ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Тарутина Лиана Раисовна

СМЕШАННЫЕ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ Fe-ДОПИРОВАННЫХ ЦЕРАТО-ЦИРКОНАТОВ БАРИЯ

Специальность: 1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Медведев Дмитрий Андреевич
доктор химических наук

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12

1.1 Топливные элементы: виды, применение, достоинства и недостатки 12

1.1.1 Классификация ТОТЭ по конструктивному исполнению 13

1.1.2 Классификация ТОТЭ по типу используемого электролита 15

1.2 Катодные материалы ТОТЭ–H^+ со структурой ABO_3 18

1.2.1 Классификация катодных материалов ТОТЭ–H^+ согласно фазовой структуре 18

1.2.2 Особенности кристаллической структуры ABO_3 19

1.2.3 Дефектная структура 20

1.2.4 Функциональные свойства воздушных (паровых) электродов 23

1.2.5 Обоснование дизайна электродов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ 24

1.3 Функциональные характеристики M-допированных $Ba(Ce,Zr)O_3$ 26

1.3.1 Кристаллическая структура 26

1.3.2 Химическая совместимость с протонпроводящими электролитами 26

1.3.3 Термомеханическое и хемомеханическое поведение 28

1.3.4 Способность к гидратации 32

1.3.5 Электропроводность 35

1.4 Характеристики электродов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$, допированных M 38

1.4.1 Особенности электрохимической активности 38

1.4.2 Симметричные ячейки 41

1.4.3 Твердооксидные топливные элементы с протонообменной электролитной мембраной 42

1.5 Обоснование и постановка цели настоящего диссертационного исследования 47

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 49

2.1 Синтез порошков и получение керамических материалов 49

2.1.1 Приготовление порошков и керамических образцов на основе $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-d}$ 49

2.1.2 Приготовление электролитного материала состава $BaCe_{0,5-x}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ 49

2.1.3 Получение электрохимических ячеек 50

2.1.3.1 Изготовление симметричных ячеек 50

2.1.3.2 Изготовление ячеек ТОТЭ 50

2.1.3.3 Изготовление кислородпроницаемых мембран 52

2.2 Методы аттестации полученных порошков и керамических материалов 53

2.2.1 Рентгеновская дифракция 53

2.2.2 Растровая электронная микроскопия 53

2.2.3 Синхронный термический анализ (ТГ-ДСК) 53

2.2.4 Определение химической устойчивости и совместимости материалов 54

2.3 Исследование функциональных свойств 54

2.3.1 Термическое расширение 54

2.3.2 Транспортные свойства 55

2.3.2.1 Четырехзондовый метод 55

2.3.2.2 Двухзондовый метод исследования проводимости 58

2.4 Аттестация ячеек ТОТЭ 59

2.5 Аттестация кислородпроницаемых мембран 60

2.5.1 Измерения проницаемости кислорода 60

2.5.2 Оценка коэффициента диффузии кислорода 62

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 63

3.1 Кристаллическая структура $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ 63

3.2 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ 69

3.3 Морфология поверхности спеченной керамики. 70

3.4 Кислородная нестехиометрия $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ 73

3.5 Термическое расширение керамических материалов. 76

3.6 Химическая совместимость с электролитами....78

3.7 Химическая устойчивость материалов в различных атмосферах 82

4 ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА 88

4.1 Электротранспортные свойства керамических образцов 88

4.1.1 Проводимость в зависимости от температуры и условий среды....88

4.1.2 Проводимость в зависимости от парциального давления кислорода 90

4.1.3 Расчёт амбиполярной проводимости....93

4.2 Поляризационные характеристики пористых электродов 94

4.2.1 Микроструктурные характеристики ячеек симметричной конфигурации 95

4.2.2 Поляризация электродов на основе $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ до и после электрохимической активации....97

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК 104

5.1 Исследования единичных ячеек ТОТЭ 104

5.1.1 Микроструктура единичной ячейки ТОТЭ....104

5.1.2 Поляризационное сопротивление воздушного электрода $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ в режиме работы единичного ТОТЭ 105

5.1.3 Микроструктура ячеек ТОТЭ с электрохимически активированным воздушным электродом $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$....108

5.1.4 Поляризация ячеек ТОТЭ с электрохимически активированным воздушным электродом $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ в режиме работы единичного обратимой ячейки 110

5.2 Исследование кислородпроницаемых мембран 112

5.2.1 Микроструктура кислородпроницаемых мембран $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ 112

5.2.2 Кислородная проницаемость и потоки кислорода мембраны на основе $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ 113

5.2.3 Корреляция между амбиполярной проводимостью и кислородпроницаемостью мембраны 116

5.2.4 Кислородная диффузия мембран на основе $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ 118

5.2.5 Стабильность мембран на основе $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ 119

ВЫВОДЫ 120

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 122

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания экологически безопасных и высокоэффективных устройств для преобразования энергии все больше привлекает внимание научного сообщества в связи с растущим уровнем мирового энергопотребления и истощением минеральных ресурсов [1, 2]. Для преодоления перечисленных ограничений было предложено использование твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе кислородных или протонпроводящих электролитов. К числу важных преимуществ ТОТЭ относятся: высокая топливная гибкость, высокий КПД и экологическая безопасность [3, 4]. Большинство исследований в настоящее время посвящены ТОТЭ на основе традиционных кислородионных электролитов. Но высокие рабочие температуры таких устройств приводят к ускоренной деградации, что ограничивает их широкое применение [5, 6]. Для решения этой проблемы многие исследователи рассматривают использование в конструкции ТОТЭ протонпроводящей электролитной мембраны (ТОТЭ-H^+), что позволяет снизить рабочую температуру до 500–700 °C за счет формирования достаточной ионной (протонной) проводимости при этих условиях [7]. Однако для ТОТЭ-H^+ характерны высокие значения поляризационного сопротивления [8], что обуславливает необходимость разработки эффективных и стабильных воздушных электродов. Ключевым требованием к таким электродам является высокая электрохимическая активность в отношении реакции восстановления кислорода (РВК) в условиях умеренных температур [9, 10]. Существует ряд решений в области дизайна возможных электродных материалов, включающих использование электронных и электронно-ионных проводников. Однако материалы с тройной смешанной проводимостью (электронной, кислород-ионной и протонной) являются наиболее перспективными благодаря протеканию электрохимических процессов РВК на всей поверхности таких электродов. Частичное замещение катиона B-подрешетки традиционных протонпроводящих электролитов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ переходными элементами (например, железом) является перспективной стратегией дизайна электродов с тройной проводимостью [11–14]. Кроме того, близость катионного состава таких электродов с составом протонпроводящих электролитов позволяет улучшить химическую устойчивость и термомеханическую совместимость между ними [15].

Несмотря на интерес исследователей к Fe-допированным церато-цирконатам бария, сведения о них в литературе представлены недостаточно. Большинство публикаций ограничены узким кругом материалов, в отношении которых проводится сравнительный анализ свойств. Следствием такого подхода является наличие расхождений в полученных сведениях, обусловленных влиянием множества контролируемых и неконтролируемых

факторов. В целях устранения данного пробела объектом исследования в настоящей работе избрана система $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ с широким рядом концентраций допанта ($0 \leq x \leq 0,7$). Для синтезированных образцов установлена зависимость физико-химических свойств от концентрации железа, а также рассмотрены аспекты их практического применения.

Цель: синтез и исследование функциональных свойств сложных оксидов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,1, …, 0,7) для их применения в качестве воздушных электродов твердооксидных топливных элементов на основе протонпроводящих электролитов, а также кислородпроницаемых мембран.

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

1. Синтез сложных оксидов со структурой перовскита $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,1, …, 0,7) и исследование их кристаллической структуры, фазового состава, кислородной нестехиометрии и дефектной структуры. Изучение микроструктуры керамики.
2. Исследование кислородной нестехиометрии и термического расширения сложнооксидных $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ материалов.
3. Исследование общей и парциальной проводимости $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}FexO_{3-\delta}$ в диапазоне температур 500–900 °C.
4. Изучение электрохимической активности электродов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}FexO_{3-\delta}$ (x = 0,5, 0,6, 0,7) с использованием симметричных ячеек с протонпроводящим электролитом $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb).
5. Аттестация единичных ячеек ТОТЭ-H+ с использованием материала с оптимальным количеством допанта в качестве воздушного электрода.
6. Исследование возможности повышения электрохимической активности воздушных электродов путем их инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима.
7. Исследование кислородной проницаемости мембраны $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ с оптимальным содержанием железа методом электрохимического натекания кислорода.

Методология и методы исследования

Метод цитрат-нитратного синтеза использовали для получения порошковых материалов. Аттестацию фазового состава проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применяли для

исследования морфологии поверхности спеченных керамических образцов и поперечных сломов электрохимических ячеек. Дилатометрический метод использовали для исследования кинетики спекания и термического расширения образцов с последующим расчетом термического коэффициента линейного расширения. Метод термогравиметрического анализа (ТГА) в окислительной и восстановительной средах, использовали для оценки кислородной нестехиометрии сложных оксидов. Общую проводимость образцов измеряли при помощи четырехзондового метода на постоянном токе. Методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) исследовали поляризационное сопротивление электродных материалов. Единичные ячейки ТОТЭ-H^+ были изготовлены методом каландрования. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию применяли для идентификации элементного состава функциональных слоев электрохимических ячеек. Единичные ячейки ТОТЭ-H^+ были аттестованы методами вольтамперометрии и ЭИС. Кислородную проницаемость мембран, изготовленных при помощи каландрования, исследовали методом электрохимического натекания кислорода.

Достоверность полученных результатов

Результаты получены на сертифицированном и поверенном оборудовании, обработаны с помощью специализированного программного обеспечения с учетом погрешностей измерительных установок. Результаты, полученные различными методами, согласуются друг с другом, не находясь в противоречии с теоретическими представлениями.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Получены однофазные сложные оксиды состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентраций железа, $0,1 \leq x \leq 0,7$. Выявлены взаимосвязи между катионным составом и физико-химическими характеристиками.

2. Показано, что допирование железом матричной фазы $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ в больших концентрациях позволяет достигнуть высокого ионно-электронного транспорта при сохранении протонной проводимости, характерной для исходного церато-цирконата и сформировать таким образом материалы с тройной проводимостью.

3. Экспериментально выявлены взаимосвязи между кислородной нестехиометрией, валентным состоянием железа в структуре смешанных ионно-электронных проводников и их электротранспортными и термомеханическими свойствами.

Практическая значимость

1. Материалы $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ могут рассматриваться как эффективные кислородные электроды для среднетемпературных твердооксидных устройств на основе протонпроводящих электролитов.

2. Изготовлены единичные топливные ячейки, все функциональные слои которых состоят из церато-цирконатных фаз: Ni – BCZYYb как топливного кермета, BCZYYb как электролита и $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ как кислородного электрода.

3. Осуществлено импрегнирование пористых электродов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ электрохимически активными наночастицами PrO_x для снижения поляризационного сопротивления.

4. Экспериментально аттестованы электрохимические ячейки на основе исследуемых $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ материалов и протонпроводящего электролита BCZYYb, выявлены факторы, оказывающие влияние на их производительность и рассмотрены подходы для повышения электрохимических характеристик.

5. Методом совместной прокатки пленок получена мембрана трехслойной конфигурации типа “пористый слой|плотный слой|пористый слой” из одного и того же материала, $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$.

6. Определена кислородная проницаемость трехслойной мембраны $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования физико-химических характеристик материалов составов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$.

2. Анализ электрохимической активности воздушных электродов x=0,5, 0,6 и 0,7 в контакте с электролитом BCZYYb, а также увеличение их электрохимической активности путем инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима (III).

3. Результаты испытаний единичных топливных ячеек с воздушными электродами на основе электрода с x=0,6.

4. Результаты исследований кислородной проницаемости тонкой трехслойной мембраны $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$.

Личный вклад автора

Анализ литературы, синтез и аттестация материалов, проведение основных экспериментов, математическая обработка и оформление полученных результатов проведена лично автором. Постановка задач, обсуждение и интерпретация результатов проведена совместно с научным руководителем, заведующим лаборатории, доктором химических наук Медведевым Д.А. Изготовление единичных ячеек проводили совместно с Лягаевой Ю.Г. (канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН), сборка измерительных установок и испытания ячеек были реализованы совместно с Вдовиным Г.К. (науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН), дилатометрические и термогравиметрические исследования были проведены с Тарутиным А.П,

Часть исследований была выполнена сотрудниками центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН: рентгенофазовый анализ – Антоновым Б.Д. (канд. хим. наук, ст. науч. сотр.), рамановская спектроскопия – Вовкотруб Э.Г. (канд. тех. наук, ст. науч. сотр.), ИК-спектроскопия – Першиной С.В. (канд. хим. наук, ст. науч. сотр.). Высокотемпературный РФА был проведен сотрудниками ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

Апробация

Результаты, полученные в рамках выполнения научно-квалификационной работы, были представлены тезисами докладов на 12 конференциях: Химия и химическое образование XXI века. V всероссийская студенческая конференция с международным участием, посвященная Международному дню периодической таблицы химических элементов (Санкт-Петербург, 2019); Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам (Новосибирск, 2019); XXIX Зимняя школа по химии твердого тела (Екатеринбург, 2020); Четвёртая Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы" (Улан-Удэ, 2020); XVIII Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Нальчик, 2020); 13-й симпозиум с международным участием Термодинамика и материаловедение Российско-Китайский семинар «Advance Materials and Structures» (Новосибирск, 2020); V Международная конференция "современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов" (MOSM, Екатеринбург, 2021); Всероссийская научная конференция с международным участием «Четвертый байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2022); Девятая

Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» Шестая школа молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных и электролизных элементов» (Черноголовка, 2022); XXXII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (Екатеринбург, 2022); Первый Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», посвященный 90-летию Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (пос. Эльбрус, 2022); Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2023). По теме научно-квалификационной работы опубликованы 5 статей в рецензируемых журналах: Russian Chemical Reviews, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Membrane Science, Catalysts и Chimica Techno Acta.

Структура и объем диссертационного исследования

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 150 странице, включая 15 таблиц, 65 рисунков и список цитируемой литературы из 298 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Топливные элементы: виды, применение, достоинства и недостатки

Рост мирового спроса на производство энергии в условиях необходимости сокращения выбросов экологически вредных парниковых газов обусловил активный поиск альтернативных возобновляемых источников энергии. В данном контексте значительный научный и практический интерес представляют топливные элементы (ТЭ) — высокоэффективные электрохимические устройства, обеспечивающие прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую [16]. Важными преимуществами ТЭ по сравнению с традиционными энергетическими установками являются отсутствие движущихся механических частей, что минимизирует потребность в обслуживании, а также возможность функционирования в расширенном диапазоне рабочих температур. Перспективы применения топливных элементов охватывают различные области, включая транспортную отрасль, аэрокосмическую технику, а также стационарные и портативные энергогенерирующие системы [17, 18].

Среди множества типов ТЭ выделяют щелочные (ЩТЭ), фосфорнокислые (ФТЭ), карбонатные (РКТЭ), прямые метаноловые (ПЭМТЭ), с протонообменной мембраной (ТЭПМ) и твердооксидные (ТОТЭ) [19]. В работе Касем Н.А.А. и соавт. [20] проведено детальное сравнение этих типов по таким параметрам, как рабочая температура, КПД, вид топлива, тип электролита, удельная мощность, срок службы, время запуска, преимущества, недостатки и области применения.

Для низкотемпературных применений наиболее перспективными являются ТЭПМ и ЩТЭ. ТЭПМ, работающие при 60–110 °C, характеризуются высокой удельной мощностью, низкими выбросами и быстрым запуском, что делает их идеальными для портативной электроники, транспорта и малых когенерационных систем. Однако низкотемпературные ТЭ имеют ряд недостатков, таких как чувствительность к примесям в топливе, медленная кинетика реакций на катодах и применение дорогостоящих катализаторов на основе драгоценных металлов [21].

Для высокотемпературных применений (500–700 °C) предпочтительны РКТЭ, обладающие высокой эффективностью и мощностью. Они востребованы в распределенной энергетике, теплоэлектроцентралях и промышленных процессах. Однако их использование ограничено замедленной реакцией восстановления кислорода, коррозией, низкой долговечностью и достаточно высокой стоимостью.

ТОТЭ, работающие при 400–1000 °C, отличаются высокой надежностью, превосходным КПД и возможностью применения в мощных энергокомплекса. Они широко применяются в стационарной энергетике и перспективны для мобильных приложений. Преимущества ТОТЭ включают устойчивость к примесям в топливе [22], возможность использования недорогих никелевых катализаторов [23], возможность электрохимической утилизации CO и внутреннего риформинга [24]. Использование высокопотенциального тепла повышает общий КПД системы до 90% [19].

1.1.1 Классификация ТОТЭ по конструктивному исполнению

Конструктивно ТОТЭ подразделяются на планарные, трубчатые, плоскотрубчатые и монолитные (рисунок 1.1). Планарная конструкция (рисунок 1.1а) занимает доминирующее положение в практических применениях, что обусловлено рядом преимуществ:

- ✓ технологичностью процесса изготовления отдельных ячеек и их последующей сборки в топливный стек;
- ✓ относительно низкой себестоимостью производства;
- ✓ высокой удельной мощностью, достигаемой за счет компактного расположения элементов;
- ✓ минимальными омическими потерями в токопроводящих соединениях.

Однако следует отметить существенные недостатки данной конструкции: сложность обеспечения надежной герметизации межэлектродных пространств при сборке стека, а также ограниченную устойчивость к термическим напряжениям [19].

Трубчатая конфигурация (рисунок 1.1б) демонстрирует следующие технологические преимущества: упрощенный процесс герметизации, повышенные механические характеристики и устойчивость к циклическим тепловым нагрузкам. В то же время, трубчатые ТОТЭ характеризуются пониженными удельными мощностными показателями по сравнению с планарными аналогами, что обусловлено менее плотной компоновкой активных элементов и повышенными внутренними потерями. Дополнительным ограничивающим фактором является высокая себестоимость производства трубчатых элементов [25].

Плоско-трубчатая архитектура (рисунок 1.1в) представляет собой комбинированное решение, интегрирующее конструктивные особенности планарных и трубчатых ТОТЭ. Данная конфигурация сочетает технологические преимущества обоих типов: упрощенную по сравнению с планарной герметизацию, сохранение простоты сборки стека, повышенную

объемную удельную мощность относительно трубчатого исполнения при сохранении термической стабильности. Однако необходимо отметить, что производственный процесс плоскотрубчатых ТОТЭ отличается повышенной технологической сложностью и стоимостью [19].

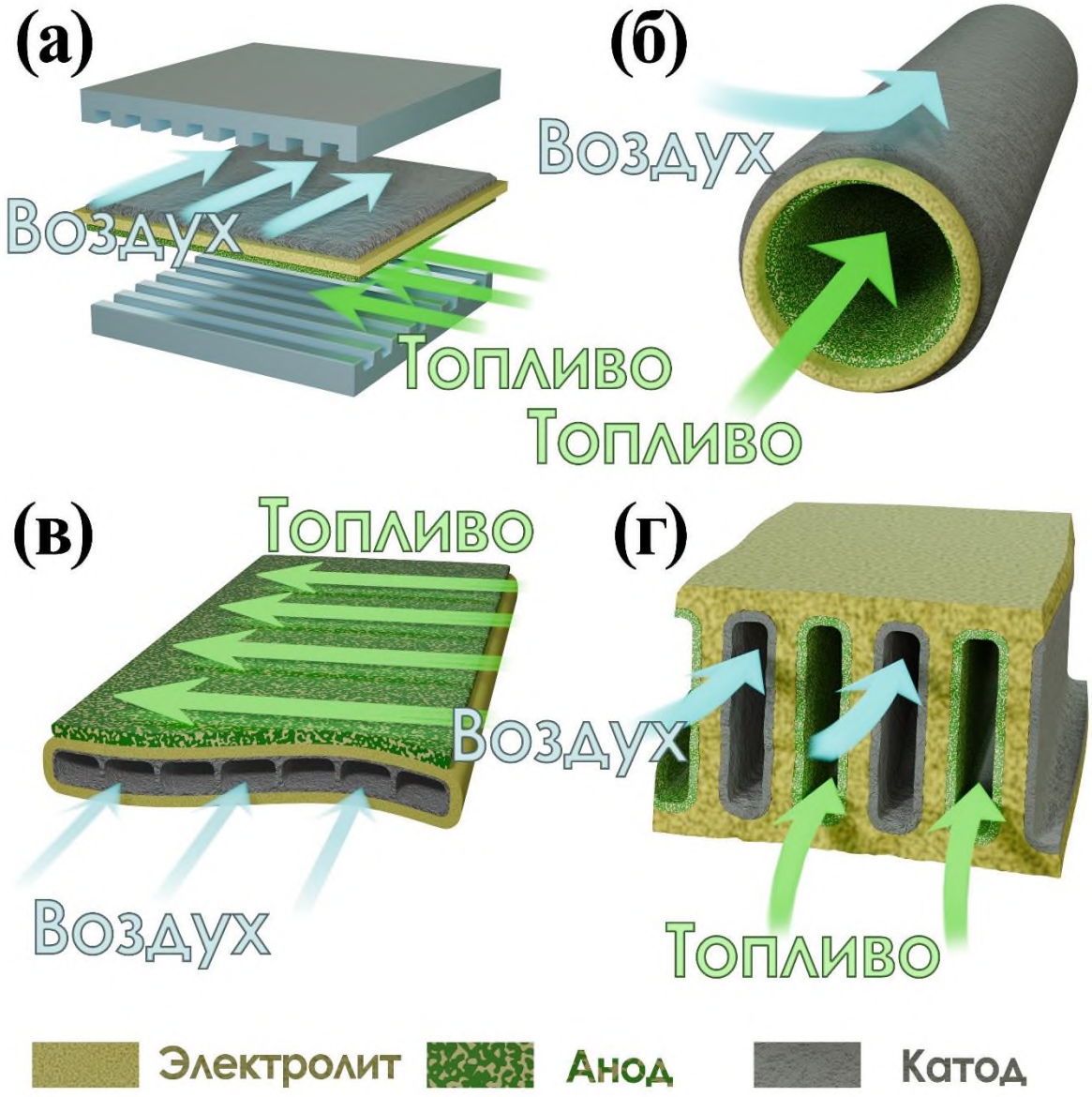


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение основных конструктивных исполнений ТОТЭ: (а) планарного, (б) трубчатого, (в) плоско-трубчатого и (г) монолитного типа

Монолитная конструкция (рисунок 1.1г) характеризуется исключительно высокой термомеханической стабильностью и значительными удельными мощностными показателями. Критическими недостатками данного решения являются технологические сложности изготовления, проблемы обеспечения надежной герметизации и организации

эффективного токосъема. Указанные технологические ограничения, вероятно, являются причиной ограниченного количества научных публикаций, посвященных исследованию монолитных ТОТЭ [19].

