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

На правах рукописи



Филатов Никита Михайлович

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ГАФНАТА СТРОНЦИЯ

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
Дунюшкина Лилия Адибовна

Екатеринбург – 2026

Оглавление

Введение **4**
Глава 1. Обзор литературы **10**
1.1 Протонпроводящие электролиты 10
1.1.1 Классификация протонпроводящих электролитов 10
1.1.2 Особенности переноса заряда в твердых протонпроводящих электролитах 11
1.2 Твердые электролиты на основе цератов и цирконатов ЩЗЭ 13
1.3 Свойства электролитов на основе гафнатов ЩЗЭ 15
1.3.1 Структура и фазовые переходы 16
1.3.2 Особенности синтеза и спекаемости 18
1.3.3 Термическое расширение 25
1.3.4 Химическая стабильность 28
1.3.5 Модель образования дефектов в акцепторно-допированных гафнатах ЩЗЭ 30
1.3.6 Электропроводность и числа переноса допированных гафнатов ЩЗЭ 34
1.3.7 Применение гафнатов ЩЗЭ в электрохимических устройствах 45
1.4 Выводы по обзору литературы 49
Глава 2. Экспериментальные и расчетные методы **51**
2.1 Получение гафнатов стронция 51
2.1.1 Твердофазный синтез 51
2.1.2 Растворный метод синтеза 55
2.2 Аттестация структуры и фазового состава 57
2.2.1 Рентгенофазовая аттестация образцов 57
2.2.2 Рентгеноструктурный анализ образцов 58
2.2.3 Метод определения относительной плотности образцов 58
2.2.1 Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская микроскопия 58
2.2.2 Метод БЭТ 59
2.3 Термогравиметрический анализ 60
2.4 Рамановская оптическая спектроскопия 61
2.5 Метод измерения термического коэффициента линейного расширения керамических материалов 61
2.6 Методы исследования транспортных свойств 63
2.6.1 Четырехзондовый постояннотоковый метод 63
2.6.2 Импедансная спектроскопия 65
2.6.3 Метод распределения времен релаксации (DRT) 68
2.7 Аттестация амперометрического датчика на основе гафната стронция 68
Глава 3 Фазовый состав, кристаллическая структура, микроструктура и термическое поведение **68**
3.1 Фазовый состав и структура образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y) 69

3.1.1 Фазовый состав образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M =Sc, Lu, Yb, Y) 70
3.1.2 Структура образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, где M = Sc, Lu, Yb и Y 76
3.2 Морфология полученной керамики 82
3.3 Термическое расширение $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y) 90
3.4 Термогравиметрические исследования 94
3.5 Изучение $SrHf_{0.80}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ методом КР спектроскопии 96
3.6 Выводы к главе 3 97
Глава 4 Транспортные свойства гафнатов стронция 98
4.1 Электропроводность оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) в сухом и влажном воздухе 99
4.2 Электропроводность оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) в зависимости от парциального давления кислорода 103
4.3 Электропроводность объема и границ зерен $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) .112
4.4 Выводы к главе 4 119
Глава 5 Содопированные гафнаты стронция 120
5.1 Синтез содопированных гафнатов стронция $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Y, Lu) 120
5.2 Фазовый состав и кристаллическая структура $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Y, Lu) .121
5.3 Морфология содопированных гафнатов стронция 123
5.4 Термическое расширение содопированных гафнатов стронция 127
5.5 Электропроводность содопированных гафнатов стронция 130
5.6 Электропроводность объема и границ зерен 135
5.7 Выводы к главе 5 137
Глава 6 Амперометрический датчик на основе гафната стронция, допированного скандием. 138
6.1 Изготовление датчика 138
6.2 Получение плотной керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ 139
6.3 Аттестация керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ 140
6.4 Определение концентрации NO в азоте 141
6.5 Определение концентрации H_2O в азоте 146
6.6 Выводы к главе 6 151
Заключение 152
Список условных обозначений 156
Список литературы 157

Введение

Актуальность работы и степень разработанности темы

Эффективная энергетика является основой устойчивого экономического роста, и поэтому мировой спрос на энергию в последние десятилетия неуклонно растет. Получение электроэнергии с использованием твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является высокоэффективной и экологически чистой технологией. Кроме того, технологии ТОТЭ помогут решить проблемы глобального потепления, децентрализации энергетической системы и сокращения потребления невозобновляемых источников энергии, таких как ископаемое топливо и природный газ. В связи с этим протонпроводящие электролиты привлекают внимание исследователей в течение последних десятилетий, поскольку они обладают значительной электропроводностью в диапазоне средних температур (500-800°C) благодаря более высокой подвижности протонов по сравнению с ионами кислорода. Тем не менее, чтобы начать массовое производство протонпроводящих ТОТЭ и твердооксидных электролизеров (ТОЭ), необходимо провести поиск высокопроводящих и долговечных протонных электролитов. Известно, что оксиды со структурным типом перовскита $A^{2+}B^{4+}O_3^{-2}$ с катионом щелочноземельного элемента (ЩЗЭ) в узлах подрешетки A и четырехвалентным катионом в узлах подрешетки B обладают высокой протонной проводимостью в атмосфере водяного пара и водородсодержащих газовых средах в среднетемпературном интервале (400-700 °C). Среди них материалы на основе цератов бария и стронция обладают самой высокой электропроводностью, однако они подвержены деградации из-за взаимодействия с диоксидом углерода и водой, приводящего к образованию карбонатов и гидроксидов стронция или бария, которое существенно снижает применимость этих материалов в электрохимических устройствах [1-5]. Материалы на основе цирконата бария демонстрируют хорошую химическую

стабильность к кислотным оксидам из-за высокой электроотрицательности циркония по сравнению с церием, но их ионная проводимость значительно ниже из-за высокой энтальпии гидратации и значительного сопротивления границ зерен [3,4,6–8].

Цирконий и гафний имеют близкие атомные радиусы и проявляют схожие физические и химические свойства; кроме того, реакции взаимодействия $BaHfO_3$ с CO_2 и водой имеют более высокие свободные энергии Гиббса, чем соответствующие реакции для $BaZrO_3$, что говорит о более высокой химической стабильности гафната [9]. Соответственно, разумно предположить, что гафнаты ЩЗЭ имеют заметную протонную проводимость и превосходящую цераты и цирконаты химическую стабильность. Однако на сегодняшний день гафнаты ЩЗЭ элементов изучены недостаточно, в отличие от электролитов на основе цератов и цирконатов. В работе [10] сообщается, что гафнаты ЩЗЭ имеют более высокую ионную проводимость, чем цирконаты. Кроме того, в работе [11] показано, что гафнаты более термически и химически устойчивы, чем цераты и цирконаты. Из вышесказанного следует, что гафнаты ЩЗЭ могут найти применение в высокотемпературных электрохимических устройствах, поэтому их исследование является перспективным и актуальным. В ходе анализа литературы было установлено, что акцепторно-допированные гафнаты стронция практически не изучены с точки зрения их электролитических свойств, в отличие от гафнатов бария и кальция.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ (№ 125020501556-0)

Цель работы заключалась в установлении закономерностей влияния акцепторного допирования и содопирования на кристаллическую структуру и

физико-химические свойства гафнатов стронция, перспективных протонных электролитов.

В связи с этим были поставлены следующие основные **задачи:**

1. Синтезировать гафнаты стронция, допированные одной и двумя акцепторными примесями, $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Sc, Y, Yb, Lu) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_yO_{3-\delta}$ (R=Y, Lu).
2. Изучить фазовый состав, кристаллическую структуру и микроструктуру образцов методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной микроскопии.
3. Модифицировать технологию спекания для получения керамических образцов высокой плотности.
4. Исследовать термическое поведение образцов в сухой и влажной атмосфере.
5. Изучить электропроводность в зависимости от внешних условий (температура, pO_2, pH_2O) постоянно- и переменнотоковыми методами.
6. Изучить способность к гидратации наиболее проводящих образцов.
7. Определить наиболее перспективные для практического применения составы.
8. Апробировать керамику на основе гафната стронция в качестве электролита в амперометрическом датчике для измерения концентрации монооксида азота и паров воды.

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

1. Впервые синтезированы оксиды $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M =Sc, Lu, Yb, Y) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$ (M =Y, Lu) и определены границы образования однофазных твердых растворов.
2. Показано, что электропроводность полученных твердых растворов возрастает в ряду$Y^{3+}\rightarrow Yb^{3+}\rightarrow Sc^{3+}\rightarrow Lu^{3+}$, а также с увеличением

концентрации допантов. Образцы, допированные скандием, лютецием и иттрием, являются униполярными протонными проводниками в восстановительных атмосферах при 600°С.

3. Установлено, что в допированных лютецием и скандием гафнатах стронция степень гидратации достигает 90%, что указывает на несущественное влияние эффектов электростатического отталкивания и ассоциации дефектов на протонный перенос.

4. Установлено, что термический коэффициент линейного расширения оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M =Sc, Lu, Yb, Y) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Y, Lu) растет с увеличением концентрации ионного радиуса допанта в соответствии с общепринятыми представлениями о влиянии размерного фактора на термическое расширение кристаллической решетки.

5. Выявленные закономерности изменения физико-химических свойств полученных гафнатов в зависимости от вида и концентрации допанта дополняют знания о протонных проводниках на основе гафнатов щелочноземельных элементов.

Практическая значимость

1. Установлены наиболее перспективные для практического применения в электрохимических устройствах электролиты из рядов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Y, Lu)

2. Изготовлен, аттестован и запатентован амперометрический датчик на основе гафната стронция, допированного скандием.

Методология и методы исследования

На первом этапе работы на основе анализа литературных данных были выбраны наиболее перспективные акцепторные допанты для гафната стронция. Затем подбирались условия твердофазного синтеза и двухстадийного спекания, обеспечивающие получение плотных однофазных керамических образцов. Следующим шагом являлась всесторонняя аттестация синтезированных фаз: фазовый состав и параметры элементарной ячейки определяли методом рентгенофазового анализа с уточнением структуры в

программном обеспечении FullProf-2016, визуализацию кристаллической структуры выполняли с помощью программного обеспечения Vesta 3D, а микроструктуру и элементный состав аттестовывали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Далее для изучения ключевых функциональных свойств использовали комплекс высокоточных взаимодополняющих методов: термическое расширение — методом дилатометрии в сухой и влажной атмосферах, гидратацию — методом термогравиметрического анализа, устойчивость – методом спектроскопии комбинационного рассеяния, транспортные характеристики — четырёхзондовым методом на постоянном токе и методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне температур, парциального давления кислорода и влажности. Завершающим этапом стало подтверждение практической применимости. Для апробации керамики в качестве электролита был изготовлен и апробирован амперометрический датчик для определения как монооксида азота, так и паров воды.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Зависимости параметров элементарной ячейки, типа структуры оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M =Sc, Lu, Yb, Y) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Y, Lu) от концентрации и типа допанта.

2. Зависимости микроструктуры, способности к гидратации и термического расширения керамических образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M =Sc, Lu, Yb, Y) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Y, Lu) от типа и концентрации допанта.

3. Зависимости электропроводности, проводимости объема и границ зерен в акцепторно-допированных гафнатах стронция от типа и концентрации допанта, температуры и парциального давления кислорода и паров воды.

4. Применимость керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ в качестве электролита в амперометрическом датчике.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов, обработке данных и анализе полученных результатов. Ряд исследований выполнен на оборудовании ЦКП ИВТЭ УрО РАН. Постановка задач, обсуждение и интерпретация полученных результатов проводились совместно с научным руководителем д.х.н. Дунюшкиной Л.А. Обработка годографов импеданса методом распределения времен релаксации выполнена Кольчугиным А.А., съемка рентгенограмм Кузнецовой Т.А, съемка микрофотографий Панкратовым А.А., КР-спектры сняты Вовкотруб Э.Г., амперометрический датчик изготовлен Калякиным А.С., аттестация амперометрического датчика проведена Волковым А.Н.

Степень достоверности и апробация работы

Результаты работы представлены на: Первом Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (посвященный 90-летию Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова) 2022 год; на открытом конкурсе молодых ученых «Научная высота 2023», 2023 год.; на Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН 2023 год; на международной школе-конференции молодых ученых 2023. Кристаллография и кристаллохимия энергетических материалов Сколковского института науки и технологий, 2023 год; на третьем Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» 2024. На четвертом Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» 2025 год; на XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 2025 год,.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных журналах, 4 из которых 1 квартиля, 7 тезисов докладов и получен 1 патент.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 173 страницы, 22 таблицы, 75 рисунков и список литературы из 140 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Протонпроводящие электролиты

Протонпроводящие электролиты – это вещества, в которых носителями тока, разряжающимися на катоде при электролизе, выступают протоны, ионы гидроксония или гидроксид-ионы (H^+, H_3O^+ или OH^-) [12-16]. Перенос заряда в протонных проводниках может осуществляться, как путем перескока протонов, так и путем аналогичных перескоков OH^-. Ключевым отличием протонных электролитов от кислород-ионных является более низкая энергия активации переноса протонов и, в связи с этим, более низкие оптимальные температуры работы.

1.1.1 Классификация протонпроводящих электролитов

Существует несколько общепринятых подходов к классификации протонпроводящих электролитов, наиболее распространенные из которых: по типу протонпроводящего материала, по виду протонсодержащей группы и по диапазону рабочих температур. Так как материал определяет вид протонсодержащей группы, соответствующие два типа классификации удобно объединить. Классификация протонных электролитов по виду протонсодержащих групп OH и рабочей температуре представлена в таблице 1.1 [13-16].

Таблица 1.1 − Классификация протонных электролитов по виду протонсодержащих групп H-O и рабочей температуре

Вид протонсодержащих групп H-O	Низкотемпе-ратурные (25−150 ºC)	Среднетемпера-турные (150−300 ºC)	Высокотемпера-турные (400−800 ºC)
группы **OH** входят в структуру, **H_2O** содержится как отдельная фаза,	Полимерные кислоты		
H_2O и **OH** группы входят в структуру	Гидраты гетерополикислот	Кислые соли, гидроксиды	
Структура не содержит водород. Протонные дефекты являются примесными и образуются при гидратации			Оксидные материалы

По кислотно-основной классификации твердооксидные протонпроводящие электролиты чаще всего относятся к основным. Причем чем выше основность, тем ниже значение энтальпии гидратации и, соответственно, выше вклад протонного переноса [8,17,18].

1.1.2 Особенности переноса заряда в твердых протонпроводящих электролитах

Протонная проводимость занимает промежуточное положение между ионной и электронной. С одной стороны, протон представляет собой самый

легкий катион, но при этом превосходит электрон по массе на три порядка. С другой стороны, его радиус на несколько порядков меньше, чем у других катионов, что позволяет протону, как и электрону, осуществлять безбарьерный перенос за счет туннелирования. Кроме того, принципиальная особенность протона заключается в его способности формировать водородную связь между двумя электроотрицательными атомами.

Из данных обзорных работ [13–16, 19], для переноса протона существуют три механизма: экипажный, эстафетный и Гротгусовский.

При экипажном механизме протон перемещается вместе с кислородсодержащей частицей. При передвижении протонов возникает противоположно направленный градиент концентрации кислород содержащих частиц и происходит диффузия нейтральных молекул [12].

Эстафетный механизм имеет два этапа переноса заряда. Первый - активационный перескок протона по цепочке водородных связей между водородсодержащими группами. Второй - переориентации этих групп [16]. Эстафетный механизм характерен для гидратов кислот и кислых солей [16].

Механизм Гротгуса во многом похож на эстафетный механизм. Его отличие заключается в том, что вместо водородсодержащих анионов задействованы гидроксид-ионы, ионы гидроксония или молекулы воды, что приводит к возникновению новых условий для более быстрого совместного переноса заряда [20].

В реальных системах, в отличие от модельных, перенос протона или протонсодержащей группы часто может быть описан как совокупность различных механизмов. Например, в разбавленных растворах кислот преобладает механизм Гротгуса, а в концентрированных растворах тех же кислот механизм заменяется на эстафетный. В литературе это объясняется тем, что при достижении определенной концентрации начинается перенос нейтральных молекул, описанный выше [21].

В оксидах высокотемпературная проводимость протонов обусловлена термически активированными перескоками протона между близко

расположенными в кристаллической решетке ионами кислорода по механизму Гротгуса [22]. Кроме того, в литературных источниках встречается описание переноса за счет туннелирования протона в области низких температур, почти не зависящего от температуры [23]. Согласно работе [22], экипажный механизм при высоких температурах может конкурировать с Гротгусовским: в этом случае перенос гидроксильных групп происходит по дефектам кристаллической решетки допированного оксида – кислородным вакансиям. Кроме перечисленных механизмов, можно описывать подвижность протонов по теории малых поляронов, согласно которой при повышенных температурах перескоки протона обусловлены обменом энергии с колебаниями кристаллической решетки, то есть протоны активируются фононами [24]. В работе [25] сообщается о связи свойств кислородной решетки и протонного транспорта. Эта связь подтверждается тем, что в оксидах энергия активации миграции кислорода составляет 3/2 от энергии активации миграции протона. Соответственно, перенос протонов становится возможным при достижении связанным с ним атомом кислорода 2/3 активационного барьера. Для оксидов со структурой перовскита ABO_3 величина энергии активации протонного переноса составляет около 0.5 эВ [25]. Известно, что особенности кристаллической структуры значительно влияют на протонную проводимость перовскитов [26].

1.2 Твердые электролиты на основе цератов и цирконатов ЩЗЭ

Известно, что оксиды со структурой перовскита типа $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ с 12-кратно координированным катионом щелочноземельного элемента в А-узлах и 6-кратно координированным четырехвалентным катионом в В-узлах обладают высокой протонной проводимостью в атмосфере водяного пара или водородсодержащих средах в температурном диапазоне от 500 до 800 °С.

Хорошо изученные к настоящему времени цераты и цирконаты бария, стронция и кальция можно рассматривать как оксиды, наиболее близкие по

структуре и свойствам к гафнатам ЩЗЭ. В связи с этим целесообразно рассмотреть их свойства для последующего сравнения с гафнатами.

Соединения на основе $BaCeO_3$ и $SrCeO_3$ демонстрируют наибольшую электропроводность, однако они подвержены деградации вследствие взаимодействия с CO_2 и H_2O, приводящего к образованию карбонатов и гидроксидов [1–5]. Помимо низкой химической стабильности, оксиды на основе $BaCeO_3$ и $SrCeO_3$ характеризуются значительным электронным вкладом в общую электропроводность, что приводит к возникновению паразитной утечки тока через электролит во время работы электрохимических устройств, что снижает их коэффициент полезного действия.

Материалы на основе $BaZrO_3$ демонстрируют хорошую химическую стабильность по отношению к кислотным оксидам благодаря более высокой электроотрицательности Zr по сравнению с Ce, однако их ионная проводимость ниже, чем у цератов, из-за высокой энтальпии гидратации и значительного зернограничного сопротивления [3, 4, 8, 10, 11]. Однако для цирконатов характерна меньшая доля электронной проводимости, чем для цератов. Например, в работе [27] сообщается о чисто ионной проводимости $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.03–0.20) в восстановительных атмосферах ($pO_2 < 10^{-4}$ атм) и небольшом вкладе дырочной проводимости в окислительных атмосферах в диапазоне температур 700–900 °C. Протоны являются основными носителями заряда в допированном скандием $CaZrO_3$ в атмосферах с высоким содержанием водорода и во влажной кислородсодержащей атмосфере. В работах [28, 29] сообщалось о доминирующей протонной проводимости $CaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ как в насыщенной кислородом, так и в насыщенной водородом атмосферах в диапазоне температур 700–1100 °C. По данным работы [30], в $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ преобладает ионный тип проводимости при температурах 750–950 °C. В работе [31] представлены числа переноса ионов в $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$: они составляли 0.63–0.78 в условиях сухой кислородсодержащей атмосферы и 0.79–0.88 во влажной кислородсодержащей атмосфере ($pH_2O = 1.1 \cdot 10^{-3}$–

$1.27 \cdot 10^{-2}$ атм) при температуре 700 °C. В работе [32] сообщалось о влиянии катиона A на долю ионной проводимости: числа переноса ионов в $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ уменьшались в последовательности Ca, Sr, Ba, составляя соответственно 0.85, 0.67 и 0.28 во влажном кислороде при 700 °C. Понижение температуры приводило к увеличению ионного вклада. Числа переноса ионов в $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ достигали приблизительно единицы, а значение для $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ составляло 0.89 при 500 °C.

Содопирование – один из распространенных подходов для оптимизации свойств протонпроводящих оксидов. На данный момент, церато-цирконаты бария, содопированные иттрием и иттербием, считаются одними из самых перспективных протонпроводящих электролитов [33]. Однако содопированные оксиды на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ также обладают заметной электронной проводимостью. Согласно работе [34], вклад электронных носителей заряда возрастает с увеличением концентрации Ce в $BaCe_xZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, что объясняется способностью ионов Ce^{4+} восстанавливаться до Ce^{3+} в восстановительной атмосфере.

1.3 Свойства электролитов на основе гафнатов ЩЗЭ

Интерес к гафнатам как к протонпроводящим оксидам появился относительно недавно, большинство научных статей по этой теме были опубликованы за последние 6 лет. Внимание к данному классу веществ вызвано совокупностью таких свойств, как высокая химическая стабильность и высокая электропроводность.

1.3.1 Структура и фазовые переходы

Гафнаты ЩЗЭ относятся к перовскитам. В работе [35] было проведено исследование кристаллических структур гафнатов кальция, стронция и бария с использованием методов рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции при комнатной температуре, а также метода полнопрофильного уточнения структуры Ритвельда. Полученные данные показали, что при нормальных условиях $CaHfO_3$ и $SrHfO_3$ обладают ромбической симметрией (рисунок 1.1 б) с более выраженным ромбическим искажением кристаллической структуры в случае $CaHfO_3$, тогда как $BaHfO_3$ имеет кубическую структуру перовскита ABO_3, которая схематично показана на рисунке. 1.1 а) Ионы Hf^{4+} расположены в центре кислородных октаэдров, а ионы Ba^{2+} занимают узлы, окруженные 12 ионами кислорода.

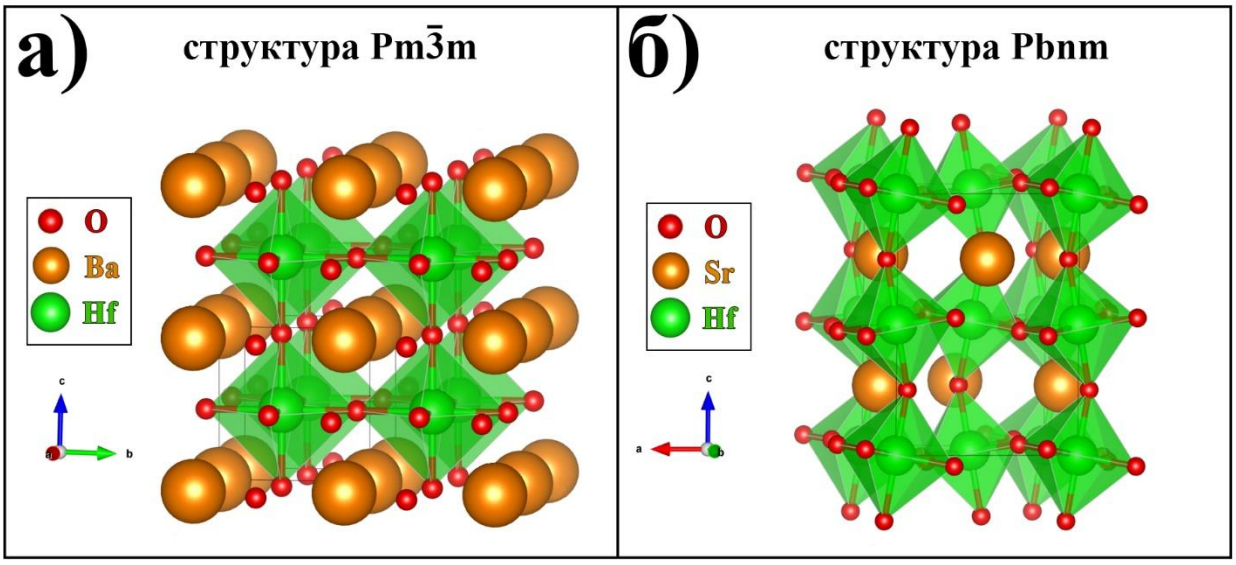


Рисунок 1.1 – а) структура кубического гафната ЩЗЭ б) структура ромбического гафната ЩЗЭ. Структуры построены на основе данных [35].

Согласно работе [36], структура $BaHfO_3$ относится к пространственной группе Pm-3m. В работе [37] изучены структурные переходы в $SrHfO_3$ с использованием высокотемпературной нейтронографии и метода Ритвельда. Было обнаружено, что $SrHfO_3$ претерпевает четыре фазовых перехода: ромбический Pnma (27-400 °C) → ромбический Cmcm (~600-723 °C) →

тетрагональный I4/mcm (723-1080 °C) → кубический Pm 3m (>1087 °C). В работах [38, 39] были описаны следующие фазовые переходы в $SrHfO_3$ на основе высокотемпературного рентгеноструктурного анализа: ромбический Pbnm → ромбический Cmcm → тетрагональный I4/mcm, которые происходят приблизительно при 527 °C и 727 °C. Таким образом, результаты, полученные авторами в работах [37] и [38], достаточно хорошо сходятся. В отличие от $SrHfO_3$, структурные свойства и фазовые переходы которого были тщательно изучены в широком диапазоне температур, структурные особенности $CaHfO_3$ при высоких температурах изучены в меньшей степени. Андриевская и др. [40] сообщили о фазовых переходах в системе HfO_2–Y_2O_3–CaO, исследованных методом дифференциального термического анализа при температурах до 3000°C. Было обнаружено, что $CaHfO_3$ претерпевает фазовый переход из низкотемпературной ромбической фазы в высокотемпературную кубическую модификацию при температуре ≈2000 °C. Гуламова и др. [41] обнаружили два дополнительных фазовых перехода в гафнате кальция, используя высокотемпературный рентгеновский метод в диапазоне температур 20 - 2400 °C: из ромбической модификации в ромбоэдрическую фазу при 1200°C и в тетрагональную фазу при 1300-1450°C.

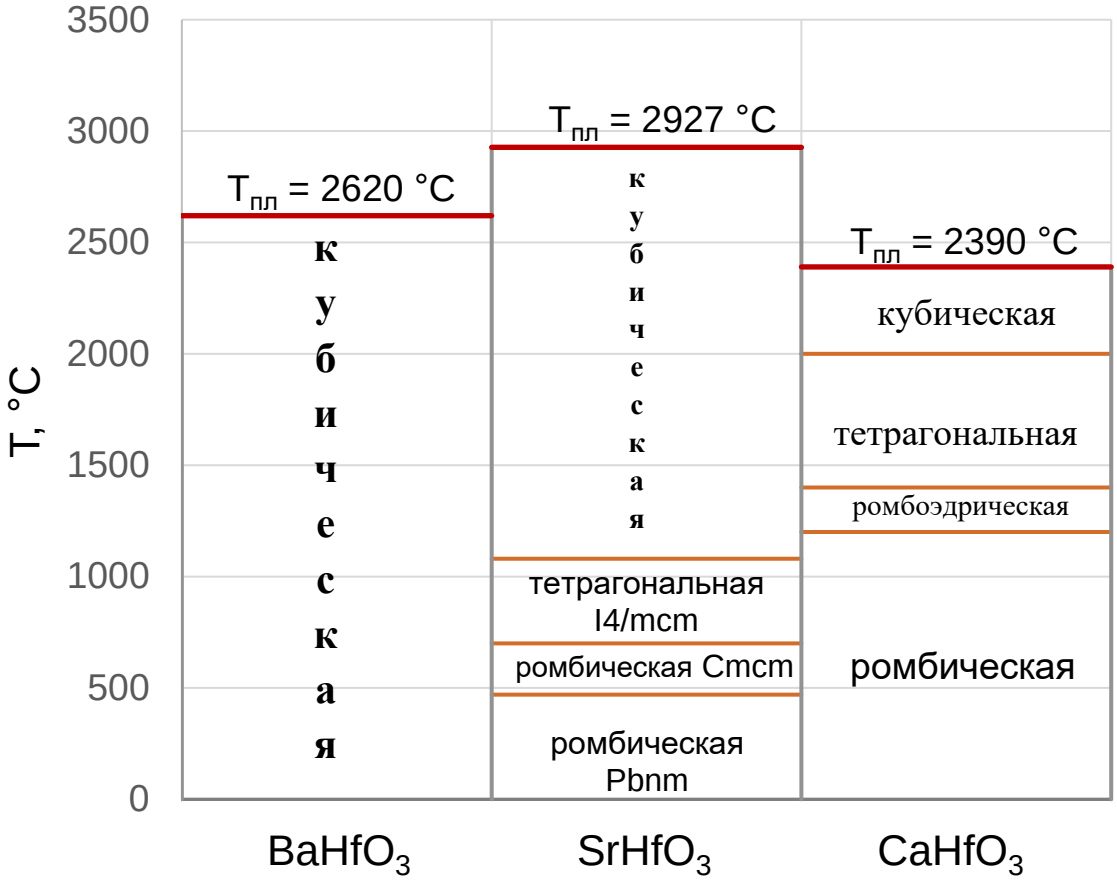


Рисунок 1.2 – Структурные фазовые переходы в гафнатах ЩЗЭ

На рисунке 1.2 схематично показаны температуры фазовых переходов в гафнатах ЩЗЭ; как видно, точки перехода к более высокой симметрии смещены в сторону более высоких температур в ряду Ba-Sr-Ca. Поскольку высокосимметричная кубическая решетка и большой объем элементарной ячейки благоприятствуют высокой протонной проводимости [31], материалы на основе гафната бария, обладающие кубической структурой даже при комнатной температуре, могут обладать наиболее высокой протонной проводимостью.

1.3.2 Особенности синтеза и спекаемости

Для использования в ТОТЭ/ТОЭ электролит должен быть плотным, чтобы предотвратить неэлектрохимическое натекание газа через электролит и дальнейшее смешивание газообразных топлива и окислителя. Кроме того, с

увеличением плотности и размера частиц увеличивается электропроводность твердооксидных электролитов. Таким образом, способность к спеканию – одна из важных характеристик электролитов. Гафнаты ЩЗЭ являются тугоплавкими материалами: температуры плавления $CaHfO_3$, $SrHfO_3$ и $BaHfO_3$ составляют 2390 °C [42], 2927 °C [43,44] и 2620 °C [44] соответственно. Известно, что тугоплавкие оксиды обладают плохой способностью к спеканию, что затрудняет изготовление плотной керамики. Для сравнения, плотные электролиты на основе церата бария, который имеет относительно низкую температуру плавления (1743 °C [45]), были получены после спекания при 1450°C [46,47,48], 1600°C [49,50] и даже при 1650°C [2,51]. Следует ожидать, что спекание гафнатов ЩЗЭ потребует более высокой температуры, что приведет к более высоким производственным затратам. Для улучшения спекаемости применяются различные подходы, среди которых использование нанопорошков, введение спекающих добавок, оптимизация способов прессования и температурного режима. Например, в работе [52] изготовлены плотные образцы керамики $BaHfO_3$ из наноразмерного порошка, который был синтезирован с помощью модифицированной технологии самовоспламенения. Размер частиц готового порошка находился в диапазоне 20–50 нм. Согласно результатам рентгеновского исследования, порошок был однофазным и имел кубическую структуру с пространственной группой Pm-3m. После прессования порошка в таблетки и спекания при температуре 1650°C в течение 2 ч были получены образцы керамики со средним размером зерен 4 мкм и плотностью 95% от теоретической. Введение в кристаллическую структуру допантов применяют в первую очередь для улучшения электрических свойств твердооксидных электролитов, но оно в том числе влияет и на их способность к спеканию. В работе [53] показано, что частичная замена гафния индием и оловом в $BaHfO_3$ улучшает способность к спеканию. Порошки $BaHf_{0.9-x}In_xSn_{0.1}O_{3-\delta}$ (x = 0.05–0.25) были синтезированы методом твердофазного высокотемпературного синтеза, затем спрессованы в гранулы с использованием холодного изостатического прессования при давлении 350

МПа и спекались при температуре 1600°C в течение 8 ч в засыпке из порошка такого же состава. Плотность спеченной керамики увеличивалась с увеличением концентрации индия, достигая максимального значения 96.25% при x = 0.2. При x = 0.2 размер зерен керамики составлял 1.5–2 мкм, и дальнейшее увеличение содержания индия не оказывало влияния на размер зерен. Это можно объяснить тем фактом, что температура плавления $BaSnO_3$ (1855°C) значительно ниже, чем у $BaHfO_3$ (2620°C), и, соответственно, керамика на основе $BaSnO_3$ обладает более высокой способностью к спеканию [54]. Поэтому изовалентная замена Hf на Sn улучшает способность гафната бария к спеканию. Сообщалось, что допирование иттрием оказывает положительное влияние на рост зерен и способность $BaHfO_3$ к спеканию, в отличие от допирования Yb, Dy и Gd [10]. Однофазные порошки $BaHf_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Dy, Gd) с кубической структурой были синтезированы твердофазным методом. После спекания при температуре 1600°C в течение 8 ч относительная плотность образцов, допированных Yb, Dy и Gd, составила около 90%, в то время как керамика с иттрием продемонстрировала более высокую плотность (94,7%) и наибольший размер зерен (около 1 мкм). Стоит отметить, что средний размер зерен в образцах $BaHfO_3$, допированных редкоземельными элементами, полученных в работе [10], значительно меньше, чем в недопированном $BaHfO_3$ - 4 мкм [52]. В работе [55] сообщалось об изготовлении плотных (91-95%) керамических образцов $Ba_xHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (x = 1.00, 1.02, 1.10) из порошков, синтезированных твердофазным методом, при длительном спекании (24 ч) при 1600-1700°C. Авторы работы [57] обнаружили, что нестехиометрия бария оказывает сильное влияние на спекаемость образцов $Ba_xZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (x = 0.9-1.03), синтезированных твердофазным методом и спеченных при температуре 1600°C в течение 8 часов. Относительная плотность образцов увеличилась с 87.35 до 98.51%, а размер зерен увеличился от наноразмерного до 2 мкм при увеличении концентрации бария от 0.9 до 1.03. Влияние спекающих добавок ZnO, NiO, Li_2O на морфологию керамики $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ было исследовано

в работе [58]. Порошки $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ были синтезированы твердофазным методом и смешаны с 2-4 мол.% добавки для спекания. Полученные порошки прессовали с помощью метода холодного изостатического прессования под давлением 350 МПа и спекали при температуре 1400°C в течение 8 ч в воздушной среде. Было обнаружено, что ZnO является наиболее эффективной спекающей добавкой, так как образец с 4 мол.% ZnO продемонстрировал самый высокий размер зерен (1.5–2 мкм) и самую высокую плотность (95,5%). Получение плотных керамических образцов рассматривалось в рамках исследования [59], где гафнат стронция синтезировали из $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $SrCO_3$ холодным растворным методом. Полученный порошок прессовали под давлением 500 кг/см^2 и синтезировали при различных температурах, чтобы найти необходимый режим для полного синтеза. Было обнаружено, что только после синтеза при 1500°C не наблюдалось примесей SrO и HfO_2. Керамические образцы $SrHfO_3$ с относительной плотностью 94% были изготовлены в работе [60] твердофазным методом с последующим спеканием при 1600°C в течение 10 часов. Согласно данным рентгенографии, образцы были однофазными и обладали ромбической структурой. В работе [61] использование оксида алюминия в качестве спекающей добавки способствовало росту зерен и устранению пор в керамике из $SrHfO_3$, допированного оксидом церия. Образцы $Sr_{0.995}HfO_3{:}Ce_{0.005}$ и $Sr_{0.995}Hf_{0.995}O_3{:}Ce_{0.005},Al_{0.005}$ были синтезированы твердофазным методом и спечены при 1800°C в течение 20 ч в вакууме. При добавлении алюминия средний размер зерен увеличивался от 32 мкм до 65 мкм, а плотность возрастала до 98.9%. Авторы работы [62] сообщили о положительном влиянии алюминия на плотность гафний-содержащей керамики состава аналогичного [61]. В работе [63] сообщалось о получении керамики $SrHfO_3$, допированной Gd, с плотностью ~95% твердофазным методом при спекании при 1650°C в течение 6 часов. Было показано, что состав $SrHf_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$ устойчив при выдержке в воздушной среде при температуре 1450°C в течение 336 часов. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) не выявили фазовых

переходов в допированном оксиде в диапазоне от комнатной температуры до 1400 °C, в отличие от недопированного $SrHfO_3$, который продемонстрировал фазовый переход между тетрагональной и кубической структурами при температуре ~1050 °C. Основываясь на данных ДСК, авторы пришли к выводу, что допирование гадолинием подавляет фазовый переход в гафнате стронция. Аналогичный эффект допирования наблюдался для гафната стронция, содопированного Y и Yb [64], образцы керамики из $Sr(Hf_{0.9}Y_{0.05}Yb_{0.05})O_{2.95}$ с относительной плотностью ~95% получали методом твердофазного синтеза при 1450°C и спекали при 1700°C в течение 6 ч в воздушной среде. С помощью метода ДСК было показано, что совместное допирование Y- и Yb-связями сдерживает фазовые изменения в $SrHfO_3$, как и допирование гадолинием. В работе [65] использовали твердофазный двухстадийный метод для спекания плотных образцов $CaHfO_3$. Их синтезировали при температуре 1000°C в течение 10 ч, а затем выдерживали при температуре 1500°C в течение 40 ч. После этого образцы помещали в графитовую матрицу и спекали искровым плазменным методом при температуре 1400°C в потоке аргона. Плотность полученных образцов превышала 95%. В работе [66] синтезировали гафнаты кальция, допированные индием $CaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.25), с помощью твердофазного метода. Образцы керамики с относительной плотностью 97% были получены путем двухэтапного спекания порошков при температуре 1400°C в течение 10 ч и при температуре 1600°C в течение 10. Рентгенографическое исследование показало, что образцы были однофазными и обладали ромбической структурой с пространственной группой Pnma. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии керамических образцов

$CaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$, в недопированном образце размер зерен составлял 5-10 мкм, а в образцах с допированием размер зерен составлял около 1-3 мкм. На основании этих данных был сделан вывод о том, что введение допанта в кристаллическую решетку подавляет рост зерен в $CaHfO_3$. Авторы работы [67] показали, что допирование скандием $CaHfO_3$ также блокирует рост зерен. Образцы

керамики из $CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.30) были изготовлены методом твердофазного синтеза с последующим спеканием при 1600°C в течение 10 часов. Образцы имели ромбическую структуру с пространственной группой Pnma. Согласно результатам исследования методом СЭМ, все образцы имели плотную зернистую микроструктуру. Размер зерен в недопированном $CaHfO_3$ варьировался в пределах 5–15 мкм, тогда как средний размер зерен в образцах, допированных Sc, составлял всего 0.5–1 мкм. Таким образом, допирование скандием подавляло рост зерен в $CaHfO_3$ в процессе спекания. О подобном влиянии допирования скандием на рост зерен в гафнате кальция сообщалось в работе [68]. Образцы $CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.24) были синтезированы твердофазным методом при 1250°C в течение 10 часов. Полученные порошки измельчали в шаровой мельнице, прессовали и спекали при температуре 1650°C в течение 8 часов. Все образцы имели морфологию, соответствующую плотной керамике с относительной плотностью ~98%. Средний размер зерен варьировался в пределах 1.20–1.31 мкм. В работе [69] изучены морфология и люминесцентные свойства гафната кальция, допированного европием. Образцы $Ca_{1-x}Eu_xHfO_3$ (x = 0.005–0.05) были получены методом твердофазного синтеза. Порошки $CaCO_3$, Eu_2O_3 и HfO_2 были спрессованы в таблетки, прокалены при 900°C в течение 12 ч, а затем спечены при 1400°C в течение 40 ч. С помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено, что размер зерен неоднороден и составлял от 0.05 до 1 мкм. Размер зерен уменьшался с увеличением концентрации европия. Приведенные в литературе значения плотности и размера зерен керамики на основе гафнатов ЩЗЭ, изготовленной различными способами, представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Плотность, размер зерна и метод синтеза гафнатов ЩЗЭ

Состав	Метод синтеза	Температура, С°/длитель-ность синтеза, ч	Относи тельная плотно сть, %	Размер зерна, мкм	Источ -ник.
$BaHfO_3$	Автопироли-тический	1650 °C/ 2 ч	95	4	[52]

$BaHf_{0.7}In_{0.2}Sn_{0.1}O_{3-\delta}$	Твердофазный	1600 °C/ 8 ч	96.25	1.5–2	[53]
$BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Твердофазный	1600 °C/ 8 ч	94.7	1	[10]
$BaHfO_3$ $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.04–0.10)	Кристаллизации нитратов	1400 °C/ 3 ч	–	0.07	[56]
$Ba_{1.03}Zr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Твердофазный	1600 °C/ 8 ч	98.51	2	[57]
$BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ + 4 mol% ZnO	Твердофазный	1400 °C/ 8 ч	95.5	1.5–2	[58]
$SrHfO_3$	Растворный	1500 °C/ 5 ч	95	3–5	[59]
$SrHfO_3$	Твердофазный	1600 °C/ 10 ч	94	–	[69]
$Sr_{0.995}Hf_{0.995}O_3$:$Ce_{0.005}$ $Al_{0.005}$	Твердофазный	1800 °C/ 20 ч в вакууме	98.9	65	[61]
$SrHf_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$	Твердофазный	1650 °C/ 6 ч.	95	–	[63]
$Sr(Hf_{0.9}Y_{0.05}Yb_{0.05})O_{3-\delta}$	Твердофазный	1700 °C/ 6 ч	95	–	[64]
$CaHfO_3$	Твердофазный	1400 °C/10 ч +1600 °C/10 ч	97	5–10	[65]
$CaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05–0.25)	Твердофазный	1400 °C/10 ч +1600 °C/10 ч	97	1–3	[66]
$CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0.30)	Твердофазный	1650 °C/ 8 ч	–	0.5–1	[67]
$CaHf_{0.82}Sc_{0.18}O_{3-\delta}$	Твердофазный	1600 °C/ 10 ч	98	1.31	[68]
$Ca_{1-x}Eu_xHfO_3$ (x = 0.005–0.05)	Твердофазный	1400 °C/ 40 ч	–	0.05–1	[69]

Обобщая литературные данные о спекании гафнатов ЩЗЭ, можно сделать вывод, что в большинстве случаев замещение гафния акцепторными

допантами увеличивает плотность спеченных образцов, но препятствует росту зерен. Оксид цинка наиболее подходящая спекающая добавка для акцепторно-допированных гафнатов бария. Применение нанопорошков, полученных растворными методами, способствует снижению температуры спекания гафнатов ЩЗЭ.

1.3.3 Термическое расширение

Большинство типов электрохимических устройств, включая ТОТЭ и ТОЭ, представляют собой многослойные структуры, включающие три основных компонента – электролит, катод и анод, которые находятся в непосредственном контакте. Поскольку электрохимические элементы работают при высокой температуре, они должны выдерживать многократные термоциклические нагрузки без образования трещин, расслаивания или деформации. Для этого все компоненты должны обладать близкими термическими свойствами. Поэтому изучение термических свойств гафнатов ЩЗЭ, как перспективных материалов для электролитов, имеет большое значение.

В исследовании [70] изучалось тепловое расширение $BaHfO_3$ методом дилатометрии. Полученная температурная зависимость относительного расширения была практически линейной в диапазоне 300-1500 K, что согласуется с тем фактом, что кубическая фаза стабильна во всем температурном интервале. Известно, что перегибы на зависимости относительного теплового расширения от температуры в твердых протонпроводящих оксидах могут быть связаны с фазовыми переходами структуры или дегидратацией [71-73]. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составил $6.93 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [70]. В диапазоне температур от 300 до ~1200 K среднее значение ТКЛР для $BaHfO_3$ $7.97 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} [44].

В рамках исследования [38] термическое расширение керамических образцов $SrHfO_3$ изучалось методом высокотемпературного порошкового рентгеновского анализа. Расширение параметров элементарной ячейки рассматривалось в нескольких температурных интервалах, а именно 27-527 °C, 527-727°C и 727-827 °C, в которых существуют фазы с ромбическими пространственными группами Pbnm и Cmcm и тетрагональной пространственной группой I4/mcm, соответственно. Температурная зависимость в диапазоне 27-827 °C была аппроксимирована следующим уравнением:

$$A = 3.88\ 10^{-6} + 1.75\cdot10^{-8}\ T - 9.49\cdot10^{-12}\ T^2, \qquad (1.1)$$

где T - температура в градусах Кельвина.

Было установлено, что среднее значение ТКЛР составляет $11.3\cdot10^{-6}$ K^{-1} в диапазоне температур 150-800°C. В работе [64] изучали влияние допирования гадолинием на термические свойства $SrHfO_3$ методом дилатометрии. Кривая $SrHfO_3$ имеет перегибы при температурах ~650, ~760 и ~1050 °C, соответствующие фазовым переходам в $SrHfO_3$. Значение ТКЛР для $SrHfO_3$ варьировалось от $8.09\cdot10^{-6}$ K^{-1} до $10.24\cdot10^{-6}$ K^{-1} в диапазоне температур 200-1300°C. Кривая ТКЛР для $SrHf_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.95}$ демонстрировала плавное поведение, что указывало на то, что допирование Gd подавляло фазовые переходы в $SrHfO_3$. ТКЛР $SrHf_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.95}$ составлял $8.13–10.30\cdot10^{-6}$ K^{-1} в диапазоне температур 200-1300°C, что было несколько выше по сравнению с $SrHfO_3$. Авторы работы [63] исследовали термические свойства $SrHfO_3$, содопированного 5 мол.% Gd_2O_3 и 5 мол.% Yb_2O_3, в атмосфере азота методом дилатометрии. Значение ТКЛР для $SrHf_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2.9}$ плавно изменялось от $8.82\cdot10^{-6}$ до $13.1\cdot10^{-6}$ K^{-1} в диапазоне температур 100-1000 ºC, что указывало на то, что совместное допирование повышало фазовую стабильность гафната стронция. В работе [64] исследовали термическое поведение $SrHfO_3$, содопированного Y и Yb, методом дилатометрии. Значение ТКЛР для $SrHf_{0.9}Y_{0.05}Yb_{0.05}O_{2.95}$ постепенно увеличивалось с $8{,}60\cdot10^{-6}\cdot K^{-1}$ до $10.39\cdot10^{-6}\cdot K^{-1}$ в диапазоне 200-1300°C. Более плавная форма кривой ТКЛР для

$SrHf_{0.9}Y_{0.05}Yb_{0.05}O_{2.95}$ по сравнению с $SrHfO_3$ указывает на повышенную фазовую стабильность благодаря содопированию. $SrHf_{0.9}Y_{0.05}Yb_{0.05}O_{2.95}$ продемонстрировал более высокое значение ТКЛР, чем $SrHfO_3$ и $SrHf_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.95}$. Также, в работе [73] изучили тепловое расширение $CaHfO_3$ в атмосфере Ar от комнатной температуры до 1273 К. Температурная зависимость теплового расширения была плавной. Среднее значение ТЕС составило $8.38 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

Значения ТКЛР для гафнатов ЩЗЭ приведены в таблице 1.3. Для сравнения в таблице приведены значения ТКЛР для наиболее распространенных электролитов. Как следует из таблицы 1.3, гафнаты ЩЗЭ имеют ТКЛР, близкие к таковым для более изученных протонпроводящих перовскитов, а также для кислородпроводящего электролита на основе оксида циркония, допированного иттрием (YSZ), со структурой флюорита; только $BaHfO_3$ характеризуется более низким значением ТКЛР.

Таблица 1.3 - Сравнение ТКЛР гафнатов ЩЗЭ с другими распространенными электролитами

Состав	ТКЛР ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	Диапазон температур	Атмос-фера	Ист-очник
$BaHfO_3$	7.97	27–927 °C	-	[44]
$BaHfO_3$	6.93	27–1227 °C	-	[70]
$SrHfO_3$	11.3	27–827 °C	-	[38]
$SrHfO_3$	8.8	20–1500 °C	-	[42]
$SrHfO_3$	8.09–10.24	200–1300 °C	-	[59]
$SrHf_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.95}$	8.13–10.30	200–1300 °C	-	[64]
$SrHf_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2.9}$	8.82–13.1	100–1000°C	азот	[63]
$Sr(Hf_{0.9}Y_{0.05}Yb_{0.05})O_{2.95}$	8.60–10.39	200–1300 °C	-	[64]
$CaHfO_3$	8.38	27–1000 °C	аргон	[73]
BaCeO3	11.2	25–727 °C	-	[47]
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	8.2	100–900°	-	[74]
$BaCe_{0.3}Zr_{0.5}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	9.3	100–900°C	-	[74]
8 Мол.% YSZ	10.5	25–1000°C	-	[75]

1.3.4 Химическая стабильность

Химическая стабильность электролита в условиях эксплуатации ТОТЭ/ТОЭ имеет решающее значение для длительной и эффективной работы устройства [4]. Электролит должен быть устойчив в атмосферах топливного газа и окислителя, в присутствии примесей кислотных оксидов, таких как CO_2, которые обычно содержатся в топливных газах, а также в контакте с водяным паром, который образуется в результате окисления водорода и [4,76-79]. Кроме того, электролит должен выдерживать значительную разницу в парциальном давлении электрохимически активного элемента, а именно кислорода в случае кислородноионных электролитов и водорода или водяного пара в случае протонных электролитов [80,81]. Известно, что чем выше энергии связей в кристалле, тем выше температура плавления твердых веществ; следовательно, тугоплавкие гафнаты ЩЗЭ, должны обладать высокой химической стабильностью. Оценка стабильности $BaZrO_3$ и $BaHfO_3$, которые плавятся при 2500 и 2620°C соответственно, была проведена путем анализа свободной энергии Гиббса реакции взаимодействия CO_2 с оксидами [9]. Было обнаружено, что свободная энергия Гиббса реакции диоксида углерода с $BaHfO_3$ была выше, и $BaHfO_3$ устойчив в более широком диапазоне парциального давления CO_2 и температуры.

Для улучшения протонной проводимости гафнатов ЩЗЭ широко используется стратегия допирования. Экспериментальные и расчетные исследования влияния химического состава на протонную проводимость и термодинамическую стабильность оксидов подтверждают, что эти характеристики находятся в обратной зависимости [17,82]. Поэтому для разработки протонпроводящих электролитов на основе гафнатов ЩЗЭ актуален поиск допантов, обеспечивающих достаточно высокую электропроводность и химическую стабильность.

Химическая стабильность ряда допированных гафнатов бария при контакте с водой, водяным паром, H_2, CO_2 и H_2S с использованием термогравиметрических (ТГ) и рентгеновских методов изучена в работах

[53,57,58,73,83]. Химическая стабильность $BaHfO_3$, допированного лантанидами, была рассмотрена в работе [57]. Рентгенограммы порошков $BaHf_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Dy, Gd), выдержанных в атмосфере водяного пара, H_2, CO_2 и при 800°C в течение 2 ч, а также прокипяченных в дистиллированной воде в течение 6 ч, соответствовали кубической фазе $BaHfO_3$, и не содержали рефлексов примесных фаз [57]. Кривые ТГ, которые были измерены в чистом CO_2 при нагревании и охлаждении в диапазоне от комнатной температуры до 1200 °C, показали незначительное увеличение массы, от сотых до десятых долей процента, что подтвердило устойчивость к CO_2. Напротив, прирост веса образца $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ в этих же условиях увеличился на 10 мас.% из-за поглощения CO_2 и образования карбоната бария. Высокая химическая стабильность перовскитов на основе гафната бария может быть объяснена более высокой электроотрицательностью гафния по сравнению с церием. Таким образом, с точки зрения стабильности, перовскиты, содержащие Hf, больше подходят для применения в ТОТЭ/ТОЭ.

