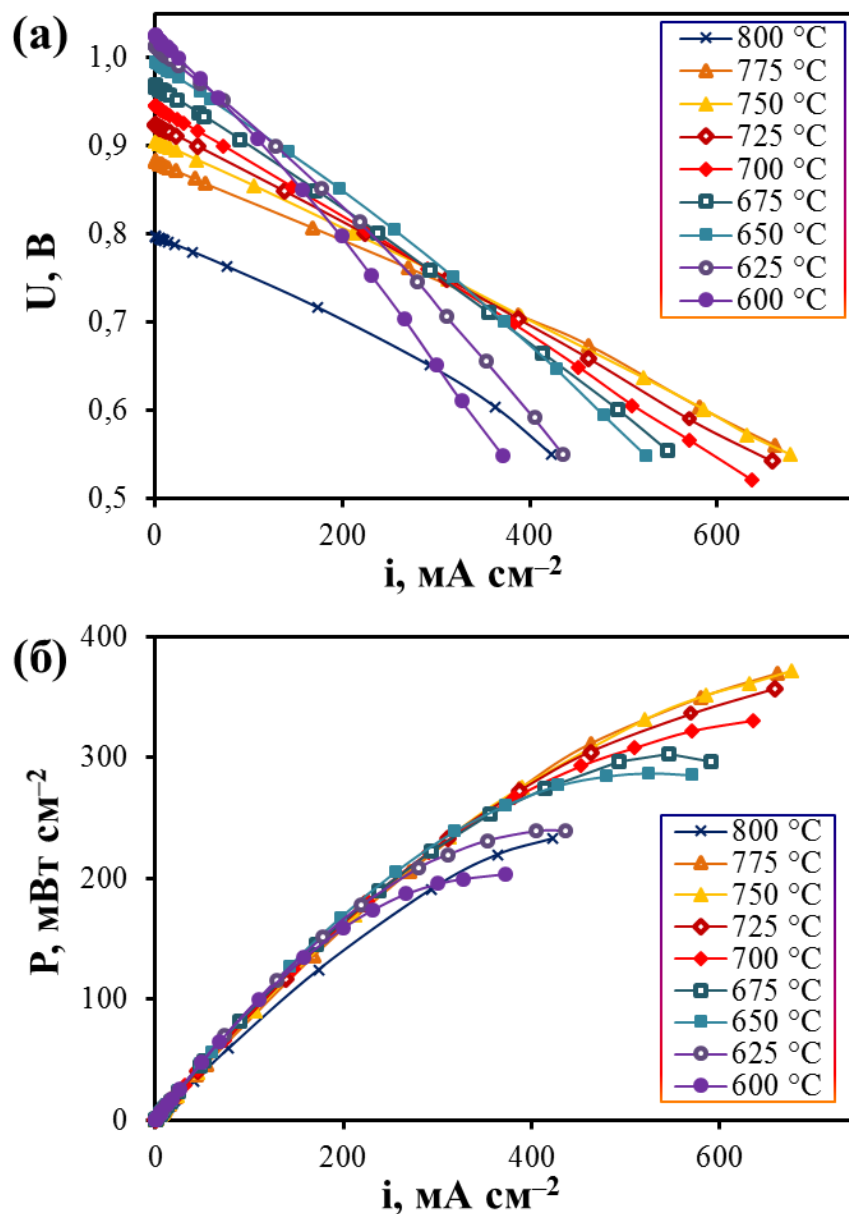
**Рисунок 7.16** – изображение поперечного слома единичной топливной ячейки на основе электролита BCZD.

#### 7.3.2. Вольтамперные характеристики

По вольтамперным данным были рассчитаны мощностные характеристики топливной ячейки (**рисунке 7.17**); ее максимальная удельная мощность с ростом температуры сначала увеличивалась с ~205 мВт см<sup>-2</sup> при 600 °С до ~370 мВт см<sup>-2</sup> при 750 °С, но затем падала до ~230 мВт см<sup>-2</sup> при 800 °С. Эти результаты качественно повторяют результаты, полученные для предыдущего единичного ТОТЭ, отражая некоторые общие закономерности в электрохимической природе протонпроводящих материалов и устройств на их основе. С целью

выявление факторов, оказывающих влияние на снижение мощности при высоких температурах, традиционные вольтамперные исследования были совмещены с методами прерывания тока и методом ЭДС с активной нагрузкой. Это позволило одновременно определить такие характеристики, как поляризационное ( $R_p$ ) и омическое ( $R_{el}$ ) сопротивления, электронное сопротивление электролита ( $R_e$ ), общая ( $\sigma$ ) и ионная ( $\sigma_i$ ) проводимость электролита.

Как показано в [таблице 7.5](#), для ячейки на основе электролита BCZD достигнуты наименьшие значения НРЦ, что, по-видимому, связано с заметным электронным транспортом в этом материале. По показаниям сенсора и их сопоставлению с теоретическими величинами можно сделать выводы о высокой герметичности электрохимической системы.



**Рисунок 7.17** – вольтамперные (а) и мощностные (б) характеристики единичной ячейки ТОТЭ на основе 20 мкм электролита BCZD при различных температурах.

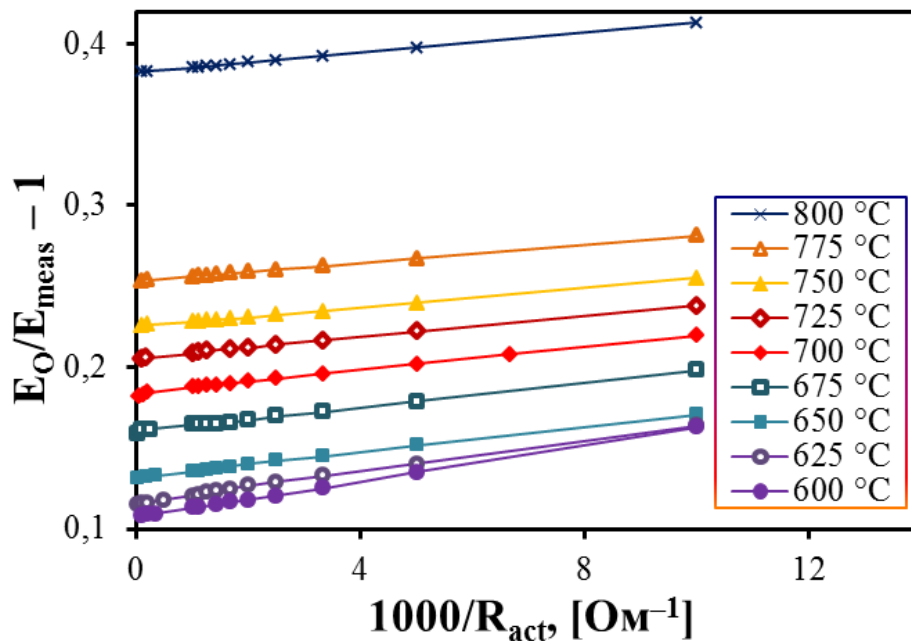


**Таблица 7.5** – значения НРЦ ячейки ( $E_{\text{meas}}$ ), показания сенсора ( $E_{\text{sens}}$ ), а также теоретически рассчитанные значения ЭДС для ячейки с идеальным кислородным ( $E_0$ ) электролитом для условия вл. водород/вл. воздух ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ ).

T, °C	600	625	650	675	700	725	750	775	800
$E_{\text{meas}}$ , В	1.026	1.013	0.995	0.968	0.946	0.923	0.905	0.884	0.797
$E_{\text{sens}}$ , В	1.130	1.125	1.122	1.118	1.114	1.109	1.099	1.097	1.091
$E_0$ , В	1.135	1.130	1.126	1.122	1.118	1.113	1.109	1.105	1.101

### 7.3.3. Модифицированный метод ЭДС

Метод Горелова, который заключается во введении в электрическую цепь электронной нагрузки с варьируемым сопротивлением  $R_{\text{act}}$  (от 100 кОм до 100 Ом), был успешно использован при исследовании настоящей ячейки. Вольтамперные данные в зависимости от  $R_{\text{act}}$  были получены в ограниченном диапазоне плотностей тока (до  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) с целью небольшого отклонения от условий НРЦ, в рамках которых был применен метод ЭДС. **Рисунок 7.18** демонстрирует экспериментальные данные, представленные в соответствующих координатах.



**Рисунок 7.18** – зависимости  $E_0/E_{\text{meas}} - 1$  как функция обратного сопротивления электронной нагрузки при различных температурах.

Необходимость использования таких координат обусловлена нижеследующим.

Числа переноса ионов определяются через ионное и электронное сопротивления электролита как

$$\bar{t}_i = \frac{R_e}{R_i + R_e}. \quad (7.21)$$

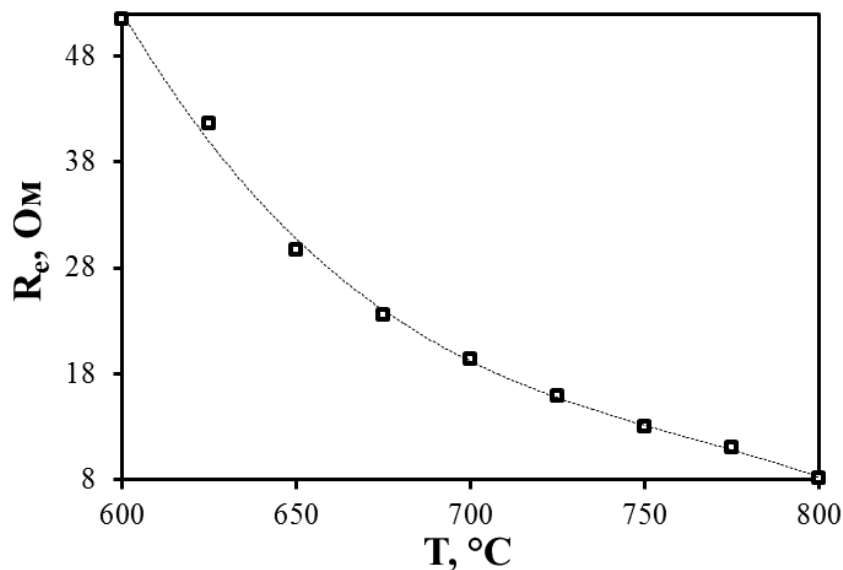
Совместное рассмотрение последних двух **уравнений (7.20) и (7.21)** позволяет записать выражение:

$$\frac{E_o}{E_{\text{meas}}} - 1 = (R_i + R_\eta) \cdot \frac{1}{R_e}. \quad (7.22)$$

Электронная нагрузка, подключенная параллельно к топливной ячейке, эквивалентна электронному сопротивлению электролита, поэтому [329]

$$\frac{E_o}{E_{\text{meas}}} - 1 = (R_i + R_\eta) \cdot \frac{1}{R_e} + (R_i + R_\eta) \cdot \frac{1}{R_{\text{act}}}. \quad (2.14)$$

Таким образом, в координатах “ $(E_o/E_{\text{meas}} - 1) \div 1/R_{\text{act}}$ ” угол наклона зависимостей будет определять выражение  $(R_i + R_\eta)$ , а пересечение с осью ординат –  $(R_i + R_\eta)/R_e$ . Отношение этих величин дает электронное сопротивление электролита ( $R_e$ ), которое, как было установлено, уменьшалось от 51.5 Ом при 600 °С до 8.1 Ом при 800 °С (**рисунок 7.19**).



**Рисунок 7.19** – электронное сопротивление электролита в условиях работы ТОТЭ в зависимости от температуры.

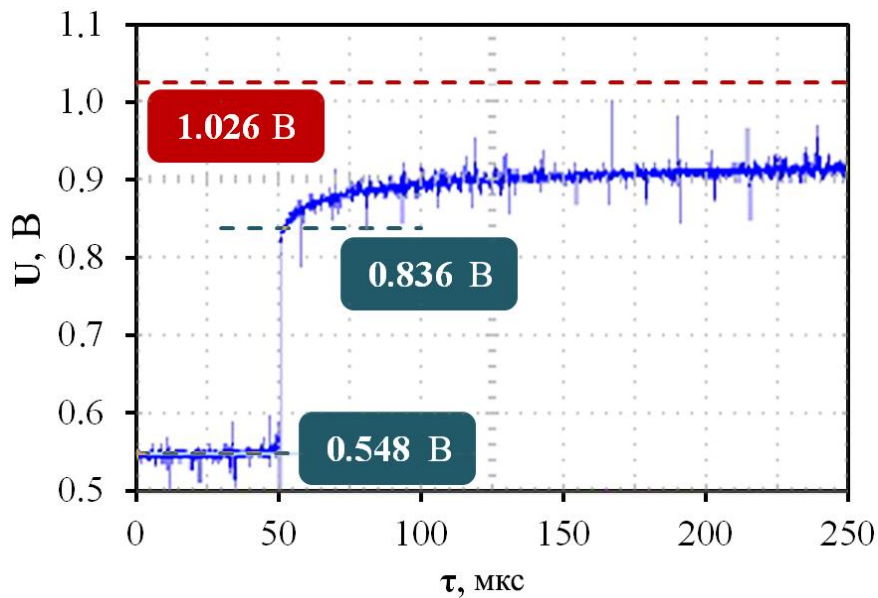
Зная общее сопротивление электролита ( $R_{\text{total}}$ ), можно оценить средние числа переноса ионов:

$$\bar{t}_i = 1 - \frac{R_{\text{total}}}{R_e}. \quad (7.23)$$

Здесь  $R_{\text{total}}$  эквивалентно сопротивлению пленочного электролита ( $R_{\text{el}}$ ), которое может быть определено методом прерывания тока.

### 7.3.4. Метод прерывания тока

**Рисунок 7.20** иллюстрирует динамику изменения напряжения топливной ячейки при прерывании тока во внешней цепи. Как отмечено ранее, величина напряжения при этом сначала резко изменяется, а затем постепенно увеличивается до стационарного значения НРЦ. При этом омические потери дают незамедлительный отклик (доли микросекунд), тогда как процесс спада поляризации электродов существенно растянут во времени (до десятков миллисекунд). Конкретные данные описанного процесса представлены на **рисунке 7.20**. Так, для единичной ячейки ТОГЭ, функционирующей при 600 °С, прерывание тока ( $i = 371.8 \text{ mA cm}^{-2}$ ) приводит к мгновенному росту напряжения от 0.548 до 0.836 В, после чего происходит постепенное его увеличение до 1.026 В. В этом случае рассчитанные значения  $\Delta V$  и  $\eta$  составляют 288 и 190 мВ соответственно, а  $R_{el}$  и  $R_{\eta}$  – 0.77 и 0.51 Ом  $\text{cm}^2$  соответственно.

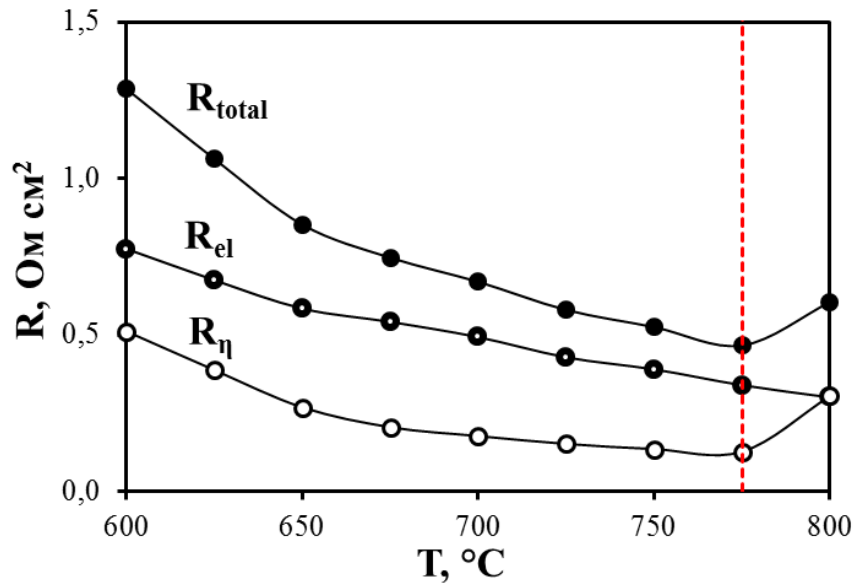


**Рисунок 7.20** – типичная кривая напряжения ячейки, полученная с использованием метода прерывания тока.

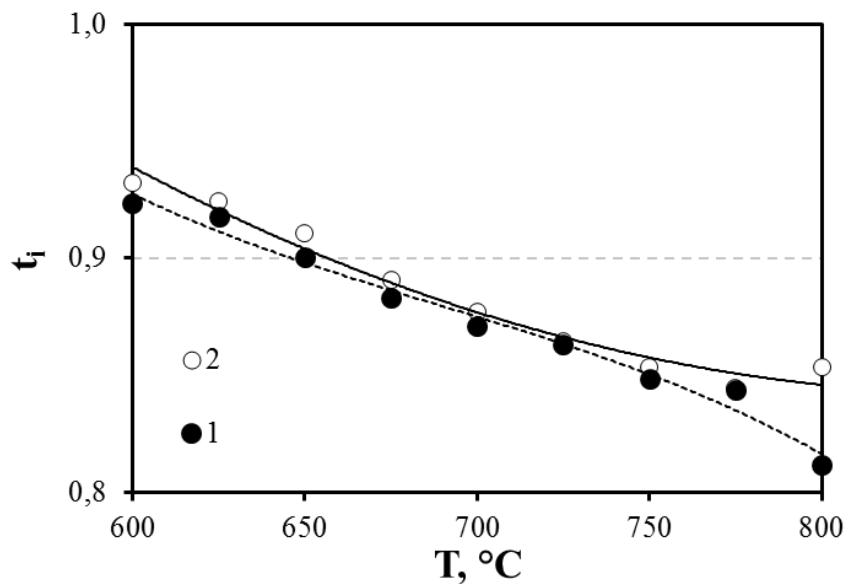
### 7.3.5. Омические и поляризационные сопротивления

Температурные зависимости общего сопротивления ячейки и составляющих его компонентов показаны на **рисунке 7.21**. Видно, что значения  $R_{el}$  и  $R_{\eta}$  уменьшаются с ростом температуры практически во всем исследованном диапазоне, подтверждая активационный характер процессов электропереноса как для электролита, так и для электродов. Исключение составляет диапазон высоких температур ( $T > 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), в котором происходит нетипичное увеличение  $R_{total}$  за счет  $R_{\eta}$ . Возможной причиной этого является уменьшение доли ионной проводимости электролита и, соответственно, увеличение доли электронной (**рисунк 7.22**). Приповерхностная область электролита с катодной стороны становится смешанным ионно-

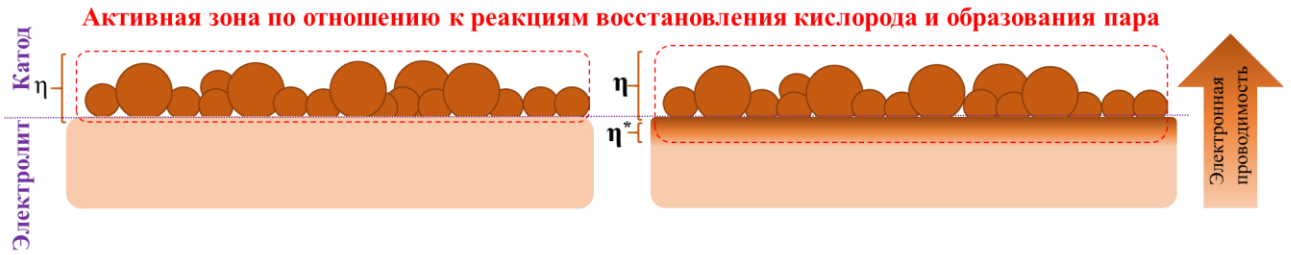
электронным проводником (числа переноса дырок в этой области выше, чем найденные усредненные значения) и начинает выполнять функцию электрода. Однако реакции восстановления кислорода и генерирования воды в этой области замедлены вследствие плотной структуры электролита и меньшей величины ионно-электронной проводимости по сравнению с таковой для оксидных электродов. Это может являться причиной увеличения эффективного перенапряжения электродов (рисунк 7.23) и снижения удельной мощности топливной ячейки при высоких температурах (рисунки 7.15 и 7.176).



**Рисунок 7.21** – температурные зависимости омического и поляризационного сопротивлений для топливной ячейки.

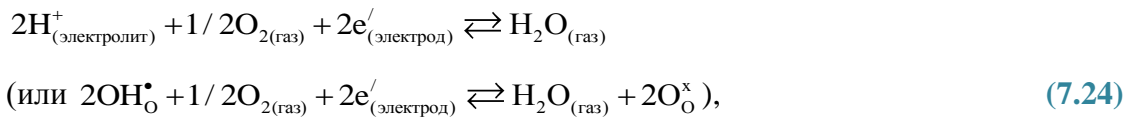


**Рисунок 7.22** – температурная зависимость средних чисел переноса ионов электролита BCZD в режиме работы топливного элемента, вычисленных по уравнению (7.23) (1) и уравнению (7.19) (2).

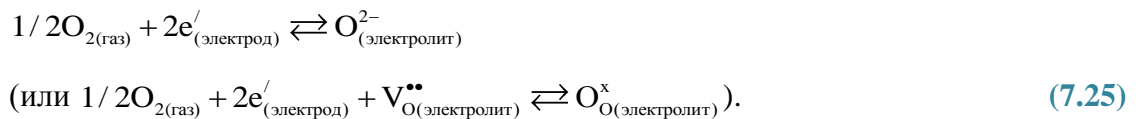


**Рисунок 7.23** – схематическое представление увеличения эффективного перенапряжения в системе электролит/катод. Описание в тексте.

Увеличение поляризационного сопротивления может быть объяснено также за счет смены механизма электродной реакции. Как следует из данных **рисунков 1.3, 5.14 и 7.5**, рост температуры способствует увеличению концентрации кислородных вакансий за счет снижения концентрации протонных дефектов. При этом для электролитов с преимущественно протонным транспортом протекает электродная (катодная) реакция типа



а для электролитов с преимущественно кислородионным транспортом – следующая реакция:



Поскольку во втором случае участниками реакции являются менее мобильные (по сравнению с протонными дефектами) ионы кислорода, то соответствующее перенапряжение (или поляризационное сопротивление) для этой реакции может быть выше.

Возвращаясь к **рисунку 7.22**, важно отметить, что оба подхода, учитывающих влияние поляризационного сопротивления электродов на числа переноса ионов электролита, дают близкие результаты. При этом в методе Горелова имеется возможность не использовать электронную нагрузку для определения электронного сопротивления электролита графическим методом, поскольку из **уравнения (7.20)** может быть выведено **уравнение (7.26)**, имеющее решение при известных значениях  $R_{el}$  и  $R_{\eta}$  [410], которые могут быть определены с помощью импедансного (**рисунок (7.13)**) или осциллографического метода (**рисунок (7.20)**).

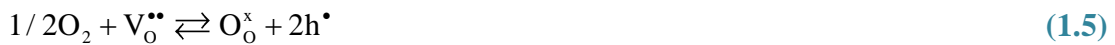
$$\bar{t}_i = \left( \frac{1}{2} - \frac{E_{\text{O}} \cdot R_{el}}{2E_{\text{meas}} \cdot R_{\eta}} \right) + \left[ \left( \frac{1}{2} - \frac{E_{\text{O}} \cdot R_{el}}{2E_{\text{meas}} \cdot R_{\eta}} \right)^2 + \frac{R_{el}}{R_{\eta}} \right]^{1/2}. \quad (7.26)$$

Как видно из анализа **уравнений (7.18)–(7.20)** и **(7.26)**, определение чисел переноса ионов с учетом коррекций следует проводить для тонкопленочных проводников со значительным уровнем электронного транспорта, поскольку расчет по **уравнению (7.17)**

приводит к методическому занижению чисел переноса ионов. Для электрохимических ячеек на основе несущих электролитов, для которых  $R_{cl} \gg R_{\eta}$  и  $(R_i + R_e) \gg R_{\eta}$ , **уравнения (7.19) и (7.20)** сводятся к **выражению (7.17)**, и существенного занижения в расчетах средних чисел переноса ионов не происходит.

### 7.3.6. Влияние увлажнения газов на характеристики ТОТЭ

Улучшение эффективности функционирования ТОТЭ может быть достигнуто путем расширения электролитической границы протонпроводящей мембраны или, другими словами, путем уменьшения электронного переноса в ней. Увеличение  $p_{H_2O}$  в окислительных атмосферах является возможным путем, который сопровождается уменьшением концентраций электронных дырок и ростом концентрации протонов. Это приводит к соответствующему увеличению абсолютного уровня и вклада протонной проводимости [105,436]. С точки зрения рассмотрения точечных дефектов, водяной пар взаимодействует с имеющимися в оксиде кислородными вакансиями, концентрация которых уменьшается, приводя к смещению равновесия **реакции (1.5)** влево:

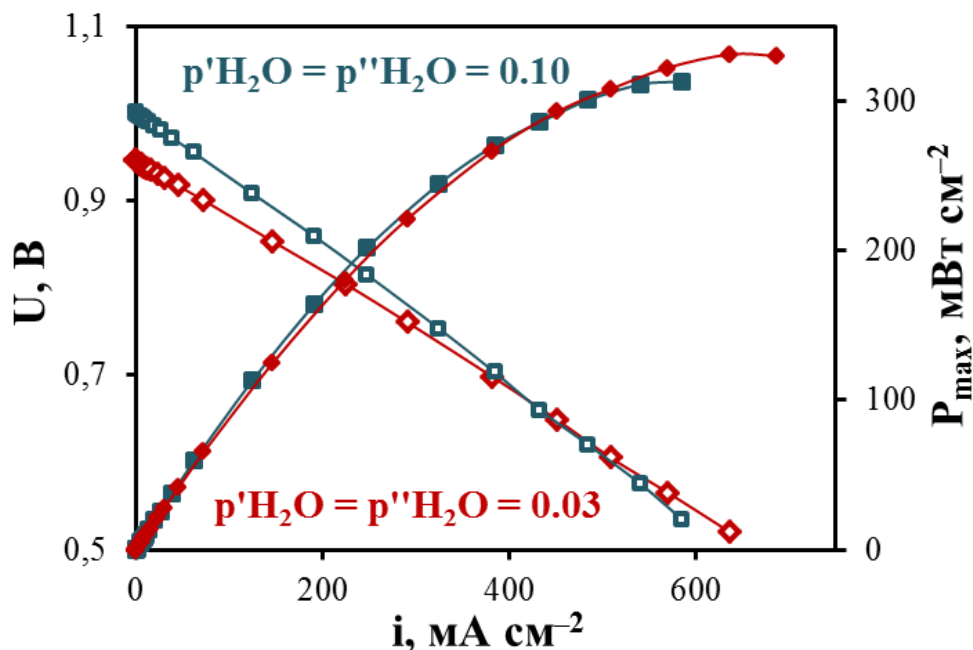


или



Этот хорошо установленный факт был взят за основу. При исследовании настоящей ячейки изменяли условия путем увлажнения газов в катодном и анодном пространствах. Их пропускали через водные барботеры, термостатированные при 46 °С, с целью достижения условия  $p'_{H_2O} = p''_{H_2O} = 0.10$ .