1.1.2 Классификация ТОТЭ по типу используемого электролита

Базовая структура твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) включает три слоя: пористые электроды (анод и катод), разделенные плотным электролитным слоем. В зависимости от типа носителя заряда в электролите ТОТЭ делятся на два основных класса: с кислород-ионной (O^{2-}) или протонной (H^{+}) проводимостью. Наиболее изученными и коммерчески освоенными являются ТОТЭ с кислород-ионными электролитами. В то же время протонпроводящие ТОТЭ (обозначаемые как ТОТЭ-H^{+}) активно развиваются лишь в последние десять лет.

В классическом ТОТЭ (рисунок 1.2а) ионы O^{2-} перемещаются через электролит от катода к аноду под действием градиента химического потенциала кислорода. На катоде происходит реакция восстановление кислорода (РВК), в ходе которого молекулы O_2 превращаются в O^{2-}, поглощая электроны (e^{-}). На аноде водород (H_2) реагирует с ионами O^{2-}, образуя воду (H_2O) и высвобождая электроны. Эти электроны, проходя через внешнюю цепь, создают электрический ток и возвращаются на катод для участия в РВК. Электрохимические полуреакции в ТОТЭ таком образом можно представить в виде:

$$O_{2\,(г)} + 2e^{-}_{(к\text{-}д)} \rightarrow O^{2-}_{(эл\text{-}т)} \quad (1.1)$$

$$O^{2-}_{(эл\text{-}т)} + H_{2\,(г)} \rightarrow 2H_2O_{(г)} + 4e^{-}_{(а\text{-}д)} \quad (1.2)$$

В современных ТОТЭ в качестве электролитов преимущественно используются оксидные материалы, обладающие флюоритоподобной кристаллической структурой. Наибольшее распространение получили стабилизированный иттрием (YSZ) или скандием (ScSZ) диоксид циркония, а также допированный гадолинием (GDC) или самарием (SDC) диоксид церия [20, 26–28]. В качестве анодного материала в подавляющем большинстве случаев применяется никель-керметный композит [29–31], тогда как катодные материалы обычно представлены перовскитными соединениями типа $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [32] и $La_{1-x}Sr_xCo_{1-\gamma}Fe_\gamma O_3$ [33].

Для обеспечения приемлемых значений ионной проводимости кислород-ионные электролитные мембраны требуют поддержания высоких рабочих температур в диапазоне 700–1000 °C. Подобные температурные режимы неизбежно приводят к возникновению

проблем, связанных с химической несовместимостью функциональных слоев элемента и ускоренной деградацией материалов. В данном контексте протонпроводящие ТОТЭ (ТОТЭ–H^+) представляют собой перспективную альтернативу традиционным кислород-ионным системам.

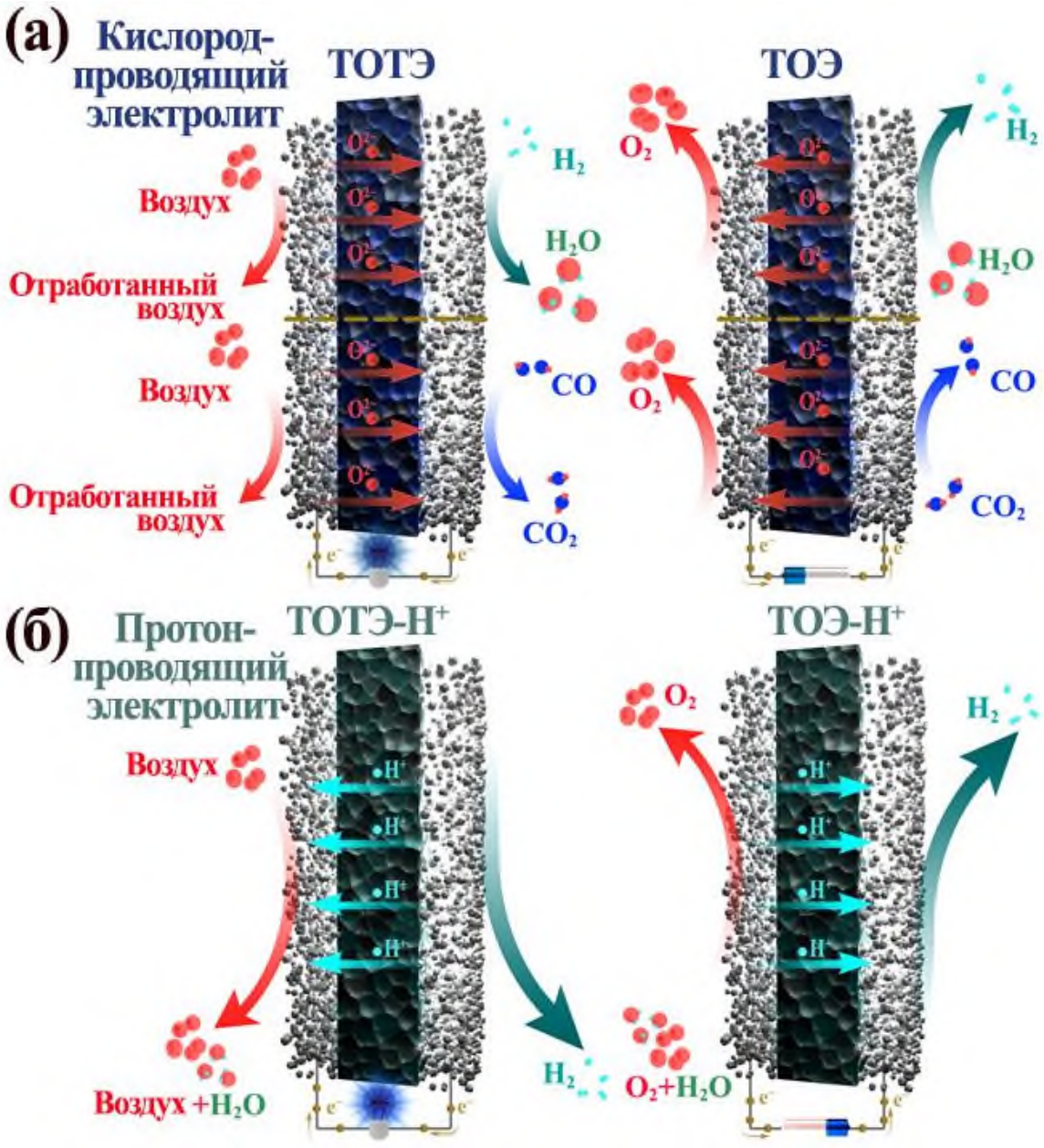


Рисунок 1.2 – Схема электрохимической ячейки: (а) ТОТЭ с O^{2-}-проводящим электролитом; (б) ТОТЭ-H^+ с H^+-проводящим электролитом

Механизм работы ТОТЭ–H^+ (рисунок 1.2б) принципиально аналогичен классическим ТОТЭ, однако отличается тем, что в процессе окисления топлива на аноде происходит внедрение протонов в кристаллическую решетку электролитного материала с

последующей их миграцией к катоду, где осуществляется реакция образования молекулярной воды. Важным технологическим преимуществом данной системы является отсутствие разбавления топливного потока на анодной стороне. Кроме того, такие протон-проводящие оксидные материалы, как $SrCeO_3$, $BaZrO_3$ и $BaCeO_3$, демонстрируют на порядок более высокую ионную проводимость в интервале температур 300–600 °C по сравнению с YSZ и GDC, что обусловлено низкой энергией активации протонной проводимости в данных соединениях [34, 35]. Следствием этого является существенное повышение удельной мощности элементов при пониженных рабочих температурах.

В настоящее время в научной литературе общепризнанными являются два механизма внедрения протонов в оксидные матрицы (уравнения 1.3 и 1.4), которые составляют теоретическую основу для разработки новых протонпроводящих материалов.

$$O_O^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} + H_2O \leftrightarrow 2OH_O^{\bullet} \quad (1.3)$$

$$H_2O + O_O^{\times} + 2h^{\bullet} \leftrightarrow 2OH^{\bullet} + \frac{1}{2}O_2 \quad (1.4)$$

Гидратация (уравнение 1.3) становится основным механизмом в оксидных материалах при низкой концентрации дырок. В этом процессе молекула воды диссоциирует на гидроксид-ион (OH^-) и протон (H^+). Затем OH^- заполняет кислородную вакансию ($V_O^{\bullet\bullet}$), а H^+ связывается с решёточным кислородом ($O_O^{\times}$), замещая ион O^{2-}. Таким образом, степень гидратации характеризуется концентрацией поглощённых протонов [35].

Альтернативный механизм протонного внедрения — гидрогенизация (англ. hydrogenation, уравнение 1.4). Этот процесс протекает самопроизвольно в оксидных материалах с высокой концентрацией дырок, например, для оксидов на основе 3d-элементов (кобальтиты, ферриты). В данном случае протоны внедряются в результате окислительно-восстановительной реакции с участием дырок, сопровождающейся выделением кислорода. Этот механизм показывает, что оксидные материалы способны поглощать протоны даже без участия кислородных вакансий, что делает их присутствие необязательным условием [21].

Поскольку в катодных реакциях участвуют O^{2-}, H^+ а также электроны (e^-), требуются материалы с тройной проводимостью. Однако такие материалы остаются малоизученными, что затрудняет создание высокоэффективных воздушных ТОТЭ–H^+. Именно поэтому они представляют значительный интерес для научного сообщества.

1.2 Катодные материалы ТОТЭ–H^+ со структурой ABO_3

1.2.1 Классификация катодных материалов ТОТЭ–H^+ согласно фазовой структуре

В течение последних десятилетий в качестве перспективных электродных материалов для ТОТЭ–H^+ были исследованы сложнооксидные соединения, кристаллизующиеся в трёх основных структурных типах:

1. Структура перовскита (ABO_3) – например, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ [36, 37, 38]. В данной структуре катионы А-позиции, характеризующиеся степенью окисления +2 или +3, занимают додекаэдрические координационные подрешетки, тогда как катионы В-позиции (+3, +4) локализованы в октаэдрических положениях, образованных кислородными анионами;

2. Структура двойного перовскита($A'A''B_2O_5$);

3. Структура типа Раддлсдена-Поппера (A_2BO_4).

Фазовый состав, стехиометрия и методы синтеза этих соединений могут быть целенаправленно модифицированы, что позволяет регулировать их функциональные свойства, включая электронную и ионную проводимости, а также электрохимическую активность в окислительно-восстановительных процессах.

Ключевым требованием к катодным материалам для ТОТЭ–H^+ является высокая электронная проводимость. Электронная проводимость реализуется за счёт генерации и миграции носителей заряда, что обеспечивается введением в матрицу материала ионов переходных металлов. (Ni, Mn, Fe, Co) в В-подрешетку перовскитной структуры. Дополнительное повышение электронной проводимости возможно при замещении катионов А-подрешетки (A= Pr^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}) ионами с пониженной валентностью (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}) [36].

Оптимальными кандидатами являются перовскиты с кубической симметрией и увеличенным объемом элементарной ячейки, поскольку такие материалы демонстрируют высокую гидратационную способность и протонную проводимость. Критерием выбора допантов служит наличие переменных степеней окисления, что способствует усилению окислительно-восстановительной активности и повышению электронной проводимости.

Для обеспечения эффективного протонного транспорта катион В-подрешетки должен характеризоваться более высокой электроотрицательностью по сравнению с

катионом А-подрешетки, что способствует гидратации. Наиболее перспективными в этом отношении являются катионы (Zn, Y, Zr) [39].

Катионы А-подрешетки должны обладать увеличенным ионным радиусом, что приводит к расширению объема элементарной ячейки, и возможному повышению подвижности ионных носителей заряда. Особое внимание следует уделять подбору допантов для А-позиции, поскольку их природа существенно влияет на структурную стабильность и функциональные характеристики материала.

В настоящее время разработаны стратегии модификации перовскитных оксидов (ABO_3) с целью создания катодных материалов с тройной ($H^+/e^-/O^{2-}$) проводимостью для применения в ТОТЭ–H^+ [40, 41].

1.2.2 Особенности кристаллической структуры ABO_3

Структура ABO_3 обладает высокой гибкостью, позволяющей размещать различные катионы в позициях А- и В-подрешеток [42]. В результате могут быть сформированы все типы проводников (преимущественно ионные, преимущественно электронные, смешанные ионно-электронные) в зависимости от различных комбинаций зарядов основных катионов (A^+/B^{5+}, A^{3+}/B^{3+}, A^{2+}/B^{4+}), а также их редокс-поведения и ионных радиусов.

В общем случае стабильность перовскитных структур можно оценить с помощью фактора толерантности Гольдшмидта (уравнение 1.5), который основан на геометрическом рассмотрении структурных фрагментов структуры ABO_3 [43].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \qquad (1.5)$$

где r_A, r_B и r_O - соответствующие радиусы А-, В- и О-ионов в соответствующих координационных состояниях.

Используя экспериментальные данные для большого числа оксидных материалов, установлено, что перовскитная структура формируется при нахождении значения величины t в пределах 0,71–1,06. Если этот коэффициент близок к 1,00, то формирование кубической симметрии становится энергетически выгодным; при отклонении t от единицы наблюдаются различные искажения ABO_3 [44].

$BaCeO_3$ и $BaZrO_3$ относятся к материалам с перовскитовой структурой (рисунок 1.3а). Барий как щелочноземельный элемент с большим ионным радиусом занимает позицию А и координирован двенадцатью соседними ионами кислорода. Церий или цирконий, имеющие меньшие ионные радиусы, располагаются в В-подрешетке ABO_3,

где шесть ионов кислорода образуют B-центрированный октаэдр. Используя ионные радиусы Шеннона, значение t для $BaCeO_3$ и $BaZrO_3$ составляет 0,938 и 1,004, соответственно [45]. Установлено, что допированный $BaZrO_3$ при комнатной температуре принимает структуру перовскита кубического типа (рисунок 1.3б), стабильность которой простирается до 1600 °C [46]. Напротив, для чистого $BaCeO_3$ чаще всего наблюдается орторомбическая структура, которая, однако, может трансформироваться в моноклинную, ромбоэдрическую или даже кубическую при обычных условиях в зависимости от температуры, природы допантов, их концентрации и/или степени гидратации, см. рисунок 1.3б [47–49].

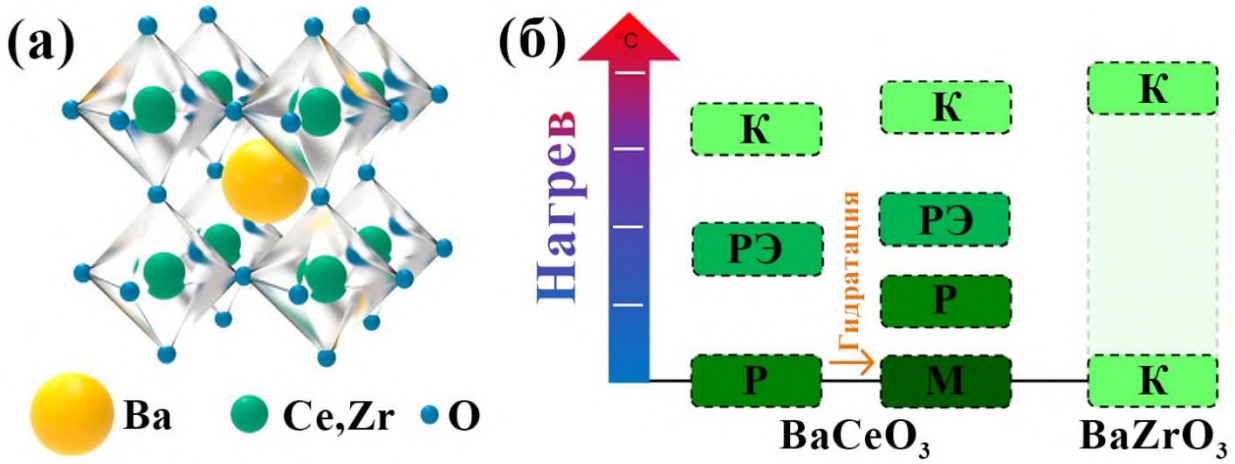


Рисунок 1.3 – Модель структуры перовскита для материалов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ (а) и ее эволюция при нагревании (б). Сокращения: М – моноклинная, Р – ромбическая, РЭ – ромбоэдрическая, К – кубическая

1.2.3 Дефектная структура

При допировании $BaCeO_3$ или $BaZrO_3$ элементами с постоянной степенью окисления ($R=Ln^{3+}$, Sc^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}) возможно образование широкой области твердых растворов. Эти оксиды используются в качестве основы для разработки электролитных материалов с преимущественно ионной проводимостью, так как такое допирование приводит к образованию кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$)

$$R_2O_3(-2(Ce,Zr)O_2) \longrightarrow 2R'_{Ce(Zr)} + V_O^{\bullet\bullet} \qquad (1.6)$$

Кислородные вакансии компенсируют дефекты с эффективным отрицательным зарядом ($R'_{Ce(Zr)}$) и регулируют кислород-ионный перенос материалов на основе $BaCeO_3$ и $BaZrO_3$, когда эти оксиды слабо гидратированы (низкие парциальные давления водяного

пара, очень высокие температуры) или протонный перенос (за счет протонных дефектов, $OH_O^{\bullet}$), возникающий в других случаях, в том числе при низких температурах в сочетании с высокими парциальными давлениями водяного пара [50–52].

$$H_2O + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^x \rightleftarrows 2OH_O^{\bullet} \quad (1.7)$$

Наряду с ионным транспортом, цераты и цирконаты демонстрируют электронный транспорт за счет дырочных (уравнение 1.8) или электронных (уравнение 1.9) носителей заряда, которые могут вносить значительный вклад в общий транспорт в окислительных и восстановительных условиях соответственно [53–55].

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftarrows 2h + O_O^x \quad (1.8)$$

$$O_O^x \rightleftarrows \frac{1}{2}O_2 + 2e' + V_O^{\bullet\bullet} \quad (1.9)$$

Исходя из экспериментальных результатов, можно предположить, что электронная проводимость p-типа возникает при окислительных условиях выше 500 °C и затем быстро увеличивается при нагревании, начиная преобладать над другими парциальными (кислород-ионными, протонными) проводимостями при температурах выше 700–800 °C [56]. Что касается электронной проводимости n-типа, то она значима в сильно восстановленных атмосферах (очень низкие парциальные давления кислорода, pO_2) за счет частичного восстановления ионов Ce^{4+}:

$$2Ce_{Ce}^x + O_O^x \rightleftarrows 2Ce'_{Ce} + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 \quad (1.10)$$

Константа равновесия этой реакции варьируется от 10^{-42} при 400 °C до 10^{-17} при 800 °C, что приводит к очень низкому вкладу электронной проводимости n-типа в реальных экспериментальных условиях [57].

Общая проводимость рассматриваемых керамических материалов достигает умеренных значений (не более 0,1 См·см$^{-1}$ при 900 °C) [58, 59]. В связи с этим материалы на основе $BaCeO_3$ или $BaZrO_3$ в основном рассматриваются в качестве протонпроводящих электролитов для электрохимических ячеек. Однако электронный транспорт можно целенаправленно усилить, используя элементы с переменной степенью окисления (M), формируя так называемые смешанные ионно-электронные проводники (СИЭП) [60–62]. Если M-элементы могут замещать основные ионы ABO_3, образуя однофазные производные (рисунок 1.4а), то транспортные свойства материалов зависят от зарядовых состояний ионов M, которые регулируются внешними факторами. Например, в модельной системе $BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ионы Fe могут быть постепенно восстановлены при уменьшении

парциального давления кислорода (рисунок 1.5а, [63]) с образованием сначала ионов Fe^{3+} (уравнение 1.11), а затем ионов Fe^{2+} (уравнение 1.12).

$$2Fe_{Zr}^{x} + O_{O}^{x} \rightleftarrows 2Fe_{Zr}^{\prime} + V_{O}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_{2} \qquad (1.11)$$

$$2Fe_{Zr}^{\prime} + O_{O}^{x} \rightleftarrows 2Fe_{Zr}^{\prime\prime} + V_{O}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_{2} \qquad (1.12)$$

Здесь Fe_{Zr}^{x} и $Fe_{Zr}^{\prime\prime}$ – дырки и электроны, локализованные на ионах $Fe_{Zr}^{\prime}$. Дополнительное уравнение (которое эквивалентно взаимодействию дырка/электрон, $ноль \rightleftarrows h^{\bullet} + e^{\prime}$) связывает все эти дефекты:

$$2Fe_{Zr}^{\prime} \rightleftarrows Fe_{Zr}^{\prime\prime} + Fe_{Zr}^{x} \qquad (1.13)$$

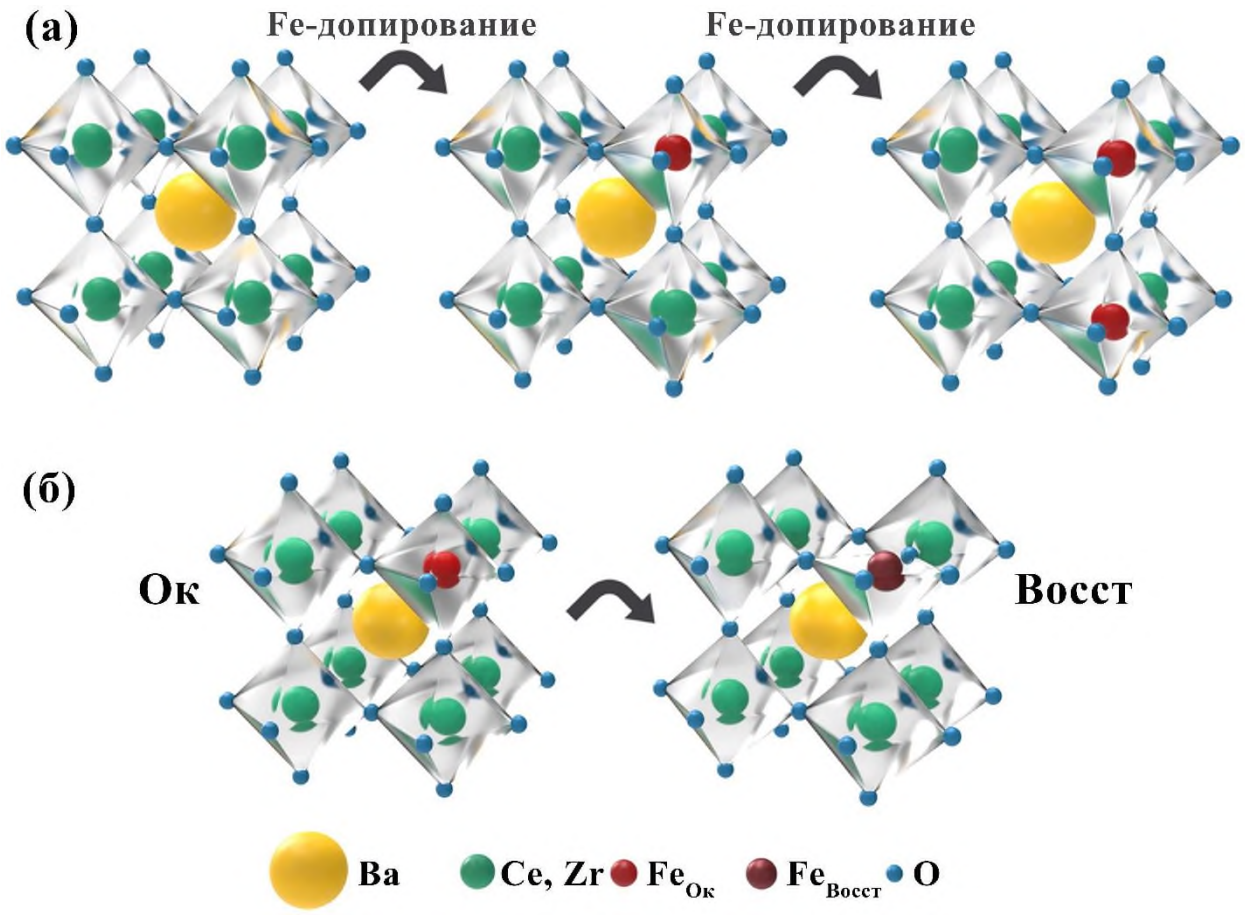


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение (а) постепенного допирования железом Ba(Ce,Zr)O_3 и (б) восстановления полученных материалов

Восстановление элементов

с переменными степенями окисления приводит к изменению кристаллической структуры (рисунок 1.4б, [64]) с сопутствующими химическими деформационными

эффектами: увеличении ионного радиуса М-ионов и удалении кислорода из его регулярного кристаллического положения. Оба этих фактора влияют на функциональные свойства материалов. Например, проводимость, вызванная увеличением концентрации электронных носителей заряда путем допирования переходными элементами, не является монотонной (рисунок 1.5б, [65]). В результате изменения механизма переноса наблюдается поведение псевдоперколяционного типа: при постепенном увеличении концентрации М общая проводимость увеличивается незначительно [65] (или даже уменьшается) [66, 67], но затем быстро возрастает и достигает 1–10 См·см$^{-1}$. Такое поведение может быть связано с тем, что электронная проводимость p-типа при низких концентрациях М обеспечивается транспортом дырок, локализованных на ионах кислорода, а при более высоких концентрациях М – дырками, локализованными на М-катионах. С этой точки зрения приоритет должен быть отдан системам на основе Ba(Ce,Zr)O_3, содержащим более 40 мол.% М в позициях Ce/Zr.