В работе [9] сравнили влияние замещения церия на цирконий и гафний на химическую стабильность цератa бария, допированного Y и Yb. Исследование образцов $BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaHf_xCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ в атмосфере CO_2 с использованием методов ТГ и рамановской спектроскопии показало, что при небольших содержаниях Zr и Hf материалы вступали в реакцию с CO_2. Однако при увеличении x до 0.3, оксид, содержащий Hf, не взаимодействовал с CO_2, в то время как образец с Zr все еще реагировал с CO_2. Спектры комбинационного рассеяния света образцов, допированных как Hf, так и Zr, при x = 0.1 и 0.2 показали пики, связанные с $BaCO_3$ и CeO_2. При x = 0.3 на спектрах образца с гафнием отсутствовали рефлексы CeO_2 и $BaCO_3$, тогда как на спектрах образца с цирконием был обнаружен пик $BaCO_3$. Эти данные свидетельствуют о более высокой стабильности перовскитов, содержащих Hf.

Кан и др. [82] исследовали стабильность $BaHfO_3$, допированного Gd и La (12,5 ат.%), в отношении образования карбонатов, используя расчеты

свободных энергий реакции методом теории функционала плотности (DFT) при конечных температурах, что позволило предсказать стабильность фаз при различных температурах и содержании CO_2. Было обнаружено, что $BaHfO_3$, допированный Gd, был более химически стабилен по сравнению с оксидом, допированным La, но обладал меньшей протонной проводимостью.

1.3.5 Модель образования дефектов в акцепторно-допированных гафнатах ЩЗЭ

Отсутствие электронной проводимости – одно из главных требований для электролитов. При возникновении электронной проводимости в слое электролита возникает ток утечки между катодом и анодом и эффективность работы элемента критически падает. Следовательно, для твердооксидных электролитов чаще всего выбираются стратегии акцепторного или изовалентного допирования. При акцепторном допировании валентность вводимых в структуру элементов ниже, чем у замещаемого иона в основной кристаллической структуре, вследствие чего возникает дополнительный акцепторный уровень в запрещенной зоне и появляется дырочная проводимость [84]. Дырочная проводимость обладает гораздо более высокими энергиями активации, чем электронная, что в свою очередь меньше снижает работоспособность электрохимических устройств. Однако ее вклад в общую проводимость все равно оказывает существенное влияние на характеристики электролитного материала [85,86].

Высокая ионная проводимость и числа переноса ионов важны для повышения эффективности электрохимических устройств. В твердых электролитах заряд иона напрямую связан с возникающей при допировании дефектной структурой [87, 88]. Перенос заряда в акцепторно-допированных перовскитах $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ может быть описан общей моделью образования дефектов [2, 87-90]. Замещение Hf^{4+} на M^{3+} в гафнатах ЩЗЭ, аналогично

цератам и цирконатам, приводит к образованию кислородных вакансий. Это может быть записано в нотации Крегера–Винка следующим образом:

$$M_2O_3 \rightarrow 2M_{Hf}^{/} + V_O^{\bullet\bullet}, \quad (1.2)$$

где $M_{Hf}^{/}$ – это катион M^{3+} на месте Hf^{4+}, а $V_O^{\bullet\bullet}$ это положительно заряженная вакансия кислорода.

Концентрации кислородных вакансий и дефектов замещения связаны условием электронейтральности:

$$[M_{Hf}^{/}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]. \quad (1.3)$$

Согласно уравнению 1.3, концентрация вакансий кислорода растет с ростом концентрации допанта и, следовательно, кислород-ионная проводимость увеличивается.

Равновесие между ионами кислорода, электронами и дырками в восстановительной и окислительной атмосферах описывается следующим образом:

$$O_O^x \leftrightarrow 2e^{/} + V_O^{\bullet\bullet} + {}^1/_2\, O_2 \quad (1.4)$$

$${}^1/_2\, O_2 + V_O^{\bullet\bullet} \leftrightarrow O_O^x + 2h^{\bullet}. \quad (1.5)$$

Принимая во внимание уравнение электронейтральности (1.3) и закон действующих масс для реакций (1.4) и (1.5), концентрации электронов и дырок должны быть пропорциональны $pO_2^{-1/4}$ и $pO_2^{1/4}$. В сухой атмосфере общая электропроводность акцепторно-допированного гафната может быть записана в виде:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h = \sigma_i + \sigma_{eo} pO_2^{-1/4} + \sigma_{ho} pO_2^{1/4}, \quad (1.6)$$

где σ_i – ионная проводимость, σ_e – электронная проводимость и σ_h – дырочная проводимость, σ_{e0} и σ_{h0} – проводимости электронов и дырок при $pO_2 = 1$ атм.

Как правило, зависимость электропроводности твердооксидного электролита от парциального давления кислорода демонстрирует широкое плато, соответствующее преобладающей кислород-ионной проводимости. Как следует из уравнения (1.6), вклад электронной проводимости уменьшается с увеличением pO_2 и может быть существенным в восстановительной атмосфере, в то время как дырочная проводимость увеличивается с ростом pO_2 и обычно наблюдается в окислительных условиях.

В атмосфере, содержащей водяной пар, происходит реакция гидратации между электролитом и водой, которая приводит к образованию протонных дефектов:

$$H_2O(g) + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^{\times} \leftrightarrow 2OH_O^{\bullet}, \quad (1.7)$$

уравнение электронейтральности можно записать следующим образом:

$$\left[M_{Hf}^{/}\right] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [OH_O^{\bullet}] \quad (1.8)$$

$OH_O^{\bullet}$ в данном случае – это протон, локализованный на ионе кислорода.

Закон действующих масс для уравнения 1.7 имеет вид:

$$[OH_O^{\bullet}] = (K_h[V_O^{\bullet\bullet}])^{1/2}(pH_2O)^{1/2}, \quad (1.9)$$

где K_h - константа равновесия реакции гидратации.

Учитывая условие электронейтральности (1.8) уравнение (1.9) можно записать следующим образом:

$$[\mathrm{OH_O^{\bullet}}] = -\frac{1}{4}\mathrm{K_h}\cdot \mathrm{pH_2O} + (\frac{1}{16}\cdot \mathrm{K_h^2}\cdot \mathrm{pH_2O^2} + \frac{1}{2}\cdot \mathrm{K_h}\cdot \mathrm{pH_2O[M_{Hf}^{/}]})^2 \quad (1.10)$$

Из уравнения 1.10 следует, что концентрация протонных дефектов в недопированном перовските равна нулю и возрастает с увеличением концентрации допанта. Уравнение (1.10) может быть упрощено в случае низкой влажности, тогда концентрация протонных дефектов значительно ниже по сравнению с концентрацией кислородных вакансий, и условие электронейтральности, описываемое уравнением (1.3), может применяться вместо уравнения (1.8). Тогда концентрацию протонных дефектов можно записать в виде:

$$[OH_O^{\bullet}] = 2^{-1/2}(K_h[M_{Hf}^{/}])^{1/2}(pH_2O)^{1/2} \quad (1.11)$$

Как следует из уравнения (1.11), при низком парциальном давлении водяного пара концентрация протонов и, соответственно, протонная проводимость пропорциональны квадратному корню из pH_2O. При высокой влажности концентрация протонных дефектов достигает уровня насыщения, который равен концентрации акцепторной добавки:

$$[OH_O^{\bullet}] \approx [M_{Hf}^{/}] \quad (1.12)$$

Таким образом, при высоком парциальном давлении водяного пара протонная проводимость определяется концентрацией акцепторной примеси и не зависит от pH_2O. Ниже уровня насыщения в акцепторно-допированном оксиде существуют как кислородные вакансии, так и протонные дефекты; в этом случае ионная проводимость обусловлена переносом как кислород-ионов, так и протонов. Помимо концентрации акцепторного допанта и pH_2O, на транспортные свойства твердооксидных электролитов влияют также кристаллическая структура, природа допанта и катионов матричной

кристаллической решетки, катионная нестехиометрия, а также возможность встраивания ионов допанта как в A-, так и в B- подрешетки перовскита. Кроме того, влияние на ионную проводимость оказывают микроструктура и плотность материала.

1.3.6 Электропроводность и числа переноса допированных гафнатов ЩЗЭ

Ионная проводимость гафнатов ЩЗЭ обычно модифицируется замещением ионов Hf^{4+} на ионы элементов групп IIIA и IIIB, а именно Ga, In, Sc, Y и лантаноидов, которые действуют как акцепторные допанты. В исследовании [31] авторы изучали влияние допирования иттрием на транспортные свойства гафната бария в атмосфере H_2 + 5% H_2O и обнаружили, что $BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ обладает более высокой электропроводностью, чем $BaHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$; этот факт согласуется с описанной выше моделью образования дефектов. Величины переноса ионов были оценены по зависимостям электропроводности от pO_2. На логарифмических зависимостях электропроводности от парциального давления кислорода наблюдалось широкое плато, связанное с преобладающей ионной проводимостью в диапазоне низких значений pO_2. Во влажном кислороде (5% H_2O) числа ионного переноса $BaHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ составляли 0.88 и 0.99 соответственно при температуре 500 °C и снижались до 0.34 и 0.33 при повышении температуры до 700°C. Увеличение доли дырочной проводимости при высоких температурах может быть объяснено большей энергией активации дырочной проводимости в диэлектриках с широкой запрещенной зоной, к которым относятся гафнаты [91].

В работе [55] было исследовано влияние нестехиометрии Ba на электропроводность плотных керамических образцов $Ba_xHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (x = 1.00, 1.02, 1.10), измеренную методом импедансной спектроскопии. Электропроводность образцов с 2% избытка бария была аналогична электропроводности образцов без избытка, а образцы с избытком 10%

разрушились в результате сильного поглощения паров воды из окружающего воздуха. Электропроводность $BaHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ была близка к электропроводности $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, порядка 10^{-5} См·см$^{-1}$ при 100°C на влажном воздухе, тогда как при температурах выше 200°C гафнат демонстрировал более высокую электропроводность, чем цирконат: ~10^{-3} См·см$^{-1}$ и ~$3\cdot10^{-4}$ См·см$^{-1}$, соответственно, при температуре 500°C.

В исследовании [56] была изучена электропроводность $BaHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.04, 0.08, 0.10). $BaHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ обладал самой высокой электропроводностью, равной ~10^{-5} См·см$^{-1}$ во влажном воздухе (pH_2O = 2.35 кПа) при температуре 700 °C.

В работе [11] изучено влияние допирования лантанидами на электрические свойства гафната бария $BaHf_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$. Электропроводность образцов $BaHf_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Y, Dy, Gd) возрастает в последовательности Gd → Dy → Yb → Y; электропроводность $BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ достигала $6.02\cdot10^{-3}$ См$^{-1}$ во влажном воздухе при температуре 700°C. С помощью метода термогравиметрии была исследована гидратация образцов $BaHf_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ в диапазоне температур 100-800°C. Степень гидратации, как и электропроводность, увеличивались в ряду Gd → Dy → Yb → Y.

Влияние спекающих добавок (2 и 4 мол.% ZnO, NiO, Li_2O) на электропроводность $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ было исследовано в работе [58]. Сравнение проводимости объема зерен и границ зерен в образцах с различными добавками для спекания показало, что проводимость зерен была примерно одинаковой, в то время как проводимость границ зерен значительно различалась. Образец с 4 мол.% ZnO обладал самой высокой общей электропроводностью, что было объяснено самой высокой относительной плотностью и самым большим размером зерен.

В работе [9] были изучены эффекты замещения церия цирконием и гафнием в церате бария, содопированном Y и Yb ($BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaHf_xCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (x = 0–0.5)). Измерения электропроводности проводились с помощью импедансной спектроскопии в атмосфере Ar + 3% H_2O

в диапазоне температур 600-800°C. Было обнаружено, что электропроводность образцов, содержащих Hf, превышает электропроводность образцов, допированных Zr, при x < 0.3 и становится ниже при x > 0.3. Расчеты концентраций протонов в $BaZrO_3$ и $BaHfO_3$ из первых принципов показали, что последний имеет более высокую концентрацию протонов, но более низкую скорость миграции протона. Согласно модели, при малой концентрации допанта увеличение концентрации протонов является существенным, в то время как уменьшение скорости миграции протона является незначительным, что обеспечивает более высокую электропроводность образцов, допированных Hf, по сравнению с образцами, допированных Zr. Однако с увеличением концентрации допанта скорость протонной миграции значительно снижается, что ограничивает электропроводность.

Влияние допирования гафнием на электропроводность $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ с помощью импедансной спектроскопии во влажном воздухе в диапазоне температур от 300 до 700°C изучалось в работе [83]. Образец $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ продемонстрировал самую высокую электропроводность объема и границ зерен среди составов $BaZr_{0.8-x}Hf_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ (x = 0-0.25). Кроме того, измерения термогравиметрии выявили более высокую гидратационную способность $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ по сравнению с $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$.

Электропроводность и числа переноса ионов в содопированных Hf и Ln цератах бария, с общей формулой $BaHf_{0.1}Ce_{0.7}R_{0.2}O_{3-\delta}$ (R = Yb, Er, Y, Gd, Sm) изучалась в работе [92]. Состав, допированный Yb, обладал высокой химической стабильностью к воздействию CO_2 и H_2O, а его электропроводность была аналогична проводимости известного протонпроводящего электролита $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$. Из вышесказанного можно сделать вывод, что даже 10 мол.% гафния в материалах на основе $BaCeO_3$ значительно улучшает их электролитические свойства и химическую стабильность.

Авторы работы [93] методами теории функционала плотности исследовали влияние дефектообразования в A-подрешетке на транспортные

свойства $BaHfO_3$. Было обнаружено, что недопированный $BaHfO_3$ обладает низким барьером миграции протонов (0.28 эВ), что способствует эффективной протонной проводимости в области низких температур. Введение ионов с низкой валентностью в бариевую подрешетку (K^+, Rb^+, Cs^+) или создание вакансий Ba значительно снижает энергию образования кислородных вакансий и соответственно повышает концентрацию протонов. Основной механизм переноса протонов согласно расчетам – механизм Гротгуса, а не экипажный механизм. Замещение бария изовалентным Sr^{2+} слабо влияет на энергию образования кислородных вакансий, зато снижает миграционный барьер (до 0.25 эВ), тогда как допанты с валентностью равной единице (K^+, Rb^+, Cs^+) увеличивают миграционный барьер (0.35–0.44 эВ) при значительном росте концентрации протонов. Анализ искажений решетки показал, что радиус и валентность ионов в бариевой подрешетке определяют два типа смещений: протона вместе с кислородом кристаллической решетки и самого протона. Обнаруженные закономерности позволяют оптимизировать протонную проводимость в гафнатах бария за счет модификации A-подрешетки.

В работе [94] рассматривалось влияние допирования $BaM_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (M = Ti, Sn, Hf), большим количеством акцепторного допанта. Были установлены пределы растворимости скандия для титанатов (80 мол.%), станнатов (70 мол.%) и гафнатов (50 мол.%) бария. Существенно большие пределы растворимости для станнатов и титанатов авторы объясняют снижением жесткости решетки в ряду $BaHfO_3$ → $BaSnO_3$ → $BaTiO_3$. Образцы, допированные акцепторной примесью с концентрацией выше 50 мол.%, продемонстрировали высокую протонную проводимость в диапазоне низких температур (≈0.01 См/см при 300 °C). Расчеты из первых принципов и молекулярной динамики показали, что протоны предпочтительно ассоциируются со Sc^{3+}, при этом формируются пути диффузии по трехмерной сети октаэдров ScO_6, что снижает энергию миграции протона.

Насколько нам известно, в литературе имеется небольшое количество данных об электропроводности перовскитов на основе гафната стронция.

Исследование проводимости $SrHfO_3$ и $SrZrO_3$ в атмосфере Ar в диапазоне температур 1400-2600 К представлено в работе [95]. Оба оксида обладают структурой кубического перовскита в исследуемом диапазоне температур. Было обнаружено, что электропроводность $SrZrO_3$ в 2-3 раза выше, чем у $SrHfO_3$. Электропроводность $SrHfO_3$ составляла около 10^{-5} См·см$^{-1}$ при температуре 1400°C в атмосфере Ar. В работе [96] рассматривались ионные и электронные свойства ряда гафнатов и цирконатов ШЗЭ при высоких температурах (1000-1600°C). Вклад парциальной электронной проводимости был оценен по напряжению разомкнутой цепи (НРЦ) датчика концентрации газа. Было обнаружено, что ионное число переноса $SrHfO_3$ составляет около 1 в широком диапазоне значений pO_2: от окислительных условий до ~ 10^{-20} атм при 1200°C

На сегодняшний день более подробно изучены транспортные свойства перовскитов на основе $CaHfO_3$. Например, в работе [67] было изучено влияние допирования Sc на электропроводность и транспортные характеристики $CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30). Электропроводность была измерена с помощью импедансной спектроскопии в атмосферах Ar–H_2–H_2O при температурах 400-900°C. Было обнаружено, что допирование Sc значительно улучшило электропроводность и протонную проводимость. Состав с концентрацией допанта 15 мол.% обладал самой высокой электропроводностью ($0.93\cdot10^{-3}$ См·см$^{-1}$ при 800°C). Рассчитанные методом ЭДС числа переноса ионов t_i были близки к 1 в диапазоне температур 300-600°C, в то время как при более высоких температурах числа переноса дырок увеличивались, достигая значения ~0.4 для образцов с x = 0-0.2 и ~0.5 для x = 0.3 при 900°C.

Электропроводность гафнатов кальция, допированных скандием, измеренных методом спектроскопии импеданса в атмосферах O_2–H_2O с различными концентрациями кислорода и водяного пара (pO_2 = 0.01–1 атм, pH_2O = 0.62 и 3.17 кПа), изучалась в работе [97]. Было обнаружено, что низкая электропроводность границ зерен ограничивает общую электропроводность $CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$ в окислительной и восстановительной атмосферах. Зависимости

общей электропроводности, проводимости объема и границ зерен $CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$ от температуры в координатах Аррениуса были линейными в интервале 500-800°C. Наклон зависимости проводимости границ был больше, чем проводимости объема зерен, что указывает на более высокую энергию активации проводимости границ зерен.

Электропроводность и числа переноса $CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.06, 0.12, 0.18, 0.24) [68] исследовали, используя метод импедансной спектроскопии и метод ЭДС концентрационной ячейки. Наибольшая электропроводность наблюдалась при концентрации Sc x = 0.18 (~ $6 \cdot 10^{-6}$ См·см$^{-1}$ в атмосфере 9% O_2–N_2 при 800°C), что было близко к результату работы [97], согласно которой образец с x = 0.15 является наиболее проводящим в серии $CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30), однако указанные значения электропроводности $CaHf_{0.82}Sc_{0.18}O_{3-\delta}$ [68] и $CaHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ [97] были измерены в разных атмосферах; кроме того, влажность в работе [68] не была указана.

Чжан и соавт. [98] исследовали влияние Y-допирования на электропроводность гафната кальция методом импедансной спектроскопии в атмосферах, содержащих кислород, водород или водяной пар, в диапазоне температур 973-1373 К. Состав с x = 0.12 обладал максимальной электропроводностью в серии $CaHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20) Измерения электропроводности $CaHf_{0.88}Y_{0.12}O_{3-\delta}$ в атмосферах с N_2–5%H_2 и N_2–5% D_2 в диапазоне температур 973-1373 К выявили изотопный эффект H/D: соотношение R_D/R_H (R – сопротивление образца) составило 1,33 при 1173 К, что свидетельствует о преобладающем переносе протонов в восстановительных атмосферах. Значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) датчика концентрации водорода на основе мембраны $CaHf_{0.88}Y_{0.12}O_{3-\delta}$, измеренные в атмосферах N_2–H_2 с содержанием 10-50% H_2 при 800°C, были близки к значениям ЭДС, определенным по уравнению Нернста, что также указывает на преобладающую протонную проводимость. Было обнаружено, что электропроводность мембраны $CaHf_{0.88}Y_{0.12}O_{3-\delta}$ практически не зависит от

pO_2 в кислородсодержащих атмосферах при температурах ниже ~800°C, что означает незначительный вклад дырок; в то время как при более высоких температурах электропроводность увеличивается с увеличением pO_2 с наклоном в логарифмическом масштабе ~¼, что указывает на значительную дырочную проводимость.

В работе [66] изучались транспортные свойства допированного индием гафната кальция $CaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.25) с помощью метода импедансной спектроскопии во влажной (2.5% H_2O) окислительной атмосфере. Было обнаружено, что состав с концентрацией индия 10 мол.% обладает самой высокой электропроводностью, равной $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ См·см$^{-1}$ во влажном воздухе при 800°C, и самым высоким числом переноса протонов ~0.5 при тех же условиях. Электропроводность $CaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ практически не зависела от pO_2 при температурах ниже 700 °C и увеличивалась пропорционально $pO_2^{1/4}$ при более высоких температурах, что указывает на увеличение вклада дырочной проводимости с ростом температуры.

Транспортные свойства твердых электролитов состава $CaHf_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02–0.08) высокой плотности (~98%) изучались в работе [99]. Электропроводность электролитов в водородсодержащей атмосфере при 700°C составляет $1.13 \cdot 10^{-7}$ См·см$^{-1}$, тогда как в кислородсодержащей атмосфере при той же температуре $1.11 \cdot 10^{-8}$ См·см$^{-1}$. Как в кислородсодержащей, так и в водородсодержащей атмосфере при температурах ниже 900°C основными носителями заряда в $CaHf_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ являются протоны. Однако при температурах выше 900 °C в кислородсодержащей атмосфере преобладающими носителями заряда становятся дырки, а в водородсодержащей – кислородные вакансии.

Сравнительное исследование транспортных свойств $CaZr_{0.9}Sc_{0.1}O_{2.95}$ и $CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{2.95}$ в атмосферах с различным давлением pO_2, pH_2O при температурах от 400 до 800°C с использованием метода импедансной спектроскопии было проведено в работе [100]. Было показано, что перенос протонов преобладает в атмосфере 2.5% H_2O+21% O_2 при температурах 400-

700°C. Транспортные характеристики $CaZr_{0.9}Sc_{0.1}O_{2.95}$ и $CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{2.95}$ были близки, но $CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{2.95}$ продемонстрировал несколько более высокий перенос протонов.

Значения электропроводности и чисел переноса ионов гафнатов ЩЗЭ в сравнении с наиболее распространенными протонпроводящими электролитами обобщены в таблице 1.4. Как видно, перовскиты на основе $BaHfO_3$ демонстрируют самую высокую электропроводность среди изученных составов в ряду $BaHfO_3$- $SrHfO_3$- $CaHfO_3$-. В окислительной атмосфере при высоких температурах числа переноса ионов акцепторно-допированных гафнатов меньше единицы из-за значительной дырочной составляющей проводимости, которая увеличивается с повышением температуры и pO_2; однако в среднем температурном диапазоне 300-550°C числа переноса ионов в гафнатах близки к единице как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере. Соответственно, с точки зрения транспортных свойств, гафнаты перспективны для применения в электрохимических устройствах, работающих в среднетемпературном интервале. Данные по проводимости гафнатов ЩЗЭ обобщены на рисунке 1.4.

Таблица 1.4 – Электропроводность и числа переноса ионов гафнатов ЩЗЭ.

	Электропроводность, мСм·см$^{-1}$, Температура, атмосфера	**Числа переноса** ионов, температура, атмосфера	источник
$BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	**6.5** 500 °C H_2 + 5%H_2O	**0.98** 500 °C **0.33** 700 °C O_2 + 5%H_2O	[31]
$BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	**6.0** 700 °C		[11]
$BaHf_{0.7}In_{0.2}Sn_{0.1}O_{3-\delta}$	**0.5** 500 °C **5.7** 700 °C ($p$$H_2O$=0.025 атм.)		[53]
$Ba_{1.03}Zr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	**2.0** 500 °C **11.5** 700 °C		[57]
$BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ + 4 mol% ZnO	**1.3** 500 °C **11.5** 700 °C ($p$$H_2O$ =0.025 атм.)		[58]
$SrHfO_3$	**0.01** 1400 °C Ar		[95]
$SrHfO_3$	**10^{-8}** 500 °C **10^{-6}** 700 °C		[59]
$SrHfO_3$	–	**~1** 1200 °C pO_2=10^{-20} атм.	[96]
$CaHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$	**0.04** 500 °C **0.93** 800 °C 1%H_2–Ar–H_2O (pH_2O = 0.61 kPa)		[67]
	0.7 800 °C 1%H_2–Ar–H_2O	t_H **= 1** 300–550 °C t_H **= 0.64** 900 °C Ar–H_2–H_2O	[67]

$CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$	(pH_2O = 0.61 кПа)	t_O = **1** 300–550 °C t_O = **0.62** 900 °C Ar–O_2–H_2O	
$CaHf_{0.82}Sc_{0.18}O_{3-\delta}$	**0.006** 800 °C N_2–9%O_2		[68]
$CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$	**0.024** 500 °C O_2–H_2O (pH_2O=0.62 кПа)		[97]
$CaHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$	**0.026** 500 °C Ar–2%H_2–H_2O (pH_2O=0.62 кПа)		[97]
$CaHf_{0.88}Y_{0.12}O_{3-\delta}$	**0.004** 800 °C N_2–9%O_2		[98]
$CaHf_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$	**0.0015** 500 °C **7.0** 800 °C воздух (2.5%H_2O)		[66]
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	**5** 500 °C **20** 700 °C O_2 + 5%H_2O	**0.89** 500 °C **0.79** 700 °C O_2 + 5%H_2O	[31]
$BaCeO_3$	**0.05** 700 °C воздух (pH_2O=2.34 кПа)	**0.48** 700 °C воздух (pH_2O=2.34 kPa) **0.04** 700 °C воздух (pH_2O=0.04 кПа)	[2]
$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	**9.5** 500 °C **20.5** 700 °C H_2 + 3%H_2O		[5]
$BaCe_{0.8}Sm_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	**13** 500 °C **29** 700 °C H_2 + 3%H_2O		[5]
$BaCe_{0.75}In_{0.25}O_{3-\delta}$	**0.76** 500 °C **2.7** 800 °C		[100]

	Влажн. Ar (pH_2O=2.34 кПа)		
$BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-\delta}$	**4** 500 °C **8** 700 °C Влажн. Ar+5%		[101]
$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$	**1** 700 °C O_2	**0.25** 700 °C O_2	[90]

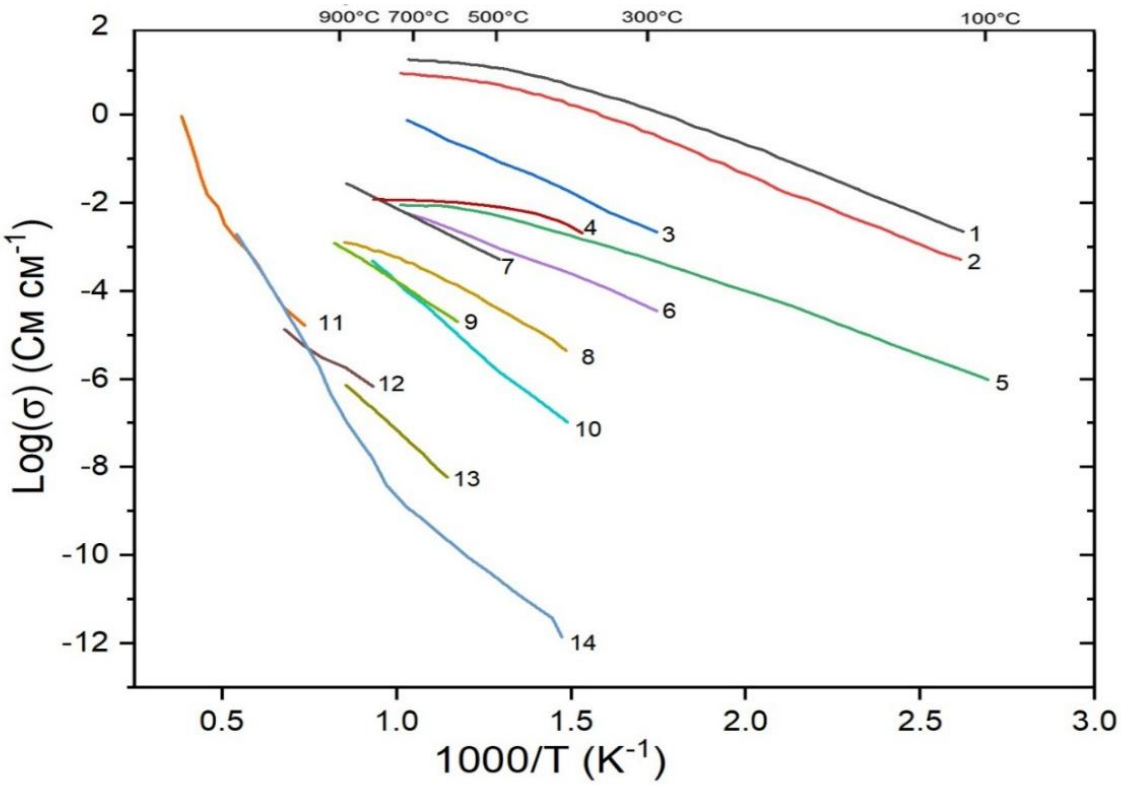


Рисунок 1.4 - Зависимость электропроводностей от температуры для:

1 - $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, H_2 + 5% H_2O [31]; 2 - $BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, H_2 + 5% H_2O [31]; 3 - $BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_3$ + 1 масс.% ZnO, wet Ar + 5% H_2 [103]; 4 - $BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, dry H_2 [102]; 5 - $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$, [102]; 6 - ZrO_2 + 8 mol% Y_2O_3, воздух [103]; 7 - монокристалл ZrO_2 + 8 mol% Y_2O_3, [104]; 8 - $CaHf_{0.88}Y_{0.12}O_{3-\delta}$, N_2 – 9% O_2 [98]; 9 - $BaCeO_3$, воздух (pH_2O = 40 Pa) [2]; 10 - $CaHf_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$, влажный воздух (2.5% H_2O) [66]; 11 - $SrZrO_3$ [95]; 12 - $CaHf_{0.94}Sc_{0.06}O_{3-\delta}$, N_2 – 9% O_2 (pH_2O -) [68]; $CaHfO_3$,13 - 1% H_2 – Ar – H_2O (pH_2O = 0.61 kPa) [67] 14 - $SrHfO_3$[59]

1.3.7 Применение гафнатов ЩЗЭ в электрохимических устройствах

Сочетание высокой химической стабильности, высокой ионной проводимости и высоких чисел переноса ионов говорит о возможности применения гафнатов ЩЗЭ в качестве электролита в различных типах электрохимических устройств. В этом разделе представлены примеры использования этих материалов в электрохимических датчиках и топливных элементах. Эффективность протонпроводящего топливного элемента на основе несущего электролита $BaHf_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ с платиновыми электродами была оценена в работе [10]. Электролит имел толщину 530 мкм и относительную плотность 94.7%. Эффективность элемента оценивалась с использованием влажного водорода (3% H_2O) в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя при температурах 500-700°C. Измеренные значения НРЦ элемента были меньше теоретических значений, что могло быть вызвано существенной дырочной проводимостью в электролите. Низкая максимальная мощность (10.21 МВт/см^2 при 700°C) может быть обусловлена также значительными омическими потерями из-за большой толщины электролита.

ТОТЭ с тонким слоем электролита обычно демонстрируют более высокие эксплуатационные характеристики [104]. Протонпроводящий твердооксидный топливный элемент с тонким электролитом $BaHf_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BHCYYb) был изготовлен и испытан в работе [9]. Толщина слоя электролита составляла около 10 мкм. Для тестирования топливного элемента увлажненный H_2 (3% H_2O) и атмосферный воздух подавались к топливному и воздушному электроду. Были достигнуты пиковые значения плотности мощности 1,1 и 1,6 Вт/см^2 при 600 и 700°C, что является хорошими характеристиками для ТОТЭ. Для сравнения, топливный элемент на несущем аноде с электролитом $SrZr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.1}O_{3-\mu}$ толщиной 10 мкм, анодом Ni-SZCY и катодом $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ показал пиковую плотность мощности всего 0.170 Вт/см^2 при температуре 600°C при подаче увлажненного

H_2 (5% H_2O) в качестве топлива и воздуха в качестве окислителя, несмотря на высокую газонепроницаемость устройства [105].

В работе [106] изучен топливный элемент на несущем аноде с электролитом $Ba(Ce_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ толщиной 35 мкм, анодом $Ni\text{-}Ba_{0.96}(Ce_{0.66}Zr_{0.1}Ni_{0.04}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ и катодом $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–BCZY. Топливный элемент продемонстрировал пиковую плотность мощности 0.973 Вт/см^2 при температуре 700°C при подаче водорода и воздуха на анод и катод соответственно, что значительно ниже мощности, полученной в работе [9]. Было показано, что изготовленная ячейка эффективно работает и в режиме электролизера-H_2O и CO_2. Длительные (700 часов) испытания электролизера подтвердили его высокую стабильность.

В работе [107] исследовали топливный элемент на основе $BaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$. Композитные электроды Ni-NCAL (NCAL – $Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO_{2-\delta}$) были изготовлены путем нанесения суспензии, состоящей из порошка NCAL, терпинеола и этанола, на подложки из никелевой пены. Покрытые подложки высушивали при 120 °C в течение 20 минут для обеспечения механической стабильности токосъемников. Электролитный порошок равномерно смешивали с поливинилидендифторидом (ПВДФ) в шаровой мельнице и затем высушивали. Симметричные топливные элементы с конфигурацией Ni-NCAL / $BaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ (в смеси с ПВДФ) / Ni-NCAL изготавливали посредством одноосного прессования керамических порошков $BHfO_3$ и $BaHf_{0.85}In_{0.15}O_{3-\delta}$ (BHI15) между двумя электродами Ni-NCAL при давлении 200 МПа. Перед измерением рабочих характеристик симметричную ячейку фиксировали в специальном устройстве, выдерживали при 600 °C в течение 1 часа, а затем охлаждали до 550 °C. Изготовленные ячейки имели общую толщину 0.82 мм, при этом толщина электролитного слоя между электродами Ni-NCAL (диаметр 13 мм, активная площадь 0.64 см²) составляла 0.61 мм. Допирование $BaHfO_3$ индием приводит к значительному повышению его протонной проводимости при сохранении структурной стабильности. С помощью модели дефектного равновесия, метода концентрационной ячейки и

изотопных H/D-экспериментов подтверждено, что основным механизмом переноса является протонный транспорт, при этом энергия активации снижается до 0.42 эВ (x = 0.15). Оптимальный состав (BHI15) продемонстрировал число протонного переноса 0.95, электропроводность 0.33 См·см$^{-1}$ и пиковую плотность мощности 956 мВт·см$^{-2}$ при 550 °C, что на 23% превосходит характеристики ячейки с недопированным электролитом. Эти результаты позволяют рассматривать $BaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ в качестве перспективного электролита для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, сочетающего высокую протонную проводимость, стабильность и пиковую плотность мощности. В дальнейших исследованиях целесообразно изучить долговременную устойчивость в рабочих условиях, а также провести модификацию межфазных границ для дополнительного снижения поляризационных потерь.

В работе [92] из серии $BaHf_{0.1}Ce_{0.7}R_{0.2}O_{3-\delta}$ (R = Yb, Er, Y, Gd, Sm) выбрали состав $BaHf_{0.1}Ce_{0.7}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ (BHCY) для использования в качестве электролита в топливном элементе, поскольку он обладает высокой химической стабильностью к H_2O и CO_2 и хорошей совместимостью с композитным электродом NiO-BHCY. Элемент на несущем электроде Ni-BHCY с электролитом BHCY толщиной 10 мкм и противоэлектродом $Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\mu}$ был протестирован в режимах топливного элемента и электролизера. При температуре 650°C максимальная удельная мощность топливного элемента достигала 1.8 Вт/см^2, в то время как электролизер демонстрировал плотность тока 3 А/см^2 при напряжении 1.3 В. Кроме того, элемент продемонстрировал хорошую долговременную стабильность как в режиме топливного элемента, так и в режиме электролизера.

В работе [11] изготовлен и апробирован датчик водорода на основе электролита $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$. Планарный импедансометрический датчик, состоящий из плотного диска $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ и рабочего электрода ZnO, был изготовлен следующим образом. Пористый слой $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ наносили на поверхность плотного диска $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ методом

трафаретной печати и спекали при 1600°C в течение 5 часов. Затем пористый слой пропитывали раствором нитрата цинка, сушили и прокаливали при температуре 900°C в течение 3 часов. Платиновый электрод сравнения был нанесен на противоположную сторону диска. Полученный элемент был протестирован в атмосфере Ar–H_2 при температуре 500-700°C. Датчик продемонстрировал отличную чувствительность к H_2, быстрое время отклика, хорошую стабильность и воспроизводимость при температуре 600°C.

Другой тип датчика, а именно датчик предельного тока, также известный как амперометрический датчик, был разработан в работе [111]. В датчике в качестве протонного электролита использовался $BaHf_{0.7}Sn_{0.1}In_{0.2}O_{3-\delta}$, а в качестве плотного диффузионного барьера - $BaHf_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, который обладает смешанной протонно-электронной проводимостью. Измерения в рабочем режиме датчика показали появление плато предельного тока на кривых зависимости тока от напряжения и почти линейную зависимость предельного тока от концентрации H_2 при 400-600°C, что доказало применимость допированных гафнатов бария для определения концентрации водорода. Электролит того же состава, $BaHf_{0.7}Sn_{0.1}In_{0.2}O_{3-\delta}$, был использован в качестве водородопроницаемой мембраны для разделения водорода благодаря его высокой ионной проводимости ($5.69\cdot10^{-3}$ См·см$^{-1}$ во влажном воздухе при 700°C) и превосходной химической стабильности в чистом H_2 , а также при наличии примесей CO_2, H_2S и H_2O, как правило, содержащихся в топливном газе [53]. Поверхность плотного диска $BaHf_{0.7}Sn_{0.1}In_{0.2}O_{3-\delta}$ покрывали платиновой пастой, которая обеспечивала электронный перенос. Количество полученного водорода, которое контролировали с помощью газового хроматографа, возрастало с увеличением содержания водорода в подаваемом газе и составило 0.3 мл·мин$^{-1}$·см$^{-2}$ при температуре 900°C и концентрации водорода 70%.

1.4 Выводы по обзору литературы

Анализ литературных данных по физико-химическим свойствам перовскитов на основе гафнатов ЩЗЭ показывает, что эти материалы отличаются более высокой химической и термической устойчивостью, по сравнению с протонпроводящими перовскитами на основе цератов и цирконатов ЩЗЭ, и подходящими транспортными свойствами для применения в протонных электрохимических устройствах. Следует отметить, что протоники на основе гафнатов ЩЗЭ остаются недостаточно изученными, особенно соединения на основе $SrHfO_3$. Следовательно, исследование допированных гафнатов стронция, предпринятое в рамках данной работы, в настоящее время является актуальной задачей.

Постановка целей и задач исследования

Цель работы заключалась в установлении закономерностей влияния акцепторного допирования и содопирования на кристаллическую структуру и физико-химические свойства гафнатов стронция, перспективных протонных электролитов.

В связи с этим были поставлены следующие основные **задачи:**

1. Синтезировать гафнаты стронция, допированные одной и двумя акцепторными примесями, $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Sc, Y, Yb, Lu) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_yO_{3-\delta}$ (R=Y, Lu).
2. Изучить фазовый состав, кристаллическую структуру и микроструктуру образцов методами ренгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной микроскопии.
3. Модифицировать технологию спекания для получения керамических образцов высокой плотности.
4. Исследовать термическое поведение образцов в сухой и влажной атмосфере.
5. Изучить электропроводность в зависимости от внешних условий (температура, pO_2, pH_2O) постоянно- и переменнотоковыми методами.
6. Изучить способность к гидратации наиболее проводящих образцов.
7. Определить наиболее перспективные для практического применения составы.
8. Апробировать керамику на основе гафната стронция в качестве электролита в амперометрическом датчике для измерения концентрации монооксида азота и паров воды.

Глава 2. Экспериментальные и расчетные методы

2.1 Получение гафнатов стронция

Гафнаты ЩЗЭ обладают рядом физических свойств, затрудняющих получение газоплотной керамики, которые было необходимо учитывать при синтезе и спекании образцов. К таким свойствам относятся:

1. Высокая тугоплавкость. Чем выше температура плавления вещества, тем при более высоких температурах сложные оксиды синтезируются и спекаются в газоплотную керамику.
2. Способность гафнатов к гидратации. Поглощение воды вызывает изменение объема кристаллической решетки, что может приводить к образованию трещин и разрушению образцов.

2.1.1 Твердофазный синтез

Большая часть образцов была синтезирована методом твердофазного синтеза по классической керамической технологии. Выбор в его пользу обоснован, хорошей контролируемостью условий синтеза и высокой воспроизводимостью.

Образцы получали в высокотемпературной печи с дисилицид-молибденовыми нагревательными элементами Nabertherm. Навески порошков гомогенизировали в планетарной мельнице Retsch PM 100 с мелющими телами из диоксида циркония в среде изопропилового спирта в течение полутора часов. Затем порошки были высушены и спрессованы в таблетки. Синтез был проведен при температуре 1450°C, после чего образцы были снова перетерты в мельнице и повторно спрессованы и спечены при температуре 1600°C в течение 8 часов. Оба этапа проводили в алундовых тиглях в жертвенном порошке того же состава, что и образец. Общая схема синтеза представлена на рисунке 2.1.

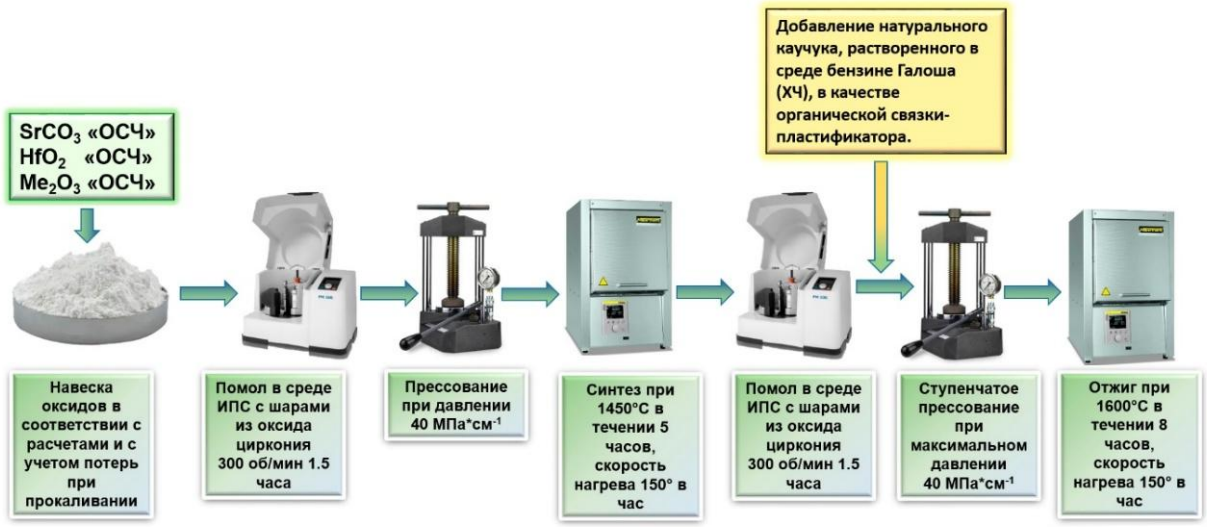


Рисунок 2.1 – Общая схема твердофазного синтеза гафнатов

2.1.1.1 Расчет навесок и реактивы

Расчет навесок реактивов производили на основе стехиометрических соотношений компонентов, а также с учетом поправки на коэффициент потерь массы при прокаливании (КППП). Определение КППП осуществляли экспериментальным путем посредством отжига исходных реактивов в муфельной печи с использованием платиновых тиглей. Прокаливание проводили при температуре 1000 °С в течение 1.5 часов. На первом этапе навеску порошкообразного реактива помещали в предварительно взвешенный платиновый тигель, после чего проводили его взвешивание на аналитических весах. Далее тигли с образцами загружали в муфельную печь и прокаливали. По окончании прокаливания тигли извлекали из рабочей зоны печи при температуре до 400 °С, что необходимо для предотвращения адсорбции атмосферной воды и газов (N_2, CO_2) на поверхности прокаленных порошков и тигли с содержимым повторно взвешивали на аналитических весах. По разнице масс до отжига и после рассчитывали величину КППП. Класс чистоты реактивов и КППП представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 − Характеристика исходных веществ и коэффициенты потерь при прокаливании

Исходные вещества	Класс чистоты реактива	КППП
$SrCO_3$	ОСЧ	1.01
HfO_2	ГФО-1	1.01
Sc_2O_3	ОСЧ	1.04
Y_2O_3	ОСЧ	1.01
Yb_2O_3	ОСЧ	1.02
Lu_2O_3	ОСЧ	1.01

2.1.1.2 Особенности прессования керамики гафнатов ЩЗЭ

Синтезированные порошки тщательно перетирали в среде изопропилового спирта в планетарной мельнице с мелющими телами из диоксида циркония. Затем добавляли натуральный каучук в среде гексана или бензина галоши. Для уплотнения керамики, добавляли массу навески каучука равную 1/10. Увеличение количества связующего органического вещества не приводило к уменьшению плотности полученной керамики. Далее, после тщательного перемешивания каучука с порошком и высыхания, смесь помещали в прессформу круглого сечения и прессовали лабораторным прессом. Особенность режима прессовки гафнатов стронция заключалась в том, что прессование проводилось в несколько этапов – после поднятия давления на каждую тонну образец выдерживался под постоянным давлением до прекращения его падения, это необходимо для более равномерного распределения частиц. Таким образом прессование было ступенчатым. Наличие органической связующего-пластификатора учитывали в температурном режиме спекания.

2.1.1.3 Температурный режим синтеза и спекания

Температурный режим подбирался с учетом особенностей гафнатов стронция. Скорость нагрева на этапах синтеза и спекания составляла 100 °С в час. Для минимизации порообразования в процессе спекания были предусмотрены изотермические выдержки при 350 °С и 600 °С длительностью 60 минут каждая, что обусловлено присутствием связующего-пластификатора. При 350 °С происходит выгорание связующего-пластификатора, а при 600 °С — удаление остаточного углерода из керамики.

Спекание проводилось при температуре 1600–1650 °С. По завершении выдержки в интервале 1600–1650 °С в течение 8 часов температура снижалась до 1450°С и проводилась вторая выдержка в течение 5 часов, после проводилось охлаждение. При этом учитывалось изменение объема керамики, связанное с гидратацией, которое может вызывать рост микронапряжений и образование трещин. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в диапазоне температур от 750 до 550 °С, поэтому охлаждение в указанном интервале осуществлялось со скоростью 50 °С в час. Температурный режим спекания представлен на рисунке 2.2.

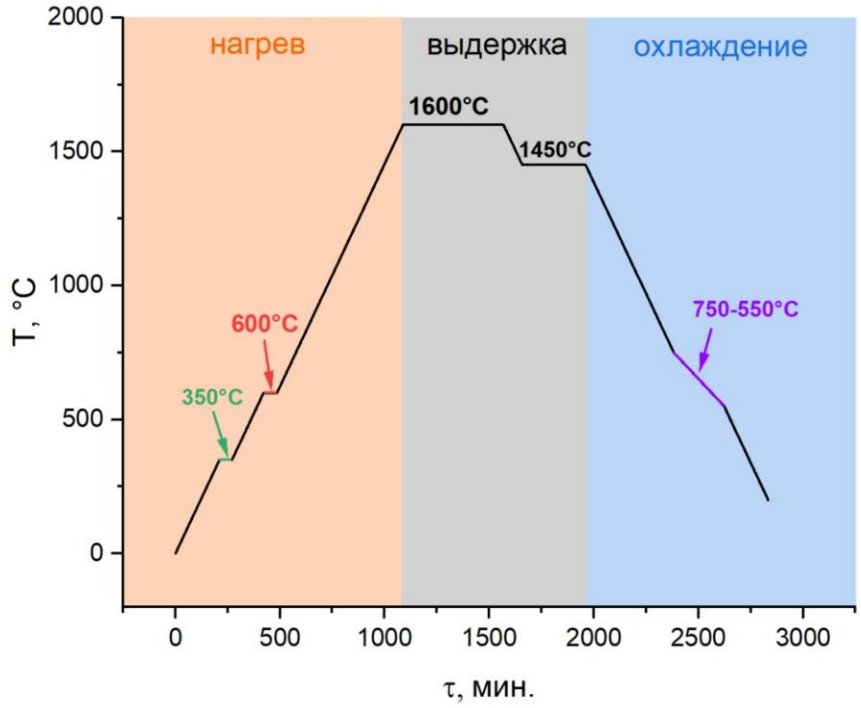


Рисунок 2.2 – Температурный режим спекания гафнатов стронция

2.1.2 Растворный метод синтеза

Оксид гафния IV реагирует с галогенидами (F, Cl) в присутствии углерода или CO при недостатке кислорода в температурном диапазоне от 150°C до 500°C. В результате реакции образуются тетрахлорид или тетрафторид гафния. После оксохлорид гафния разлагается при температуре 200-300°C на тетрахлорид и оксид. Из-за этого керамика, получаемая растворным автопиролитическим методом, может быть загрязнена галогенидами. Растворный синтез с использованием хлоридов/фторидов оставляет высоким риск сохранения ионов хлора или фтора в структуре керамики. Кроме того, параллельно может образовываться хлорид стронция, который будет активно улетать при горении, изменяя стехиометрические соотношения ионов. Поэтому в качестве растворной формы гафния был выбран оксодигидроксид гафния, который не содержит галогенов. Для получения оксодигидроксида был выбран способ, который применяют для растворения ниобия. Оксид гафния растворяли через комплексообразование с пятикратными избытками концентрированной серной кислоты и сульфата аммония. Полученный комплекс гафния разрушали аммиаком при pH= 3.5-4.0 и осаждали в виде аморфного $HfO(OH)_2 \cdot nH_2O$, как показано на рисунке 2.3 слева, после чего промывали дистиллированной водой в воронке Бюхнера. Отсутствие сульфат ионов в фильтрате проверяли нитратом бария. После чего высушивали в течении 5-10 часов при 60°C.

Далее оксодигидроксид гафния растворяли в избытке азотной кислоты при нагревании на лабораторной плитке с магнитной мешалкой при 150°C, получая раствор оксонитрата гафния. К нему добавляли растворы нитрата стронция и нитрата скандия в рассчитанных стехиометрических соотношениях с учетом коэффициента потерь при прокаливании. Чтобы избежать выпадения в осадок ионов гафния и стронция, pH раствора доводили до 3.5–4 с помощью концентрированного водного раствора аммиака (ОСЧ).

После получения стехиометрического раствора нитратов металлов к нему добавляли лимонную кислоту. Схема растворного синтеза представлена на рисунке 2.3.

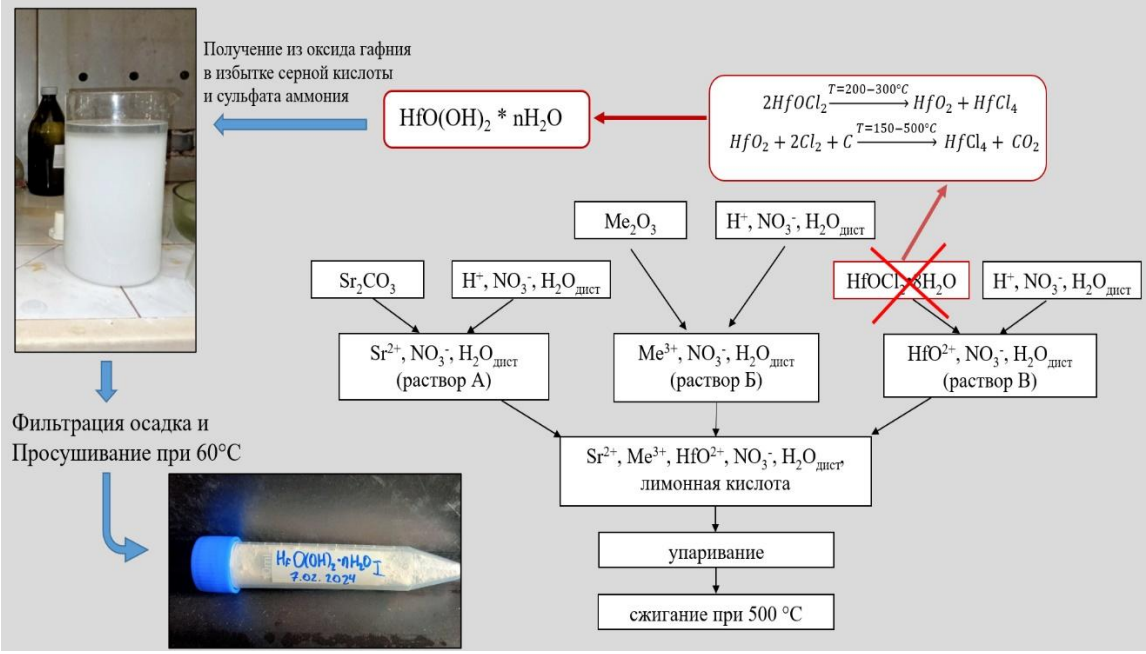


Рисунок 2.3 – Схема растворного автопиролитического синтеза гафнатов стронция

Количество органического топлива для синтеза гафната стронция, было рассчитано с учетом дентантности лимонной кислоты равной 3, то есть с учетом того, сколько необходимо молекул лимонной кислоты для образования комплекса с каждым типом ионов металлов. Кроме того, было учтено, что гафний в водных растворах существует в виде иона HfO^{2+} [110], по формуле:

$$\left(\frac{2}{3}\nu_{SrO_2} + \nu_{M_2O_3} + \frac{2}{3}\nu_{HfO_2}\right) * 2 * M_{C_6H_8O_7} \quad (2.1)$$

Где, ν_{SrO_2}, ν_M, и ν_{Hf} – соответствующие количества молей металлов, $M_{C_6H_8O_7}$ – молярная масса лимонной кислоты.