На **рисунке 7.24** и в **таблице 7.6** показан отклик основных характеристик единичной ячейки ТОТЭ на увлажнение газовых потоков. Видно, что при этом происходит снижение теоретического значения ЭДС примерно на 5%, что вызвано уменьшением перепада парциальных давлений кислорода по разные стороны мембраны, **уравнение (7.14)**. С другой стороны, величина НРЦ увеличивается на 6%. Этот результат связан с более высоким вкладом протонного переноса при увеличении влажности газов. Можно было бы также ожидать, что улучшение электролитических свойств электролита будет приводить к росту мощности ячейки, но в эксперименте этого не наблюдается. Для того чтобы объяснить полученные результаты были определены такие параметры, как омическое сопротивление электролита, его электронная составляющая, а также общее поляризационное сопротивление электродов (**таблица 7.6**).



**Рисунок 7.24** – вольтамперные и мощностные характеристики ячейки Ni-BCZD|BCZD|YBCZ при 700 °С в зависимости от разной влажности газов катодного и анодного пространств.

**Таблица 7.6** – электрохимические характеристики для ячейки Ni-BCZD|BCZD|YBCZ при 700 °С в зависимости от парциального давления паров воды в газах  $p'H_2O = p''H_2O = 0.03$  (1) и  $p'H_2O = p''H_2O = 0.10$  (2). Зеленые и красные треугольники указывают, соответственно, на положительный и отрицательный эффект увлажнения газов.

Параметр	$E_0$ , В	$E_{sesn}$ , В	$E_{meas}$ , В	$R_e$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_{el}$ , Ом см <sup>2</sup>	$\sigma_{total}$ , мСм см <sup>-1</sup>	$R_{np}$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_{total}$ , Ом см <sup>2</sup>	$\bar{t}_i$
(1)	1.118	1.114	0.946	3.82	0.49	4.1	0.18	0.67	0.87
(2)	1.063	1.060	1.001	5.27	0.42	4.8	0.36	0.79	0.92
Относительное изменение, %	▼4.9	▼4.8	▲5.8	▲38.0	▼14.3	▲17.1	▲100	▲17.9	▲5.7

Электронное сопротивление электролита увеличивается на ~40% при росте  $p'H_2O$  в обоих газовых пространствах, тогда как общая проводимость увеличивается на ~17%, а средние числа переноса ионов – на ~6% по сравнению с первоначальными значениями. Отмеченные закономерности, действительно, свидетельствуют о расширении электролитической области для изучаемого материала.

Несмотря на положительный эффект увлажнения на электрические характеристики электролита, поляризация электродов при этом значительно возрастает (в 2 раза), что и является определяющим фактором в увеличении общего сопротивления топливной ячейки (растет на

~18%) и снижении ее удельной мощности (падает с 330 до 310 мВт см<sup>2</sup>). Проблема снижения электрохимической активности электродов при увлажнении газов известна достаточно давно. Она заключается в том, что пары воды адсорбируются на поверхности электролита и электрода, уменьшая площадь активной поверхности по отношению к процессам адсорбции, восстановления и поверхностной диффузии кислорода [437]. Решение этой проблемы не входит в задачи настоящей диссертации, но оно состоит в поиске новых электродных материалов, обладающих высокой ионно-электронной проводимостью типа ( $h^\bullet/H^+$ ) или ( $h^\bullet/H^+/O^{2-}$ ). В случае такой смешанной проводимости электрохимически активная зона расширяется на всю свободную поверхность электрода, а не определяется трехфазной областью, как это имеет место для классических электродов с преимущественно электронной проводимостью (Pt, (La,Sr)MnO<sub>3</sub>).

#### 7.4. Сравнительный анализ полученных результатов

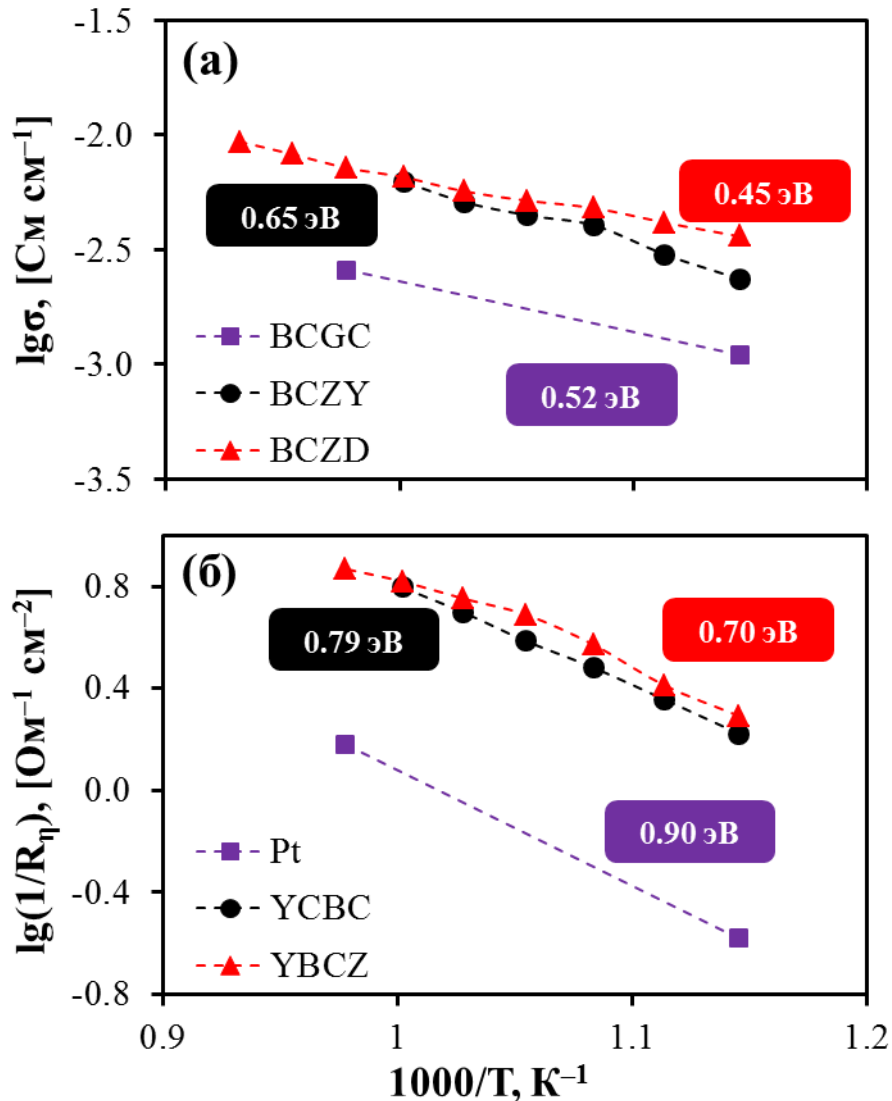
Сопоставление электрохимических характеристик разработанных топливных ячеек показано на [рисунке 7.25](#).

В качестве параметров сравнения выбраны проводимость пленочных электролитов и общая поляризационная проводимость электродов, а не максимальная удельная мощность ( $P_{max}$ ). Это обусловлено тем, что на величину  $P_{max}$  оказывает влияние большое количество факторов, которые затрудняют сопоставление. Например, на основе анализа, проведенного в [разделе 1.5.2](#), удельная мощность топливных ячеек на основе электролита BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> при 600 °C попадает в широкое окно значений (от 70 до 360 мВт см<sup>-2</sup>) в зависимости от толщины электролита (от 10 до 40 мкм), его омического сопротивления (от 0.29 до 1.02 Ом см<sup>2</sup>), поляризационного сопротивления электродов (от 0.06 до 1.6 Ом см<sup>2</sup>), напряжения разомкнутой цепи (от 0.98 до 1.13 В). Также большое влияние оказывают методы формирования полуэлементов и единичных ячеек, обуславливающие их микроструктурные характеристики; влияние этих методов не представлено в явном виде в [таблице 1.13](#), но оно “заложено” в таких параметрах, как  $R_{el}$ ,  $R_p$  и НРЦ.

Проводимость пленочного электролита на основе BaCeO<sub>3</sub> уступает проводимости электролитов на основе BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> ([рисунк 7.25a](#)), хотя для объемных материалов проводимость последних ниже. Это подтверждает существование межфазной области с высоким контактным сопротивлением в случае BaCe<sub>0.89</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub>. Природа этого явления остается неясной, и высокое контактное сопротивление может быть отнесено либо к границе BCGC/Pt, либо к гидроксиду бария, Ba(OH)<sub>2</sub>, формирование которого термодинамически



возможно в системе “BaCeO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O” при невысоких температурах (ниже 600 °С). Необходимо отметить, что эффективная энергия активации, рассчитанная для общей проводимости пленок, принимает достаточно низкие значения (0.55±0.10 эВ), характерные для протонного переноса в подобных системах.



**Рисунок 7.25** – температурные зависимости проводимости тонкослойных электролитов (а) и обратной величины общего поляризационного сопротивления электродов (б) в условиях работы топливных элементов.

На основе **таблицы 7.7** можно сделать вывод о том, что материалы BCZY и BCZD обладают высокой проводимостью, что соответствует наиболее перспективным к настоящему времени электролитам на основе церато-цирконатов бария с общей формулой BaCe<sub>1-x-y</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (где  $x \geq 0.1$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.2$ ).

**Таблица 7.7** – проводимость протонпроводящих пленочных электролитов в условиях работы топливного элемента при 600 °С.

Электролит	h, мкм	Условия, анод/катод	$\sigma$ , мСм см <sup>-1</sup>	Источник
BCGC	50	5% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /2% H <sub>2</sub> O в воздухе	1.1	Настоящая работа
BCZY	30	2% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /2% H <sub>2</sub> O в воздухе	2.4	
BCZD	25	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /3% H <sub>2</sub> O в воздухе	3.2	
BaZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	20	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	2.3	[438]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	30	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	2.7	[439]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	5	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.6	[440]
BaCe <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	15	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	1.4	[441]
BaCe <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	20	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	2.1	[442]
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.35</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	2 <sup>a</sup>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	1.7	[443]
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.35</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	4	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	2.1	[443]
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	15	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /сухой воздух	1.5	[444]
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> <sup>b</sup>	17	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	5.3	[445]
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.1</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	25	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	2.4	[446]
BaCe <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.1</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	6	H <sub>2</sub> /воздух	1.6	[447]
BaCe <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.1</sub> Y <sub>0.1</sub> Yb <sub>0.1</sub> Co <sub>0.02</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	10	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	2.7	[448]
La <sub>0.99</sub> Ca <sub>0.01</sub> NbO <sub>4-<math>\delta</math></sub>	20	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.5 <sup>b</sup>	[449]
Ba <sub>3</sub> Ca <sub>1.18</sub> Nb <sub>1.82</sub> O <sub>9-<math>\delta</math></sub>	15	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	1.0 <sup>r</sup>	[450]

**Примечания:**

<sup>a</sup> для этой ячейки достигнута одна из самых высоких мощностей на текущее время (650 мВт см<sup>2</sup> при 600 °С);

<sup>b</sup> с добавкой 2 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

<sup>v</sup> при 800 °С;

<sup>r</sup> при 700 °С.

Сравнивая электрохимическую активность электродов (**рисунок 7.256**), видно, что слоистые кобальтиты семейства “114” обладают близкими значениями поляризационного сопротивления и энергии активации. Это указывает, соответственно, на близкую природу их электро- и массопереноса по отношению к протекающим с участием электродных систем электрохимических реакций. Электрохимически активная зона (по отношению к реакции восстановления кислорода) в этих случаях определяется двухфазной границей “электрод – газовая фаза” вследствие смешанного ионно-электронного транспорта для YBCS и YBCZ [451]. Поэтому общее поляризационное сопротивление электродов на их основе ниже практически на порядок величины по сравнению с подобным параметром для электронного проводника – платины, для которого электрохимически активная зона определяется трехфазной границей. С точки зрения электрохимических характеристик исследованных материалов и их сравнения с параметрами, полученных для других слоистых кобальтитов семейства “112” и “114” (**таблица 7.8**), YBCS и YBCZ могут рассматриваться в качестве перспективных электродов для среднетемпературных электрохимических устройств на основе протонпроводящих электролитов.

**Таблица 7.8** – общее поляризационное сопротивление (при 600 °С) и соответствующая энергия активация (как правило, в диапазоне 550–700 °С) для электродов топливных ячеек.

Анод <sup>а</sup>	Катод	Условия, анод/катод	R <sub>п</sub> , Ом см <sup>2</sup>	E <sub>а</sub> , эВ	Источник
60NiO+40BCGC <sup>б</sup>	Pt	5% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /2% H <sub>2</sub> O в воздухе	3.85	0.90	Настоящая работа
60NiO+40BCZY <sup>б</sup>	Y <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> BaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub>	2% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /2% H <sub>2</sub> O в воздухе	0.60	0.79	
60NiO+40BCZD <sup>б</sup>	YBaCo <sub>3.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> O <sub>7+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /3% H <sub>2</sub> O в воздухе	0.51	0.70	
60NiO+40BCZY10	SmBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	1.33	1.59	[265]
60NiO+40BCZY10	GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.59	-	[268]
60NiO+40BCZY10	SmBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.89	-	[270]
60NiO+40BCZY10	YBaCo <sub>3</sub> ZnO <sub>7+δ</sub> + Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	1.28	0.70	[290]
60NiO+40BCZY10	Y <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> BaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.71	1.25	[452]
60NiO+40BCZYYb	PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.56	1.19	[453]
60NiO+40BCZYYb	YBaCuCoO <sub>5+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.85	1.26	[454]
60NiO+40BCZY10	SmBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> /воздух	0.74	0.86	[455]

**Примечания:**

<sup>а</sup> композиты представлены в окисленной форме, а их состав приведен в массовых процентах;

<sup>б</sup> присутствуют функциональные анодные слои, отличающиеся по микроструктурным параметрам и содержанию компонентов.

**Обозначения:**

BCZY10 = BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>,

BCZYYb = BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>.

## 7.5. Выводы к Главе 7

В настоящей главе рассмотрены основные результаты исследований топливных ячеек на основе протонпроводящих электролитов.

Формирование основы ячеек на основе протонных электролитов – полуэлементов – было впервые выполнено с использованием метода совместной прокатки пленок, который оказался весьма успешным с точки зрения получения беспористых электролитных слоев толщиной 20–50 мкм, а также анодных слоев с контролируемой пористостью и толщиной. К преимуществам этого метода также относятся технологическая простота, сравнительно легкая возможность масштабирования и применение только одного термоцикла для получения полуэлементов.

На основе электрохимического исследования единичных ТОТЭ были получены вольтамперные кривые, данные об общем сопротивлении ячеек и составляющих его компонентах (омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов), а также оценочные значения усредненных чисел переноса ионов. Эти данные были использованы для установления основных закономерностей в изменениях транспортных свойств электролита и электродов в зависимости от внешних условий (Т, рO<sub>2</sub> и рН<sub>2</sub>O). Так, впервые показано, что увеличение влажности в анодной атмосфере в изотермических условиях приводит к росту ионной проводимости электролита и перенапряжения электродов, а

увеличение температуры выше критической может оказывать негативное влияние на мощность топливных ячеек в виду возрастания уровня (и вклада) электронной проводимости электролита и увеличения эффективного перенапряжения электродов.

Большая часть полученных результатов и выводов была сделана на основе анализа значений напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и их сопоставления с теоретическими данными. При этом в работах был использован кислородный сенсор, который позволял разделить влияние двух важных факторов (наличие негерметичности в системе и электронная проводимость электролита), приводящих к заниженным НРЦ по сравнению с максимально возможными значениями. Отмечено, что в большинстве существующих исследований не удается однозначно объяснить низкие НРЦ ТОТЭ.

Разработанные топливные ячейки на протонных электролитах продемонстрировали удельную мощность до  $200 \text{ мВт см}^{-2}$  при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , которая является достаточно высокой с учетом толщины электролитов. Дальнейший путь улучшения удельных характеристик среднетемпературных ТОТЭ лежит в технологической (получение ячеек с тонкопленочными электролитами,  $h < 20 \text{ мкм}$ ) и материаловедческой (подбор электрохимически активных электродных систем при  $T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) плоскостях.

## Общие выводы

В рамках настоящей работы представлено теоретическое обоснование дизайна новых протонпроводящих электролитов, адаптирована технология их получения в однофазном и газоплотном состоянии, выполнено широкое исследование функциональных свойств полученных материалов, развиты технологические основы формирования единичных электрохимических ячеек с тонкослойными электролитами и проведено исследование сенсоров и ячеек твердооксидного топливного элемента на основе разработанных электролитов.

Наиболее важными являются следующие результаты работы.

**1.** Проведен критический анализ методов получения протонпроводящих электролитов семейства  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , и выполнено обоснование использования метода введения спекающих добавок для формирования газоплотных электролитных материалов как в индивидуальном виде (соответствующая керамика), так и в составе многослойных структур. Установлено, что применение наиболее распространенных спекающих добавок  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  является нецелесообразным из-за высокой склонности локализации никеля на границах зерен как результат низкой растворимости в  $\text{Ce}(\text{Zr})$ -подрешетке перовскита или необходимостью использования больших концентраций цинка, необходимых для достижения приемлемого спекания образцов. Предложено использование добавки оксида меди, которая способствует спеканию цератов и Се-обогащенных церато-цирконатов.

**2.** Получены новые протонпроводящие электролиты состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ;  $0 \leq x \leq 0.1$ ), образцы которых могут быть получены в газоплотном состоянии при  $1450^\circ\text{C}$  с применением традиционного твердофазного метода синтеза. На основе комплексного изучения транспортных характеристик выявлено, что комбинация  $\text{M} = \text{Cu}$  и  $x = 0.01$  является оптимальной, поскольку при этом наблюдаются формирование крупных зерен керамики, микроструктурная гомогенность и, соответственно, наивысшие значения проводимости (объемной и зернограничной, общей и ионной), что нехарактерно для материалов с другими со-допантами или их концентрациями.

**3.** Разработан метод синтеза, с применением которого при сравнительно невысокой температуре спекания ( $1450^\circ\text{C}$ ) можно получить газоплотные материалы системы  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{ Cu}(\text{Co})\text{O}$  во всем диапазоне изменения концентрации циркония. Установлено, что при постепенном увеличении значения  $x$  происходит изменение структурных свойств (уменьшение параметров элементарной ячейки и повышение ее симметрии),

микроструктурных свойств (значительное уменьшение среднего размера зерен керамики на фоне сохранения высокой плотности), стабильности (повышение химической устойчивости к взаимодействию с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ), термомеханических свойств (сглаживание дилатометрических зависимостей и уменьшение термических коэффициентов линейного расширения) и транспортных свойств (ухудшение объемного и зернограничного переноса, снижение ионной проводимости и увеличение нежелательного вклада электронной проводимости в окислительных условиях). С целью поиска химически устойчивых электролитов следует выбирать составы с близкой концентрацией церия и циркония, которые характеризуются приемлемыми электрическими свойствами.

**4.** Проведено комплексное изучение функциональных свойств материалов систем  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.05 \dots 0.2$ ) и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) с малым количеством спекающей добавки (0.5 мас.%  $\text{CuO}$ ). Впервые показано формирование текстуры на поверхности керамических образцов, степень которой достигает 93% в случае  $\text{Ln} = \text{La}$ . Предложено объяснение этому явлению, которое заключается в перераспределении крупных катионов редкоземельных элементов по А- и В-подрешеткам перовскитной структуры  $\text{ABO}_3$ . Это приводит к возможному различию в реальном и номинальном составах материалов, формированию примесной фазы  $\text{BaO}$  на границах зерен и уменьшению эффективной концентрации кислородных вакансий. Результаты, полученные с помощью методов РЭМ, дилатометрии и импедансной спектроскопии, подтверждают предложенное объяснение. Среди изученных образцов наилучшими электротранспортными характеристиками обладает образец состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  со сравнительно небольшим ионным радиусом допанта; он может составить конкуренцию широко изучаемым Y-допированным церато-цирконатам.

**5.** Впервые разработаны конструкции сенсоров с амперометрическим или потенциометрическим принципом работы для измерения концентрации водорода и паров воды. Установлено, что разработанные сенсоры эффективно функционируют при 450–650 °С, позволяя анализировать содержание водорода и паров воды (от 0.1 до 10 об.%) в инертных атмосферах. Показано, что такие сенсоры могут быть использованы не только для определения концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газах, но и для оценки коэффициента взаимной диффузии в газовых смесях.

**6.** С применением технологически простого и экономически привлекательного метода совместной прокатки пленок впервые получены единичные ячейки ТОТЭ с протонпроводящими электролитами толщиной 20–50 мкм, удельная мощность которых достигает 200 мВт  $\text{см}^{-2}$  при 600 °С. С применением комплекса методов (ЭДС, осциллография) проведено разделение общего сопротивления ячеек на омические и поляризационные компоненты; на основе этих данных рассчитаны эффективная проводимость электролитов и

средние числа переноса ионов в режиме работы топливного элемента, а также установлена взаимосвязь между их изменением и вариацией внешних параметров (температура, состав окислительных и восстановительных атмосфер). Экспериментально показано, что увлажнение газовых атмосфер приводит к некоторому снижению электрохимической активности электродных систем, но является эффективным направлением, способствующим улучшению электролитических характеристик протонпроводящей мембраны (увеличение эффективной проводимости, снижение доли электронного переноса), которые определяют как производительность, так и эффективность ТОТЭ.

## Список литературы\*

- 
- [1] Hosseini S.E. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development / S.E. Hosseini, M.A. Wahid // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 57. – P. 850–866.
- [2] Dutta S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. – № 4. – P. 1148–1156.
- [3] Bhutto A.W. Underground coal gasification: From fundamentals to applications / A.W. Bhutto, A.A. Bazmi, G. Zahedi // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2013. – V. 39. – № 1. – P. 189–214.
- [4] Gallucci F. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production / F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M.S. Annaland // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – V. 92. – P. 40–66.
- [5] Sharma S. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications / S. Sharma, S.K. Ghoshal // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 43. – P. 1151–1158.
- [6] Acar C. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources / C. Acar, I. Dincer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 1. – P. 1–12.
- [7] Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации. Указ Президента Российской Федерации № 642 от 01.12.2016. [Ссылка от 04.05.2018].
- [8] Прогноз научно-технологического развития России: 2030 / под ред. Л.М. Гохберга. – Москва: Министерство образования и науки Российской Федерации, Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 2014. – 244 с.
- [9] Mahato N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 72. – P. 141–337.
- [10] Kochetova N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 77. – P. 73222–73268.
- [11] Tsidilkovski V.I. Thermodynamic isotope effect H/D/T in proton-conducting oxides // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 47–53.
- [12] Vourros A. Chemical reactors with high temperature proton conductors as a main component: Progress in the past decade / A. Vourros, V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, M. Stoukides // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 76–81.
- [13] Malerød-Fjeld H. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss / H. Malerød-Fjeld, D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanón, D. Catalán-Martinez, D. Beeaff, S. H. Morejudo, P. K. Vestre, T. Norby, R. Haugrud, J. M. Serra, C. Kjølhseth // *Nature Energy*. – 2017. – V. 2. – № 12. – P. 923–931.
- [14] Volkov A. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review / A. Volkov, E. Gorbova, A. Vylkov, D. Medvedev, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 244. – P. 1004–1015.
- [15] Shim J.H. Ceramics breakthrough // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3. – P. 168–169.
- [16] Zhang Y. Recent progress on advanced materials for solid-oxide fuel cells operating below 500 °C / Y. Zhang, R. Knibbe, J. Sunarso, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao, Z. Zhu // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – № 48. – P. 1700132.

---

\* В электронной версии настоящей диссертации практически все источники имеют гиперссылки к полнотекстовым работам.



- [17] Singh B. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review / B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 339. – P. 103–135.
- [18] Prakash B.S. Electrolyte bi-layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell: A review / B.S. Prakash, R. Pavitra, S. Senthil Kumar, S.T. Aruna // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 381. – P. 136–155.
- [19] Iwahara H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // *Solid State Ionics*. – 1981. – V. 3–4. – P. 359–363.
- [20] Iwahara H. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes / H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda // *Journal of Power Sources*. – 1982. – V. 7. – № 3. – P. 293–301.
- [21] Takahashi T. Solid state ionics: proton conduction in perovskite type solid solutions / T. Takahashi, H. Iwahara // *Revue de Chimie Minerale*. – 1980. – V. 17. – P. 243–253.
- [22] Sammes N. Proton conductivity in stoichiometric and sub-stoichiometric yttrium doped SrCeO<sub>3</sub> ceramic electrolytes / N. Sammes, R. Phillips, A. Smirnova // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 134. – № 2. – P. 153–159.
- [23] Wienströer S. Investigation of the influence of zirconium substitution on the properties of neodymium-doped barium cerates / S. Wienströer, H.-D. Wiemhöfer // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 101–103. – № 2. – P. 1113–1117.
- [24] Ryu K.H. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> solid solutions / K.H. Ryu, S.M. Haile // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – № 1–4. – P. 355–367.
- [25] Katahira K. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub> / K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 138. – № 1–2. – P. 91–98.
- [26] Yang L. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> / L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu // *Science*. – 2009. – V. 326. – № 5949. – P. 126–129.
- [27] Kreuer K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – № 1–4. – P. 1–15.
- [28] Colomban Ph. Proton and protonic species: the hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials? // *Fuel Cells*. – 2013. – V. 13. – № 1. – P. 6–18.
- [29] Goñi-Urtiaga A. Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review / A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 4. – P. 3358–3372.
- [30] Dzimitrowicz D.J. A.C. proton conduction in hydrous oxides / D.J. Dzimitrowicz, J.B. Goodenough, P.J. Wiseman // *Materials Research Bulletin*. – 1982. – V. 17. – № 8. – P. 971–979.
- [31] Baikov Y.M. Solid-hydroxide-proton conductors in new electrochemical cells “hydrogenated metal–protonics” // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – № 11–12. – P. 545–550.
- [32] Naffier N. Protonic conductivity of β” and ion-rich β-alumina. II: Ammonium compounds / N. Naffier, J.C. Badot, Ph. Colomban // *Solid State Ionics*. – 1984. – V. 13. – № 3. – P. 233–236.
- [33] Ito H. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions / H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 17. – P. 10527–10540.
- [34] Kreuer K.D. On the complexity of proton conduction phenomena // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 149–160.
- [35] Thomas D.G. Hydrogen as a donor in zinc oxide / D.G. Thomas, J.J. Lander // *Chemical Physics*. – 1956. – V. 25. – № 6. – P. 1136–1142.
- [36] Forrat F. Electrolyte solide à base de l'application aux piles à combustible / F. Forrat, M. Christen, G. Dauge, G. Danner, P. Trevoux // *Academie des Sciences Paris*. – 1964. – V. 259. – P. 2813–2821.