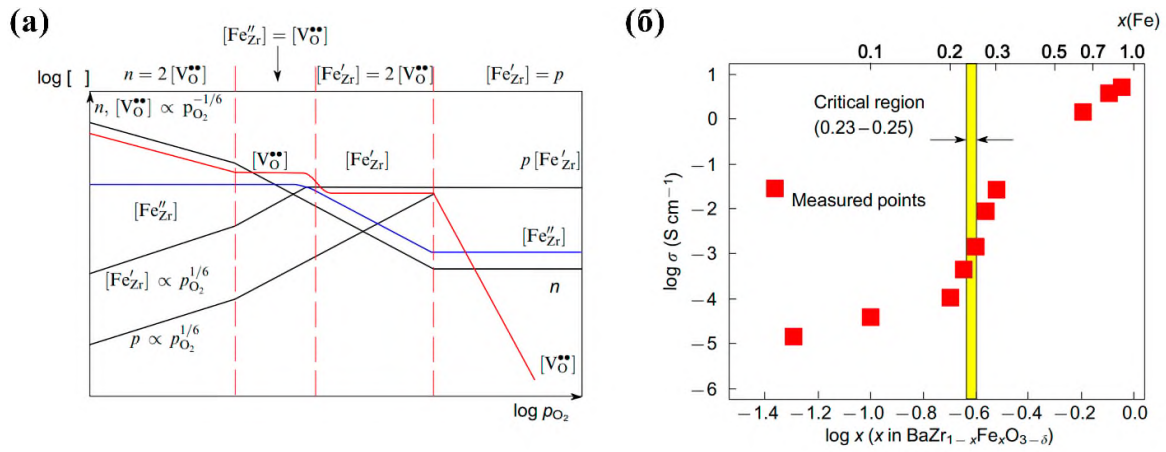


Рисунок 1.5 – Транспортные свойства материалов $BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$: (а) концентрации существующих дефектов в зависимости от парциального давления кислорода для x = 0,1 при 800 °C[63]; (б) концентрационная зависимость полной проводимости, полученная при 500 °C в сухом O_2 (pO_2 = 1)[65]

1.2.4 Функциональные свойства воздушных (паровых) электродов

Электродные материалы, используемые в ТОТЭ-H^+ или ТОЭ-H^+, должны отвечать строгим требованиям, определяющим общую производительность электрохимических систем. Существуют различные термины, используемые для описания характеристик электродов: перенапряжение (η), удельное сопротивление или поляризационное сопротивление ($R_п$). В данной работе для удобства будет использоваться последний термин. Параметр $R_п$ зависит от различных факторов [68–73], которые можно разделить на две

основные группы (рисунок 1.6): химическая и морфологическая стабильность. В свою очередь, эти факторы контролируют (электро)каталитическую активность электродного материала, а также хороший обменный перенос через интерфейсы.

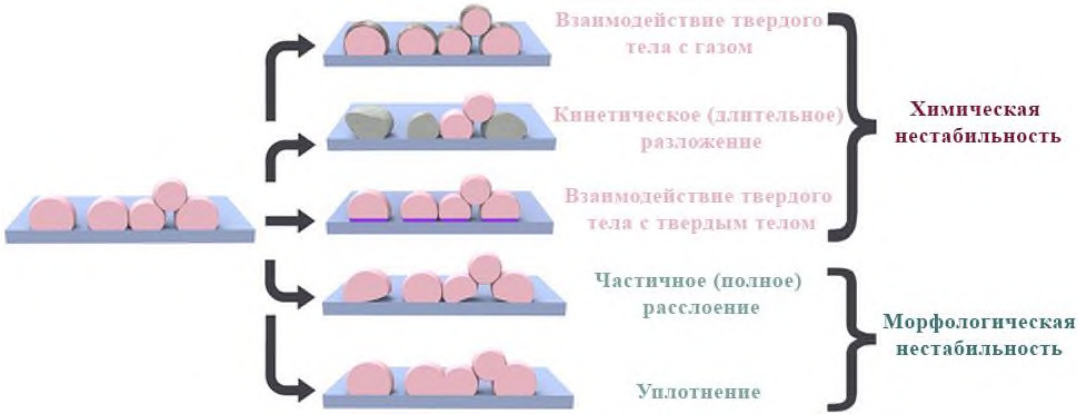


Рисунок 1.6 – Возможные причины увеличения поляризационного сопротивления электродов в электрохимических системах.

Химическая стабильность включает в себя все аспекты стабильности материала, такие как устойчивость в процессе высокотемпературной обработки, химическая совместимость с электролитом, устойчивость электрода к отравлению компонентами газовой фазы и т.д. К группе морфологической стабильности относятся проблемы, связанные с процессом расслаивания, огрублением частиц и т.д. С одной стороны, перечисленные недостатки приводят к ухудшению электрических контактов: уменьшению трехфазной границы (ТФГ) и активной площади электрода или его пористости, с другой – к снижению потоков ионного и электронного тока. Для подавления этих нежелательных процессов были предложены различные стратегии, например, разработка композитных электродов, композиций без кобальта в составе или сложных оксидов на основе кальциевых или стронциевых аналогов вместо бариевых [74–78]. Среди таких перспективных стратегий можно отметить дизайн электродов, имеющих ту же базовую структуру, что и используемый электролит, и, следовательно, обладающих высокой химической совместимостью с ним.

1.2.5 Обоснование дизайна электродов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$

Разработка электродов на основе цератa или цирконата бария позволяет решить ряд проблем. Во-первых, такой подход позволяет повысить химическую совместимость, поскольку оба функциональных материала (M-допированные $Ba(Ce,Zr)O_3$, здесь M – переходные элементы; и R-допированные $Ba(Ce,Zr)O_3$, здесь R – акцепторные допанты)

состоят из одних и тех же структурных фрагментов. Иными словами, степень возможного взаимодействия значительно снижается, поскольку оно определяется химической активностью M- и R-катионов по отношению друг к другу. Улучшить термическую совместимость можно также за счет обеспечения схожих термохимических деформационных реакций. Благодаря крупной структуре перовскита, а также основным свойствам Ba^{2+}-, Ce^{4+}- и Zr^{4+}-катионов, M-допированные оксиды могут проявлять гидратационное поведение наряду со значимым кислород-ионным и электронным транспортом, обусловленным M-катионами. Такая комбинация открывает новые возможности для формирования однофазных материалов с тройной проводимостью, которые высоко ценятся для использования в протонных керамических электрохимических ячейках [79–81]. Наличие тройной проводимости расширяет электрохимические активные участки от ТПБ до всей поверхности электродных частиц, см. рисунок 1.7.

Как показано на рисунке 1.7a, в двух протонных и электронных проводниках, когда три фазы, обеспечивающие перенос электронов (электрод), протонов (электролит) и кислорода (газовая среда), существуют одновременно, процесс электрохимического восстановления ограничен областью ТФГ (уравнение 1.14). В случае применения СИЭП (рисунок 1.7б) реакция восстановления кислорода (РВК) протекает по всей поверхности электрода (уравнение 1.15). Однако результирующая стадия реакции выделения воды (РВВ) по-прежнему ограничена длиной ТФГ (уравнение 1.16). В конечном итоге вся поверхность электрода становится активной как для РВК, так и для РВВ (рисунок 1.7c, уравнения 1.14–1.17), расширяя электрохимически активную область от длины ТФГ до поверхности двухфазной границы газ/электрод, т. е. поверхности электрода. Однако для обеспечения достаточных скоростей РВК и РВВ электродные материалы должны обладать высокими уровнями каждой из парциальных проводимостей. В противном случае будут реализованы предельные случаи (или чистые электронные проводники, или СИЭП).

$$2H^{+}_{электролит} + \frac{1}{2}O_{2газ} + 2e'_{электрод} \rightleftarrows H_2O_{газ} \tag{1.14}$$

$$\frac{1}{2}O_{2газ} + 2e'_{электрод} \rightleftarrows O^{2-}_{электрод} \tag{1.15}$$

$$2H^{+}_{электролит} + O^{2-}_{электрод} \rightleftarrows H_2O_{газ} \tag{1.16}$$

$$2H^{+}_{электролит} + O_{адс,электрод} + 2e'_{электрод} \rightleftarrows H_2O_{газ} \tag{1.17}$$

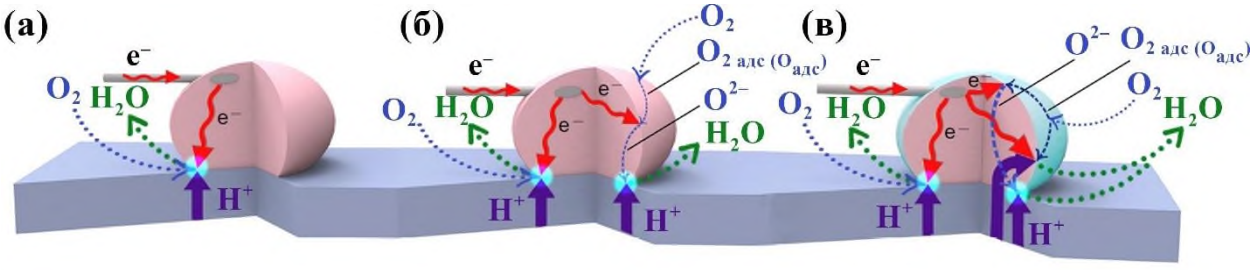


Рисунок 1.7– Упрощенная схема электрохимически активных участков в ТОТЭ-H^+ с электронным (a), смешанным кислород-ионным/электронным (b) и тройным (c) проводящими электродами. Эти участки выделены цветом.

1.3 Функциональные характеристики M-допированных Ba(Ce,Zr)O_3

Среди большого разнообразия оксидных соединений наиболее подробно изучены Ba(Ce,Zr)O_3 допированные празеодимом, кобальтом и железом. Поэтому основное внимание уделено таким материалам и их индивидуальным свойствам: фазовой структуре, механической и химической совместимости, способность к гидратации и электропроводности.

1.3.1 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура перовскитов ABO_3 зависит от множества факторов, включая катионы A- и B-подрешеток, концентрацию и тип допантов, их окислительно-восстановительные свойства, катионную и анионную стехиометрию и даже технологические факторы (температуры высокотемпературной обработки, время выдержки) [42–44]. Когда барий занимает A-подрешетку, а Ce или Zr - B-подрешетку, однофазные материалы $BaCeO_3$ с ромбической структурой и $BaZrO_3$ с кубической структурой стабильны при комнатной температуре, что подробно рассмотрено в разделе 2.1.

1.3.2 Химическая совместимость с протонпроводящими электролитами

Химическая совместимость функциональных материалов, используемых совместно при повышенных температурах, является важным свойством для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик и стабильности в течение длительных периодов времени. Хорошо известно, что длительная эксплуатация ТОТЭ может привести к взаимной диффузии катионов, в результате чего на границе раздела фаз могут образовываться примесные (и, как правило, низкопроводящие или ионно-блокирующие) фазы [82–84]. Для преодоления этого недостатка могут быть использованы различные стратегии.

Одним из наиболее рациональных подходов является снижение максимальных температур получения катодов и работы ТОТЭ до низкотемпературного диапазона [85, 86]. Это приводит к значительному улучшению качества интерфейсов за счет снижения скорости химического взаимодействия. Однако электрохимические характеристики функциональных материалов могут быть неудовлетворительными из-за высокого омического сопротивления электролита и медленной электрохимической кинетики электродов при сниженных температурах.

Другая стратегия заключается в использовании буферных слоев, которые предотвращают образование примесных фаз между химически активными соединениями. Ярким подтверждением этого могут служить пористые буферные слои на основе церия ($Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$, где R=Y, Gd, Sm или La, $0{,}1 \leq x \leq 0{,}3$), помещенные между электролитом YSZ и катодом LSM. Здесь YSZ – иттрий-стабилизированный диоксид циркония, $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$; LSM – манганит лантана-стронция, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Этот дополнительный (буферный) слой предотвращает образование низкопроводящей фазы $La_2Zr_2O_7$ на границе раздела электрод|электролит благодаря отсутствию прямого контакта между YSZ и LSM [87–89]. Однако даже в этом случае возможно химическое взаимодействие, поскольку катионная диффузия между LSM, YSZ и модифицированным CeO_2 в течение длительного времени может также привести к образованию $SrCeO_3$ или $SrZrO_3$ с низкой ионной проводимостью [90–92].

Как видно из приведенных примеров, возникающие проблемы связаны с сильными химическими различиями между функциональными материалами, с одной стороны, и способностью образовывать широкие диапазоны твердых растворов в новых соединениях, с другой. Очевидно, что эти проблемы могут быть частично или полностью устранены путем создания пар электролит/электрод, состоящих из одного и того же типа элементов. В этом случае, как уже упоминалось выше, их химическая активность будет определяться природой допантов (R и M в электродах $Ba(Ce,Zr,R)O_3$ с M-допированием и электролитах $Ba(Ce,Zr)O_3$ с R-допированием). Анализ экспериментальных результатов (таблица 1.1) показывает, что эти фазы, действительно, являются совместимыми.

Таблица 1.1 – Высокая химическая совместимость (отсутствие взаимодействия) электролита с R-допированием и электродных материалов с M-допированием, выявленная методом рентгенофазового анализа для прокаленных смесей: R=Y и/или Yb, M=Co и/или Fe

Состав электролита	Состав электрода	Весовое соотношение	Параметры отжига		Ист.
			T, °C	τ, ч	
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaFe_{0,6}Co_{0,3}Ce_{0,1}O_{3-\delta}$	1:2	1100	3	93
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	—	—	—	94
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	$BaCe_{0,5}Fe_{0,3}Bi_{0,2}O_{3-\delta}$	1:1	950	3	95
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	$Ba_{0,9}Co_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	1:1	1200	10	96
$BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,1}Yb0,1O_{3-\delta}$	$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	3:2	1100	4	97
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaCo_{0,7}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,3}O_{3-\delta}$	1:1	1000	2	98
$BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	1:1	1000	9	99

1.3.3 Термомеханическое и хемомеханическое поведение

Вопросы, связанные с механической совместимостью функциональных материалов, используемых совместно в электрохимических ячейках, являются более сложными в случае протонпроводящих систем по сравнению с их кислородпроводящими аналогами. Это связано с тем, что термохимическое поведение ТОТЭ-H^+ или его компонентов зависит не только от двух внешних параметров (температуры и парциального давления кислорода), но и от парциального давления водяного пара, что приводит к широкому разбросу деформационных эффектов, как показано на рисунке 1.8а. В случае если материалы по-разному реагируют на изменение T, pO_2 и pH_2O, механические напряжения между ними могут возрасти настолько, чтобы вызвать необратимые процессы (отслоение слоев, образование трещин или пор, см. рисунок 1.6), приводящие к разрушению всей электрохимической системы.

Материалы, рассматриваемые для высокотемпературного применения, можно разделить на три основные группы (рисунок 1.8а):

1. Оксиды, термическое расширение которые зависит в основном от температурного фактора. К этой группе относятся материалы, состоящие из катионов с постоянной степенью окисления, например YSZ [100, 101], а также однофазные материалы на основе переходных элементов, которые демонстрируют незначительное изменение стехиометрии

кислорода ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, $Ln_2NiO_{4+\delta}$, $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$) в зависимости от pO_2 при высоких температурах [100, 102, 103].

2. Оксиды, демонстрирующие химическую деформацию наряду с обычной термической деформацией. Такое смешанное поведение наблюдается в материалах, состоящих из переходных элементов, чьи окислительные и спиновые состояния могут быть довольно легко изменены при изменении температуры или pO_2, например, $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$, $SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ и $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ [104–106].

3. Оксиды, имеющие ярко выраженную химическую деформацию, зависящую от pH_2O в результате протекания процессов гидратации/дегидратации. Наиболее известными представителями этой группы являются цераты и цирконаты щелочноземельных элементов [107–110].

Химическая деформация, обусловленная изменением pO_2 оксидных материалов подробно описана в обзорных работах [112, 113]. Этот эффект обусловлен изменением химического состава оксида, в частности его кислородной стехиометрии, δ. В свою очередь, изменение δ влияет на концентрацию точечных дефектов за счет их взаимодействия (см., например, уравнения 1.11 и 1.12). Появление кислородных вакансий в анионной подрешетке и восстановление катионов в катионных позициях влияют на параметры элементарной ячейки, это может играть как самостоятельную роль (в изотермических условиях), так и протекать вместе с термической деформацией, см. рисунок 1.8б.

Вызванная pH_2O химическая деформация влияет на параметры решетки при поглощении воды (уравнение 1.7), когда атом кислорода, вносимый молекулой воды, заполняет вакантную позицию в анионной подрешетке [64]. С макроскопической точки зрения этот процесс приводит к увеличению эффективного ионного радиуса кислородной позиции ($r_{V_O^{\bullet\bullet}} = 1{,}18$ Å, $r_{OH_O^{\bullet}} = 1{,}35$ Å) [110, 114] и, соответственно, параметров кристаллической решетки. Например, снижение температуры во влажной атмосфере приводит к уменьшению относительного изменения линейных размеров для почти полностью обезвоженного протонпроводящего материала (не претерпевающего фазовых переходов), как показано на рисунке 1.8в. В условиях относительно высоких температур, при которых эффект гидратации пренебрежимо мал, это уменьшение связано в основном с термическим эффектом. При более низких температурах оксид начинает поглощать воду в соответствии с реакцией 1.7, подвергаясь химическому расширению за счет упомянутых различий в эффективных ионных радиусах. В результате экспериментальная зависимость отклоняется от линейности: дилатометрическая кривая имеет изгиб, который не связан с

фазовым переходом (например, в случае допированного $BaZrO_3$ с кубической структурой). Естественно, характер дилатометрической кривой усложняется в случае полиморфного материала, кристаллическая структура которого может определяться не только температурой, но и pH_2O (например, в случае допированного $BaCeO_3$).

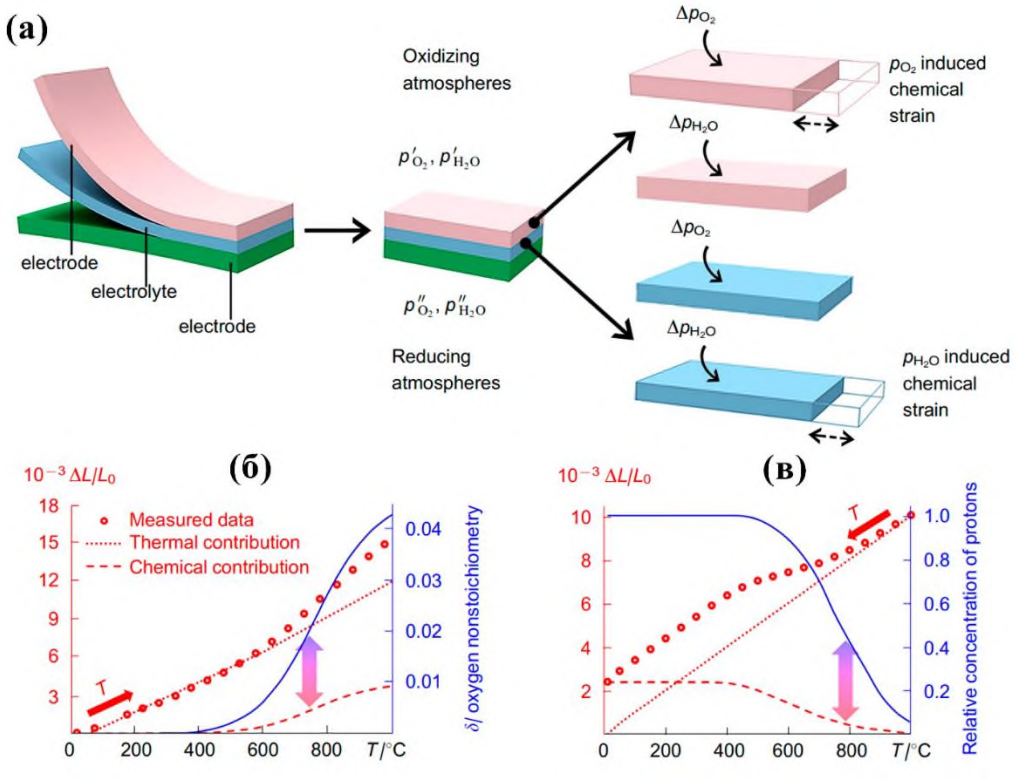


Рисунок 1.8 – Термохимическое поведение функциональных материалов: (а) базовое представление твердооксидных электрохимических ячеек на основе протонпроводящих электролитов и линейный отклик функциональных материалов на изменения pO_2 и pH_2O, дилатометрические кривые (б) $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$ [111] и (в) $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$[107] (с), измеренные в условиях окружающей среды. $\Delta L/L_0$ – относительное изменение линейных параметров

Завершая обсуждение особенностей химической деформации, следует подчеркнуть, что протонпроводящие электролиты, обладающие инертностью к изменениям pO_2, чувствительны к изменениям pH_2O в газовой смеси. С другой стороны, размерные параметры многих электродных материалов, определяются изменением pO_2 с небольшим (или пренебрежимо малым) откликом на изменение pH_2O. Очевидно, что термохимическая несовместимость является серьезной проблемой с точки зрения реального применения электрохимических ячеек на основе электролитов $Ba(Ce,Zr)O_3$. Этот вопрос должен быть тщательно рассмотрен на этапах изготовления и эксплуатации соответствующих ячеек и стеков [115].