Полученный раствор упаривали на лабораторной плите при температуре 120°С до консистенции вязкого геля, после чего температура на плитке поднимали до 360°С, чтобы инициировать его самовоспламенение. Горение геля было интенсивным, а полученный порошок был объемным и ультрамелкодисперсным (рисунок 2.4).

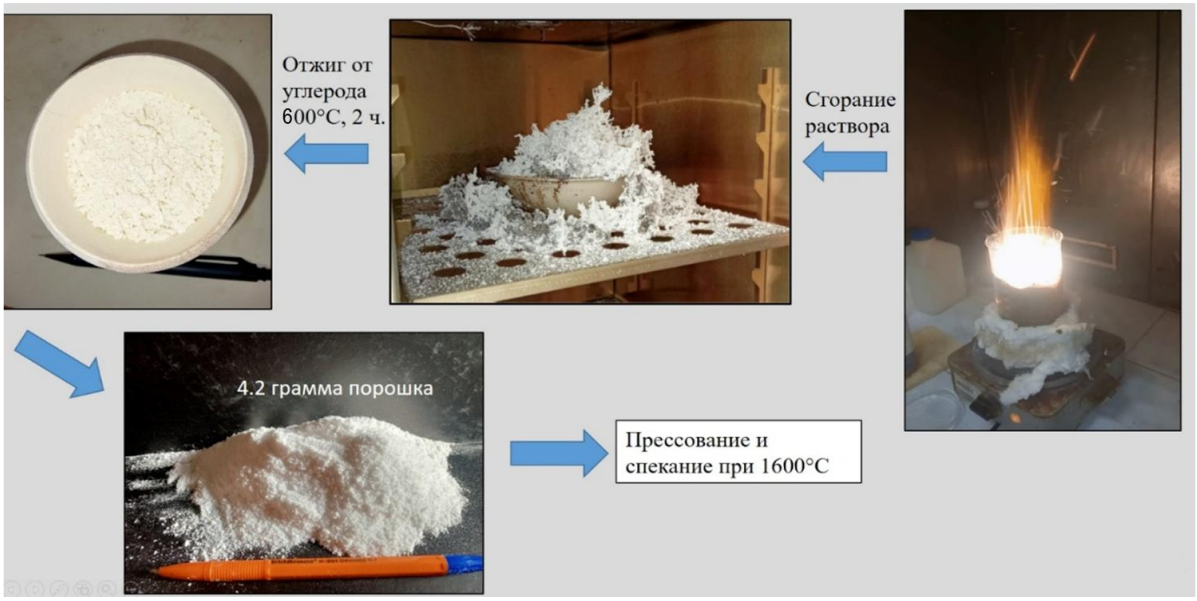


Рисунок 2.4 – Стадии получения ультрамелкодисперсного порошка допированного гафната стронция.

Синтезированный порошок декарбонизировали дожиганием в воздушной среде в течение 2 часов при температуре 600°C, после чего перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки в круглой прессформе на лабораторном прессе при давлении 40 МПа с добавлением органической связующего – растворенного в гексане натурального каучука. Спрессованные таблетки спекали при температуре 1600°C в течение 6 ч.

2.2 Аттестация структуры и фазового состава

2.2.1 Рентгенофазовая аттестация образцов

Фазовый анализ всех полученных образцов проводили методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10° до 90° со скоростью сканирования 1° мин$^{-1}$ и шагом 0.02° с использованием излучения Cu $K\alpha_1$ (λ = 1,5406 Å) на дифрактометрах D-Max 2200, Rigaku, Токио, Япония и D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия).

Чтобы избежать погрешности в определении параметров ячеек из-за гидратации, перед съемкой дифрактограмм порошки сушили при 800°C в течение 6 часов в потоке осушенного воздуха.

2.2.2 Рентгеноструктурный анализ образцов

Определение параметров элементарной ячейки и пространственной группы кристаллической структуры проводили в бесплатном программном обеспечении Fullprof методами Ле Бейла и Ритвельда, Построение объемных визуальных моделей структур на основе рассчитанных данных осуществлялось в программном обеспечении Vesta.

2.2.3 Метод определения относительной плотности образцов

Теоретическую плотность кристалла $\rho_{теор}$ (г/см^3) рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot z_F}{N_A \cdot V_{эя}} \qquad (2.2)$$

где M − молярная масса (г/моль), z_F – число формульных единиц в элементарной ячейке, N_A − число Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$) и $V_{эя}$ – объем элементарной ячейки (см^3), рассчитанный по данным РФА.

Геометрическую плотность определяли по формуле:

$$\rho_{\text{геом}} = \frac{4m}{\pi d^2 h} \qquad (2.3)$$

Высоту (h) и диаметр (d) керамических образцов определяли с помощью микрометра, а массу (m) с помощью аналитических весов. Относительную плотность образцов ρ определяли, как отношение геометрической плотности к теоретической согласно формулам 2.2 и 2.3:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{геом}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100\% \qquad (2.4)$$

2.2.1 Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская микроскопия

Исследование морфологии образцов проводилось на электронных сканирующих микроскопах MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) и KYKY-EM8000 (KYKY, Китай). Ускоряющее напряжение составляло 10-20 кВ, использовались режимы вторичных и обратно-рассеянных электронов

Шлифы поперечного сечения образцов готовили путем заливки образца эпоксидной смолой и дальнейшей шлифовкой на алмазных абразивных суспензиях разной величины зерна. Так как гафнаты стронция не проводят электроны, после шлифовки все образцы покрывали тонким слоем меди в среде аргона на установке Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания). Средний размер зерен рассчитывали в программном обеспечении imageJ методом пересечений. Для этого на микроизображения накладывали несколько линий, образующих сетку, и определяли количество пересечений линий с границами зерен. Далее средний размер зерна рассчитывали как отношение суммарной длины всех линий к общему количеству пересечений.

Карты распределения элементов снимали на установке для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350/X–max 80 (Oxford Instruments, Великобритания) с безазотным детектором со спектральным разрешением 129 эВ и активной площадью кристалла 80 мм^2. Предел обнаружения для большинства элементов равен 0.05 ÷ 0.1 мас.%, погрешность определения состава 1 ÷ 2%.

2.2.2 Метод БЭТ

Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) использовался для определения удельной поверхности порошков гафнатов стронция полученных растворным автопиролитическим методом. Измерения проводились на приборе СОРБИ N 4.1 (Meta, Россия) с пределом допускаемой относительной погрешности измерений удельной поверхности ±6%. В качестве газа адсорбата использовался аргон, в качестве газа носителя – гелий, оба чистотой выше 99.99%.

2.3 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования гидратации синтезированных фаз (в порошкообразном состоянии) в условиях медленного охлаждения выполняли на термовесах Pyris 1 TGA («Perkin-Elmer»). Измерения в потоке увлажненного аргона со скоростью 100 мл/мин проводили в интервале температур 30–980 °C по следующей схеме: 1) быстрый нагрев до 1000°C со скоростью 5 °C/мин; 2) изотермическая выдержка продолжительностью 10 ч; 3) медленное ступенчатое охлаждение с шагом 25 °C с выдержками от 1.5 часов до 5 часов для установления равновесных состояний.

Термогравиметрические исследования дегидратации полученных фаз выполняли в режиме нагрева в атмосфере сухого аргона с использованием термоанализатора TG STA 409 PC Luxx («Netzsch») и термовесах Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer). Измерения предварительно гидратированных образцов проводили в интервале температур 30–1000 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин в потоке сухого аргона 30 мл/мин.

Энтальпию гидратации протонпроводящих оксидов можно рассчитать по данным термогравиметрии [17, 113−117]. Расчеты с помощью теории плотности функционала [118, 119] или измерения методом калориметрии [120, 121] используются в работах реже.

Концентрацию протонов (n_{OH}, моль/моль оксида) определяют по уравнению 2.5:

$$n_{OH} = \frac{2 \cdot \Delta m \cdot M_s}{m_s \cdot M_{H2O}}, \quad (2.5)$$

где Δm – изменение массы образца при дегидратации, M_s – молярная масса образца, m_s – масса образца, M_{H2O} – молярная масса воды.

Концентрацию кислорода можно определить из уравнения 2.6:

$$[O_O^{\times}] = 3 - {}^{1}/_{2}\, x - n_{OH}, \quad (2.6)$$

где x – концентрация допанта в образце, n_{OH} – концентрация протонов.

Концентрацию свободных вакансий кислорода определяют из уравнения 2.7:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = {}^1/_2\, x - n_{OH} \quad (2.7)$$

Энтальпию и энтропию гидратации рассчитывают из соотношения 2.8:

$$K_h = \frac{[OH_O^{\bullet}]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}][O_O^{\times}]pH_2O} = \exp\left(\frac{\Delta S_{hydr}^0}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta H_{hydr}^0}{RT}\right), \quad (2.8)$$

где ΔS_{hydr}^0 и $-\Delta H_{hydr}^0$ стандартные энтропия и энтальпия гидратации, R - универсальная газовая постоянная, T – температура K_h . - константа равновесия реакции гидратации (уравнение 1.7).

2.4 Рамановская оптическая спектроскопия

Физической основой метода служит эффект неупругого рассеяния монохроматического света, открытый Ч. В. Раманом: при облучении твердообразного образца когерентным лазерным излучением в рассеянном свете наряду с упругой рэлеевской компонентой с исходной частотой присутствуют слабые неупругие компоненты с частотами, соответствует частоте колебательного перехода в веществе. Измерения проводились на Рамановском микроскоп-спектрометре U 1000 (Renishaw, Англия). Метод использовался для оценки химической устойчивости образцов к углекислому газу и парам воды с помощью анализа валентных колебаний групп OH^- и CO_3^{2-} на КР-спектрах в диапазоне температур 25-400°C.

2.5 Метод измерения термического коэффициента линейного расширения керамических материалов

Линейное температурное расширение образцов было исследовано методом линейной дилатометрии в сухом и влажном воздухе на электронном приборе измерения длины Tesatronic TT-80 (TESA Technology, Швейцария). Сухой воздух задавался пропусканием атмосферного воздуха через цеолиты в замкнутом газовом контуре. Влажный задавался аналогичным образом с прокачкой атмосферного воздуха через термостатированный барботер. На

рисунке 2.5 представлено схематичное изображение измерительной части дилатометра.

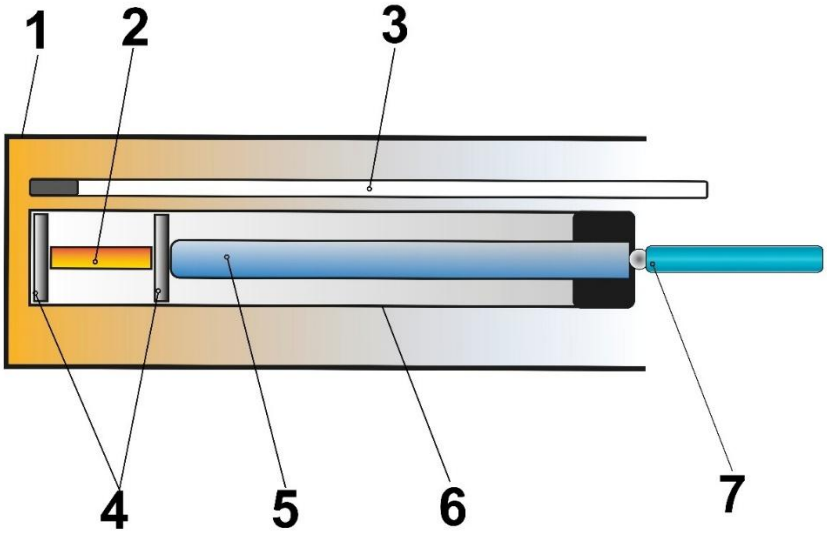


Рисунок 2.5 – Схематичное изображение измерительной части дилатометра: 1 – трубчатая печь, 2 – образец, 3 – платина-платинородиевая термопара, 4 – стеклянные прокладки, 5 – толкающий стержень, 6 - трубчатый держатель образцов, 7 – щуп дилатометра

Торцы образцов для измерений шлифовались на круге с алмазным абразивом до плоскопараллельности сторон прямоугольного образца, чтобы избежать погрешности измерений. После чего микрометром измерялась длина образца L_0

По данным относительного изменения линейных размеров образцов рассчитывались их термические коэффициенты линейного расширения по формуле 2.9:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \qquad (2.9)$$

где L_0 – начальная длина образца, ΔL – текущее изменение длины образца при изменении температуры $\Delta T = T - T_0$, T_0 – начальная температура.

2.6 Методы исследования транспортных свойств

Для более полного исследования транспортных свойств использовали четырехзондовый постояннотоковый метод и метод импедансной спектроскопии.

2.6.1 Четырехзондовый постояннотоковый метод

Электропроводность образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ измеряли постояннотоковым четырехзондовым методом в интервале температур 450–900°C в сухом и влажном (pH_2O=3.0 кПа) воздухе. Схема измерительной ячейки представлена на рисунке 2.6.

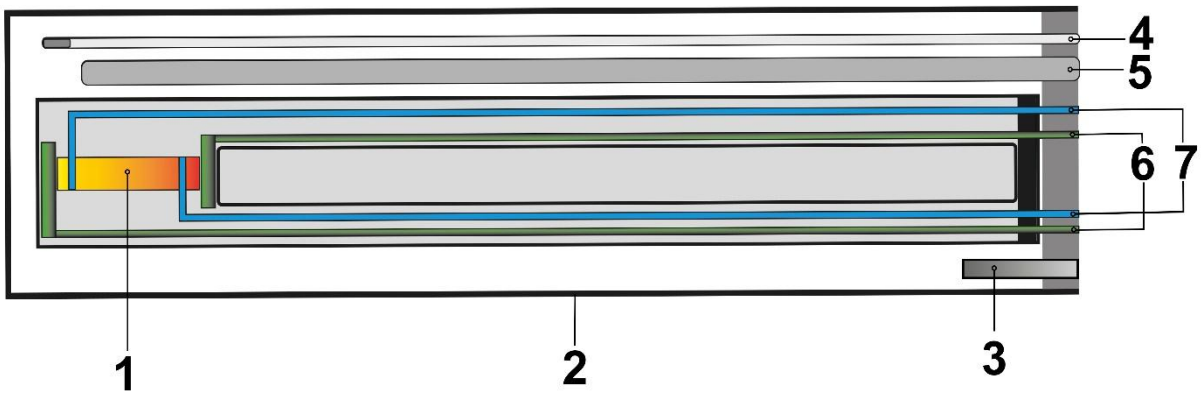


Рисунок 2.6 – Схема измерительной ячейки для четырехзондового метода: 1 – образец, 2 – трубчатая печь, 3 – газотводящая трубка, 4 – платина-платинородиевая термопара, 5 – газоподводящая трубка. 6 – токовые электроды из платины, 7 – потенциальные электроды из платины

Удельную электропроводность образца рассчитывали по формуле 2.10:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \qquad (2.10)$$

где R – сопротивление образца, l – расстояние между потенциальными потенциальными электродами, S – площадь сечения образцов.

Энергию активации проводимости рассчитывали по уравнению Аррениуса 2.11:

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

где A – предэкспонециальный множитель, T – абсолютная температура; k_B – постоянная Больцмана. Значения E_a выражали в единицах электрон-Вольт (эВ).

Электропроводность образцов измеряли в диапазоне температур 450 – 900 °C. Для этих измерений из таблеток вырезали образцы длиной 15 мм с прямоугольным сечением площадью 3.5·3.5 мм. Затем на торцы образцов была нанесена электродная паста на основе спиртового раствора канифоли и мелкодисперсной платины в качестве токовых электродов. Далее в качестве потенциальных электродов для измерения падения напряжения вдоль образца были прикреплены 2 петли по периметру сечения образца из платиновой проволоки диаметра 0.2 мм и промазаны электродной платиновой пастой для надежности контакта. Расстояние между потенциальными электродами составляло 6-7 мм. Пористые платиновые электроды припекались при температуре 1050 °C в течение 1.5 часов. Измерения проводили в сухой и влажной атмосферах. Сухую атмосферу создавали в замкнутом газовом контуре путем пропускания атмосферного воздуха в замкнутом газовом контуре через колонку, заполненную гранулами цеолита. Парциальное давление водяного пара в сухом воздухе было измерено гигрометром Байкал-3М (Эталон, Иркутск, Россия) и составило ~0.1 кПа. Влажный воздух создавался путем пропускания атмосферного воздуха в замкнутом газовом контуре через барботер с дистиллированной водой, помещенный в термос с водой, температура которой поддерживалась 24 °C (pH_2O = 3.0 кПа).

Для измерения электропроводности от парциального давления кислорода использовали ячейку, показанную на рисунке 2.6. К газовому контуру подключали кислородный насос, последовательно соединенный с

колонкой цеолитов для измерения в сухой атмосфере или с барботером для измерения во влажной атмосфере.

Температура регулировалась с помощью терморегулятора-измерителя Термодат-14е5 с калиброванной платина-родиевой термопарой. Парциальное давление кислорода задавалось при помощи автоматического регулятора давления кислорода АРДК и кислородного насоса на основе трубки из стабилизированного иттрием оксида циркония.

2.6.2 Импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия применялась для оценки вкладов зернограничной и объемной проводимости в общую. Измерения проводились на потенциостате Zive MP2 (Корея) в сухом и влажном воздухе в диапазоне температур 300-650°С. Влажность воздуха задавалась с помощью продувания атмосферного воздуха в замкнутом контуре через термостатированный барботер, а в случае сухого воздуха через колонку, заполненную гранулами цеолита. Импеданс ячейки измерялся в диапазоне частот 0.01 Гц – 1 МГц при амплитуде 50 мВ с 30 точками на декаду. В качестве токосъемников использовались платиновые сетки размером 0.5 × 0.5 см. К каждой сетке были приварены две платиновые проволоки, что позволило использовать четырехпроводную схему подключения ячейки к измерителю импеданса и, таким образом, исключить влияние сопротивления токоподводящих проводов. Измерения импеданса проводились в интервале температур 450–650 °С в сухом (pH_2O = 0.1 кПа) и увлажненном (pH_2O = 3.2 кПа) воздухе.

Ячейка для измерений с сетчатыми электродами, схема которой представлена на рисунке 2.7, помещалась в трубчатую печь с металлическим экраном, соединенным с заземлением, для минимизации наводок.

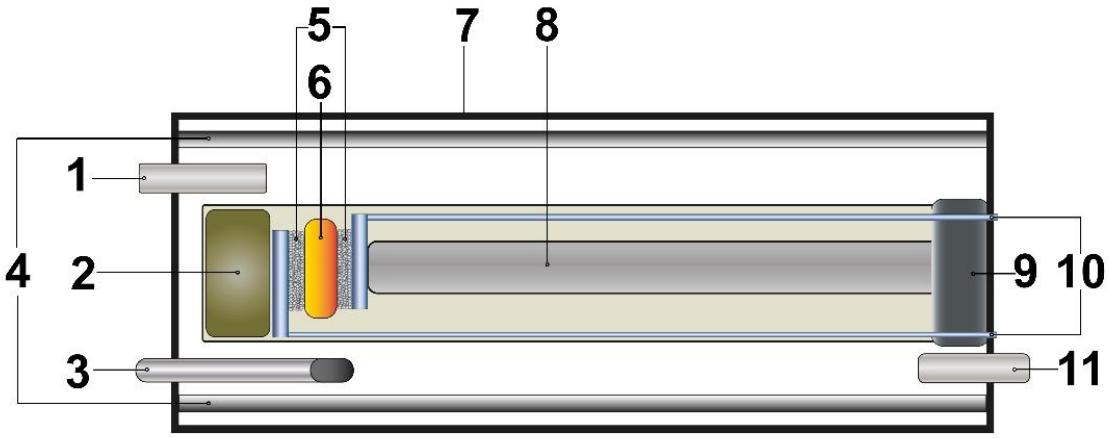


Рисунок 2.7 – Схематическое изображение измерительной ячейки для импеданса: 1 – газоотводящая трубка, 2 – диэлектрическая керамическая прокладка, 3 – платина-платинородиевая термопара, 4 – металлический экран замкнутый на заземление, 5 – припеченные к образцу пористые металлические электроды (серебро/платина), 6 – образец, 7 – печь электросопротивления, 8 – толкающий стержень, 9 – герметично прилегающая к печи крышка ячейки, 10 – платиновые газопроницаемые электроды, 11 – газоподводящая керамическая трубка

В ходе работы были протестированы электроды трех типов: платиновые, серебряно-палладиевые и серебряные. Платиновые электроды изготавливались путем нанесения платиновой пасты на предварительно отшлифованные образцы. Платиновая паста состояла из спиртовой основы с добавлением канифоли и порошка платины. Припекание электродов проводили при температуре 1050 °С в течение 90 минут. Такие электроды демонстрировали хорошую адгезию к поверхности гафнатов, однако отклик электродных процессов на спектрах импеданса значительно возрастал с увеличением влажности атмосферы и маскировал отклик образца.

Серебряно-палладиевые электроды припечь не удалось: после припекания они полностью отслаивались, что делало их непригодными для измерений. Заводская серебряная паста (паста для металлизации пьезокерамических изделий, Научно-производственное объединение «Элма»,

СССР) также не припекалась, собираясь в шарики и чешуйки на поверхности (рисунок 2.8, а).

Варьирование температуры припекания, предварительная очистка образцов в лабораторной ультразвуковой ванне, отжиг образцов при 1450°С перед нанесением не привели к улучшению припекания электродов. Для решения проблемы был подобран состав и получена серебряная паста. В качестве органического связующего применяли поливинилбутираль (ПВБ), растворителем служил изопропиловый спирт. К мелкодисперсному серебряному порошку, полученному растворным методом, добавляли 20 массовых % оксида серебра, а в качестве антикоагулянта использовали глицерин (ОСЧ) в количестве не более 0.5 мас.%. Перед нанесением пасты образцы шлифовали на алмазном круге до плоскопараллельности сторон, после чего отмывали в изопропиловом спирте в лабораторной ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Затем наносили кистью серебряную пасту и припекали при температуре 710 °С в течение 90 минут. В результате были получены пористые электроды с хорошей адгезией, представленные на рисунке 2.8 б.

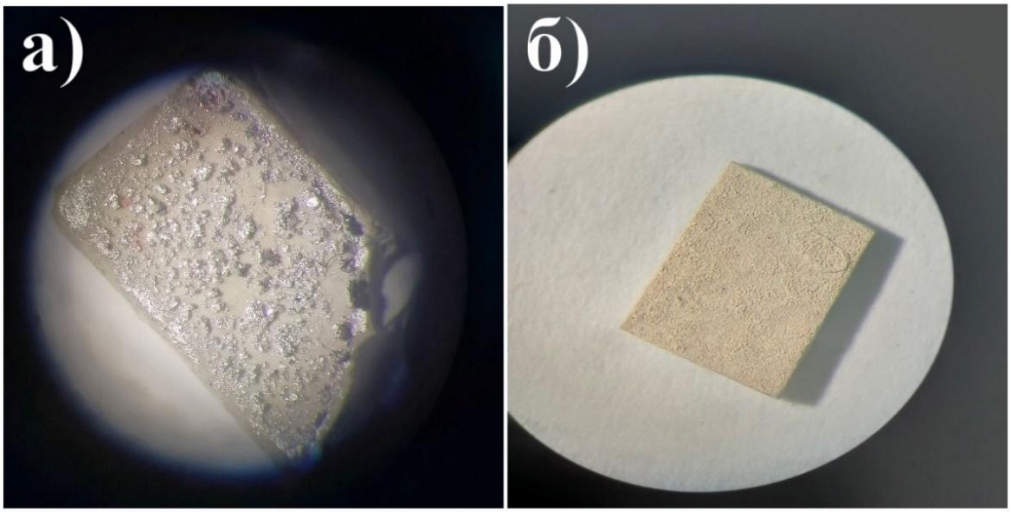


Рисунок 2.8 – (а) Припеченный серебряный электрод при 700°С из заводской пасты при увеличении 80 к 1; (б) припеченный серебряный электрод при 700°С из модифицированной пасты при увеличении 50 к 1.

2.6.3 Метод распределения времен релаксации (DRT)

Полученные спектры импеданса были обработаны с использованием методов эквивалентных схем и распределения времени релаксации (DRT) с помощью программ Zview и DRTtools. Метод DRT преобразует данные импеданса из частотной области во временную область. Кривые DRT обычно содержат несколько пиков, соответствующих различным электрохимическим процессам. Подробное описание метода можно найти в работе [122, 123].

2.7 Аттестация амперометрического датчика на основе гафната стронция

Датчик испытывали в трубчатой печи сопротивления. Диапазон температур измерений был 500–800 °C. Целевой газ получали смешением чистого азота из газового баллона с 1–4 об.% NO или с 0.6–3.8 об.% паров H_2O. Концентрацию H_2O варьировали, пропуская газообразный азот через барботер, термостатированный при различных температурах, влажность контролировалась с помощью анализатора влажности Moisture Monitor Series 3 (GE Sensing EMEA, Ирландия). Датчик испытывали при стандартном атмосферном давлении. Целевой газ подавали в печь, и он заполнял камеру датчика через капилляр. Расход газа поддерживали на уровне 30 мл·мин$^{-1}$ с помощью регулятора расхода Bronkhorst модели F-201CV-100-RAD-AA-V.

Глава 3 Фазовый состав, кристаллическая структура, микроструктура и термическое поведение

Гафнаты стронция, допированные скандием, иттрием, иттербием и лютецием $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y) были получены твердофазным синтезом по технологии, описанной в пункте 2.1.1. Кроме того, растворным методом были получены образцы допированные иттрием и иттербием с

концентрацией допанта 10 мол.% по растворной технологии, описанной в пункте 2.1.2.

3.1 Фазовый состав и структура образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y)

Выбор допантов осуществлялся на основе аналогии с хорошо изученными системами на основе цирконатов бария и стронция, которые по структурным, физическим и химическим характеристикам наиболее близки к гафнатам. Анализ литературных данных свидетельствует, что максимальную ионную проводимость демонстрируют цирконаты стронция, допированные редкоземельными элементами, ионный радиус которых значительно превышает радиус замещаемого циркония. Данный эффект объясняется увеличением свободного объема элементарной ячейки, что облегчает миграцию ионов кислорода и протонов по кристаллической решетке — расширение решетки снижает энергетические барьеры для прыжковой проводимости и увеличивает размер «зазора» между катионами, через который осуществляется перенос ионов O^{2-} и H^{+}.

Исходя из этих представлений, в качестве допантов были выбраны лютеций, иттрий и иттербий, обладающие существенно большими ионными радиусами по сравнению с гафнием, что должно способствовать повышению проводимости в синтезируемых гафнатах. Для оценки влияния размерного фактора в число исследуемых допантов был включен скандий, ионный радиус которого близок к радиусу Hf^{4+}. Ионные радиусы катионов, взятые из системы Шеннона, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Ионные радиусы по Шэннону элементов с координационным числом VI. [124]

Ион металла	**Hf^{4+}**	**Sc^{3+}**	**Lu^{3+}**	**Yb^{3+}**	**Y^{3+}**
Ионный радиус по Шеннону, Å	0.71	0.74	0.86	0.868	0.90

3.1.1 Фазовый состав образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M =Sc, Lu, Yb, Y)

Синтезирована серия твердых растворов на основе гафната стронция, допированного скандием: $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0.20). Для оценки фазовой чистоты полученных материалов образцы после синтеза при 1450 °C с изотермической выдержкой в течение 5 часов были аттестованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА показали, что все составы являются однофазными и не содержат примесей. Следовательно, температура 1450 °C достаточна для завершения синтеза $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ и формирования однофазных твердых растворов со структурой перовскита. Установленный температурный режим был использован в качестве стандартного, поэтому синтез всех последующих образцов, допированных иттрием, иттербием и лютецием, проводился в аналогичных условиях. Такой подход обеспечивает единообразие получения материалов и позволяет более корректно сопоставлять их свойства после дальнейшего спекания. Дифрактограммы полученных однофазных образцов представлены на рисунке 3.1.

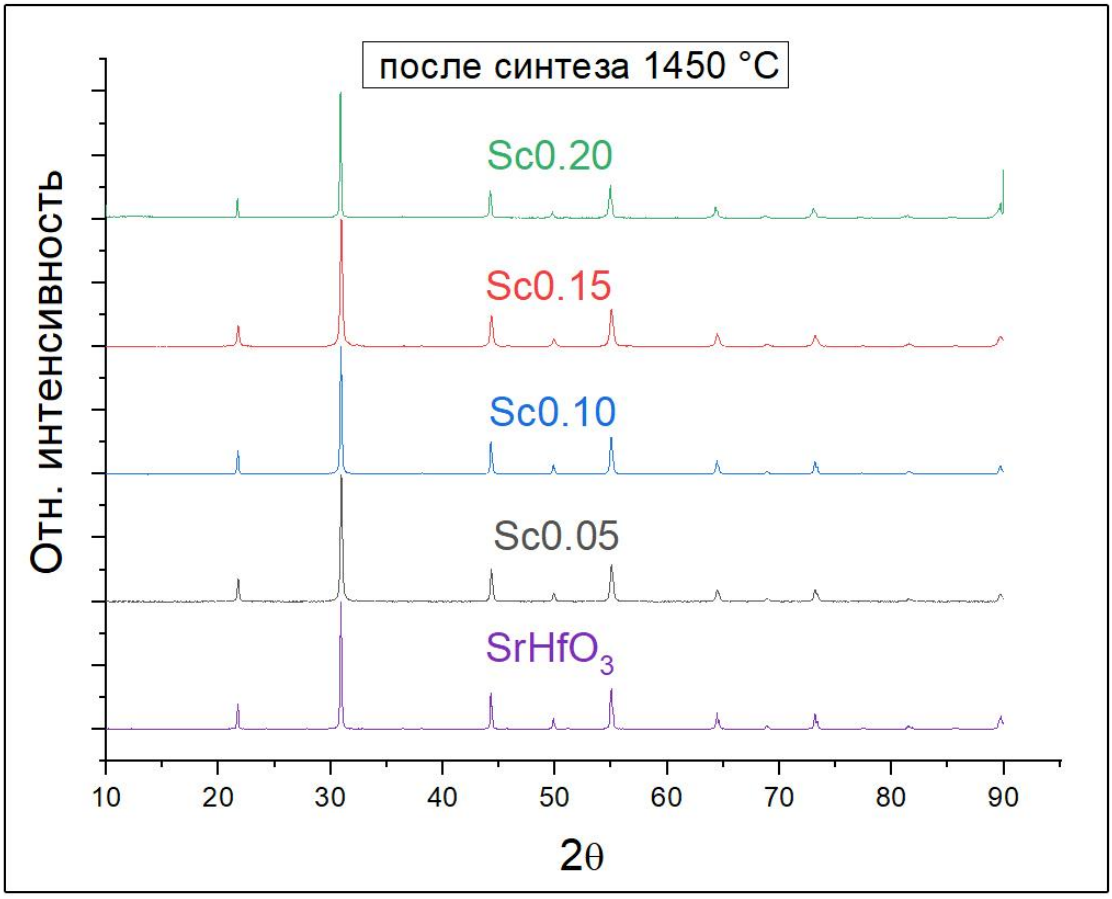


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы образцов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.20) после синтеза при 1450°C

После высокотемпературного спекания при 1650 °C керамические образцы $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.20) были подвергнуты тщательному перетиранию в агатовой ступке. Согласно данным рентгенофазового анализа, представленным на рисунке 3.2 (а), все составы (x = 0–0.20) остаются однофазными [125]. На дифрактограммах наблюдаются пики, соответствующие структуре ромбического перовскита, и отсутствуют примесные линии, что указывает на образование однофазных твердых растворов. На рисунке 3.2(б) представлен наиболее интенсивный дифракционный пик, расположенный вблизи угла 2θ ≈ 31°, при разных концентрациях скандия. Обнаружено, что с ростом содержания допанта указанный рефлекс смещается в сторону меньших углов 2θ. В соответствии с уравнением Вульфа-Брэггов, такое смещение указывает на увеличение

межплоскостного расстояния и, как следствие, на возрастание параметра и объема элементарной ячейки. Наблюдаемое расширение решетки согласуется с тем фактом, что ионный радиус Sc^{3+} (0.745 Å) превышает радиус замещаемого катиона Hf^{4+} (0.71 Å). Таким образом, закономерное увеличение объема ячейки служит подтверждением замещения ионами скандия ионов гафния в решетке гафната стронция [126].

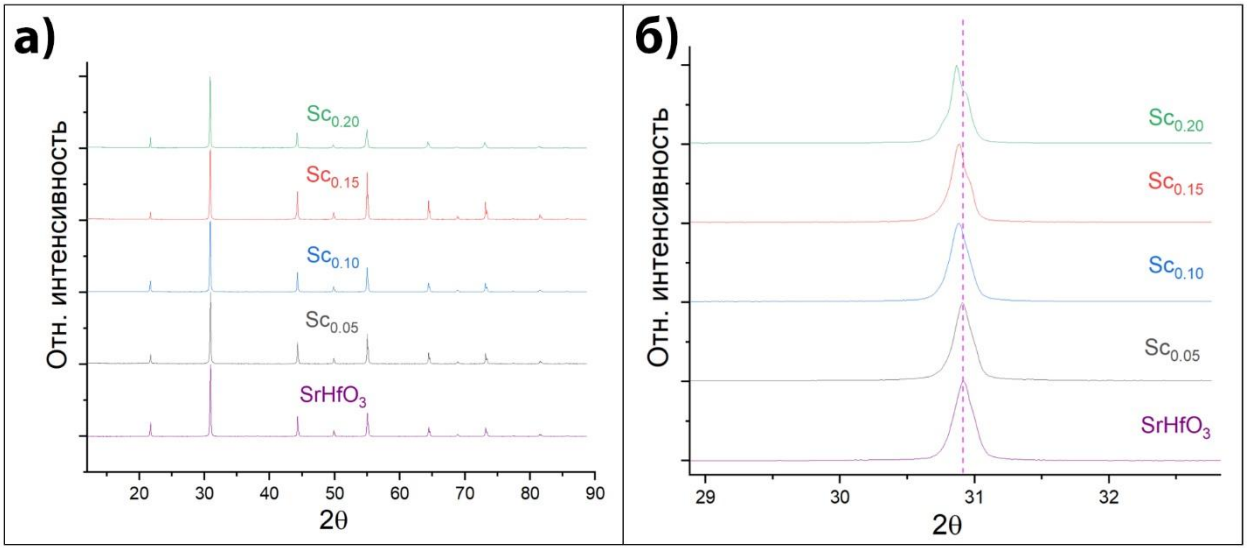


Рисунок 3.2– (а) Дифрактограммы порошков составов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0 – 0.20), (б) фрагмент дифрактограмм в диапазоне углов 2θ=29-33°

Аналогичные исследования были выполнены для серии образцов $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0.15); соответствующие дифрактограммы представлены на рисунке 3.3(а). На дифрактограммах наблюдаются пики ромбического перовскита $SrHfO_3$. Рентгеновский максимум вблизи $2\theta \approx 31°$ смещается в сторону меньших углов при $x \leq 0.10$ (рис. 3.3(б)), что указывает на увеличение параметра элементарной ячейки. Это объясняется замещением ионов Y^{3+} с большим ионным радиусом (0.90 Å) ионов гафния Hf^{4+} (0.71 Å). Однако, как видно на рисунке 3.3(б), при дальнейшем повышении концентрации допанта до 15 мол.% положение пика практически не изменяется. Это может быть обусловлено тем, что граница образования однофазных твердых растворов

находится при x < 0.15. При этом количество образующейся примесной фазы находится ниже предела обнаружения рентгеновским методом.

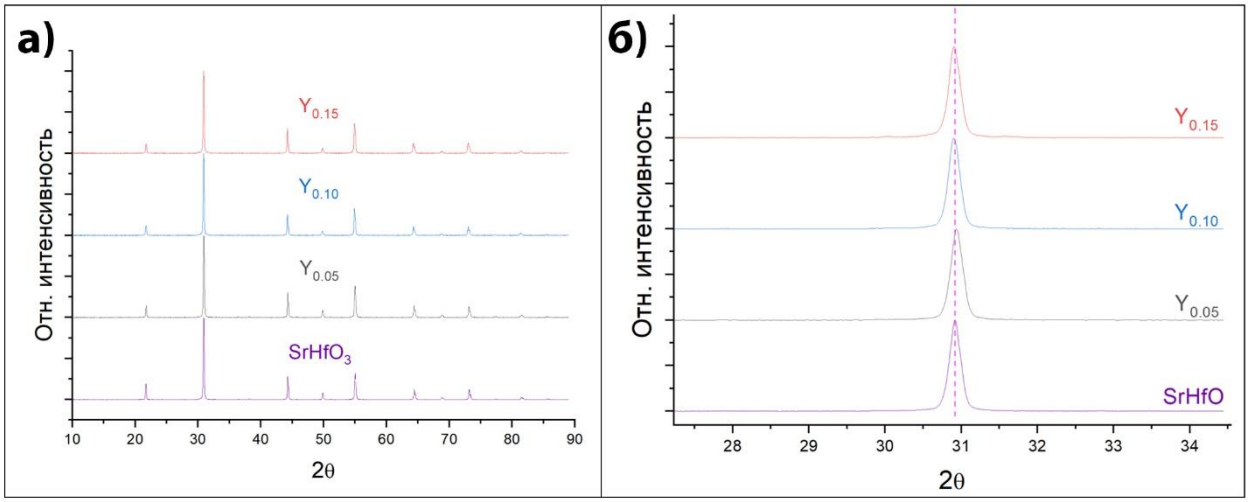


Рисунок 3.3- (а) Дифрактограммы порошков $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0 – 0.15), (б) фрагмент дифрактограмм в диапазоне углов 2θ=27-35°

Для серии образцов $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0 – 0.15) пик примесной фазы $Sr_2Yb_2O_4$ вблизи 2θ = 32.5° наблюдается при x = 0.15, как можно видеть на рисунке 3.4 (а). Смещение рентгеновского максимума вблизи 2θ ≈ 31° в сторону меньших углов при x ≤ 0.10 (рис. 3.4(б)) указывает на увеличение параметра элементарной ячейки при замещении гафния иттербием.

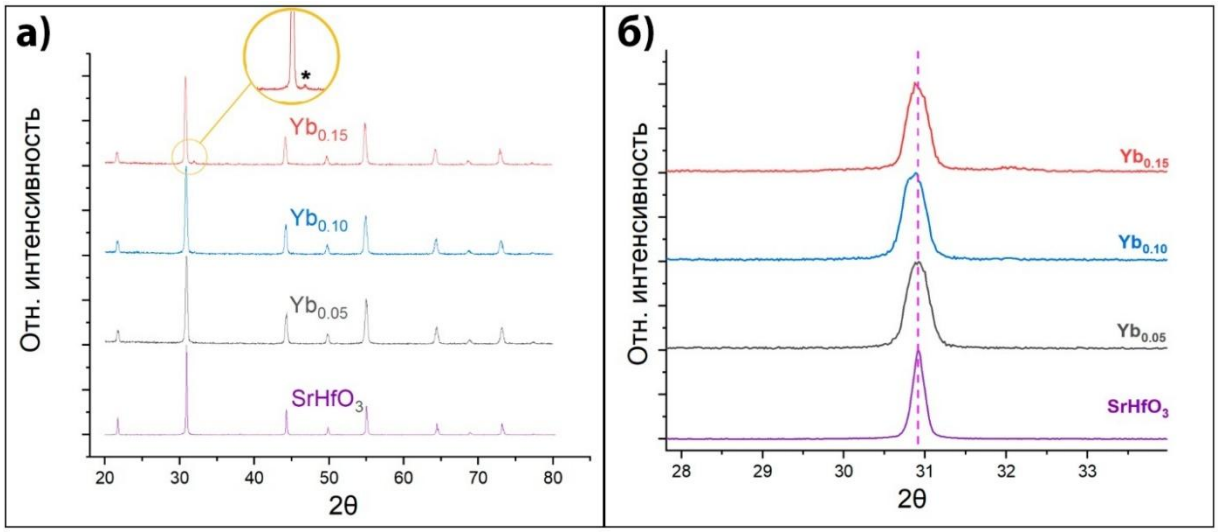


Рисунок 3.4– (а) Дифрактограммы порошков $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0 – 0.15), (б) фрагмент дифрактограмм в диапазоне углов 2θ=28-33°, * - пик примесной фазы $SrYb_2O_4$

Результаты рентгенофазового анализа образцов $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0 – 0.20) представлены на рисунке 3.5(а). В области концентраций лютеция до 12 мол.% (x < 0.12) на дифрактограммах наблюдаются исключительно дифракционные пики, характерные для ромбической структуры гафната стронция. При этом, как показано на рисунке 3.5(б), положение основного дифракционного максимума (вблизи 2θ ≈ 31°) монотонно смещается в сторону меньших углов по мере увеличения содержания допанта. Однако при достижении концентрации лютеция ~12 мол.% на дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы, соответствующие примесной фазе $SrLu_2O_4$, что видно на рисунке 3.5(в). При этом смещения пиков основной фазы не происходит, что свидетельствует о достижении предела растворимости. Таким образом, можно предположить, что предельная растворимость лютеция в кристаллической решетке $SrHfO_3$ находится между 10 и 12 мол.%. При больших концентрациях образуется примесная фаза $SrLu_2O_4$.

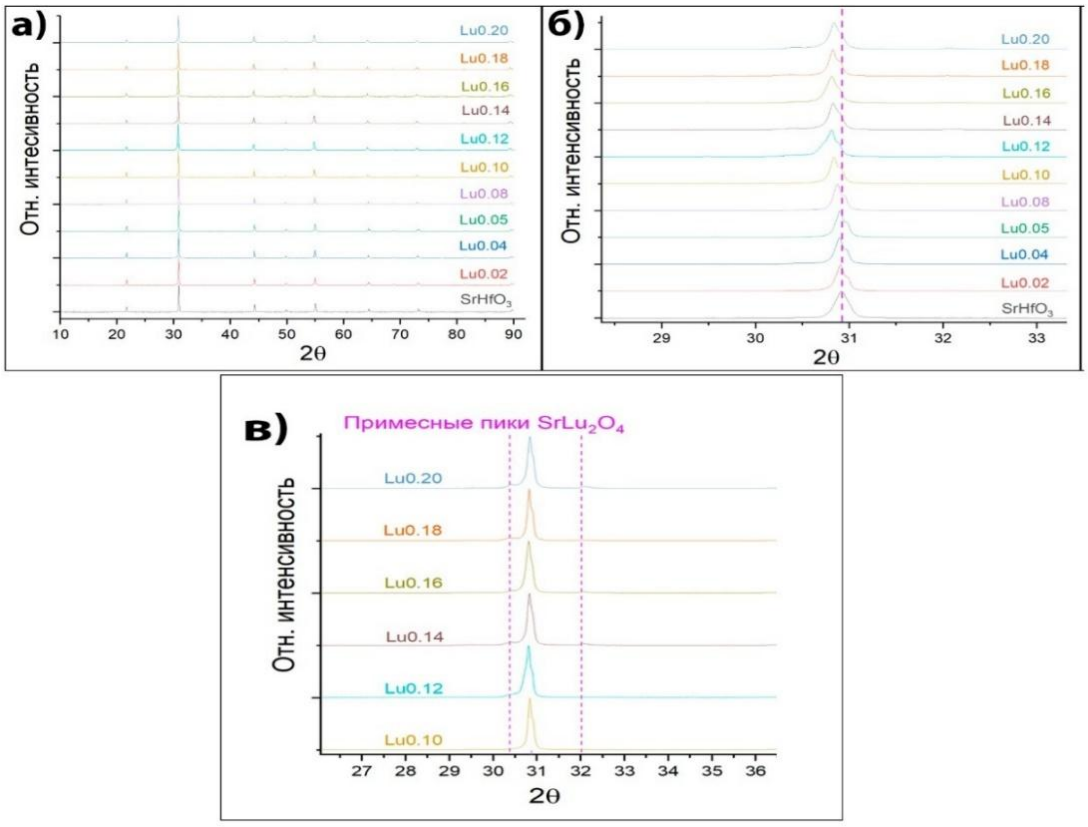


Рисунок 3.5 – (а) Дифрактограммы порошков $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0 – 0.20), (б) фрагмент дифрактограмм в диапазоне углов 2θ=28-33°, (в) фрагмент дифрактограмм в диапазоне 2θ=26-34° с отмеченными пиками примесной фазы $SrLu_2O_4$.

Для уточнения границ областей образования гомогенных твердых растворов при допировании гафната стронция иттрием и иттербием, составы $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ с концентрацией допантов 10 мол.% были дополнительно синтезированы модифицированным цитрат-нитратным методом, описанном в главе 2.1.2. Выбор растворного подхода обусловлен его преимуществами перед традиционным твердофазным синтезом при получении многокомпонентных оксидов. В процессе цитрат-нитратного синтеза смешение исходных компонентов происходит на молекулярном уровне в жидкой фазе, что обеспечивает высокую степень гомогенности распределения катионов в растворе-прекурсоре. Такое равномерное пространственное распределение эффективно подавляет локальные флуктуации концентрации допанта, которые при твердофазном взаимодействии могут приводить к преждевременному локальному пересыщению твердого раствора и выделению вторичных фаз еще до достижения термодинамического предела растворимости. Следовательно, растворный синтез создает более благоприятные кинетические условия для максимально полного растворения допанта в кристаллической решетке. Кроме того, воспламенение и сгорание цитрат-нитратного геля сопровождается формированием высокодисперсного, как правило, рентгеноаморфного оксидного продукта со средним размером частиц порядка десятков нанометров. Значительная удельная поверхность и избыточная поверхностная энергия таких частиц увеличивают их реакционную способность при последующей высокотемпературной обработке, увеличивая интенсивность диффузионных процессов и ускоряя образование равновесного фазового состава. Таким образом, использование цитрат-нитратного метода позволяет

минимизировать кинетические ограничения и более надежно установить предел растворимости. Дифрактограммы полученных составов представлены на рисунке 3.6. Для образца $SrHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ наблюдается пик примесной фазы вблизи 2Ѳ=32° указывает на то, что предел растворимости иттербия ниже x = 0.10. Для более точного установления пределов растворимости допантов далее были применены другие методы анализа, такие как электронная сканирующая микроскопия, энергодисперсионная микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

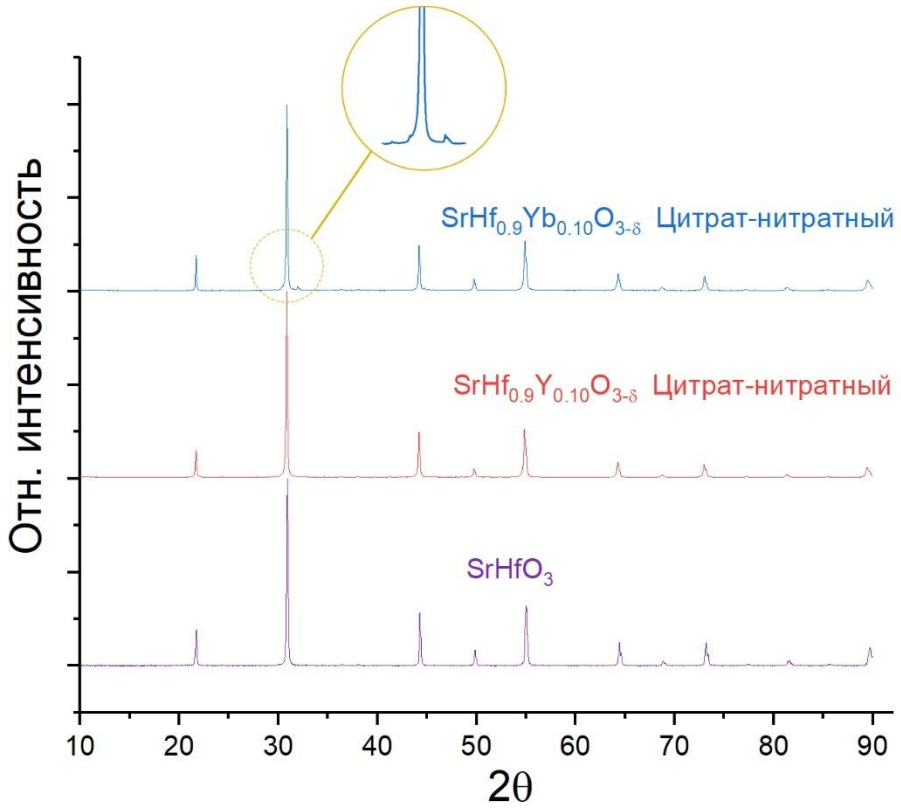


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы порошков $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$, полученных цитрат-нитратным методом

3.1.2 Структура образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, где M = Sc, Lu, Yb и Y

Уточнение параметров кристаллической решетки и структурных характеристик синтезированных твердых растворов проводилось с использованием программного пакета FullProf. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки без привлечения детальной структурной модели сначала применялся метод Ле Бейла, то есть

беспараметрическое разложение полного дифракционного профиля, основанное на итерационном перераспределении интегральных интенсивностей между рефлексами. Как правило, метод Лебейла достаточен для оценки кристаллографических параметров твердого раствора. Результаты уточнения представлены в таблице 3.2. Для недопированного гафната стронция дальнейшее уточнение координат атомов, изотропных тепловых параметров и заселенностей кристаллографических позиций выполнялось методом Ритвельда для минимизации разности между экспериментальной и теоретически рассчитанной из структурной модели дифрактограммами по полному профилю, результаты представлены в таблице 3.3. Объемная модель структуры гафната стронция построена в программном обеспечении Vesta 3D (рисунок 3.8). Результаты обработки дифракционных данных для всех исследованных составов в виде наложения экспериментальной, расчетной и разностной линий представлены на рисунке 3.7. Согласно полученным данным, все допированные гафнаты стронция вне зависимости от природы редкоземельного допанта и его концентрации относятся к ромбической сингонии и соответствуют пространственной группе Pbnm. Данная симметрия характерна для перовскитных соединений с ромбическими искажениями, возникающими вследствие размерного несоответствия катионов A и B подрешеток.