- [37] Pope J.M. The use of BaTiO<sub>3</sub> as a solid-electrolyte to determine water vapor effects upon electrical transport mechanisms / J.M. Pope, G. Simkovich // *Materials Research Bulletin*. – 1974. – V. 9. – № 9. – P. 1111–1117.
- [38] Bonanos N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – № 1–4. – P. 265–274.
- [39] Choi S.M. Determination of electronic and ionic partial conductivities of BaCeO<sub>3</sub> with Yb and In doping / S.M. Choi, J.H. Lee, M.B. Choi, J. Hong, K.J. Yoon, B.K. Kim, H.W. Lee, J.H. Lee // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – № 7. – P. F789–F795.
- [ 40 ] Анимца И.Е. Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки: дис. ... докт. хим. наук / Анимца Ирина Евгеньевна. – Екатеринбург, 2011. – 296 с.
- [41] Kreuer K.D. Proton-conducting oxides // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – V. 33. – № 1. – P. 333–359.
- [42] Eufinger J.P. Novel anion conductors – conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>X (X = O, OH, Cl, F, CN, S, N) / J.P. Eufinger, A. Schmidt, M. Lerch, J. Janek // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – № 10. – P. 6844–6857.
- [43] Haugrud R. Defects and transport properties in Ln<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> (Ln = La, Nd, Gd, Er) // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – № 7–10. – P. 555–560.
- [44] Van Grothuis C.J.D. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. *Annali di Chimica*. – 1806. – V. 58. – P. 54–73.
- [45] Hibino T. Characterization of proton in Y-doped SrZrO<sub>3</sub> polycrystal by IR spectroscopy / T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 58. – № 1–2. – P. 85–88.
- [46] Münch W. A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO<sub>3</sub> / W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88. – P. 647–652.
- [47] Kröger F.A. The chemistry of imperfect crystals. – Amsterdam, North-Holland Pub. Co.; New York, Interscience Publishers (Wiley), 1964. – 1039 p.
- [ 48 ] Lim D.K. Experimental evidence of hydrogen-oxygen decoupled diffusion into BaZr<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.25</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> / D.K. Lim, H.N. Im, S.Y. Jeon, J.Y. Park, S.J. Song // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – № 4. – P. 1274–1283.
- [49] Oishi M. Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO<sub>3</sub>: Part 2: the electrical conductivity and diffusion coefficient of BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – № 39. – P. 2240–2247.
- [50] Kim J. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, G. Kim // *ChemSusChem*. – 2014. – V. 7. – № 10. – P. 2811–2815.
- [51] Tao Z. A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation / Z. Tao, L. Yan, J. Qiao, B. Wang, L. Zhang, J. Zhang // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 74. – P. 1–50.
- [52] Amar I.A. Solid-state electrochemical synthesis of ammonia: a review / I.A. Amar, R. Lan, C.T.G. Petit, S.J. Tao // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – V. 15. – P. 1845–1860.
- [53] Yajima T. Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries / T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 79. – P. 333–337.
- [54] Iwahara H. Hydrogen pumps using proton-conducting ceramics and their applications // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – № 1–4. – P. 271–278.

- [55] Fabbri E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review / E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39. – № 11. – P. 4355–4369.
- [56] Huse M. Effects of A and B site acceptor doping on hydration and proton mobility of  $\text{LaNbO}_4$  / M. Huse, T. Norby, R. Haugsrud // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 9. – P. 8004–8016.
- [57] Park K.Y. Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-protonic ceramic fuel cells / K.Y. Park, T.H. Lee, J.T. Kim, N. Lee, Y. Seo, S.J. Song, J.Y. Park // *Journal of Alloys Compounds*. – 2014. – V. 585. – P. 103–110.
- [58] De Souza R.A. Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides / R.A. De Souza, Z.A. Munir, S. Kim, M. Martin // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 196. – № 1. – P. 1–8.
- [59] Shirpour M. Space charge depletion in grain boundaries of  $\text{BaZrO}_3$  proton conductors / M. Shirpour, R. Merkle, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 304–307.
- [60] Kostøl B.K. On the hydration of grain boundaries and bulk of proton conducting  $\text{BaZr}_{0.7}\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / B.K. Kostøl, A. Magrasó, T. Norby // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 9. – P. 7970–7974.
- [61] Kao Y.J. Hydroxyl defect effect on the resistance degradation behavior in Y-doped  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  bulk ceramics / Y.J. Kao, C.Y. Huang, C.Y. Su, C. Pithan, D.F. Hennings, R. Waser // *Journal of European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – № 13. – P. 3147–3155.
- [62] Løken A. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting  $\text{BaCe}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{X} = \text{Sc, Ga, Y, In, Gd and Er}$ ) / A. Løken, T.S. Bjørheim, R. Haugsrud // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – № 46. – P. 23289–23298.
- [63] Wu J. Defect chemistry and transport properties of  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  / J. Wu, L.P. Li, W.T.P. Espinosa, S.M. Haile // *Journal of Materials Research*. – 2004. – V. 19. – № 8. – P. 2366–2376.
- [64] Lim D.-K. Hydration of proton-conducting  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  by decoupled mass transport / D.-K. Lim, H.-N. Im, S.-J. Song, H.-I. Yoo // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – № 486.
- [65] Oishi M. Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide  $\text{BaCeO}_3$  Part 1: The defect concentration of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Y and Yb}$ ) / M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – № 2–3. – P. 127–131.
- [66] Ricote S. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor  $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$  / S. Ricote N. Bonanos, G. Caboche // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – № 14–16. – P. 990–997.
- [67] Leonard K. Influence of dopant levels on the hydration properties of SZCY and BZCY proton conducting ceramics for hydrogen production / K. Leonard Y.-S. Lee, Y. Okuyama, K. Miyazaki, H. Matsumoto // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 7. – P. 3926–3937.
- [68] Krug F. In situ measurements of the water uptake in Yb doped  $\text{SrCeO}_3$  / F. Krug, T. Schober, T. Springer // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 81. – № 1–2. – P. 111–118.
- [69] Krug F. The high-temperature proton conductor  $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9-\delta}$ : thermogravimetry of the water uptake / F. Krug T. Schober // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 92. – № 3–4. – P. 297–302.
- [70] Farlenkov A.S. Water uptake, ionic and hole transport in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$  / A.S. Farlenkov, L.P. Putilov, M.V. Ananyev, E.P. Antonova, V.A. Eremin, A.Yu. Stroeve, E.A. Sherstobitova, V.I. Voronin, I.F. Berger, V.I. Tsidilkovski, V.P. Gorelov // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 126–136.
- [71] Okuyama Y. Proton transport properties of  $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ba, Sr, Ca, Mg}$ ) / Y. Okuyama, T. Kozai, T. Sakai, M. Matsuka, H. Matsumoto // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 95. – P. 54–59.

- [72] Okuyama Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Al, Sc, In, Yb, Y}$ ) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakai, H. Matsumoto // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 443–449.
- [73] Antonova E.P. Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate / E.P. Antonova, A.S. Farlenkov, E.S. Tropin, V.A. Eremin, A.V. Khodimchuk, M.V. Ananyev, // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 112–117.
- [74] Медведев Д.А., Мурашкина А.А. Современное состояние, проблемы и перспективы применения материалов на основе церата бария. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. – 244 с.
- [75] Amsif M. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conductors / M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, M. Gabás, P. Nunez // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 7. – P. 3461–3469.
- [76] Bassano A. Synthesis of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics / A. Bassano, V. Buscaglia, M. Viviani, M. Bassoli, M.T. Buscaglia, M. Sennour, A. Thorel, P. Nanni // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – № 2–3. – P. 168–174.
- [77] Shirpour M. Nonlinear electrical grain boundary properties in proton conducting Y– $\text{BaZrO}_3$  supporting the space charge depletion model / M. Shirpour, R. Merkle, C. T. Lin, J. Maier // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – № 2. – P. 730–740.
- [78] Melekh B.-T. Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$  prepared by inductive melting / B.-T. Melekh, V.M. Egorov, Yu.M. Baikov, N.F. Kartenko, Yu.N. Filin, M.E. Kompan, I.I. Novak, G.B. Venus, V.B. Kulik. *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – № 1–4. – P. 465–470.
- [79] Kilner J.A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 129. – № 1–4. – P.13–23.
- [80] Zhang C. Electrical conduction behavior of proton conductor  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$  in the intermediate temperature range / C. Zhang, H. Zhao, S. Zhai // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 5. – P. 3649–3657.
- [81] Bonanos N. Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites / N. Bonanos, B. Ellis, K.S. Knight, M.N. Mahmood // *Solid State Ionics*. – 1989. – V. 53. – № 1–2. – P. 179–188.
- [82] Medvedev D.A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes / D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 75. – P. 38–79.
- [83] Taniguchi N. Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures / N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 53–56. – № 2. – P. 998–1003.
- [84] Sharova N.V. Characteristics of proton-conducting electrolytes  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.16$ ) in moist air / N.V. Sharova, V.P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2005. – V. 41. – № 9. – P. 1001–1007.
- [85] Kai J. Low temperature preparation and fuel cell properties of rare earth doped barium cerate solid electrolytes / J. Kai, H. Zhiqi, M. Jian, R. Yufang, S. Qiang // *Science in China Series B: Chemistry*. – 1999. – V. 42. – № 3. – P. 298–304.
- [86] Gorbova E. Influence on Cu in the properties of gadolinium-doped barium cerate / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 292–296.
- [87] Gorbova E. Investigation of the protonic conduction in Sm-doped  $\text{BaCeO}_3$  / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 207–213.
- [88] Paria M.K. Electrical conduction in barium cerate doped with  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $M=\text{La, Nd, Ho}$ ) / M.K. Paria, H.S. Maiti // *Solid State Ionics*. – 1984. – V. 13. – № 4. – P. 285–292.

- [89] Chen C. Proton conduction in  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure / C. Chen, G. Ma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 485. – № 1–2. – P. 69–72.
- [90] Wang W.B. Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped  $\text{BaCeO}_3$  ceramics at intermediate temperature / W.B. Wang, J.W. Liu, Y.D. Li, H.T. Wang, F. Zhang, G.L. Ma // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – № 15–16. – P. 667–671.
- [91] Medvedev D.  $\text{BaCeO}_3$ : Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 60. – P. 72–129.
- [92] Tarasova N.A. Effect of anion doping on mobility of ionic charge carriers in solid solutions based on  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  / N.A. Tarasova, I.E. Animitsa // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – V. 49. – № 7. – P. 698–703.
- [93] Kochetova N.A. Proton conductivity of  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$  solid solutions / N. A. Kochetova, I.V. Alyabysheva, I.E. Animitsa // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2015. – V. 51. – № 9. – P. 877–880.
- [94] Rahman S.M.H. Proton conductivity of hexagonal and cubic  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.8$ ) / S.M.H. Rahman, S.T. Norberg, C.S. Knee, J.J. Biendicho, S. Hull, S.G. Eriksson // *Dalton Transactions*. – 2014. – V. 43. – № 40. – P. 15055–15064.
- [95] Rahman S.M.H. Characterisation of structure and conductivity of  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  / S.M.H. Rahman, I. Ahmed, R. Haugrud, S.G. Eriksson, C.S. Knee // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 255. – P. 140–146.
- [96] Kinyanjui F.G. Crystal structure and proton conductivity of  $\text{BaSn}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ : insights from neutron powder diffraction and solid-state NMR spectroscopy / F.G. Kinyanjui, S.T. Norberg, C.S. Knee, I. Ahmed, S. Hull, L. Buannic, I. Hung, Z. Gan, F. Blanc, C.P. Grey, S.G. Eriksson // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 14. – P. 5088–5101.
- [97] Wang Y. Synthesis, structure and protonic conduction of  $\text{BaSn}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}$  and  $\text{Gd}$ ) / Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevilion, J. Yang, G. Dezanee // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 13. – P. 7688–7695.
- [98] Lin C. Thermodynamic evaluation of the  $\text{BaO-ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$  system / C. Lin, S. Wang, G. Chen, K. Wang, Z. Cheng, X. Lu, C. Li // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 12. – P. 13738–13747.
- [99] Bi L. Synthesis strategies for improving the performance of doped- $\text{BaZrO}_3$  materials in solid oxide fuel cell applications / L. Bi, E. Traversa // *Journal of Materials Research*. – 2014. – V. 29. – № 1. – P. 1–15.
- [100] Norby T. Concentration and transport of protons in oxides / T. Norby, Y. Larring // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1997. – V. 2. – № 5. – P. 593–599.
- [101] Fabbri E. Tailoring the chemical stability of  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – № 15–16. – P. 558–564.
- [102] Li J. Chemical stability of Y-doped  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$  perovskites in  $\text{H}_2\text{S}$ -containing  $\text{H}_2$  / J. Li, J.-L. Luo, K.T. Chuang, A.R. Sanger // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – № 10. – P. 3701–3707.
- [103] Kuz'min A.V. Total and hole conductivity in the  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$  system ( $x = 0.02\text{--}0.20$ ) in oxidizing atmosphere / A.V. Kuz'min, V.B. Balakireva, S.V. Plaksin, V.P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – № 12. – P. 1351–1357.
- [104] Lindman A. Comparison of space-charge formation at grain boundaries in proton-conducting  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{BaCeO}_3$  / A. Lindman, E.E. Helgee, G. Wahnström // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29. – № 18. – P. 7931–7941.

- [105] Ji H.-I. Three dimensional representations of partial ionic and electronic conductivity based on defect structure analysis of  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  / H.-I. Ji, B.-K. Kim, J.H. Yu, S.-M. Choi, H.-R. Kim, J.-W. Son, H.-W. Lee, J.-H. Lee // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 203. – № 1. – P. 9–17.
- [106] Zuo C.  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells / C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18. – № 24. – P. 3318–3320.
- [107] Zuo C. Hydrogen permeation and chemical stability of cermet  $[\text{Ni}-\text{Ba}(\text{Zr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2})\text{O}_3]$  membranes / C. Zuo, T. H. Lee, S.-J. Song, L. Chen, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu // *Electrochemical Solid-State Letters*. – 2005. – V. 8. – № 12. – P. J35–J37.
- [108] Zuo C. Effect of Zr-doping on the chemical stability and hydrogen permeation of the  $\text{Ni}-\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  mixed protonic–electronic conductor / C. Zuo, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18. – № 19. – P. 4647–4650.
- [109] Zuo, C. Doping and defect structure of mixed-conducting ceramics for gas separation: PhD thesis / Zuo Chendong. Atlanta (USA), 2006. – p. 133. [Ссылка от 11.01.2018].
- [110] Omata T. Mixed dopant effect in  $\text{SrZrO}_3$ -based proton conductor / T. Omata, T. Fuke, S. Otsuka-Yao-Matsuo // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – № 21–26. – P. 1116–1119.
- [111] Huang P. Electrical conduction of yttrium-doped strontium zirconate / P. Huang, A. Petric // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – V. 5. – № 1. – P. 53–56.
- [112] Huang W. Preparation and ionic conduction of  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$  ceramics / W. Huang, Y. Li, H. Li, Y. Ding, D. Ma // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 12. – P. 13404–13410.
- [113] Pérez-Coll D. Methodology for the study of mixed transport properties of a Zn-doped  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte under reducing conditions / D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D.P. Fagg, G.C. Mather // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – № 20. – P. 11098–11110.
- [114] Yajima T.  $\text{CaZrO}_3$ -type hydrogen and steam sensors: trial fabrication and their characteristics / T. Yajima, H. Iwahara, K. Koide, K. Yamamoto // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1991. – V. 5 – № 1–4. – P. 145–147.
- [115] Lyagaeva J. Improved ceramic and electrical properties of  $\text{CaZrO}_3$ -based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method / J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demin, I. Animitsa, P. Tsiakaras // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 9. – P. 7184–7192.
- [116] Gorelov V.P. Electrical conductivity of  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.01-0.20$ ) in dry and humid air / V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, A.V. Kuz'min, S.V. Plaksin // *Inorganic Materials*. – 2014. – V. 50. – № 5. – P. 495–502.
- [117] Gorelov V.P. Hydrogen content in proton-conducting perovskites  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $x = 0.0 - 0.2$ ) / V.P. Gorelov, V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh, V.B. Balakireva, A.V. Kuz'min, M.V. Ananiev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – V. 49. – № 9. – P. 915–918.
- [118] Anan'ev M.V. Phase equilibriums, oxygen exchange kinetics and diffusion in oxides  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2-\delta}$  / M.V. Anan'ev, N.M. Bershitskaya, S.V. Plaksin, E.Kh. Kurumchin // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – № 9. – P. 879–886.
- [119] Li J. Hydrogen permeation through thin supported  $\text{SrCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  membranes; dependence of flux on defect equilibria and operating conditions / J. Li, H. Yoon, E.D. Wachsman // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 381. – № 1–2. – P. 126–131.
- [120] Shrivastava U.N. Experimentally validated numerical modeling of Eu doped  $\text{SrCeO}_3$  membrane for hydrogen separation / U.N. Shrivastava, K.L. Duncan, J.N. Chung // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 20. – P. 15350–15358.
- [121] Iguchi F. Low-temperature fabrication of an anode-supported SOFC with a proton-conducting electrolyte based on lanthanum scandate using a PLD method / F. Iguchi, T. Yamane, H. Kato, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 117–121.
- [122] Lybye D. Conductivity of A- and B-site doped  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{LaScO}_3$  and  $\text{LaInO}_3$  perovskites / D. Lybye, F.W. Poulsen, M. Mogensen // *Solid State Ionics*. – 20002. – V. 128. – № 1–4. – P. 91–103.

- [123] Duval S.B.C. Electrical conductivity of the proton conductor  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  obtained by high temperature annealing / S.B.C. Duval, P. Holtappels, U.F. Vogt, E. Pomjakushina, K. Conder, U. Stimming and T. Graule // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – № 25–26. – P. 1437–1441.
- [124] Makovec D. Solid solubility of neodymium in  $\text{BaCeO}_3$  / D. Makovec, Z. Samardžija, D. Kolar // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80. – № 12. – P. 3145–3150.
- [125] He T. On the preparation and microstructure of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  perovskite thin films / T. He, C.L. Jia, P. Ehrhart, P. Meuffels P // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 89. – № 1–2. – P. 9–12.
- [126] Pasierb P. Electrochemical impedance spectroscopy of  $\text{BaCeO}_3$  modified by Ti and Y / P. Pasierb, M. Wierzbicka, S. Komornicki, M. Rekas // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194. – № 1. – P. 31–37.
- [127] Coors W.G. Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy / W.G. Coors, D.W. Readey // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – V. 85. – № 11. – P. 2637–2640.
- [128] Wang J.-X. Structure, thermal expansion and transport properties of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{3-\delta}$  oxides / J.-X. Wang, L.-P. Li, B.J. Campbell, Z. Lv, Y. Ji, Y.-F. Xue, W.-H. Su // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 86. – № 1. – P. 150–155.
- [129] Qiu L.-G. Properties and application of ceramic  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  / L.-G. Qiu, G.-L. Ma, D.-J. Wen // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2005. – V. 23. – № 12. – P. 1641–1645.
- [130] Tomito A. Proton conduction at the surface of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  and its application to an air/fuel sensor / A. Tomito, T. Hibino, M. Suzuki, M. Sano // *Journal of Material Science*. – 2004. – V. 39. – № 7. – P. 2493–2497.
- [131] Lyagaeva Yu.G. Specific features of preparation of dense ceramic based on barium zirconate / Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, T.V. Yaroslavtseva, S.V. Plaksin, N.M. Porotnikova // *Semiconductors*. – 2014. – V. 48. – № 10. – P. 1353–1358.
- [132] Gorelov V.P. Synthesis and properties of high-density protonic solid electrolyte  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  / V.P. Gorelov, V.B. Balakireva // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – № 4. – P. 476–482.
- [133] Park K.Y. Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells / K.Y. Park, Y. Seo, K.B. Kim, S.J. Song, B. Park, J.Y. Park // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 639. – P. 435–444.
- [134] Kreuer K.D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – № 1–4. – P. 295–306.
- [135] Schober T. Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  / T. Schober, H.G. Bohn // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 127. – № 3–4. – P. 351–360.
- [136] Medvedev D.A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes / D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // *Progress in Materilas Science*. – 2016. – V. 75. – P. 38–79.
- [137] Haile S.M. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites / S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu // *Journal of Materials Science*. – 2001. – V. 36. – № 5. – P. 1149–1160.
- [138] Shima D. The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate / D. Shima, S.M. Haile // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97. – № 1–4. – P. 443–455.
- [139] Song S.-J. Defect chemistry modeling of high-temperature proton-conducting cerates / S.-J. Song, E.D. Wachsman, S.E. Dorris, U. Balachandran // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149. – № 1–2. – P. 1–10.
- [140] Bonanos N. Considerations of defect equilibria in high temperature proton-conducting cerates // N. Bonanos, F.W. Poulsen // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – № 2. – P. 431–434.

- [141] Ma G. Ionic conduction and nonstoichiometry in  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 110. – № 1–2. – P. 103–110.
- [142] Sharova N.V. Effect of cation nonstoichiometry on the properties of solid electrolyte  $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.90 \leq x \leq 1.10$ ) // N.V. Sharova, V.P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2004. – V. 40. – № 6. – P. 639–645.
- [143] Yamazaki Y. Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity / Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20. – № 37. – P. 8158–8166.
- [144] Lee J.-H. Effect of Ba nonstoichiometry in  $\text{Ba}_x(\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  on population of 5-coordinated Y / J.-H. Lee, Z. Gan, O.H. Han // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – № 12. – P. 3749–3754.
- [145] Choi S.M. Effect of sintering atmosphere on phase stability, and electrical conductivity of proton-conducting  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.15}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$  // S.M. Choi, J.-H. Lee, J. Hong, H. Kim, K.J. Yoon, B.-K. Kim, J.-H. Lee // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 13. – P. 7100–7108.
- [146] Fisher J.G. Reactive sintering of  $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  proton conducting ceramics with CuO liquid phase sintering aid // J.G. Fisher, D.-H. Kim, S. Lee, D. Nguyen, J.-S. Lee. *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2013. – V. 14. – № 6. – P. 703–706.
- [147] Guo Y. Effect of Ba nonstoichiometry on the phase structure, sintering, electrical conductivity and phase stability of  $\text{Ba}_{1\pm x}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) proton conductors / Y. Guo, R. Ran, Z. Shao, S. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 39. – № 11. – P. 8450–8460.
- [148] Osman N. Effect of zirconium substitution on the phase formation and microstructure of  $\text{BaCeO}_3$  / N. Osman, I.A. Talib, H.A. Hamid // *Sains Malaysiana*. – 2010. – V. 39. – № 3. – P. 479–484.
- [149] Yamazaki Y. High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate / Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – № 13. – P. 2755–2762.
- [150] VahidMohammadi A. Fundamentals of synthesis, sintering issues, and chemical stability of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conducting electrolyte for SOFCs / A. VahidMohammadi, Z. Cheng // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – № 8. – P. F803–F811.
- [151] Shao Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu // *Progress in Materials Science*. – 2012. – V. 57. – № 4. – P. 804–874.
- [152] Moure A. Synthesis, sintering and ionic conductivity of scandia-doped ceria ceramic materials obtained by different procedures / A. Moure, A. Castro, I. Martinez, C. Moure, J. Tartaj // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – № 7. – P. 5907–5914.
- [153] Ketzial J.S.S.J. Low-temperature preparation and physical characterization of doped  $\text{BaCeO}_3$  nanoparticles by chemical precipitation / J.S.S.J. Ketzial, D. Radhika, A.S. Nesaraj // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2013. V. 4. P. 18.
- [154] Chen F. Preparation of Nd-doped barium cerate through different routes / F. Chen, O.T. Sørensen, G. Meng, D. Peng // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 100. – № 1–2. – P. 63–72.
- [155] Chen F.L. Synthesis of Nd-doped barium cerate proton conductor from oxalate co-precipitate precursor / F.L. Chen, O.T. Sørensen, G.Y. Meng, D.K. Peng // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1997. – V. 49. – № 3. – P. 1255–1261.
- [156] Orlov A.V. Preparation and properties of fine  $\text{BaCeO}_3$  powders for low-temperature sintering / A.V. Orlov, O.A. Shlyakhtin, A.L. Vinokurov, A.V. Knotko, Yu.D. Tret'yakov // *Inorganic Materials*. – 2005. – V. 41. – № 11. – P. 1194–1200.
- [157] Chen F. Thermal decomposition of  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  studied by stepwise isothermal analysis and non-isothermal thermogravimetry / F. Chen, O.T. Sørensen, G. Meng, D. Peng // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1998. – V. 53. – № 2. – P. 397–410.



- [158] Халиуллин Ш.М. Термохимические процессы получения метацирконатов кальция, стронция и бария в реакциях горения: дис. ... канд. хим. наук / Шамиль Минуллович Халиуллин. – Екатеринбург, 2017. – 178 с. [Ссылка от 26.10.2017].
- [159] Patil K.C. Combustion synthesis, properties and applications / K.C. Patil, M.C. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna. – Singapore: World Scientific Publishing Company, 2008. – 345 P.
- [160] Flint S.D. Comparison of calcium-doped barium cerate solid electrolytes prepared by different routes / S.D. Flint, R.C.T. Slade // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 77. – P. 215–221.
- [161] Cai J. Preparation method and cation dopant effects on the particle size and properties of BaCeO<sub>3</sub> perovskites / J. Cai, K. Laubernds, F.S. Galasso, S.L. Suib // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – V. 88. – № 10. – P. 2729–2735.
- [162] Chen F. Preparation of Nd-doped BaCeO<sub>3</sub> proton-conducting ceramics by homogeneous oxalate coprecipitation / F. Chen, P. Wang, O.T. Sørensen, G. Meng, D. Peng // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – V. 7. – № 8. – P. 1533–1539.
- [163] Köferstein R. Sintering of a fine-grained BaCeO<sub>3</sub> powder obtained from a co-precipitation method / R. Köferstein, L. Jäger, S.G. Ebbinghaus // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45. – № 23. – P. 6521–6527.
- [164] Guo Y. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting BaZr<sub>y</sub>Ce<sub>0.8-y</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.0 ≤ y ≤ 0.8) for fuel cell applications / Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao // *Journal Power Sources*. – 2009. – V. 193. – № 2. – P. 400–407.
- [165] Khina B.B. Combustion Synthesis of Advanced Materials / B.B. Khinaю – Nova Science Publishers, Incorporated, 2010. – 110 P.
- [166] Chen W. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO<sub>2</sub>-based powders via ethylene glycol-nitrate process / W. Chen, F. Li, J. Yu // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – P. 57–62.
- [167] Ma J.T. Synthesis and characterization of BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> nanopowder by sol-gel auto-ignited method / J.T. Ma, X.P. Lin, B.Q. Zhang, J.L. Wang // *Key Engineering Materials*. – 2007. – V. 280–283. – P. 661–664.
- [168] Lopes F.W.B. High temperature conduction and methane conversion capability of BaCeO<sub>3</sub> perovskite / F.W.B. Lopes, M. Arab, H.P. Macedo, C. Pereira de Souza, J. Fernandes de Souza, J.R. Gavarrı // *Powder Technology*. – 2012. – V. 219. – P. 186–192.
- [169] Xu J.-H. Synthesis and electrical properties of BaCeO<sub>3</sub>-based proton conductors by calcinations of metal-polyvinyl alcohol gel / J.-H. Xu, J. Xiang, H. Ding, T.-Q. Yu, J.-L. Li, Z.G. Li, Y.W. Yang, X.-L. Shao // *Journal of Alloys Compounds*. – 2013. – V. 551. – P. 333–337.
- [170] Zhang L. High-performance low-temperature solid oxide fuel cells using thin proton-conducting electrolyte with novel cathode / L. Zhang, W. Yang // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 10. – P. 8635–8640.
- [171] Bošković S.B. Modified glycine nitrate procedure (MGNP) for the synthesis of SOFC nanopowders / S.B. Bošković, B.Z. Matovic, M.D. Vlajić, V.D. Kristić // *Ceramics International*. – 2007. – V. 33. – № 1. – P. 89–93.
- [172] Chiodellia G. Role of synthetic route on the transport properties of BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> proton conductor / G. Chiodellia, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo, R. Gerbasi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 490. – P. 477–485.
- [173] Jacquin M. Flash combustion synthesis and characterisation of nanosized proton conducting yttria-doped barium cerate / M. Jacquin, Y. Jing, A. Essoumhi, G. Taillades, D.J. Jones, J. Rozière // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. – 2007. – V. 10. – P. 243–248. [Ссылка от 26.10.2017].
- [174] Fu X.-Z. Y-doped BaCeO<sub>3-δ</sub> nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity / X.-Z. Fu, J.-L. Luo, A.R. Sanger, N. Luo, K.T. Chuang // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 9. – P. 2659–2663.