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР, α) – удобный параметр для использования при качественном анализе совместимости материалов. Обычно этот коэффициент определяется в ограниченном диапазоне температур, когда дилатометрические зависимости близки к линейной форме. Исходя из представленных случаев (рисунок 1.8б и в), «чистые» ТКЛР, рассчитанные для термической части общего расширения, достигают примерно $12{,}7\cdot10^{-6}$ и $10{,}2\cdot10^{-6}$ K^{-1} для $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$ и $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, соответственно. Однако в реальных (измеренных) данных наблюдаются различные значения ТКЛР. Например, дилатометрическая кривая $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$ не является линейной во всем диапазоне температур: можно выделить два линейных участка, 20 – 570 и 570 – 970 °C, с соответствующими ТКЛР равными $11{,}2\cdot10^{-6}$ и $21{,}9\cdot10^{-6}$ K^{-1}. То же самое происходит и во втором случае ($BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$), когда выделяются три близкие к линейным области при 20 – 350, 350 – 800 и 800 – 1000 °C с соответствующими ТКЛР $10{,}2\cdot10^{-6}$, $5{,}2\cdot10^{-6}$ и $8{,}1\cdot10^{-6}$ K^{-1}. Такие измеренные параметры называются кажущимися ТКЛР, поскольку они соответствуют смешанным (термическим и химическим) деформационным эффектам, а не только термическим.

Часто, сравнивая электродные системы на основе кобальта (кобальтиты) и железа (ферриты), можно сделать вывод, что концентрацию кобальта следует минимизировать, поскольку она приводит к очень высоким уровням ТКЛР (рисунок 1.9в). Тем не менее, в то же время можно уменьшить разницу ТКЛР, рассчитанную в разных температурных областях. Приведенный пример соответствует перспективной стратегии в области материаловедения, согласно которой рациональный дизайн кислородных электродов ТОТЭ-H^+/ТОЭ-H^+ связан с использованием материалов, не содержащих Co, за счет возможности достижения пониженной термохимической деформации [116–123].

При сравнении термической совместимости R-допированного $Ba(Ce,Zr)O_3$ и M-допированного $Ba(Ce,Zr,R)O_3$ становится ясно, что приоритет при разработке электродов должен отдаваться системам с низкой или средней концентрацией M-переходных элементов. В противном случае кажущиеся ТКЛР будут достигать высоких уровней, как это реализуется для крайних представителей M-допированных $Ba(Ce,Zr,R)O_3$: ~$24\cdot10^{-6}$ K^{-1} (800–1100 °C) для $BaFeO_3$ [124] и ~$24\cdot10^{-6}$ K^{-1} (25–900 °C) для $BaCoO_3$ [125].

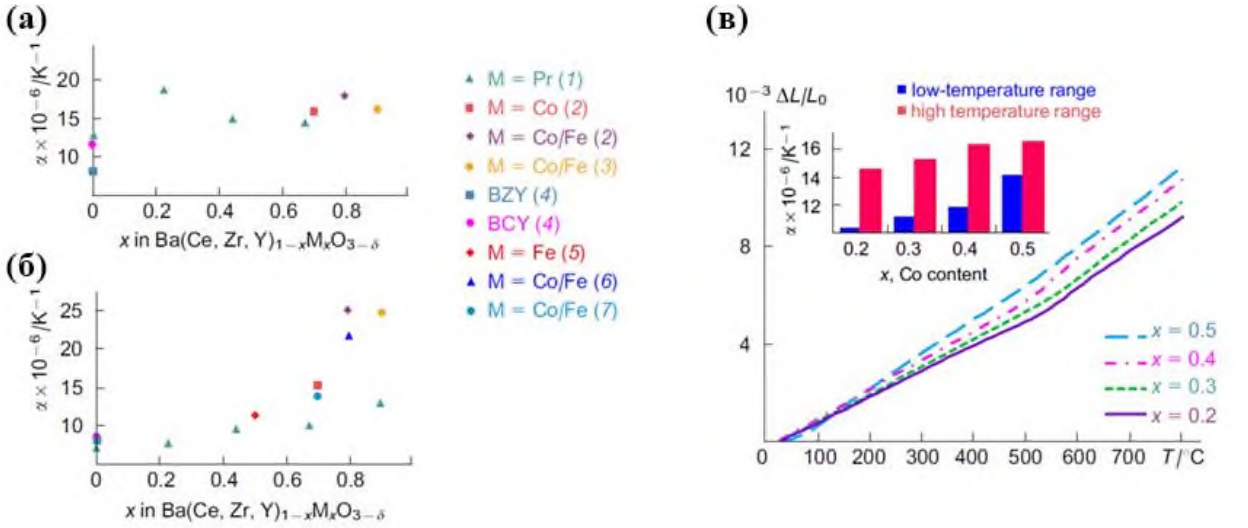


Рисунок 1.9 – Коэффициенты термического расширения (α) материалов $Ba(Ce,Zr,Y)_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ как функция содержания M (x) в (а) низкотемпературном и (б) высокотемпературном диапазонах, где: (1) $Ba(Zr_{0,7}Ce_{0,2})_{1-x/0,9}Pr_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ [48], (2) $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ и $BaCo_{0,7}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,3}O_{3-\delta}$ [98], (3) $BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ [126], (4) $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ и $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ [116], (5) $BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ [95], (6) $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$ [127], (7) $BaFe_{0,7-x}Co_xZr_{0,3}O_{3-\delta}$ [128]; (в) кривые термического расширения и концентрационные зависимости ТКЛР для керамических образцов $BaFe_{0,7-x}Co_xZr_{0,3}O_{3-\delta}$ [128]

1.3.4 Способность к гидратации

Информация о водопоглощении сложных оксидов представляет особый интерес с точки зрения возможности разработки материалов с тройной проводимостью [129] с наиболее удовлетворительной электрохимической активностью при работе в ТОТЭ-H^+/ТОЭ-H^+ (см. рисунок 1.7с). Несмотря на то, что область исследования тройных проводников является чрезвычайно актуальной в настоящее время, [130, 78, 79, 131–134] существует ограниченное число доказательств наличия значимого протонного транспорта в однофазных электродных материалах на основе простых или двойных перовскитных структур [135, 136]. Основная трудность анализа протонной проводимости (в оксидах с очень высоким вкладом кислород-ионной и электронной проводимости) состоит в том, что водопоглощение занимает промежуточное положение между поглощением воды на поверхности материалов и сильным взаимодействием между ними с последующим разложением оксидов и образованием гидроксидов. Соответственно, многие удобные методики, используемые для определения протонной проводимости в обычных протонпроводящих материалах (такие как термогравиметрические (ТГ) измерения в сухих и увлажненных условиях, разделение общей проводимости на парциальные вклады на основе ее изменения в зависимости от pO_2 или pH_2O) [137–140], не могут быть эффективно

использованы для определения протонной проводимости оксидов с тройной проводимостью.

Ким и др. [78] впервые предположили наличие тройной проводимости в сложном оксиде $NdBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5+\delta}$, что положило начало активным исследованиям в этой области. В результате различные двойные перовскиты (такие как $NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$ [141], $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ [142], $PrBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5+\delta}$ [143]) были предложены в качестве возможных кандидатов, демонстрирующих признаки протонного транспорта. Однако Лозано и др. [135], используя исследования изотопного обмена в системе $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (PBC) с $^{18}O_2$ и $^2H_2{}^{16}O$ при повышенных температурах, показали, что заметное поглощение воды не может быть связано с объемными свойствами PBC; вместо этого водород локализуется только в приповерхностных областях дефектов (поры или фазы, обогащенные BaO, см. рисунок 1.10а).

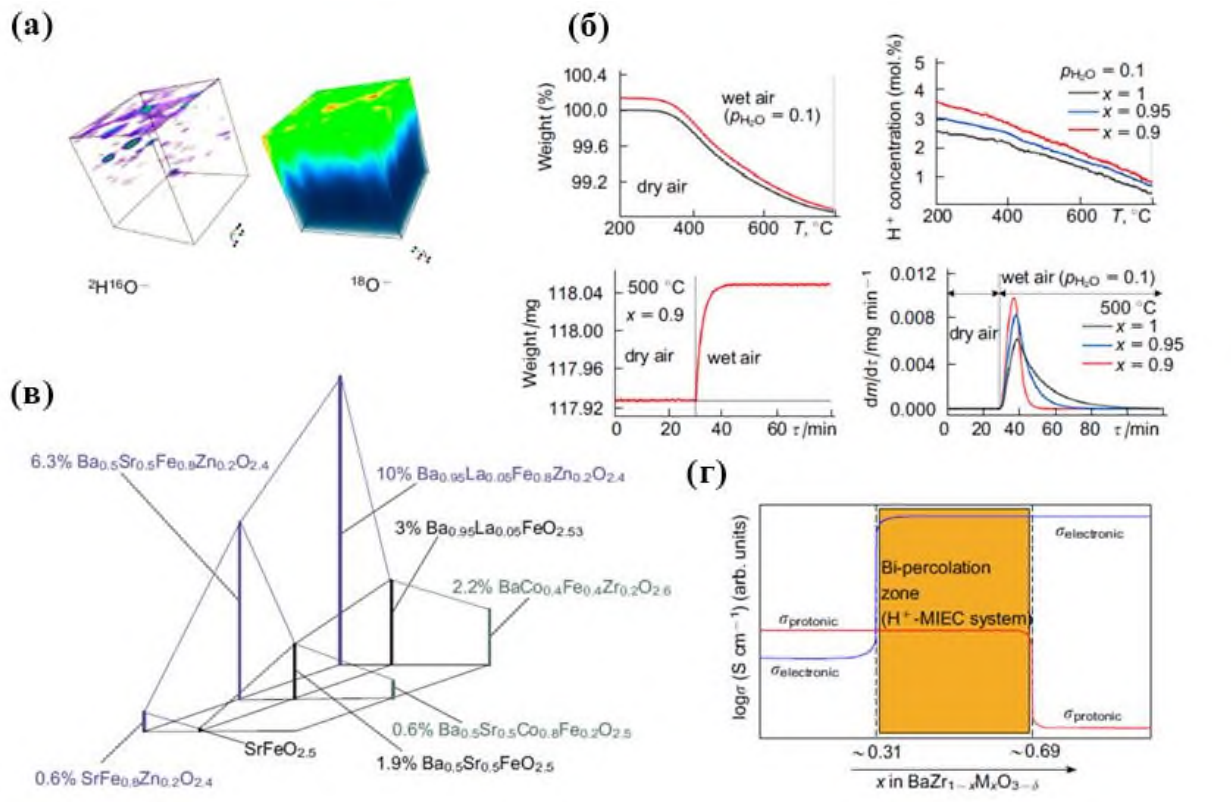


Рисунок 1.10 – Свойства поглощения воды Co- и Fe-содержащими электродами: (а) псевдо-цветовые 3D-карты интенсивности ионов $^2H^{16}O^-$ и $^{18}O^-$ анализируемой области для образца $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ [135], (б) результаты ТГ, полученные для соединений $Ba_xCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$ при различных условиях [144], (в) мольная концентрация протонов в перовскитных оксидах, при 250 °C и pH_2O~0,016 [145], (г) парциальные проводимости протонов и дырок в системе $BaZrO_3$, допированной M [63]

С общей точки зрения, очевидно, что повышенная концентрация протонов может быть реализована в катодных материалах, обладающих структурой, подобной (в кристаллическом и химическом аспектах) структуре традиционных протонпроводящих электролитов. Принимая это во внимание, Шанг и др. [146] предложили новый состав $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$ (BCFZ), разработанный на основе хорошо известной матричной фазы $BaZrO_3$ с одновременным допированием кобальтом и железом. Хотя основность (ответственная за высокое поглощение протонов допированными цирконатами/цератами) ухудшается при введении Co/Fe, большое количество этих элементов не препятствует поглощению воды [147, 148]. По данным Зохариан et al. [149] концентрация протонов в BCFZ достигает 1,5 и 0,5 % при 200 и 400 °C, соответственно, когда pH_2O равен ~0,016 (оценочный уровень проводимости достигает 0,09 ± 0,3 мСм·см$^{-1}$ при 350 – 600 °C) [150]. Величины протонной концентрации были рассчитаны с использованием дефектной структуры BCFZ, а также данных ТГ, полученных в сухом и увлажненном газах. Рен и др. [144] также предложили стратегию улучшения протонного транспорта BCFZ. Они обнаружили, что дефицит бария в $Ba_xCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$ (x=0,90, 0,95 и 1,00) увеличивает достижимую гидратацию, что приводит к увеличению концентрации протонов на 40 – 100 %, рисунок 1.10б. Протонный перенос в BCFZ, допированном иттрием, ($BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, BCFZY) был подтвержден Чен с соавт. [151] с помощью метода релаксации электропроводности. Следует отметить, что оба электродных состава BCFZ и BCFZY были успешно использованы исследовательской группой О'Хайра для изготовления не только единичных ячеек, но и стеков ТОТЭ-H^+/ТОЭ-H^+, которые демонстрируют выдающиеся характеристики [127,152,153].

Зохариан с соавт. выявили взаимосвязь между концентрацией протонов в оксидах с перовскитной структурой (ABO_3) и их кристаллохимическими характеристиками (основность ионов, катионы B-подрешетки и степени их окисления, ковалентность B–O), что показано на рисунок 1.10в [145]. Согласно проведенным экспериментам, $Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Zn_{0,2}O_{3-\delta}$ демонстрирует самую высокую концентрацию протонов среди ~20 исследованных материалов, превышающую в ~5 раз концентрацию протонов BCFZ при тех же условиях. Несмотря на это, BCFZ и BCFZY были изучены более широко, чем $Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Zn_{0,2}O_{3-\delta}$ [96,128, 154, 151 и 155]. Ким и др. объяснили довольно низкие уровни протонной проводимости в сильно M-допированных цератах или цирконатах бария с точки зрения перколяционной теории (рисунок 1.10г)[63].

Косвенно предполагается, что кислородные электроды обладают протонной проводимостью, если их электрохимическая активность улучшается при увлажнении воздуха. Это следует из стандартной интерпретации следующего уравнения:

$$Rp \propto (p_{O_2})^{-n}(p_{H_2O})^{-m} \quad (1.18)$$

Здесь $R_п$ – поляризационное сопротивление электродов, n и m – степенные показатели, изменяющиеся от 0 до 1 и определяющие механизм электродных процессов [156–158]. Хотя это предположение требует более детального подтверждения, поляризационное сопротивление многих оксидных материалов может уменьшаться с увеличением pH_2O в окислительной атмосфере, включая фазы $Ln_2NiO_{4+\delta}$, слоистые оксиды $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ и $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$, и перовскиты $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, $SrSc_{0,175}Nb_{0,025}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ и $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ [80, 122, 159–164]. Это полезное свойство позволяет использовать их в условиях повышенной влажности (как, например, в ТОЭ-H^+).

1.3.5 Электропроводность

Электродные материалы должны иметь подходящий (высокий) уровень электронной проводимости, чтобы обеспечить хорошую связь между областью раздела электролит/электрод и токоприемниками внешней электрической цепи [165]. Обычно этот уровень должен быть выше 100 См·см$^{-1}$ в плотных керамических образцах, так как для пористого состояния он снижается более чем на порядок по сравнению с плотным состоянием согласно теории перколяции двухфазных материалов (когда газ в порах представляет собой изолирующую фазу). В таблице 1.2 приведен сравнительный анализ электротранспортных свойств цератов/цирконатов, допированных кобальтом, железом или празеодимом в качестве переходных элементов, а на рисунке 1.11 эти данные воспроизведены для наглядности.

Видно, что для Co- и Fe-допированных систем существует широкое окно изменения проводимости даже для одного и того же значения x (рисунок 1.11a); это может быть связано с влиянием многих факторов, включая фазовую неоднородность (однофазные материалы, двухфазные материалы, примесные фазы), различную пористость (или относительную плотность) образцов, различные зарядовые состояния катионов Co или Fe. Однако очевидная тенденция к улучшению проводимости наблюдается при более высоких концентрациях этих катионов, качественно удовлетворяя тенденции, указанной на

рисунке 1.11б. Тем не менее, ни один из рассмотренных примеров не демонстрирует электронную проводимость выше 10 См·см$^{-1}$ (уровень номинально чистого $BaFeO_3$ составляет около 5 См·см$^{-1}$ при 800 °C) [182]; в результате реальный уровень проводимости пористых электродов, полученных с использованием этих сложных оксидов, оценивается не более чем в 1 См·см$^{-1}$, что затрудняет распределение тока между электродами и токоприемником внешней электрической цепи. Этот факт не рассматривался в литературе с точки зрения применимости электродов $Ba(Ce,Zr)O_3$ с M-допированием в ТОТЭ-H^+/ТОЭ-H^+. Хорошо развитая микроструктура электродов, а также использование электрохимически активных добавок или токоприемников может улучшить распределение тока в случае электродов $Ba(Ce,Zr)O_3$, допированных M, с недостаточной электронной проводимостью.

Таблица 1.2 – Электропроводность материалов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ с M-допированием измерена 4-зондовым методом на постоянном токе в атмосфере окружающего воздуха

Состав	M	x, количество M	σ, См·см$^{-1}$		Ист.
			600	700	
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,18}Co_{0,02}O_{3-\delta}$	Co	0,02	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$	[94]
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,15}Co_{0,05}O_{3-\delta}$	Co	0,05	$3{,}0\cdot10^{-3}$	$9{,}0\cdot10^{-3}$	[94]
$BaCe_{0,85}Y_{0,1}Co_{0,05}O_{3-\delta}$	Co	0,05	$6{,}4\cdot10^{-3}$	$8{,}9\cdot10^{-3}$	[67]
$BaCe_{0,825}Y_{0,1}Co_{0,075}O_{3-\delta}$	Co	0,075	$6{,}4\cdot10^{-3}$	$8{,}9\cdot10^{-3}$	[67]
$BaCe_{0,85}Co_{0,05}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,05	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$5{,}8\cdot10^{-3}$	[166]
$BaCe_{0,82}Co_{0,08}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,08	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$3{,}7\cdot10^{-3}$	[166]
$BaCe_{0,8}Co_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,1	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$5{,}1\cdot10^{-3}$	[166]
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,1	$8{,}8\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-1}$	[94]
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,1	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$3{,}4\cdot10^{-3}$	[167]
$BaCe_{0,8}Y_{0,1}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,1	$5{,}6\cdot10^{-3}$	$7{,}8\cdot10^{-3}$	[67]
$BaZr_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,1	$4{,}4\cdot10^{-2}$	$5{,}7\cdot10^{-2}$	[168]
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	Co	0,2	2,0	2,6	[94]
$BaCe_{0,7}Co_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Co	0,2	$1{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}4\cdot10^{-2}$	[166]
$BaZr_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$	Co	0,2	$1{,}6\cdot10^{-1}$	$1{,}8\cdot10^{-1}$	[167]
$BaZr_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	Co	0,3	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}1\cdot10^{-1}$	[167]
$BaZr_{0,6}Co_{0,4}O_{3-\delta}$	Co	0,4	$2{,}4\cdot10^{-1}$	$2{,}6\cdot10^{-1}$	[63]
$BaZr_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	Co	0,5	$3{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}1\cdot10^{-1}$	[167]
$BaCo_{0,7}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,3}O_{3-\delta}$	Co	0,7	2,5	3,2	[98]
$BaZr_{0,85}Y_{0,1}Fe_{0,05}O_{3-\delta}$	Fe	0,05	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	[169]
$BaCe_{0,85}Y_{0,1}Fe_{0,05}O_{3-\delta}$	Fe	0,05	$3{,}8\cdot10^{-3}$	5,0 1073	[67]
$BaCe_{0,825}Y_{0,1}Fe_{0,075}O_{3-\delta}$	Fe	0,075	$3{,}7\cdot10^{-3}$	$4{,}9\cdot10^{-3}$	[67]
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$	Fe	0,1	$5{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	[167]
$BaZr_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$	Fe	0,1	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$9{,}9\cdot10^{-4}$	[63]
$BaZr_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	Fe	0,2	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$3{,}7\cdot10^{-4}$	[63]
$BaZr_{0,67}Fe_{0,33}O_{3-\delta}$	Fe	0,33	$4{,}7\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	[63]
$BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$	Fe	0,4	$2{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$	[170]
$BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$	Fe	0,4	$2{,}4\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	[171]