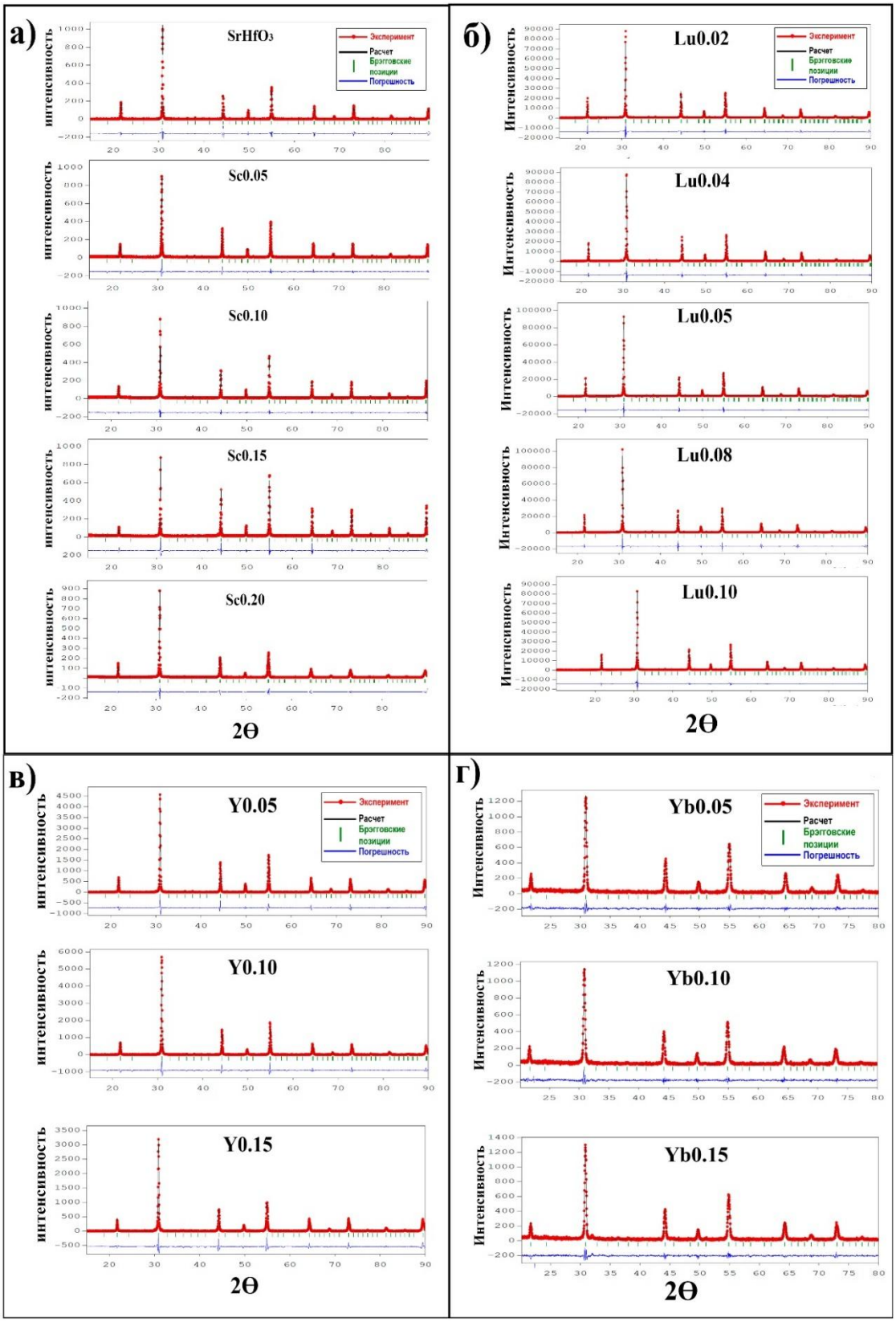


Рисунок 3.7 - Обработка дифрактограмм методом Ритвельда (а) – для образцов допированных скандием, (б) – для образцов, допированных лютецием (в) – для образцов допированных иттрием (г) – для образцов, допированных иттербием

Уточненные параметры элементарных ячеек и погрешности расчетов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Уточненные параметры элементарных ячеек образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.20; M = Sc, Y, Yb, Lu) и погрешности уточнения.

Состав	a, Å	b, Å	c, Å	$V_{эя}$, Å^3	Rp, %	Rwp, %	Rexp, %	χ^2
$SrHfO_3$	5.7792	5.7781	8.1705	272.84	2.6	5.83	3.87	0.33
Sc 0.05	5.7805	5.77912	8.1726	273.03	2.7	3.27	4.32	0.54
Sc 0.10	5.7872	5.7834	8.1728	273.54	2.5	2.52	4.44	0.35
Sc 0.15	5.7878	5.7872	8.1744	273.80	3.2	2.34	3.84	0.61
Sc 0.20	5.7959	5.7873	8.1762	274.25	8.0	8.65	7.74	0.69
Lu 0.02	5.7882	5.7786	8.1789	273.57	8.2	6.5	5,8	1.18
Lu 0.04	5.7886	5.7794	8.1795	273.64	2.9	4.1	3.5	1.37
Lu 0.05	5.7907	5.7829	8.1835	274.04	3.5	4.8	4.0	1.44
Lu 0.08	5.7923	5.7854	8.1864	274.33	3.1	4.3	3.7	1.25
Lu 0.10	5.7960	5.7763	8.1968	274.42	2.7	3.9	3.3	1.12
Y 0.05	5.7899	5.7858	8.18187	274.08	3.7	3.4	4.2	1.31
Y 0.10	5.7985	5.7899	8.1876	274.90	2.8	4.7	3.4	1.09
Y0.15	5.8014	5.7947	8.1851	275.16	3.4	3.1	5.7	3.61
Y 0.10 растворн.	5.8057	5.7938	8.1860	275.35	2.2	1.8	2.7	2.47
Yb 0.05	5.7895	5.7846	8.1828	274.04	4.1	3.8	2.6	1.23
Yb 0.10	5.9885	5.788	8.1877	283.82	5.2	6.4	4.9	3.11
Yb 0.15	5.7966	5.7919	8.1839	274.76	3.8	5.2	4.3	3.26
Yb 0.10 растворн.	5.8018	5.7887	8.18348	274.85	4.7	2.9	3.5	2.32

Таблица 3.3 – Положения атомов, рассчитанные полнопрофильным методом Ритвельда, для недопированного гафната стронция.

Атом	X	Y	Z	заселенность
Sr^{+2}	0.0042(1)	0.5160(2)	0.2563(2)	1
Hf^{+4}	0	0	0	1
$O_{(1)}^{-2}$	0.0651(2)	0.0021(4)	0.2531(2)	1
$O_{(2)}^{-2}$	0.2187(3)	0.2788(2)	0.0336(1)	1

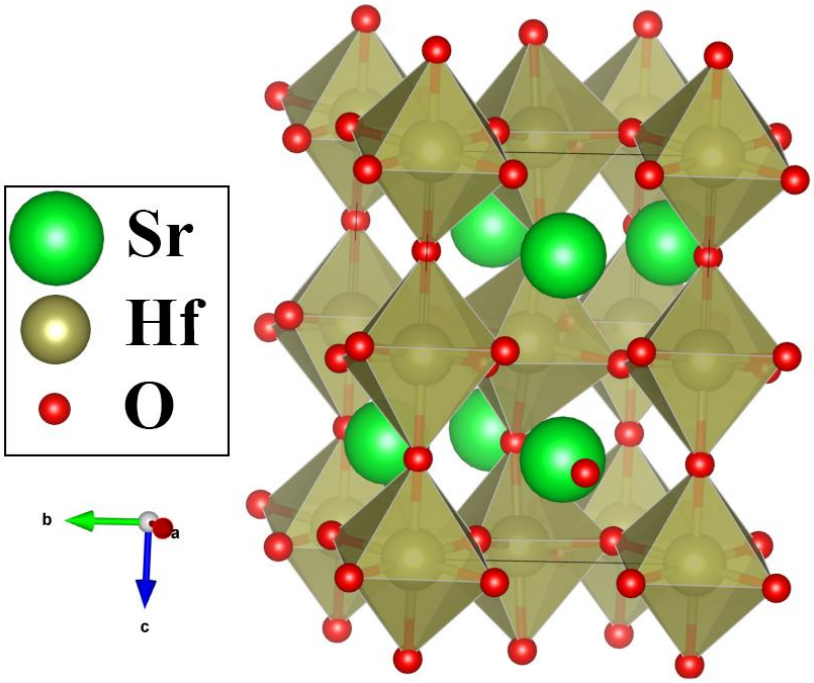


Рисунок 3.8 – Модель $SrHfO_3$, построенная в программном обеспечении VESTA 3D на основе уточненных данных из таблиц 3.2 и 3.3

На рисунке 3.9 представлены зависимости объема элементарной ячейки составов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y) от содержания допанта, построенные по результатам рентгеноструктурного анализа. Во всех исследованных системах при малых концентрациях допанта наблюдается близкое к линейному увеличение объема элементарной ячейки, что объясняется замещением катионов Hf^{4+} на более крупные редкоземельные ионы. На зависимостях для иттрия, иттербия и лютеция наблюдаются

характерные перегибы при x = 0.10 – 0.12, после чего объем элементарной ячейки выходит на насыщение. Такой тип поведения является следствием достижения предела растворимости: начиная с критической концентрации, избыточные ионы допанта перестают встраиваться в кристаллическую решетку перовскита, и их дальнейшее добавление приводит к образованию вторичных фаз. Для иттрия и иттербия такой перегиб регистрируется при концентрации вблизи 10 мол.%, а для лютеция 12 мол.%. Эти результаты согласуются с представленными выше данными РФА.

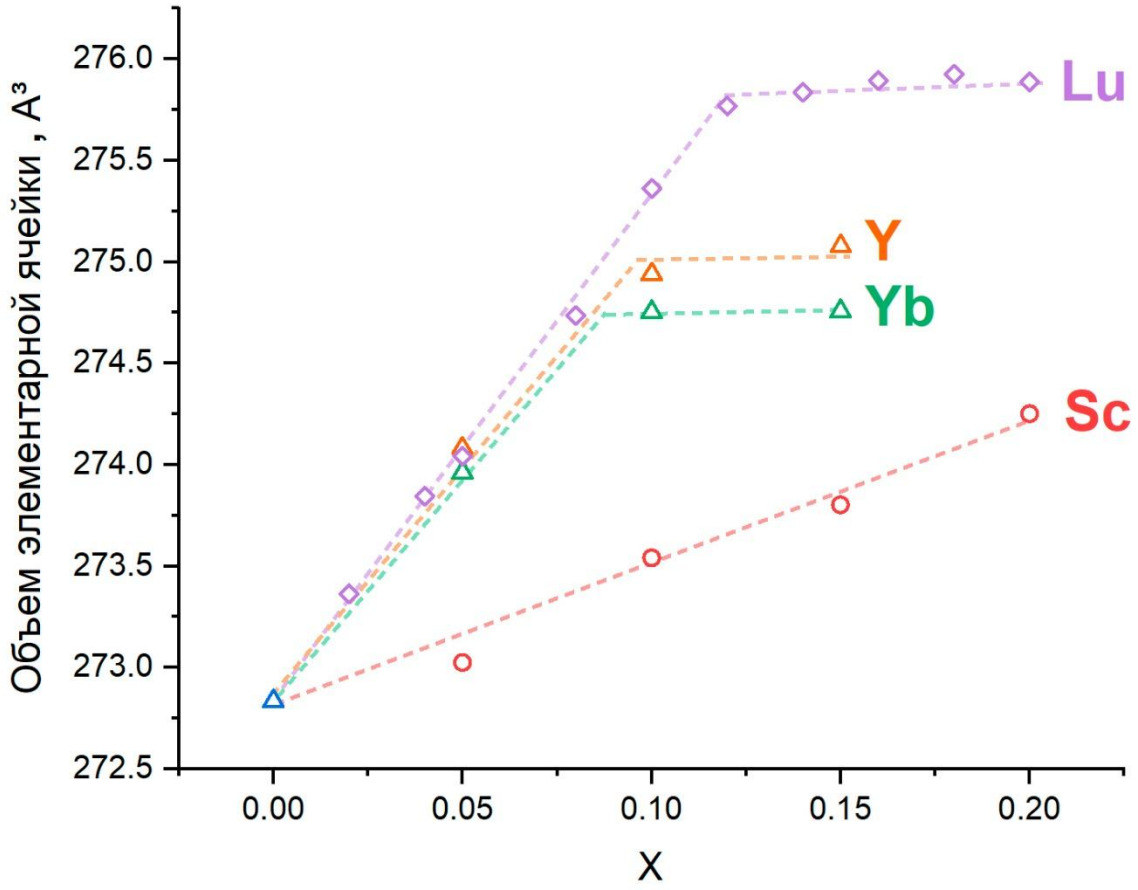


Рисунок 3.9 – Зависимости объема элементарной ячейки от концентрации допантов для составов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, где M = Sc, Lu, Yb и Y, полученных твердофазным методом.

3.2 Морфология полученной керамики

Микроструктура керамических образцов системы $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05–0.20) была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии представлены на рисунке 3.10. Пористость с увеличением концентрации допанта падает.

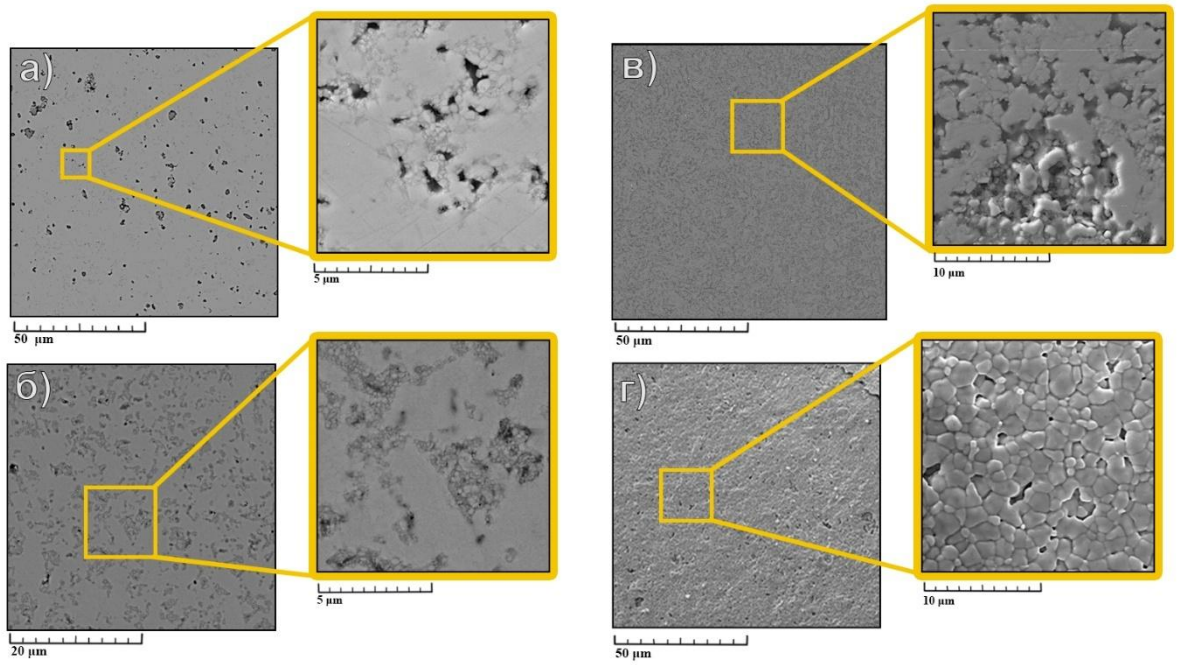


Рисунок 3.10 - СЭМ изображения поверхности керамических образцов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$: а) x = 0.05, б) x = 0.10, в) x = 0.15, г) x = 0.20

Аналогичная зависимость микроструктуры от концентрации допанта проявляется для гафната стронция, допированного иттрием и иттербием; соответствующие микрофотографии приведены на рисунках 3.11 и 3.12. В обоих случаях прослеживается общая закономерность: по мере увеличения концентрации допанта пористость керамических образцов снижается, что наблюдалось и для скандий-содержащих составов.

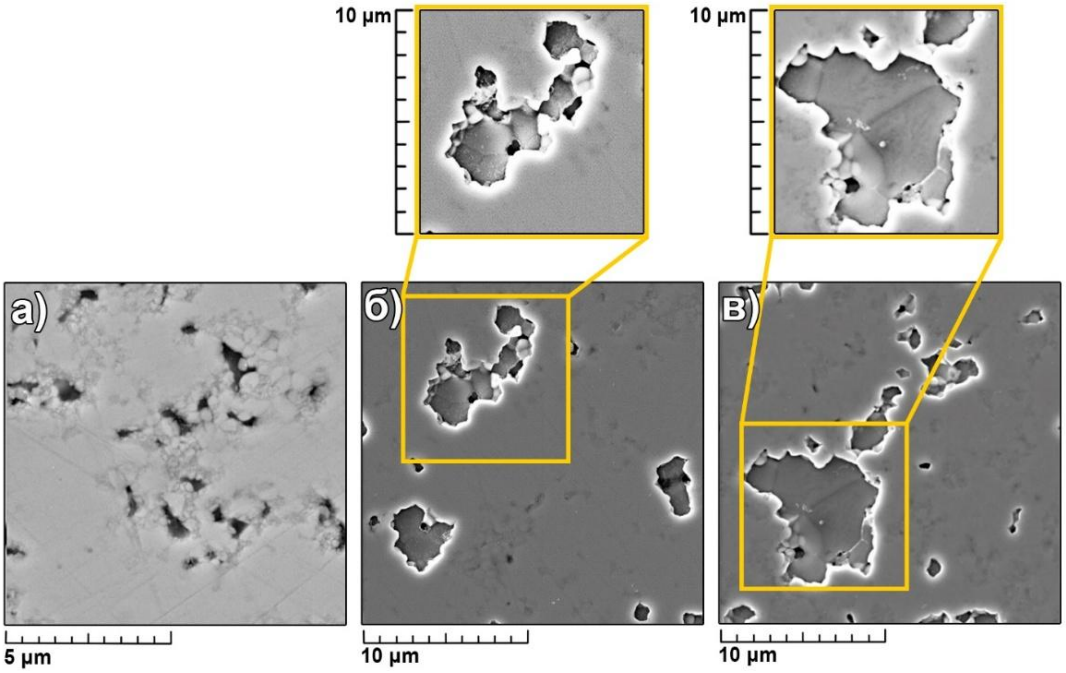


Рисунок 3.11- СЭМ изображения поверхности керамических образцов $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$: а) x = 0.05, б) x = 0.10, в) x = 0.15.

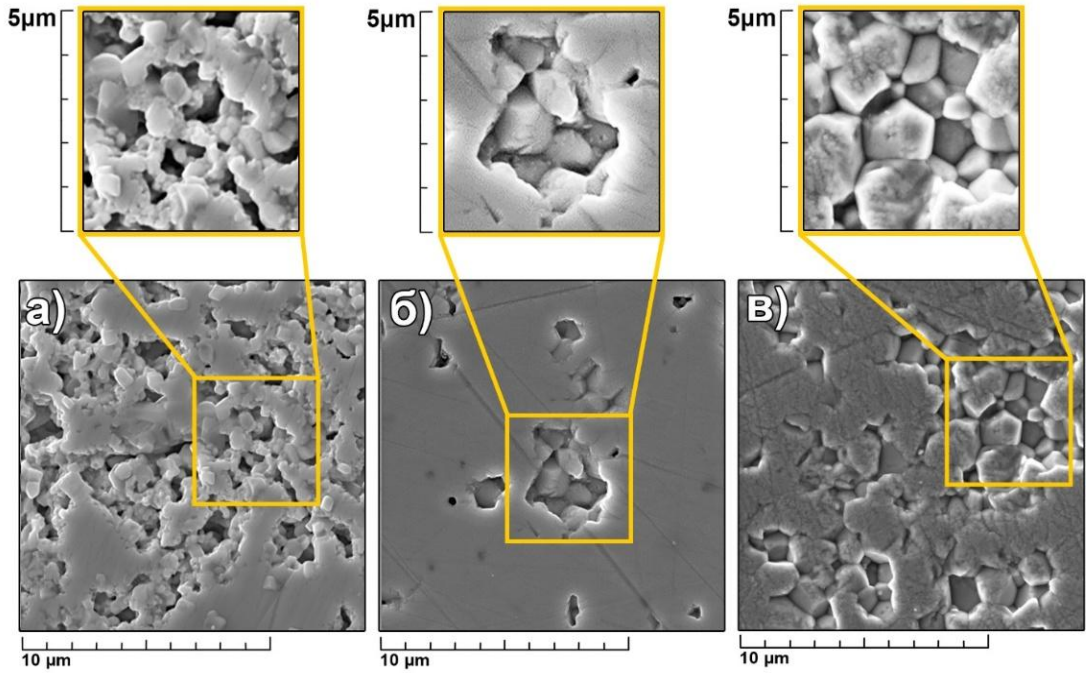


Рисунок 3.12- СЭМ изображения поверхности керамических образцов $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$: а) x = 0.05, б) x = 0.10, в) x = 0.15.

Для составов, допированных лютецием наблюдается несколько другая зависимость. В диапазоне концентраций лютеция от 2 до 10 мол.% керамика имеет плотную, практически беспористую морфологию (рисунок 3.13). Из

этого можно сделать вывод, что допирование лютецием в большей степени способствует спеканию гафната стронция по сравнению со Sc, Y и Yb.

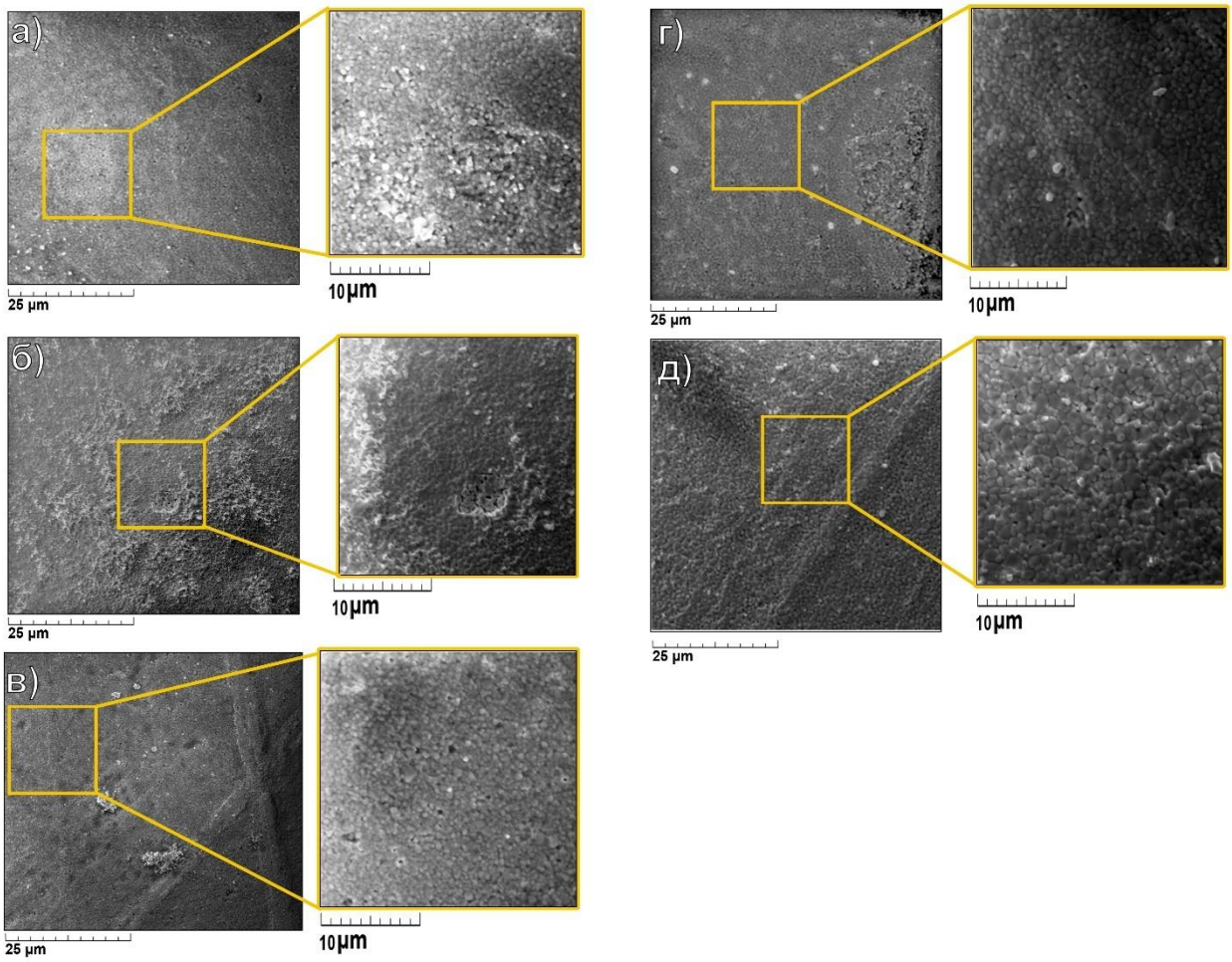


Рисунок 3.13- СЭМ изображения поверхности керамических образцов $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$: а) – x = 0.02, б) – x = 0.04, в) – x = 0.05, г) – x = 0.08, д) – x = 0.10,

Анализ изображений, полученных методом СЭМ (рисунки 3.11–3.14), позволяет выявить общую для исследованных гафнатов стронция закономерность: с увеличением концентрации допанта наблюдается рост размера зерен и относительной плотности керамических образцов (таблица 3.4). Подобная взаимосвязь является закономерным следствием механизма акцепторного допирования. При гетеровалентном замещении ионов гафния (Hf^{4+}) на катионы трехвалентных элементов (R^{3+}) в анионной подрешетке формируются кислородные вакансии, они увеличивают разупорядочение кристаллической решетки и существенно повышают концентрацию

достаточно подвижных точечных дефектов, увеличивающих диффузионный массоперенос. Кроме того, допирование твердых оксидов так же увеличивает разупорядочение кристаллической структуры. В результате ускоряются процессы, протекающие при твердофазном спекании: облегчается перегруппировка частиц, ускоряется рост зерен за счет диффузии через объем и по их границам, что в совокупности обеспечивает уплотнение керамики и уменьшения количества пор в микроструктуре по мере увеличения концентрации допанта.

Таблица 3.4 – рассчитанная из данных РФА относительная плотность и из данных СЭМ средний размер зерна

Состав	Относительная плотность **ρ, %**	Средний размер зерна мкм
$SrHfO_3$	76.3	-
Sc 0.05	81.1	0.3
Sc 0.10	81.6	0.3
Sc 0.15	85.6	0.8
Sc 0.20	96.3	1.2
Lu 0.02	90.9	0.3
Lu 0.04	91.7	0.4
Lu 0.05	90.9	0.4
Lu 0.08	93.9	0.9
Lu 0.10	95.7	1.2
Y 0.05	85.9	0.3
Y 0.10	89.2	1.5
Yb 0.05	76.1	0.3

Yb 0.10	79.0	0.8

Для анализа распределения элементов в керамических образцах $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y) были сняты карты распределения элементов с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Карты распределения элементов, в керамике $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ представлены на рисунке 3.14. Для всех концентраций скандия наблюдается равномерное распределение входящих в состав элементов, что говорит о том, что образцы изотропны и однофазны.

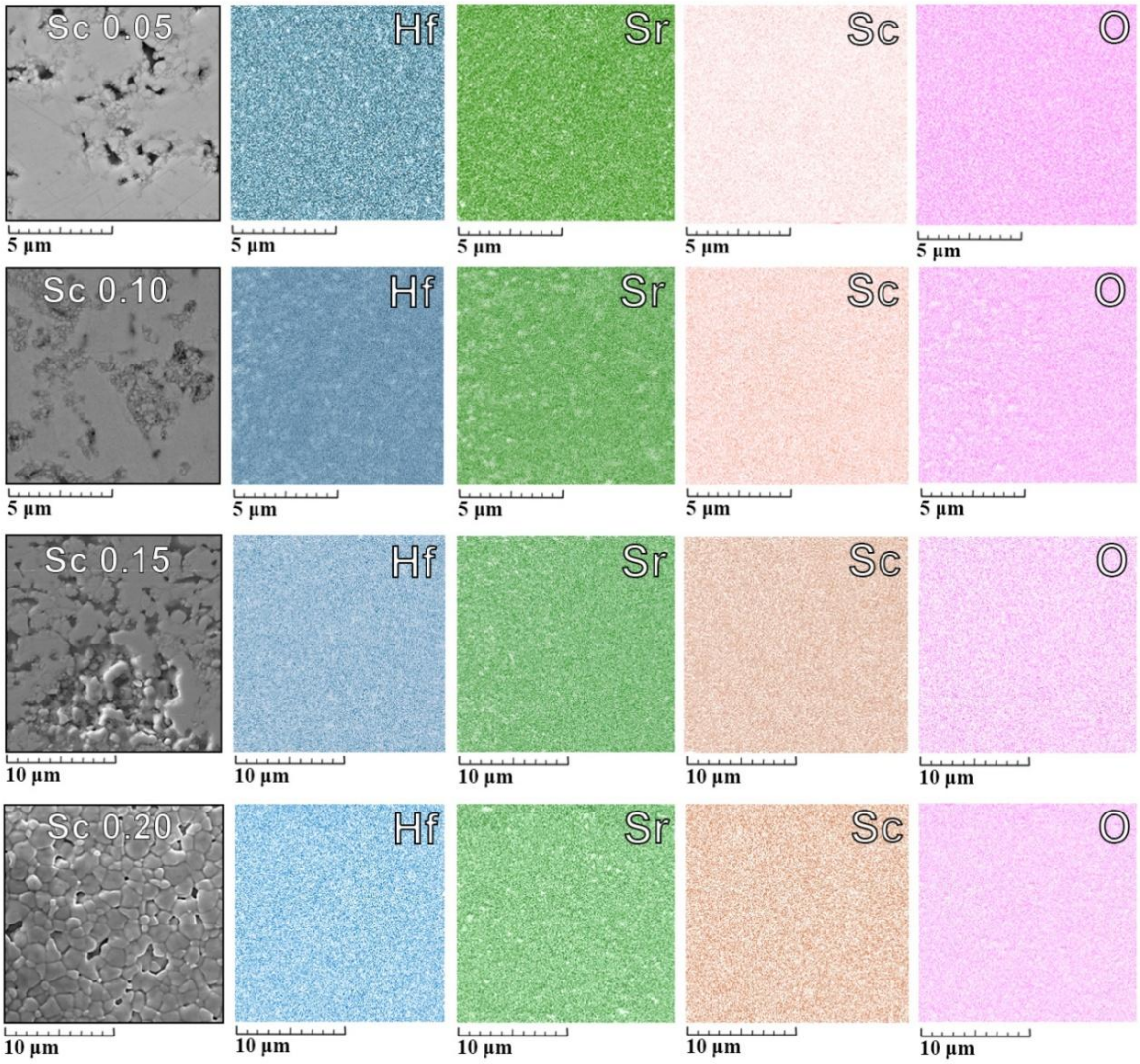


Рисунок 3.14 – карты распределения элементов в керамике $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20)

На рисунках 3.15 и 3.16 представлены изображения шлифов и соответствующие им карты распределения элементов в керамических образцах $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$, полученных твердофазным методом. На картах распределения элементов заметно, что при концентрации допанта 10 мол.% наблюдается появление примеси с высокой концентрацией допанта и стронция. При этом на дифрактограммах образцов $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$, полученных твердофазным методом рефлексы примесных фаз не наблюдаются, а для образца $SrHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$, полученного растворным методом, появляется пик фазы $SrYb_2O_4$.

Таким образом, результаты исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии указывают на то, что граница областей образования гомогенных твердых растворов в системах $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$, синтезированных твердофазным методом, находится несколько ниже 10 мол.%.

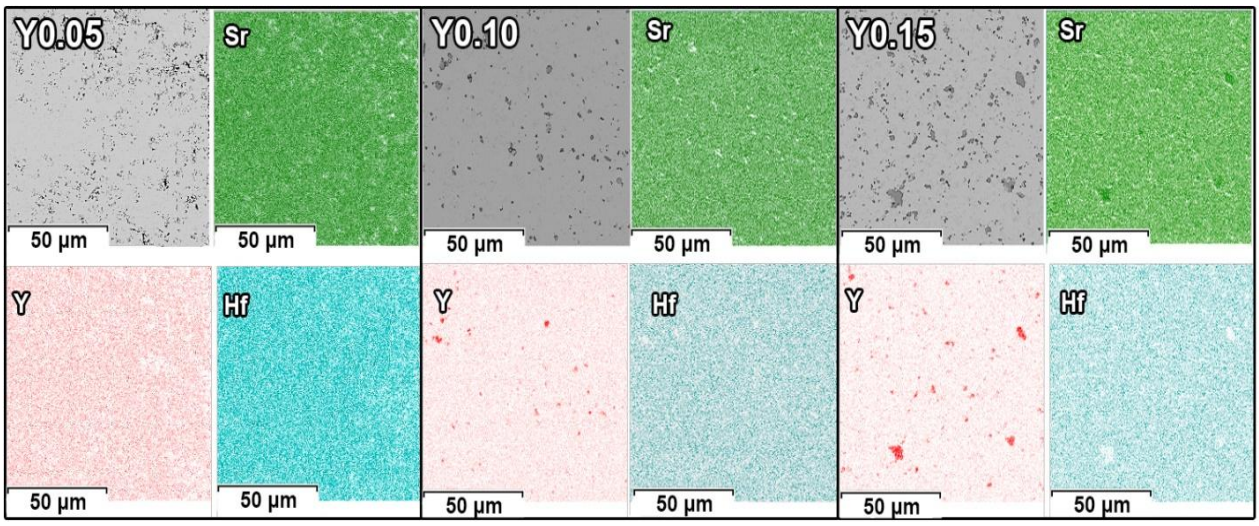


Рисунок 3.15 - карты распределения элементов в керамике $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.15), полученной твердофазным методом

Как можно видеть на рисунке 3.16, керамика $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ имеет более высокую пористость по сравнению с другими системами, что согласуется с более низкой плотностью (см. таблицу 3.4)

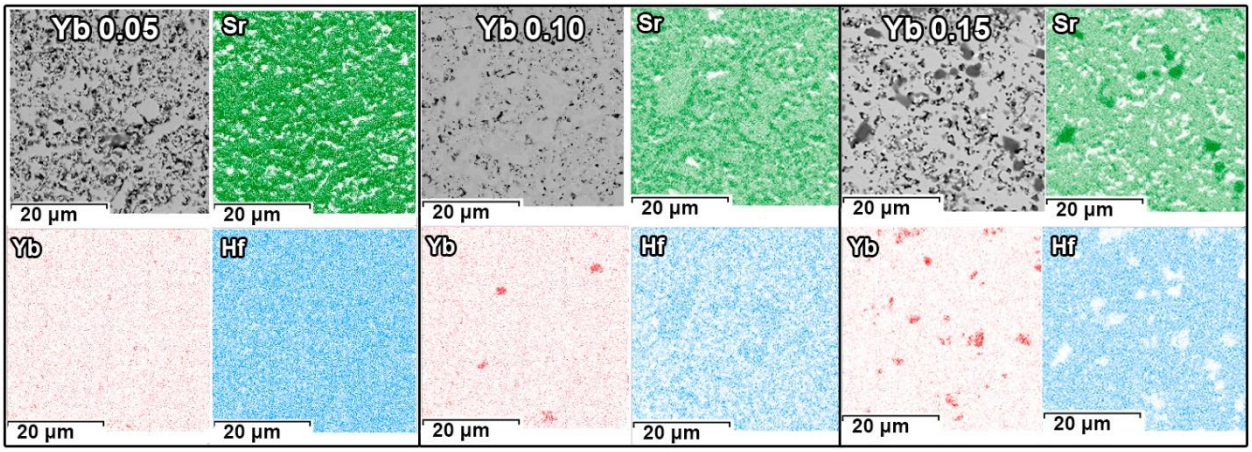


Рисунок 3.16 - карты распределения элементов в керамике $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.15), полученной твердофазным методом

Микрофотографии и соответствующие карты распределения элементов на шлифах образцов $SrHf_{0.90}Y_{0.10}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.90}Yb_{0.10}O_{3-\delta}$, синтезированных цитрат-нитратным методом, представлены на рисунке 3.17. Как и в случае образцов, полученных твердофазным методом, наблюдается примесная фаза с высоким содержанием допанта и стронция.

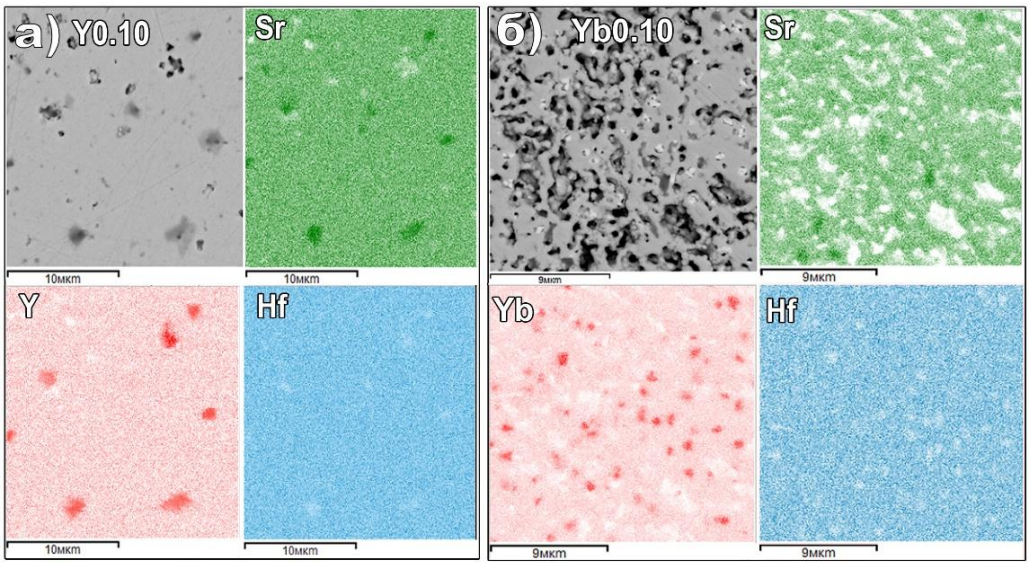


Рисунок 3.17- карты распределения элементов в керамике $SrHf_{0.90}Y_{0.10}O_{3-\delta}$ (а) и $SrHf_{0.90}Yb_{0.10}O_{3-\delta}$ (б), полученной цитрат-нитратным методом.

На микрофотографии и картах распределения элементов на шлифах образцов $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$), представленных на рисунке 3.18, наблюдается равномерное распределение всех элементов, что указывает на однофазность. Это согласуется с результатами рентгеновской дифракции (рисунок 3.10).

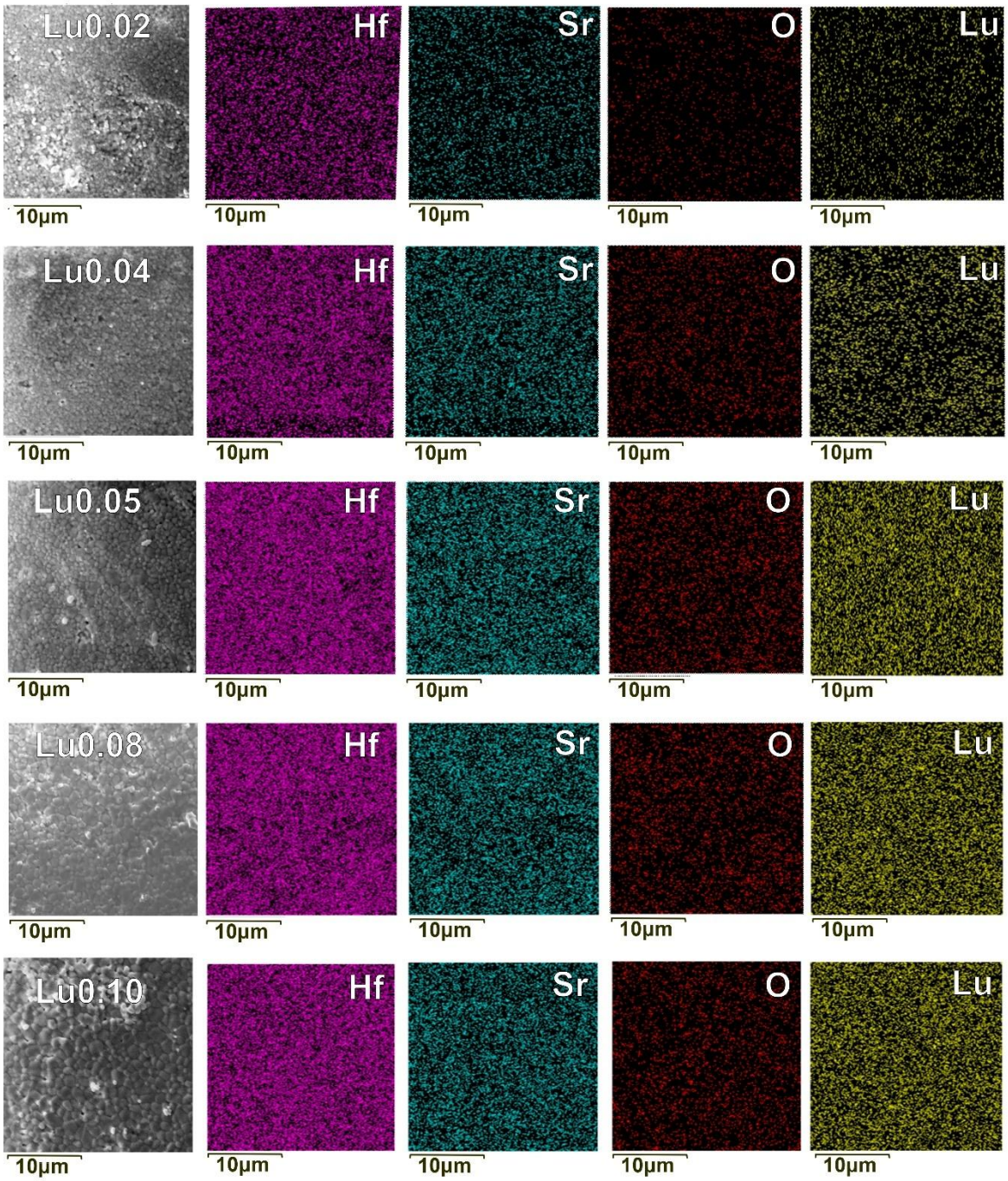


Рисунок 3.18- карты распределения элементов на поверхности составов $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.05 – 0.10$)

3.3 Термическое расширение $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y)

Необходимость изучения термического расширения твердооксидного электролита обусловлена требованием к длительному сохранению механической и функциональной целостности многослойных электрохимических ячеек ТОТЭ/ТОЭ в условиях эксплуатации при рабочих температурах 600–1000 °C и термоциклирования. Существенное различие коэффициентов термического расширения между компонентами электрохимического устройства может приводить к возникновению механических напряжений, что вызывает растрескивание и отслаивание электродов и, соответственно, к нарушению газоплотности электрохимической ячейки и выходу устройства из строя. Кроме того, термическое расширение играет важную роль при высокотемпературном спекании многослойных структур электрохимических устройств.

Изучено термическое линейное расширение образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb и Y) в сухой и влажной атмосфере в температурном интервале 100–900°C. Температурные зависимости представлены на рисунке 3.19. Для всех исследуемых составов наблюдались идентичные зависимости: в сухой атмосфере зависимости представляют собой прямую, тангенс угла наклона которой увеличивается с увеличением концентрации допанта. Малозаметные перегибы, связанные с фазовым переходом структуры из пространственной группы Pbnm к структуре Cmcm около 450°C [127], наблюдались только для образцов, допированных 5 мол.% Sc и Y, отсутствие перегиба для остальных образцов можно объяснить тем, что переход между ромбическими структурами оказывает малое влияние на термическое расширение образцов, либо время релаксации образцов велико. Кроме того, на выраженность и температуру подобного перехода может влиять концентрация допанта, как сообщалось в работах [63, 64]. Допирование акцепторными примесями может подавлять фазовые переходы. На зависимостях во влажной атмосфере наблюдается перегиб в температурном диапазоне 500–850°C, связанный с гидратацией/дегидратацией образцов. В областях температур от 100°C до

500°C и от 850°C до 900°C наклон зависимостей относительного линейного теплового расширения во влажной атмосфере практически совпадал с наклоном зависимостей в сухой. Такая зависимость является типичной для протонпроводящих электролитов.

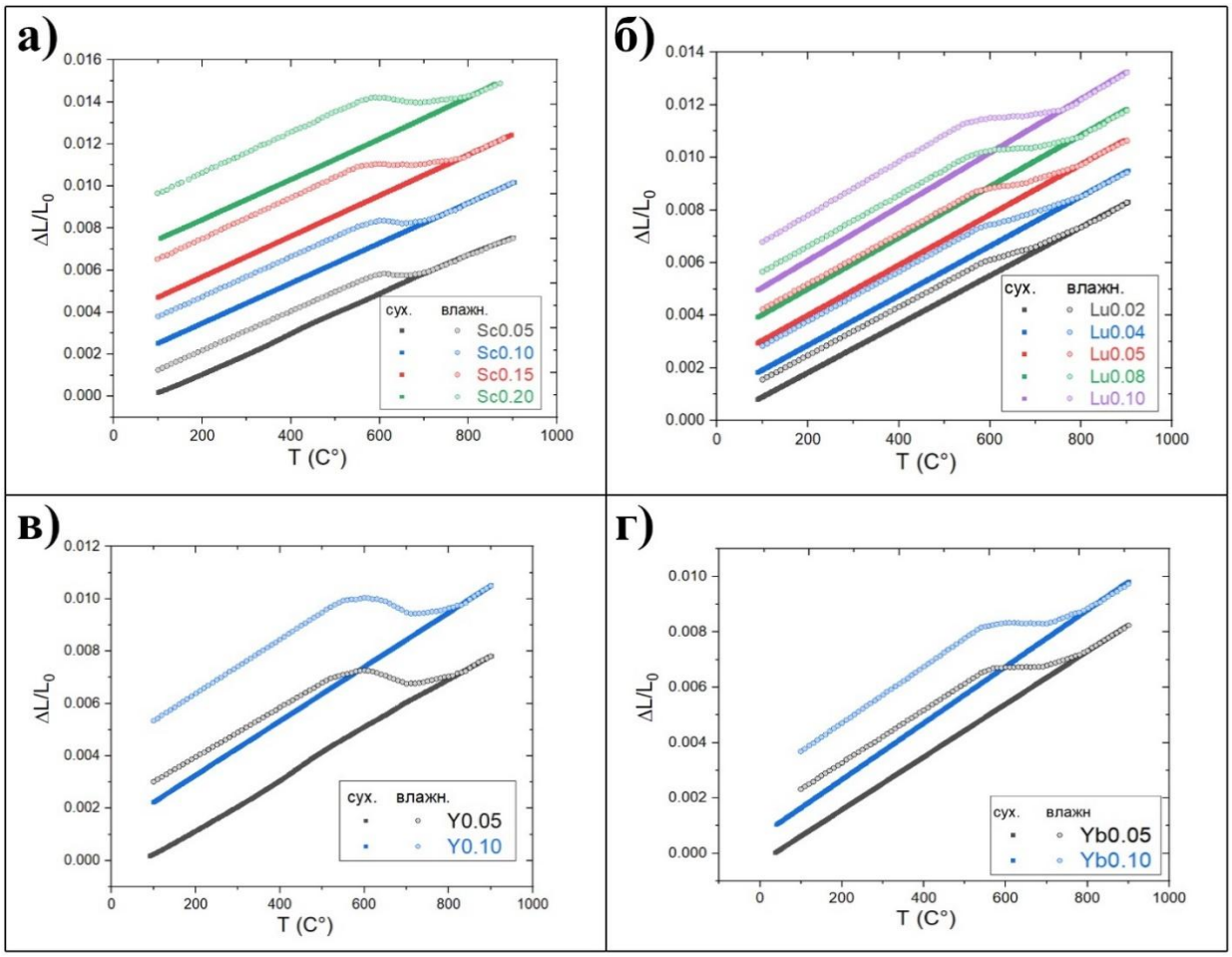


Рисунок 3.19 - Зависимости относительного линейного расширения от температуры для образцов в сухом и во влажном воздухе для: $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20) (а); $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 - 0.10) в сухом и во влажном воздухе (б) $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) в сухом и во влажном воздух(в) е; $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) в сухом и во влажном воздухе (г).

Из полученных зависимостей были рассчитаны термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), результаты представлены в таблице 3.5. Зависимости ТКЛР от концентрации допанта представлены на рисунке 3.20. ТКЛР растут с увеличением концентрации допанта Sc, Lu, Y и

Yb. Такую закономерность можно объяснить тем, что ионы допанта имеют другой ионный радиус и заряд по сравнению с ионами гафния в кристаллической структуре, что вызывает локальные искажения и меняет энергию связей между атомами, а также повышает концентрацию вакансий, что приводит к ослаблению жесткости решетки и, соответственно, увеличению ТКЛР.

Таблица 3.5 – Значения термических коэффициентов линейного расширения, рассчитанные из зависимостей, представленных на рисунке 3.20.

Состав	**ТКЛР, $10^{-6} \cdot K^{-1}$**
$SrHfO_3$	**9.2**
Sc 0.05	**9.4**
Sc 0.10	**9.5**
Sc 0.15	**9.7**
Sc 0.20	**10.0**
Y 0.05	**9.6**
Y 0.10	**10.3**
Yb 0.05	**9.5**
Yb 0.10	**10.2**
Lu 0.02	**9.4**
Lu 0.04	**9.6**
Lu 0.05	**9.7**
Lu 0.08	**10.0**

Lu 0.10	**10.3**
$BaCeO_3$	**11.2** [53]
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	**8.2** [53]
$BaCe_{0.3}Zr_{0.5}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	**9.3** [54]
YSZ	**10.0** [75]

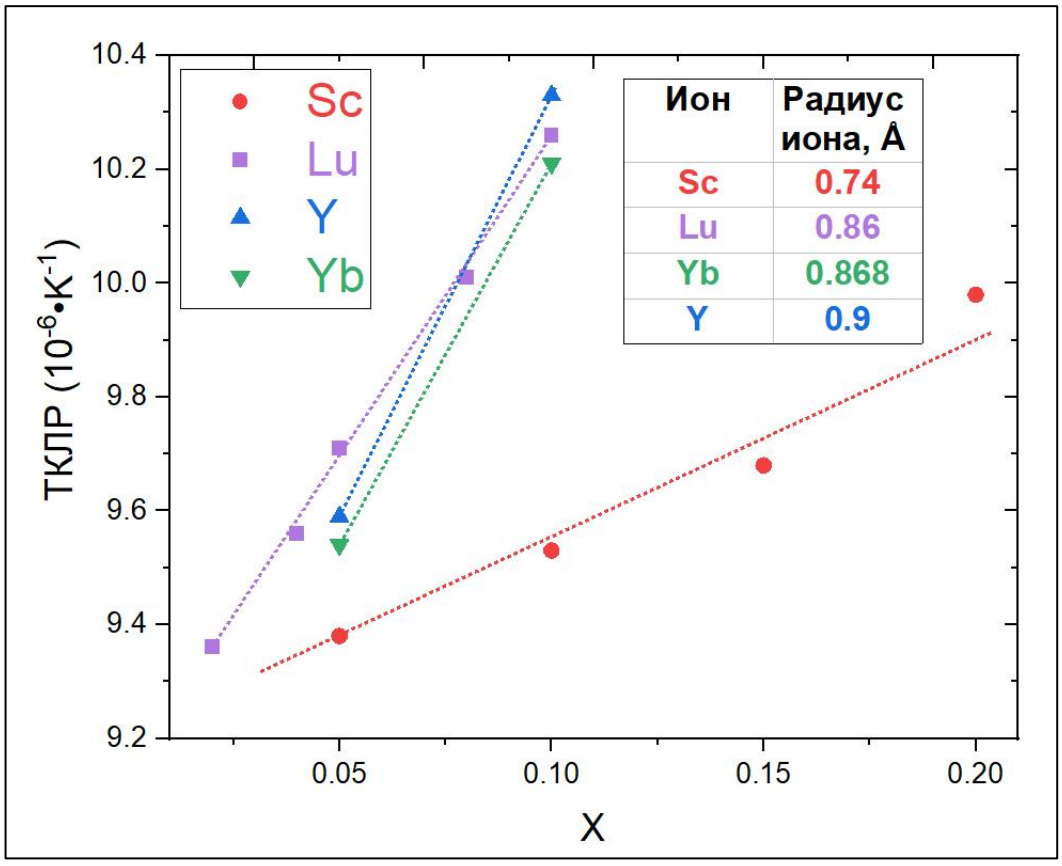


Рисунок 3.20- Зависимость ТКЛР керамических образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb) от концентрации допанта

Для сравнения в Таблице 3.5 приведены величины ТКЛР для других твердооксидных электролитов. Можно видеть, что ТКЛР $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ близки к таковым для известных электролитов, что говорит о возможности применения уже разработанных для них электродных материалов в электрохимических устройствах с электролитом на основе гафната стронция.