[175] Princivalle A. Sintering and conductivity of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  synthesized by the sol-gel method / A. Princivalle, G. Martina, C. Viazzia, C. Guizarda, N. Grunbaum, L. Dessemond // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 22. – P. 9238–9245.

[176] Su X.-T. Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte / X.-T. Su, Q.-Z. Yan, X.-H. Ma, W.-F. Zhang, C.-C. Ge // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 11–12. – P. 1041–1045.

[177] Medvedev D. Novel composite solid state electrolytes on the base of  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{CeO}_2$  for intermediate temperature electrochemical devices / D. Medvedev, V. Maragou, E. Pikalova, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 221. – P. 217–227.

[178] Meng X. Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte / X. Meng, N. Yang, J. Song, X. Tan, Z.F. Ma, K. Li // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 20. – P. 13067–13072.

[179] Barison S. Barium non-stoichiometry role on the properties of  $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  proton conductors for IT-SOFCs / S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, S. Daolio, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, S. Boldrini, R. Gerbasi // *Fuel Cells*. – 2008. – V. 8. – № 5. – P. 360–368.

[180] Barison S. High conductivity and chemical stability of  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  proton conductors prepared by a sol-gel method / S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, S. Boldrini, L. Malavasi, R. Gerbasi // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – V. 18. – P. 5120–5128.

[181] Kumar H.P. Characterization and sintering of  $\text{BaZrO}_3$  nanoparticles synthesized through a single-step combustion process / H.P. Kumar, C. Vijayakumar, C.N. George, S. Solomon, R. Jose, J.K. Thomas, J. Koshy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 458. – № 1–2. – P. 528–531.

[182] Iguchi F. The influence of grain structures on the electrical conductivity of a  $\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$  proton conductor / F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 26–32. – P. 2381–2384.

[183] Kleinlogel C. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions / C. Kleinlogel, L.J. Gauckler // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – № 1–4. – P. 567–573.

[184] Fagg D.P. The effect of cobalt oxide sintering aid on electronic transport in  $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  electrolyte / D.P. Fagg, J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, V.V. Kharton, J.R. Frade // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – № 5. – P. 1023–1029.

[185] Zhang T.S. Transitional metal-doped 8 mol.% yttria-stabilized zirconia electrolytes / T.S. Zhang, Z.H. Du, S. Li, L.B. Kong, X.C. Song, J. Lu, J. Ma // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – № 23–25. – P. 1311–1317.

[186] Medvedev D.A. Formation of dense electrolytes based on  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$  for application in solid oxide fuel cells: the role of solid-state reactive sintering / D.A. Medvedev, A.A. Murashkina, A.K. Demin // *Review Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 193–214.

[187] Shimura T. Influence of the transition-metal doping on conductivity of a  $\text{BaCeO}_3$ -based protonic conductor / T. Shimura, H.I. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – № 39–40. – P. 2945–2950.

[188] Babilo P. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of  $\text{ZnO}$  / P. Babilo, S.M. Haile // *Journal of American Ceramic Society*. – 2005. – V. 88. – № 9. – P. 2362–2368.

[189] German R.M. Review: liquid phase sintering / R.M. German, P. Suri, S.J. Park // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. – № 1. – P. 1–39.

[190] Nikodemski S. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics / S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 253. – P. 201–210.

[191] Park I. Enhanced sintering behavior mechanism of nanocrystalline  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  by Cu doping / I. Park, J. Kim, J. Choi, H. Lee, J. Park, D. Shin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 18. – P. 7423–7429.

[192] Yang C.-F. Grain growth for  $\text{CuO}$ – $\text{BaO}$  mixtures added  $\text{BaTi}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$  ceramics / C.-F. Yang, S.-H. Lo // *Materials Research Bulletin*. – 1997. – V. 32. – № 12. – P. 1713–1722.

- [193] Roth R.S. Phase equilibria and crystal chemistry in the system Ba–Y–Cu–O / R.S. Roth, K.L. Davis, J.R. Dennis // *Advanced Ceramic Materials*. – 1987. – V. 2. – № 3B. – P. 303–312.
- [194] Klinkova L.A. New phases in the barium rich region of the BaO–BaCuO<sub>2</sub> system / L.A. Klinkova, V.I. Nikolaichik, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2009. – V. 73. – № 8. – P. 1104–1106.
- [195] Klinkova L.A. On the existence of a homologous series of Ba<sub>m</sub>Cu<sub>m+n</sub>O<sub>y</sub> oxides with the cubic structure of the BaCuO<sub>2</sub> oxide / L.A. Klinkova, V.I. Nikolaichik, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov // *Physica C: Superconductivity*. – 2010. – V. 570. – № 22. – P. 2067–2071.
- [196] Zhang W. Phase diagram of the BaO–CuO binary system / W. Zhang, K. Osamura, S. Ochiai // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – V. 73. – № 7. – P. 1958–1964.
- [197] Gao D. Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of CuO / D. Gao, R. Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 493. – № 1–2. – P. 288–293.
- [198] Amsif M. Effect of sintering aids on the conductivity of BaCe<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 22. – P. 9154–9163.
- [199] Fisher J.G. Reactive sintering of BaY<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>O<sub>3-δ</sub> proton conducting ceramics with CuO liquid phase sintering aid / J.G. Fisher, D.-H. Kim, S. Lee, D. Nguyen, J.-S. Lee // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2013. – V. 14. – № 6. – P. 703–706.
- [200] Ma Q.L. Effect of cobalt addition on BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> as electrolyte of solid oxide fuel cell / Q.L. Ma, J.F. Gao, D.Y. Zhou, Y.J. Lin, R.Q. Yan, G.Y. Meng // *Advances in Applied Ceramics*. – 2008. – V. 107. – № 1. – P. 14–18.
- [201] Azimova M.A. Transport properties and stability of cobalt doped proton conducting oxides / M.A. Azimova, S. McIntosh // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – № 2–3. – P. 160–167.
- [202] Ricote S. Enhanced sintering and conductivity study of cobalt or nickel doped solid solution of barium cerate and zirconate / S. Ricote, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – № 15–16. – P. 694–700.
- [203] Medvedev D. Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / D. Medvedev, V. Maragou, T. Zhuravleva, A. Demin, E. Gorbova, P. Tsiakaras // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 182. – № 1. – P. 41–46.
- [204] Tong J. Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method / J. Tong, D. Clark, L. Bernau, A. Subramanian, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1486–1498.
- [205] Tong J. Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics / J. Tong, D. Clark, M. Hoban, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – № 11–12. – P. 496–503.
- [206] Lander J.J. The phase system BaO–NiO // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – V. 73. – № 6. – P. 2450–2452.
- [207] Kim E. Effect of NiO sintering-aid on hydration kinetics and defect-chemical parameters of BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-Δ</sub> / E. Kim, Y. Yamazaki, S.M. Haile, H.-I. Yoo // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 23–28.
- [208] Wang W. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels / W. Wang, C. Su, Y. Wu, R. Ran, Z. Shao // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – № 10. – P. 8104–8151.
- [209] Faes A. A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode / A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, J. Van herle // *Membranes*. – 2012. – V. 2. – № 3. – P. 585–664.
- [210] Shimada H. Effect of Ni diffusion into BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte during high temperature co-sintering in anode-supported solid oxide fuel cells / H. Shimada, T. Yamaguchi, H. Sumi, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Fujishiro // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 3. – P. 3134–3140.

[211] Medvedev D.A. Electrical conductivity and microstructure image analysis of Co, Cu and Ni-doped barium cerates / D.A. Medvedev, M.V. Ananyev, A.L. Gavriluk, V.B. Malkov // 18th International Conference of SolidState Ionics, Warsaw, Poland, 3–8 July, 2011. P. 297.

[212] Caldes M.T. Metallic nanoparticles and proton conductivity: improving proton conductivity of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  by Ni-doping / M.T. Caldes, K.V. Kravchyk, M. Benamira, N. Besnard, O. Joubert, O. Bohnke, V. Gunes, A. Jarry, N. Dupré // ECS Transactions. – 2012. – V. 45. – № 1. – P. 143–154.

[213] Shimada H. Additive effect of NiO on electrochemical properties of mixed ion conductor  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / H. Shimada, T. Yamaguchi, H. Sumi, Y. Yamaguchi, K. Momura // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2017. – V. 125. – № 4. – P. 257–261.

[214] Liu Y. Enhanced sinterability of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  by addition of nickel oxide / Y. Liu, L. Yang, M. Liu, Z. Tang, M. Liu // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – № 23. – P. 9980–9984.

[215] Costa R. On the use of NiO as sintering additive for  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  // R. Costa, N. Grünbaum, M.-H. Berger, L. Dessemond, A. Thorel // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – № 11–13. – P. 891–895.

[216] Gorbova E. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – № 21–26. – P. 887–890.

[217] Guo Y. Optimizing the modification method of zinc-enhanced sintering of  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based electrolytes for application in an anode-supported protonic solid oxide fuel cell / Y. Guo, R. Ran, Z. Shao // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – № 11. – P. 5611–5620.

[218] Peng C.  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte with and without ZnO sintering aid: Preparation and characterization / C. Peng, J. Melnik, J.-L. Luo, A.R. Sanger, K.T. Chuang // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – № 29–30. – P. 1372–1377.

[219] Tao S. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers / S. Tao, J.T.S. Irvine // Advanced Materials. – 2006. – V. 18. – № 12. – P. 1581–1584.

[220] Zhang C. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor  $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  synthesized via citrate-nitrate method / C. Zhang, H. Zhao, N. Xu, X. Li, N. Chen // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 36. – № 6. – P. 2739–2746.

[221] Wang H. Sintering behavior and conductivity study of yttrium-doped  $\text{BaCeO}_3\text{–BaZrO}_3$  solid solutions using ZnO additives / H. Wang, R. Peng, X. Wu, J. Hu, C. Xia // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92. – № 11. – P. 2623–2629.

[222] Amsif M. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – V. 34. – № 6. – P. 1553–1562.

[223] Stefan E. Layered microstructures based on  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  by pulsed laser deposition for metal-supported proton ceramic electrolyser cells / E. Stefan, M. Stange, C. Denonville, Y. Larring, N. Hildenbrand, T. Norby, R. Haugsrud // Journal of Materials Science. – 2017. – V. 52. – № 11. – P. 6486–6497.

[224] Pergolesi D. High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition / D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licocchia, G. Balestrino, E. Traversa // Nature Materials. – 2010. – V. 9. – P. 846–852.

[225] Wang S. Spark-plasma-sintered barium zirconate based proton conductors for solid oxide fuel cell and hydrogen separation applications / S. Wang, Y. Liu, J. He, F. Chen, K. S. Brinkman // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40. – № 16. – P. 5707–5714.

[226] Bu J. Transport properties of  $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton conductor prepared by spark plasma sintering / J. Bu, P.G. Jönsson, Z. Zhao // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 3. – P. 4393–4399.

[227] Shang Y.  $\text{CO}_2$ -enhanced hydrogen permeability of dual-layered A-site deficient  $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.85}\text{Tb}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -based hollow fiber membrane / Y. Shang, L. Wei, X. Meng, B. Meng, N. Yang, J. Sunarso, S. Liu // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 546. – P. 82–89.

[228] Song J. Proton conducting perovskite hollow fibre membranes with surface catalytic modification for enhanced hydrogen separation / J. Song, J. Kang, X. Tan, B. Meng, S. Liu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – № 7. – P. 1669–1677.

[229] Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2015. – 128 с.

[230] Дунюшкина, Л.А. Химическое осаждение и свойства пленочных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.05 / Дунюшкина Лилия Адиевна. Екатеринбург, 2017. – с. 302.

[231] Gao Z. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9. – № 5. – P. 1602–1644.

[232] Cassidy M. / Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells // *WIREs Energy Environ.* – 2017. – V. 6. – P. e248-1–e248-22.

[233] Somalu M.R. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review / M.R. Somalu, A. Muchtara, W.R.W. Dauda, N.P. Brandon // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 75. – P. 426-439.

[234] Hoque M.K. Structure and conductivity of acceptor doped  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  and  $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$  / Md. K. Hoque, R. Haugrud, C. S. Knee // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 272. – P. 160–165.

[235] Duan C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almonsoori, R. O'Hayre // *Science*. – 2015. – V. 349. – № 6254. – P. 1321–1326.

[236] Korotcenkov G. Review of electrochemical hydrogen sensors / G. Korotcenkov, S.D. Han, J.R. Stetter // *Chemical Reviews*. – 2009. – V. 109. – № 3. – P. 1402–1433.

[237] Hübert T. Hydrogen sensors – A review / T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V. 157. – № 2. – P. 329–352.

[238] Yajima T. A new hydrogen sensor for molten aluminum / T. Yajima, K. Koide, N. Fukatsu, T. Ohashi, H. Iwahara // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1993. – V. 14. – № 1–3. – P. 697–699.

[239] Yajima T. Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries / T. Yajima, K. Koide, H. Takai, N. Fukatsu, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 79. – P. 333–337.

[240] Katahira K. A solid electrolyte steam sensor with an electrochemically supplied hydrogen standard using proton-conducting oxides / K. Katahira, H. Matsumoto, H. Iwahara, K. Koide, T. Iwamoto // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – V. 67. – № 1–2. – P. 189–193.

[241] Iwahara H. Nernstian hydrogen sensor using  $\text{BaCeO}_3$ -based, proton-conducting ceramics operative at 200°–900°C / H. Iwahara, H. Uchida, K. Ogaki, H. Nagato // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1991. – V. 138. – № 1. – P. 295–299.

[242] Taniguchi N. Characteristics of novel  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_3$  proton conducting ceramics and their application to hydrogen sensors / N. Taniguchi, T. Kuroha, C. Nishimura, K. Iijima // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – № 39–40. – P. 2979–2983.

[243] Иванов-Щиц, А.К. Ионика твердого тела: в 2 т. Том 2 / А.К. Иванов-Щиц, И.В. Мурин. – Спб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. – 1000 с.

[244] Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.

[245] Marrero T.R. Gaseous diffusion coefficients / T.R. Marrero, E.A. Mason // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1972. – V. 1. – № 1. – P. 3–118.

[246] Dippon M. Exploring electronic conduction through  $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting ceramics / M. Dippon, S.M. Babiniec, H. Ding, S. Ricote, N.P. Sullivan // *Solid State Ionics*. – V. 286. – P. 117–121.

[247] Юшина Л.Д. Пленки твердооксидных электролитов. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 138 с.

[248] Bonanos N. Construction and operation of fuel cells based on the solid electrolyte  $\text{BaCeO}_3:\text{Gd}$  / N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood // *Solid State Ionics*. – 1991. – V. 44. – № 3–4. – P. 305–311.

[249] Maffei N. A Performance characteristics of Gd-doped barium cerate-based fuel cells / N. Maffei, L. Pelletier, A. McFarlan // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 136. – № 1. – P. 24–29.

[250] Maffei N. A direct ammonia fuel cell using barium cerate proton conducting electrolyte doped with gadolinium and praseodymium / N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan // *Fuel Cells*. – 2007. – V. 7. – № 4. – P. 323–328.

[251] Feng Y. Conversion of propane to propylene in a proton-conducting solid oxide fuel cell / Y. Feng, J. Luo, K.T. Chuang // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – № 1–2. – P. 123–128.

[252] Bartolomeo E.D. Structural analysis, phase stability and electrochemical characterization of Nb doped  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte for IT-SOFCs / E.D. Bartolomeo, A. D'Epifanio, C. Pugnolini, F. Giannici, A. Longo, A. Martorana, S. Licocci // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 199. – P. 201–206.

[253] Kuzin B.L. Fuel cell with a solid electrolyte based on  $\text{BaCeO}_3$  and electrodes of nonprecious materials / B.L. Kuzin, M.V. Perfil'ev, V.P. Gorelov, S.M. Beresnev, Yu.N. Kleshchev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 1997. – V. 33. – № 12. – P. 1371–1375. [ссылка от 28.11.2017].

[254] Qiu L.-G. Ionic conduction and fuel cell performance of  $\text{Ba}_{0.98}\text{Ce}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{O}_3$  ceramic / L.-G. Qiu, M.-Y. Wang // *Chinese Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 23. – № 6. – P. 707–712.

[255] Akimune Y. Nano-Ag particles for electrodes in a yttria-doped  $\text{BaCeO}_3$  protonic conductor / Y. Akimune, K. Matsuo, H. Higashiyama, K. Honda, M. Yamanaka, M. Uchiyama, M. Hatano // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – № 7–10. – P. 575–579.

[256] Iwahara H. High temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on  $\text{BaCeO}_3$  / H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimoto // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1990. – V. 137. – № 2. – P. 462–465.

[257] Oda H. Preparation of nano-structured cathode for protonic ceramic fuel cell by bead-milling method / H. Oda, T. Yoneda, T. Sakai, Y. Okuyama, H. Matsumoto // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 388–391.

[258] Zhao L.  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as an electronic blocking material for microtubular solid oxide fuel cells based on doped ceria electrolyte / L. Zhao, B. He, J. Shen, F. Chen, C. Xia // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – V. 13. – № 5. – P. 450–453.

[259] Nien S.H. Preparation of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  based solid fuel cells with anode functional layers by tape casting / S.H. Nien, C.S. Hsu, C.L. Chang, B.H. Hwang // *Fuel Cells*. – 2011. – V. 11. – № 2. – P. 178–183.

[260] Yang Z. A novel cobalt-free layered perovskite-type  $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$  cathode material for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells / Z. Yang, Z. Ding, J. Xiao, H. Zhang, G. Ma, Z. Zhou // *Journal of Power Sources*. – 2012. V. 220. – P. 15–19.

[261] Zhou G.H. Ag modified LSCF as cathode material for protonic conducting SOFCs / G.H. Zhou, X.Z. Fu, J.L. Luo, K.T. Chuang, A.R. Sanger // *Materials Technology*. – 2013. – V. 28. – № 1–2. – P. 3–8.

[262] Zhao L. In situ drop-coated  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte-based proton-conductor solid oxide fuel cells with a novel layered  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  cathode / L. Zhao, B. He, Q. Nian, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, X. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194. – № 1. – P. 291–294.

- [263] Ding H. A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells / H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 3. – P. 775–778.
- [264] Ding H. BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte-based solid oxide fuel cells with cobalt-free PrBaFe<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> layered perovskite cathode / H. Ding, X. Xue // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 20. – P. 7038–7041.
- [265] Zhu Z. Investigation of SmBaCuCoO<sub>5+δ</sub> double-perovskite as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi, W. Liu // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45. – № 11. – P. 1771–1774.
- [266] Sun W. Fabrication of BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> based proton-conducting solid oxide fuel cells co-fired at 1150°C / W. Sun, Z. Tao, Z. Shi, L. Yan, Z. Zhu, W. Liu // *Fuel Cells*. – 2010. – V. 10. – № 6. – P. 1108–1113.
- [267] Sun W. Evaluation of BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-based proton-conducting solid oxide fuel cells fabricated by a one-step co-firing process / W. Sun, Y. Wang, S. Fang, Z. Zhu, L. Yan, W. Liu // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – № 3. – P. 1447–1454.
- [268] Lin B. Protonic ceramic membrane fuel cells with layered GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> cathode prepared by gel-casting and suspension spray / B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao, G. Meng // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 177. – № 2. – P. 330–333.
- [269] Tao Z. Novel cobalt-free cathode materials BaCe<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Tao, L. Bi, Z. Zhu, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 801–804.
- [270] Lin B. In situ screen-printed BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> cathode / B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou, G. Meng // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 186. – № 2. – P. 446–449.
- [271] Tao Z. A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC / Z. Tao, L. Bi, L. Yan, W. Sun, Z. Zhu, R. Peng, W. Liu // *Electrochemistry Communication*. – 2009. – V. 11. – № 3. – P. 688–690.
- [272] Zhao L. Cobalt-free oxide Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> for proton-conducting solid oxide fuel cell cathode / L. Zhao, B. He, Y. Ling, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, X. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 8. – P. 3769–3774.
- [273] Zhao L. Characterization and evaluation of NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Zhao, B. He, Z. Xun, H. Wang, R. Peng, G. Meng, X. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 2. – P. 753–756.
- [274] Lin Y. Characterization and evaluation of BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Y. Lin, W. Zhou, J. Sunarso, R. Ran, Z. Shao // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 1. – P. 484–497.
- [275] Sun W. Optimization of BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-based proton-conducting solid oxide fuel cells with a cobalt-free proton-blocking La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>FeO<sub>3-δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> composite cathode / W. Sun, Z. Zhu, Y. Jiang, Z. Shi, L. Yan, W. Liu // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 16. – P. 9956–9966.
- [276] Ding H. GdBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> layered perovskite as promising cathode for proton conducting solid oxide fuel cells / H. Ding, X. Xue // *Journal of Alloys Compounds*. – 2010. – V. 496. – № 1–2. – P. 683–686.
- [277] Ding H. Proton conducting solid oxide fuel cells with layered PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> perovskite cathode / H. Ding, X. Xue // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 36. – № 6. – P. 2486–2490.
- [278] Ding H. Novel layered perovskite GdBaCoFeO<sub>5+δ</sub> as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / H. Ding, X. Xue // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 9. – P. 4311–4315.
- [279] Zhang X. Novel layered perovskite GdBaCuFeO<sub>5+x</sub> as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / X. Zhang, J. Zhou, Y. Wang // *Ionics*. – 2013. – V. 196. – № 6. – P. 941–945.

[280] Sun W. A high performance  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cell with a cobalt-free  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode / W. Sun, Z. Shi, S. Fang, L. Yan, Z. Zhu, W. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – № 15. – P. 7925–7929.

[281] Lu X. A cobalt-free  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / X. Lu, Y. Chen, Y. Ding, B. Lin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 10. – P. 8630–8634.

[282] Ding Y. Preparation and characterization of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Y. Ding, Y. Chen, X. Lu, B. Lin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 12. – P. 9830–9835.

[283] Ding Z. A cobalt-free perovskite-type  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  a cathode for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells / Z. Ding, Z. Yang, D. Zhao, X. Deng, G. Ma // *Journal of Alloys Compounds*. – 2013. – V. 550. – P. 204–208.

[284] Zhang X. A highly active anode functional layer for solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  / X. Zhang, Y. Qiu, F. Jin, F. Guo, Y. Song, B. Zhu // *Journal Power Sources*. – 2013. – V. 241. – P. 654–659.

[285] Min S.H. Fabrication of anode-supported tubular  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  cell for intermediate temperature solid oxide fuel cells / S.H. Min, R.H. Song, J.G. Lee, M.G. Park, K.H. Ryu, Y.K. Jeon, Y.G. Shul // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 1. – P. 1513–1518.

[286] Zhu Z. High-performance anode-supported solid oxide fuel cells based on nickel-based cathode and  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte / Z. Zhu, J. Qian, Z. Wang, J. Dang, W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 581. – P. 832–835.

[287] Yan L. Investigation of cobalt-free perovskite  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Yan, H. Ding, Z. Zhu, X. Xue // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 9352–9355.

[288] Wang S. Electrochemical comparison of cobalt-free  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  based cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / S. Wang, Y. Feng, D. Wang // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 4. – P. 6359–6363.

[289] Tao Z. Preparation of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  thin membrane based on a novel method-drop coating / Z. Tao, B. Wang, G. Hou, N. Xu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 28. – P. 16020–16024.

[290] Tao Z.  $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7-\delta}$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$  as the cathode material for proton-conducting SOFCs / Z. Tao, G. Hou, X. Zhi, N. Xu, Q. Zhang // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 6. – P. 8931–8934.

[291] Yang C. Investigation of A-site deficient  $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cathode for proton conducting electrolyte based solid oxide fuel cells / C. Yang, F. Zhao, F. Chen, M. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 16. – P. 8431–8436.

[292] Yu T. Performance of cobalt-free perovskite  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  cathode materials for proton-conducting IT-SOFC / T. Yu, X. Mao, G. Ma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 608. – P. 30–34.

[293] Hou J. A new cobalt-free proton-blocking composite cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  for  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cells / J. Hou, Z. Zhu, J. Qian, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 264. – P. 67–75.

[294] Yan N. Insights into CO poisoning in high performance proton-conducting solid oxide fuel cells / N. Yan, X.-Z. Fu, K.T. Chuang, J.-L. Luo // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 254. – P. 48–54.

[295] Guan B. A performance study of solid oxide fuel cells with  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte developed by spray-modified pressing method / B. Guan, Z. Lü, G. Wang, B. Wei, W. Li, X. Huang // *Fuel Cells*. – 2012. – V. 12. – № 1. – P. 141–145.

[296] Tao Z. Pr-doped barium cerate as the cathode material for proton-conducting SOFCs / Z. Tao, G. Hou, N. Xu, X. Chen, Q. Zhang // *Fuel Cells*. – 2014. – V. 14. – № 1. – P. 135–138.



[297] Zhao F. Fabrication and characterization of anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cell based on  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte / F. Zhao, C. Jin, C. Yang, S. Wang, F. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 2. – P. 688–691.

[298] Chen C. Anode-supported tubular SOFCs based on  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte fabricated by dip coating / C. Chen, M. Liu, Y. Bai, L. Yang, E. Xie, M. Liu // *Electrochemistry Communication*. – 2011. – V. 16. – № 6. – P. 615–618.

[299] Nguyen N.T.Q. Preparation and evaluation of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCYYb) electrolyte and BZCYYb-based solid oxide fuel cells / N.T.Q. Nguyen, H.H. Yoon // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 231. – P. 213–238.

[300] Shang M. A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells:  $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  / M. Shang, J. Tong, R. O'Hayre // *RSC Advances*. – 2013. V. 3. – № 36. – P. 15769–15775.

[301] Ding H. Electrochemical performance of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte based proton-conducting SOFC solid oxide fuel cell with layered perovskite  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode / H. Ding, Y. Xie, X. Xue // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 5. – P. 2602–2607.

[302] Ling Y. A cobalt-free  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Y. Ling, J. Yu, B. Lin, X. Zhang, L. Zhao, X. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 5. – P. 2631–2634.

[303] Ling Y. A cobalt-free  $\text{SrFe}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells with stable  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte / Y. Ling, X. Zhang, S. Wang, L. Zhao, B. Lin, X. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 20. – P. 7042–7045.

[304] Wang Z. A mixed-conducting  $\text{BaPr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Wang, M. Liu, W. Sun, D. Ding, Z. Lü, M. Liu // *Electrochemistry Communication*. – 2013. – V. 27. – P. 19–21.

[305] Wang S. Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics / S. Wang, L. Zhang, L. Zhang, K. Brinkman, F. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 87. – P. 194–200.

[306] Ling Y. Potentiality of cobalt-free perovskite  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a single-phase cathode for intermediate-to-low-temperature solid oxide fuel cells / Y. Ling, X. Zhang, Z. Wang, S. Wang, L. Zhao, X. Liu, B. Lin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – № 30. – P. 14323–14328.

[307] Taillades G. High performance anode-supported proton ceramic fuel cell elaborated by wet powder spraying / G. Taillades, P. Pers, V. Mao, M. Taillades // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 28. – P. 12330–12336.