Продолжение таблицы 1.2

Состав	M	x, количество M	σ, См·см$^{-1}$		Ист.
			600	700	
$BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$	Fe	0,5	$9{,}4\cdot10^{-1}$	$7{,}8\cdot10^{-1}$	[172]
$BaZr_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$	Fe	0,5	$8{,}7\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	[173]
$BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	Fe	0,6	1,8	1,5	[126]
$BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Zr_{0,1}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,9	8,5	8,2	[174]
$BaCo_{0,7}Fe_{0,24}Zr_{0,06}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,94	10,3	9,0	[174]
$BaCo_{0,2}Fe_{0,5}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,7	1,0	1,1	[128]
$BaCo_{0,3}Fe_{0,4}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,7	1,6	1,7	[128]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,3}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,7	1,9	2,3	[128]
$BaCo_{0,5}Fe_{0,2}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,7	4,1	4,9	[128]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,8	1,4	–	[152]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Fe/Co	0,8	1,2	1,3	[98]
$BaZr_{0,85}Y_{0,1}Pr_{0,05}O_{3-\delta}$	Pr	0,05	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	[169]
$BaZr_{0,7}Pr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Pr	0,1	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$	[175]
$BaZr_{0,7}Pr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Pr	0,1	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$	[176]
$BaCe_{0,85}Pr_{0,15}O_{3-\delta}$	Pr	0,15	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$2{,}6\cdot10^{-4}$	[177]
$BaCe_{0,85}Pr_{0,15}O_{3-\delta}$	Pr	0,15	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$3{,}1\cdot10^{-4}$	[178]
$BaZr_{0,49}Ce_{0,14}Pr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	0,2	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$7{,}0\cdot10^{-3}$	[179]
$BaCe_{0,8}Pr_{0,2}O_{3-\delta}$	Pr	0,2	$2{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	[180]
$BaZr_{0,6}Pr_{0,2}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Pr	0,2	$1{,}4\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	[175]
$BaZr_{0,525}Ce_{0,15}Pr_{0,225}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	0,225	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$2{,}2\cdot10^{-2}$	[48]
$BaZr_{0,5}Pr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Pr	0,3	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-2}$	[175]
$BaZr_{0,35}Ce_{0,1}Pr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	0,4	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}9\cdot10^{-2}$	[179]
$BaCe_{0,4}Pr_{0,4}Gd_{0,2}O_{2,9}$	Pr	0,4	$8{,}9\cdot10^{-2}$	$1{,}1\cdot10^{-1}$	[181]
$BaZr_{0,4}Pr_{0,4}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Pr	0,4	$2{,}8\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	[175]
$BaZr_{0,354}Ce_{0,101}Pr_{0,445}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	0,445	$3{,}7\cdot10^{-2}$	$7{,}1\cdot10^{-2}$	[48]
$BaZr_{0,21}Ce_{0,06}Pr_{0,6}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	0,6	$1{,}1\cdot10^{-1}$	$1{,}9\cdot10^{-1}$	[179]
$BaCe_{0,2}Pr_{0,6}Gd_{0,2}O_{3-\delta}$	Pr	0,6	$1{,}2\cdot10^{-1}$	$1{,}3\cdot10^{-1}$	[181]
$BaZr_{0,175}Ce_{0,05}Pr_{0,675}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	0,675	$1{,}1\cdot10^{-1}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	[48]
$BaZr_{0,07}Ce_{0,02}Pr_{0,8}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Pr	0,8	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}9\cdot10^{-1}$	[179]

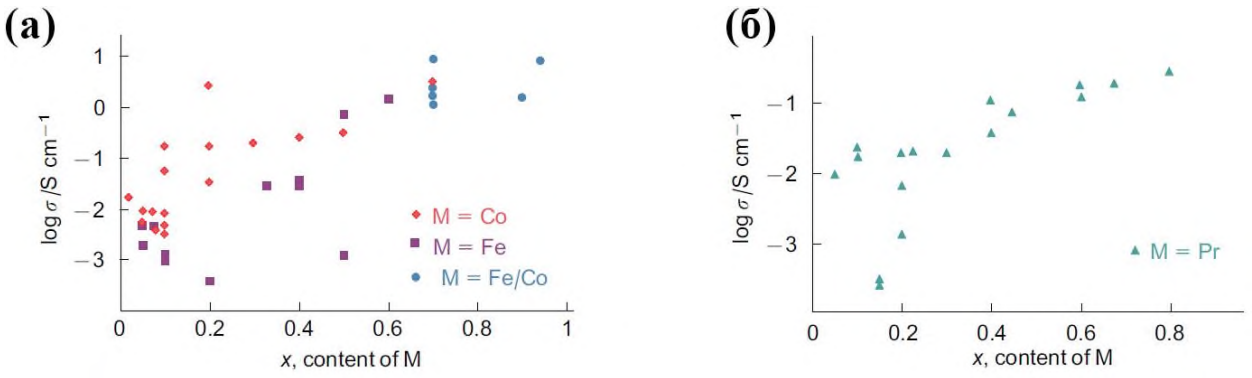


Рисунок 1.11 – Электропроводность M-допированных сложных оксидов $Ba(Ce,Zr)O_3$ при 700 °C в зависимости от типа M и его концентрации: (а) M=Co и/или Fe и (б) Pr

Анализ систем с Pr-допированием показывает, что проводимость разработанных образцов составляет менее 1 См·см$^{-1}$ для образцов с высоким уровнем допирования этим элементом. Это не позволяет использовать их в качестве электродов в ТОТЭ-H^+/ТОЭ-H^+.

1.4 Характеристики электродов на основе Ba(Ce,Zr)O_3, допированных M

В данном разделе представлена оценка материалов на основе $BaCeO_3$ или $BaZrO_3$, допированных кобальтом и железом (как наиболее часто используемых допантов), с точки зрения их применения в электрохимических устройствах. Сначала теоретически проанализировано электрохимическое поведение этих электродов, затем представлены экспериментальные данные для протонпроводящих систем различной конфигурации (симметричные ячейки и топливные элементы).

1.4.1 Особенности электрохимической активности

Как показано на рисунке 1.2, общая полуреакция, протекающая на кислородном электроде, может быть представлена в виде

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e' + 2H^+ \rightleftarrows H_2O \qquad (1.19)$$

Известная как РВК, она представляет собой наиболее распространенную форму особых случаев, описываемых уравнениями 1.14–1.17 (см. стр. 25). Многие исследовательские усилия были посвящены улучшению электрохимической активности электродов в отношении РВК. Эта цель может быть достигнута с помощью различных стратегий, детали которых будут уточнены при обсуждении механизма протекающих электродных процессов.

Основные элементарные стадии, происходящие для трех различных электродных систем, находящихся в контакте с протонпроводящим электролитом, обобщены в таблице 1.3. Как видно, переход от модельных электродов с электронным переносом (например, Pt, LSM) к тройным проводникам (например, M-допированные Ba(Ce,Zr)O_3) значительно увеличивает границу электрохимически активных областей. Именно поэтому мультипроводящие оксиды предпочтительнее для электрохимических приложений. Следует отметить, что перенос электронов не является лимитирующей стадией из-за более высокой подвижности электронов по сравнению с протонами и ионами кислорода. Если рассматривать ионные носители заряда, то подвижность протонов также выше, чем ионов кислорода [183], из-за меньшей массы и размера первых. Это означает, что стадии, в которых участвует кислород, в целом регулируют общую производительность электродов

независимо от их природы. В частности, многочисленные исследования [184–186, 201–203] показали, что диффузия кислорода (стадии 1.5, 1.7 или 1.8 в таблице 1.3), перенос заряда (стадии 1.4 или 1.6), диссоциация кислорода (стадия 1.2) и адсорбция электрохимически активных газовых компонентов (стадия 1.1) могут быть лимитирующими стадиями результирующей электрохимической реакции (стадий 4 – 7).

Таблица 1.3. Возможные элементарные стадии для пары протонпроводящий электролит с электродом, имеющими электронную, кислород-ионно-электронную или тройную проводимость (представлены для режима работы топливного элемента)

№	e' проводники	$O2/e'$ проводники	H^+O2/e' проводники
		Кислородный	
1.1	$O_{2\,газ} \rightleftarrows O_{2\,адс,\,эд}$	$O_{2\,газ} \rightleftarrows O_{2\,адс,\,эд}$	$O_{2\,газ} \rightleftarrows O_{2\,адс,\,эд}$
1.2	$O_{2\,адс,\,эд} \rightleftarrows 2O_{адс,\,эд}$	$O_{2\,адс,\,эд} \rightleftarrows 2O_{адс,\,эд}$	$O_{2\,адс,\,эд} \rightleftarrows 2O_{адс,\,эд}$
1.3	$O_{адс,\,эд} \rightleftarrows 2O_{ТФГ,\,эд}$	$O_{адс,\,эд} \rightleftarrows 2O_{ТФГ,\,эд}$	$O_{адс,\,эд} \rightleftarrows 2O_{ТФГ,\,эд}$
1.4	$O_{адс,\,эд} + 2e'_{пов,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{адс,эд}$	$O_{адс,\,эд} + 2e'_{пов,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{адс,эд}$	$O_{адс,\,эд} + 2e'_{пов,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{адс,эд}$
1.5	$O^{2-}_{адс,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{ТФГ,\,эд}$	$O^{2-}_{адс,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{ТФГ,\,эд}$	$O^{2-}_{адс,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{ТФГ,\,эд}$
1.6		$O_{адс,\,эд} + 2e'_{пов,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{адс,эд}$	$O_{адс,\,эд} + 2e'_{пов,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{адс,эд}$
1.7		$O^{2-}_{адс,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{об,\,эд}$	$O^{2-}_{адс,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{об,\,эд}$
1.8		$O^{2-}_{об,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{ТФГ,\,эд}$	$O^{2-}_{адс,\,эд} \rightleftarrows O^{2-}_{об,\,эд}$
2.1	$H^+_{об,\,эт} \rightleftarrows H^+_{г.з.,\,эт}$	$H^+_{об,\,эт} \rightleftarrows H^+_{г.з.,\,эт}$	$H^+_{об,\,эт} \rightleftarrows H^+_{г.з.,\,эт}$
2.2	$H^+_{г.з.,\,эт} \rightleftarrows H^+_{пов,\,эт}$	$H^+_{г.з.,\,эт} \rightleftarrows H^+_{пов,\,эт}$	$H^+_{г.з.,\,эт} \rightleftarrows H^+_{пов,\,эт}$
2.3	$H^+_{г.з.,\,эт} \rightleftarrows H^+_{ТФГ,\,эт}$	$H^+_{г.з.,\,эт} \rightleftarrows H^+_{ТФГ,\,эт}$	$H^+_{г.з.,\,эт} \rightleftarrows H^+_{ТФГ,\,эт}$
2.4	$H^+_{пов,\,эт} \rightleftarrows H^+_{ТФГ,\,эт}$	$H^+_{пов,\,эт} \rightleftarrows H^+_{ТФГ,\,эт}$	$H^+_{пов,\,эт} \rightleftarrows H^+_{ТФГ,\,эт}$
2.5			$H^+_{пов,\,эт} \rightleftarrows H^+_{инт,\,эт}$
2.6			$H^+_{инт,\,эт} \rightleftarrows H^+_{инт,\,эд}$
2.7			$H^+_{инт,\,эд} \rightleftarrows H^+_{об,\,эд}$
2.8			$H^+_{об,\,эд} \rightleftarrows H^+_{пов,\,эд}$
3.1	$e'_{об,\,эд} \rightleftarrows e'_{ТФГ,\,эд}$	$e'_{об,\,эд} \rightleftarrows e'_{ТФГ,\,эд}$	$e'_{об,\,эд} \rightleftarrows e'_{ТФГ,\,эд}$
3.2	$e'_{об,\,эд} \rightleftarrows e'_{пов,\,эд}$	$e'_{об,\,эд} \rightleftarrows e'_{пов,\,эд}$	$e'_{об,\,эд} \rightleftarrows e'_{пов,\,эд}$
4	$O_{ТФГ,\,эд} + 2H^+_{ТФГ,\,эт} + 2e'_{ТФГ,\,эд} \rightleftarrows H_2O$	$O_{ТФГ,\,эд} + 2H^+_{ТФГ,\,эт} + 2e'_{ТФГ,\,эд} \rightleftarrows H_2O$	$O_{ТФГ,\,эд} + 2H^+_{ТФГ,\,эт} + 2e'_{ТФГ,\,эд} \rightleftarrows H_2O$
5	$O^{2-}_{ТФГ,\,эд} + 2H^+_{ТФГ,\,эт} \rightleftarrows H_2O$	$O^{2-}_{ТФГ,\,эд} + 2H^+_{ТФГ,\,эт} \rightleftarrows H_2O$	$O^{2-}_{ТФГ,\,эд} + 2H^+_{ТФГ,\,эт} \rightleftarrows H_2O$
6			$O_{адс,\,эд} + 2H^+_{пов,\,эт} + 2e'_{пов,\,эд} \rightleftarrows H_2O$
7			$O^{2-}_{адс,\,эд} + 2H^+_{пов,\,эт} \rightleftarrows H_2O$

Исходя из вышеизложенного, можно предложить следующие стратегии приготовления электродов, обладающих желаемой электрохимической активностью:

1. Технологическая модификация (рисунок 1.12 а), направленная на расширение ТФГ за счет добавления новой фазы (фаз) с другим типом проводимости по отношению к базовым матрице или использования наноразмерных порошков вместо порошков с частицами суб- и микроразмеров.

2. Химическое допирование (рисунок 1.12 б), заключающееся в разработке материалов, обладающих повышенной активностью по отношению к переносу кислорода в объеме материала (коэффициент диффузии кислорода, D) и между фазами твердое/газ (константа поверхностного обмена кислорода, k).

3. Внесение дополнительных носителей заряда в систему электролит/электрод. Как видно из таблицы 1.3, наибольшее количество электродных путей наблюдается для электродов с тройной проводимостью.

Поскольку две первые стратегии достаточно полно рассмотрены в литературе, следующие подразделы будут посвящены третьей.

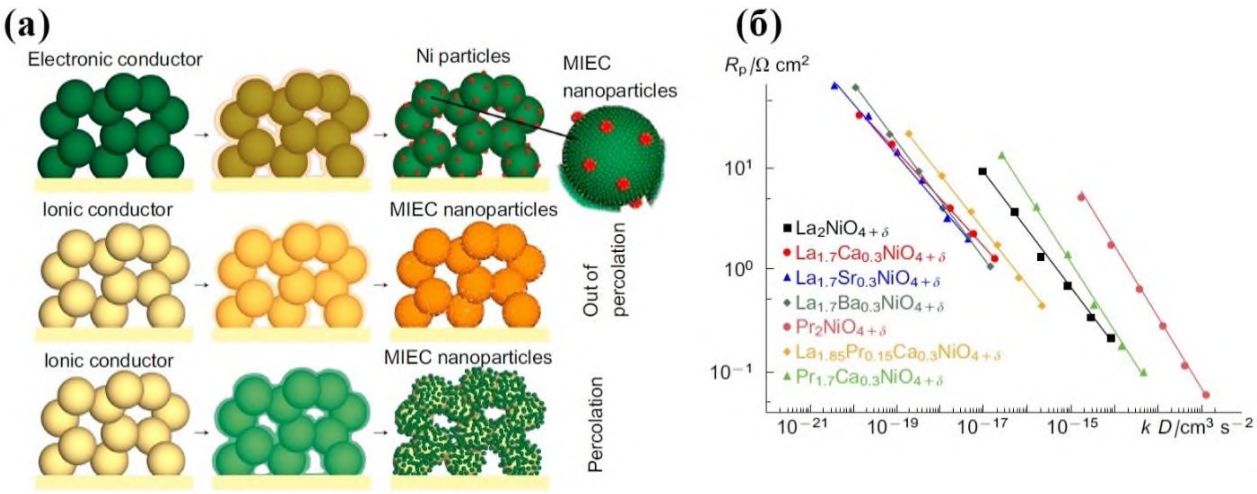


Рисунок 1.12 – Концептуальные примеры развития микроструктуры электрода с использованием (а) инфильтрации (первый этап) с последующим отжигом (второй этап) [187, 188]: верхняя, центральная и нижняя схемы демонстрируют формирование электродов с дисперсными фазами, мозаичной структурой и непрерывно осаженными электрохимически активными наночастицами соответственно; (б) связь между поляризационными сопротивлениями электродов на основе $Ln_2NiO_{4+\delta}$ и параметрами гетерообмена кислорода (произведение параметров k и D) [189]

1.4.2 Симметричные ячейки

Цераты бария и цирконаты, допированные переходными элементами M, изучались как возможные электроды для ТОТЭ-H^+. Первоначально имеет смысл выявить их активность в ячейках с симметричной конфигурацией, когда один и тот же электрод наносится с противоположных сторон электролита, образуя трехслойную структуру. Затем ячейку симметричной конфигурации (ЯСК) можно электрохимически аттестовать с помощью ЭИС.

В таблице 1.4 приведены значения $R_п$, полученные для электродов $Ba(Ce,Zr)O_3$, допированных железом и кобальтом. Их поляризационные сопротивления довольно высоки при низких температурах (ниже 600 °C), но для среднетемпературного диапазона (650 и 700 °C) поляризационные сопротивления принимают приемлемые значения. Возможной причиной относительно высоких величин $R_п$ для таких цератов и цирконатов может быть недостаточное сочетание параметров гетерообмена кислорода по сравнению с традиционными электродными системами, такими как $(Ba,Sr)(Co,Fe)O_3$, а также модифицированными $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ и $Ln_2NiO_{4+\delta}$.

Таблица 1.4. Поляризационное сопротивление для $Ba(Ce,Zr)O_3$-электродов, допированных железом и кобальтом, при различных температурах на ячейках симметричной конфигурации: электрод/электролит/электрод

Электрод	Электролит	$R_п$, Ом·см^2			Ист.
		600 °C	650 °C	700 °C	
$BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-\delta}$	1,75	0,62	0,23	[170]
$BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Co_{0,4}O_{3-\delta}$	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-\delta}$	2,19	0,82	0,37	[190]
$BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Co_{0,4}O_{3-\delta}$+Ag коллектор	$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-\delta}$	1,28	0,54	0,26	[190]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	0,77	0,37	—	[146]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	5,3	2,49	1,19	[152]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,15}Y_{0,05}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	2,45	1,1	0,54	[152]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	2,06	0,87	0,46	[152]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,05}Y_{0,15}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	2,83	1,42	0,65	[152]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	1,26	0,69	0,42	[97]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	0,56	0,28	0,09	[144]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	0,31	0,13	–	[191]
$BaCo_{0,7}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,3}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	0,55	0,11	–	[191]

1.4.3 Твердооксидные топливные элементы с протонообменной электролитной мембраной

В ячейках симметричной конфигурации электроды $Ba(Ce,Zr)O_3$, допированные M, расположены в одной газовой среде, тогда как в режиме топливного элемента их работа приближена к реальным условиям. Данные для единичных ячеек ТОТЭ-H^+, полученные из литературных источников, подробно представлены в таблице 1.5 и более наглядно изображены на рисунке 1.13.

Несмотря на ограниченный набор образцов, система $Ba(Ce,Zr,Y)O_3$, допированная M, демонстрирует тенденцию к снижению поляризационного сопротивления с ростом концентрации M в структуре за счет улучшения электрохимической активности в отношении РВК (рисунок 1.13а). В результате максимальная удельная мощность ТОТЭ-H^+ также имеет тенденцию к увеличению (рисунок 1.13б). Это также хорошо согласуется с теорией перколяции, упомянутой в разделе 1.3.4.

Интересные результаты связаны с высокой концентрацией кобальта и/или железа ($0{,}74 \leq x \leq 40{,}9$) в $Ba(Ce,Zr,Y)O_3$. Здесь наблюдается отклонение $R_п$ на 1 порядок величины и отклонение максимальной удельной мощности ($P_{макс}$) примерно в 4 раза. Такие различия для систем с одинаковыми составами электролита и электрода указывают на то, что микроструктурные параметры могут играть ключевую роль в кинетике электрохимической активности электрода [192–194]. Однако такие параметры трудно определить из-за отсутствия качественной оценки микроструктуры электродов в представленных работах. Как видно из рисунков 1.6, 1.8а и 1.12а, дальнейшее улучшение кинетики электрода может быть реализовано за счет увеличения длины ТФГ (использование наноразмерных частиц; методов инфильтрации; нановыделения; формирование хорошо сцепленных электродных слоев путем подбора режимов предподготовки (таких как время и температура); настройка щадящих режимов работы ТОТЭ-H^+/ ТОЭ-H^+, обеспечивающих уменьшение эффектов от химической деформации для всех функциональных материалов) или расширения его до поверхности электрода (разработка новых материалов, обладающих тройной проводимостью, с более выраженным транспортом протонов).

Учитывая наиболее перспективные результаты, можно выделить несколько перспективных электродных материалов. К этой группе относится материал BCFZY, который был успешно использован Дуаном и др. [153] Изготовленный ТОТЭ-H^+ смог обеспечить $P_{макс}$ равную 660, 620 и 590 мВт·см$^{-2}$ при 600 °C, а в качестве топлива использовались водород, аммиак или метанол соответственно (рисунок 1.14а). Кроме того,

такая ячейка продемонстрировала высокую устойчивость к карбонизации материала электролита, неактивность к отравлению серой частиц никеля в анодах и отличную термическую стабильность на протяжении ~30 быстрых термических циклов благодаря модификации интерфейса BCFZY-катод/электролит. В работе Рена и др. [144] электрохимическая активность BCFZY-электрода была улучшена путем целенаправленного создания дефицита бария. Комбинируя рентгеновский фотоэлектронный метод, термогравиметрический метод и релаксацию электропроводности, авторы обнаружили, что дефицит бария способствует объемной диффузии кислород-ионов в BCFZY в качестве лимитирующего скорость этапа.

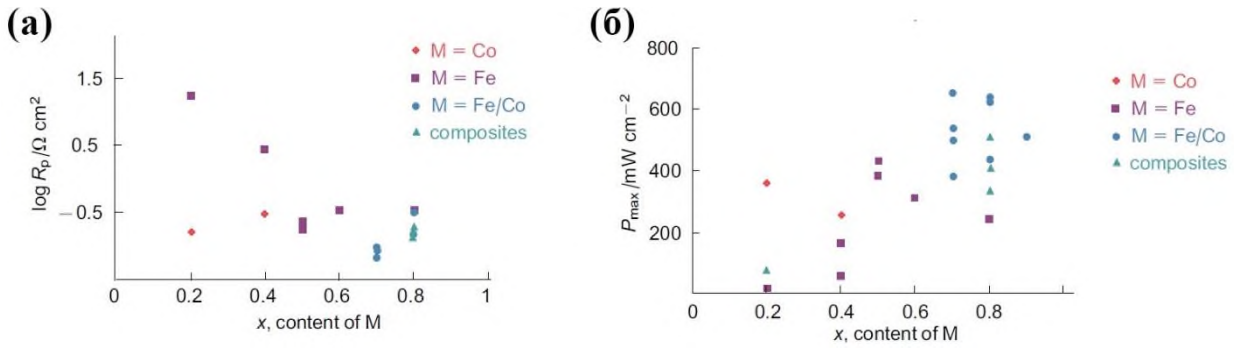


Рисунок 1.13 – Функциональные характеристики изготовленных ТОТЭ-H^+ (а) поляризационное сопротивление и (б) максимальная удельная мощность при 700 °C в зависимости от концентрации допанта M в катодах $Ba(Ce,Zr,Y)O_3$ [171, 195,95, 96, 128, 94, 166,168, 97, 196, 197]

В результате улучшения кинетики электрода были достигнуты удельные мощности 376, 548, 669 и 797 мВт·см$^{-2}$ при 500, 550, 600 и 650 °C соответственно (рисунок 1.14б). Сонг и др. [191] использовали состав, не содержащий железо, $BaCo_{0,7}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,3}O_{3-\delta}$ (BCCY). В отличие от BCFZY, BCCY не является однофазным, поскольку его синтез «в одном горшке» привел к образованию двух фаз, близких к $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ и $BaCo_{0,9}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,1}O_{3-\delta}$. Первая фаза проводит протоны и электронные дырки (в окислительных условиях), а вторая – ионы кислорода и дырки; это также удовлетворяет критериям тройной проводимости. Хотя наивысшая производительность была достигнута для ТОТЭ-H^+ на основе BCCY (рисунок 1.14в), при использовании метода синтеза «в одном горшке» трудно воспроизвести определенные составы $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ и $BaCo_{0,9}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,1}O_{3-\delta}$, а также их весовое соотношение. Соответственно, возникают трудности с воспроизведением реальных микроструктурных свойств BCCY-электрода. В этой связи создание однофазных тройных проводящих материалов может показаться более перспективным подходом благодаря

уменьшению количества неконтролируемых факторов при подготовке материала и тестировании ячеек.