3.4 Термогравиметрические исследования

Термогравиметрические исследования проводились на порошках $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10). Для примера на рисунках 3.21 а, в) показаны изменения массы при гидратации образцов с самыми высокими концентрациями допантов: $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ (а) и $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ (в). Из полученных зависимостей изменения массы по уравнению 2.5 рассчитывались концентрации протонов в температурном диапазоне 400-900°C, представленные на рисунке 3.21 (б) для образца $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) (г). Как следует из рисунков 3.21 (б, г), степень гидратации образцов выше 90%. Высокие значения степени гидратации указывают на несущественное влияние эффектов электростатического отталкивания и ассоциации дефектов на протонный перенос.

Далее по уравнению 2.8 рассчитывали константы реакции гидратации, энтальпии и энтропии гидратации, представленные в таблице 3.6. Кроме того, в таблице 3.6 для сравнения представлены данные для стандартных энтальпий и энтропий гидратации наиболее распространенных протонпроводящих электролитов. Данные, полученные для образцов $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) сравнимы с данными для цирконатов стронция и бария.

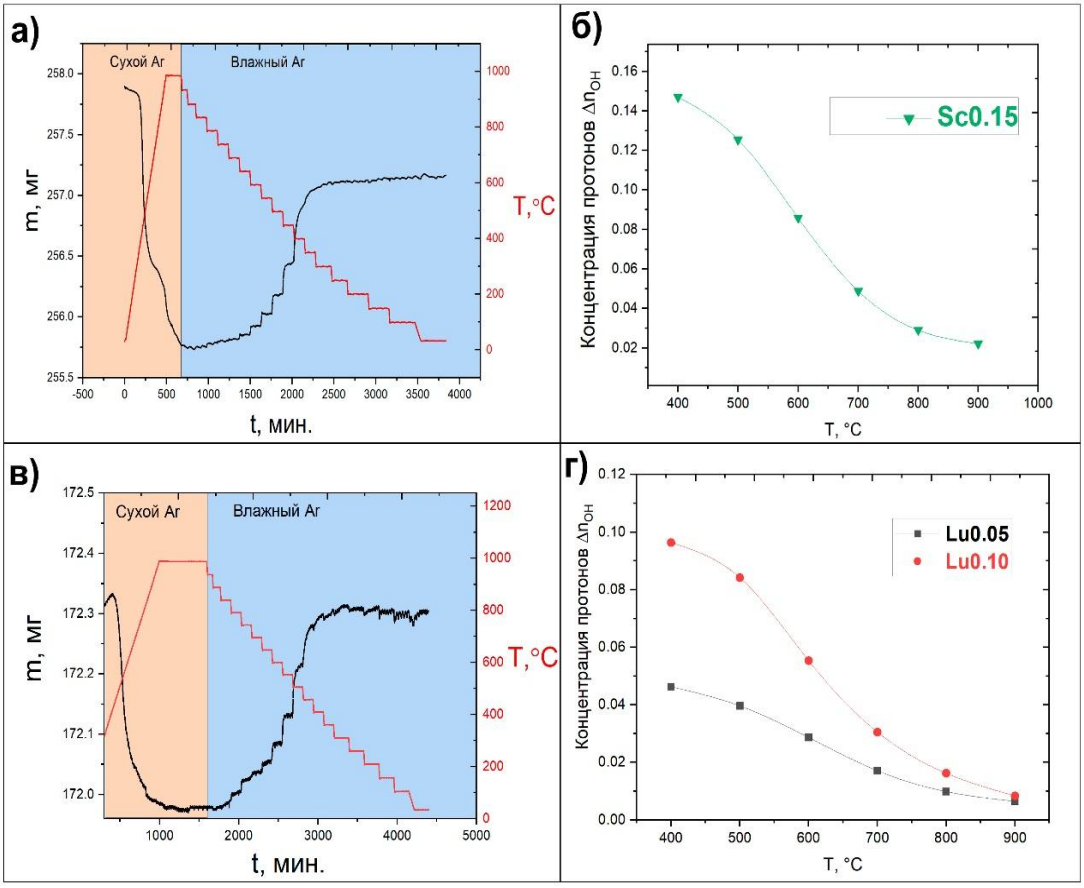


Рисунок 3.21 - Изменение массы при гидратации/дегидратации для $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ (а), температурная зависимость концентрации протонов для $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ (б), изменение веса при гидратации/дегидратации $SrHf_{0.90}Lu_{0.10}O_{3-\delta}$ (в), температурная зависимость концентрации протонов для $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) (г).

Таблица 3.6 – Рассчитанные стандартные энтальпии гидратации образцов в сравнении с данными для других распространенных протонпроводящих электролитов.

Состав	**Рассчитанная ΔH^0_{hydr}, кДж/моль**	**Рассчитанная ΔS^0_{hydr}, Дж/(моль·К)**
Sc 0.20	-110±5	-131±2
Lu 0.05	-83±4	-112±5
Lu 0.10	-116±6	-144±7

$SrZrO_3$	-97 [118]	-141 [118]
$SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$	-106 [118]	-127 [118]
$BaZrO_3$	-74 [119]	-110 [119]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	-80 [17], -	-89 [17],
$BaZr_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$	-86 [118]	-119 [118]
$BaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\delta}$	-67 [17], -54 [119]	-90 [17], -131 [119]
$BaZr_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$	-66 [17], -58 [118]	-86 [17], -140 [118]
$BaCeO_3$	-122 [118]	-171 [118]
$Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-\delta}$	-172 [113], -162 [118]	-158 [113], -167 [118]
$Ba(Ce_{0.9}Sc_{0.1})O_{3-\delta}$	-139±9 [117]	-141±8 [117]
$Ba(Ce_{.,9}Gd_{0.1})O_{3-\delta}$	-133±9 [117]	-141±8 [117]
$BaSnO_3$	-60 [117]	-109 [117]
$BaSn_{0.87}Y_{0.13}O_{3-\delta}$	-59 [117]	-97 [117]
$BaSn_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$	-46 [117]	-95 [117]
$BaIn_{0.5}Sn_{0.5}O_{2.75}$	-73±10 [115]	-118±13 [115]

3.5 Изучение $SrHf_{0.80}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ методом КР спектроскопии

Для оценки устойчивости оксидов на основе гафната стронция к углекислому газу и парам воды проводили анализ спектров комбинационного рассеяния света (КР) порошка $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, снятых до и после выдержки во влажном воздухе (600°С, 150 ч). Согласно теории групп, КР-спектр ромбического перовскита содержит 24 моды (7Ag + 5B1g + 7B2g+ 5B3g) в области волновых чисел ниже 800 $см^{-1}$ [128]. Из-за слабой интенсивности и слияния некоторых мод полученный для $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ КР-спектр содержит меньше линий в данной области волновых чисел. Аналогичные данные для порошка $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ с 4 мол.% ZnO, в качестве спекающей добавки, были получены в работе [128] (рисунок 3.23 (б)). Можно видеть, что при волновых числах ~1100 $см^{-1}$ и ~3600 $см^{-1}$ наблюдаются линии, которые соответствуют валентным колебаниям связи С-О в карбонат-ионах CO_3^{2-} и валентным

колебаниям связи O-H Появление линии ~1100 см$^{-1}$ обусловлено адсорбцией углекислого газа, содержащегося в воздухе; при температуре выше 400°C эти линии исчезают, что свидетельствует о десорбции углекислого газа при нагревании. Линия ~3600 см$^{-1}$ наблюдается из-за адсорбции воды при низких температурах; при нагревании выше 300°C эта линия исчезает.

Таким образом, в воздушной среде при температурах выше 400°C карбонаты и гидроксиды в порошках гафната стронция не обнаружены, что указывает на его химическую устойчивость.

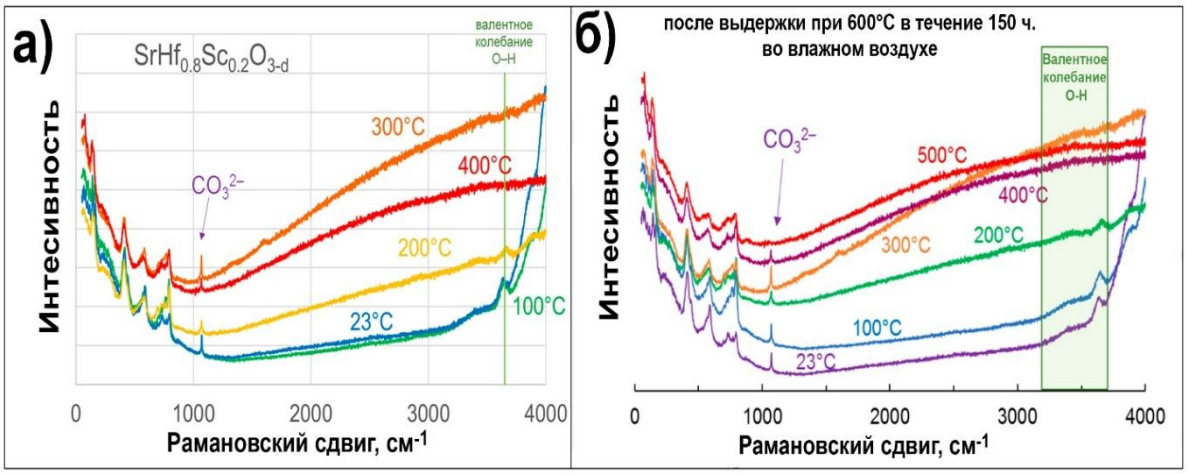


Рисунок 3.23 – КР-спектр порошка $SrHf_{0.80}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ в воздушной среде в диапазоне температур 23 - 400°C (а); КР-спектр порошка $SrHf_{0.80}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ ·4 мол.% ZnO в диапазоне температур 23 - 600°C после выдержки при 600°C во влажном воздухе (б) [128].

3.6 Выводы к главе 3

В главе 3 представлены результаты исследования фазового состава, кристаллической структуры, микроструктуры и термического поведения образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb; x = 0.05 – 0.20). Установлено, что все изученные оксиды имеют ромбическую структуру с пространственной группой Pbnm. Установлены области образования однофазных твердых растворов при допировании гафната стронция лютецием, иттрием и иттербием: $x < 0.12$ для лютеция и $x < 0.10$ для иттрия и иттербия. Сужение

области твердых растворов при увеличении ионного радиуса допанта может быть обусловлено возрастающей энергией упругой деформации кристаллической решетки. Для наиболее близкого по ионному радиусу допанта Sc^{3+} к иону Hf^{4+} во всей исследованной области концентраций допанта ($x \leq 0.20$) образуются однофазные твердые растворы

Значения ТКЛР керамических образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb) лежат в диапазоне от $9.15 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для недопированного гафната стронция до $10.33 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для состава $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Эти значения близки к ТКЛР распространенных твердых электролитов, что говорит о возможности применения известных электродных материалов в электрохимических устройствах с электролитом на основе гафната стронция.

Согласно данным термогравиметрии образцов, степень гидратации образцов, допированных лютецием и скандием, составляет ~90%. Высокие значения степени гидратации указывают на несущественное влияние эффектов электростатического отталкивания и ассоциации дефектов на протонный перенос. Стандартные энтальпии гидратации составили -110 кДж/моль для $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и -116 кДж/моль для $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$, что сравнимо с энтальпиями гидратации для других протонпроводящих электролитов.

Данные КР-спектроскопии, для состава $SrHf_{0.80}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ указывают на то, что при низких температурах на поверхности оксида протекает адсорбция воды и углекислого газа, а при нагревании происходит обратный процесс. В воздушной атмосфере при температурах выше 400 °C карбонаты и гидроксиды в порошке гафната стронция не обнаружены, что указывает на его химическую устойчивость.

Глава 4 Транспортные свойства гафнатов стронция

Исследование транспортных характеристик важно для комплексной оценки свойств протонпроводящих электролитов. Общая электропроводность и ее ионная и электронная составляющие влияют на эффективность

электрохимических устройств. Электропроводность керамических образцов изучали взаимодополняющими методами – четырехзондовым методом на постоянном токе и методом импеданса. Были получены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода, из них были оценены вклады ионной и электронной проводимости. Проведен анализ влияния концентрации и типа допантов на электропроводность оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y).

4.1 Электропроводность оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) в сухом и влажном воздухе

Измерение общей электропроводности проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в сухом (pH_2O = 0.01 кПа) и влажном воздухе (pH_2O=3.0 кПа). Сухая атмосфера задавалась прокачкой воздуха в замкнутом контуре через цеолиты, а влажная – продувкой воздуха через термостатированный барботер.

Измерения проводились для составов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20), $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10), $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) и $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10).

Результаты измерений представлены на рисунке 4.1. Для всех образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb) наблюдается рост электропроводности с увеличением концентрации допанта. Это связано с тем, что при акцепторном замещении образуются вакансии в кислородной подрешетке и дырки в соответствии с уравнением 1.5. Соответственно, с ростом концентрации допанта повышается концентрация носителей заряда и растет общая электропроводность. Для всех исследованных образцов наблюдается увеличение электропроводности с ростом влажности в диапазоне температур 400–750°C. Такая зависимость электропроводности от влажности атмосферы говорит о существенном вкладе протонов в общую электропроводность, что характерно для протонпроводящих электролитов.

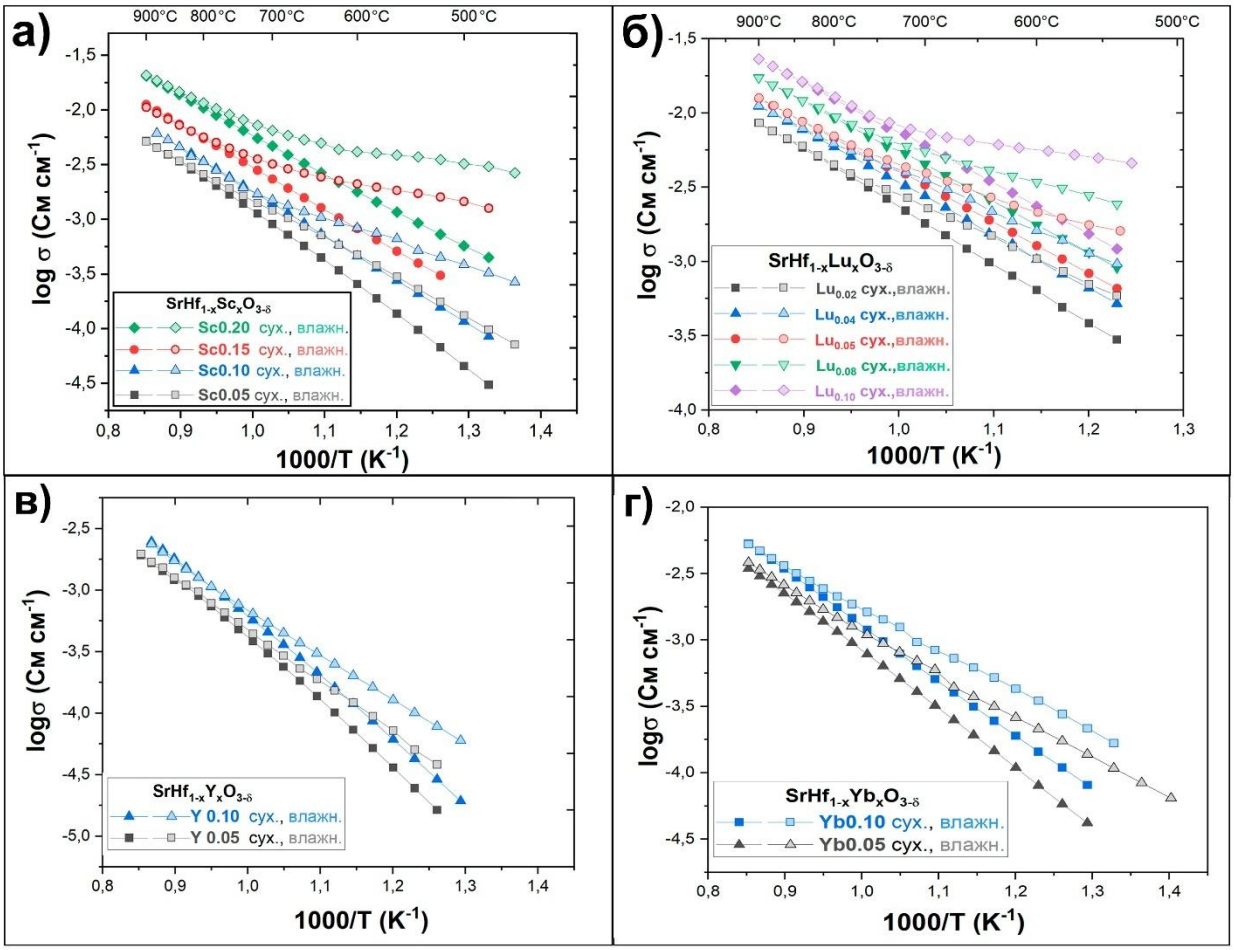


Рисунок 4.1 - Зависимости электропроводности от температуры в сухом и влажном воздухе: $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20) (а); $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10) (б); $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) (в); $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) (г)

Из полученных зависимостей были рассчитаны значения энергии активации проводимости. Во влажном воздухе значения E_a определялись по уравнению 2.11 для диапазона температур ниже 700°C, где вклад протонной составляющей проводимости значителен, результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Энергии активации и величины электропроводности оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) при 700° в сухом и влажном воздухе

Состав	Ea, эВ сухой воздух	Ea, эВ влажный воздух ниже 700	σ, мСм · см$^{-1}$ при 700°C сухой воздух	σ, мСм · см$^{-1}$ при 700°C влажный воздух
Sc 0.05	0.89 ±0.09	0.71± 0.07	0.9	1.2
Sc 0.10	0.79 ±0.08	0.37±0.04	1.4	1.9
Sc 0.15	0.76 ±0.08	0.24±0.03	2.3	3.2
Sc 0.20	0.70 ±0.07	0.17±0.02	4.5	6.5
Lu 0.02	0.83 ±0.08	0.67±0.07	1.8	2.7
Lu 0.04	0.79 ±0.08	0.35±0.04	2.8	3.6
Lu 0.05	0.77 ±0.08	0.33±0.03	3.2	3.9
Lu 0.08	0.71±0.07	0.21±0.02	4.5	5.5
Lu 0.10	0.67 ±0.07	0.18±0.06	6.1	7.2
Y 0.05	0.86 ±0.09	0.78±0.08	0.3	0.4
Y 0.10	0.83 ±0.08	0.71±0.07	0.5	0.5
Yb 0.05	0.98 ±0.09	0.64±0.06	0.6	0.9
Yb 0.10	0.96 ±0.09	0.61±0.06	1.0	1.4

Сравнение проводимости оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu Yb, Y) с другими известными электролитами показывает, что наиболее проводящие оксиды на основе гафната стронция – $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ – не уступают электролиту на основе цератa-цирконата бария (рисунок 4.2).

Зависимости энергии активации (рисунок 4.3 а) и электропроводности оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) от концентрации допанта при 700°C представлены на рисунке 4.3.

Энергия активации проводимости во влажном воздухе меньше, чем в сухом, что может быть обусловлено большим вкладом протонного переноса.

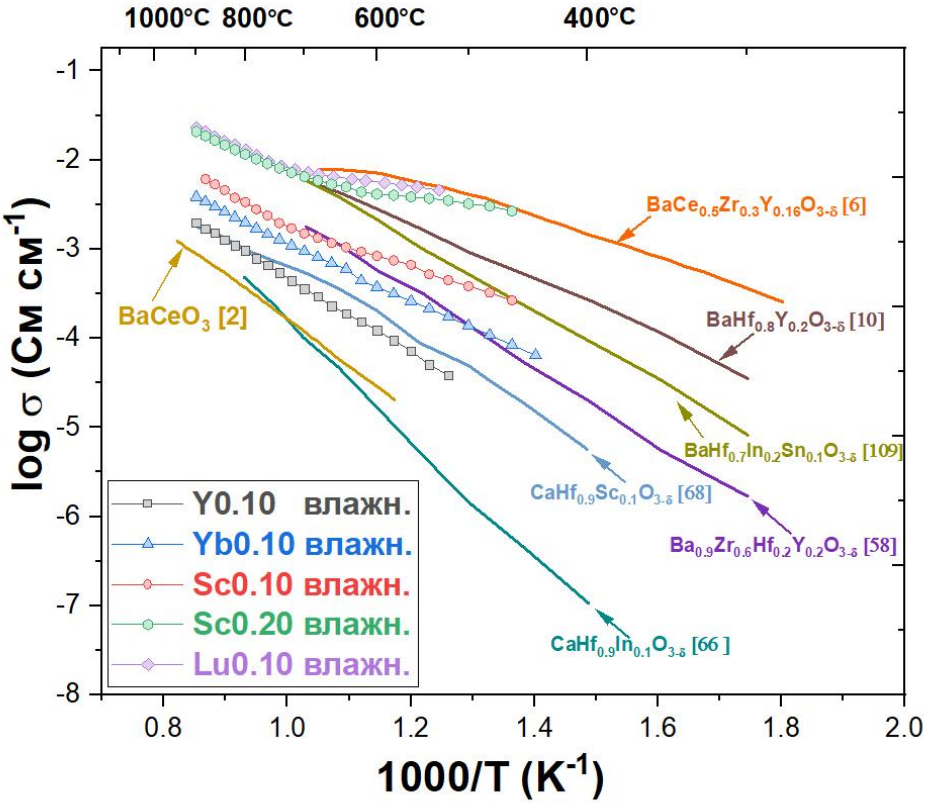


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости проводимостей во влажной атмосфере для наиболее проводящих оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) в сравнении с другими распространенными электролитами.

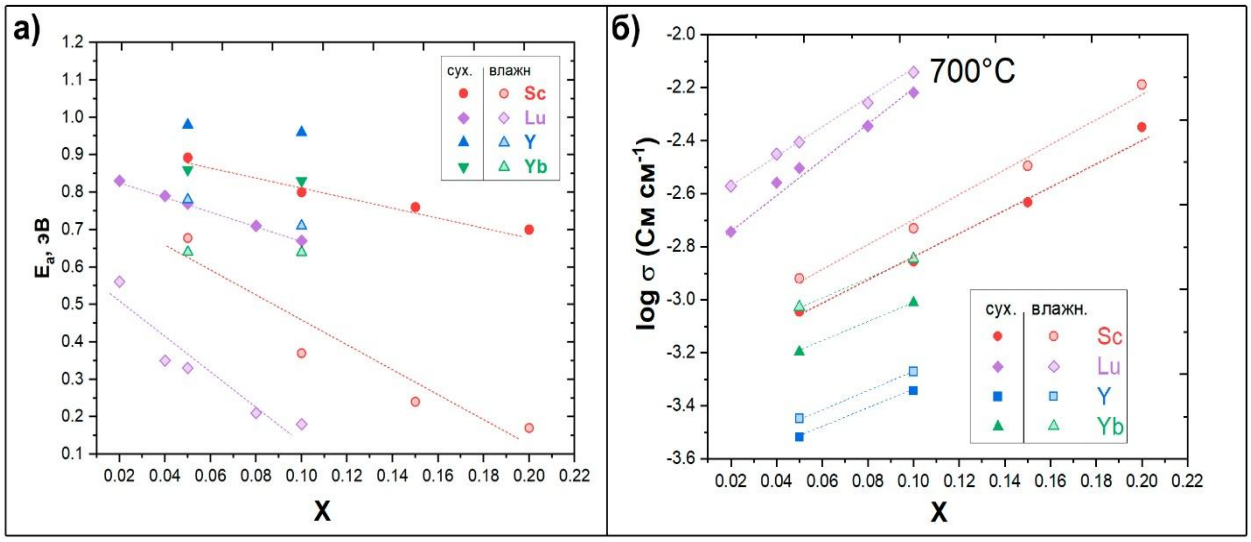


Рисунок 4.3 – Зависимости энергии активации от концентрации допантов в сухом и влажном воздухе (а) и электропроводности при 700°C от концентрации допантов в сухом и влажном воздухе (б).

Стоит отметить, что электропроводность образцов в зависимости от радиуса допанта изменяется немонотонно. Ионный радиус допантов увеличивается в ряду $Sc^{3+}\rightarrow Lu^{3+}\rightarrow Yb^{3+}\rightarrow Y^{3+}$, а электропроводность при заданной концентрации допанта увеличивается в ряду $Y^{3+}\rightarrow Yb^{3+}\rightarrow Sc^{3+}\rightarrow Lu^{3+}$ [129]. Это может быть обусловлено тем, что электропроводность определяется вкладами разных типов носителей (в общем случае ионов кислорода, электронов и протонов), при этом вклад каждого типа проводимости пропорционален произведению концентрации и подвижности носителей, которые в значительной степени зависят от природы допанта.

4.2 Электропроводность оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) в зависимости от парциального давления кислорода

Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода были получены в сухой и влажной атмосфере с помощью четырехзондового метода. Измерения во влажном воздухе выполнялись в широком диапазоне pO_2 (10^{-20} – 0.21 атм), данные представлены на рисунках: 4.4 для $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$, 4.5 для $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$, 4.6 для $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ и 4.7 для $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$.

В сухой окислительной атмосфере тангенс угла наклона зависимости электропроводности от pO_2 равен 1/4, что, согласно уравнению 1.6, говорит о преобладающем вкладе дырочной проводимости в общую. Во влажной атмосфере при уменьшении парциального давления кислорода ниже ~10^{-4} атм электропроводность выходит на плато, что указывает на преобладающий ионный перенос.

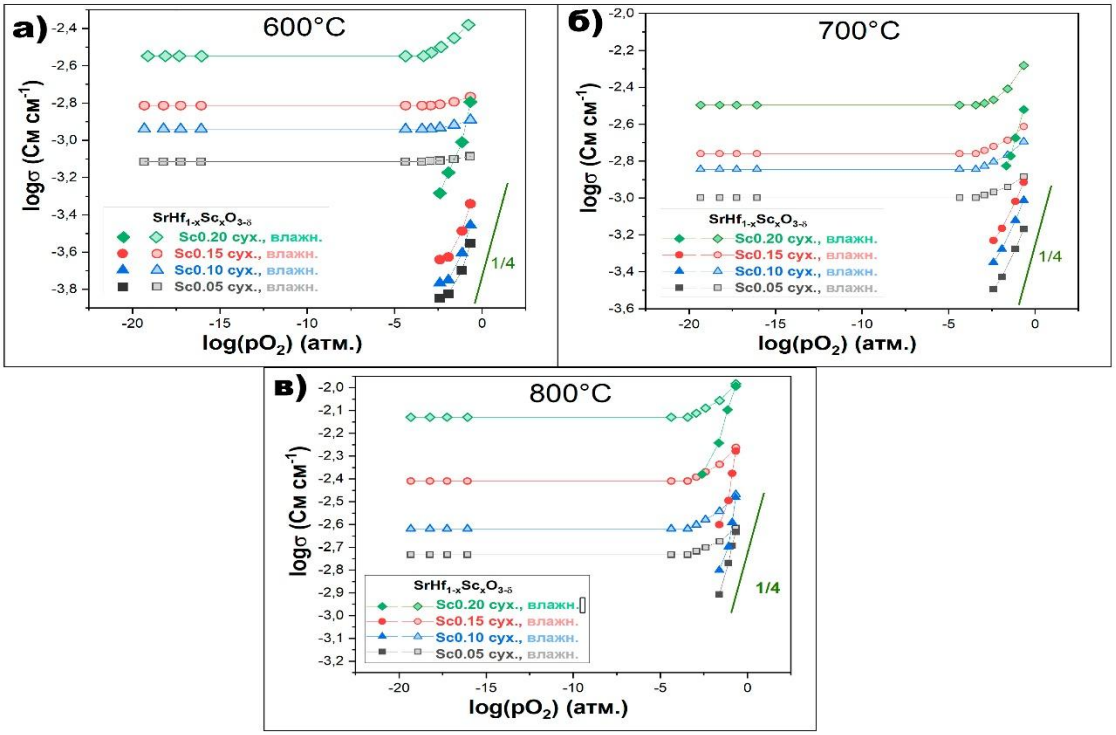


Рисунок 4.4 -Зависимости электропроводности образцов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20) от pO_2 в сухой и влажной атмосфере при температурах 600°C (а), 700°C (б) и 800°C (в)

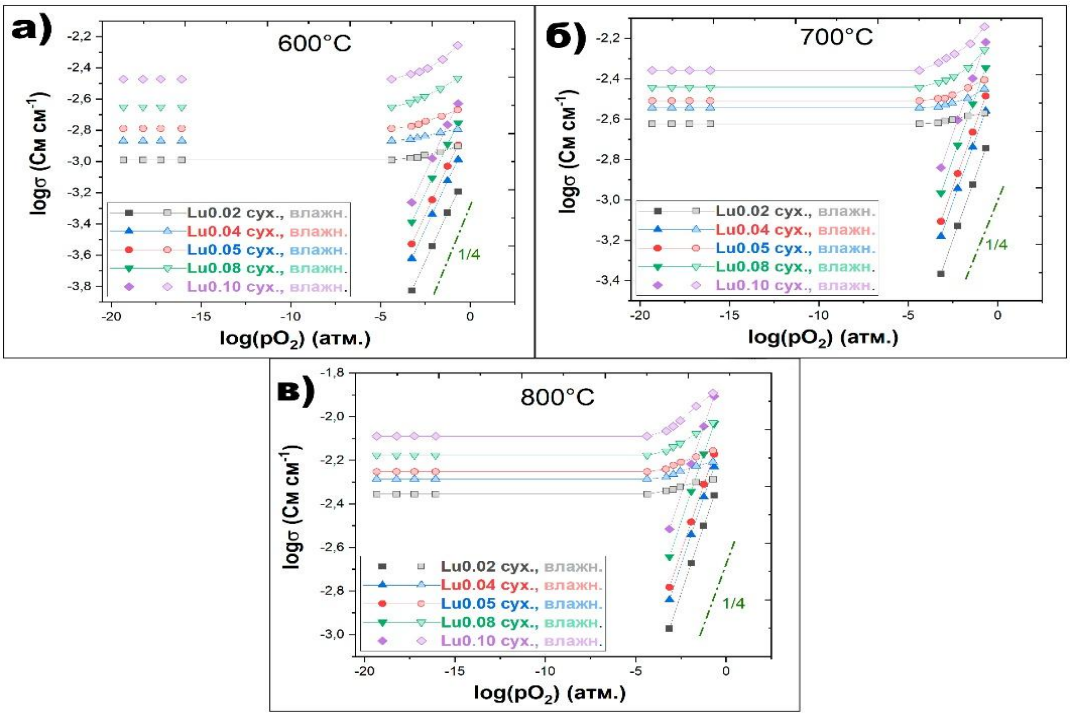


Рисунок 4.5 - Зависимости электропроводности образцов $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10) от pO_2 в сухой и влажной атмосфере при температурах 600°C (а), 700°C (б) и 800°C (в)

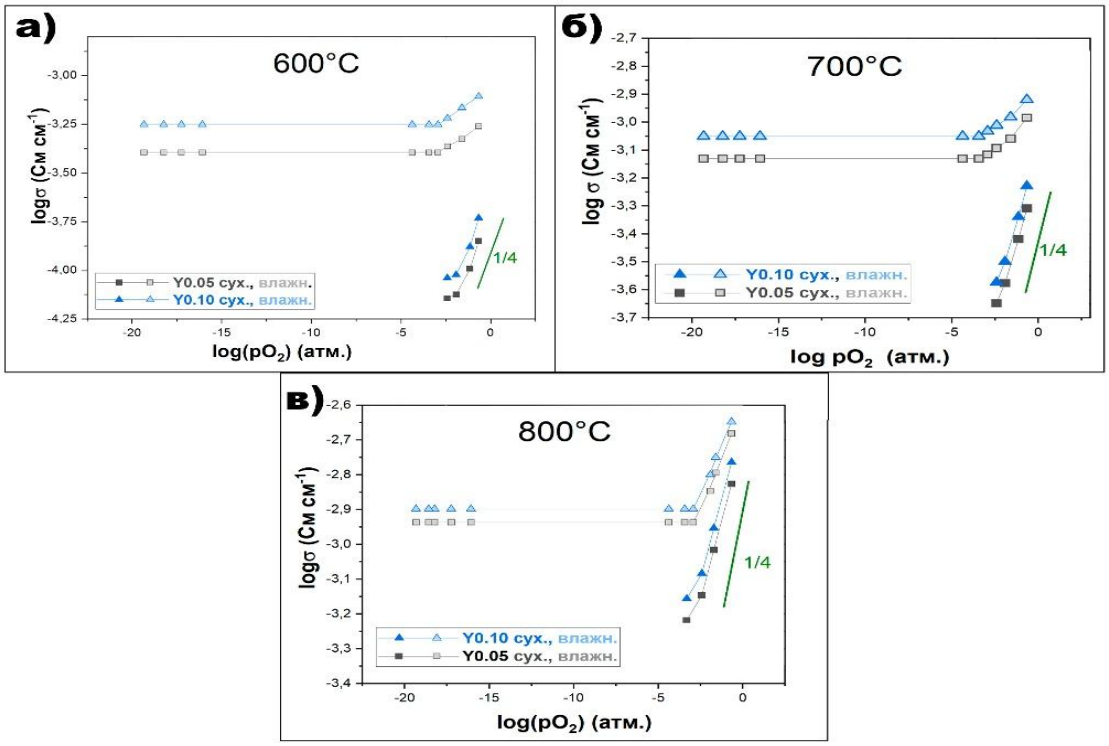


Рисунок 4.6 - Зависимости электропроводности образцов $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) от pO_2 в сухой и влажной атмосфере при температурах 600°C (а), 700°C (б) и 800°C (в)

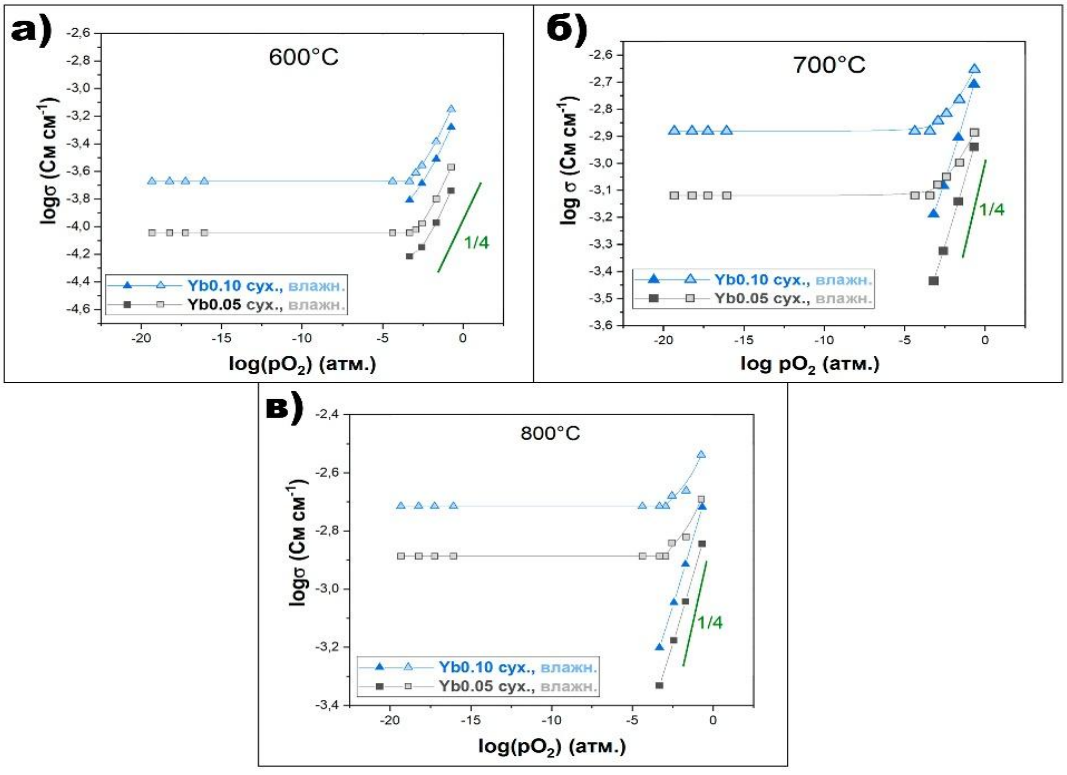


Рисунок 4.7 - Зависимости электропроводности образцов $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) от pO_2 в сухой и влажной атмосфере при температурах 600°C (а), 700°C (б) и 800°C (в)

На основе анализа зависимостей электропроводности от pO_2 были определены величины ионной проводимости и числа переноса ионов во влажном воздухе, данные представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Общая электропроводность, ионная проводимость и числа переноса ионов во влажном воздухе для составов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) при 600°C, 700°C и 800°C.

	600°C			700°C			800°C		
Состав	**$\sigma_{общ}$ мСм · см$^{-1}$**	**$\sigma_{ион}$ мСм · см$^{-1}$**	**$t_{ион}$**	**$\sigma_{общ}$ мСм · см$^{-1}$**	**$\sigma_{ион}$ мСм · см$^{-1}$**	**$t_{ион}$**	**$\sigma_{общ}$ мСм · см$^{-1}$**	**$\sigma_{ион}$ мСм · см$^{-1}$**	**$t_{ион}$**
Sc 0.05	0.8	0.8	0.94	1.3	1.0	0.76	2.4	1.9	0.76
Sc 0.10	1.3	1.2	0.89	2.0	1.4	0.71	3.4	2.4	0.71
Sc 0.15	1.7	1.5	0.90	2.5	1.7	0.71	5.5	3.9	0.71
Sc 0.20	4.2	2.8	0.68	5.2	3.2	0.61	10.4	7.4	0.71
Y 0.05	0.6	0.4	0.73	1.2	0.9	0.72	2.1	1.2	0.55
Y 0.10	0.8	0.6	0.72	1.0	0.7	0.68	2.2	1.2	0.54
Yb 0.05	0.3	0.1	0.33	0.6	0.4	0.58	2.9	1.9	0.66
Yb 0.10	0.8	0.2	0.26	1.3	0.8	0.58	3.4	2.3	0.67
Lu 0.02	1.3	1.1	0.90	2.7	2.4	0.89	5.2	4.3	0.83
Lu 0.04	1.6	1.5	0.91	3.6	3.0	0.86	6.2	5.2	0.83
Lu 0.05	2.1	1.8	0.85	3.9	3.2	0.81	7.0	5.6	0.80
Lu 0.08	3.4	2.5	0.74	5.5	3.9	0.70	9.4	6.4	0.69
Lu 0.10	5.6	4.1	0.73	6.2	4.4	0.70	12.8	8.2	0.63

Анализ данных, представленных в таблице 4.2, показывает, что для исследованных систем с увеличением концентрации акцепторного допанта доля ионной проводимости во влажном воздухе снижается.

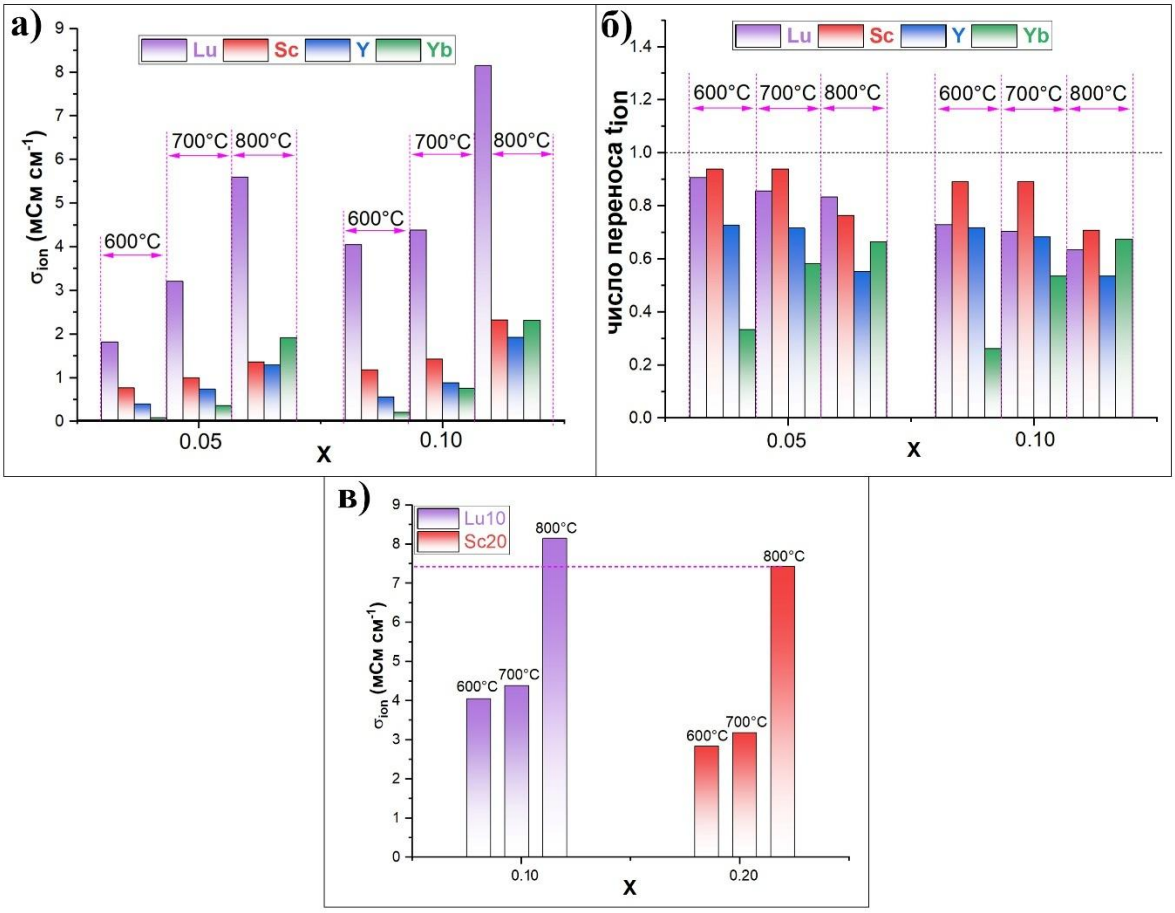


Рисунок 4.8 – Зависимость ионной проводимости от концентрации допанта для температур 600-800°C (а), зависимость чисел переноса ионов от концентрации допанта для температур 600-800°C (б), ионная проводимость $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ для температур 600-800°C (в)

Для концентраций допантов 5 и 10 мол.% наибольшая общая электропроводность в диапазоне температур 600-800°C наблюдается для образцов, допированных лютецием [130]. Однако если сравнивать наиболее проводящие образцы (рисунок 4.8 в), то проводимости образцов с 10 мол.% лютеция и 20 мол.% скандия близки. Числа переноса ионов в гафнатах стронция, допированных скандием, лютецием и иттрием, уменьшаются с ростом температуры от 600 до 800°C, что можно объяснить дегидратацией. Однако для гафната стронция, допированного иттербием, зависимость нетипична для протонпроводящего сложного оксида: с ростом температуры от 600°C до 800°C числа переноса ионов увеличиваются (рисунок 4.7 б).

При измерении электропроводности в зависимости от pO_2 в сухой атмосфере достичь значений pO_2, меньших $\sim10^{-4}$ атм, с помощью электрохимического кислородного насоса невозможно из-за недостаточной концентрации потенциал-образующих компонентов – свободного кислорода или оксидов H_2O, CO_2 и др. Поэтому ионное плато в сухих атмосферах наблюдать не удается. Однако поскольку дырочная проводимость в акцепорно-допированных оксидах появляется в окислительной атмосфере ($pO_2 > 10^{-4}$ атм) (см. реакцию 1.5), то можно считать, что при pO_2 $\sim10^{-4}$ атм электропроводность оксидов близка к ионной проводимости. Поэтому для оценки влияния влажности на величину ионной проводимости, были использованы значения проводимости при pO_2 $\sim10^{-4}$ атм. На рисунке 4.9 представлены зависимости ионной проводимости оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb) от pH_2O в логарифмических координатах при температурах 600-800 °C. Можно видеть, что при 600 °C для $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ тангенс угла наклона полученных зависимостей близок к ½, что указывает, согласно уравнению (1.8), на доминирующую протонную проводимость. С ростом температуры наклон уменьшается, что можно объяснить уменьшением концентрации протонов из-за дегидратации и увеличением подвижности ионов кислорода.

Для $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ тангенс угла наклона зависимостей $\lg \sigma_{ion} – \lg pH_2O$ в температурном диапазоне 600-800°C составляет 0.12–0.32. Можно полагать, что доля переноса протонов наименьшая среди исследуемых оксидов.

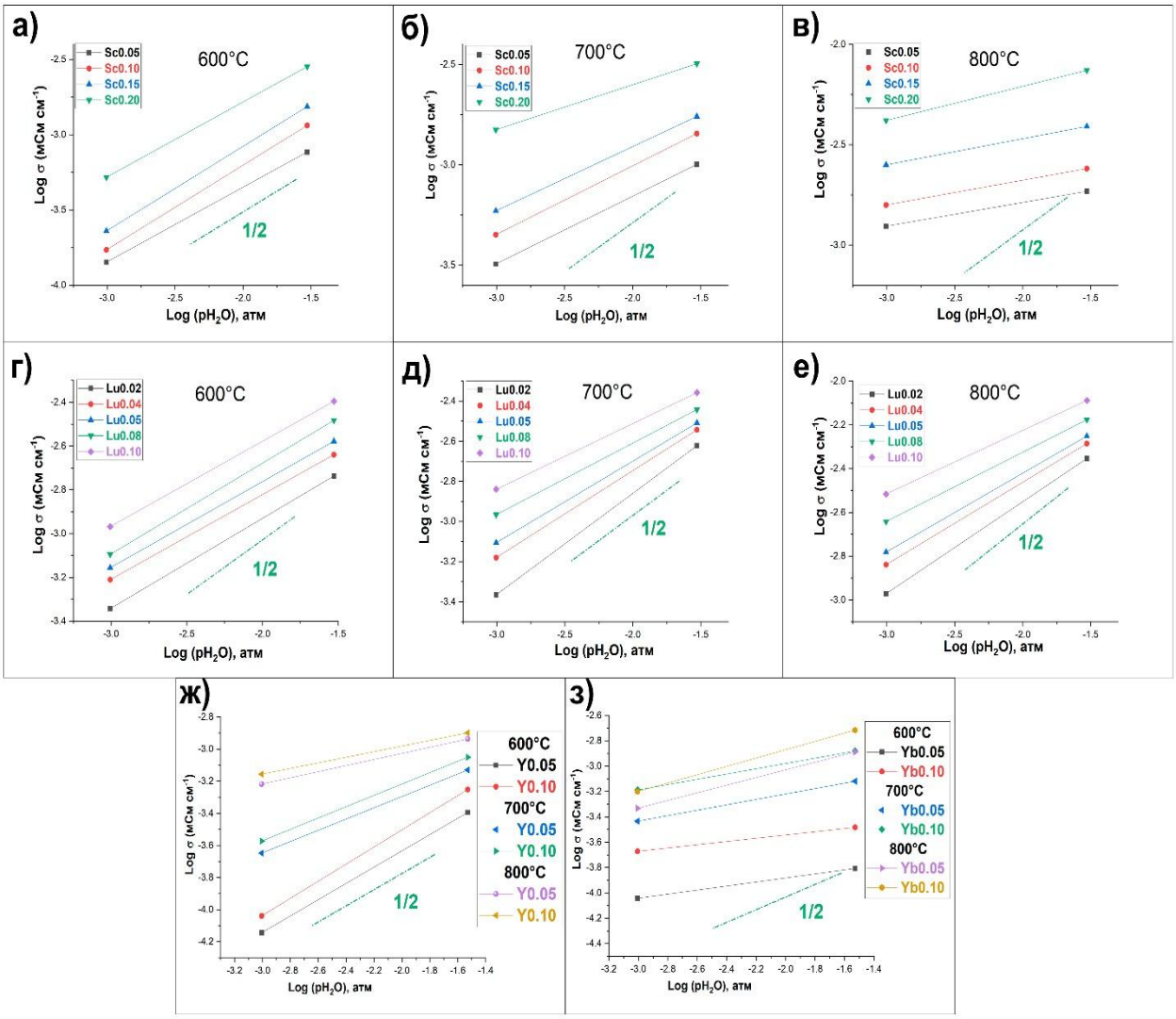


Рисунок 4.9 – Зависимость ионной проводимости от pH_2O при температурах 600-800°C для образцов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (а-в) $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (г-е) $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (ж) $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (з).

Таблица 4.4 – Тангенсы угла наклона зависимости ионной проводимости от pH_2O для оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) при 600-800 °C

Состав	tg α, 600 °C	tg α, 700 °C	tg α, 800 °C
Sc 0.05	0.50 ± 0.05	0.34 ± 0.03	0.12 ± 0.02
Sc 0.10	0.55 ± 0.05	0.34 ± 0.03	0.12 ± 0.02
Sc 0.15	0.55 ± 0.05	0.31 ± 0.03	0.12 ± 0.02
Sc 0.20	0.50 ± 0.05	0.23 ± 0.02	0.17 ± 0.02
Lu 0.02	0.41 ± 0.04	0.50 ± 0.05	0.41 ± 0.04
Lu 0.04	0.39 ± 0.04	0.43 ± 0.04	0.37 ± 0.04
Lu 0.05	0.39 ± 0.04	0.40 ± 0.04	0.35 ± 0.04
Lu 0.08	0.41 ± 0.04	0.36 ± 0.04	0.31 ± 0.03
Lu 0.10	0.41 ± 0.04	0.32 ± 0.03	0.29 ± 0.03
Y 0.05	0.51 ± 0.05	0.40 ± 0.04	0.21 ± 0.02
Y 0.10	0.53 ± 0.05	0.29 ± 0.03	0.14 ± 0.02
Yb 0.05	0.15 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.30 ± 0.03
Yb 0.10	0.12 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.32 ± 0.03

Экстраполяцией зависимости $\lg \sigma_{ion} - \lg pH_2O$ в область низких pH_2O можно получить величину кислород-ионной проводимости. Для образца $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ эта величина не превышает $7.7 \cdot 10^{-6}$ См·см$^{-1}$ при температуре 600°C (рисунок 4.10). Для сравнения кислород-ионная проводимость оксида $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ была рассчитана по уравнению Нернста-Эйнштейна (уравнение 4.1) с использованием коэффициента диффузии вакансий кислорода в $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, представленного в работе [17]. Концентрацию кислородных вакансий определяли по уравнению 4.2.

$$\sigma_{O^{2-}} = \frac{n_{VO} \cdot q^2 \cdot D_{VO}}{kT} \quad (4.1)$$

где n_{VO} – концентрация кислородных вакансий, q- заряд вакансии кислорода, D_{VO} – коэффициент диффузии кислородных вакансий, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура

$$n_{VO} = \frac{4 \cdot \delta}{3 \cdot V_{Э.Я.}} \quad (4.2)$$

где δ – концентрация вакансий, $V_{Э.Я.}$ – объем элементарной ячейки.

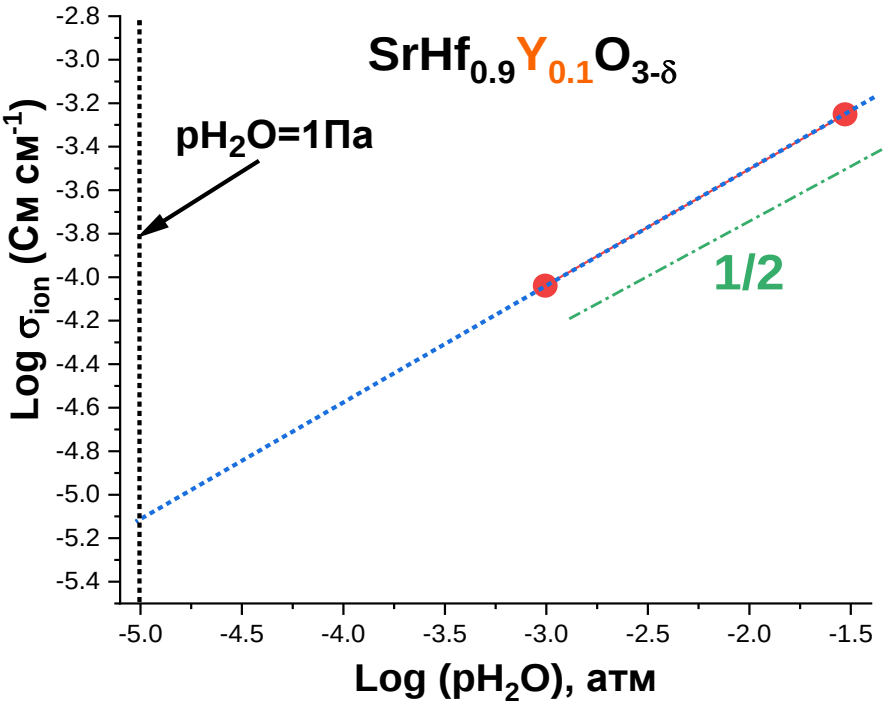


Рисунок 4.10 – Экстраполяция логарифмической зависимости ионной проводимости от pH_2O в область условно сухих атмосфер.