[308] Hanifi A.R. Fabrication and characterization of a tubular ceramic fuel cell based on  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conducting electrolyte / A.R. Hanifi, N.K. Sandhu, T.H. Etsell, J.-L. Luo, P. Sankar // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 341. P. 264–269.

[309] Zhang X. Layered  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells with stable  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte / X. Zhang, M. Jin, J. Sheng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 496. – № 1–2. – P. 241–243.

[310] Ding H. High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskite cathode / H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 494. – № 1–2. – P. 233–235.

[311] Xu J. Stable  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte-based proton-conducting solid oxide fuel cells with layered  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode / J. Xu, X. Lu, Y. Ding, Y. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 488. – № 1. – P. 208–210.

[312] Lin B. Stable, easily sintered  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite cathode / B. Lin, M. Hu, J. Ma, Y. Jiang, Sh. Tao, G. Meng // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 183. – № 2. – P. 479–484.

[313] Lu X. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>-BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / X. Lu, Y. Ding, Y. Chen // *Journal of Alloys Compounds*. – 2009. – V. 484. – № 1–2. – P. 856–859.

[314] Lin B. Stable, easily sintered BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte-based proton-conducting solid oxide fuel cells by gel-casting and suspension spray / B. Lin, Y. Dong, S. Wang, D. Fang, H. Ding, X. Zhang, X. Liu, G. Meng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 478. – № 1–2. – P. 590–593.

[315] Tsipis E.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects / E.V. Tsipis, V.V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – V. 12. – № 11. – P. 1367–1391.

[316] Pelosato R. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells: A brief review / R. Pelosato, G. Cordaro, D. Stucchi, C. Cristiani, G. Dotelli // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 298. – P. 46–67.

[317] Chen Y. Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: complex oxides without alkaline earth metal elements / Y. Chen, W. Zhou, D. Ding, M. Liu, F. Ciucci, M. Tade, Z. Shao // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – V. 5. – № 18. – P. 1500537.

[318] [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=228](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=228) [ссылка от 12.02.2018].

[319] <http://researchpark.spbu.ru/equipment-xrd-rus/140-xrd-ultimahl-rus> [ссылка от 12.02.2018].

[320] Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // *Newsletter*. – 2001. – V. 26. – P. 12–19. [ссылка от 12.02.2018].

[321] <http://www.tesatechnology.com/en-gb/home/> [ссылка от 13.02.2018].

[322] Лягаева Ю.Г. Протонпроводящие материалы на основе BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub>: синтез, свойства и применение: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Лягаева Юлия Георгиевна. Екатеринбург, 2016. – с. 150.

[323] <https://www.netzsch-thermal-analysis.com> [ссылка от 13.02.2018].

[324] <https://amelchem.com> [ссылка от 14.02.2018].

[325] <http://www.scribner.com/> [ссылка от 14.02.2018].

[326] <http://www.varta-spb.ru/> [ссылка от 14.02.2018].

[327] <https://zirconiaproject.wordpress.com/> [ссылка от 14.02.2018].

[328] <https://www.rigol.eu/> [ссылка от 14.02.2018].

[329] Горелов В.П. Определение чисел переноса в ионных проводниках методом ЭДС с активной нагрузкой // *Электрохимия*. – 1988. – Т. 24. – С. 1380–1381.

[330] Pérez-Coll D. Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode-polarisation correction with the Gorelov method / D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D.P. Fagg, G.C. Mather // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 245. – P. 445–455.

[331] Bonanos N. Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell applications / N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 79. – P. 161–170.

[332] Kikuchi J. Composite and oxygen-ion conductivity of BaCeO<sub>3</sub>-based electrolytes / J. Kikuchi, S. Koga, K. Kishi, M. Saito, J. Kuwano // *Key Engineering Materials*. – 2007. – V. 350. – P. 179–182.

[333] Gorbova E. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Extended abstracts of 16<sup>th</sup> International Conference of Solid State Ionics, Shang-Hai, China, July 1–6, 2007*. – P. 598.

[334] Медведев Д.А. Влияния добавки меди на свойства церата бария, допированного гадолинием / Д.А. Медведев, Е.В. Горбова, А.К. Демин, Б.Д. Антонов // Тез. докл. XVI российская конференция. “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов”, Екатеринбург, Россия, 10–14 сентября 2007. – Т.2. – С. 83.

[335] [http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1140032](http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1140032) [ссылка от 14.02.2018].

- [336] Wong-Ng W. Chemical interaction between  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+x}$  and  $\text{CeO}_2$  at  $p\text{O}_2 = 100 \text{ Pa}$  / W. Wong-Ng, Z. Yang, L.P. Cook, Q. Huang, J.A. Kaduk, J. Frank / *Solid State Sciences*. – 2005. – V. 7. – № 11. – P. 1333–1343.
- [337] Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – № 5. – P. 751–767.
- [338] Knight K.S. Space group and lattice constants for barium cerate and minor corrections to the crystal structures of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  and  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  / K.S. Knight, N. Bonanos // *Journal of Material Chemistry*. – 1994. – V. 4. – № 6. – P. 899–901.
- [339] Atkinson A. Grain-boundary diffusion: an historical perspective // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1990. – V. 86. – №8. – P. 1307–1310.
- [340] Шарова Н.В. Высокотемпературные протонные электролиты на основе церата бария: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 Шарова Наталия Владимировна. Екатеринбург, 1998. с. – 218. [см., например, здесь. Ссылка от 17.02.2018].
- [341] Singh B. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review / B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 339. – P. 103–135.
- [342] Koettgen J. Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: trapping and blocking / J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein, B.O.H. Grope, M. Nakayama, M. Martin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20. – № 21. – P. 14291–14321.
- [343] Stevenson D.A. Characterization of Gd, Yb and Nd doped barium cerates as proton conductors / D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn // *Solid State Ionics*. – 1993. – V. 62. – № 3–4. – P. 279–285.
- [344] Pikalova E.Yu. Effect of doping with  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  on the properties of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  / E.Yu. Pikalova, A.N. Demina, A.K. Demin, A.A. Murashkina, V.E. Sopernikov, N.O. Esina // *Inorganic Materials*. – 2007. – V. 43. – № 7. – P. 735–742.
- [345] Ananyev M. Cu and Gd co-doped  $\text{BaCeO}_3$  proton conductors: experimental vs SEM image algorithmic-segmentation results / M. Ananyev, A. Gavriyuk, D. Medvedev, S. Mitri, A. Demin, V. Malkov, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 371–379.
- [346] Догадаева Е.Н. Изучение процесса интеркаляции воды и электрические свойства  $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  / Е.Н. Догадаева, Н.А. Тарасова, И.Е. Анимца // *Международный Научный Журнал Альтернативная Энергетика и Экология*. – 2010. – Т. 6. – С. 47–47.
- [347] Hwang S.C. The mixed ionic and electronic conductivity of  $\text{CaZrO}_3$  with cation nonstoichiometry and oxygen partial pressure / S.C. Hwang, G.M. Choi // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – № 21–26. – P. 1042–1045.
- [348] Labrincha J.A. Protonic and oxygen-ion conduction in  $\text{SrZrO}_3$ -based materials / J.A. Labrincha, F.M.B. Marques, J.R. Frade // *Journal of Materials Science*. – 1995. – V. 30. – № 11. – P. 2785–2792.
- [349] Medvedev D.A. Conductivity of Gd-doped  $\text{BaCeO}_3$  protonic conductor in  $\text{H}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{O}_2$  atmospheres / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // *International Journals of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 36. – № 36. – P. 21547–21552.
- [350] Korona D.V. Conductivity and hydration of lanthanum-substituted barium calcium niobates  $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0.5x}$  ( $x = 0,5; 1; 1,5$ ) / D.V. Korona, A.Ya. Neiman // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – № 6. – P. 737–747.
- [351] Fleig J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model / J. Fleig, J. Maier // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19. – № 6–7. – P. 693–696.
- [352] Gregori G. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems / G. Gregori, R. Merkle, J. Maier // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 89. – P. 252–305.
- [353] Matsumoto H. Relation between electrical conductivity and chemical stability of  $\text{BaCeO}_3$ -based proton conductors with different trivalent dopants / H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2007. – V. 10. – №. 4. – P. B77–B80.

- [354] Lyagaeva Yu.G. Preparation features of dense ceramics based on barium zirconate / Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, TV. Yaroslavtseva, S.V. Plaksin, N.M. Porotnikova // *Semiconductors*. – 2014. – V. 48. – № 10. – P. 1353–1358.
- [355] Ketzial J.S.S.J. Low-temperature preparation and physical characterization of doped BaCeO<sub>3</sub> nanoparticles by chemical precipitation / J.S.S.J. Ketzial, D. Radhika, A.S. Nesaraj // *International Journal of Industrial Chemistry*. – 2013. – V. – №. 4. – P. 1–13.
- [356] Zajac W. Nd-doped Ba(Ce, Zr)O<sub>3-δ</sub> proton conductors for application in conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels / W. Zajac, E. Hanc, A. Gorzkowska-Sobas, K. Świerczek, J. Molenda // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 297–303.
- [357] Sawant P. Synthesis, stability and conductivity of BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> as electrolyte for proton conducting SOFC / P. Sawant, S. Varma, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – №. 4. – P. 3848–3856.
- [358] Tu C.S. Temperature-dependent structures of proton-conducting Ba(Zr<sub>0.8-x</sub>Ce<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>2.9</sub> ceramics by Raman scattering and x-ray diffraction / C.S. Tu, R.R. Chien, V.H. Schmidt, S.C. Lee, C.C. Huang // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – №. 15. – P. 155403.
- [359] Zhao L. The chemical stability and conductivity improvement of protonic conductor BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> / L. Zhao, W. Tan, Q. Zhong // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – №. 12. – P. 1745–1750.
- [360] Nasani N. Synthesis and conductivity of Ba(Ce,Zr,Y)O<sub>3-δ</sub> electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method / N. Nasani, P.A. Dias, J.A. Saraiva, D.P. Fagg // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – №. 20. – P. 8461–8470.
- [361] Wu Z. Stability of BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> in a H<sub>2</sub>O-containing atmosphere at intermediate temperatures / Z. Wu, M. Liu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – № 6. – P. 2170–2175.
- [362] Kannan R. BaCe<sub>0.85-x</sub>Zr<sub>x</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.01 ≤ x ≤ 0.3) (BCZS): Effect of Zr content in BCZS on chemical stability in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O vapor, and proton conductivity / R. Kannan, S. Gill, N. Maffei, V. Thangadurai // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160. – № 1. – P. F18–F26.
- [363] Zhong Z. Stability and conductivity study of the BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> systems // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – № 3. – P. 213–220.
- [364] Polfus J.M. Adsorption of CO<sub>2</sub> and facile carbonate formation on BaZrO<sub>3</sub> surfaces / J.M. Polfus, B. Yildiz, H.L. Tuller, R. Bredesen // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – № 1. – P. 307–314.
- [365] Sažinas R. Effect of CO<sub>2</sub> exposure on the chemical stability and mechanical properties of BaZrO<sub>3</sub>-ceramics / R. Sažinas, C. Bernuy-López, M.-A. Einarsrud, T. Grande // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – V. 99. – № 11. – P. 3685–3695.
- [366] Okiba T. Evaluation of kinetic stability against CO<sub>2</sub> and conducting property of BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / T. Okiba, F. Fujishiro, T. Hashimoto // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – V. 113. – № 3. – P. 1269–1274.
- [367] Yin J. Ionic conduction in BaCe<sub>0.85-x</sub>Zr<sub>x</sub>Er<sub>0.15</sub>O<sub>3-α</sub> and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure / J. Yin, X. Wang, J. Xu, H. Wang, F. Zhang, G. Ma // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 185. – № 1. – P. 6–10.
- [368] Medvedev D.A. Structure and electrical properties of BaCe<sub>0.77-x</sub>Zr<sub>x</sub>Gd<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.03</sub>O<sub>3-δ</sub> / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, B.D. Antonov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – V. 47. – № 12. – P. 1404–1410.
- [369] Zhan S.J. Stability and transport conductivity of perovskite type BaZr<sub>x</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> / S.J. Zhan, X.F. Zhu, W.P. Wang, W.S. Yang // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 554–556. – P. 404–407.
- [370] Lee S.-W. Synthesis and characterization of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton-conducting oxides for use as fuel cell electrolyte / S.-W. Lee, C.-J. Tseng, J.-K. Chang, K.-R. Lee, C.-T. Chen,

I.-M. Hung, S.-L. Lee, J.-C. Lin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 586. – S. 1. – P. S506–S510.

[371] Singh K. Synthesis and characterisation of ceramic proton conducting perovskite-type multi-element-doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{Zr}_x\text{Gd}_y\text{Y}_z\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0.5$ ;  $y = 0, 0.1, 0.15$ ;  $z = 0.1, 0.2$ ) / K. Singh, R. Kannan, V. Thangadurai // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 30. – P. 13227–13237.

[372] Kuzmin A.V. Phase transitions in undoped  $\text{BaCeO}_3$  / A.V. Kuzmin, V.P. Gorelov, B.T. Melekh, M. Glerup, F.W. Poulsen // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 13–22.

[373] Andersson A.K.E. Thermal evolution of the crystal structure of proton conducting  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  from high-resolution neutron diffraction in dry and humid atmosphere / A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, T. Grande, C.S. Knee // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44. – № 23. – P. 10834–10846.

[374] Andersson A.K.E. Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics / A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, C.S. Knee, T. Grande // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – № 8. – P. 2654–2661.

[375] Jedvik E. Size and shape of oxygen vacancies and protons in acceptor-doped barium zirconate / E. Jedvik, A. Lindman, M.P. Benediktsson, G. Wahnström // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 2–8.

[376] Hiraiwa C. Chemical expansion and change in lattice constant of Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  by hydration/dehydration reaction and final heat-treating temperature / C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H. Takeuchi, M. Majima, T. Uda // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – V. 96. – № 3. – P. 879–884.

[377] Кузьмин А.В. Физико-химические свойства и структурные особенности цератов бария и стронция: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Кузьмин Антон Валерьевич. Екатеринбург, 2010. – с. 139.

[378] Lyagaeva J. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$  or  $\text{Y}$ ) ceramics for solid oxide fuel cell applications / J. Lyagaeva, B. Antonov, L. Dunyushkina, V. Kuimov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 192. – P. 80–88.

[379] Xie K. A stable and thin  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membrane prepared by simple all-solid-state process for SOFC / K. Xie, R. Yan, X. Xu, X. Liu, G. Meng // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 187. – № 2. – P. 403–406.

[380] Nian Q. Layered  $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$  and  $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$  perovskite oxides as cathode materials for proton-conducting SOFCs / Q. Nian, L. Zhao, B. He, B. Lin, R. Peng, G. Meng, X. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 492. – № 1–2. – P. 291–294.

[381] Yang L. A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors / L. Yang, Z. Liu, S. Wang, Y.M. Choi, C. Zhuo, M. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 2. – P. 471–474.

[382] Chen Y.  $(\text{La}, \text{Pr})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Y. Chen, Q. Gu, D. Tian, Y. Ding, X. Lu, W. Yu, T. T. Isimjan, B. Lin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 25. – P. 13665–13670.

[383] Zhu Z. High-performance anode-supported solid oxide fuel cells based on nickel-based cathode and  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte / Z. Zhu, J. Qian, Z. Wang, J. Dang, W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 581. – P. 832–835.

[384] Zhou X. Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process / X. Zhou, L. Liu, J. Zhen, S. Zhu, B. Li, K. Sun, P. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 11. – P. 5000–5006.

[385] Wang S. Synthesis of  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conducting ceramic by a modified Pechini method / S. Wang, F. Zhao, L. Zhang, F. Chen // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 213. – P. 29–35.

[386] Bishop S.R. Chemical expansion: implications for electrochemical energy storage and conversion devices / S.R. Bishop, D. Marrocchelli, C. Chatzichristodoulou, N.H. Perry, M.B. Mogensen, H.L. Tuller, E.D. Wachsman // *Annual Review of Materials Research*. – 2014. – V. 44. – P. 205–239.

[387] Yang L. New materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells to be powered by carbon- and sulfur-containing fuels. PhD thesis / Yang Lei. Atlanta, USA, 2011. – p. 167. [ссылка от 13.03.2018].

[388] Shi Z. Synthesis and characterization of  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  proton conductor for solid oxide fuel cells / Z. Shi, W. Sun, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 245. – P. 953–957.

[389] Lv J. Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors  $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ) / J. Lv, L. Wang, D. Lei, H. Guo, R.V. Kumar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 476. – № 1–2. – P. 376–382.

[390] Bu J. Sintering behaviour of the protonic conductors  $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.8, 0.5, 0.1$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) during the solid-state reactive-sintering process / J. Bu, P.G. Jönsson, Z. Zhao // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 2A. – P. 2558–2564.

[391] Bu J. Ionic conductivity of dense  $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) electrolytes / J. Bu, P.G. Jönsson, Z. Zhao // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 272. – P. 786–793.

[392] Yang K. Synthesis, sintering behavior and electrical properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$  proton conductors / K. Yang, J.X. Wang, Y.J. Xue, M.S. Wang, C.R. He, Q. Wang, H. Miao, W.G. Wang // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 9. – P. 15073–15081.

[393] Kjørseth C./ C. Kjørseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P.I. Dahl, C. Estournès, R. Haugrud, T. Norby // Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – № 5–7. – P. 268–275.

[394] Shirpour M. Evidence for space charge effects in Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  from reduction experiments / M. Shirpour, R. Merkle, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 216. – P. 1–5.

[395] Yang J.-H. High activation energy for proton migration at  $\Sigma 3(111)/[110]$  tilt grain boundary in barium zirconate / J.-H. Yang, D.-H. Kim, B.-K. Kim, Y.-C. Kim // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 252. – P. 126–131.

[396] Lim D.K. Partial conductivities and chemical diffusivities of multi-ion transporting  $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.85-x}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4$  and  $0.6$ ) / D.K. Lim, T.R. Lee, B. Singh, J.Y. Park, S.J. Song // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – V. 161. – № 10. – P. F991–F1001.

[397] Lotgering F.K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1959. – V. 9. – № 2. – P. 113–123.

[398] Gill S. Effect of Zr substitution for Ce in  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  on the chemical stability in  $\text{CO}_2$  and water, and electrical conductivity / S. Gill, R. Kannan, N. Maffei, V. Thangadurai // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – № 11. – P. 3599–3605.

[399] Gilardi E. Effect of dopant-host ionic radii mismatch on acceptor-doped barium zirconate microstructure and proton conductivity / E. Gilardi, E. Fabbri, L. Bi, J.L.M. Rupp, T. Lippert, D. Pergolesi, E. Traversa // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – № 18. – P. 9739–9747.

[400] Sažinas R. Tracer diffusion of  $^{96}\text{Zr}$  and  $^{134}\text{Ba}$  in polycrystalline  $\text{BaZrO}_3$  / R. Sažinas, I. Sakaguchi, I. Hasle, J.M. Polfus, R. Haugrud, M.-A. Einarsrud, T. Grande // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19. – № 32. – P. 21878–21886.

[401] Danilov N. Grain and grain boundary transport in  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / N. Danilov, E. Pikalova, J. Lyagaeva, B. Antonov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 366. – P. 161–168.

[402] Kalyakin A. Characterization of proton-conducting electrolyte based on  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$  and its application in a hydrogen amperometric sensor / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, D. Medvedev,

A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 225. – P. 446–452.

[403] Kalyakin A. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting ceramic / A. Kalyakin, A. Volkov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 231. – P. 175–182.

[404] Medvedev D. Electrochemical moisture analysis by combining oxygen- and proton-conducting ceramic electrolytes / D. Medvedev, A. Kalyakin, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochemistry Communications*. – 2017. – V. 76. – P. 55–58.

[405] Kalyakin A. Application of solid oxide proton-conducting electrolytes for amperometric analysis of hydrogen in  $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  gas mixtures / A. Kalyakin, G. Fadeyev, A. Demin, E. Gorbova, A. Brouzgou, A. Volkov, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 141. – P. 120–125.

[406] Taniguchi N. Sensing Properties of an oxygen sensor using  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ceramics as electrolytes / N. Taniguchi, E. Yasumoto, Y. Nakagiri, T. Gamo // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – № 5. – P. 1744–1748.

[407] Liaw B.Y. Low temperature limiting-current oxygen sensors using tetragonal zirconia as solid electrolyte / B.Y. Liaw, W. Weppner // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 40–41. – P. 428–432.

[408] Matsunaga N. Measurement of mutual diffusion coefficients of gases by the Taylor method: measurements on  $\text{H}_2$ -Air,  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  systems / N. Matsunaga, M. Hori, A. Nagashima // *Heat Transfer – Asian Research*. – 2002. – V. 31. – № 3. – P. 182–193.

[409] Pikalova E. Effect of anode gas mixture humidification on the electrochemical performance of the  $\text{BaCeO}_3$ -based protonic ceramic fuel cell / E. Pikalova, D. Medvedev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 6. – P. 4016–4025.

[410] Medvedev D. A tape calendaring method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 210. – P. 681–688.

[411] Lyagaeva J. A new Dy-doped  $\text{BaCeO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, N. Danilov, G. Vdovin, J. Bu, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 40. – P. 15390–15399.

[412] Coors W.G. Characterization of composite cermet with 68 wt.% NiO and  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  / W.G. Coors, A. Manerbino // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 376. – № 1–2. – P. 50–55.

[413] Faes A. A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode / A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, J. Van herle // *Membranes*. – 2012. – V. 2, № 3. – P. 585–664.

[414] Горелов, В.П. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, Д.С. Зубанкова // *Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов*. – 1990. – С. 58–62.

[415] Norby T. EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28–30. – P. 1586–1591.

[416] Зинченко, А.В. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / А.В. Зинченко, С.Г. Изотова, А.В. Румянцев // *Профессионал*. – 2004. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. – С.Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.

[417] Bae K. High-performance protonic ceramic fuel cells with thin-film yttrium-doped barium cerate-zirconate electrolytes on compositionally gradient anodes / K. Bae, S. Lee, D.Y. Jang, H.J. Kim, H. Lee, D. Shin, J.-W. Son, J.H. Shim // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8. – № 14. – P. 9097–9103.

[418] Кузин Б.Л. Топливный элемент с твердым электролитом на основе  $\text{BaCeO}_3$  и электродами из благородных материалов / Б.Л. Кузин, М.В. Перфильев, В.П. Горелов, С.М. Береснев, Ю.Н. Клещев // *Электрохимия*. – 1997. – Т. 33. – № 12. – С. 1475–1479.

[419] Shimada H. Proton-conducting solid oxide fuel cells with yttrium-doped barium zirconate for direct methane operation / H. Shimada, X. Li, A. Hagiwara, M. Ihara // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160. – № 6. – P. F597–F607.

[420] Druce J. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials / J. Druce, H. Téllez, M. Burriel, M.D. Sharp, L.J. Fawcett, S.N. Cook, D.S. McPhail, T. Ishihara, H.H. Brongersma, J.A. Kilner // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – № 11. – P. 3593–3599.

[421] Kim J.-S. Proton conduction at BaO-terminated (001) BaZrO<sub>3</sub> surface using density functional theory / J.-S. Kim, J.-H. Yang, B.-K. Kim, Y.-C. Kim // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 19–22.

[422] Polfus J.M. Surface defect chemistry of Y-substituted and hydrated BaZrO<sub>3</sub> with subsurface space-charge regions / J.M. Polfus, T.S. Bjørheim, T. Norby, R. Bredesen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 19. – P. 7437–7444.

[423] Dunyushkina L.A. Deposition and characterization of Y-doped CaZrO<sub>3</sub> electrolyte film on a porous SrTi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> substrate / L.A. Dunyushkina, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgov, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 202. – P. 39–46.

[424] Exner J. Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films / J. Exner, P. Fuierer, R. Moosa // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 573. – P. 185–190.

[425] Kim S.W. Electrical conductivity of Gd-doped ceria film at low temperatures (300–500 °C) / S.W. Kim, Y. Lee, G.M. Choi // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 411–415.

[426] Essoumhi A. Synthesis and characterization of Ni-cermet/proton conducting thin film electrolyte symmetrical assemblies / A. Essoumhi, G. Taillades, M. Taillades-Jacquín, D.J. Jones, J. Rozière // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – № 38. – P. 2155–2159.

[427] Park M.Y. Correlation between internal chemical potential and durability of yttria-doped barium cerate (bcy)-based protonic ceramic fuel cells / M.Y. Park, M.G. Jung, S.Y. Bae, H.-T. Lim // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 204. – P. 183–191.

[428] Nasani N. The impact of porosity, p<sub>H<sub>2</sub></sub> and p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> on the polarisation resistance of Ni–BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs) / N. Nasani, D. Ramasamy, A.D. Brandao, A.A. Yaremchenko, D.P. Fagg // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 36. – P. 21231–21241.

[429] Strandbakke R. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 278. – P. 120–132.

[ 430 ] Antonova E.P. Development of electrochemically active electrodes for BaCe<sub>0.89</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub> proton conducting electrolyte / E.P. Antonova, A.A. Kolchugin, E.Yu. Pikalova, D.A. Medvedev, N.M. Bogdanovich // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 55–61.

[431] Kenjo T. LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells / T. Kenjo, M. Nishiya // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 57. – № 3–4. – P. 295–302.

[432] Lee C.G. Characterization of a 100 cm<sup>2</sup> class molten carbonate fuel cell with current interruption / C. G. Lee, H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida, S. Kuroe // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – V. 145. – № 8. – P. 2747–2751.

[433] Patterson J.W. Fundamental concepts in the scaling of metals // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1978. – V. 17. – № 1. – P. 19–24.

[434] Liu M. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes / M. Liu, H. Hu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – № 6. – P. L109–L112.

[435] Danilov N.A. Affinity of YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub>-based layered cobaltites with protonic conductors of cerate-zirconate family / N.A. Danilov, A.P. Tarutin, J.G. Lyagaeva, E.Yu. Pikalova,



A.A. Murashkina, D.A. Medvedev, M.V. Patrakeev, A.K. Demin // *Ceramic International*. – 2017. – V. 43. – № 17. – P. 15418–15423.

[436] Park C.-J. Transport properties of  $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  at closed-cycle refrigerator temperature / C.-J. Park, H.-W. Ryu, J.-H. Moon, J.-S. Lee, S.-J. Song // *Ceramics International*. – 2009. – V. 35. – № 5. – P. 1769–1773.

[437] Sun S. Electrochemical behaviors for Ag, LSCF and BSCF as oxygen electrodes for proton-conducting IT-SOFC / S. Sun, Z. Cheng // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164. – № 10. – P. F3104–F3113.

[438] Bi L. A novel ionic diffusion strategy to fabricate high-performance anode-supported solid oxide fuel cells (SOFCs) with proton-conducting Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  films / L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, E. Traversa // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V. 4. – № 2. – P. 409–412.

[439] Bi L. Sinteractive anodic powders improve densification and electrochemical properties of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte films for anode-supported solid oxide fuel cells / L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, E. Traversa // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V. 4. – № 4. – P. 1352–1357.

[440] Bae H. Low-temperature fabrication of protonic ceramic fuel cells with  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolytes coated by aerosol deposition method / H. Bae, J. Choi, K.J. Kim, D. Park, G.M. Choi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 6. – P. 2775–2784.

[441] Xie K. A new stable  $\text{BaCeO}_3$ -based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / K. Xie, R. Yan, X. Chen, D. Dong, S. Wang, X. Liu, G. Meng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 472. – № 1–2. – P. 551–555.