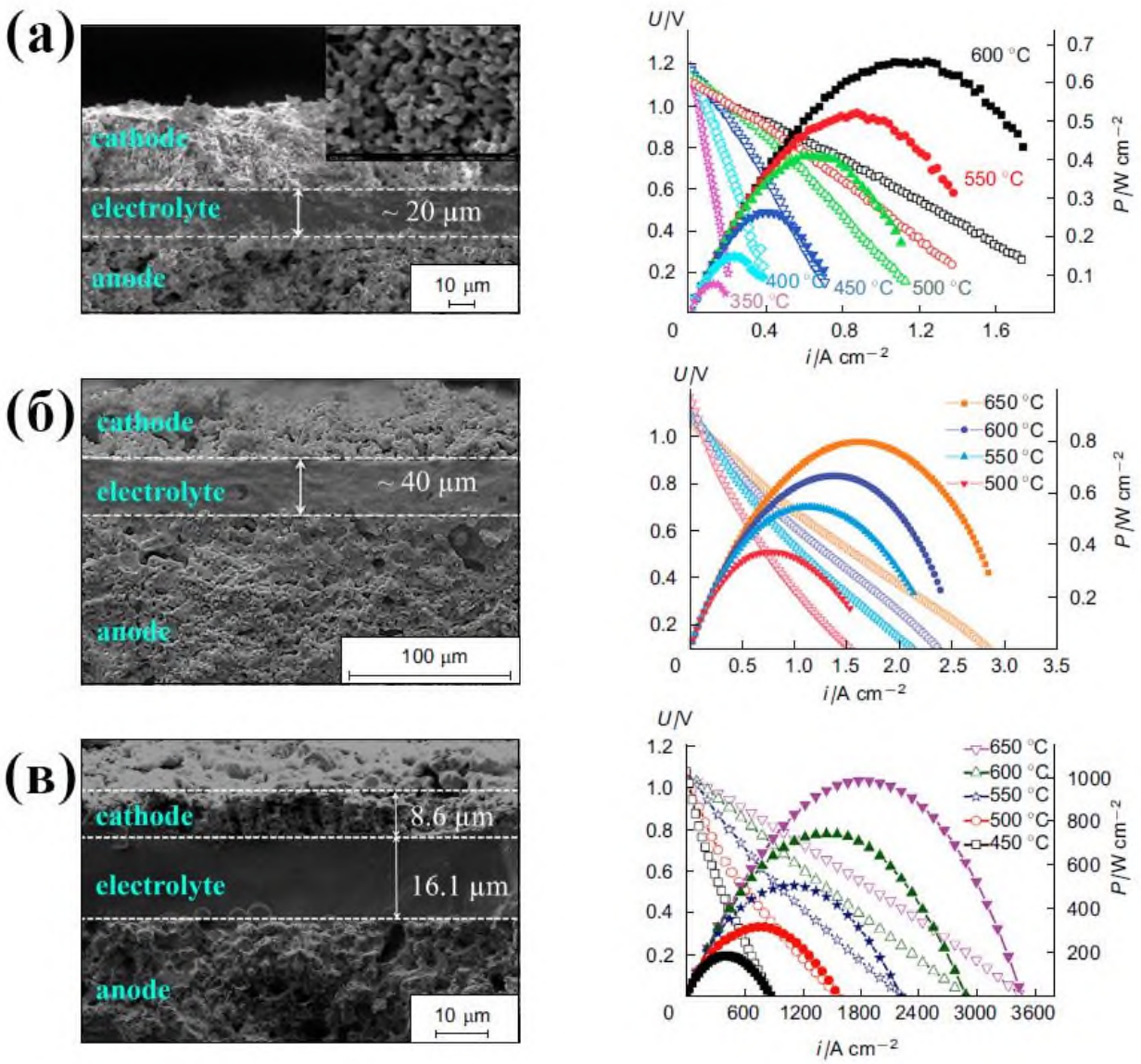


Рисунок 1.14 – Микроструктуры поперечного слома (слева) и характеристики (справа) лучших образцов ТОТЭ-H^+, выбранных из Таблицы 1.5: (а)167 [153], (б) 89 [144], (в) 100 [191] Здесь i – плотность тока, U – напряжение, P – удельная мощность.

Таблица 1.5 – Конструктивные и электрохимические характеристики ТОТЭ-H^+ с рассматриваемыми электродными системами: h – толщина электролита, НРЦ – напряжение разомкнутой цепи, $R_о$, $R_п$ и $R_{общ}$ – омическое, поляризационное и общее сопротивления, $P_{макс}$ – максимальная удельная мощность

Дизайн электрохимической ячейки (анод|электролит(h, мкм)|катод)	Электрохимические характеристики										Ист.
	НРЦ, В		$R_о$, Ом·см^2		$R_п$, Ом·см^2		$R_{общ}$, Ом·см^2		$P_{макс}$, мВт·см$^{-2}$		
	600 °С	700 °С	600 °С	700	600 °С	700 °С	600 °С	700 °С	600 °С	700 °С	
Pt|BCS(300)|BCSF	0,981	0,964	–	–	–	–	–	–	29	62	[144]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(30)|BFCC	1,08	–	1,09	–	0,3	–	1,39	–	257	–	[93]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCFB	1,034	0,988	0,317	0,22	0,433	0,098	0,75	0,318	362	736	[198]
Ni–BCZY|BCZY(60)|BZCC	–	1,04	–	0,3	–	0,16	–	0,46	–	370	[94]
Ni–BCY|BCY(750)|BCCY'–LCSF	1,182	1,123	–	–	–	–	–	–	44	76	[166]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCF	1,036	0,986	0,68	0,41	0,8	0,17	1,48	0,58	192	395	[195]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCF	1,007	0,96	0,461	0,262	1,126	0,224	1,587	0,486	198	443	[95]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCFB0,1	0,992	0,965	0,358	0,202	0,696	0,078	1,054	0,28	285	707	[95]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCFB0,2	0,988	0,956	0,265	0,199	0,386	0,061	0,651	0,26	371	943	[95]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCFB0,3	0,981	0,936	0,307	0,21	0,515	0,099	0,822	0,309	323	617	[95]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCB	0,989	0,956	0,678	0,44	1,583	0,26	2,261	0,7	127	321	[199]
Ni–BCS|BCS(70)|BCSF	1,06	1	–	–	–	–	–	–	98	169	[171]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(60)|BCFZ	0,97	–	1,57	–	0,68	–	2,25	–	225	–	[146]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCP	1,026	0,988	0,69	0,48	0,72	0,16	1,41	0,64	179	378	[200]
Ni–BCZY|BCZY(25)|B0,9CFZY	0,98	0,96	0,32	0,21	1,66	0,32	1,98	0,53	166	452	[96]
Ni–BCZY|BCZY(25)|BCFZY–BCZY	1,01	0,98	0,37	0,23	0,68	0,14	1,05	0,37	244	537	
Ni–BZY|BZY(20)|BCFZY	1,015	–	–	–	–	–	–	–	660	–	[153]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(20)|BCFZY–BCZY63	1,073	–	0,41	–	0,06	–	0,47	–	598	–	[152]
Ni–BZY|BZY(20)|BCFZY	0,992	–	0,31	–	0,05	–	0,36	–	475	–	[152]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(17)|BCFZY–BCZYYb	1,04	0,985	–	–	0,63	0,17	–	–	150	350	[97]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(17)|BCFZY–BCZYYb + инфильтрация SDC	0,961	0,979	–	–	0,99	0,19	–	–	180	430	[97]

Продолжение таблицы 1.5

Дизайн электрохимической ячейки (анод|электролит(h, мкм)|катод)	Электрохимические характеристики										Ист.
	НРЦ, В		$R_о$, Ом·см^2		$R_п$, Ом·см^2		$R_{общ}$, Ом·см^2		$P_{макс}$, мВт·см$^{-2}$		
	600 ℃	700 ℃	600 ℃	700℃	600 ℃	700 ℃	600 ℃	700 ℃	600 ℃	700 ℃	
Ni–BCZY|BCZY(40)|BCFZY	1,07	–	0,07	–	0,18	–	0,37	–	482	–	[144]
Ni–BCZY|BCZY(40)|B0,9CFZY	1,063	–	0,09	–	0,49	–	0,56	–	669	–	[144]
Ni–BZCY35|BZCY35(14)|BC0,2FZ	–	0,943	–	–	0,495	0,149	–	–	–	395	[128]
Ni–BZCY35|BZCY35(14)|BC0,3FZ	_	0,949	_	_	0,263	0,0917	_	_	_	521	[128]
Ni–BZCY35|BZCY35(14)|BC0,4FZ	1,015	0,959	0,32	0,245	0,226	0,067	0,546	0,312	444	679	[128]
Ni–BZCY35|BZCY35(14)|BC0,5FZ	–	0,966	–	–	0,318	0,0819	–	–	–	556	[128]
Ni–BZCY442|BZCY442|BCCY	1,022	–	0,49	–	0,16	–	0,65	–	399	–	[191]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(16,1)|BCCY	1,075	–	0,2	–	0,13	–	0,33	–	743	–	[191]
Ni–BCZY53|BCZY53(20)|BZC64	–	0,95	–	0,58	–	0,29	–	0,86	–	268	[168]
Ni–BCZY|BCZY(23)|BZF0,2Y	–	0,977	16,8	8,2	60	14,6	76,8	22,8	3	13	[196]
Ni–BCZY|BCZY(28)|BZF0,4Y	–	0,979	4,6	2,4	12,5	2,4	17,1	4,8	15	53	[196]
Ni–BCZY|BCZY(21)|BZF0,6Y	–	0,952	0,5	0,3	1,1	0,35	1,6	0,65	170	322	[196]
Ni-BCZY|BCZY(39)|BZF0,8Y	–	0,963	0,7	0,6	1,9	0,35	2,6	0,95	120	248	[196]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(30)|BCFC	1,02	0,94	0,38	–	0,17	–	0,55	–	440	530	[197]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(30)|BCFCY	1,08	0,99	0,39	–	0,13	–	0,52	–	480	650	[197]
Ni–BCZYYb|BCZYYb(30)|BCFCG	1,09	1	0,38	–	0,12	–	0,5	–	505	660	[197]

Катоды: BCSF – $BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$, BFCC – $BaFe_{0,6}Co_{0,3}Ce_{0,1}O_{3-\delta}$, BCFB – $BaCe_{0,5}Fe_{0,3}Bi_{0,2}O_{3-\delta}$, BZCC – $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, BCCY' – LCSF – $BaCe_{0,7}Co_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ – $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, BCF – $BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$, BCFBx (x=0, 0,1, 0,2 и 0,3) – $BaCe_{0,5}Fe_{0,5-x}Bi_xO_{3-\delta}$, BCB – $BaCe_{0,5}Bi_{0,5}O_{3-\delta}$, BCFZ – $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$, BCFZY – $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, BCP – $BaCe_{0,6}Pr_{0,4}O_{3-\delta}$, BCCY – $BaCo_{0,7}(Ce_{0,8}Y_{0,2})_{0,3}O_{3-\delta}$, B0,9CFZY – $Ba_{0,9}Co_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ BCxFZ (x=0,2, 0,3, 0,4 и 0,5) – $BaCo_xFe_{0,7-x}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$, BZC64 – $BaZr_{0,6}Co_{0,4}O_{3-\delta}$, BZFxY (x=0,2, 0,4, 0,6 и 0,8) – $BaCo_{0,8-x}Fe_xY_{0,2}O_{3-\delta}$, BCFC – $BaCo_{0,4}Fe_{0,5}Ce_{0,1}O_{3-\delta}$, BCFCY – $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Ce_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, BCFCG – $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Ce_{0,1}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$;

Электролиты: BCS – $BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-\delta}$, BCY – $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, BCZYYb – $BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$, BCZY – $BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, BZY – $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2-\delta}$, BZCY442–$BaZr_{0,4}Ce_{0,4}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, BZCY63–$BaCe_{0,6}Zr_{0,3}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, BZCY35–$BaZr_{0,3}Ce_{0,5}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, SDC–$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$

1.5 Обоснование и постановка цели настоящего диссертационного исследования

В настоящее время материаловедческие аспекты проектирования ТОТЭ-H^+ и ТОЭ-H^+ в значительной степени развиты с целью разработки низкотемпературных электрохимических устройств, демонстрирующих высокий уровень эффективности и производительности. Для оптимизации условий их работы и длительного срока службы необходима рациональная разработка электродных материалов, совместимых с протонпроводящими электролитами. Существуют различные стратегии выбора электродных систем, такие как электроды без кобальта или электроды без бария; каждая из этих стратегий направлена на точечное улучшение определенного свойства (группы свойств). Если рассматривать протонпроводящие электролиты семейств $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ или $BaCeO_3$–$BaZrO_3$ (обозначаемые как $Ba(Ce,Zr)O_3$), то создание электродов на их основе представляется одним из наиболее перспективных направлений достижения высокой химической и термической совместимости между различными функциональными материалами. Как было показано в данном разделе, допирование $Ba(Ce,Zr)O_3$ переходными элементами (M) может быть использовано для создания электродов с тройной проводимостью, обладающих наиболее широкой зоной электрохимической реакции за счет переноса протонов, ионов кислорода и электронов в объемной фазе наряду с хорошей совместимостью с протонпроводящими электролитами. Это является важным фактором для получения высокоэффективных электродов, функционирующих при умеренных температурах.

Несмотря на указанные преимущества стоит отметить, что в литературе было уделено мало внимания комплексному исследованию влияния допирования на функциональные свойства получаемых материалов. Как правило, опубликованные исследования носят частный характер в плане выбора узкого набора материалов (а в большинстве случаев – всего одного), для которого проводится сопоставительный анализ. В результате можно наблюдать достаточно большие разбросы в конкретных свойствах вследствие влияния различных контролируемых и неконтролируемых факторов. Для решения отмеченных недостатков в настоящей работе был выбран электролитный состав на основе церато-цирконата бария ($BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$), для которого проведено замещение церия на железо ($BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$), причем в широком диапазоне варьирования значения x: от 0 до 0,7. Полученные материалы были затем исследованы с применением различных экспериментальных методов для выявления характера изменения физико-химических свойств в зависимости от концентрации железа. Также были затронуты практические аспекты в области возможного применения полученных материалов.

Таким образом, целью настоящей диссертационной работы является установление корреляции между составом, структурой и функциональными свойствами сложнооксидных материалов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,1,…0,7) для их последующего применения в качестве воздушных электродов в твердооксидных топливных элементах, а также рассмотреть возможность применения данных соединений в качестве кислородпроницаемых мембран. В рамках достижения поставленной цели были проведены систематические исследования, охватывающие весь цикл от синтеза однофазных материалов с заданным составом до испытаний в единичных электрохимических ячейках. По итогам работы отобраны и апробированы наиболее перспективные соединения, демонстрирующие оптимальный баланс транспортных свойств, химической стабильности и функциональных характеристик для целевых применений.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез порошков и получение керамических материалов

2.1.1 Приготовление порошков и керамических образцов на основе $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-d}$

Порошки состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0,7; Δx = 0,1; далее BCZYFx) были приготовлены методом цитрат-нитратного синтеза (ЦНС). В качестве исходных материалов использовали нитраты бария (ОСЧ, CAS: 10022-31-8), церия (ХЧ, CAS: 10294-41-4, Alfa Aesar, Германия), иттрия (ОСЧ, CAS: 13494-98-9), железа (Ч, ТУ 6-09-02-553-96) и оксинитрат циркония (ЧДА, ТУ 6-09-1406-76, Реахим, Россия). После растворения стехиометрических количеств этих порошков в дистиллированной воде к ним добавляли лимонную кислоту (ХЧ, CAS: 77-92-9, AnalaR NORMAPUR, Belgium) в качестве комплексообразователя. Молярное отношение лимонной кислоты к общему количеству ионов металлов составляло около 1,5. Полученный однородный раствор постепенно нагревали до 270 °С до полного испарения воды и образования геля, который впоследствии самовоспламенялся с образованием высокодисперсного порошка. Синтез полученных порошков проводили в две стадии: при 1050 °С (5 ч) для удаления органических примесей, а затем при 1100 °С (5 ч) для достижения фазообразования материалов. После каждой высокотемпературной обработки порошки измельчали в планетарной мельнице (Fritish Pulverisette 7) в течение 1 ч при 400 об/мин. Из полученных порошков одноосно прессовали таблетки (диаметром 20 мм и толщиной 1 мм) под давлением 250 МПа и затем спекали при различных температурах: при 1450 С (5 ч) для $x \leq 0,3$ и 1350 °С (5 ч) для $x > 0,3$.

2.1.2 Приготовление электролитного материала состава $BaCe_{0,5-x}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$

Порошки электролита состава $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb) были получены методом ЦНС. В качестве исходных материалов использовали нитраты бария (ОСЧ, CAS: 10022-31-8), церия (ХЧ, CAS: 10294-41-4, Alfa Aesar, Германия), иттрия (ОСЧ, CAS: 13494-98-9), иттербия (ОСЧ, CAS: 35725-34-9) и оксинитрат циркония (ЧДА, ТУ 6-09-1406-76, Реахим, Россия). В качестве комплексообразователя и топлива использовали лимонную кислоту (ХЧ, CAS: 77-92-9, AnalaR NORMAPUR, Belgium) в молярном соотношении 1:1 между суммарными количествами катионов металлов и лимонной кислоты. Исходные соединения растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды в термостойком стакане. Для полного растворения солей полученную смесь нагревали до 100 °С и выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. После получения

однородного раствора его выпаривали при 200 °C до образования гелеобразной массы. Последующее повышение температуры до 370 °C приводило к спонтанному сгоранию остатка с образованием высокодисперсного порошка. После гомогенизации с использованием агатовой ступки и пестика порошки были подвергнуты двухстадийному синтезу при 1050 °C (5 ч) и 1100 °C (5 ч) с промежуточными перетираниями.

2.1.3 Получение электрохимических ячеек

2.1.3.1 Изготовление симметричных ячеек

Электролитный порошок использовали для формирования плотных электролитных пластин с целью дальнейших электрохимических исследований ячеек симметричной конфигурации состава BCZYFx|BCZYYb|BCZYFx.

Воздушный электрод площадью около 0,5 $см^2$ был сформирован методом аэрографии. Для этого порошки BCZYFx измельчали в планетарной мельнице при 550 об/мин в течение 0,5 ч. Измельченный порошок помещали в агатовую ступку, затем добавляли этиловый спирт и органическое связующее (смесь α-терпинеола и этилцеллюлозы) в соотношении 1:1 между сухой массой порошка и массой связующего. Припекание напыленных электродных слоев проводили при температуре 1100 °C в течение 1 ч.

Воздушные электроды были также электрохимически активированы путем многократной инфильтрации их спиртовым раствором нитрата празеодима (III). Для контроля уровня их массы все образцы предварительно взвешивали. После нанесения 30% спиртового раствора соли на пористый катодный слой в течение 2 мин, избыток спиртового раствора на поверхности катода удалялся сухим бумажным полотенцем, и образец высушивали на воздухе. После каждой пропитки измеряли изменение массы высушенного на воздухе образца. Инфильтрация пористых электродов проводили до тех пор, пока их масса не увеличивалась на 10% (после прокалки). Затем пропитанные образцы прокаливали при 600 °C в течение 1 ч для формирования наночастиц электрохимически активных добавок.

2.1.3.2 Изготовление ячеек ТОТЭ

В дальнейшем электролит состава BCZYYb был использован для получения полуэлемента с конфигурацией $(NiO–BCZYYb)_{несущ}|(NiO–BCZYYb)_{функц}|BCZYYb|BCZYFx_{функц}|BCZYFx_{порист}$, где $(NiO–BCZYYb)_{несущ}$ – несущая анодная подложка (полученная из NiO, BCZYYb и крахмала в массовом соотношении

60:40:20), $(NiO–BCZYYb)_{функц}$ – функциональная анодная подложка (NiO и BCZYYb в массовом соотношении 55:45), BCZYYb – $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ электролит. Для изготовления полуэлементов ТОТЭ предварительно были получены индивидуальные пленки несущего и функционального анодов и электролита. При получении пленок соответствующие порошки перетирали в ацетоне, после чего добавляли органическую связку – каучуковый клей и дибутилфталат. Полученные суспензии высушивали, после чего из полученной массы формировали индивидуальные тонкие пленки электролита (0,2 мм), функционального анода (0,2 мм) и несущего анода (0,8 мм) методом прокатки на волках. Затем полученные пленки прокатывали совместно до получения многослойной пластины толщиной 0,8–0,9 мм (рисунок 2.1). Спекание многослойной пластины было многостадийным и включало медленное выжигание органического связующего путем нагрева до 900 °С (скорость нагрева 1 °С/мин), нагрев до 1450 °С со скоростью 1,5 °С/мин, изотермическую выдержку при 1450 °С в течение 5 ч, а также медленное охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1,7 °С/мин.