Величина кислород-ионной проводимости $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при 600°C составила ~10^{-6} См·см$^{-1}$. Хорошее согласие полученных величин (в пределах одного порядка) показывает, что кислород-ионная проводимость в $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при температуре 600°C почти на 3 порядка меньше ионной проводимости. Следовательно, оксиды $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ можно считать униполярными протонными проводниками в восстановительных условиях (pO_2 < 10^{-4} атм) при 600°C. С повышением температуры возрастает доля переноса ионов кислорода.

4.3 Электропроводность объема и границ зерен $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y)

Спектры импеданса для образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) были получены в сухом и влажном воздухе в диапазоне температур 350 – 650°C, и диапазоне частот от 1 МГц до 0.1 Гц с разрешением 30 точек на декаду. Более низкочастотная область (ниже 0.1 Гц) не исследовалась, поскольку изучение электродных процессов не являлось целью данной работы.

Стоит отметить, что во влажной атмосфере на спектрах ячеек с Pt электродами отклик процессов, протекающих на электроде, маскирует отклик твердого электролита, что затрудняет точное определение его сопротивления. Для иллюстрации на рисунке 4.11 (а, б) представлены спектры импеданса образца $SrHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$ во влажном воздухе (pH_2O = 3.0 кПа) при 350°C, снятые на платиновом и серебряном электродах. Можно видеть, что в случае серебряных электродов высокочастотная дуга, соответствующая отклику образца, хорошо определяется. Поэтому для исследований использовали Ag электроды, изготовленные из модифицированной пасты (см. раздел 2.6.2).

Для разделения вкладов объема и границ зерен использовали метод распределения времен релаксации (DRT). Пример обработки спектров $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ в сухом (pH_2O = 0.04 кПа) и влажном воздухе (pH_2O = 3.0 кПа) при температурах 350°C и 400°C с соответствующими им DRT функциями представлен на рисунке 4.12. Спектры были аппроксимированы с помощью эквивалентной схемы, состоящей из нескольких RQ-элементов, соединенных последовательно (R — сопротивление, Q — элемент постоянной фазы). Дуга с характерной емкостью ~10^{-9} Ф·см$^{-2}$ была отнесена к отклику границ зерен керамики, в то время как высокочастотный процесс с емкостью ~10^{-11}- 10^{-10} Ф·см$^{-2}$ рассматривался как отклик объема зерен. Остальные дуги имели емкость выше ~10^{-7} Ф·см$^{-2}$ и соответственно были отнесены к электродным процессам, которые включают перенос заряда на границе электрод/электролит, поверхностную диффузию, поверхностный обмен и газовую диффузию в пористых электродах.

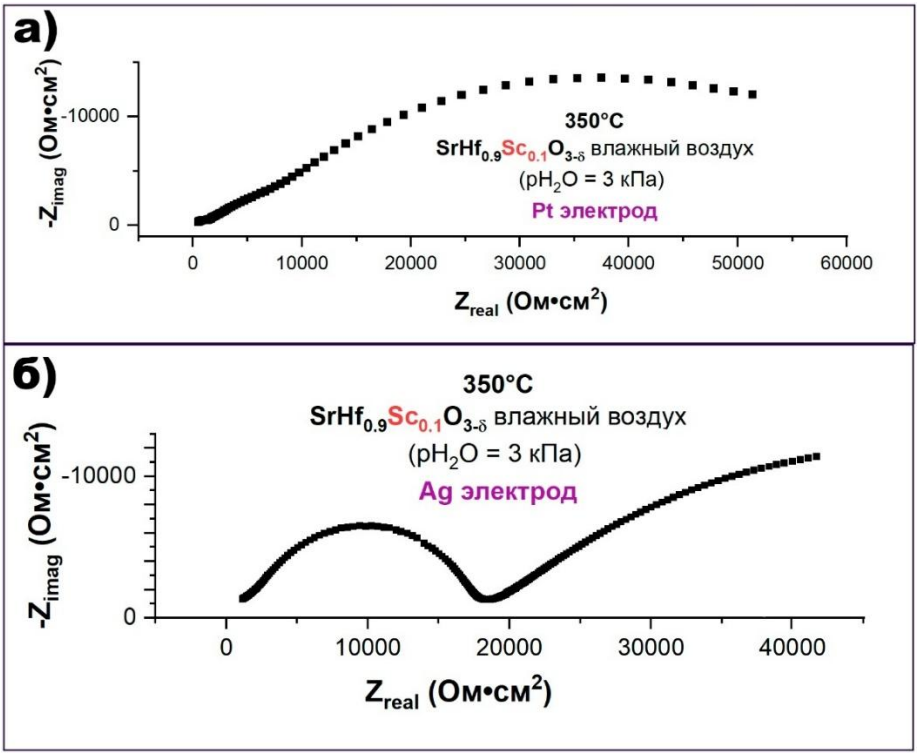


Рисунок 4.11 - Спектры импеданса состава $SrHf_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$ во влажном воздухе при 350°C снятые на платиновом (а) и серебряном (б) электродах

Из полученных данных импедансной спектроскопии были построены температурные зависимости проводимости в сравнении с данными, полученными четырехзондовым методом (рисунок 4.13). Для всех систем $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) данные, полученные разными методами, хорошо согласуются, что говорит об их достоверности.

Проводимости объема зерен (σ_g), границ зерен (σ_{gb}), и общая электропроводность (σ) были рассчитаны по уравнениям 4.3–4.5:

$$\sigma_g = \frac{1}{Z_{real,1}}, \quad (4.3)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{Z_{real,2}}, \quad (4.4)$$

$$\sigma = \frac{1}{Z_{real,1}+Z_{real,2}}, \quad (4.5)$$

Где $Z_{real,1}$ и $Z_{real,2}$ представляют собой удельные сопротивления, отсекаемые соответствующими дугами на оси действительного импеданса. Следует отметить, что электропроводность, рассчитанная по уравнению 4.4, является эффективной проводимостью границ зерен.

Для определения удельной зернограничной проводимости использовали уравнение 4.6. Уравнение справедливо, если предположить, что диэлектрические проницаемости объема и границ зерен примерно равны и учесть, что толщина границы зерен намного меньше размеров зерна. Аналогичный метод расчета использовался в работе [131].

$$\sigma_{gb}^{\text{удел.}} = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{C_g}{C_{gb}}, \qquad (4.6)$$

Где l – толщина образца, S – площадь образца, R_{gb} – сопротивление границ зерен, C_g и C_{gb} – емкости объема зерен и границ зерен соответственно.

Температурные зависимости удельных проводимостей границ зерен (σ_{gb}) и проводимости объема зерен(σ_g) в сухом и влажном воздухе для составов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) представлены на рисунке 4.14. Проводимости границ зерен существенно ниже, чем проводимости зерна, что является типичным для твердооксидных электролитов[132].

Сравнение удельных проводимостей границ зерен (σ_{gb}) и проводимости объема зерен (σ_g) в сухом и влажном воздухе для наиболее проводящих составов представлены на рисунке 4.15. Проводимости в сухом воздухе ниже, чем во влажном, что может быть объяснено уменьшением протонной проводимости при уменьшении pH_2O. С увеличением концентрации допантов растут проводимости как объема, так и границ зерен. Энергии активации общей проводимости, проводимости границ и объема зерен, в сравнении с энергиями активации проводимостей, полученных четырехзондовым методом, представлены в таблице 4.5.

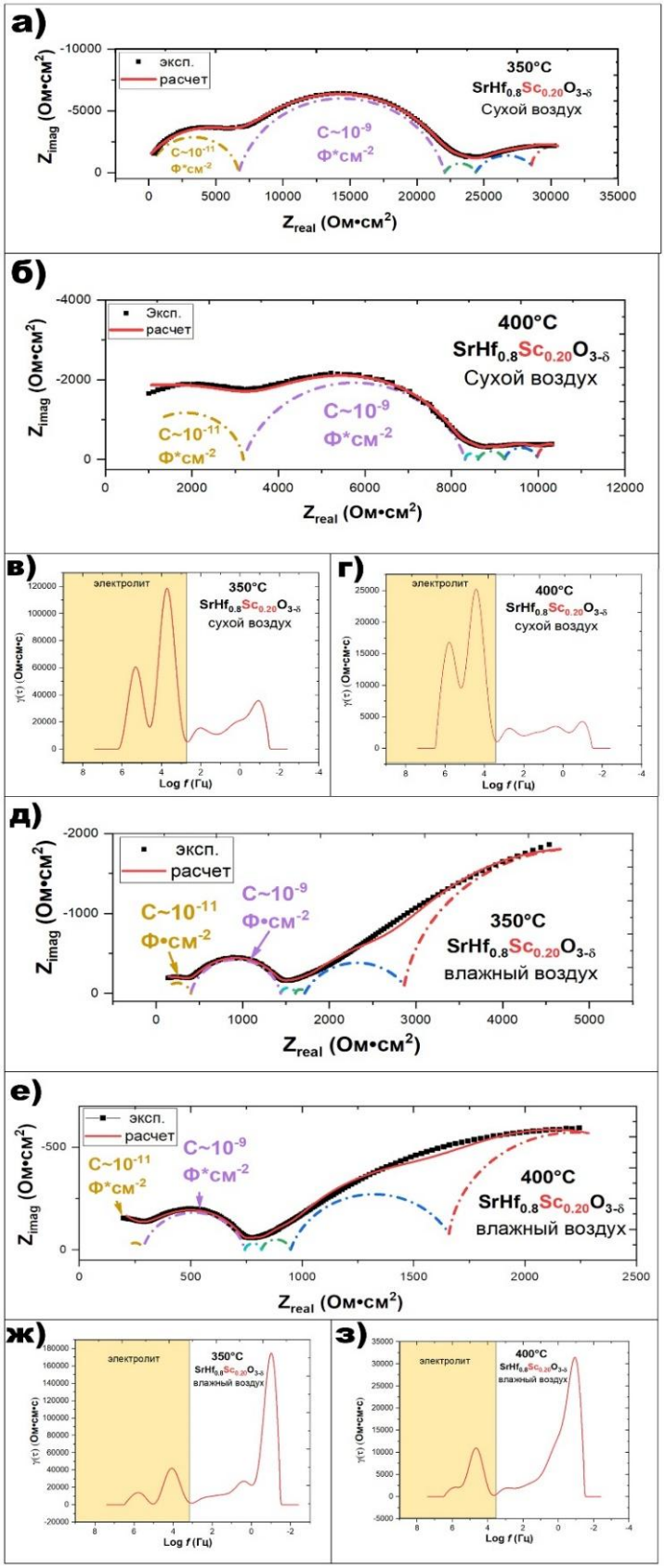


Рисунок 4.12 - Спектры импеданса состава $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, снятые на серебряных электродах, в сухом воздухе при 350°C (а), при 400°C (б) и соответствующие им DRT функции (в, г); во влажном воздухе при 350°C (д), при 400°C (е) и соответствующие им DRT функции (ж, з)

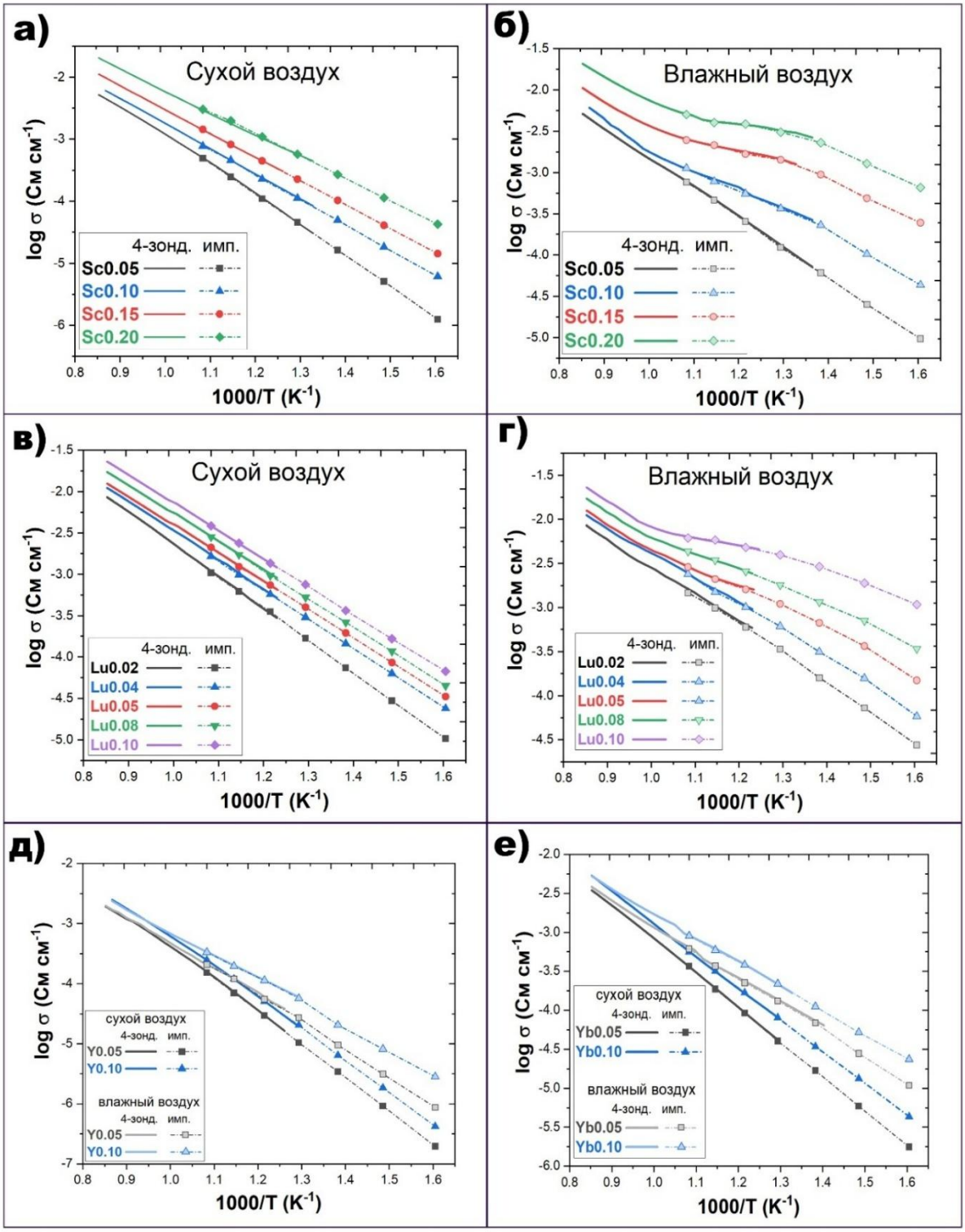


Рисунок 4.13 - Температурные зависимости электропроводности, полученные методом импеданса и четырехзондовым методом: $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.20) в сухом (а) и влажном (б) воздухе; $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) в сухом(в) и влажном (г) воздухе; $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.15) в сухом и влажном воздухе (д); $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.15) в сухом и влажном воздухе (е)

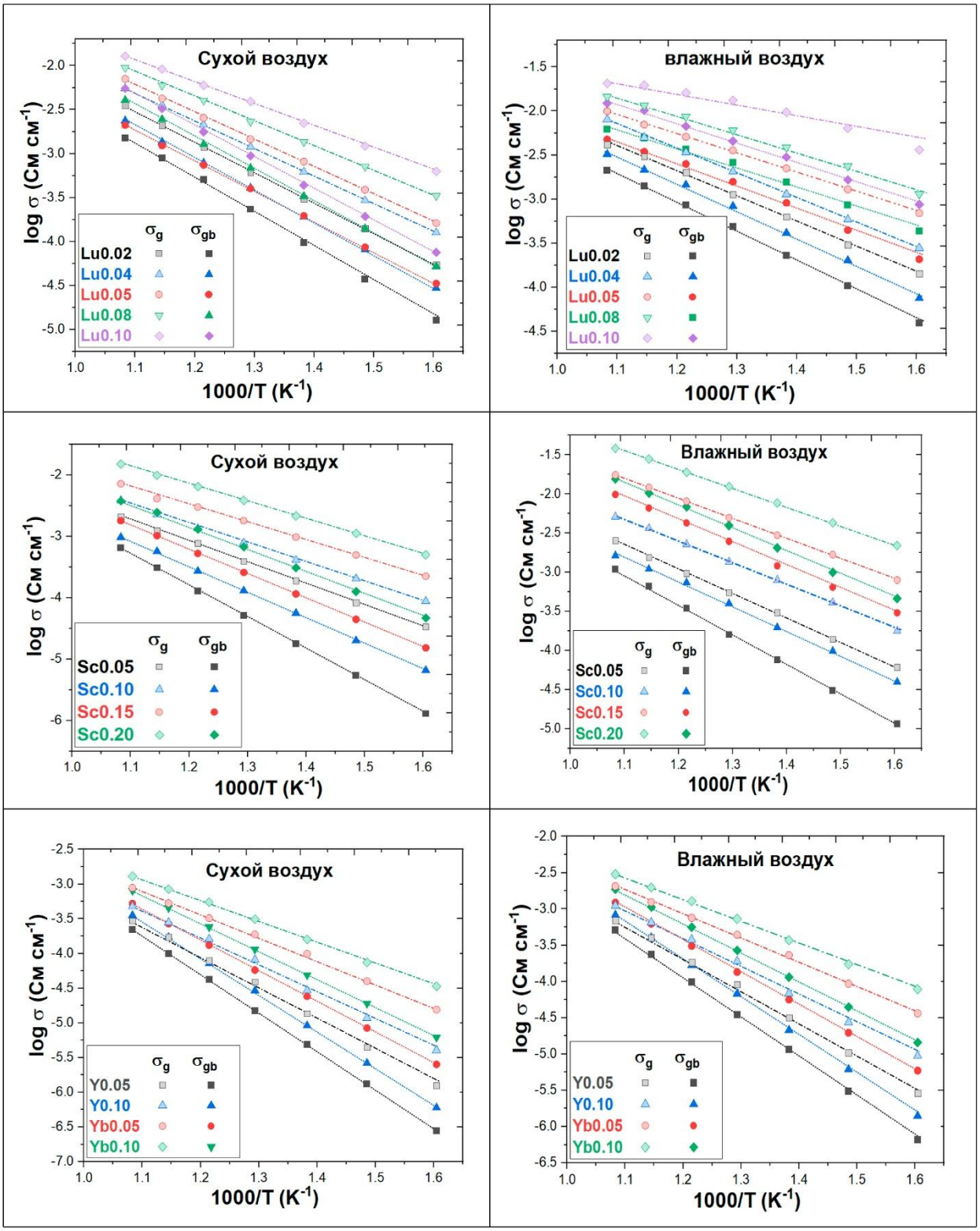


Рисунок 4.14 - Температурные зависимости проводимости объема и границ зерен, полученные методом импеданса для: $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.20) в сухом (а) и влажном (б) воздухе; $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) в сухом(в) и влажном (г) воздухе; $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.15) в сухом и влажном воздухе (д); $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.15) в сухом и влажном воздухе (е)

Таблица 4.5 – Энергии активации общей, зернограничной и объемной проводимости образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) в сухом и влажном воздухе.

Сухой воздух	**4-зондовый**	**Импеданс**		
	E_a, эВ сухой воздух 900-500°C	**E_a(общ.), эВ сухой воздух 650-350°C**	**E_a(зерн.), эВ сухой воздух 650-350°C**	**E_a (гран.з.), эВ сухой воздух 650-350°C**
Sc 0.05	**0.89** ±0.09	**0.89** ±0.09	**0.68** ±0.07	**1.02** ±0.10
Sc 0.10	**0.79** ±0.08	**0.78** ±0.08	**0.62** ±0.06	**0.83** ±0.08
Sc 0.15	**0.76** ±0.08	**0.77** ±0.08	**0.57** ±0.06	**0.79** ±0.08
Sc 0.20	**0.70** ±0.07	**0.69** ±0.07	**0.56** ±0.06	**0.74** ±0.07
Lu 0.02	**0.83** ±0.08	**0.83** ±0.08	**0.69** ±0.07	**0.85** ±0.09
Lu 0.04	**0.79** ±0.08	**0.80** ±0.08	**0.63** ±0.06	**0.81** ±0.08
Lu 0.05	**0.77** ±0.08	**0.76** ±0.08	**0.62** ±0.06	**0.74** ±0.07
Lu 0.08	**0.71** ±0.07	**0.71** ±0.07	**0.55** ±0.06	**0.72** ±0.07
Lu 0.10	**0.67** ±0.07	**0.68** ±0.07	**0.50** ±0.05	**0.70** ±0.07
Yb 0.05	**0.86** ±0.09	**0.87** ±0.09	**0.66** ±0.07	**0.88** ±0.09
Yb 0.10	**0.83** ±0.08	**0.84** ±0.08	**0.61** ±0.06	**0.85** ±0.09
Y 0.05	**0.98** ±0.09	**0.98** ±0.09	**0.91** ±0.09	**1.10** ±0.11
Y 0.10	**0.96** ±0.09	**0.95** ±0.09	**0.80** ±0.08	**1.05** ±0.11

Влажный воздух	**Импеданс**		
	E_a(общ.), эВ влажный воздух 450-350°C	**E_a(зерн.), эВ влажный воздух 650-350°C**	**E_a (гран.з.), эВ влажный воздух 650-350°C**
Sc 0.05	**0.71** ±0.07	**0.61** ±0.06	**0.76** ±0.08
Sc 0.10	**0.65** ±0.07	**0.46** ±0.05	**0.67** ±0.07
Sc 0.15	**0.52** ±0.05	**0.51** ±0.05	**0.58** ±0.06
Sc 0.20	**0.49** ±0.05	**0.47** ±0.05	**0.59** ±0.06
Lu 0.02	**0.68** ±0.07	**0.62** ±0.06	**0.70** ±0.07
Lu 0.04	**0.66** ±0.07	**0.55** ±0.02	**0.57** ±0.06
Lu 0.05	**0.58** ±0.06	**0.44** ±0.04	**0.52** ±0.05
Lu 0.08	**0.48** ±0.05	**0.41** ±0.04	**0.48** ±0.05
Lu 0.10	**0.38** ±0.04	**0.29** ±0.03	**0.44** ±0.04
Yb 0.05	**0.80** ±0.08	**0.78** ±0.08	**0.86** ±0.09
Yb 0.10	**0.76** ±0.08	**0.70** ±0.07	**0.83** ±0.08
Y 0.05	**0.72** ±0.07	**0.76** ±0.08	**0.88** ±0.09
Y 0.10	**0.60** ±0.06	**0.66** ±0.07	**0.81** ±0.08

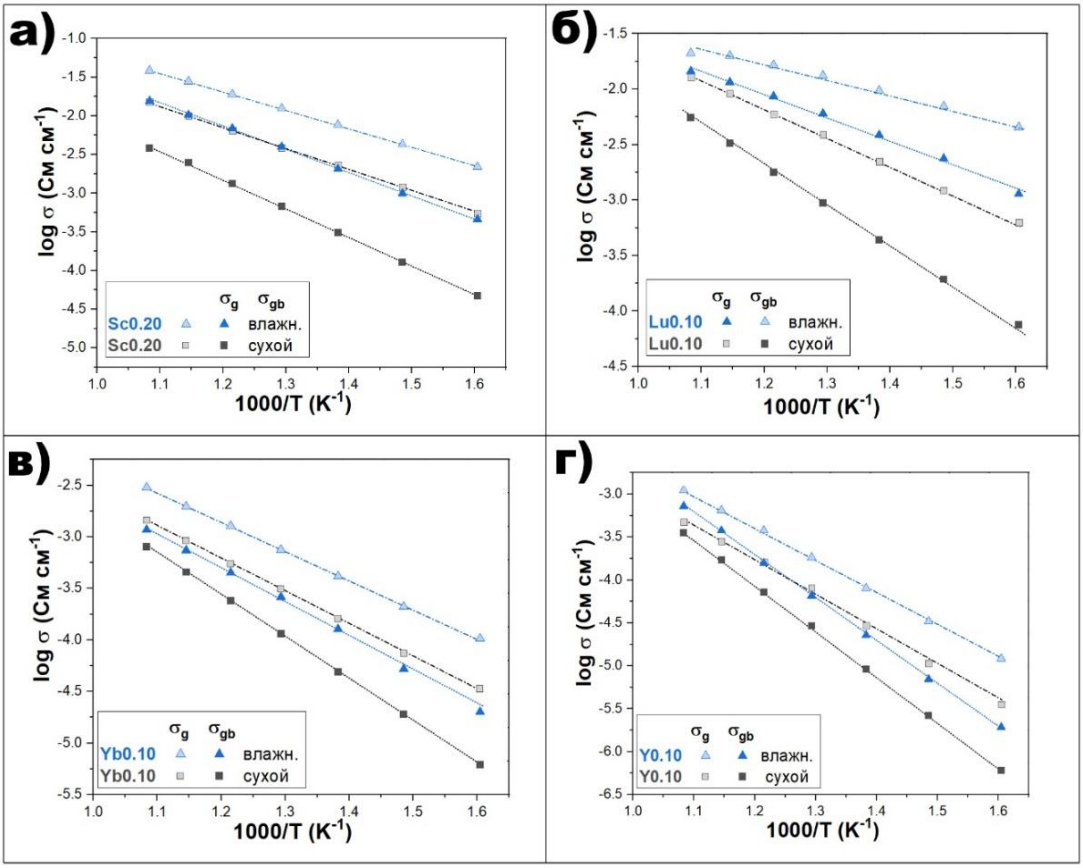


Рисунок 4.15 - Температурные зависимости проводимостей границ зерен и объема зерна в сухом и влажном воздухе для: $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ (а), $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ (б), $SrHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (в), $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (г)

4.4 Выводы к главе 4

Электропроводность образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) растет с увеличением концентрации допанта.

Анализ зависимостей проводимости образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) от pO_2 показал, что в сухой окислительной атмосфере преобладает дырочная проводимость. Во влажных окислительных атмосферах оксиды проявляют смешанную ионно-дырочную проводимость.

При уменьшении pO_2 проводимость выходит на плато, что указывает на преобладающий ионный перенос. Анализ влияния влажности на ионную проводимость показывает, что во влажных восстановительных атмосферах при температуре 600 °C в оксидах $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$, $SrHf_{1-x}Luc_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-}$

δ доминирует перенос протонов, однако с увеличением температуры возрастает вклад ионов кислорода в ионную проводимость, что можно объяснить уменьшением концентрации протонов из-за дегидратации и увеличением подвижности ионов кислорода. В случае допирования гафната стронция иттербием доля кислород-ионного переноса существенна в температурном интервале 600-800 °C.

С помощью метода импедансной спектрометрии установлено, что в оксидах $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) проводимость лимитируется высоким сопротивлением межзеренных границ. С увеличением влажности атмосферы проводимости как объема, так и границ зерен увеличиваются.

Глава 5 Содопированные гафнаты стронция

В главе 4 рассмотрены структура, морфология и транспортные свойства гафнатов стронция, допированных Sc, Y, Yb и Lu. Установлено, что образцы, допированные Sc и Lu, обладают наибольшей электропроводностью. Так как Sc^{3+} с координационным числом VI имеет близкий ионный радиус (0.745 Å) к замещаемому Hf^{4+} (0.71 Å), разумно предположить, что содопирование, наряду со скандием, более крупными ионами Y^{3+} (0.90 Å) и Lu^{+3} (0.86 Å) будет способствовать увеличению ионной проводимости за счет увеличения свободного объема для миграции ионов, при сохранении концентрации вакансий. За основу был взят гафнат стронция, допированный скандием, так как у скандия самая лучшая растворимость в кристаллической решетке (>20 мол.%).

5.1 Синтез содопированных гафнатов стронция $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Y, Lu)

Синтез и спекание гафнатов стронция, содопированных скандием и иттрием или лютецием, $SrHf_{0.8-x}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.05) $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x

= 0-0.10), проводили по технологии, описанной в разделе 2.1, аналогично образцам с одним допантом.

5.2 Фазовый состав и кристаллическая структура $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Y, Lu)

Согласно данным рентгенофазового анализа образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.05), представленным на рисунке 5.1(а), все синтезированные составы являются однофазными. На дифрактограммах фиксируются пики, отвечающие структуре перовскита, без посторонних рефлексов, что подтверждает полное растворение допанта в кристаллической решетке $SrHfO_3$. Для системы $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10), дифрактограммы которой показаны на рисунке 5.2 (а), также наблюдается полное растворение допанта.

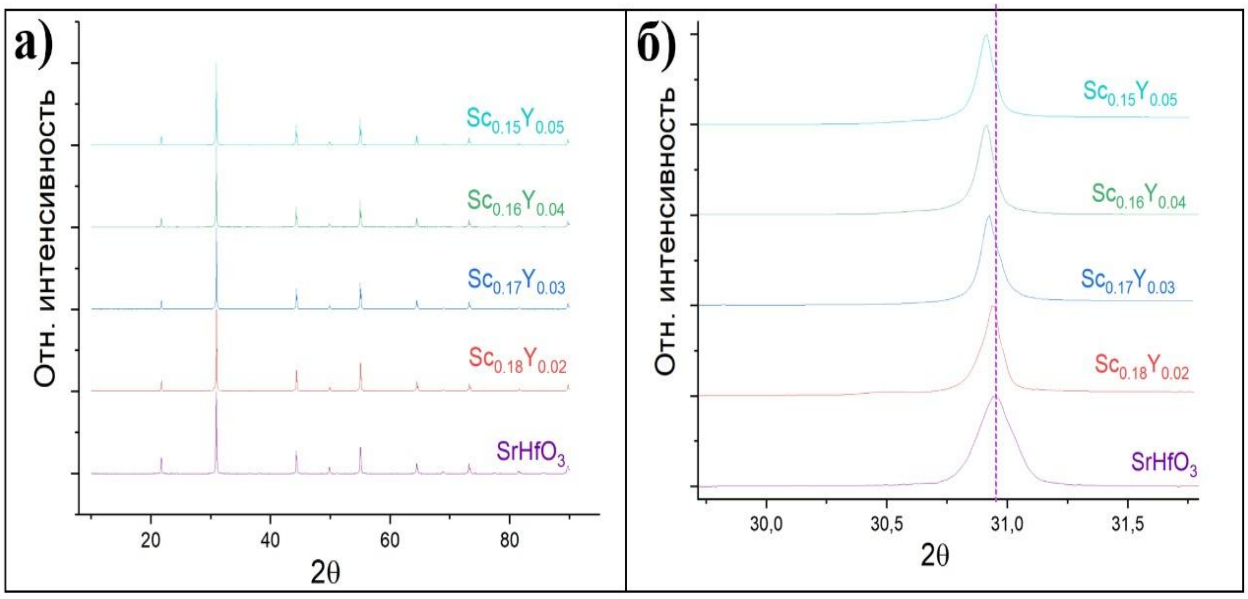


Рисунок 5.1 - (а) Дифрактограммы порошков $SrHf_{0.8-x}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.05), (б) увеличенный фрагмент дифрактограмм в диапазоне углов 2θ=29-33°,

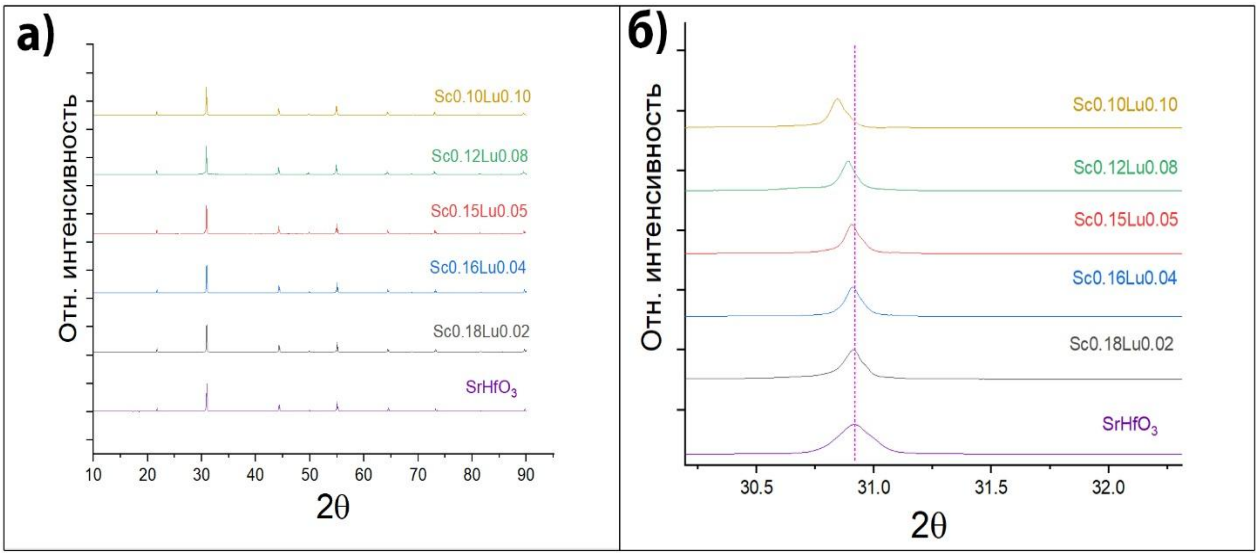


Рисунок 5.2 - (а) Дифрактограммы порошков $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10), (б) увеличенный фрагмент дифрактограмм в диапазоне углов 2θ=29-33°

Данные обработки полученных дифрактограмм в программном обеспечении Fullprof представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Уточненные параметры элементарных ячеек содопированных гафнатов стронция

Состав $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}MxO3_{-\delta}$	a, Å	b, Å	c, Å	$V_{эя}$, Å^3	Rp, %	Rwp, %	Re, %	χ^2
Sc0.18Y0.02	5.79884	5.7853	8.1946	274.58	3.2	3.6	2.4	1.24
Sc0.17Y0.03	5.8004	5.7899	8.19181	274.91	5.1	3.8	4.1	1.75
Sc0.16Y0.04	5.8077	5.7897	8.1929	275.12	3.5	2.1	4.7	1.01
Sc0.15Y0.05	5.7918	5.7819	8.1897	275.48	2.7	3.4	3.5	1.33
Sc0.18Lu0.02	5.7968	5.7841	8.1928	274.25	4.9	3.7	2.9	1.22
Sc0.16Lu0.04	5.79963	5.7896	8.1911	274.70	3.7	4.2	3.1	1.35
Sc0.15Lu0.05	5.8101	5.7912	8.1951	275.04	4.4	3.6	4.7	1.41
Sc0.12Lu0.08	5.8200	5.7975	8.2039	275.75	2.3	3.5	3.7	2.34
Sc0.10Lu0.010	5.7948	5.7839	8.1924	276.811	3.4	4.7	4.1	1.05

На рисунке 5.3 представлены зависимости объема элементарной ячейки от концентраций иттрия и лютеция в составах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05). Увеличение концентрации более крупного по ионному радиусу допанта приводит к линейному росту объема элементарной ячейки.

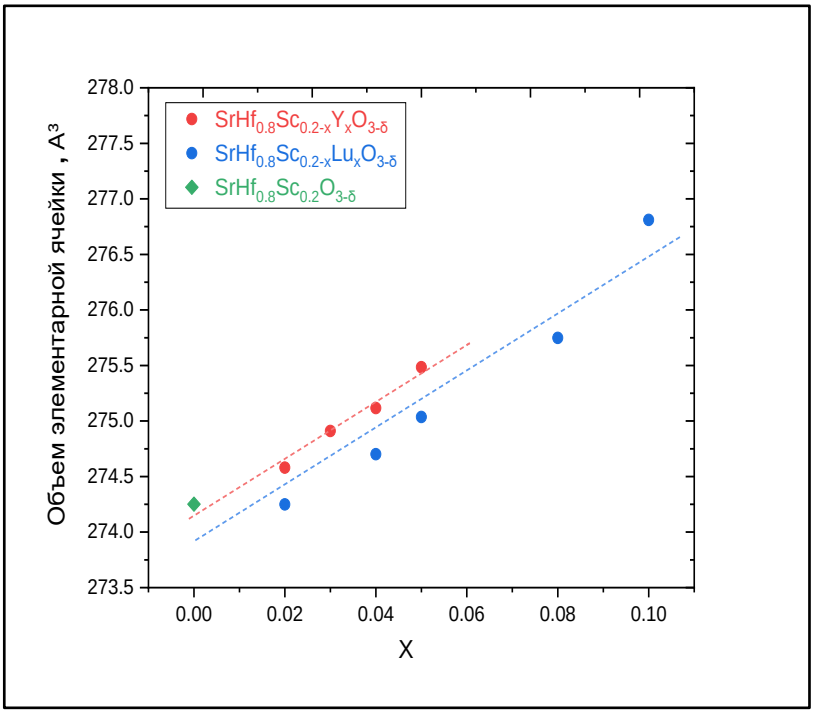


Рисунок 5.3 – Зависимости объема элементарной ячейки от концентрации допантов для содопированных составов гафнатов стронция.

5.3 Морфология содопированных гафнатов стронция

Фотографии поверхности керамических образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) показаны на рисунках 5.3 и 5.4 соответственно. Можно видеть, что керамика имеет плотную структуру и низкую пористость.

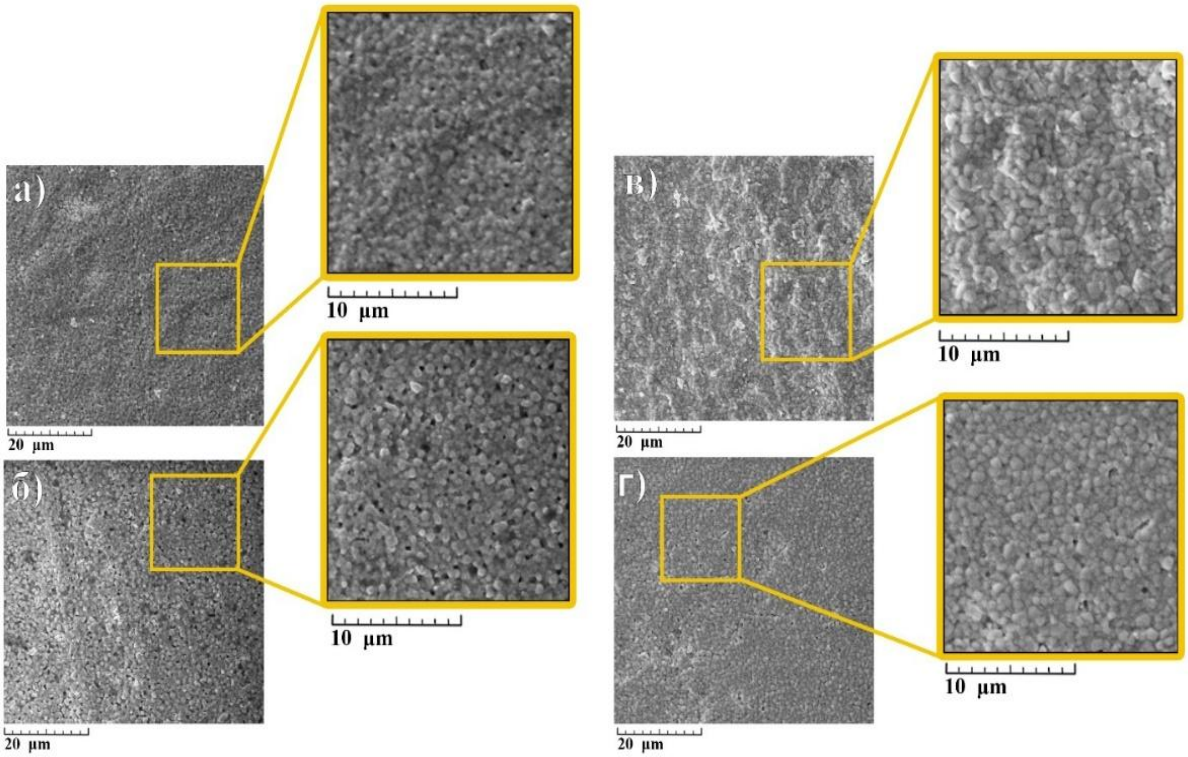


Рисунок 5.4 - СЭМ изображения поверхности составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$: а) – x = 0.02, б) – x = 0.03, в) – x = 0.04, г) – x = 0.05

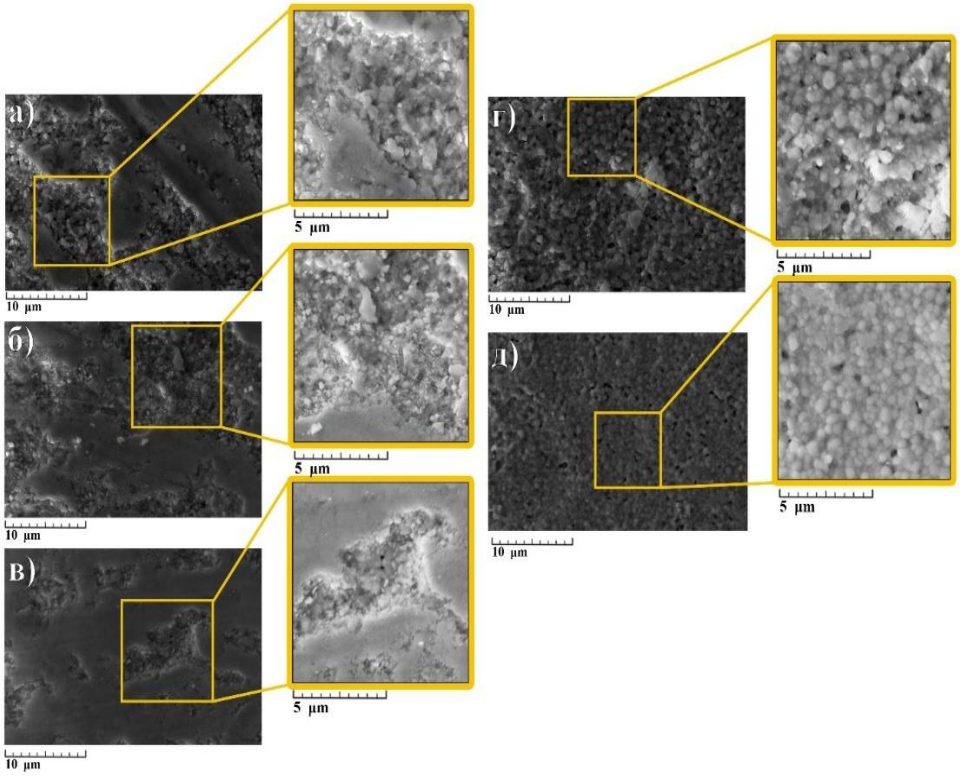


Рисунок 5.5 - СЭМ изображения поверхности составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$: а) – x = 0.02, б) – x = 0.04, в) – x = 0.05, г) – x = 0.08, д) x = 0.10

Относительная плотность и средний размер зерна образцов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – относительная плотность и средний размер зерен содопированных гафнатов стронция.

состав	**Относительная плотность, %**	**Средний размер зерна мкм**
Sc0.18Y0.02	94.0	0.4
Sc0.17Y0.03	94.9	0.5
Sc0.16Y0.04	94.8	0.6
Sc0.15Y0.05	93.0	0.7
Sc0.18Lu0.02	95.4	0.3
Sc0.16Lu0.04	95.8	0.3
Sc0.15Lu0.05	95.8	0.5
Sc0.12Lu0.08	96.9	0.6
Sc0.10Lu0.010	95.1	0.6

Карты распределения элементов обеих систем $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10), представленные на рисунках 5.6 и 5.7, указывают что все элемент распределены равномерно, что подтверждает их однофазность.

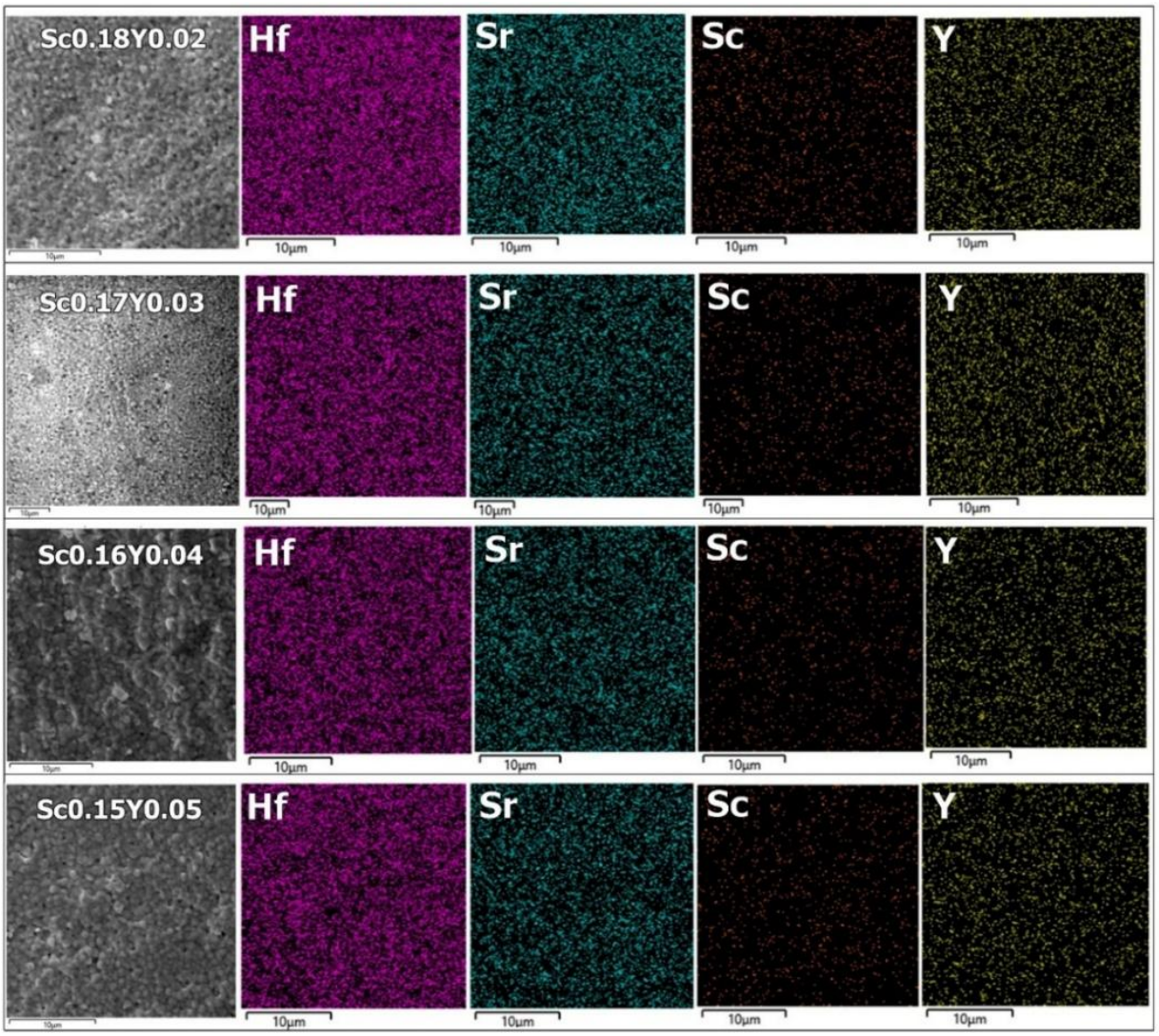


Рисунок 5.6 - карты распределения элементов на поверхности керамики $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05)

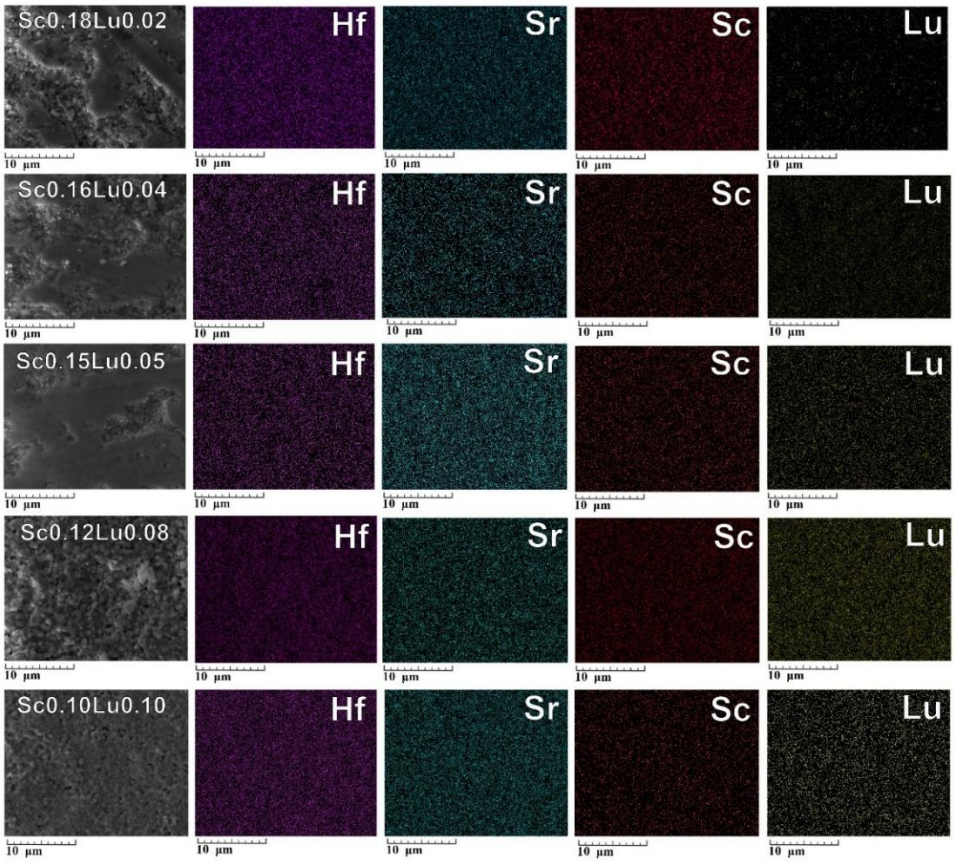


Рисунок 5.7 - карты распределения элементов на поверхности керамики $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10)

5.4 Термическое расширение содопированных гафнатов стронция

Изучено термическое линейное расширение образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) в сухой и влажной атмосфере в температурном интервале 100–900°C. Температурные зависимости относительного линейного расширения представлены на рисунке 5.8. Для всех исследуемых составов наблюдались идентичные зависимости: в сухой атмосфере зависимости представляют собой прямую, тангенс угла наклона которой увеличивается с увеличением концентрации допанта. Во влажной атмосфере наблюдается перегиб в температурном диапазоне 500–850°C, связанный с гидратацией/дегидратацией образцов, аналогично с данными, полученными для систем $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y).