[442] Bi L. Effect of anode functional layer on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs) / L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – V. 16. – № 1. – P. 37–40.

[443] Bae K. High-performance protonic ceramic fuel cells with thin-film yttrium-doped barium cerate-zirconate electrolytes on compositionally gradient anodes / K. Bae, S. Lee, D.Y. Jang, H.J. Kim, H. Lee, D. Shin, J.-W. Son, J.H. Shim // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – V. 8. – № 16. – P. 9097–9103.

[444] Hakim M. Enhanced durability of a proton conducting oxide fuel cell with a purified yttrium-doped barium zirconate-cerate electrolyte / M. Hakim, C.-Y. Yoo, J.H. Joo, J.H. Yu // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 278. – P. 320–324.

[445] Gui L. Enhanced sinterability and conductivity of  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  by addition of bismuth oxide for proton conducting solid oxide fuel cells / L. Gui, Y. Ling, G. Li, Z. Wang, Y. Wan, R. Wang, B. He, L. Zhao // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 301. – P. 369–375.

[446] Lee S. One-dimensional structured  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  –  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathode for protonic ceramic fuel cells / S. Lee, S. Park, S. Wee, H. Baek, D. Shin // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 320. – P. 347–352. 643.

[447] Dailly J. Long term testing of BCZY-based protonic ceramic fuel cell PCFC: Micro-generation profile and reversible production of hydrogen and electricity / J. Dailly, M. Ancelin, M. Marrony // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 69–75.

[448] Wan Y. Effect of Co doping on sinterability and protonic conductivity of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  for protonic ceramic fuel cells / Y. Wan, B. He, R. Wang, Y. Ling, L. Zhao // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 347. – P. 14–20.

[449] Lin B. Stable proton-conducting Ca-doped  $\text{LaNbO}_4$  thin electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells by in situ screen printing / B. Lin, S. Wang, X. Liu, G. Meng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 478. – № 1–2. – P. 355–357.

[450] Bi L. In Situ Fabrication of a Supported  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$  Membrane Electrolyte for a Proton-Conducting SOFC / L. Bi, S. Zhang, S. Fang, L. Zhang, H. Gao, G. Meng, W. Liu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – V. 91. – № 11. – P. 3806–3809.

[451] Tsipis E.V. High-temperature transport and electrochemical properties of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  / E.V. Tsipis, V.V. Kharton, J.R. Frade, P. Núñez // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2005. – V. 9. – № 8. – P. 547–557.

---

[452] Shao Q. A promising cathode for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells:  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  / Q. Shao, W.J. Ge, X. Lu, Y. Chen, Y. Ding, B. Lib, Y. Ling // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 5. – P. 6687–6692.

[453] Ding H., Xie Y., Xue X. Electrochemical performance of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte based proton-conducting SOFC solid oxide fuel cell with layered perovskite  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode / H. Ding, Y. Xie, X. Xue // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – № 5. – P. 2602–2607.

[454] Ling Y. Tailoring electrochemical property of layered perovskite cathode by Cu-doping for proton-conducting IT-SOFCs / Y. Ling, L. Zhao, X. Liu, B. Lin // *Fuel Cells*. – 2015. – V. 15. – № 2. – P. 384–389.

[455] Ding H. A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells / H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – № 3. – P. 775–778.

### Синтез и аттестация протонпроводящего материала на основе $\text{LaYO}_3$

В настоящем приложении кратко представлены данные, касающиеся синтеза и физико-химической аттестации материала состава  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ .

Иттрат лантана обладает структурой типа перовскита, но его отличительная особенность по отношению к цератам и цирконатам состоит в том, что обе катионных подрешетки перовскита занимают трехвалентные катионы [1].

Интерес к этим системам обусловлен отсутствием в базовой структуре щелочноземельных элементов, что способствует достижению высокой химической устойчивости оксидной структуры в  $\text{CO}_2$ -содержащих атмосферах [2]. Кроме того,  $\text{LaYO}_3$  принадлежит общей системе  $\text{La}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_3$  [3], материалы которой в зависимости от природы катиона  $\text{M}^{3+}$  имеют высокую (практически униполярную) кислородионную проводимость ( $\text{M} = \text{Ga}$ ) или протонную, которая имеет место в случае  $\text{M} = \text{Y}$ .

Порошковый материал  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$  (LSY) получен с применением модифицированного цитрат-нитратного метода синтеза. В данном случае модификация означает не введение спекающих добавок, а использование глицерина наряду с лимонной кислотой в качестве топливной смеси. Мольное соотношение лимонной кислоты, глицерина и суммы катионов металлов составило 1.5:0.5:1. Для полного удаления органических и углеродных остатков полученный пепел был прокален при температуре  $1050^\circ\text{C}$ , которая была выбрана на основе ТГ-ДСК данных (рисунок А.1а). После этого прокаленный порошок был спрессован и спечен при температуре  $1500^\circ\text{C}$ , выбранной по результатам высокотемпературной дилатометрии (рисунок А.1б).

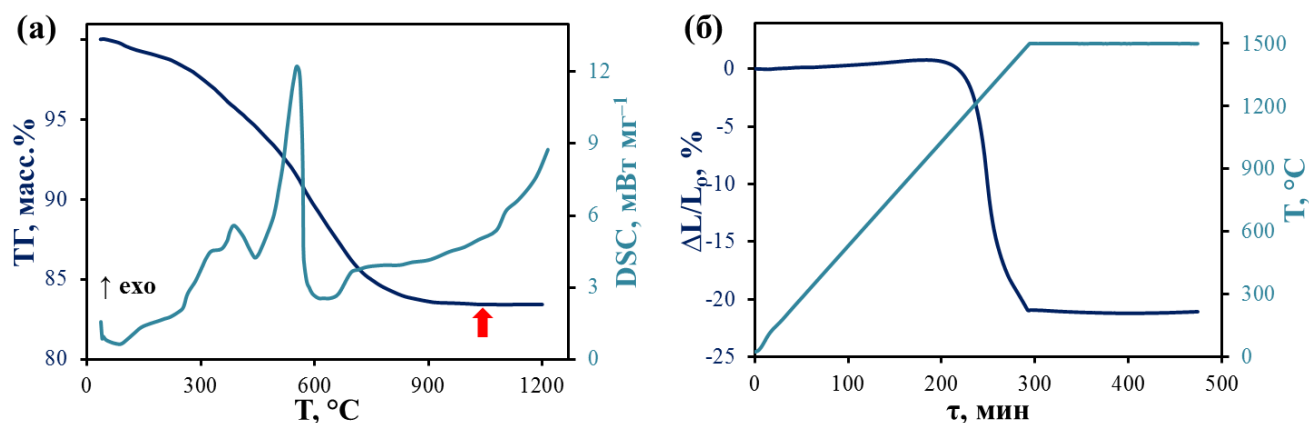
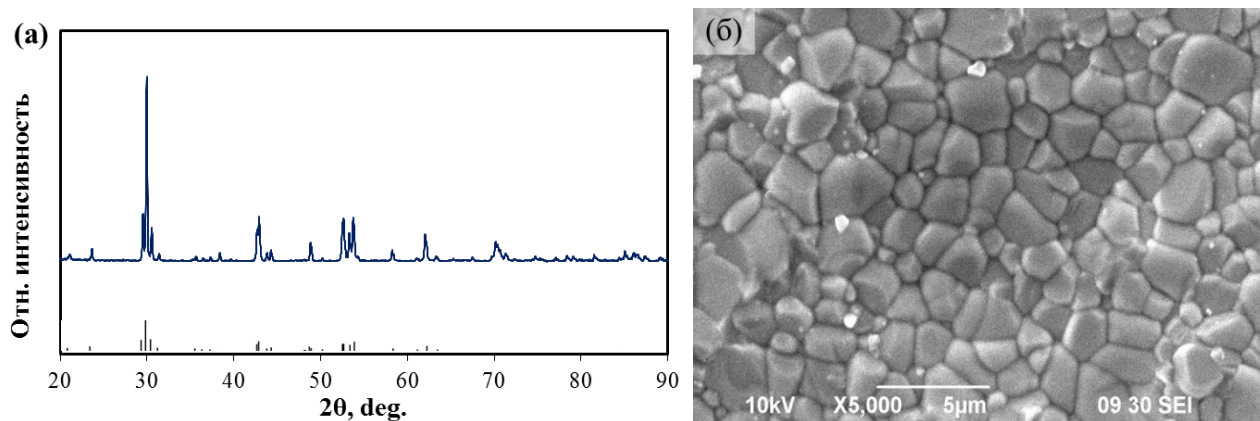


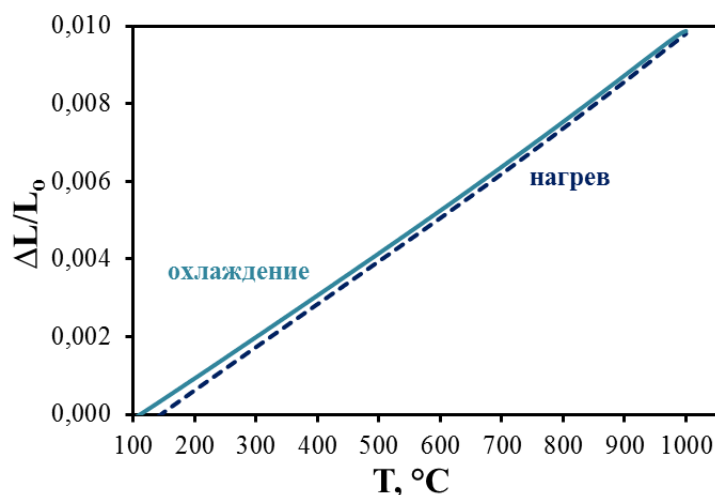
Рисунок А.1 – ТГ-ДСК анализ порошка (а) и кривая спекания керамики (б) LSY.

Спеченные керамические образцы являлись однофазными и газоплотными (**рисунок A.2**). Структура иттрата определена как перовскит с орторомбическими искажениями с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.858 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.071 \text{ \AA}$  и  $c = 8.469 \text{ \AA}$ . Относительная плотность керамики составила не менее 97%.



**Рисунок A.2** – данные РФА (а) и РЭМ (б) для керамики состава LSY, спеченной при 1500 °С в течение 3 ч.

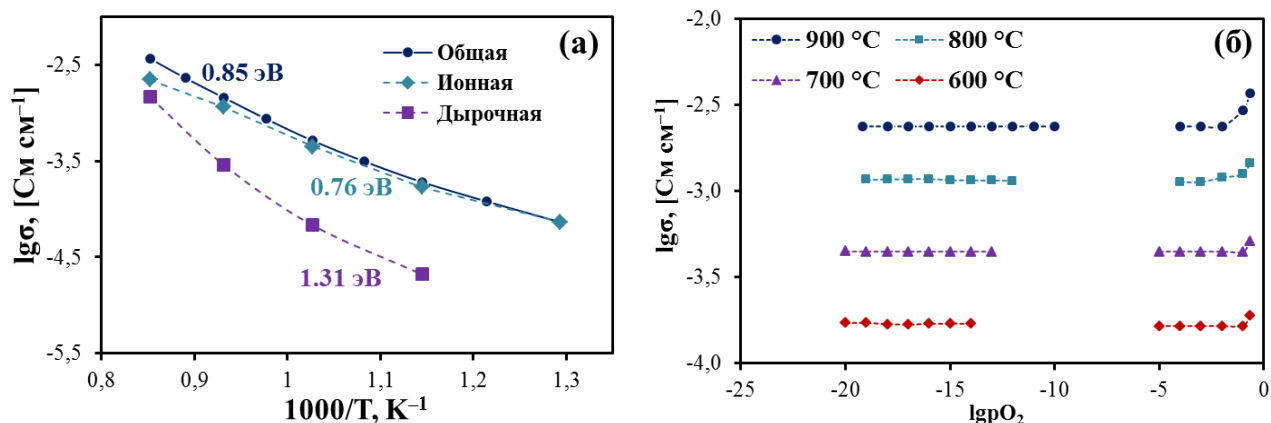
Относительное изменение линейных размеров образца LSY в зависимости от температуры близко к линейному виду (**рисунок A.3**). Значения ТКЛР, определенные во всем температурном диапазоне, составляют  $(11.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .



**Рисунок A.3** – данные РФА (а) и РЭМ (б) для керамики состава LSY, спеченной при 1500 °С в течение 3 ч.

Исследование проводимости материала в зависимости от температуры и парциального давления кислорода показывает (**рисунок A.4**), что полученный иттрат уступает по уровню проводимости Се-обогащенным церато-цирконатам, однако может конкурировать с

материалами на основе цирконата бария и Zr-обогащенных церато-цирконатов. При этом он обладает широкой электролитической областью, благодаря чему при температурах ниже 700 °С итрат характеризуется доминирующим ионным транспортом в окислительных условиях, тогда как и цераты, и цирконаты являются смешанными ионно-дырочными проводниками. Это обстоятельство являлось определяющим при использовании LSY в качестве чувствительного элемента электрохимических сенсоров.



**Рисунок А.4** – общая проводимость керамического образца LSY в зависимости от температуры в воздушной атмосфере (а) и от парциального давления кислорода при различных температурах (б).

Более детальная информация о физико-химических свойствах  $La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-\delta}$  и их сопоставлении с параметрами других представителей протонпроводящих материалов представлена в работе [4].

### Список литературы к Приложению А

- [1] Artini C. Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. V. 37. – № 2. – P. 427–440.
- [2] Kochetova N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 77. – P. 73222–73268.
- [3] Okuyama Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped  $LaMO_3$  (M=Al, Sc, In, Yb, Y) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakai, H. Matsumoto // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 443–449.
- [4] Danilov N. Physico-chemical characterization and transport features of proton-conducting Sr-doped  $LaYO_3$  electrolyte ceramics / N. Danilov, G. Vdovin, O. Reznitskikh, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – № 11. – P. 2795–2800.

### Химическая и термическая совместимость катодных материалов с электролитами на основе $\text{BaCeO}_3$ и $\text{BaZrO}_3$

В настоящем приложении кратко представлены результаты, касающиеся химической и термической совместимости материалов  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY0) и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY0.8) с различными оксидными системами, которые перспективны в качестве воздушных электродов ТОТЭ. Эти катодные материалы были выбраны на основании анализа большого числа опубликованных работ, обзор которых представлен в [1]. Состав катодных материалов, обозначения, а также их электрические и электрохимические свойства сведены в [таблицу Б.1](#).

**Таблица Б.1** – поляризационное сопротивление электродных материалов в контакте с протонпроводящими электролитами и общая проводимость.

Состав	Обозначение	$R_p, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$		$\sigma, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	
		600 °C	700 °C	600 °C	700 °C
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	BSC	–	–	–	–
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	GBC	0.6 [2]	0.16 [2]	430 [3]	330 [3]
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	NBC	–	0.17 [4]	925 [5]	795 [5]
$\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	YCBC	0.72 [6]	0.12 [6]	89 [7]	104 [7]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	BSCF28	–	–	15 [8]	11 [8]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BSCF82	1.27 [9]	0.45 [9]	–	530 [10]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	LSCF	–	0.04 <sup>a</sup> [11]	205 [12]	190 [12]
$\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$	GBCF	0.50 [13]	0.11 [13]	38 [14]	34 [14]
$\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	NBSCF	0.28 [15]	0.08 [15]	360 [16]	305 [16]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	BSF	0.44 <sup>b</sup> [17]	0.12 <sup>b</sup> [17]	11 [8]	7 [8]
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	LNF	0.62 [18]	0.18 [18]	515 [18]	504 [18]
$\text{La}_2\text{NiO}_4$	LN	0.96 [18]	0.20 [18]	<u>68</u> [18]	<u>61</u> [18]
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	LSM	–	–	–	–

**Примечания:**

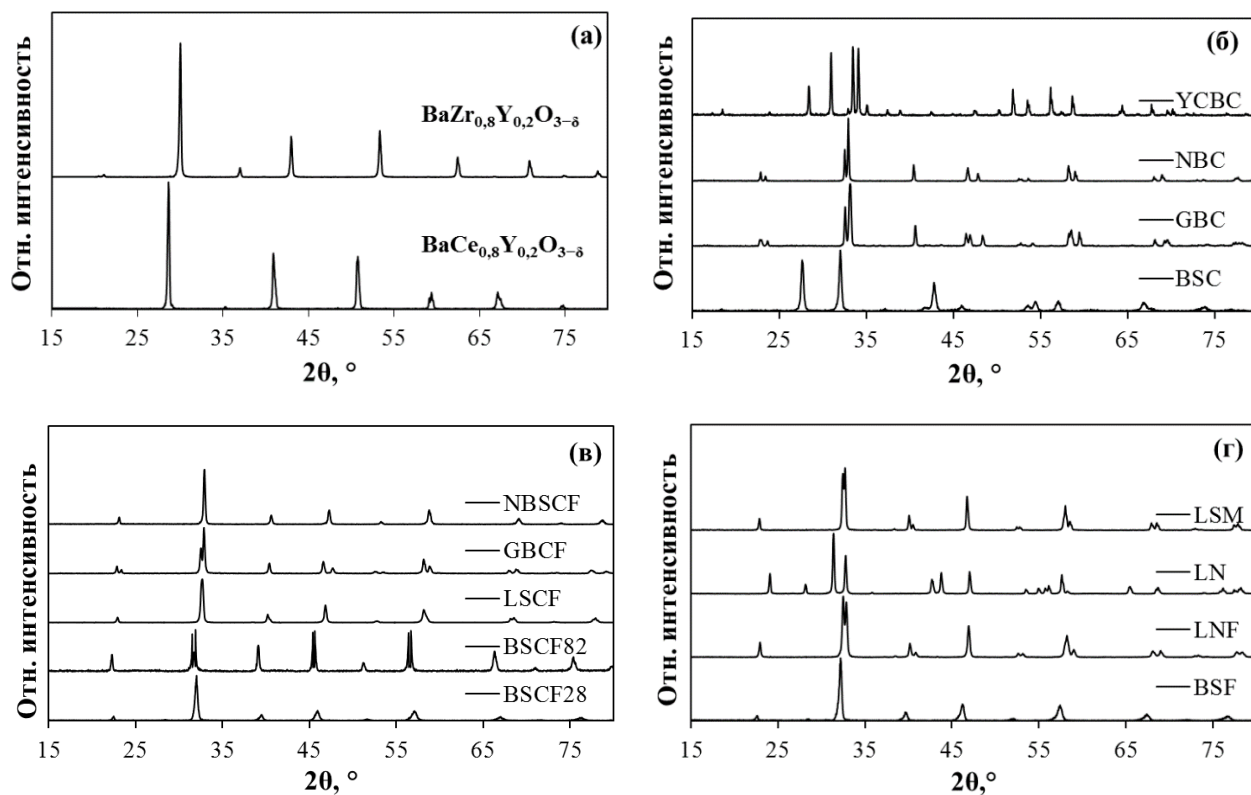
<sup>a</sup>  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  композитный катод.

<sup>b</sup>  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  композитный катод.

Катодные материалы получали твердофазным методом синтеза. Однофазность порошков (контролировали РФА) достигалась путем их многоступенчатого обжига при температурах 1000 °C (5 ч), 1050 °C (10 ч) и 1100 °C (10 ч) и промежуточных перетираний в среде этилового спирта. Затем катодные порошки были спрессованы в таблетки и спечены при различных температурах (температура спекания для кобальтитов составила 1170–1200 °C, кобальтито-

ферритов – 1200–1250 °С, феррита – 1300 °С, никелита и никелата – 1400–1425 °С). Относительная плотность керамических образцов варьировалась в диапазоне 85–93%.

На **рисунке Б.1** представлены результаты РФА, согласно которым все образцы являются однофазными. В **таблице Б.2** приведены данные по параметрам их кристаллической структуры.



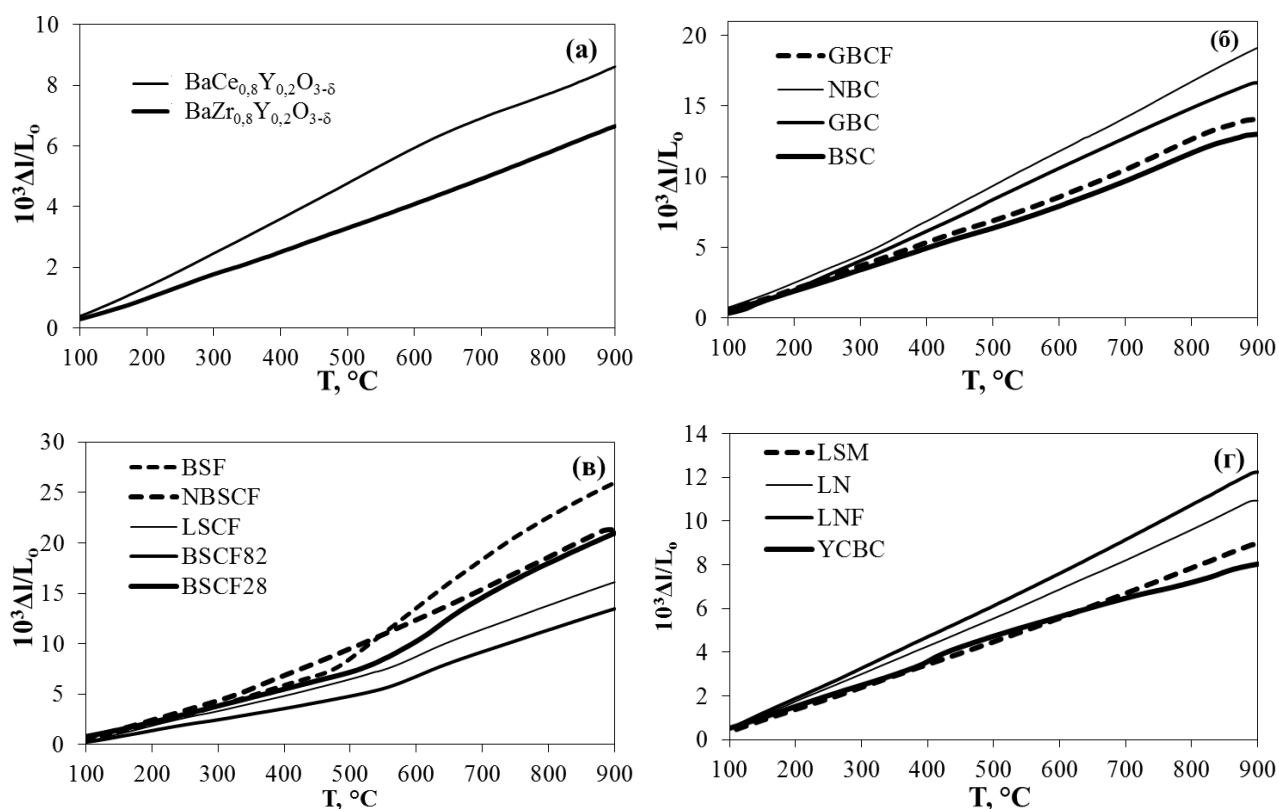
**Рисунок Б.1** – результаты РФА порошков электролитов (а) и катодных материалов на основе кобальтитов (б), кобальтито-ферритов (в) и оксидов, не содержащие кобальт (г).

**Таблица Б.2** – кристаллические параметры катодных материалов: К – кубическая, О – орторомбическая, Г – гексагональная и Т – тетрагональная сингония.

Обозначение	Пр. гр., сингония	Параметры элементарной ячейки					$\rho_{\text{теор.}}^2$ г/см <sup>3</sup>
		a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Z	
BSC	P63/mmc, Г	5.5948	5.5948	4.3337	117.48	2	6.2
GBC	Pmmm, О	3.9150	3.8737	7.5321	114.23	1	7.3
NBC	P4/mmm, Т	3.8991	3.8991	7.0132	115.86	1	7.0
YCBC	Cm21, О	6.2823	10.9070	10.2208	700.34	2	5.6
BSCF28	Pm3m, К	3.9494	3.9494	3.9494	61.60	1	6.5
BSCF82	Pm3m, К	3.9852	3.9852	3.9852	63.29	1	6.3
LSCF	R3C, Г	5.5077	5.5077	13.4406	353.09	6	6.1
GBCF	P4/mmm, Т	3.8961	3.8961	7.6272	115.78	1	7.0
NBSCF	Pm3m, К	3.8424	3.8424	3.8424	58.73	1	5.6
BSF	Pm3m, К	3.9344	3.9344	3.9344	60.90	1	5.4
LNF	R3C, Г	5.5046	5.5046	13.2636	348.05	6	6.9
LN	Fmmm, О	5.4627	5.4642	12.6653	378.05	4	7.0
LSM	R3C, Г	5.5124	5.5124	13.3332	350.87	6	6.4

Исследование термического расширения керамических материалов проводили на dilatометре в воздушной атмосфере в интервале 20–900 °С в режиме нагрева со скоростью 3 °С мин<sup>-1</sup> (**рисунок Б.2**). На основе экспериментальных данных были определены средние значения ТКЛР (**таблица Б.3**).

Изучение химического взаимодействия между материалами электролита и катода проводили путем смешения их порошков в соотношении 50:50 мас.% с последующим отжигом смеси при 1100 °С в течение 10 ч. Наличие и состав продуктов химического взаимодействия выявляли методом РФА (**рисунок Б.3**).



**Рисунок Б.2** – температурные зависимости термического расширения электролитов состава  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (а) и катодных материалов, обладающих большим термическим расширением (б), большим термическим и химическим расширением (в) и относительно небольшим термическим расширением (г).