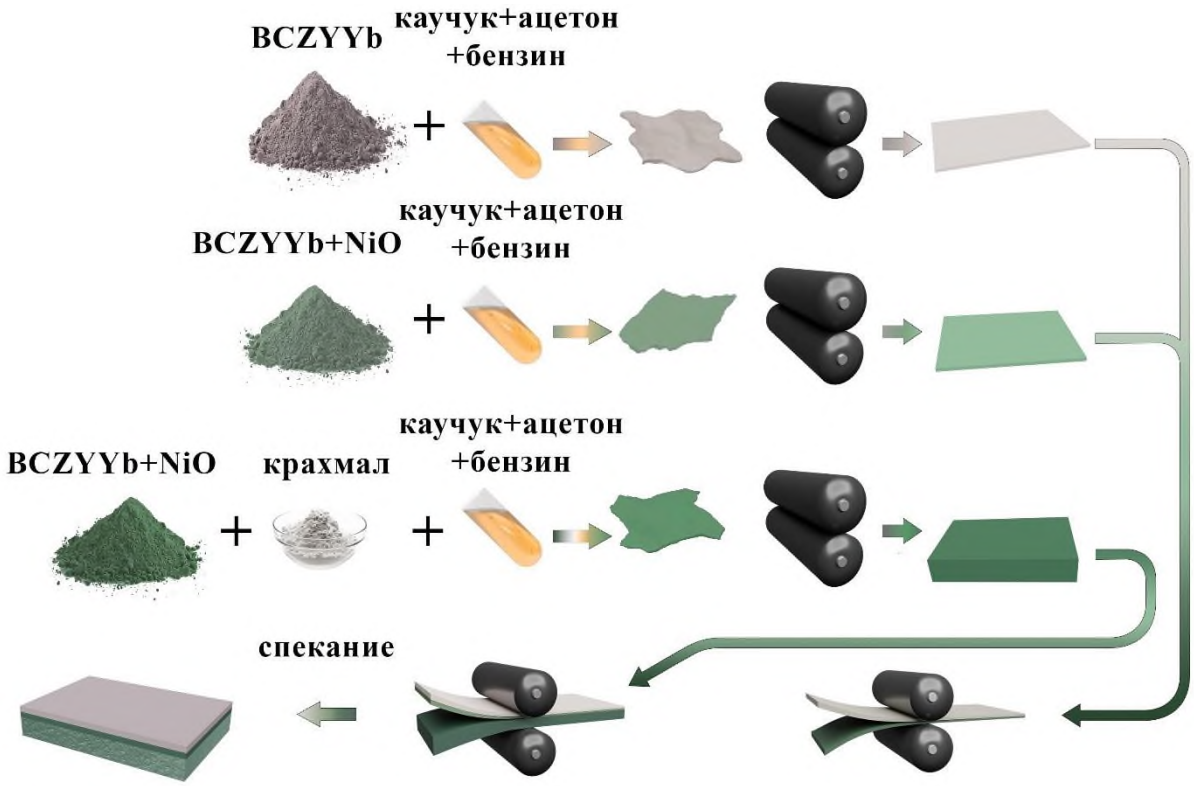


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема изготовления полуэлемента ячейки ТОТЭ с протонпроводящим электролитом $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$

В качестве катода ТОТЭ был выбран наиболее оптимальный состав из серии BCZYFx. Формирование катодного слоя проводили при помощи метода аэрографии. Измерения электрохимических характеристик были проведены как для ячеек ТОТЭ с неактивированным и активированным электродами. Для этого воздушный электрод единичных ТОТЭ активировали спиртовым раствором нитрата празеодима по технологии, описанной выше (п. 2.1.3.1).

2.1.3.3 Изготовление кислородпроницаемых мембран

Порошок состава BCZYF0,7 был использован для приготовления симметрично спроектированной кислородпроницаемой мембраны методом совместной прокатки тонких пленок. Для этого порошок BCZYF0,7 измельчали в среде ацетона, затем добавляли органическое связующее, содержащее каучуковый клей и дибутилфталат, с образованием однородного продукта. Этот продукт высушивали в течение 12 ч и далее использовали для приготовления пленок. Таким же образом была приготовлена высушенная масса из BCZYF0,7 и крахмала (добавленного в количестве 20 масс. %). Обе массы прокатывали сначала по отдельности, а затем совместно для получения ячейки состава $BCZYF0,7_{пористый}|BCZYF0,7_{плотный}|BCZYF0,7_{пористый}$ (рисунок 2.2). Эта мембрана была окончательно спечена при температуре 1250 °C в течение 2 ч.

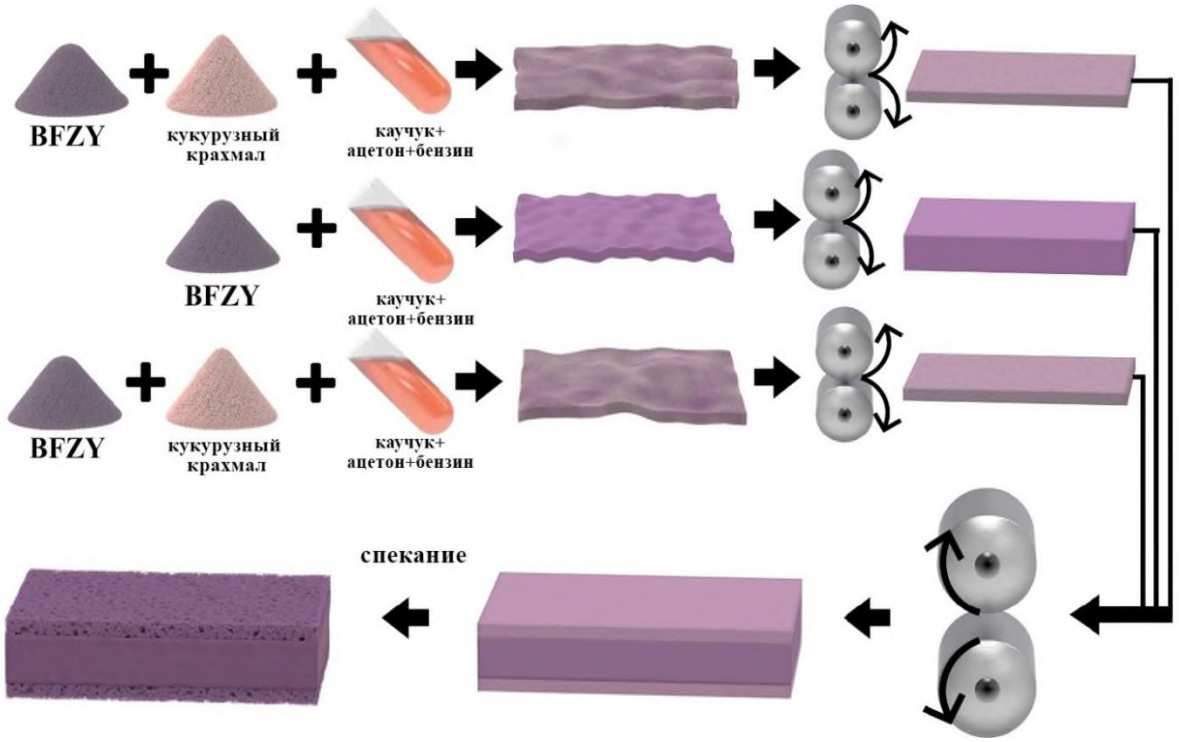


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема изготовления кислородпроницаемой мембраны BCZYF0,7 с симметричной конфигурацией [203]

2.2 Методы аттестации полученных порошков и керамических материалов

2.2.1 Рентгеновская дифракция

Кристаллическая структура и фазовый состав подготовленных порошковых образцов были определены методом рентгенофазового анализа (XRD) (Rigaku D/MAX-2200VL/PC, излучение CuKa1) при комнатной температуре в диапазоне углов 20°–80° с шагом сканирования 0,02°. Данные РФА были уточнены методом Ритвельда с помощью программного обеспечения FullProf.

2.2.2 Растровая электронная микроскопия

Морфологию поверхности спеченных керамических образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, TESCAN VEGA, Tescan s.r.o.). Средние значения размера зерен оценивались с помощью программы ImageJ.

Помимо этого, РЭМ использовали для анализа толщины и плотности/пористости слоев изготавливаемых ячеек симметричной конфигурации, единичных ТОТЭ и кислородпроницаемых мембран, а также для изучения распределения электрохимически активных частиц электрохимического активатора по объему пористого катода.

2.2.3 Синхронный термический анализ (ТГ-ДСК)

Функциональные свойства сложных оксидов тесно связаны с их дефектной структурной и, в частности, наличием точечных дефектов в кислородной подрешетке материала. Известно, что при повышении температур химический потенциал кислорода внутри оксидного кристалла стремится к уравновешиванию с химическим потенциалом кислорода окружающей среды, что приводит к изменению содержания кислорода в структуре материала и, как следствие, количеству точечных (кислородных) дефектов. Значение кислородной нестехиометрии (δ) возможно определить экспериментально.

Термическое поведение образцов и изменение величины δ исследовали методом термогравиметрии, совмещенной с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ-ДСК, NETZSCH STA 449 F1 Jupiter). Принцип этого анализа заключается в установлении изменения массы образца в зависимости от температуры или времени при задаваемых условиях газовой среды и температуры. Перед проведением измерений, порошковые материалы предварительно прокалывали при 1000 °C для удаления адсорбированных газов. Первичное измерение проводили в атмосфере воздуха и нагреве до 1000 °C (скорость 3 °C/мин), чтобы измерить относительное изменение δ. Последующее измерение было

проведено в атмосфере 50 мас.% H_2/Ar, с целью восстановления железа в образцах и определения абсолютного содержания δ.

2.2.4 Определение химической устойчивости и совместимости материалов

Химическую устойчивость керамических образцов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ исследовали в атмосферах повышенной (70%) влажности, углекислого газа и водорода. Для этого образцы выдерживали в заданных условиях при 1100 °С в течение 10 ч. Затем проводили аттестацию фазового состава с использованием РФА. Морфологию поверхности, а также наличие/отсутствие вторичных фаз исследовали с применением РЭМ. Структурный анализ обработанных порошков проводили методами Рамановской и ИК-спектроскопии.

Химическое взаимодействие между однофазными порошками электродов BCZYFx и электролита BCZYYb изучали путем их смешивания в соотношении 50:50 масс.%. Полученные смеси прокаливали при 1100 °С в течение 10 ч. Методом рентгенофазового анализа исследовали наличие и фазовый состав продуктов химического взаимодействия.

2.3 Исследование функциональных свойств

2.3.1 Термическое расширение

Термическое расширение материалов BCZYFx исследовали с помощью дилатометра Netsch DIL 402C от 100 до 1100 °С со скоростью нагрева/охлаждения 3 °С/мин в условиях атмосферного воздуха (рисунок 2.3). Термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) определяли на линейных участках дилатометрических кривых по уравнению:

$$\alpha = \frac{1}{L_o} \cdot \frac{\delta L}{\delta T} \qquad (2.1)$$

где L_0 – начальная длина образца при комнатной температуре, мкм; $\frac{\delta L}{\delta T}$ – производная изменения длины образца от температуры, мкм $К^{-1}$.

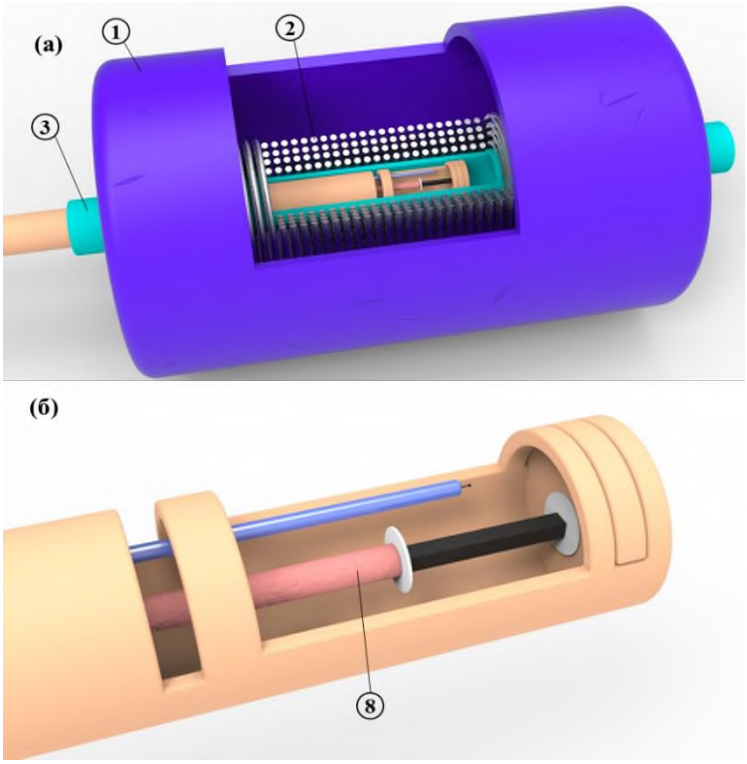


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение рабочей части дилатометра Netzsch DIL 402 C в общем виде (а) и вид на образец (б). Обозначения: 1 – кожух печи; 2 – обмотка нагревателя; 3 – керамическая трубка уплотнителя; 4 – алундовая измерительная ячейка; 5 – Pt/Pt-Rh термопара; 6 – измеряемый образец; 7 – спейсер; 8 – шток-толкатель

2.3.2 Транспортные свойства

2.3.2.1 Четырехзондовый метод

Электротранспортные свойства материалов изучали с помощью четырехзондового метода на постоянном токе. Электропроводность (проводимость) измеряли в зависимости от температуры (500–900 °C) во влажном воздухе и влажном водороде на плотных керамических брусках. Влажные атмосферы (pH_2O = 0,03 атм) были получены путем пропускания газов через водяной барботер, термостатированный при 25 °C.

Измерения проводимости также проводили в широком диапазоне парциальных давлений кислорода (pO_2), от окислительной атмосферы (pO_2 = 0,21 атм) до восстановительной атмосферы ($pO_2 = 10^{-20}$ атм) при температурах 700, 800 и 900 °C. Температуру в ячейке контролировали Pt-Pt/Rh термопарой, находящейся на одном уровне с образцом. Измерения проводили на брусках в форме параллелепипеда с плоскопараллельными гранями. В качестве токовых и потенциальных зондов использовали платиновую проволоку, намотанную на образец (рисунок 2.4), и затем покрытых платиновой пастой для обеспечения хорошего контакта. Перед этим были измерены линейные параметры образца для расчета удельной проводимости: расстояние между токовыми зондами (l, см), высота (b, см) и ширина бруска (a, см).

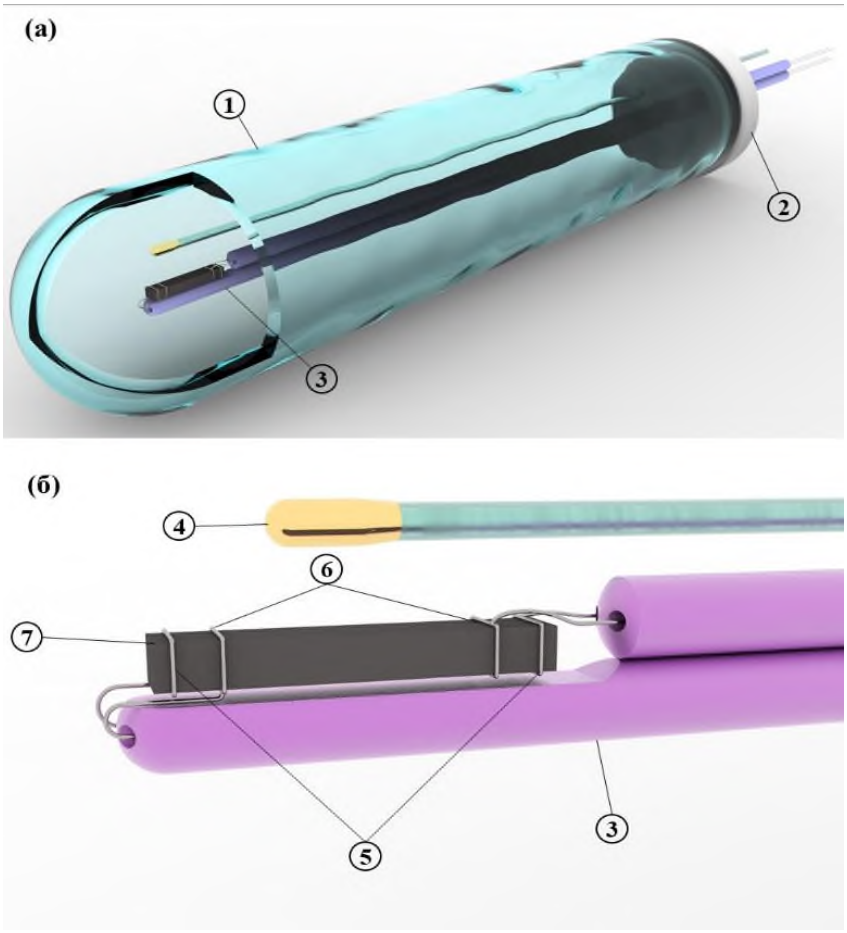


Рисунок 2.4 – Схема ячейки для 4-х зондового метода измерения проводимости в общем виде (а) и с деталировкой образца (б). Обозначения:
1 – кварцевая ячейка; 2 – фторопластовая пробка; 3 – несущая алундовая ячейка;
4 – термопара; 5 – токовые платиновые зонды; 6 – потенциальные платиновые зонды;
7 – измеряемый образец

Величину проводимости (σ) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \qquad (2.2)$$

где S – площадь поперечного сечения бруска, см^2; R – сопротивление образца, Ом, l – расстояние между потенциальными зондами, см.

Необходимое парциальное давление кислорода задавали при помощи электрохимического насоса, на который подавали напряжение, инициирующее откачку кислорода из внутренней полости ячейки согласно уравнению Фарадея. Поддержание и подачу температуры и парциального давления кислорода проводили при помощи микропроцессора Zirconia- 318.

Парциальное давление кислорода в измерительной ячейке (p'_{O_2}) можно рассчитать по уравнению Нернста (уравнения (2.3) – (2.4)), используя показания электрохимического

кислородионного датчика относительно атмосферы сравнения с известным p''_{O_2}, в качестве которой был использован воздух:

$$U = \frac{RT}{4F} \cdot \ln(\frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}}) \quad (2.3)$$

$$p'_{O_2} = p''_{O_2} \cdot e^{-\frac{4UF}{RT}} \quad (2.4)$$

где R – газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)), T – температура, p''_{O_2} – парциальное давление кислорода во внешней среде (0,21 атм). Откачку и контроль кислорода проводили в автоматическом режиме с применением микропроцессора Zirconia-318.

В условиях с различным pO_2 материалы с высоким содержанием железа ($x \geq 0,5$), являющиеся хорошими представителями смешанных ионно-электронных проводников, т.е. демонстрируют кислород-ионную проводимость в сочетании с электронной проводимостью p-типа (при высоком pO_2) и электронной проводимостью n-типа (при низком pO_2). Полученные функциональные зависимости, позволяют оценить оптимальные уровни смешанной ионно-электронной проводимости среди образцов с высоким содержанием железа с целью дальнейшего использования этого сложного оксида для изготовления кислородпроницаемой мембраны. С этой целью зависимости были проанализированы согласно уравнению (2.5) для определения парциальных проводимостей: электронной (σ_n), ионной (σ_{ion}) и дырочной (σ_p).

$$\sigma_{общ} = \sigma_n + \sigma_{ион} + \sigma_p = \sigma_{n,o} \cdot (p_{O_2})^{-\frac{1}{4}} + \sigma_{ион} + \sigma_{p,o} \cdot (p_{O_2})^{-\frac{1}{4}} \quad (2.5)$$

Здесь σ_n, и $\sigma_{p,o}$ – электронные проводимости n- и p-типа, соответствующие pO_2 = 1 атм.

На основе полученных параметров была рассчитана амбиполярная проводимость (σ_{amb}, уравнение (2.6)) как ключевой фактор, определяющий кислородную проницаемость мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью (уравнение (2.7)).

$$\sigma_{общ} = \frac{\sigma_{ион} \cdot (\sigma_n + \sigma_p)}{\sigma_{ион} + \sigma_n + \sigma_p} \quad (2.6)$$

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} \sigma_{амб} d \ln pO_2 \quad (2.7)$$

2.3.2.2 Двухзондовый метод исследования проводимости

Поляризационные сопротивления исследуемых электродов с высоким содержанием железа до и после электрохимической активации на ячейках с симметричной геометрией были измерены методом ЭИС в условиях неразделенного газового пространства. Для этого использовали потенциостат/гальваностат Amel 2550 в сочетании с частотным анализатором MaterilasM 520. Измерения проводили на воздухе при 500–800 °C в диапазоне частот $9 \cdot 10^{-3}$–$5 \cdot 10^{5}$ Гц с напряжением возбуждения – 50 мВ. Схема установки для измерения ЭИС представлена на рисунке 2.5.

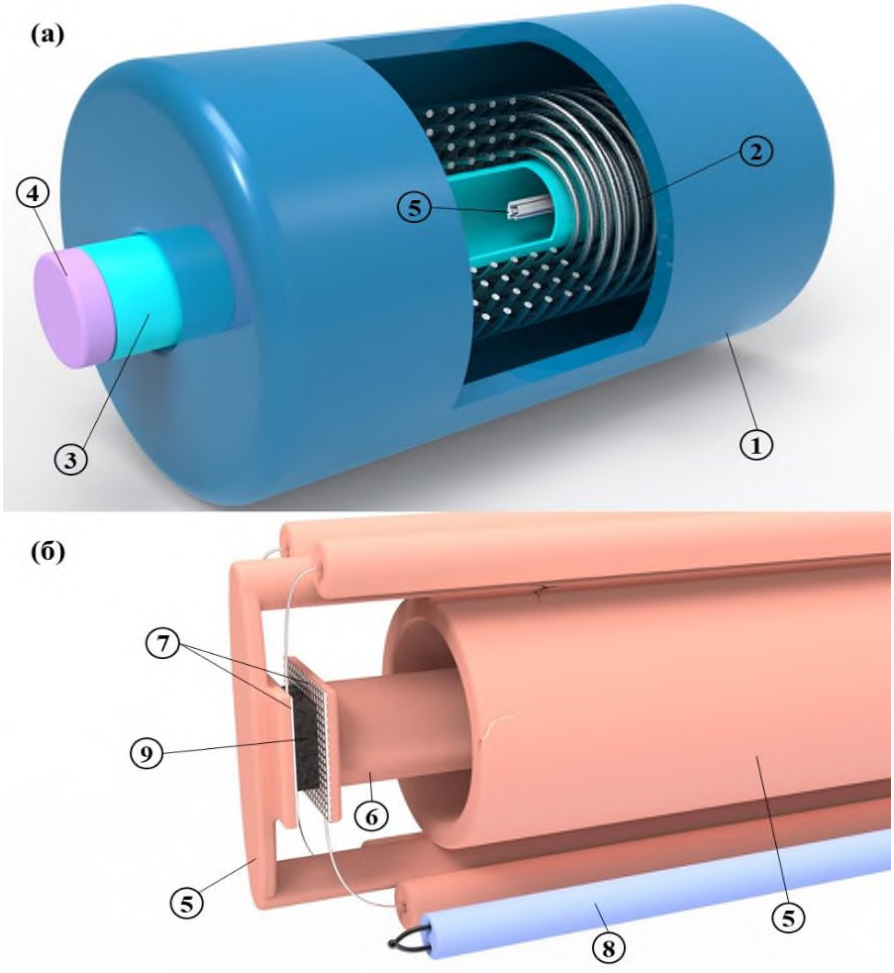


Рисунок 2.5 – Схема установки для измерения электрохимического импеданса в общем виде (а) и с деталировкой образца (б). Обозначения: 1 – Кожух печи; 2 – обмотка нагревателей; 3 – герметичная алундовая трубка; 4 – фторопластовая пробка; 5 – несущая ячейка; 6 – подпружиненный толкатель; 7 – платиновые сетки-токосъемы; 8 – термопара; 9 – измеряемый образец

2.4 Аттестация ячеек ТОТЭ

Методом ЭИС в разделенном газовом пространстве были исследованы электрохимические характеристики единичных ТОТЭ (до и после активации). Для этого на топливный электрод наносили платиновые токосъемы, затем при помощи высокотемпературного герметика устанавливали на YSZ трубку катодной стороной. Полученную конструкцию помещали в кварцевую ячейку и герметизировали силиконом по периметру фторопластовой пробки. Припекание платины проводили при нагревании ячейки до 910 °С (без выдержки). В дальнейшем проводили восстановление анода при температуре 600 °С в атмосфере влажного азота. Постепенно эту атмосферу сменяли на влажный водород, который впоследствии выступал в качестве топлива. Температуру в ячейке контролировали при помощи платиновой термопары. Расход подаваемых газов составлял 1–2 л/ч, который контролировали с использованием расходометра Bronkhorst high-tech. Катодное пространство продували влажным воздухом (расход 1–5 л/ч) в качестве окислителя. Влажность (~3% H_2O) газов, подаваемых как в анодное, так и в катодное пространство, достигали при помощи их пропускания через барботер, температуру воды в котором поддерживали при 25 °С. Электрохимический датчик, нанесенный на трубку YSZ и подключенный к вольтметру на базе ADAM-4019+, использовали для контроля парциального давления кислорода. Платиновые зонды были подключены к потенциостату-гальваностату (AMEL 2550, Италия) и частотному анализатору импеданса FRA 520 (MaterialsM Instruments, Италия). Измерения проводили при температурах от 550 до 700 °С. Спектры импеданса были получены в диапазоне частот $1 \cdot 10^{-2}$–$1 \cdot 10^{4}$ Гц с напряжением возбуждения 50 мВ. Полученные спектры импеданса были проанализированы методом эквивалентных схем с использованием программного обеспечения Zview.