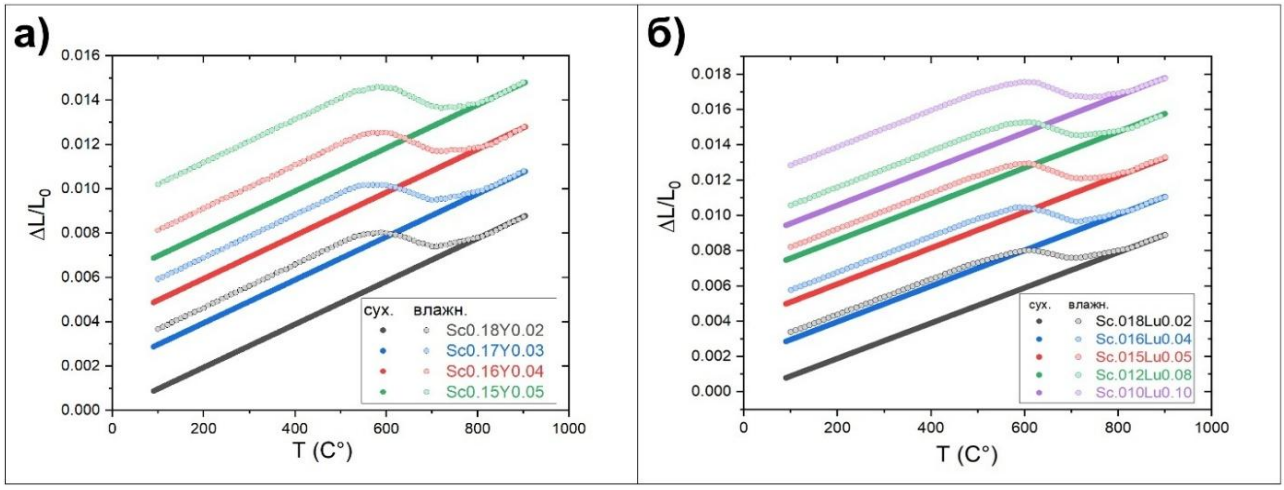


Рисунок 5.8 - зависимости линейного температурного расширения от температуры составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) в сухом и во влажном (а) воздухе; составов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20) в сухом и во влажном воздухе (б)

Рассчитанные коэффициенты линейного термического расширения образцов представлены в таблице 5.3. На рисунке 5.9 представлены зависимости ТКЛР от концентрации допантов. С увеличением концентраций как лютеция, так и иттрия коэффициент линейного термического расширения растет. Для иттрия наблюдается более резкий рост ТКЛР с увеличением концентрации допанта, что можно объяснить большим ионным радиусом иттрия.

Таблица 5.3 - коэффициенты линейного термического расширения составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10)

Состав	ТКЛР, $10^{-6} \cdot K^{-1}$
Sc0.20	10.0
Sc0.18Y0.02	10.0
Sc0.17Y0.03	10.1
Sc0.16Y0.04	10.2
Sc0.15Y0.05	10.2
Sc0.18Lu0.02	10.0
Sc0.16Lu0.04	10.0
Sc0.15Lu0.05	10.1
Sc0.12Lu0.08	10.2
Sc0.10Lu0.010	10.3

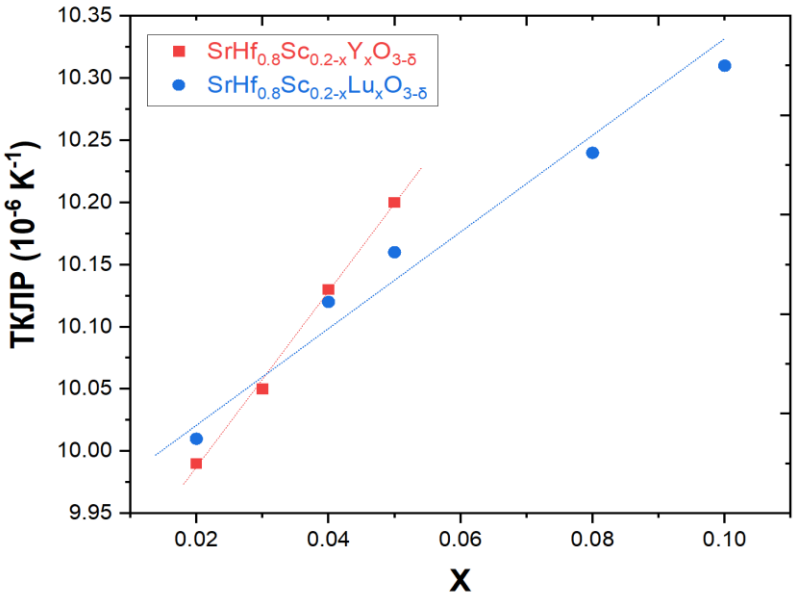


Рисунок 5.9 - зависимости коэффициентов линейного термического расширения составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) и $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20) от концентраций допантов.

5.5 Электропроводность содопированных гафнатов стронция

Измерение общей электропроводности проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в сухом (pH_2O = 0.04 кПа) и влажном воздухе (pH_2O=3.0 кПа).

Температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса представлены на рисунке 5.10. В сухом воздухе электропроводность практически не изменяется при изменении содержания иттрия в $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05), а во влажном - увеличивается с ростом x. Следовательно, замещение скандия иттрием слабо влияет на подвижность ионов кислорода и значительно – на подвижность протонов. Образцы $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) имеют более низкую электропроводность, чем $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$.

Для системы $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10) наблюдается монотонный рост проводимости с увеличением концентрации лютеция как в сухом, так и влажном воздухе. Электропроводность образцов с x = 0.08 и 0.10 превышает электропроводность образца $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$.

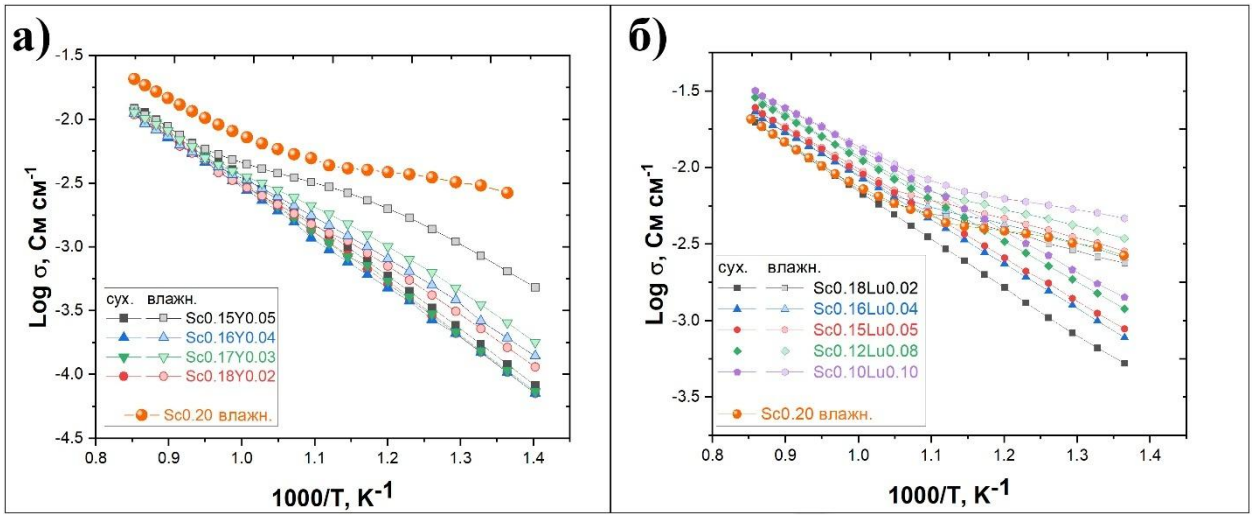


Рисунок 5.10 – Зависимости проводимости от температуры в сухой и влажной атмосфере для $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) (а) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10) (б) в сравнении с $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$

Из температурных зависимостей проводимости были рассчитаны энергии активации проводимости, представленные в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Энергии активации и электропроводность $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10) при 700°C

Состав	Ea, эВ сухой воздух	σ, мСм · см$^{-1}$ при 700°C сухой воздух	σ, мСм · см$^{-1}$ при 700°C влажный воздух
Sc0.18Y0.02	**0.86** ±0.09	2.5	2.5
Sc0.17Y0.03	**0.86** ±0.09	2.3	2.9
Sc0.16Y0.04	**0.82** ±0.08	2.5	3.2
Sc0.15Y0.05	**0.74** ±0.07	2.8	4.1
Sc0.18Lu0.02	**0.69** ±0.07	5.3	6.3
Sc0.16Lu0.04	**0.63** ±0.06	6.3	7.6
Sc0.15Lu0.05	**0.63** ±0.06	7.0	8.2
Sc0.12Lu0.08	**0.58** ±0.06	8.8	10.0
Sc0.10Lu0.010	**0.56** ±0.06	9.7	12.0

Для оксидов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$, которые имеют более высокую электропроводность, чем оксиды $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$, были измерены зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосфере с помощью четырехзондового метода. Измерения во влажном воздухе выполнялись в широком диапазоне pO_2 (10^{-20} – 0.21 атм), данные представлены на рисунке 5.11.

В сухой окислительной атмосфере тангенс угла наклона зависимости электропроводности от pO_2 равен 1/4, что, согласно уравнению 1.6, говорит о преобладающем вкладе дырочной проводимости в общую. Во влажной атмосфере при понижении парциального давления кислорода электропроводность выходит на плато, что указывает на преобладающий ионный перенос в восстановительных атмосферах.

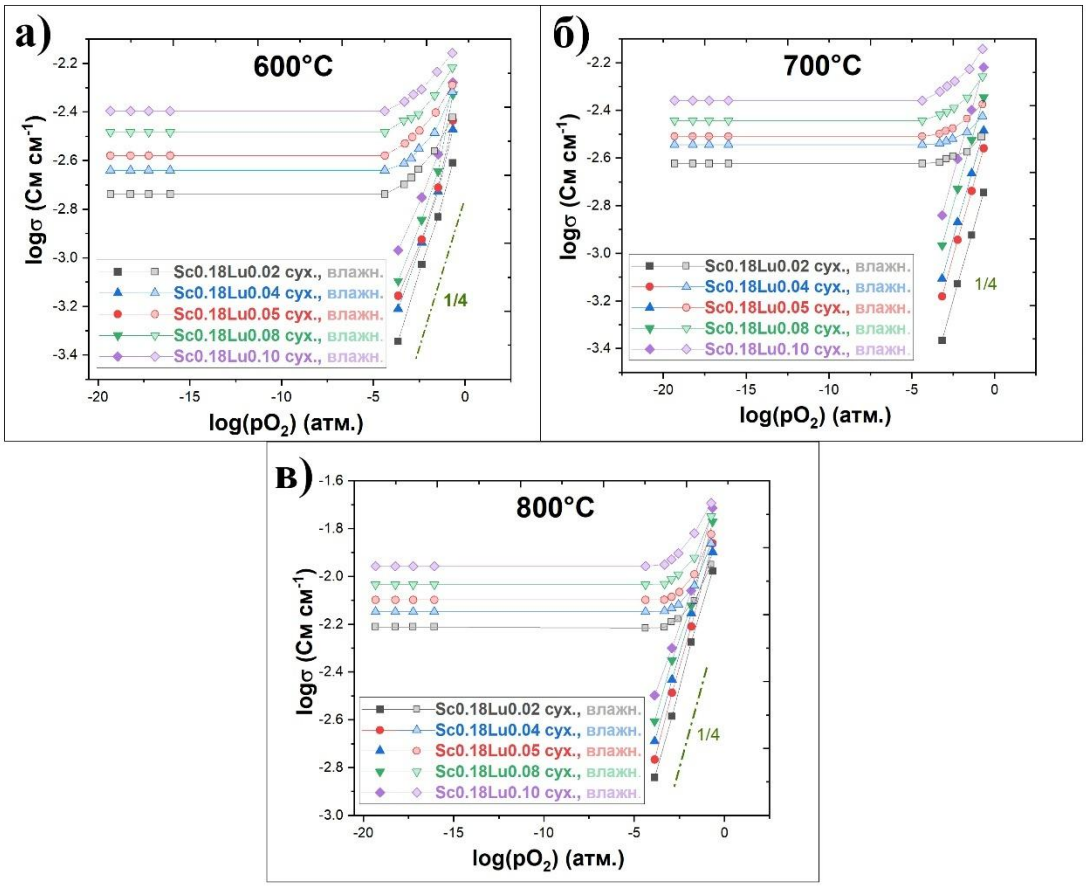


Рисунок 5.11 – Зависимости проводимости $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) от pO_2 в сухом и влажном воздухе при 600°C (а), при 700°C (б) и при 800°C (в)

Общая электропроводность, ионная проводимость и числа переноса ионов на влажном воздухе для составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10) при 600°C, 700°C и 800°C представлены в таблице 5.5. Содопирование лютецием существенно повышает общую электропроводность относительно $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, но увеличивает вклад дырочной проводимости. При 800 °C для $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ t_{ion} = 0.71, в то время как для $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ $t_{ион}$ =0.54. Такое существенное падение доли ионного переноса может существенно ухудшить коэффициент полезного действия электрохимических устройств в связи с возникающим паразитным током утечки через электролит. Однако ионная проводимость состава $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ была самой высокой среди всех исследованных образцов σ_{ion} = 6.80 мСм·см$^{-1}$ при 700 °C.

Таблица 5.5 – Общая электропроводность, ионная проводимость и числа переноса ионов во влажном воздухе для составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (*x* = 0.02 – 0.10) при 600°C, 700°C и 800°C.

	600°C			**700°C**			**800°C**		
Состав	**$\sigma_{общ}$ мСм · $см^{-1}$**	**$\sigma_{ион}$ мСм · $см^{-1}$**	**$t_{ион}$**	**$\sigma_{общ}$ мСм · $см^{-1}$**	**$\sigma_{ион}$ мСм · $см^{-1}$**	**$t_{ион}$**	**$\sigma_{общ}$ мСм ·$см^{-1}$**	**$\sigma_{ион}$ мСм · $см^{-1}$**	**$t_{ион}$**
Sc0.18Lu0.02	3.8	2.8	0.75	6.3	3.7	0.59	11.2	6.2	0.55
Sc0.16Lu0.04	4.8	3.6	0.74	7.6	4.4	0.59	13.8	7.1	0.52
Sc0.15Lu0.05	5.2	3.8	0.74	8.2	4.8	0.59	15.1	8.0	0.53
Sc0.12Lu0.08	6.1	4.5	0.73	5.5	3.6	0.66	17.9	9.3	0.52
Sc0.10Lu0.10	7.0	4.6	0.66	12.0	6.8	0.57	20.3	11.0	0.54

На рисунке 5.12 представлены зависимости ионной проводимости от pH_2O для составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) тангенс угла наклона полученных зависимостей близок к ½ при 600 °C, что указывает, согласно уравнению (1.8), на доминирующую протонную проводимость, и уменьшается с ростом температуры, что можно объяснить уменьшением концентрации протонов из-за дегидратации и увеличением подвижности ионов кислорода..

Тангенсы угла наклона зависимости lg σ_{ion} – lg pH_2O образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) представлены в таблице 5.6.

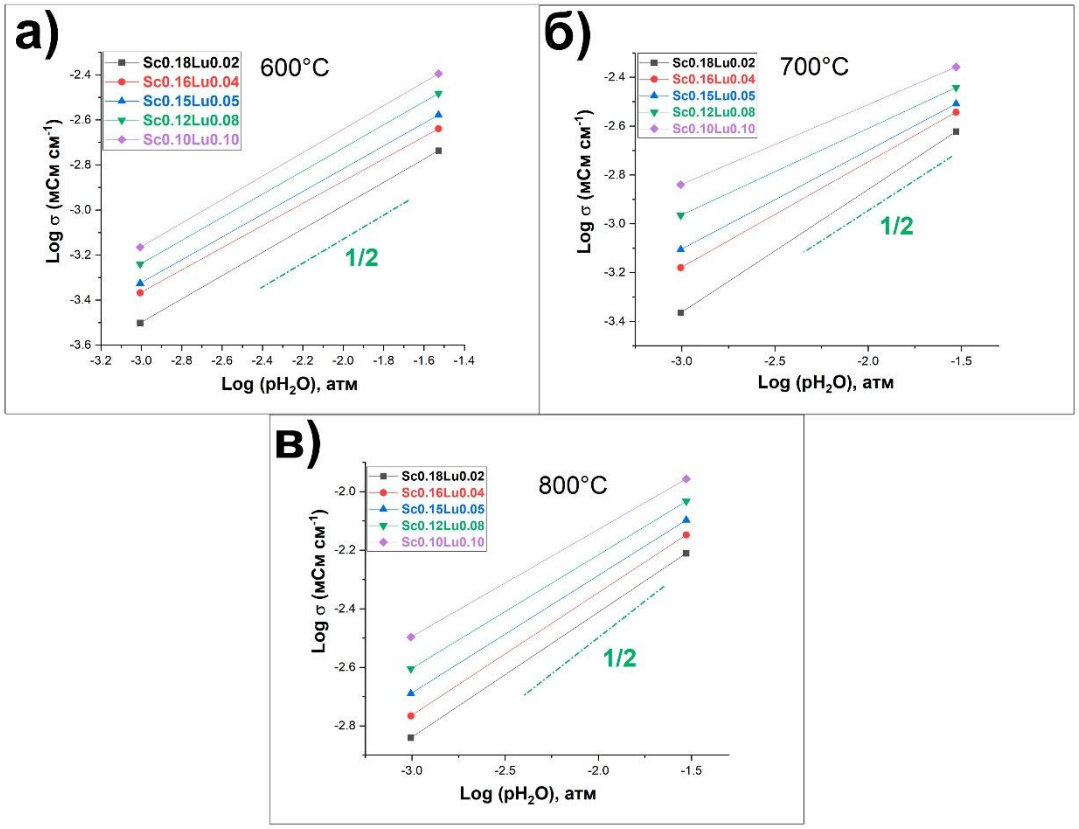


Рисунок 5.12 - Зависимости проводимости от pH_2O образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) при 600°C (а), при 700°C (б) и при 800°C (в)

Таблица 5.6 – Тангенсы углов наклона зависимостей проводимости от pH_2O образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) при 600°C, 700°C и при 800°C (в)

Состав	tg α, 600 °C	tg α, 700 °C	tg α, 800 °C
Sc0.18Lu0.02	0.52 ± 0.05	0.48± 0.05	0.42± 0.04
Sc0.16Lu0.04	0.49± 0.05	0.43± 0.04	0.41± 0.04
Sc0.15Lu0.05	0.50± 0.05	0.40± 0.04	0.40± 0.04
Sc0.12Lu0.08	0.51± 0.05	0.36± 0.04	0.39± 0.04
Sc0.10Lu0.10	0.51± 0.05	0.32± 0.03	0.36± 0.04

5.6 Электропроводность объема и границ зерен

Спектры импеданса для образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$, (где M = Y, Lu) были получены в сухом и влажном воздухе в диапазоне температур 350 – 650°C. В качестве примера на рисунке 5.13 представлены спектры для состава $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ при 350° и 400°C в сухом и влажном воздухе.

Спектры импеданса систем $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$, (где M =Y, Lu) были обработаны аналогично спектрам $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y). Дуги с характерной емкостью порядка ~10^{-9} Ф·см$^{-2}$ были отнесены к отклику границ зерен керамики, тогда как высокочастотные процессы с емкостью ~10^{-11}–10^{-10} Ф·см$^{-2}$ интерпретировались как сопротивление объема зерен. Низкочастотные дуги (емкости ниже ~10^{-7} Ф·см$^{-2}$) были отнесены к электродным процессам. Доля поляризационных потерь электродных процессов относительно электролита во влажной атмосфере существенно возрастает.

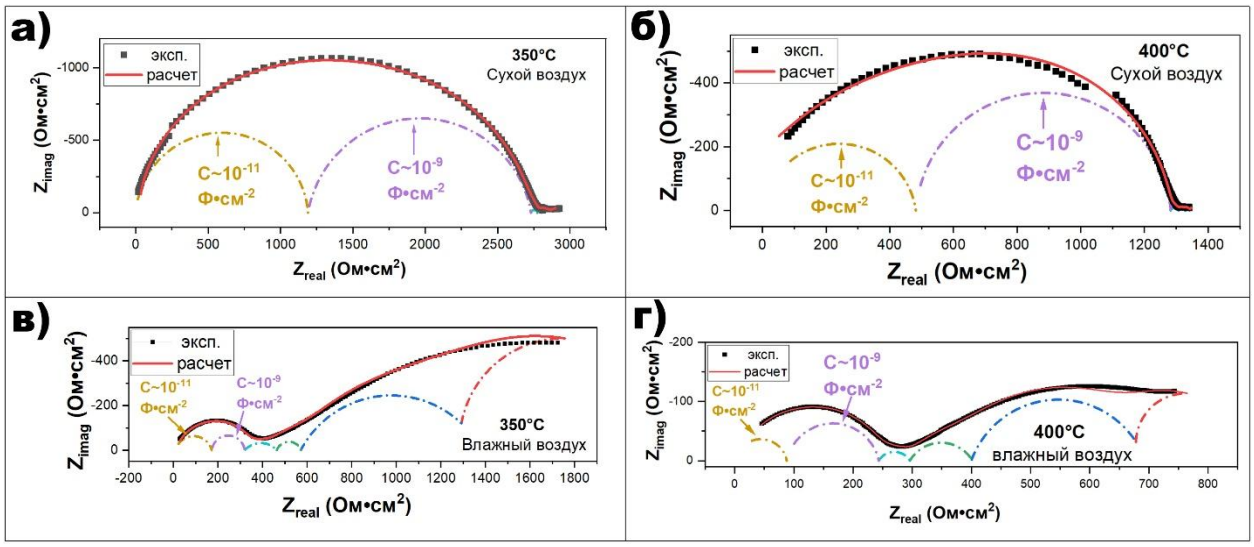


Рисунок 5.13 – Спектры импеданса, снятые на серебряных электродах, для образца $SrHf_{0.8}Sc_{0.10}Lu_{0.10}O_{3-\delta}$ при 350° в сухом (а) и влажном (б) воздухе, при 400°C в сухом (в) и влажном (г) воздухе

Из полученных данных импедансной спектроскопии были построены температурные зависимости проводимости в сравнении с данными, полученными четырехзондовым методом (рисунок 5.14). Для всех систем

составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$, (где M = Y, Lu) данные, полученные разными методами, хорошо согласуются, что говорит об их достоверности.

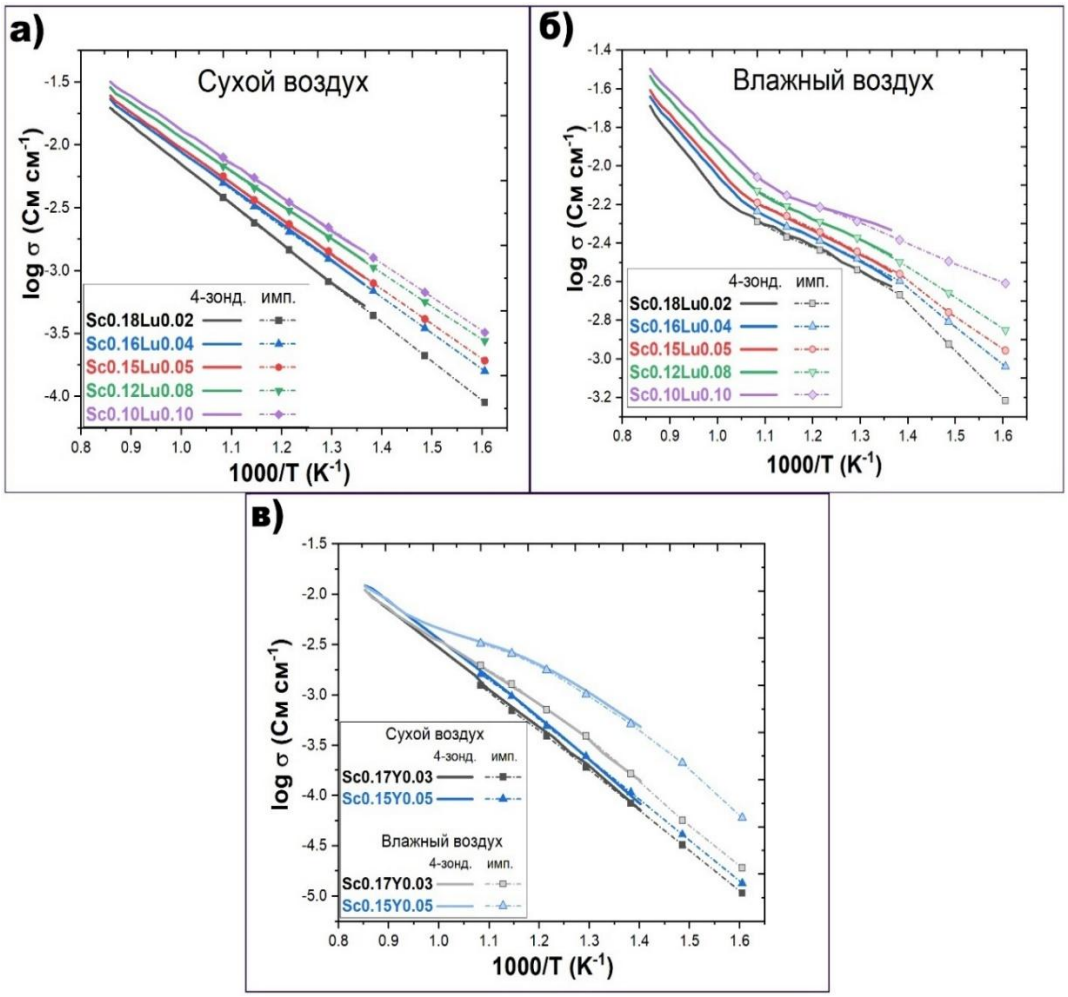


Рисунок 5.14 – Температурные зависимости проводимости объема и границ зерен, полученные методом импеданса для: $SrHf_{0.8}Sc_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) в сухом (а) и влажном (б) воздухе;); $SrHf_{0.8}Sc_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.05) в сухом и влажном воздухе (в)

На рисунке 5.15 представлены температурные зависимости проводимостей объема и границ зерен в сухом и влажном воздухе. С увеличением концентрации как Lu^{+3}, так и Y^{+3} растут как зернограничная, так и объемная проводимости. Как зернограничная, так и объемная проводимости выше во влажной атмосфере.

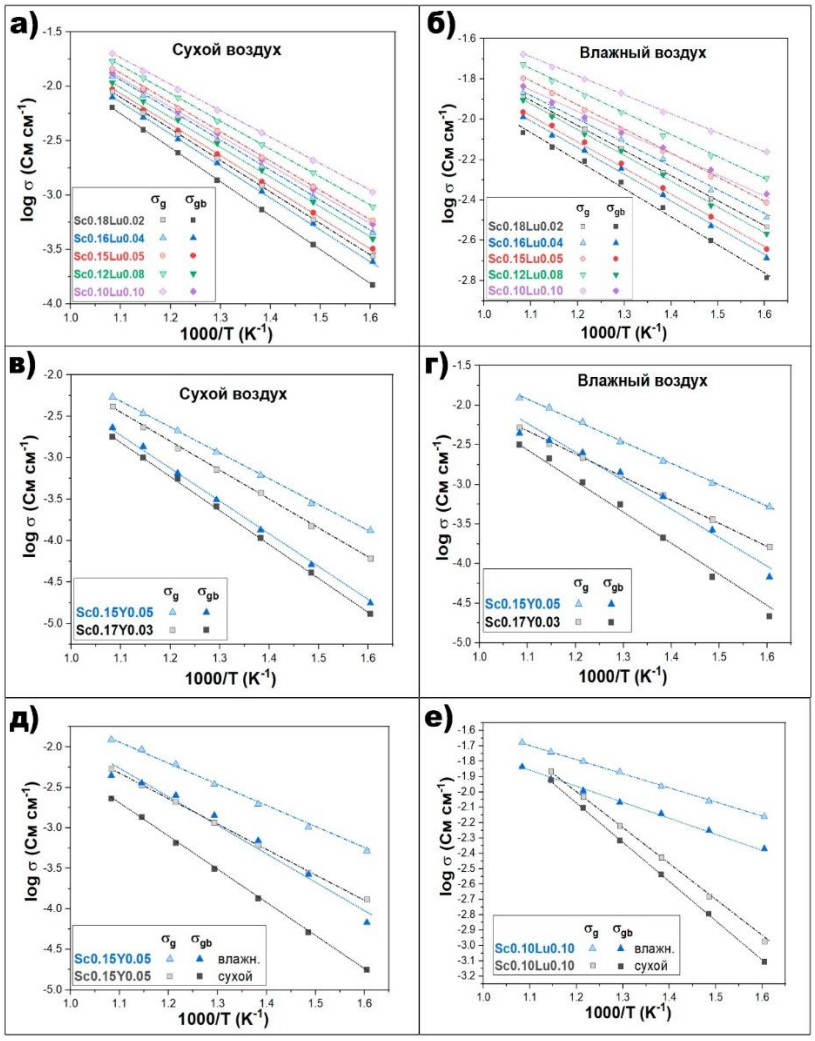


Рисунок 5.15 – Температурные зависимости проводимостей границ зерен и объема зерна для: $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) в сухом(а) и влажном (б) воздухе, $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.03, 0.05) в сухом(в) и влажном (г) воздухе и сравнение проводимостей границ зерен и объема зерна для наиболее проводящих составов $SrHf_{0.8}Sc_{0.15}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (д) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.10}Lu_{0.10}O_{3-\delta}$ (е).

5.7 Выводы к главе 5

Частичное замещение скандия иттрием в оксидах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению проводимости по сравнению с исходным составом $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$. Содопирование лютецием, напротив, заметно увеличивает электропроводность оксидов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$, например, во влажном

воздухе при температуре 700 °C электропроводность $SrHf_{0.8}Sc_{0.10}Lu_{0.10}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ составляет соответственно 12 мС·см$^{-1}$ и 6.5 мС·см$^{-1}$.

В сухой окислительной атмосфере в оксидах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ преобладает дырочная проводимость, а с увеличением влажности – смешанная ионно-дырочная проводимость. Числа переноса ионов во влажном воздухе уменьшаются при введении лютеция: $\mathbf{t_{ion}}$ = 0.61 и 0.54 для $SrHf_{0.8}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.10}Lu_{0.10}O_{3-\delta}$ при 700°C во влажном воздухе.

Во влажных атмосферах, не содержащих свободный кислород при температуре 600 °C в оксидах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ доминирует перенос протонов, однако с увеличением температуры возрастает вклад ионов кислорода в ионную проводимость, что можно объяснить уменьшением концентрации протонов из-за дегидратации и увеличением подвижности ионов кислорода.

Благодаря высокой смешанной дырочно-ионной проводимости во влажных окислительных атмосферах оксиды $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ могут быть рекомендованы для применения в качестве ионно-электронных мембран.

Анализ данных импедансной спектроскопии показал, что электропроводность оксидов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ лимитируется высоким сопротивлением границ зерен. Проводимости как объема, так и границ зерен увеличиваются с ростом концентрации содопанта и влажности. В оксиде $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ электропроводность границ зерен существенно выше, чем в $SrHf_{0.8}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.90}Lu_{0.10}O_{3-\delta}$, что может быть обусловлено сегрегацией лютеция на границах зерен.

Глава 6 Амперометрический датчик на основе гафната стронция, допированного скандием.

6.1 Изготовление датчика

Датчик был изготовлен из двух керамических пластин $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ шириной 5 мм. В одной из пластин была выточена полость глубиной 1.5 мм, которая служила в качестве внутренней камеры датчика. Два платиновых

электрода были нанесены на внешней и внутренней поверхностях пластины $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, как показано на рисунке 6.1.(в) и припечены при 1160°C в течение 1 часа. Платиновые токоподводы были прикреплены к каждому электроду и припечены при 1100°C в течение 1 часа. Две пластины $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ были склеены с помощью высокотемпературного герметика. Камера датчика соединялась с внешней атмосферой через алундовый капилляр длиной 2 см с внутренним диаметром 0.026 см. Виды сверху и сбоку датчика, а также схематический вид датчика показаны на Рис. 6.1.

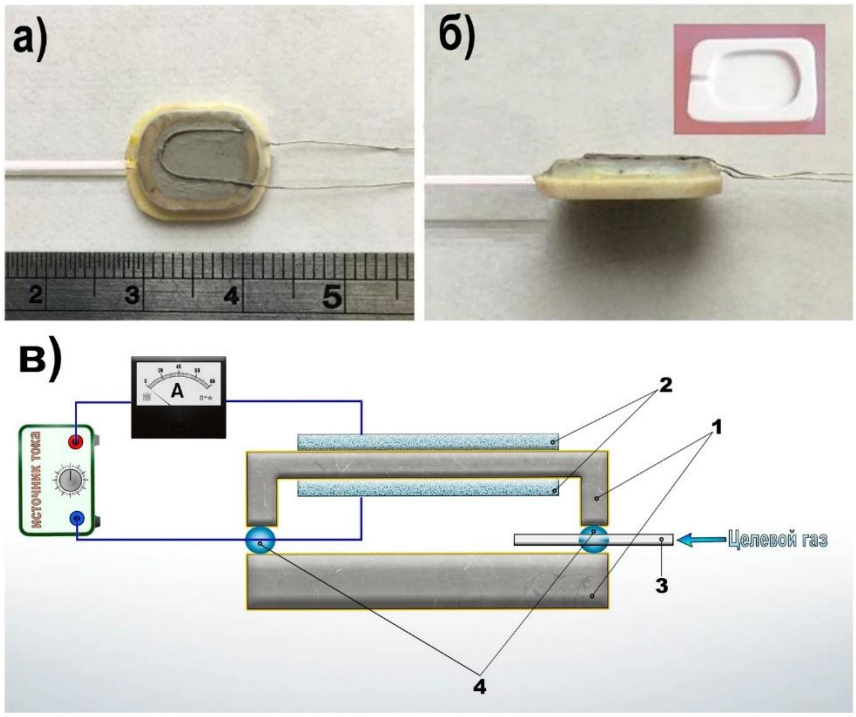


Рисунок 6.1 - Амперометрический датчик: (а) вид сверху, (б) вид сбоку и схематический вид датчика (в): 1 – пластины $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, 2 – пористые платиновые электроды, 3 – алундовый капилляр, 4 – стеклянный герметик, А – амперметр.

6.2 Получение плотной керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$

В качестве электролита для амперометрического датчика был выбран $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$. Как уже отмечалось, для применения в электрохимических

устройствах, в том числе амперометрических датчиках, керамический электролит должен иметь высокую плотность для исключения неэлектрохимического натекания газов. При спекании образцов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ был применен двухступенчатый метод (глава 2), который способствует увеличению плотности керамики [133], однако относительная плотность образца $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ составила лишь 85% (см. Таблицу 3.2). Для повышения плотности была увеличена продолжительность спекания: выдержку при температуре 1450 °C увеличили до 10 ч (вместо 5 часов). Это позволило увеличить относительную плотность до 96%.

6.3 Аттестация керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$

Для определения морфологии керамики и распределения элементов были проведены исследования образца методами сканирующей электронной микроскопии поверхности и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии скола образца, показанные на рисунке 6.2. По изображению СЭМ на рисунке 6.2 (а) был определен средний размер зерна d≈ 0.4 мкм, что заметно выше, чем размер зерна в менее плотном образце, полученном ранее d≈ 0.3 мкм (таблица 3.2). Распределение зерен по размеру представлено на рисунке 6.2 (в).

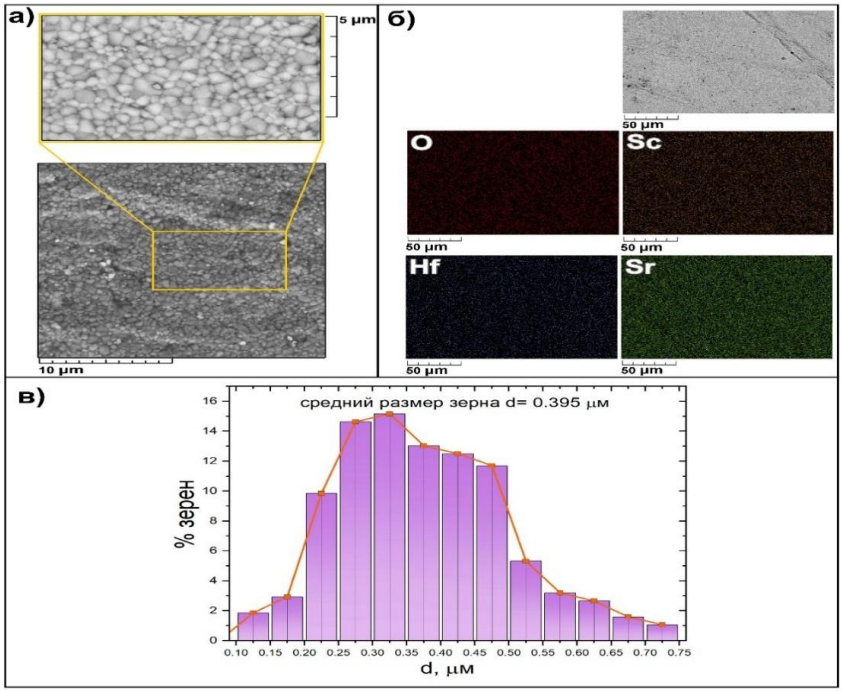


Рисунок 6.2 – Изображения поверхности керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ (а), СЭМ изображение и карта распределение элементов на шлифе образца(б), распределение размера зерен (в)

6.4 Определение концентрации NO в азоте

Способность датчика измерять концентрацию оксида азота изучали в газовых смесях N_2 + 1–4 об.% NO в диапазоне температур 650–800°C, в котором проводимость оксида $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ является преимущественно кислород-ионной. Для измерения концентрации NO отрицательный потенциал прикладывался к внутреннему Pt электроду, как показано на рисунке 6.3. Под действием напряжения на внутреннем и внешнем электродах протекают реакции (6.1) и (6.2), при этом ионы кислорода откачиваются через электролит из камеры датчика:

$$NO + 2e^- \rightarrow {}^1/_2\, N_2 + O^{2-} \quad (6.1)$$

$$O^{2-} - 2e^- \rightarrow {}^1/_2\, O_2 \quad (6.2)$$

В результате NO восстанавливается до N_2 на внутреннем Pt электроде. Принцип работы рассматриваемого датчика аналогичен принципу работы

автомобильного амперометрического датчика NO, описанному, например, в [134].

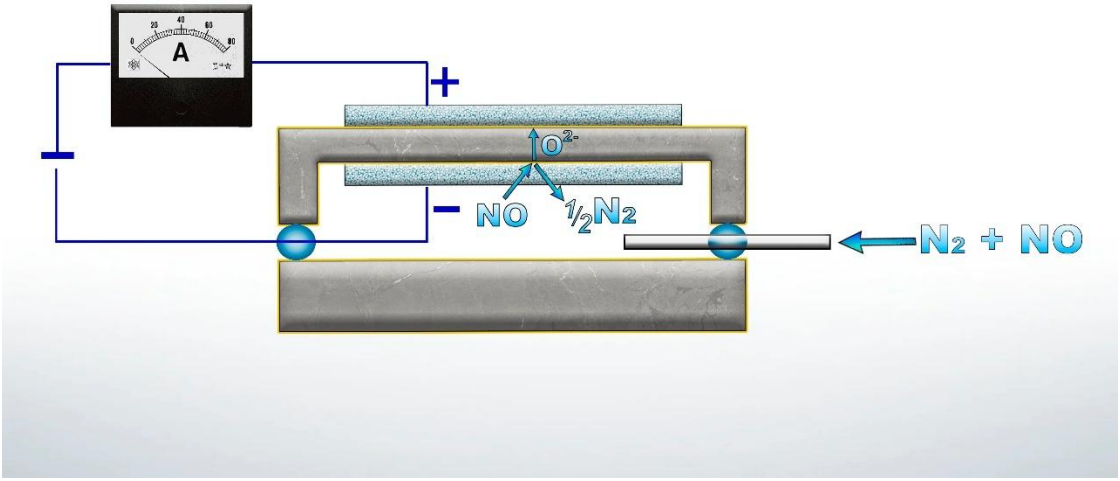


Рисунок 6.3. – Схематическое изображение амперометрического NO датчика на основе керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, работающей как кислород-ионный электролит.

На рисунке. 6.4 а, б показаны вольтамперные характеристики датчика для различных температур и концентраций NO в смеси N_2 + NO. Можно видеть, что при низких напряжениях ток датчика увеличивается с ростом напряжения. Это приводит к уменьшению концентрации NO в камере датчика и, следовательно, к увеличению диффузионного потока NO извне через капилляр. Согласно закону Фика, диффузионный поток NO прямо пропорционален градиенту концентрации NO. Таким образом, диффузионный поток NO должен увеличиваться с увеличением напряжения. Однако диффузия NO ограничена параметрами капилляра. При определенном значении напряжения ток датчика достигает своего предельного значения. В этом стационарном состоянии поток кислорода, откачиваемый из камеры датчика, эквивалентен потоку NO, проникающему через капилляр в камеру. Предельный ток I_{lim} можно описать следующим уравнением [135]:

$$I_{lim}(NO) = \frac{2 \cdot F \cdot S \cdot P \cdot D(NO)}{R \cdot T \cdot L} \ln\left(1 - x(NO)\right) \qquad (6.3)$$

Где D(NO) обозначает коэффициент диффузии NO в газовой смеси, S — площадь поперечного сечения диффузионного канала, L — длина диффузионного канала, P— общее давление газа, x(NO) — мольная доля NO, F — постоянная Фарадея, T — абсолютная температура, *R*— универсальная газовая постоянная.

При низких концентрациях NO (ниже ~10%) уравнение 6.3 можно упростить следующим образом:

$$I_{lim}(NO) = \frac{2 \cdot F \cdot S \cdot P \cdot D(NO)}{R \cdot T \cdot L} x(NO) \qquad (6.4)$$

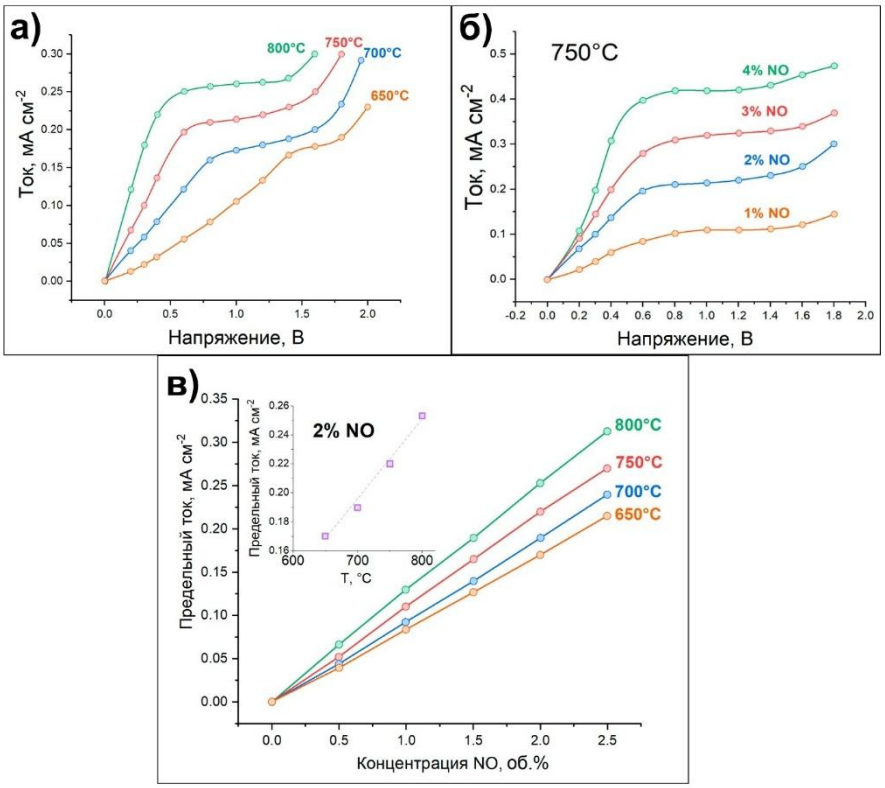


Рисунок 6.4 - Вольт-амперные характеристики амперометрического датчика NO в смеси N_2 + 2.0 об.% NO при различных температурах (а), вольт-амперные характеристики амперометрического датчика NO для различных концентраций NO в смеси N_2 + NO при температуре 750°C (б), зависимость предельного тока от NO концентрации в N_2 + NO смеси(в). Вставка в (в): зависимость предельного тока в смеси N_2 + 2.0 об.% NO от температуры.

На рисунке 6.5 а можно видеть, что напряжение, при котором достигается предельный ток, увеличивается с понижением температуры, от ~0.6 В при 800°C до ~1.4 В при 650°C. Это явление можно объяснить снижением кислород-ионной проводимости электролита $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и увеличением поляризационного сопротивления электродов при уменьшении температуры. При высоких приложенных напряжениях плато предельного тока заканчивается новым ростом тока датчика. Это увеличение может быть связано с генерацией электронных носителей заряда в электролите под действием сильных электрических полей, что приводит к возникновению паразитной утечки тока.

Как показано на рисунке 6.4 б, предельный ток увеличивается с ростом концентрации NO. По данным, представленным на рисунке 6.4 в видно, что сигнал датчика линейно зависит от концентрации NO, что соответствует уравнению (6.4). Подобная зависимость удобна для калибровки датчика. Чувствительность датчик достигает ~110 мкА на 1% NO при 750°C и ~86 мкА на 1% NO при 650°C. Чувствительность датчика на основе $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ близка к чувствительности амперометрического датчика на основе YSZ, которая составляла ~82 мкА на 1% NO в азоте при 600°C [136]. Это сходство можно объяснить сопоставимыми ионными проводимостями электролитов $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и YSZ, а также близкой геометрией датчиков.

Как следует из уравнения (6.4), предельный ток обратно пропорционален температуре. В то же время коэффициент диффузии D частицы в газовой среде, который входит в уравнение (6.4), зависит от многих факторов. К ним относятся размер и масса молекулы диффундирующей частицы, а также молекулярное взаимодействие, давление и температура. Согласно модели твердых сфер Стефана-Максвелла, D пропорционален $T^{3/2}$ [137, 138]. Экспериментальные данные по коэффициенту бинарной диффузии газов показывают, что показатель степени при температуре варьируется в

диапазоне от 1.6 до 2.0 [139]. Суммарным эффектом является возрастание предельного тока с повышением температуры, как показано на рис. 6.4 б.

Для оценки воспроизводимости сигнала датчика был измерен динамический отклик на ступенчатые изменения концентрации NO в азоте при 700°C. Как показано на рисунке 6.5, сигнал датчика демонстрирует хорошую воспроизводимость с отклонением менее 1%. Время отклика датчика, определяемое как время, необходимое датчику для выхода на 90% от нового значения сигнала, составило приблизительно 20 секунд. Это соответствует требованиям для практического использования.

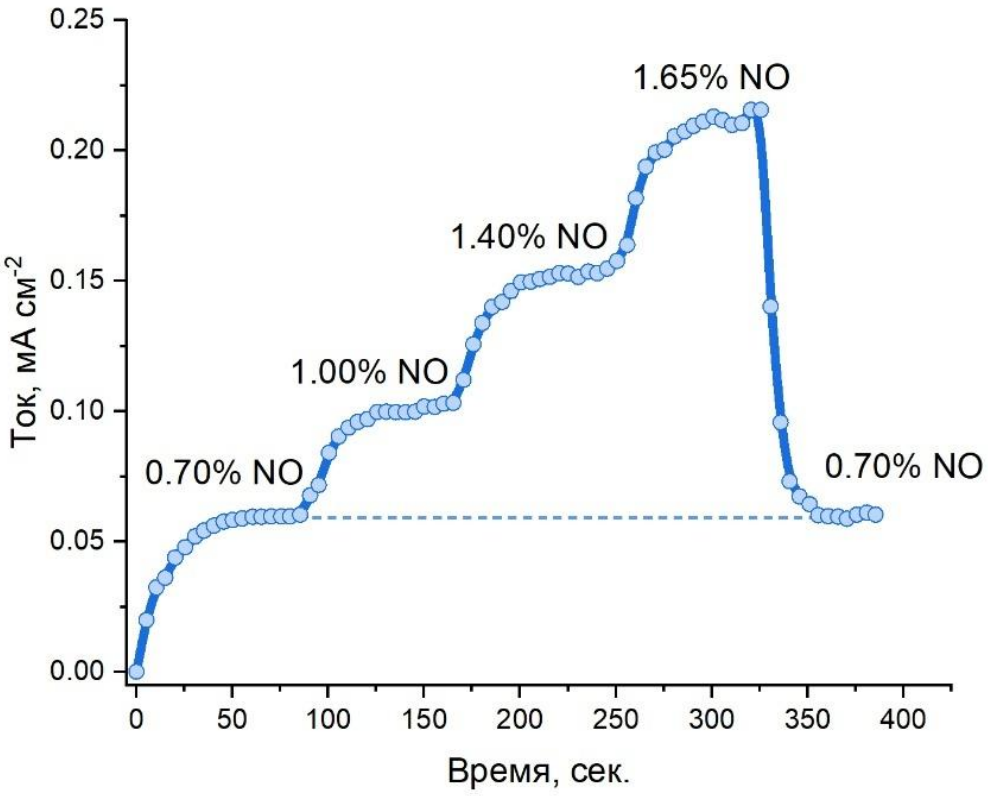


Рисунок 6.5. Динамический отклик сигнала датчика на изменения концентрации NO от 0.70 до 1.65 об.% при 750°C.

6.5 Определение концентрации H_2O в азоте

В области высоких температур (650–800°C), в которой $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ имеет преимущественно кислород-ионную проводимость, датчик измеряет концентрацию H_2O в азоте, как показано на рисунке 6.6.

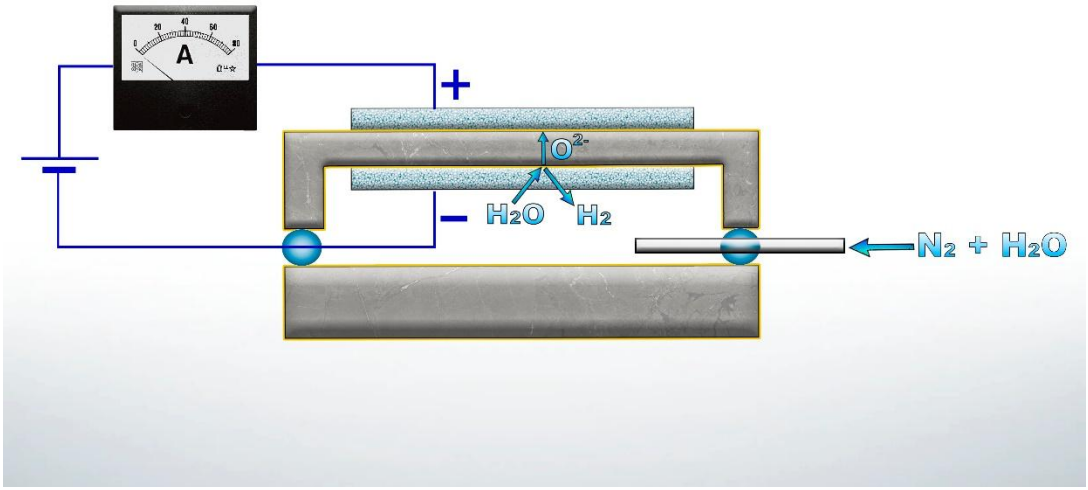


Рисунок 6.6 – Схематическое изображение амперометрического H_2O датчик на основе керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, работающей как кислород-ионный электролит.

В этих условиях разложение молекул воды и выделение кислорода происходят на внутреннем и внешнем электродах, согласно следующим реакциям:

$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-} \quad (6.5)$$

$$O^{2-} - 2e^- \rightarrow {}^1/_2\, O_2 \quad (6.6)$$

Для тестирования использовались газовые смеси N_2 + 0.63 – 3.80 об.% H_2O. На рисунке 6.7 (а) представлены вольтамперные характеристики датчика для различных концентраций H_2O в смесях N_2 + H_2O при температуре 700°C. При низких напряжениях ток датчика увеличивается с ростом напряжения. Плато предельного тока начинается при напряжениях 0.6 – 0.7 В [140]. На рисунке 6.7 (б) показаны предельные токи в зависимости от концентрации H_2O

в диапазоне температур 650–750°C. Предельный ток линейно увеличивается с концентрацией H_2O. Датчик обладает высокой чувствительностью, составляющей ~24 мкА на 1% H_2O при 750°C и ~21 мкА на 1% H_2O при 650°C. Эти значения несколько превышают характеристики амперометрического H_2O датчика на основе электролита YSZ, чувствительность которого составляла ~17 мкА на 1% H_2O в воздухе при 700°C [140].