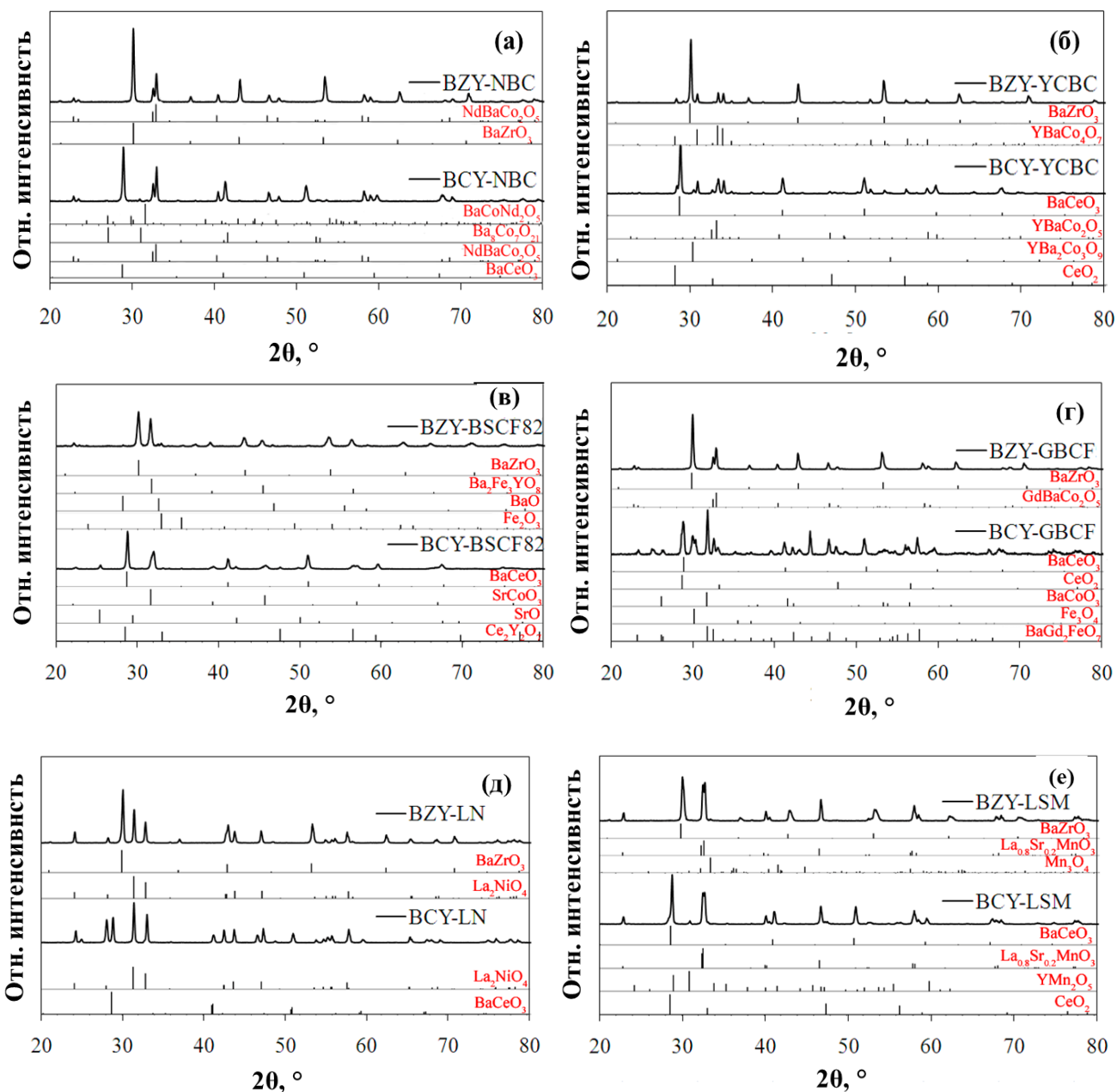
На основании обобщённых результатов, представленных в **таблице Б.4**, можно заключить, что материалы состава  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  являются вполне приемлемыми для их применения в качестве катодов с протонпроводящими электролитами. Нами был выбран слоистый кобальтит, который обладает близким значением ТКЛР к электролиту на основе  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , а также приемлемой электропроводностью и



электрохимической активностью. С точки зрения химической стабильности,  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  взаимодействует с  $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ , однако является стабильным в контакте с  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ . Таким образом, можно полагать, что химическая совместимость  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  будет выше, чем с цератом. Снижение степени взаимодействия между выбранными функциональными материалами возможным путем уменьшения температуры и времени припекания катода к электролиту, что и было реализовано при разработке экспериментальных единичных ячеек ТОТЭ (Глава 6).

**Таблица Б.3** – средние значения ТКЛР катодных материалов.

Состав	Температурный интервал, °С	$\alpha_{cp} \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha_{cp} \cdot 10^6, K^{-1}$ (литературные данные) [источник]
BSC	50–900	15.6	–
GBC	50–900	21.3	20.1 (30–900 °С) [19] 21.4 (500–900 °С) [20] 20.2 (30–900 °С) [21]
NBC	50–900	23.1	23.1 (20–1100 °С) [22] 22.4 (20–1100 °С) [23]
	50–320	19.0	
	320–900	24.6	
YCBC	50–900	9.6	9.9 (30–1000 °С) [6]
	50–350	9.9	
	430–750	8.8	
	750–900	8.6	
BSCF28	50–900	26.0	18.3 (20–350 °С) и 36.7 (600–900 °С) [24]
	50–500	16.2	
	500–650	35.6	
	650–900	33.1	
BSCF82	50–900	16.6	11.7 (50–300 °С) и 24.9 (400–900 °С) [25] 19.0 (600–800 °С) [26]
	50–550	11.5	
	550–900	22.6	
LSCF	50–900	19.9	16.1 (50–300 °С) и 25.2 (400–900 °С) [25] 14.9 (100–700 °С) и 23.6 (700–900 °С) [27]
	50–540	15.4	
	540–900	24.9	
GBCF	50–900	17.2	18.8 (80–900 °С) [28] 17.3 (20–900 °С) [14]
NBSCF	50–900	26.9	–
	50–330	18.6	
	330–900	29.2	
BSF	50–900	34.1	–
	50–480	18.8	
	480–900	44.8	
LNF	50–900	14.5	14.5 (50–1000 °С) [29] 13.4 (100–1000 °С) [30]
		13.1	13.0 (50–900 °С) [31] 13.0 (100–900 °С) [27]
LSM	50–900	10.7	–



**Рисунок Б.3** – результаты РФА для прокаленных смесей BCY или BZY с NBC (а), YCBC (б), BSCF82 (в), GBCF (г), LN (д) и LSM (е).

Следуя концепции стабилизации структуры слоистого кобальтита  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  цинком, развитой группой Зуева [32,33], нами был получен кобальтит состава  $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$  (YBCZ) и проведено его всестороннее изучение с целью применения в качестве катодной композиции с электролитом состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZD), выбранного на основе результатов **Главы 5**. Для этого материала исследована кристаллическая структура, в том числе при высоких температурах (**рисунок Б.4**), термическая совместимость с выбранным электролитом (**рисунок Б.5**) и электрохимическое поведение электродов в режиме симметричной ячейки (**рисунок Б.6**) и топливной ячейки (**рисунок Б.7**).

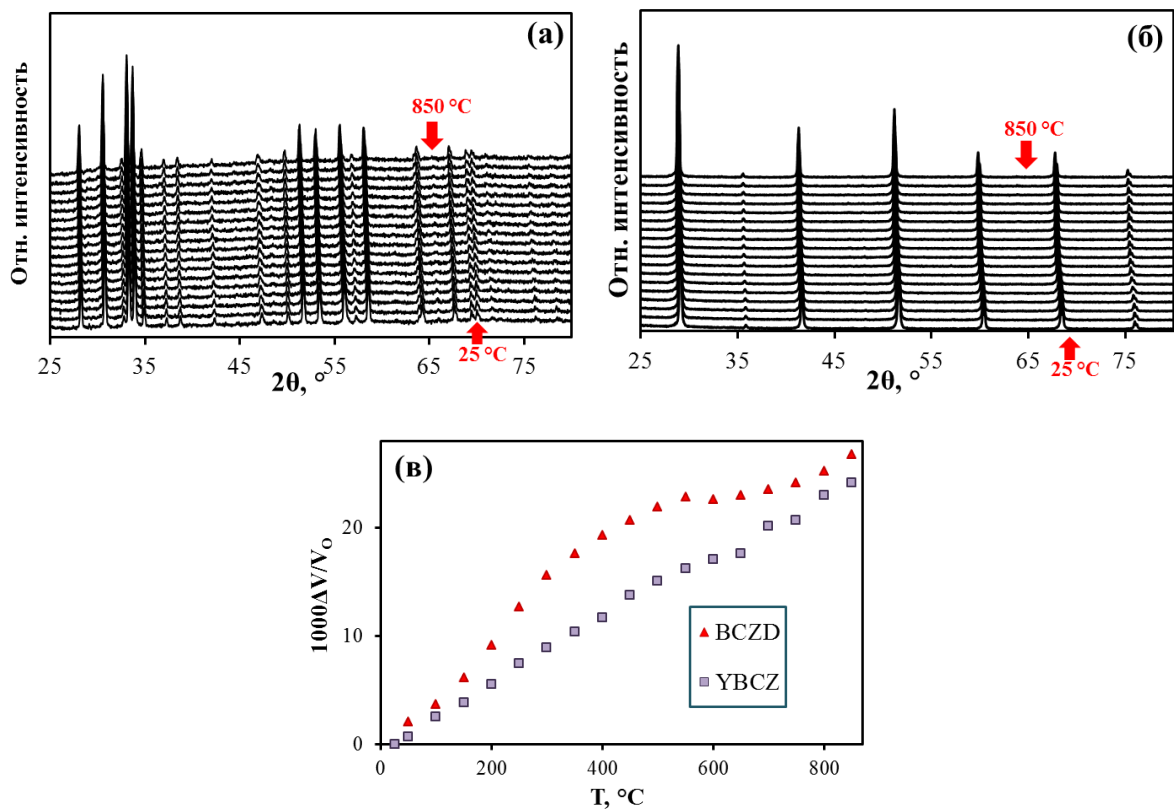
**Таблица Б.4** – обобщенные результаты по химической, термической совместимости катодных материалов с электролитами BCZY0 и BCZY0,8, а также по их электрическим и электрохимическим свойствам.

Обозначения	Результаты РФА		$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ 50–900 °C	$R_p (700 \text{ °C}),$ Ом см <sup>2</sup>	$\sigma (700 \text{ °C}),$ См см <sup>-1</sup>
	BCZY0	BCZY0,8			
BSC	CeO <sub>2</sub> , SrO	не взаимодействует <sup>a</sup>	15.6	–	–
GBC	CeO <sub>2</sub> , BaCoO <sub>x</sub> , BaO	не взаимодействует	21.3	0.16	330
NBC	BaCoO <sub>x</sub> , BaCoNd <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	YBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	23.1 <sup>b</sup>	0.17	795
YCBC	CeO <sub>2</sub> , YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , YBa <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	не взаимодействует	9.6	0.12	104
BSCF28	не взаимодействует	не взаимодействует	26.0 <sup>b</sup>	–	11
BSCF82	CeO <sub>2</sub> , SrO, BaO	YBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.6 <sup>b</sup>	0.45	530
LSCF	La <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub>	YBa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	19.9 <sup>b</sup>	0.04	190
GBCF	CeO <sub>2</sub> , BaCoO <sub>x</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , BaGd <sub>2</sub> FeO <sub>7</sub>	не взаимодействует	17.2	0.11	34
NBSCF	BaCoO <sub>x</sub> , Sr(Fe,Co)O <sub>3</sub>	не взаимодействует	26.9 <sup>b</sup>	0.08	305
BSF	не взаимодействует	не взаимодействует	34.1 <sup>b</sup>	0.12	7
LSM	CeO <sub>2</sub> , YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.7	0.18	–
LN	не взаимодействует	не взаимодействует	13.1	0.20	61
LNF	не взаимодействует	не взаимодействует	14.5	–	504

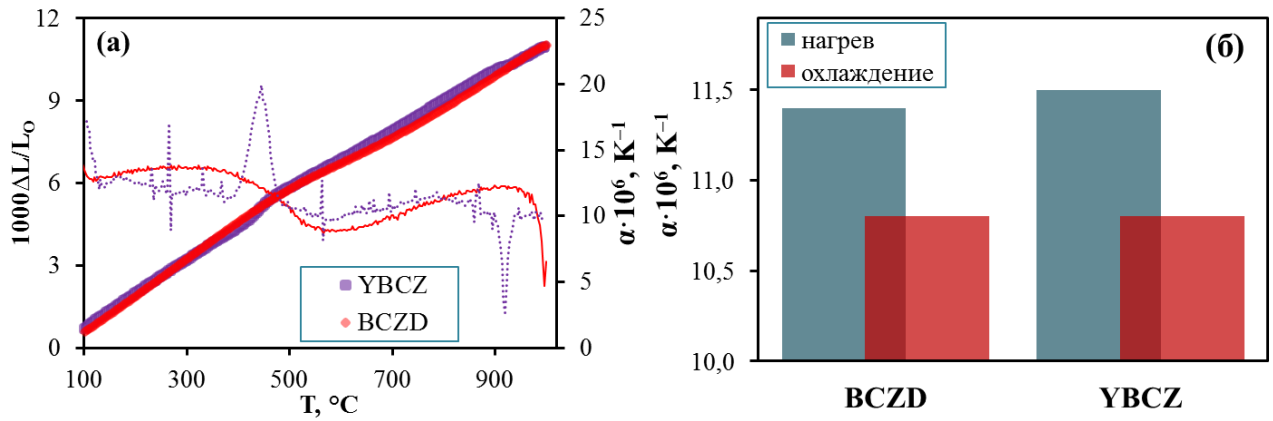
**Примечание:**

<sup>a</sup>Фраза “не взаимодействует” означает, что не зафиксировано заметного химического взаимодействия между компонентами прокаленной смеси;

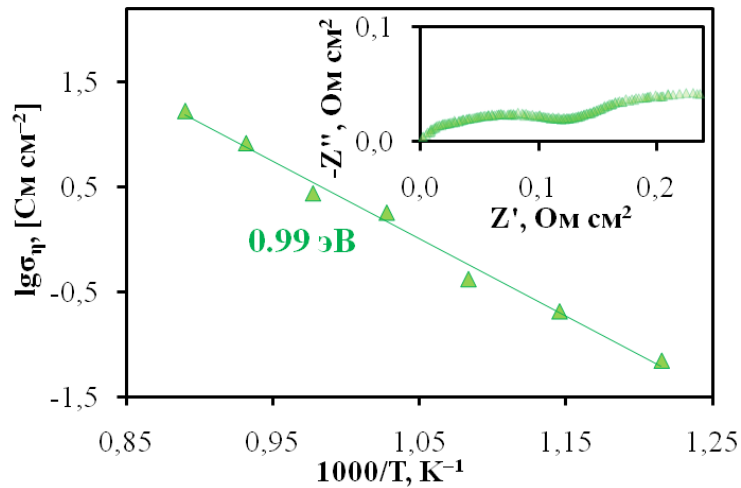
<sup>b</sup>материалы характеризуются сильной нелинейностью дилатометрических кривых.



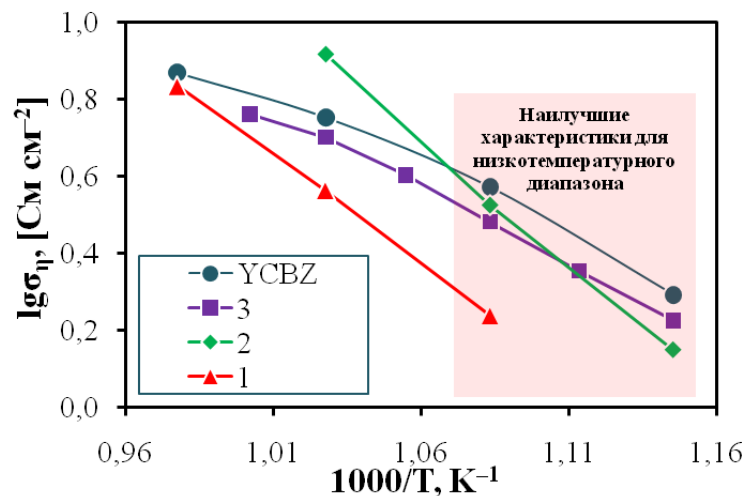
**Рисунок Б.4** – данные высокотемпературного РФА для материалов состава YBCZ (а) и BCZD (б), а также относительное изменение объема их элементарных ячеек (в).



**Рисунок Б.5** – температурные зависимости относительного изменения линейных размеров образцов и дифференциальных ТКЛР (а) и интегральные значения ТКЛР для различных условий съемки (б).



**Рисунок Б.6** – поляризационная проводимость электродов симметричной ячейки YCBZ|BCZD|YCBZ во влажном воздухе. Вставка: пример годографа импеданса при  $700^\circ C$  (нормированный спектр, не учитывающий омического сопротивления).



**Рисунок Б.7** – поляризационная проводимость электродов в режиме топливной ячейки: 1 –  $YBaCo_{3,2}Ga_{0,8}O_{7+\delta}$  [34], 2 –  $Y_{0,8}Ca_{0,2}BaCo_4O_{7+\delta}$  [35] и 3 –  $Y_{0,8}Ca_{0,2}BaCo_4O_{7+\delta}$  [36].

Результаты данного приложения представлены в работах [37,38].

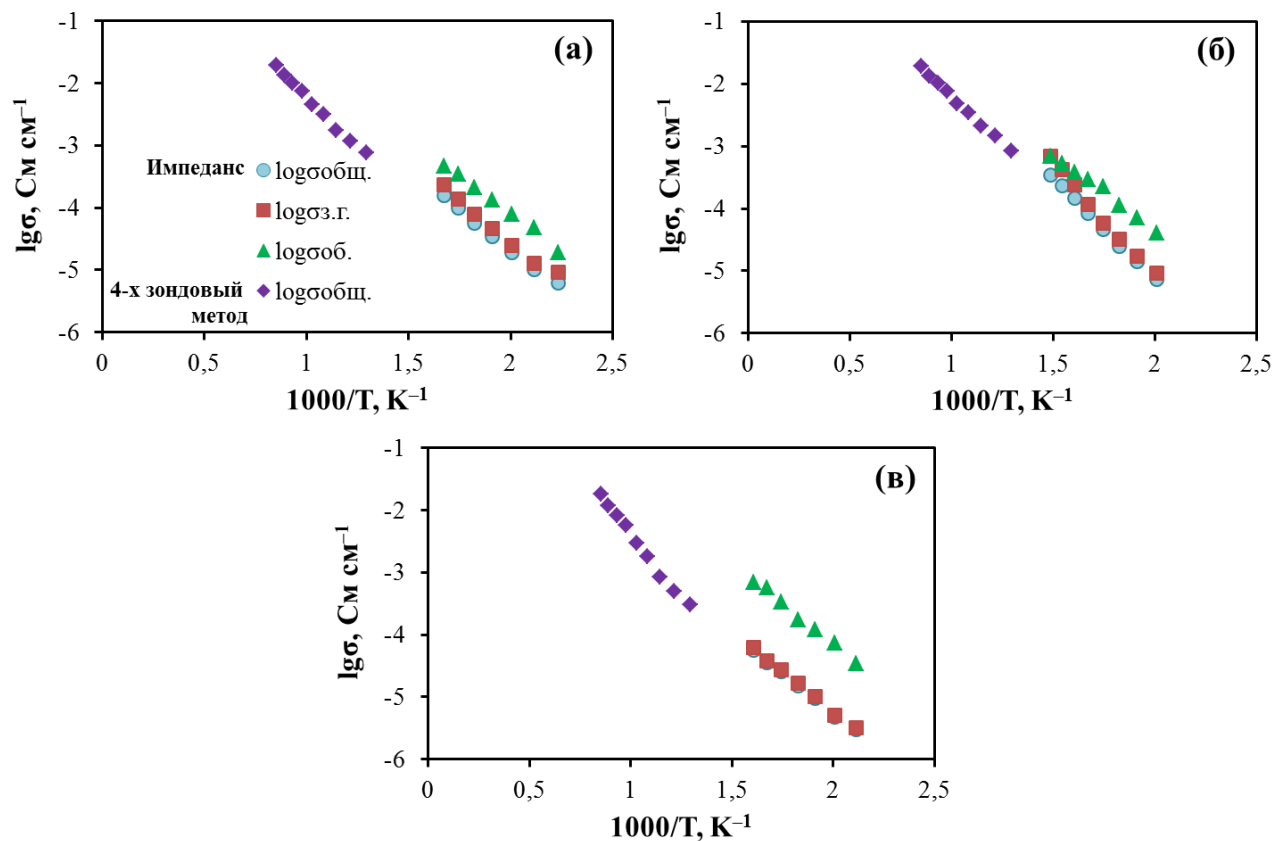
### Список литературы к Приложению Б

- [1] Medvedev D. BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 60. – P. 72–129.
- [2] Lin B. Prontonic ceramic membrane fuel cells with layered GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> cathode prepared by gel-casting and suspension spray / B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao, G. Meng // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 177. – №. 2. – P. 330–333.
- [3] Li N. GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>-Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> composite cathodes for intermediate temperature SOFCs / N. Li, B. Wei, Z. Lü, X. Huang, W. Su // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – №. 8. – P. 3651–3655.
- [4] Zhao L. Characterization and evaluation of NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Zhao, B. He, Z. Xun, H. Wang, R. Peng, G. Meng, X. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – №. 2. – P. 753–756.
- [5] Zhou Q. Performances of LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Q. Zhou, F. Wang, Y. Shen, T. He // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – №. 8. – P. 2174–2181.
- [6] Shao Q. A promising cathode for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells: Y<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>BaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> / Q. Shao, W.J. Ge, X. Lu, Y. Chen, Y. Ding, B. Lib, Y. Ling // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – №. 5. – P. 6687–6692.
- [7] Zhang K. Layered perovskite Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>BaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> as ceramic membranes for oxygen separation / K. Zhang, Z. Zhu, R. Ran, Z. Shao, W. Jina, S. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 492. – №. 1. – P. 552–558.
- [8] Chen Z. Assessment of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y = 0.0–1.0) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane / Z. Chen, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, S. Liu // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – №. 25. – P. 7343–7351.
- [9] Guan B. A performance study of solid oxide fuel cells with BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte developed by spray-modified pressing method / B. Guan, Z. Lü, G. Wang, B. Wei, W. Li, X. Huang // *Fuel Cells*. – 2012. – V. 12. – №. 1. – P. 141–145.
- [10] Chen Y. Influence of sealing materials on the oxygen permeation fluxes of some typical oxygen ion conducting ceramic membranes / Y. Chen, B. Qian, Y. Hao, S. Liu, M.O. Tade, Z. Shao // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 470. – P. 102–111.
- [11] Kim J. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, G. Kim // *ChemSusChem*. – 2014. – V. 7. – №. 10. – P. 2811–2815.
- [12] Jun A. Thermodynamic and electrical properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / A. Jun, S. Yoo, O.-H. Gwon, J. Shin, G. Kim // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 89. – P. 372–376.
- [13] Ding H. Novel layered perovskite GdBaCoFeO<sub>5+δ</sub> as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / H. Ding, X. Xue // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – №. 9. – P. 4311–4315.
- [14] Medvedev D.A. Electrophysical properties of materials based on BaGdCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> / D.A. Medvedev, T.A. Zhuravleva, A.A. Murashkina, V.S. Sergeeva, B.D. Antonov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – V. 84. – №. 9. – P. 1623–1627.
- [15] Kim J. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, G. Kim // *ChemSusChem*. – 2014. – V. 7. – №. 10. – P. 2811–2815.

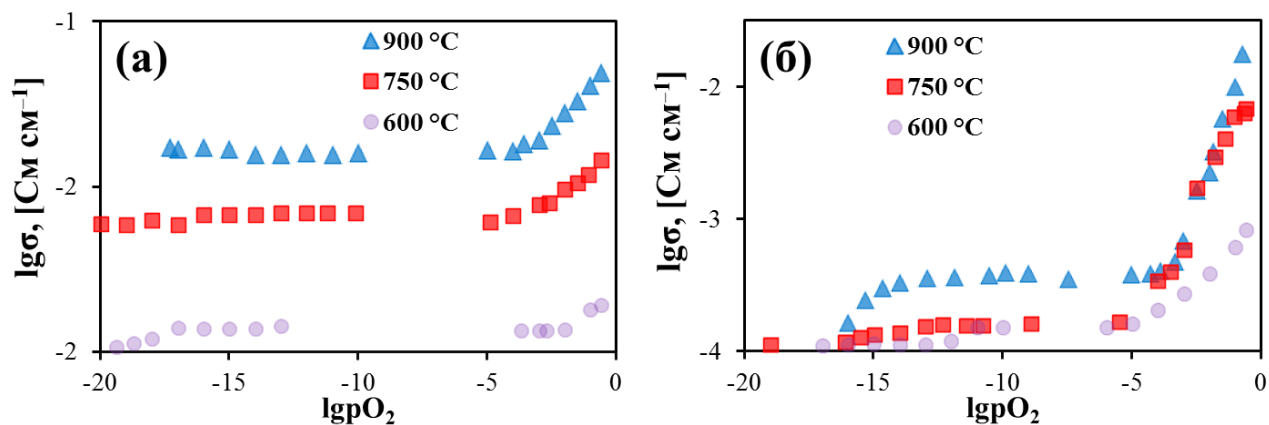
- [16] Świerczek K. Correlation between crystal and transport properties in  $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (Ln – selected lanthanides, Y) / K. Świerczek, N. Yoshikura, K. Zheng, A. Klimkiewicz // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 645–649.
- [17] Sun W. A high performance  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cell with a cobalt-free  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode / W. Sun, Z. Shi, S. Fang, L. Yan, Z. Zhu, W. Liu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – №. 15. – P. 7925–7929.
- [18] Hou J. A new cobalt-free proton-blocking composite cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  for  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cells / J. Hou, Z. Zhu, J. Qian, W. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 264. – P. 67–75.
- [19] Li N. Characterization of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode for IT-SOFCs / N. Li, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Zhang, W. Su // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 454. – №. 1. – P. 274–279.
- [20] Liu W. Oxygen relaxation and phase transition in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  oxide / W. Liu, C. Yang, X. Wu, H. Gao, Z. Chen // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192. – №. 1. – P. 245–247.
- [21] Wei B. Thermal expansion and electrochemical properties of Ni-doped  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  double-perovskite type oxides / B. Wei, Z. Lü, D. Jia, X. Huang, Y. Zhang, W. Su // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – №. 8. – P. 3775–3782.
- [22] Aksenova T.V. Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  / T.V. Aksenova, L.Yu. Gavrilova, A.A. Yaremchenko, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45. – №. 9. – P. 1288–1292.
- [23] Aksenova T.V. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of the layered  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$  (M = Ni, Cu) / T.V. Aksenova, A.S. Urusova, L.Ya. Gavrilova, V.A. Cherepanov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 590. – P. 474–478.
- [24] Basbus J.F. A comparative study of high temperature properties of cobalt-free perovskites / J.F. Basbus, F.D. Prado, A. Caneiro, L.V. Mogni // *Journal of Electroceramics*. – 2014. – V. 32. – №. 4. – P. 311–318.
- [25] Wei B. Thermal and electrical properties of new cathode material  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  for solid oxide fuel cells / B. Wei, Z. Lü, S. Li, Y. Liu, K. Liu, W. Su // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2005. – V. 8. – №. 8. – P. A428–A431.
- [26] Kang B.-K. Thermal expansion behavior of La-doped  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  cathode material / B.-K. Kang, H.-C. Lee, Y.-W. Heo, J.-J. Kim, J.Y. Kim, J.-H. Lee // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – №. 7. – P. 8267–8271.
- [27] Chen M. Characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  +  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  composite cathode materials for solid oxide fuel cells / M. Chen, B.H. Moon, S.H. Kim, B.H. Kim, Q. Xu, B.-G. Ahn // *Fuel Cells*. – 2012. – V. 12. – №. 1. – P. 86–96.
- [28] Kim Y.N. Effect of Fe substitution on the structure and properties of  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd and Gd) cathodes / Y.N. Kim, J.-H. Kim, A. Manthiram // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – №. 19. – P. 6411–6419.
- [29] Zhu Z. High-performance anode-supported solid oxide fuel cells based on nickel-based cathode and  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte / Z. Zhu, J. Qian, Z. Wang, J. Dang, W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 581. – P. 832–835.
- [30] Kammer K. Electrical and electro-chemical characterization of  $\text{La}_{0.99}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskites / K. Kammer, L. Mikkelsen, J.B. Bilde-Sørensen // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2006. – V. 10. – №. 11. – P. 934–940.
- [31] Xu Q. Electrode properties of porous  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  layers screen-printed on a  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  electrolyte / Q. Xu, K. Zhao, D.-P. Huang, B.-H. Kim, M. Chen, H. Wang // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2009. – V. 10. – №. 2. – P. 202–207.
- [32] Tsvetkov D.S. Thermodynamic stability, oxygen content, defect structure and related properties of  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0-3$ ) oxides / D.S. Tsvetkov, N.S. Tsvetkova, I.L. Ivanov, A.Yu. Zuev // *Solid State Ionics*. – 2017. V. 309. – P. 92–99.

- [33] Цветкова Н.С.. Термодинамическая стабильность, кислородная нестехиометрия, реальная структура и электротранспортные свойства новых кислород-аккумулирующих материалов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Цветкова Надежда Сергеевна. Екатеринбург, 2017. – с. 165 [ссылка от 28.03.2018].
- [34] Zhou Q. Novel  $\text{YBaCo}_{3.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_{7+\delta}$  as a cathode material and performance optimization for IT-SOFCs / Q. Zhou, Y. Shi, T. Wei, Z. Li, D. An, J. Hu, W. Zhao, W. Zhang, Z. Ji, J. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 20. – P. 10710–10717.
- [35] Shao Q. A promising cathode for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells:  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  / Q. Shao, W.J. Ge, X. Lu, Y. Chen, Y. Ding, B. Lin, Y. Ling // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 5. – P. 6687–6692.
- [36] Medvedev D. A tape calendaring method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 210. – P. 681–688.
- [37] Lyagaeva J. A detailed analysis of thermal and chemical compatibility of cathode materials suitable for  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  proton electrolytes for solid oxide fuel cell application / J. Lyagaeva, E. Pikalova, D. Medvedev, S. Plaksin, A. Brouzgou, A. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 3. – P. 1715–1723.
- [38] Danilov N.A. Affinity of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -based layered cobaltites with protonic conductors of cerate-zirconate family / N.A. Danilov, A.P. Tarutin, J.G. Lyagaeva, E.Yu. Pikalova, A.A. Murashkina, D.A. Medvedev, M.V. Patrakeev, A.K. Demin // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 17. – P. 15418–15423.

## Дополнительные материалы к Главам 4–6

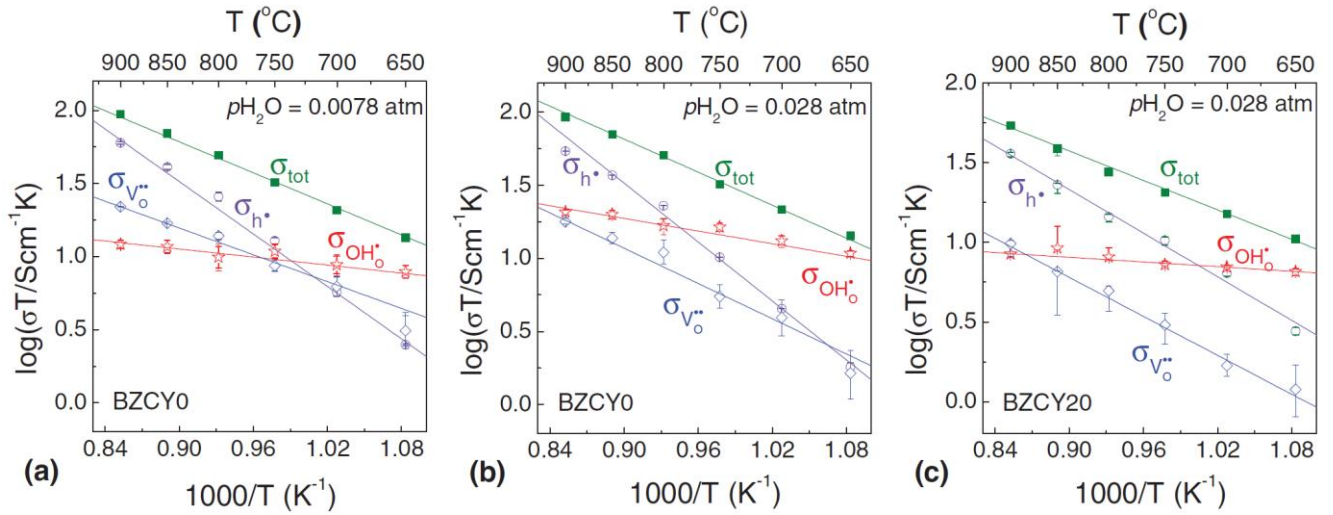


**Рисунок В.1** – сопоставление общих проводимостей материалов состава  $\text{BCZY}_x$  во влажном воздухе с применением методов измерения проводимости на постоянном и переменном токах:  $x = 0.6$  (а),  $x = 0.7$  (б) и  $x = 0.8$  (в).



**Рисунок В.2** – сопоставление общих проводимостей материалов состава  $\text{BCZY}_0$  (а) и  $\text{BCZY}_{0.8}$  (б) в зависимости от  $p_{\text{O}_2}$  при различных температурах.

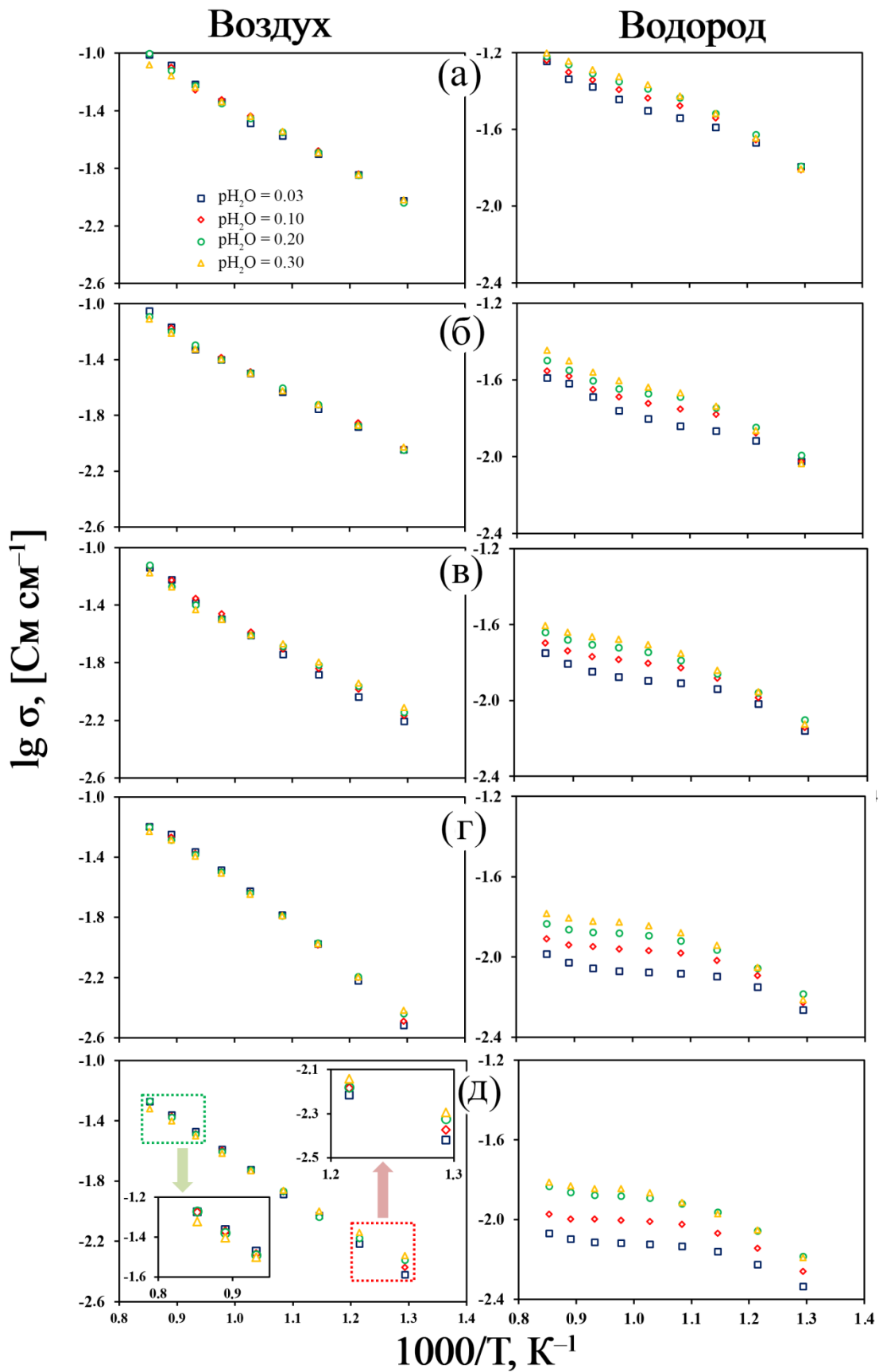




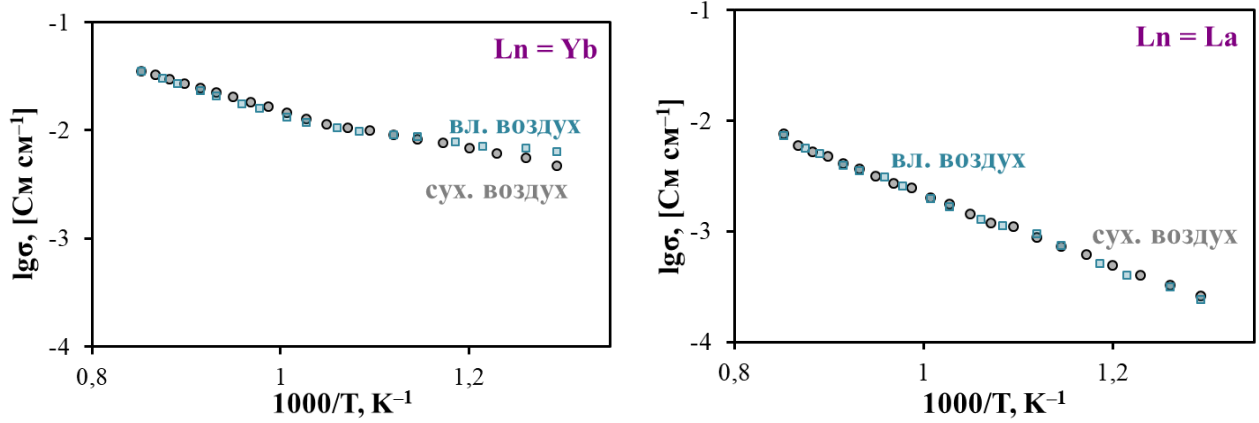
**Table III. Activation energy for conduction of various charge carriers in BZCY samples.**

	BZCY0	BZCY20	BZCY40	BZCY60
$\sigma_p^*$	$0.95 \pm 0.05$ eV	$0.68 \pm 0.07$ eV	$0.68 \pm 0.06$ eV	$0.79 \pm 0.05$ eV
$\sigma_{OH}^*$	$0.45 \pm 0.05$ eV	$0.4 \pm 0.05$ eV	$0.36 \pm 0.16$ eV	$0.27 \pm 0.03$ eV
$\sigma_{V}^*$	$0.36 \pm 0.04$ eV	$0.44 \pm 0.05$ eV	$0.58 \pm 0.21$ eV	$0.53 \pm 0.09$ eV

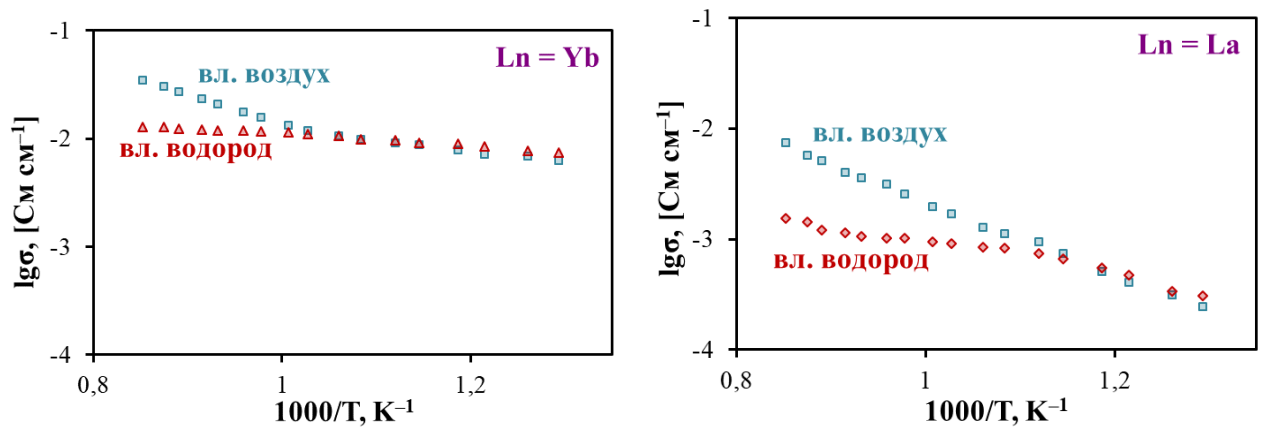
**Рисунок В.3** – температурные зависимости общей и парциальных проводимостей для  $BaZr_xCe_{0.85-x}Y_{0.15}O_{3-\delta}$  (BZCO<sub>x</sub>) (графики), а также энергии активации проводимости (таблица). Данные воспроизведены из работы [1].



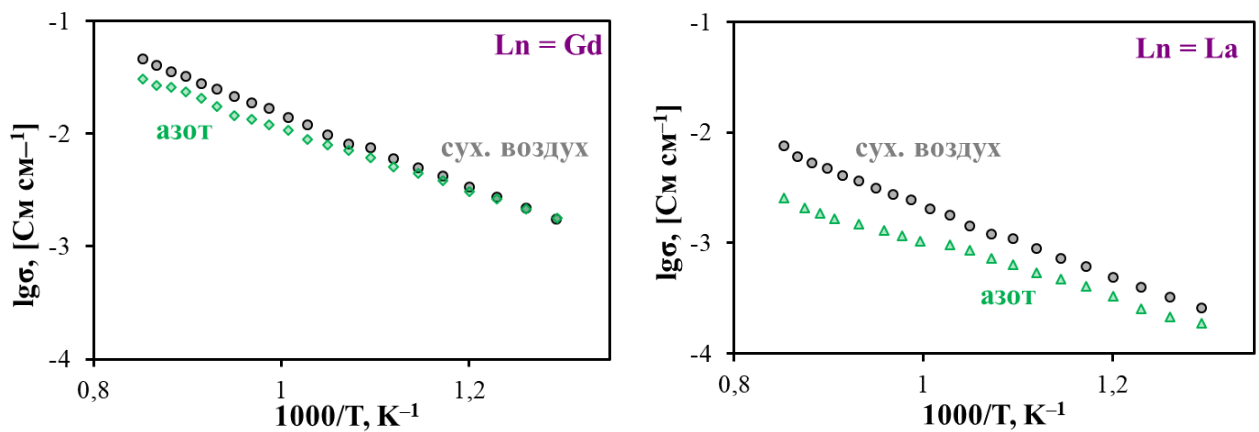
**Рисунок В.4** – общая проводимость материалов состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в воздушной (слева) и водородной (справа) атмосферах при различных значениях  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $x = 0.2$  (а),  $x = 0.3$  (б),  $x = 0.4$  (в),  $x = 0.5$  (г) и  $x = 0.6$  (д). Данные воспроизведены из работы [2].



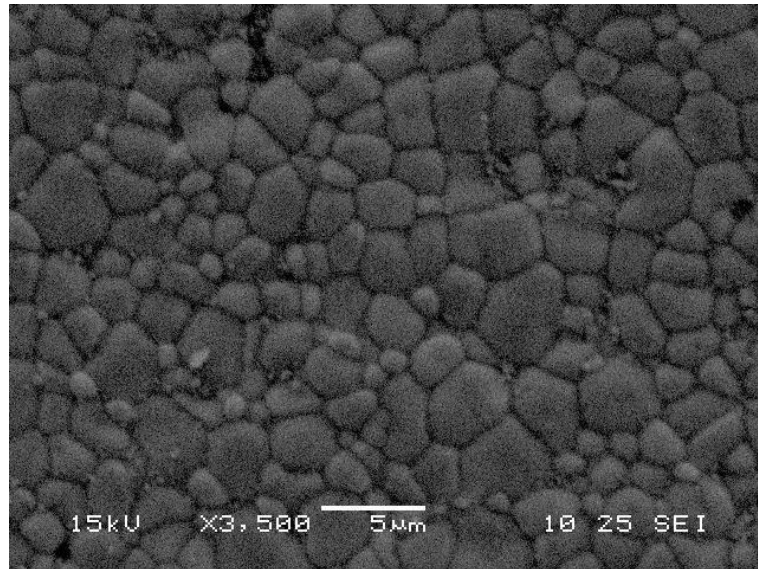
**Рисунок В.5** – сопоставление общей проводимости материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  в сухом и влажном воздухе.



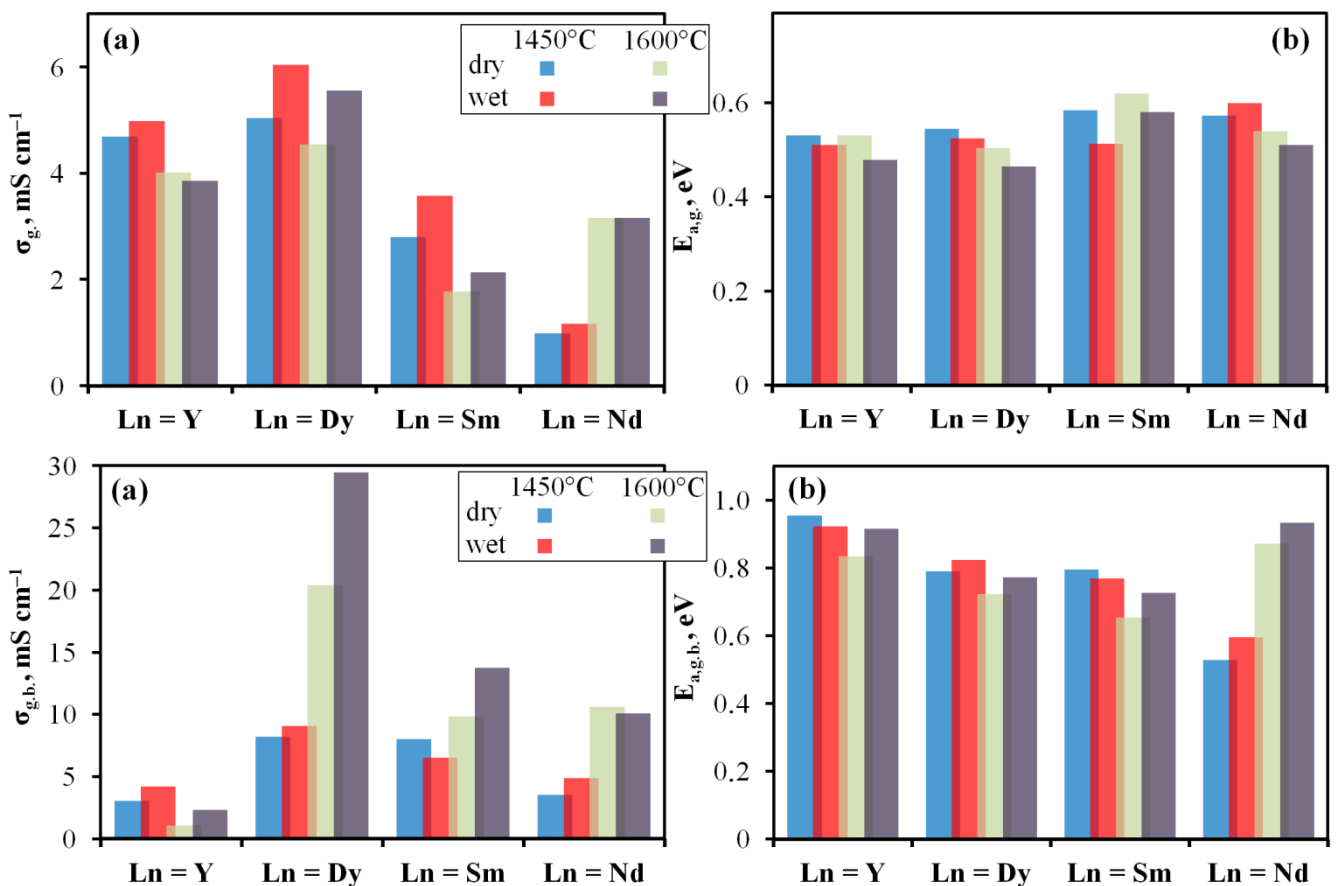
**Рисунок В.6** – сопоставление общей проводимости материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  во влажном воздухе и водороде.



**Рисунок В.7** – сопоставление общей проводимости материалов состава  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  в сухом воздухе и азоте.



**Рисунок В.8** – микроструктура керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченной при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч).



**Рисунок В.9** – объемная проводимость и ее энергия активации (сверху) и зернограницная проводимость и ее энергия активации (снизу), для материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч) и  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (5 ч). Измерения выполнены для сухого (dry) и влажного (wet) воздуха. Рисунки взяты из работы [3]. Величины проводимости представлены при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , энергии активации определены в диапазоне температур  $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Таблица В1** – величины НРЦ для ТОТЭ на основе электролитов семейства цирконата бария. Таблица воспроизведена из работы [4].

Electrolyte material	Film thickness	Fabrication method	Sintering condition	Operating temperature				Ref.
				700 °C	650 °C	600 °C	550 °C	
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	~ 16 μm	Dry pressing	1425 °C, 5 h	0.94	0.96	0.99	1.00	This work
			1400 °C, 5 h	0.95	0.97	1.00	1.03	
			1375 °C, 5 h	0.93	0.97	–	–	
			1350 °C, 5 h	0.93	0.96	0.98	1.00	
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	20 μm	Dry pressing	1400 °C, 10 h	0.953	0.987	1.014	1.039	[16]
BaZr <sub>0.7</sub> Sn <sub>0.1</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	12 μm	Drop coating	1400 °C, 5 h	0.92	0.96	0.98	1.00	[12]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.15</sub> In <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>	12 μm	Drop coating	1400 °C, 5 h	0.93	0.96	0.99	1.02	[13]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	4 μm	PLD	–	–	–	0.99	1.03	[41]
BaZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	20 μm	Dry pressing	1450 °C, 10 h	0.90	0.93	0.96	1.0	[38]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	25 μm	Drop coating	1450 °C, 6 h	–	0.95	0.97	1.01	[17]
BaZr <sub>0.7</sub> Pt <sub>0.1</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	20 μm	Dry pressing	1400 °C, 6 h	–	0.90	0.93	0.96	[10]
BaZr <sub>0.8</sub> In <sub>0.3</sub> O <sub>3-δ</sub>	15 μm	Dry pressing	1450 °C, 6 h	–	0.929	0.946	0.966	[42]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> -CaO	25 μm	Dry pressing	1400 °C, 6 h	0.93	0.95	0.97	–	[22]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.16</sub> Zn <sub>0.04</sub> O <sub>3-δ</sub>	20 μm	Spin coating	1450 °C, 5 h	–	–	0.94	–	[43]
BaZr <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	20 μm	Dry pressing	1400 °C, 5 h	0.95	0.98	1.01	–	[11]
BaZr <sub>0.7</sub> Nd <sub>0.1</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	30 μm	Dry pressing	1450 °C, 5 h	0.90	0.96	0.99	–	[44]

**Таблица В2** – коэффициенты взаимной диффузии газовых смесей в зависимости от температуры и преобладающего компонента (носителя) в этих смесях.

θ °C	D m <sup>2</sup> /s			
	H <sub>2</sub> -air (carrier: air)	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (carrier: N <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (carrier: H <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (carrier: O <sub>2</sub> )
	×10 <sup>-4</sup>	×10 <sup>-4</sup>	×10 <sup>-4</sup>	×10 <sup>-4</sup>
30	0.819	0.824	0.804*	0.865
	0.821	0.817	0.791*	0.850
60	0.975	0.962	0.946*	1.01
		0.957	0.944*	1.02
		0.975		
		0.963*		
90	1.12	1.11	1.10*	1.19
		1.11	1.09*	1.18
		1.12		
120	1.30	1.27	1.24*	1.37
		1.29	1.23*	1.35
150	1.46	1.45	1.41*	1.54
		1.45	1.40*	1.54
180	1.65	1.64	1.60*	1.73
		1.61	1.60*	1.74
		1.63	1.57*	

\* Measured with a TCD of tungsten filament type.

### Список литературы к Приложению В

- [1] Lim D.K. Partial conductivities and chemical diffusivities of multi-ion transporting BaZr<sub>x</sub>Ce<sub>0.85-x</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.2, 0.4 and 0.6) / D.K. Lim, T.R. Lee, B. Singh, J.Y. Park, S.J. Song // Journal of the Electrochemical Society. – 2014. – V. 161. – № 10. – P. F991–F1001.
- [2] Danilov N.A. Transport properties of highly dense proton-conducting BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Dy<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> materials in low- and high-temperature ranges / N.A. Danilov, J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 284. – P. 551–559.

- [3] Danilov N. Grain and grain boundary transport in  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln – Y or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / N. Danilov, E. Pikalova, J. Lyagaeva, B. Antonov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 366. – P. 161–168.
- [4] Zhu Z. Proton-conducting solid oxide fuel cells with yttrium-doped barium zirconate electrolyte films sintered at reduced temperatures / Z. Zhu, W. Sun, Z. Shi, W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 685. – P. 716–720.
- [5] Matsunaga N. Measurement of mutual diffusion coefficients of gases by the Taylor method: measurements on  $\text{H}_2$ –Air,  $\text{H}_2$ – $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2$ – $\text{O}_2$  systems / N. Matsunaga, M. Hori, A. Nagashima // *Heat Transfer – Asian Research*. – 2002. – V. 31. – № 3. – P. 182–193.



## Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность:

- учителю высшей категории **С.А. Войтукевич** (МАОУ СОШ № 163, Екатеринбург), канд. хим. наук, ст. науч. сотр. **А.К. Демину** (ИВТЭ УрО РАН), канд. хим. наук, ст. науч. сотр. **Е.В. Никитиной** (ИВТЭ УрО РАН), а также проф., д-р хим. наук. **И.Е. Анимице** (УрФУ) за наставления и становление меня как ученого;

- научным сотрудникам ИВТЭ УрО РАН, канд. хим. наук, науч. сотр. **Ю.Г. Лягаевой**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. **Е.Ю. Пикаловой**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. **А.Н. Волкову**, канд. хим. наук, науч. сотр. **А.С. Калякину**, науч. сотр. **Г.К. Вдовину**, науч. сотр. **С.М. Бересневу**, аспирантам **Н.А. Данилову** и **Л.С. Скутиной**, ст. инженеру **А.О. Руденко**, а также студентам **А.П. Тарутину**, **Л.Р. Хакимовой** и **А.В. Касьяновой**, за плодотворное сотрудничество, ценные советы и поддержку;

- канд. хим. наук, бывшему сотруднику ИВТЭ УрО РАН, а в настоящем времени сотруднику Северо-Западного государственного медицинского университета им. И.И. Мечникова **А.А. Мурашкиной**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института химии твердого тела УрО РАН **И.В. Николаенко**, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Института химии твердого тела УрО РАН **О.Г. Резницких**, канд. хим. наук, доц. кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета (УрФУ) **Е.А. Филоновой**, канд. хим. наук, доц., ст. преподаватель кафедры неорганической и физической химии Вятского государственного университета **Е.В. Кошелевой** за помощь в исследованиях и обсуждение результатов;

- бывшему сотруднику ИВТЭ УрО РАН, ветерану Великой Отечественной войны, навсегда оставшемуся в нашей памяти, **А.Ф. Жиленко** за ценные жизненные советы.



Работа выполнена в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Электронные варианты диссертационной работы и ее автореферата можно скачать ниже:



(диссертация)



(автореферат)