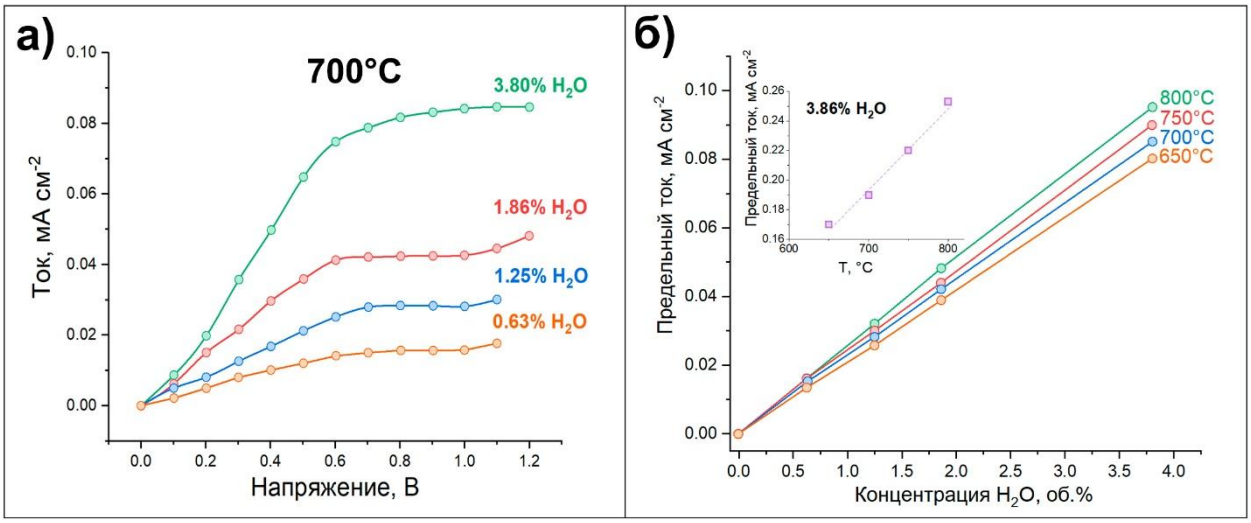


Рисунок 6.7 - Вольтамперные характеристики амперометрического H_2O датчика для различных концентраций H_2O в смеси N_2 + H_2O при 700°C (а) и зависимость предельного тока от концентрации H_2O в смеси N_2 + H_2O (б). Вставка на (б): зависимость предельного тока от температуры в смеси N_2 + 3.80 об.% H_2O.

Воспроизводимость сигнала датчика оценивалась путем измерения его динамического отклика на изменения концентрации H_2O при 700°C (рисунок 6.8). Время отклика датчика составляло около 5.5 мин при уменьшении концентрации H_2O от 3.80 до 1.86 об.% и около 3.5 мин при обратном увеличении концентрации H_2O. Эти результаты соответствуют требованиям для практического применения. Разброс показаний датчик после циклического изменения концентрации H_2O не превышает 1%.

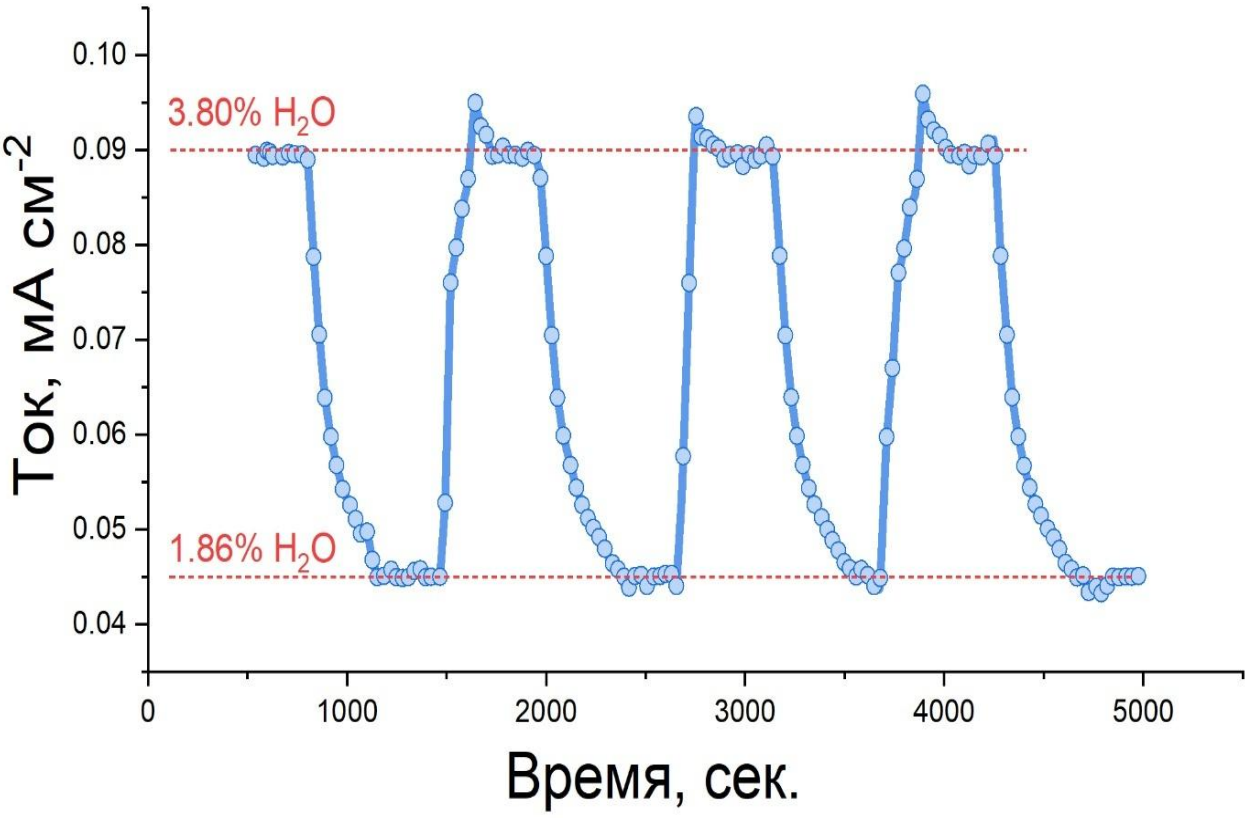


Рисунок 6.8 - Динамический отклик сигнала датчика на изменения концентрации H_2O в азоте с 1.86 до 3.80 об.% при 700°C.

Во влажных атмосферах при температурах ниже 650°C в $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ доминирует протонная проводимость, как обсуждалось в главе 4. В этом случае для измерения концентрации H_2O в азоте к внутреннему платиновому электроду прикладывали положительный потенциал, как показано на рисунке 6.9.

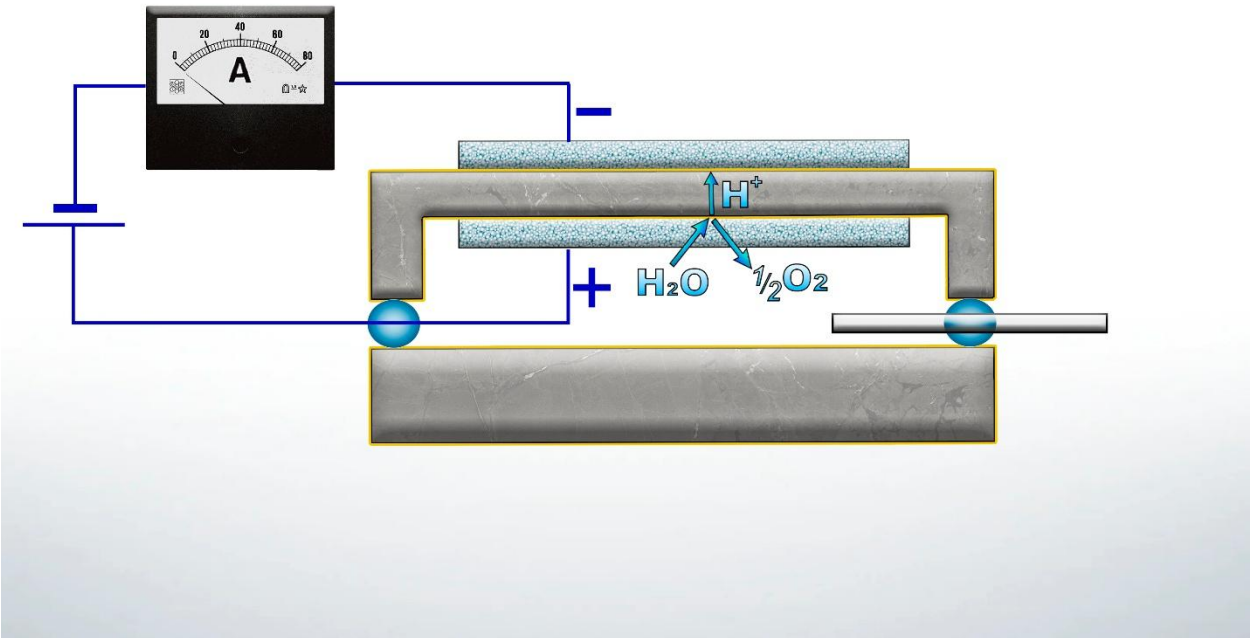


Рисунок 6.9 – Схематическое изображение амперометрического H_2O датчика на основе керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, работающий в качестве протонного электролита.

Под действием приложенного электрического поля разложение молекул воды и образование кислорода происходят на внутреннем электроде, а восстановление ионов H^+ и образование газообразного водорода — на внешнем электроде, согласно следующим реакциям:

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + {}^1\!/_2\, O_2 \qquad (6.7)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (6.8)$$

Вольтамперные характеристики H_2O датчика, работающего в газовой смеси N_2 + 1.86 об.% H_2O при температурах 500–650°C, показаны на рисунке 6.10 (а). В диапазоне 500–600°C ток датчика увеличивается с ростом напряжения при низких напряжениях и достигает предельного значения при напряжении 0.7–0.8 В. При повышении температуры до 650°C плато предельного тока имеет тенденцию к исчезновению. Это может быть связано с ростом кислород-ионной проводимости в электролите и протеканию реакций (6.5) и (6.6).

Поскольку подача паров воды к внешнему электроду не ограничена диффузионным барьером, ток O^{2-} увеличивается с ростом напряжения, что приводит к сужению плато предельного тока. Следовательно, в высокотемпературной области, где перенос кислород-ионов доминирует над переносом протонов в $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, датчик не может корректно измерять концентрацию H_2O при положительном потенциале на внутреннем электроде.

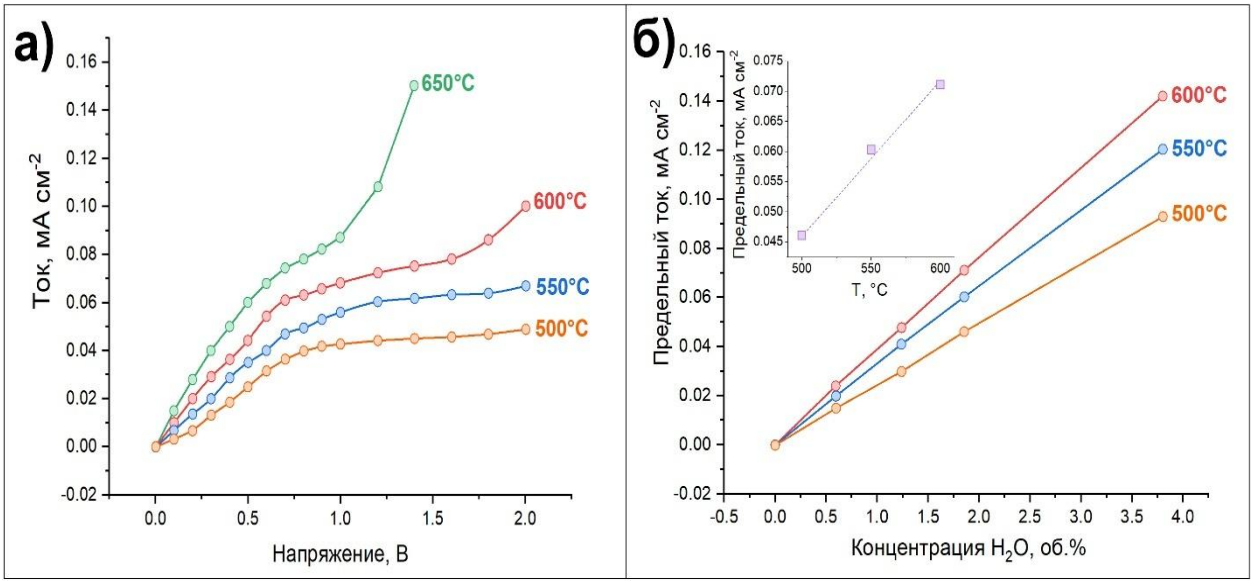


Рисунок 6.10 - Вольтамперные характеристики амперометрического H_2O датчика в смеси N_2 + 1.86 об.% H_2O при 500–650°C (а), Зависимость предельного тока от концентрации H_2O в смеси N_2 + H_2O (б). Вставка на (б): зависимость предельного тока от температуры в смеси N_2 + 1.86 об.% H_2O.

Чувствительность датчика, оцененная по зависимостям предельного тока от концентрации H_2O, составляет ~24 мкА на 1% H_2O при 500°C, увеличиваясь до ~37 мкА на 1% H_2O при 600°C. Эти значения сравнимы с чувствительностью твердотельного амперометрического датчика с протон-проводящим электролитом $La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-\delta}$, чувствительность которого составляла 12,5 мкА на 1% H_2O в азоте при 650°C [139].

Таким образом, датчик, изготовленный из керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, может использоваться для измерения концентрации H_2O в азоте в широком

диапазоне температур: в области высоких температур (650–800°C) $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ используется как кислород-ионный электролит, а при температурах 500–600°C протонпроводящий.

6.6 Выводы к главе 6

Керамика $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ апробирована в качестве электролита в амперометрическом датчике для измерения концентраций NO и H_2O в азоте. При высоких температурах (700–800°C) $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ эффективно работает как кислород-ионный электролит, при низких температурах (500–600°C) как протонный электролит. Датчик продемонстрировал высокую чувствительность к примесям как NO, так и H_2O в азоте, высокую воспроизводимость и малое время отклика на изменение концентрации целевых компонентов.

Заключение

1. Синтезированы образцы акцепторно-допированных гафнатов стронция $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_xO_{3-\delta}$ (R = Y, Lu). Установлено, что все образцы имеют ромбическую кристаллическую структуру с пространственной группой Pbnm. Уточнены параметры кристаллических решеток, установлено, что с ростом концентрации и ионного радиуса допанта увеличивается объем элементарной ячейки. Определены области гомогенности твердых растворов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$: $x < 0.10$ для $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$, $x < 0.12$ для $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$. При допировании скандием однофазные твердые растворы образуются во всем исследованном диапазоне концентраций ($x \leq 0.20$).

2. Анализ микроструктуры образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Sc, Y, Yb, Lu) показал, что средний размер зерна и относительная плотность керамических образцов увеличиваются с ростом концентрации допанта. В серии образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_xO_{3-\delta}$ (R = Y, Lu) плотность практически не зависит от содержания катионов R.

3. Для получения плотных образцов акцепторно-допированных гафнатов стронция керамики модифицированы режимы прессования и двухстадийного режима спекания.

4. Исследовано термическое расширение керамических образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Sc, Y, Yb, Lu) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_xO_{3-\delta}$ (R = Y, Lu) в сухом и влажном воздухе. ТКЛР увеличивается с увеличением концентрации допанта и при увеличении ионного радиуса допанта. Значения ТКЛР для составов с наибольшими концентрациями допантов составили: $10.0 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, $10.3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$, $10.2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для $SrHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ и $10.3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ в сухом воздухе в диапазоне температур от 300°C до 900°C. По величине ТКЛР изучаемые оксиды близки к другим распространенным электролитам, что говорит о возможности применения электродных материалов, разработанных для уже известных электролитов, в контакте с электролитами на основе гафната стронция.

5. Проведены исследования гидратации методом термогравиметрии образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M = Sc, Lu). Степень гидратации всех исследованных образцов составила ~90 %. Высокие степени гидратации указывают на несущественное влияние эффектов электростатического отталкивания и ассоциации дефектов на протонный перенос. Рассчитанные стандартные энтальпии гидратации составили -110 кДж/моль для $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и -116 кДж/моль для $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$, что сравнимо со значениями для цирконатов ЩЗЭ.

6. С помощью метода КР спектроскопии установлено, что оксиды на основе гафната стронция не взаимодействуют с водяным паром и углекислым газом в воздушной атмосфере. При низких температурах на поверхности акцепторно-допированного гафната стронция адсорбируется водяной пар и углекислый газ из окружающей атмосферы. При температуре выше 400 °C примеси карбонатов и гидроксидов в порошках $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ не обнаружены, что свидетельствует об устойчивости образцов к парам воды и диоксиду углерода.

7. Исследована электропроводность образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu). Как общая (на воздухе), так и ионная электропроводность увеличиваются с увеличением концентрации допанта в ряду $Y^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Sc^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$. Наибольшей ионной проводимостью обладают составы $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ (3.2 мСм·см$^{-1}$ и 4.4 мСм·см$^{-1}$, 700°C, pH_2O = 3 кПа). В сухой окислительной атмосфере в оксидах $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu) преобладает дырочная проводимость. Во влажных окислительных атмосферах оксиды проявляют смешанную ионно-дырочную проводимость. При $pO_2 < 10^{-4}$ атм в исследованных оксидах преобладает ионный перенос. Анализ влияния влажности на ионную проводимость показал, что при температуре 600 °C в оксидах $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$, $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ реализуется близкий к униполярному протонный перенос, однако с увеличением температуры возрастает вклад ионов кислорода в ионную проводимость, что можно

объяснить уменьшением концентрации протонов из-за дегидратации и увеличением подвижности ионов кислорода. В оксидах, допированных иттербием, доля кислород-ионного переноса существенна в температурном интервале 600-800 °C.

8. Исследование проводимости содопированных образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_xO_{3-\delta}$ (R = Y, Lu) показало, что частичное замещение скандия иттрием в оксидах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению проводимости по сравнению с исходным составом $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, в то время как содопирование лютецием заметно увеличивает электропроводность оксидов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$; например, во влажном воздухе при температуре 700 °C электропроводность $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ составляет соответственно 12 мСм·см$^{-1}$ и 6.5 мСм·см$^{-1}$. Как и исходный состав $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, оксиды $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ являются дырочными проводниками в сухих окислительных атмосферах и смешанными ионно-дырочными проводниками во влажных окислительных атмосферах. В восстановительных условиях (pO_2 <10^{-4} атм) в содопированных гафнатах преобладает ионная проводимость. Анализ влияния влажности на ионную проводимость показал, что, как и в исходном оксиде $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, в $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ при 600°C реализуется практически чисто протонный перенос, однако с увеличением температуры возрастает вклад ионов кислорода в ионную проводимость.

9. Анализ данных импедансной спектроскопии показал, что электропроводность оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_xO_{3-\delta}$ (R = Y, Lu) лимитируется высоким сопротивлением границ зерен. Проводимость как объема, так и границ зерен увеличивается с ростом концентрации содопанта и влажности. Содопирование лютецием позволяет существенно уменьшить сопротивление межзеренных границ, что может быть обусловлено сегрегацией лютеция на границах зерен.

10. На основе комплексного анализа данных по электропроводности установлено, что оксиды $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ являются

перспективными протонными электролитами благодаря высокой ионной проводимости в сочетании с высокими числами переноса протонов. Оксиды $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ могут быть рекомендованы для применения в качестве ионно-электронных мембран благодаря высокой смешанной дырочно-ионной проводимости во влажных окислительных атмосферах.

11. Керамика $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ апробирована в качестве электролита для амперометрического датчика для измерения концентраций как NO, так и H_2O. При высоких температурах (700–800°C), при которых в $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ преобладает кислород-ионная проводимость, датчик эффективно измеряет концентрацию как NO, так и H_2O. При более низких температурах (500–600°C), при которых в $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ преобладает протонная проводимость, датчик измеряет концентрацию H_2O. Датчик продемонстрировал высокую чувствительность к примесям как NO, так и H_2O в азоте, высокую воспроизводимость и малое время отклика на изменение концентрации целевых компонентов.

Список условных обозначений

КППП – коэффициент потерь при прокаливании

d − плотность образца, г/см^3

E − электродвижущая сила (ЭДС), мВ

E_a − энергия активации, эВ

ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль

pH_2O, pO_2 – парциальное давление паров воды, кислорода в газовой фазе

R– молярная газовая постоянная, моль /·К

n_{OH} − степень гидратации образца, число моль воды на моль фазы

n_{VO} − концентрация вакансий кислорода

D_{VO} – коэффициент диффузии кислородных вакансий

σ_g, σ_{gb} – проводимость объема зерна, проводимость границ зерен

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГ – термогравиметрия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

ЩЗЭ – щелочноземельные элементы

ОСЧ –квалификация химического реактива «особой степени чистый»

Список литературы

1. Zajac, W. Applicability of Gd-doped $BaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaCeO_3$ and $SrCeO_3$ proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells / W. Zajac, D. Rusinek, K. Zheng, J. Molenda // Central European Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 11. – P. 471–484.

2. Gorelov, V.P. Charge transfer and defect structure in $BaCeO_3$ / V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, A.V. Kuzmin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 63. – №. 7. – P. 930–937.

3. Ryu, K.H. Chemical stability and proton conductivity of doped $BaCeO_3$–$BaZrO_3$ solid solutions / K.H. Ryu, S.M. Haile // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 125. – P. 355–367.

4. 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. – Vol. 75. – P. 38–79.

5. Shi, Z. Samarium and yttrium codoped BaCeO3 proton conductor with improved sinterability and higher electrical conductivity / Z. Shi, W. Sun, Z. Wang, J. Qian, W. Liu // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – №. 7. – P. 5175–5182.

6. Guo, Y. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $BaZr_yCe_{0.8-y}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications / Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 193. – №. 2. – P. 400–407.

7. Mohammadi, A.V. Fundamentals of synthesis, sintering issues, and chemical stability of $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte for SOFCs / A.V. Mohammadi, Z. Cheng // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – №. 8. – P. F803–F811.

8. Kreuer, K.D. Proton-conducting oxides / K.D. Kreuer // Annual Review of Materials Research. – 2003. – Vol. 33. – №. 1. – P. 333–359.

9. Rajendran, S. A new family of proton-conducting electrolytes for reversible solid oxide cells: $BaHfxCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ / S. Rajendran, N.K. Thangavel, H. Ding, D. Ding, L.M.R. Arava, R. Murphy, Y. Zhou, L. Zhang, L. Soule, W. Zhang, Y. Chen, M. Liu // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30. – Art. 2002265.

10. Yang, W. Influence of rare-earth doping on the phase composition, sinterability, chemical stability and conductivity of $BaHf_{0.8}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln=Yb, Y, Dy, Gd) proton conductors / W. Yang, C. Han, Y. Li, H. Zhou, S. Liu, L. Wang, Z. He, L. Dai // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – №. 72. – P. 35678–35691.

11. Yang, W. Properties of Hf doped $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ protonic conductor / W. Yang, L. Wang, Y. Li, H. Zhou, Z. He, C. Han, L. Dai // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – №. 7. – P. 9273–9286.

12. Пономарева, В.Г. Композиционные протонные электролиты на основе гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов: дис. д-ра хим. наук: 02.00.21 / Пономарева Валентина Георгиевна. – Новосибирск, 2009. – 339 с.

13. Malavasi, L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features / L. Malavasi, C.A. Fisher, M.S. Islam // Chemical Society Review. – 2010. – Vol. 39. – №. 11. – P. 4370–4387.

14. Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects / T. Norby // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 125. – №. 1-4. – P. 1–11.

15. Анимица, И.Е. Материалы для водородной энергетики: учеб. пособие для вузов / И.Е. Анимица, Н.А. Кочетова, А.Я. Нейман. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2009. – 124 с.

16. Ярославцев, А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – №. 5. – С. 449–455.

17. Kreuer, K.D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145. – №. 1-4. – P. 295–306.

18. Reijers, R. Literature review on high temperature proton conducting materials. Electrolyte for fuel cell or mixed conducting membrane for H2 separation [Electronic resource] / R. Reijers, W. Haije. – URL:https://ecn/nl/docs/library/report/2008/e08091.pdf (дата обращения: 31.05.2026). – 58 p.

19. Nalini, V. High-temperature proton conductivity and defect structure of TiP_2O_7 / V. Nalini, R. Haugsrud, T. Norby // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181. – №. 11-12. – P. 510–516.

20. Ярославцев, А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – №. 11. – С. 1255–1276.

21. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия: учебное пособие для студентов вузов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, Колос, 2006. – 624 с.

22. Kruth, A. Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites / A. Kruth, J.T.S. Irvine // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 162-163. – P. 83–91.

23. Matsushita, E. Tunneling mechanism on proton conduction in perovskite oxides / E. Matsushita // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145. – №. 1-4. – P. 445–450.

24. Samgin, A.L. Lattice-assisted proton motion in perovskite oxides / A.L. Samgin // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136-137. – P. 291–295.

25. Norby, T. Hydrogen in oxides / T. Norby, M. Widerøe, R. Gløckner, Y. Larring // Dalton Transactions. – 2004. – №. 19. – P. 3012–3018.

26. Sammells, A.F. Perovskite material rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells / A.F. Sammells, R.L. Cook, J.H. White // Solid State Ionics. – 1992. – Vol. 52. – №. 1-3. – P. 111–123.

27. Gorelov, V.P. Ion conductivity of perovskites $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\alpha}$ (x=0.03–0.20) in hydrogen-containing atmospheres / V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, A.V. Kuzmin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52. – №. 11. – P. 1076–1081.

28. Tian, Z. Preparation and electrochemical properties of $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\alpha}$ / Z. Tian, F. Ruan, J. Bao, X. Song, S. An, R. Wu, Q. Jing, H.D. Lv, F. Zhou, M. Xie // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – Vol. 166. – №. 6. – P. B441–B448.

29. Bao, Y. Properties of electrical conductivity in Y-doped $CaZrO_3$ / Y. Bao, Y. Okuyama, Z. Shi, N. Fukatsu, N. Kurita // Materials Transactions. – 2012. – Vol. 53. – №. 5. – P. 973–979.

30. Lim, D.-K. Partial conductivities and chemical diffusivities of mixed protonic–electronic conducting $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ / D.-K. Lim, M.-B. Choi, C.-N. Park, E.D. Wachsman, S.-J. Song // Journal of the Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158. – №. 3. – P. B337–B342.

31. Kato, K. Transport properties of proton conductive Y-doped BaHfO3 and Ca or Sr-substituted Y-doped $BaZrO_3$ / K. Kato, D. Han, T. Uda // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102. – P. 1201–1210.

32. Jing, Junmeng. Structure, synthesis, properties and solid oxide electrolysis cells application of $Ba(Ce, Zr)O_3$ based proton conducting materials / Junmeng Jing, Jie Pang, Liyan Chen, Han Zhang, Ze Lei, Zhibin Yang // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 429. – Art. 132314.

33. Li, Jinxia. Chemical stability of Y-doped $Ba(Ce,Zr)O_3$ perovskites in H_2S-containing H_2 / Jinxia Li, Jing-Li Luo, Karl T. Chuang, Alan R. Sanger // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53. – №. 10. – P. 3701–3707.

34. Dippon, M. Exploring electronic conduction through $BaCe_xZr_{0.9-x}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ proton-conducting ceramics / M. Dippon, S.M. Babiniec, H. Ding, S. Ricote, N.P. Sullivan // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 286. – P. 117–121. – DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.029.

35. Guevara, J.A. The structure of orthorhombic khanates by neutron powder diffraction and perturbed angular correlation spectroscopy / J.A. Guevara, S.L. Cuffini, Y.P. Mascarenhas, R.E. Carbonio, J.A. Alonso, M.T. Fernandez, P. de la Presa, A. Ayala, A.L. Garcia // Materials Science Forum. – 1998. – Vol. 278-281. – P. 720–755.

36. Benatia, M. Structural, elastic, thermodynamic, and electronic properties of $BaHfO_3$: A first-principles study using GGA-PBEsol – TB-mBJ approach / M. Benatia, F.Z. Driss-Khodja, F. Saadaoui, M. Driss-Khodja, A. Boudali // Computational Condensed Matter. – 2018. – Vol. 16. – Art. e00296.

37. Kennedy, B.J. High-temperature phase transitions in $SrHfO_3$ / B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60. – P. 2972.

38. Yamanaka, S. Thermophysical properties of SrHfO3 and SrRuO3 / S. Yamanaka, T. Maekawa, H. Muta, T. Matsuda, S. Kobayashi, K. Kurosaki // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – Vol. 177. – №. 10. – P. 3484–3489. – DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.039.

39. Cuffini, S. High temperature studies of perovskite oxides: X-ray diffraction and PAC spectroscopy / S. Cuffini, J.A. Guevara, Y.P. Mascarenhas, P. de la Presa, A. Ayala, A.L. Garcia // Ceramic. – 1997. – Vol. 43. – P. 91–94.

40. Andrievskaya, E.A. Phase equilibria in the system HfO_2–Y_2O_3–CaO / E.A. Andrievskaya, L.M. Lopato // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75. – №. 11. – P. 3026–3032.

41. Gulamova, D.D. Polymorphism of hafnate and zirconate of calcium / D.D. Gulamova, S.N. Novoselova // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. – 1991. – Vol. 36. – №. 8. – P. 1944–1949.

42. Kaisheng, W. Assessment of the quasibinary HfO_2-CaO system / W. Kaisheng, J. Zhangpeng // Journal of Central South University of Technology. – 1998. – Vol. 5. – P. 21–22.

43. Liu, Q.-J. Mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of cubic $BaHfO_3$: First-principles calculations / Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng, H. Tian // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 405. – P. 4032–4039.

44. Maekawa, T. Thermophysical properties of perovskite type alkaline hafnates / T. Maekawa, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, T. Matsuda, S. Kobayashi // Advances in Electronic and Electrochemical Ceramics: Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society. – Baltimore, MA: John Wiley & Sons, – 2005. – P. 69–76.

45. Yamanaka, S. Thermophysical properties of $BaZrO_3$ and $BaCeO_3$ / S. Yamanaka, M. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, S. Kobayashi, K. Kurosaki // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 359. – P. 109–113.

46. Talimi, M. Electrical conductivity and chemical stability of perovskite-type $BaCe_{0.8-x}Ti_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ / M. Talimi, V. Thangadurai // Ionics. – 2011. – Vol. 17. – №. 3. – P. 195–200.

47. Yan, R. A stable $BaCeO_3$-based proton conductor for solid oxide fuel cells / R. Yan, Q. Wang, G. Chen, W. Huang, K. Xie // Ionics. – 2009. – Vol. 15. – №. 6. – P. 749–752.

48. Zhao, F. Synthesis and characterization of $BaIn_{0.3-x}Y_xCe_{0.7-x}O_{3-\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) proton conductors / F. Zhao, Q. Liu, S. Wang, K. Brinkman, F. Chen // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – №. 9. – P. 4258–4263.

49. Pasierb, P. Structural and electrical properties of $BaCe(Ti,Y)O_3$ protonic conductors / P. Pasierb, M. Osiadły, S. Komornicki, M. Rekas // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – №. 15. – P. 6205–6209.

50. Chi, X. Modified Pechini synthesis of proton-conducting $Ba(Ce,Ti)O_3$ and comparative studies of the effects of acceptors on its structure, stability, sinterability, and conductivity / X. Chi, J. Zhang, Z. Wen, Y. Liu // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – Vol. 97. – №. 4. – P. 1103–1109.

51. 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. – Vol. 97. – P. 443–455.

52. Thomas, J.K. Structure and properties of nanocrystalline $BaHfO_3$ synthesized by an auto-igniting single step combustion technique / J.K. Thomas, H. Padma Kumar, V.S. Prasad, S. Solomon // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – P. 567–571.

53. Yang, W. An easily sintered, chemically stable indium and tin co-doped barium hafnate electrolyte for hydrogen separation / W. Yang, L. Wang, Y. Li, H. Zhou, Z. He, C. Han, L. Dai // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 868. – Art. 159117.

54. Li, L. Proton-conducting barium stannates: Doping strategies and transport properties / L. Li, J.C. Nino // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – №. 3. – P. 1598–1606.

55. Snijkers, M.M. Proton conductivity in perovskite type yttrium doped barium hafnate / M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J.J. Luyten, J. Cooymans, M. Mertens // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 51. – P. 1129–1134.

56. Kalinina, M.V. Proton-conducting ceramics based on barium hafnate and cerate doped with zirconium, yttrium, and ytterbium oxides for fuel cell electrolytes / M.V. Kalinina, T.L. Simonenko,M.Y. Arsentiev, N.Y. Fedorenko, P.A. Tikhonov, O.A. Shilova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Vol. 12. – №. 5. – P. 1265–1270.

57. Yang, W. The influence of Ba-site non-stoichiometry on the phase composition, sinterability, conductivity and chemical stability of $BaxZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.9 \leq x \leq 1.03$) proton conductors / W. Yang, H. Zhou, L. Wang, Y. Li, Z. He, C. Han, L. Dai // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 10838–10849.

58. Yang, W. Investigation on properties of $BaZr_{0.6}Hf_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ with sintering aids (ZnO, NiO, Li_2O) and its application for hydrogen permeation / W.

Yang, Y. Liu, L. Wang, H. Zhou, Z. He, C. Han, L. Dai // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – №. 86. – P. 36566–36581.

59. Lukin, E.S. The synthesis, sintering and properties of strontium hafnate / E.S. Lukin, A.Ya. Soyuzova // Ogneupory. – 1973. – №. 3. – P. 40–45.

60. Jarý, V. Scintillating ceramics based on non-stoichiometric strontium hafnate / V. Jarý, P. Boháček, J. Pejchal, A. Beitlerová, B. Trunda, D. Pánek, P. Brůža, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, M. Nikl // Optical Materials. – 2018. – Vol. 77. – P. 246–252.

61. Qian, K. Influence of co-doped alumina on the microstructure and radioluminescence of $SrHfO_3$:Ce ceramics / K. Qian, Y. Pan, Z. Hu, X. Chen, Y. Shi, X. Liu, H. Chen, M. Nikl, J. Li // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40. – P. 449–455.

62. Kurosawa, S. Optical properties and radiation response of Ce:$SrHfO_3$ prepared by the Spark Plasma Sintering Method / S. Kurosawa, J. Pejchal, S. Wakahara, Y. Yokota, A. Yoshikawa // Radiation Measurements. – 2013. – Vol. 56. – P. 155–158.

63. Ma, W. Thermophysical properties of Gd_2O_3 doped $SrHfO_3$ ceramic / W. Ma, Y. Ren, X.L. Jin, Y.H. Liang, B.D. Chen, H.Y. Dong // Materials Science Forum. – 2015. – Vol. 816. – P. 237–241.

64. Ma, W. Y_2O_3 and Yb_2O_3 co-doped strontium hafnate as a new thermal barrier coating material / W. Ma, P. Li, H. Dong, Y. Bai, J. Zhao, X. Fan // Journal of Thermal Spray Technology. – 2014. – Vol. 23. – P. 154–159.

65. Yang, H. Thermomechanical properties of calcium series perovskite-type oxides / H. Yang, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 504. – №. 1. – P. 201–204.

66. Wang, Z. Preparation and conductive properties of $CaHf_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ / Z. Wang, Y. Li, W. Huang, Y. Ding // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 33773–33780.

67. Ding, Y. Influence of Sc concentration on transport properties of $CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\alpha}$ / Y. Ding, Y. Li, S. Gong, W. Huang, H. Yan // Ionics. – 2021. – Vol. 27. – P. 2097–2106.

68. Zhang, F. Effects of rare earth Sc_2O_3 doping on the phase composition, diffusion rate and conductivity of $CaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ proton conductor / F. Zhang, F. Ruan, J. Bao, Y. Li, Y. Zhang, Y. Ma, W. Ye, X. Song, S. An // Solid State Ionics. – 2022. – Vol. 386. – Art. 116043.

69. Bruza, P. Scintillating ceramics based on non-stoichiometric strontium hafnate / P. Bruza, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, M. Nikl // Optical Materials. – 2018. – Vol. 77. – P. 246–252.

70. Maekawa, T. Thermal and mechanical properties of perovskite-type barium hafnate / T. Maekawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 407. – P. 44–48.

71. Ivanov, I. Temperature- and water-induced structural transformations in Pr- and Ho-doped $Ba(Ce_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte / I. Ivanov, D. Tsvetkov, V. Sereda, D. Malyshkin, A. Sereda, P. Zakiryanov, R. Yagovitin, A. Zuev // Chimica Techno Acta. – 2025. – Vol. 13. – №. 1. – Art. 9412.

72. Budiman, R.A. Thermal properties of solid oxide cells and their governing physicochemical factors: a review / R.A. Budiman, K. Yashiro, S.-I. Hashimoto, K. Amezawa, H. Yokokawa, T. Kawada // Journal of Power Sources. – 2026. – Vol. 667. – Art. 239230.

73. Girdauskaite, E. Correlation between thermodynamic and thermomechanical quantities of selected perovskite-type oxides / E. Girdauskaite, V.V. Vashook, H. Ullmann, L. Vasylechko, U. Guth // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 477. – P. 468–472.

74. Lyagaeva, Y.G. Thermal expansion of materials in the barium cerate-zirconate system / Y.G. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, O. Reznitskikh // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – №. 2. – P. 285–289. –

75. Hayashi, H. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents / H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – P. 613–619.

76. Syafkeena, Mohd Affandi Nur. Review on the preparation of electrolyte thin films based on cerate-zirconate oxides for electrochemical analysis of anode-supported proton ceramic fuel cells / M.A.N. Syafkeena, M.L. Zainor, O.H. Hassan, N.A. Baharuddin, M.H.D. Othman, C.-J. Tseng, N. Osman // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 918. – Art. 165434.

77. Rashid, Nur Lina Rashidah Mohd. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell / Nur Lina Rashidah Mohd Rashid, Abdullah Abdul Samat, Abdul Azim Jais, Mahendra Rao Somalu, Andanastuti Muchtar, Nurul Akidah Baharuddin, Wan Nor Roslam Wan Isahak // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – №. 6. – P. 6605–6615

78. Tao, Zetian. A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation / Zetian Tao, Litao Yan, Jinli Qiao, Baolin Wang, Lei Zhang, Jiujun Zhang // Progress in Materials Science. – 2015. – Vol. 74. – P. 1–50.

79. Hakim, Muhammad. Enhanced chemical stability and sinterability of refined proton-conducting perovskite: Case study of $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ / M. Hakim, J.H. Joo, C.-Y. Yoo, B.-K. Kim, J.H. Yu // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – №. 6. – P. 1855–1863.

80. Shi, Huangang. Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / H. Shi, C. Su, R. Ran, J. Cao, Z. Shao // Progress in Natural Science: Materials International. – 2020. – Vol. 30. – №. 6. – P. 764–774.

81. Badwal, S.P.S. Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells / S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi // Ionics. – 2000. – Vol. 6. – P. 1–21.

82. Kang, S.G. First principles assessment of perovskite dopants for proton conductors with chemical stability and high conductivity / S.G. Kang, D.S. Sholl // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3. – P. 33333–33341.

83. Yang, W. Properties of Hf doped $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ protonic conductor / W. Yang, L. Wang, Y. Li, H. Zhou, Z. He, C. Han, L. Dai // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – P. 9273–9286.

84. Uekusa, T.. Transistor Characteristics of Charge-Transfer Complexes Observed across a Neutral–Ionic Transition / T. Uekusa, R. Sato, T. Kawamoto, T. Mori // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – №. 21. – P. 24174–24183.

85. Wang, S.. Ce-doped LaMnO3 ceramic hole-transporting material synthesis for quasi-solid-state quantum dot-sensitized solar cells as efficient electrolyte / S. Wang, X. Li, M. Liu, P. Wang, J. Qi, L. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1014. – Art. 178767.

86. Lee, Y.-N. Improved thermal stability of perovskite solar cells via hole transporting materials design / Y.-N. Lee, T.-T. Dang, T.-T. Bui, H.-S. Kim // Sustainable Chemistry for Energy Materials. – 2026. – Vol. 3. – Art. 100039.

87. 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. – Vol. 149. – P. 1–10.

88. Bonanos, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties / N. Bonanos // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145. – P. 265–274.

89. Park, C.-J. Transport properties of $BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\delta}$ at closed-cycle refrigerator temperature / C.-J. Park, H.-W. Ryu, J.-H. Moon, J.-S. Lee, S.-J. Song // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35. – №. 5. – P. 1769–1773.

90. Kosacki, I. Mixed conductivity in $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$ protonic conductors / I. Kosacki, H.L. Tuller // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 80. – P. 223–229.

91. Rawat, K. First-principles insights into the wide band gap alkaline-earth hafnates for photocatalytic and optoelectronic applications / K. Rawat, A. Soni, J. Sahariya // Materials Science and Engineering: B. – 2025. – Vol. 321. – Art. 118486.

92. Luo, Z. Critical role of acceptor dopants in designing highly stable and compatible proton-conducting electrolytes for reversible solid oxide cells / Z. Luo, Y. Zhou, X. Hu, N. Kane, T. Li, W. Zhang, Z. Liu, Y. Ding, Y. Liu, M. Liu // Energy & Environmental Science. – 2022. – Vol. 15. – P. 2992–3003.

93. Feng, Peng. In-depth Investigation of Conduction Mechanism on Defect-induced Proton-conducting Electrolytes $BaHfO_3$ / Peng Feng, Hang Ma, Kuan Yang, Yingjie Lv, Ying Liang, Tianxing Ma, Jiajun Linghu, Zhi-Peng Li // Physical Review B. – 2025. – Vol. 111. – Art. 224110.

94. Tsujikawa, K. Mitigating proton trapping in cubic perovskite oxides via ScO6 octahedral networks / K. Tsujikawa, J. Hyodo, S. Fujii [et al.] // Nature Materials. – 2025. – Vol. 24. – P. 1949–1956.

95. Pivovar, T.L. Electrical conductivity of strontium zirconate and hafnate at high temperatures / T.L. Pivovar, V.Y. Tolstaya-Belik // High Temperature. – 1970. – Vol. 8. – №. 6. – P. 1227–1228.

96. Pandit, S.S. High-temperature ionic and electronic conduction in zirconate and hafnate compounds / S.S. Pandit, A. Weyl, D. Janke // Solid State Ionics. – 1994. – Vol. 69. – №. 2. – P. 93–99.

97. Ding, Y. Effect of grain interior and grain boundaries on transport properties of Sc-doped $CaHfO_3$ / Y. Ding, Y. Li, C. Zhang, W. Huang // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 834. – Art. 155126.

98. Zhang, F. Effects of Y_2O_3 doping on the phase composition, chemical diffusion coefficient and electrochemical properties of $CaHfO_3$ proton conductor / F. Zhang, F. Ruan, J. Bao, Y. Li, Y. Ma, R. Chen // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – P. 12360–12371.

99. Wu, Xi. Research on the performance of Al doped $CaHfO_3$ proton conductors / Xi Wu, Fei Ruan, Fenglong Zhang, Zhe Ren, Chonggui Lei, Yuwei Ma, Gaofei Pan, Weixiang Shang, Hongxia Li, Qingchun Wang, Jinxiao Bao // Journal of Solid State Chemistry. – 2025. – Vol. 351. – Art. 125531.

100. Huang, W. Conductivities and transport properties of $Ca(Zr/Hf)_{0.9}Sc_{0.1}O_{2.95}$ / W. Huang, Y. Li, H. Lu, Y. Ding, Y. Liu // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – P. 34568–34574.

101. Malesevic, A. Electrical and sensing properties of indium-doped barium cerate / A. Malesevic, A. Radojkovic, M. Zunic, S.M. Savic, S. Perac, Z. Brankovic, G. Brankovic // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49. – №. 10. – P. 15673–15679.

102. Khan, M.N. Robust doped $BaCeO_{3-\delta}$ electrolyte for IT-SOFCs / M.N. Khan, A.K. Azad, C.D. Savaniu, P. Hing, J.T.S. Irvine // Ionics. – 2017. – Vol. 23. – P. 2387–2396.

103. Biswal, R.C. Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement / R.C. Biswal, K. Biswas // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – P. 509–518.

104. Rutman, D.S. Electric conductivity and phase composition of solid solutions ZrO_2-CaO, ZrO_2-Y_2O_3, and ZrO_2-CeO_2 at 1000–1700 °C / D.S. Rutman, G.A. Taksis, Y.S. Toropov, A.F. Maurin // Ogneupory. – 1969. – №. 12. – P. 34–41.

105. Dunyushkina, L.A. Solid Oxide Fuel Cells with a Thin Film Electrolyte: A Review on Manufacturing Technologies and Electrochemical Characteristics / L.A. Dunyushkina // Electrochemical Materials and Technology. – 2022. – Vol. 1. – Art. 20221006.

106. Leonard, K. Anode supported planar 5 × 5 cm^2 $SrZr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.1}O_{2.95}$ based solid oxide protonic fuel cells via sequential tape-casting / K. Leonard, M.E. Ivanova, A. Weber, W. Deibert // Solid State Ionics. – 2022. – Vol. 379. – Art. 115918.

107. Wang, Z. Indium-doped $BaHfO_3$ electrolytes with oxygen vacancies engineering for high proton conductivity and low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Wang, Y. Li, W. Huang, J. Zheng, Y. Huang // Journal of the European Ceramic Society. – 2026. – Vol. 46. – №. 2. – Art. 117819.

108. Liu, Z. Multiple effects of iron and nickel additives on the properties of proton conducting yttrium-doped barium cerate-zirconate electrolytes for high-

performance solid oxide fuel cells / Z. Liu, M. Chen, M. Zhou, D. Cao // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – №. 45. – P. 50433–50445.

109. Yang, W. A limiting current hydrogen sensor based on $BaHf_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ dense diffusion barrier and $BaHf_{0.7}Sn_{0.1}In_{0.2}O_{3-\delta}$ protonic conductor / W. Yang, L. Wang, Y. Li, H. Zhou, Z. He, H. Liu, L. Dai // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 22072–22082.

110. Елисон, С.В. Аналитическая химия циркония и гафния / С.В. Елисон, К.И. Петров. – Москва: Издательство «Наука», 1965. – С. 10–16.

111. Kreuer, K.D. Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO3: single crystal analysis / K.D. Kreuer, Th. Dippel, Yu.M. Baikov, J. Maier // Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 86-88. – P. 613–620.

112. Noirault, S. Water incorporation into the $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ ($0 \leq x < 0.6$) system / S. Noirault, S. Celerier, O. Joubert [et al.] // Solid State Ionics. – 2007. – Vol. 178. – №. 23-24. – P. 1353–1359.

113. Schober, T. Protonic conduction in $BaIn_{0.5}Sn_{0.5}O_{2.75}$ / T. Schober // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 109. – №. 1-2. – P. 1–11.

114. Murugaraj, P. High proton conductivity in barium yttrium stannate BaYSnO5.5 / P. Murugaraj, K.D. Kreuer, T. He [et al.] // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 98. – №. 1-2. – P. 1–6.

115. Løken, A. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting $BaCe_{0.9}X_{0.1}O_{3-\delta}$ (X = Sc, Ga, Y, In, Gd and Er) / A. Løken, T.S. Bjørheim, R. Haugsrud // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – №. 46. – P. 23289–23298.

116. Bjørheim, T.S. On the relationship between chemical expansion and hydration thermodynamics of proton conducting perovskites / T.S. Bjørheim, A. Løken, R. Haugsrud // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – №. 16. – P. 5917–5924.

117. Bjørheim, T.S. Hydration entropy of $BaZrO_3$ from first principles phonon calculations / T.S. Bjørheim, E.A. Kotomin, J. Maier // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – №. 14. – P. 7639–7648.

118. Sereda, V. Hydration thermodynamics of proton-conducting perovskite $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ / V. Sereda, D. Malyshkin, D. Tsvetkov, A. Zuev // Materials Letters. – 2019. – Vol. 235. – P. 97–100.

119. Kjølseth, C. Determination of the enthalpy of hydration of oxygen vacancies in Y-doped $BaZrO_3$ and $BaCeO_3$ by TG-DSC / C. Kjølseth, L.-Y. Wang, R. Haugsrud, T. Norby // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181. – №. 39-40. – P. 1740–1745.

120. Norby, T. EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides / T. Norby // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 28-30. – P. 1586–1591.

121. Sutija, D.P. Transport number determination by the concentration-cell/open circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity / D.P. Sutija, T. Norby, P. Bjornbom // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 77. – P. 167–174.

122. Гаврилюк, А.Л. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии / А.Л. Гаврилюк, Д.А. Осинкин, Д.И. Бронин // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – №. 6. – С. 651–665.

123. Ivers-Tiffée, E. Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times / E. Ivers-Tiffée, A. Weber // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2017. – Vol. 125. – №. 4. – P. 193–201.

124. Shannon, R.D. Ionic radii / R.D. Shannon // Acta Crystallographica A. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767.

125. Филатов Н.М. Транспортные свойства и структура гафнатов стронция, допированных скандием и иттрием: тезисы доклада / Филатов Н.М., Беляков С.А., Дунюшкина Л.А. // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (посвященный 90-летию Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова). – 2022. – Т. 1, № 1. – С. 137–141

126. Filatov, N.M. Effect of scandium on the phase composition, microstructure and electrical conductivity of strontium hafnate / N.M. Filatov, S.A. Belyakov, Y.V. Novikova, L.A. Dunyushkina // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48. – №. 59. – P. 22649–22655.

127. Vali, R. Lattice dynamics of room temperature orthorhombic $SrHfO_3$ / R. Vali // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149. – №. 13-14. – P. 519–522.

128. Belyakov, S.A. ZnO sintering additive without negative impact on proton-conducting $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte / S.A. Belyakov, A.S. Lesnichyova, V.B. Balakireva, A.P. Tarutin, L.A. Dunyushkina // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – №. 20, Part C. – P. 40271–40281.

129. Филатов Н.М. Транспортные свойства $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0.2): тезисы доклада / Филатов Н.М., Беляков С.А., Дунюшкина Л.А. // Сборник тезисов докладов открытого конкурса молодых ученых «Научная высота 2023». – 2023. – С. 27–29.

130. Филатов Н.М. Влияние допирования лютецием на структуру и транспортные свойства гафната стронция: тезисы доклада / Филатов Н.М., Сырейщиков И.Л., Дунюшкина Л.А. // Сборник трудов Четвертого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – 2025. – С. 205–208.

131. Guo, X. Grain boundary blocking effect in zirconia: a Schottky barrier analysis / X. Guo, J. Maier // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148. – P. E121–E126.

132. Filatov, N.M. Impact of dopants on electrical conductivity of proton-conducting $SrHfO_3$ perovskite / N.M. Filatov, A.A. Kolchugin, A.A. Pankratov, L.A. Dunyushkina // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – №. 20. – P. 40282–40291.

133. Balakireva, V. Sintering of high-density $BaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ ceramics for proton-conducting electrochemical cells / V. Balakireva, N. Filatova, T. Kuznetsova,

A. Pankratov, A. Koryakov, L. Dunyushkina // Electrochem. Mater. Technol. – 2026. – Vol. 5. – Art. 20265067.

134. Aliramezani, M. An electrochemical model of an amperometric NO_x sensor / M. Aliramezani, C.R. Koch, M. Secanell, R.E. Hayes, R. Patrick // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Vol. 290. – P. 302–311.

135. Kalyakin, A.S. Sc-doped $SrHfO_3$ perovskite as electrolyte material for amperometric NO and H_2O sensors / A.S. Kalyakin, A.N. Volkov, N.M. Filatov, L.A. Dunyushkina // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51. – №. 25. – P. 46107–46116.

136. Gopel, W. Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors / W. Gopel, G. Reinhardt, M. Rosch // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136. – P. 519–531.

137. Kalyakin, A.S. Solid-electrolyte amperometric sensor for measuring NO in air, nitrogen, and nitrogen-oxygen gas mixtures / A.S. Kalyakin, A.N. Volkov, L.A. Dunyushkina // Ionics. – 2021. – Vol. 27. – P. 2697–2705.

138. Gilliland, E.R. Diffusion coefficients in gaseous systems / E.R. Gilliland // Industrial & Engineering Chemistry. – 1934. – Vol. 26. – P. 681–685.

139. Singh, P.C. Development of a new correlation for binary gas phase diffusion coefficients / P.C. Singh, S. Singh // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 1983. – Vol. 10. – №. 2. – P. 123–140.

140. 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. – Vol. 76. – P. 55–58.