Вольт амперные характеристики были получены также при помощи потенциостата-гальваностата. Удельная мощность была рассчитана при оптимальном напряжении ($P_{мах}$). Удельную мощность (P) вычисляли:

$$P = \frac{UI}{S} \qquad (2.8)$$

где U – напряжение на образце, В; I – сила тока, А; S – площадь катода, $см^2$.

2.5 Аттестация кислородпроницаемых мембран

2.5.1 Измерения проницаемости кислорода

Измерения проницаемости кислорода проводили с использованием метода электрохимического натекания кислорода.

Электрохимическая ячейка состояла из цилиндра на основе YSZ и мембранного диска, прикрепленных друг к другу с помощью специального стеклянного герметика при высокой температуре. Цилиндр содержал два функциональных элемента: датчика кислорода (Pt|YSZ|Pt) и кислородный насос (Pt|YSZ|Pt); оба они были изготовлены с использованием платиновых электродов (рисунок 2.6). Герметизацию электрохимической ячейки проводили в атмосфере воздуха при температуре 910 °C, обеспечивая одинаковый состав газа во внутреннем и внешнем пространствах (ЭДС датчика была близка к нулю (уравнение (2.9), из-за $p'O_2 = p''O_2$).

Склеенную ячейку охлаждали до нужной температуры и уравновешивали в изотермических условиях в течение 3 ч. Затем на кислородный насос подавали постоянный ток для обеспечения электрохимической перекачки кислорода из внутреннего пространства во внешнее, как показано в уравнениях (2.10)–(2.12).

$$O_{2(г,внут)} + 4e'_{(м)} \rightleftarrows O^{2-}_{(м,внут)} \quad (2.10)$$

$$O^{2-}_{(м,внут)} \rightleftarrows O^{2-}_{(м,внеш)} \quad (2.11)$$

$$O^{2-}_{(м,внеш)} + 4e'_{(м)} \rightleftarrows O_{2(г,внеш)} \quad (2.12)$$

здесь используются следующие индексы: г. – газ, м. – мембрана, внут. – внутреннее (пространство), внеш. – внешнее.

Кислородпроницаемая мембрана оставалась чувствительна к разнице парциального давления кислорода, $\Delta pO_2 = \ln(\frac{p''O_2}{p'O_2})$. В результате мембрана служила материалом, обеспечивающим обратную проницаемость кислорода (из внешнего пространства во внутреннее). В этом случае датчик отклонялся от нуля, но в конце концов достигал стационарного значения, что свидетельствовало о достижении стационарного состояния (СС). Это состояние соответствует равенству тока, подаваемого на насос, и тока, индуцируемого исследуемым материалом. Соответственно, поток проницаемости кислорода может быть рассчитан следующим образом:

$$J_{O_2} = \frac{I_{насоса}}{S} \cdot \frac{1}{nF} \quad (2.13)$$

где S – поверхность мембраны, n – число участвующих электронов (n = 4) и F – постоянная Фарадея.

Уровень амбиполярной проводимости может быть также определен с учетом толщины мембраны (L) и показаний датчика (при СС):

$$\sigma_{амб} = \frac{I_{насоса}}{E_{cc}} \cdot \frac{L}{S} \tag{2.14}$$

Для данных, полученных при помощи методов четырехзондового анализа и электрохимического натекания кислорода, был проведен сравнительный анализ для оценки основных факторов, влияющих на свойства переноса кислорода в рассматриваемой системе. При таком сравнении использовалась общепринятая модель, которая учитывает лимитирующие этапы объемной диффузии и поверхностного обмена.

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}}\right) \tag{2.9}$$

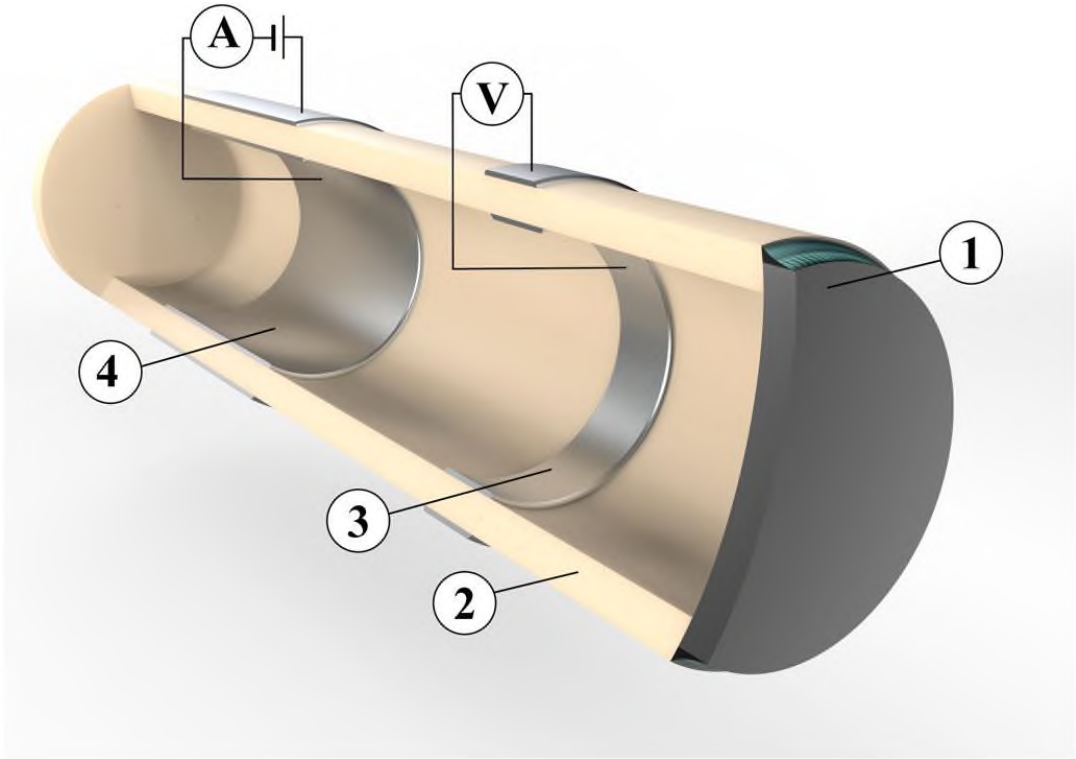


Рисунок 2.6 – Схематическое изображение ячейки для измерения проницаемости кислорода: 1 – исследуемая мембрана, 2 – цилиндр на основе YSZ, 3 – датчик кислорода, 4 – кислородный насос [204]

2.5.2 Оценка коэффициента диффузии кислорода

Транспорт кислорода является фундаментальным свойством, которое описывает возможность использования твердооксидных материалов для выполнения различных электрохимических функций. В этой связи коэффициент диффузии кислорода (уравнение ((2.15)) является одним из наиболее традиционных и удобных параметров для оценки переноса кислорода. Такие коэффициенты были рассчитаны с использованием соотношения Нернста-Эйнштейна:

$$D_o = \frac{\sigma_{ион} \cdot R \cdot T}{(n \cdot F)^2 \cdot \left[V_O^{\bullet\bullet}\right]} \qquad (2.15)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $\left[V_O^{\bullet\bullet}\right]$– концентрация кислородных вакансий, определяемая как индекс кислородной нестехиометрии (δ), отнесенный к молярному объему (V_M) BFZY.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1 Кристаллическая структура $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.1), для всех исследованных BCZYFx подтверждено образование чистой фазы перовскита без каких-либо примесей. В зависимости от концентрации железа (x) при комнатной температуре обнаруживаются различные структуры перовскита; результаты уточнения Ритвельда (рисунок 3.2, таблица 3.1) указывают на ромбическую структуру (пространственная группа $Imma$) для BCZYF0, ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}c$) для BCZYF0,1 и кубическую (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) для других составов (т.е. BCZYF0,2–BCZYF0,7).

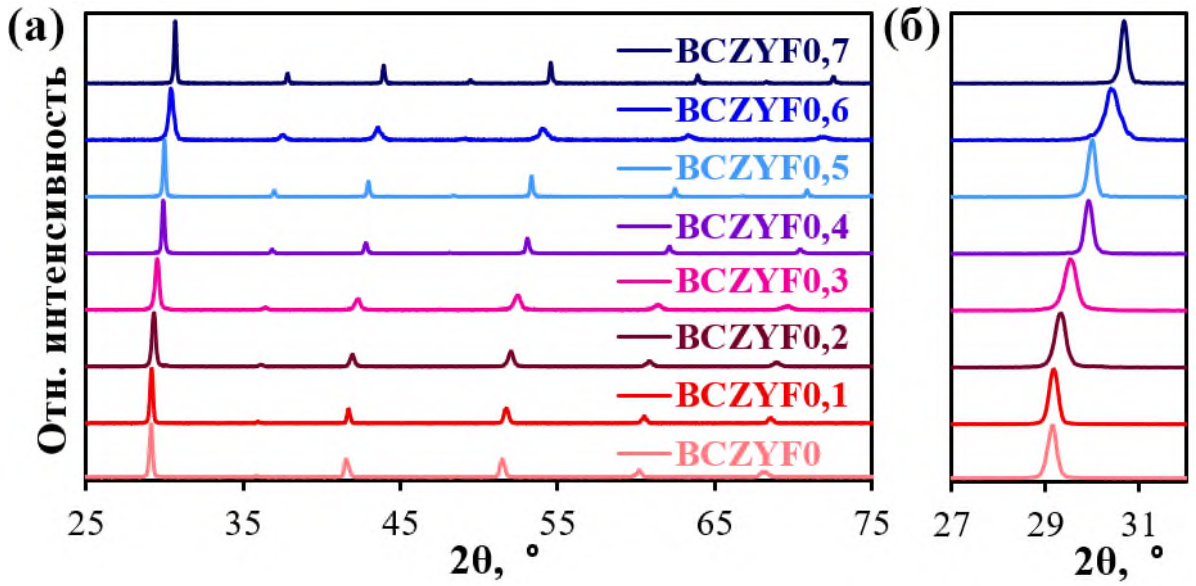


Рисунок 3.1 – РФА материалов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ спеченных при 1450 °C для x = 0...0,2 и 1350 °C для x = 0,3…0,7; (а) – в широком и (б) в узком диапазоне углов

Для того чтобы оценить влияние концентрации железа на структурные особенности материалов, параметры решетки различных структур перовскита были приведены к псевдокубической системе следующим образом: $a_p = (a \cdot b \cdot c/n)^{1/3}$, $a_p = (a^2 \cdot c/4 \cdot m)^{1/3}$ и $a_p = a$. Здесь a, b и c – параметры решетки соответствующей структуры, а n и m – количество элементарных ячеек. Можно видеть, что с увеличением концентрации железа в BCZYFx происходит монотонное уменьшение параметра решетки (рисунок 3.1б). Это согласуется с правилом Вегарда, предполагающим образование твердых растворов (рисунок 3.3). Наблюдаемое изменение параметра решетки обусловлено размерным эффектом, заключающимся в различии между ионными радиусами основных катионов

($r_{Ce^{4+}} = 0{,}870$ Å с координационным числом 6 по системе Шеннона [205]) и введенным допантом, который может существовать в различных состояниях ($r_{Fe^{4+}} = 0{,}585$ Å, $r_{Fe^{3+}_{\text{ВС}}} = 0{,}645$ Å и $r_{Fe^{3+}_{\text{НС}}} = 0{,}550$ Å).

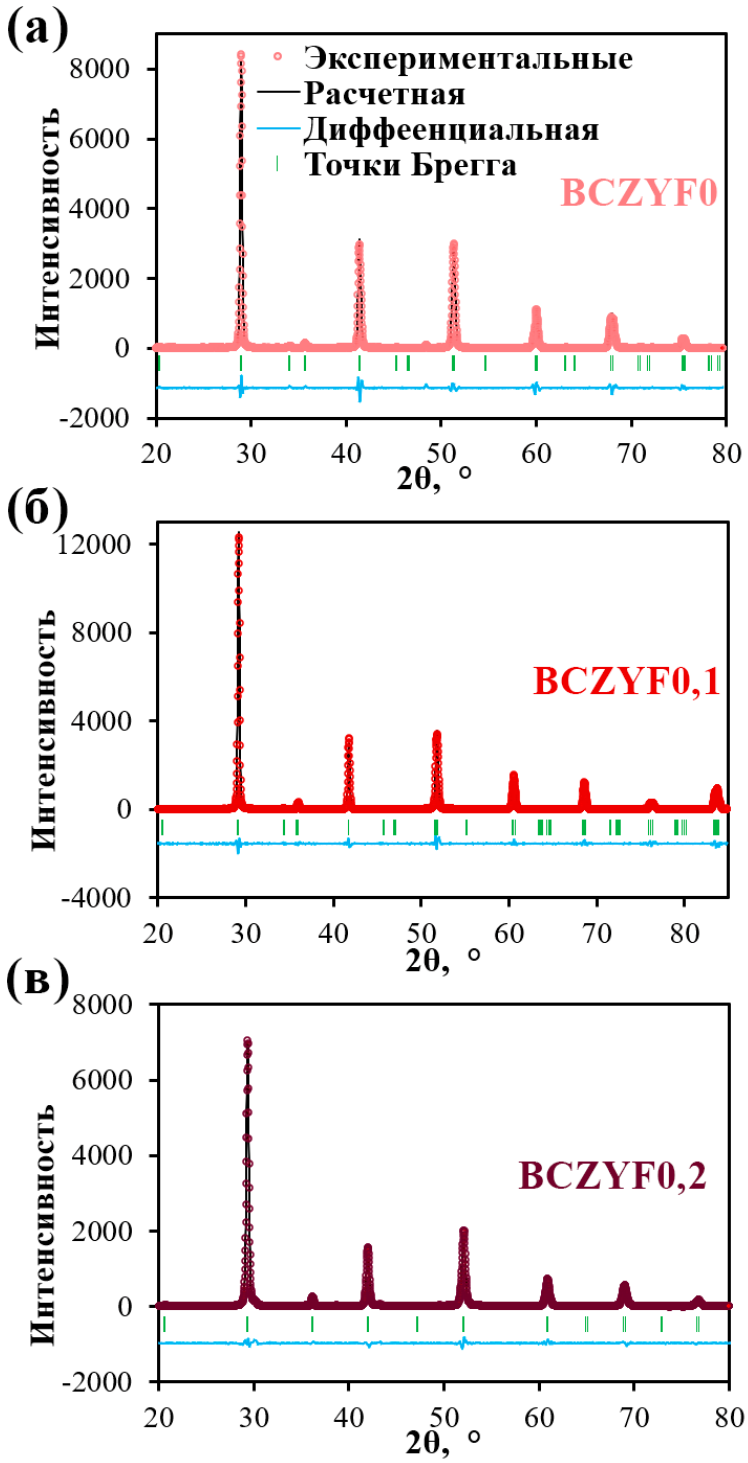


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ при уточнении методом Ритвельда для (а) BCZYF0, (б) BCZYF0,1, (в) BCZYF0,2

Следует отметить, что метод ЦНС позволяет получать однофазные материалы во всем диапазоне концентраций железа: от недопированных до сильно допированных образцов. Фазовая структура перовскитов ABO_3 зависит от множества факторов, включая матричные катионы A и B, концентрацию и тип допантов, их окислительно-восстановительные свойства, катионную и анионную нестехиометрию и даже технологические факторы (температуры высокотемпературной обработки, время выдержки) [42–44]. Когда барий занимает A-подрешетку, а церий или цирконий – B-подрешетку, однофазные материалы $BaCeO_3$ с ромбической структурой и $BaZrO_3$ с кубической структурой стабильны при комнатной температуре.

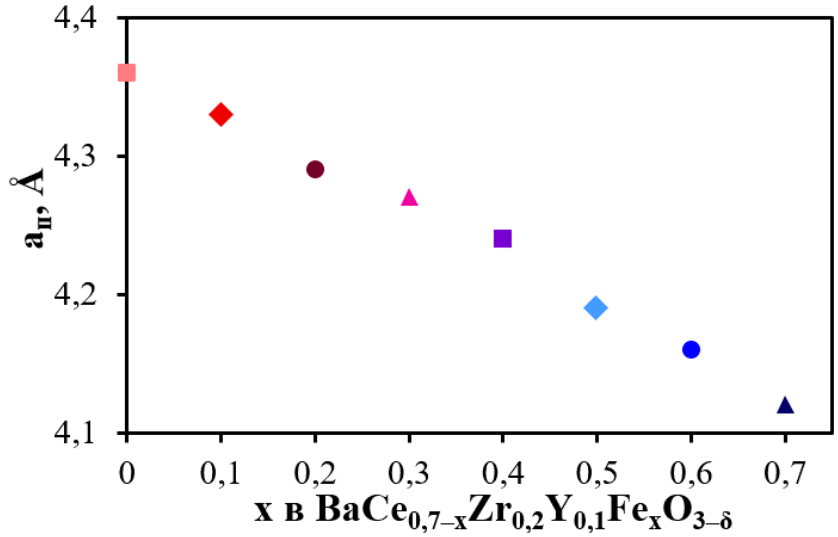


Рисунок 3.3 – Концентрационная зависимость параметра псевдокубической решетки образцов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$

Таблица 3.1 – Параметры элементарной ячейки материалов с общей формулой $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, а также результаты уточнения их структуры методом Ритвельда

Параметры	x=0	x=0,1	x=0,2	x=0,3	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0.7
Пространственная группа	$Imma$	$R\bar{3}c$ (a=b≠c)	$Pm\bar{3}m$ (a=b=c)					
a, Å	6,16	6,11	4,29	4,27	4,24	4,19	4,16	4.12
b, Å	8,65							
c, Å	6,19	15,02						
V, Å	331,64	560,78	79,20	77,67	75,97	73,78	71,72	69.73
$a_п$	4,36	4,33	4,29	4,27	4,24	4,19	4,16	4.12
R_{wp}, %	23,5	16,6	34,1	24,2	16,8	14,8	17,9	15
R_{exp}, %	10,7	9,7	11,0	11,6	11,1	12,3	11,5	10.3
R_p, %	19,9	12,1	27,5	19,6	12,3	14,2	13,6	11.6
Bragg – R	14,7	4,4	9,4	8,0	5,3	4,9	4,6	3.9
χ^2	4,8	2,9	9,6	4,4	2,3	2,7	4,1	2.3

В случае $Ba(Ce,Zr)O_3$, допированного M-переходными элементами, могут быть

получены различные результаты в отношении фазовой структуры и чистоты полученных производных (таблица 3.2). При допировании железом в системе на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ образуется ограниченный ряд твердых растворов. Согласно многочисленным работам [170, 171, 172, 206, 95], в системе $BaCe_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ существуют два диапазона твердых растворов, которые ограничены составами с x = 0,15 и 0,85, тогда как при промежуточных значениях x формируются двухфазные системы. Такой низкий предел растворимости можно объяснить большими различиями в ионных радиусах между основным ($r_{Ce^{4+}} = 0{,}870$ Å, к.ч. = 6) и вводимыми ($r_{Fe^{4+}} = 0{,}585$ Å, $r_{Fe^{3+}_{\text{ВС}}} = 0{,}645$ Å, к.ч. = 6) катионами, которые вызывают энергетически неблагоприятные условия для формирования стабильной структуры. Аналогично ограниченный диапазон для сильно допированных железом оксидов ($0{,}85 \leq x \leq 1$) подтверждает это предположение [207–213]. Однако, как показано в данной работе, метод ЦНС позволяет получить однофазные материалы во всём диапазоне концентраций железа. Эти результаты можно объяснить за счет нескольких факторов. Во-первых, за счет хорошей гомогенизации, достигаемой благодаря образованию комплексов лимонной кислоты с катионами металлов, а также применения высоких температур спекания, в процессе которых происходит формирование твердых растворов между церий- и железо-обогащенными перовскитными фазами. Так, в части работ (таблица 3.2) сообщается об формировании двухфазных композитов, образование которых может быть связано с низкими температурами их синтеза.

Другим объяснением формирования широкого ряда однофазных материалов является использование дополнительных допантов (Y^{3+}, Zr^{4+}) при формировании твердых растворов между церий- и железо-обогащенными перовскитами. Далее это предположение подкреплено следующими литературными результатами, которые получены относительно недавно.

Раймонди с соавт. [221] в 2023 г. исследовали ионный и электронный транспорт сложных оксидов на основе $BaZr_{0,88-x}Fe_xY_{0,12}O_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0{,}8$). Авторам удалось получить однофазные материалы во всей области изменения концентрации железа, т.е. от чистого цирконата (x = 0) до чистого феррита (x = 0,8). Это также находится в противоречии с таблицей 3.2, согласно которой двухфазные системы формируются при промежуточных значениях ‘x’. Изучаемые сложные оксиды $BaZr_{0,88-x}Fe_xY_{0,12}O_{3-\delta}$ были синтезированы при температурах 1000–1100 °C, а затем спечены при 1600 °C для $0 \leq x \leq 0{,}06$, 1500 °C для $0{,}1 \leq x \leq 0{,}3$ и 1450 °C для $0{,}5 \leq x \leq 0{,}8$. Как можно видеть, и в этой работе температуры финальных обжигов были выше, чем те, что указаны в таблице.

Таблица 3.2 – Метод синтеза порошка, условия спекания и кристаллические структуры различных перовскитовых катодов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$

Состав	**Метод синтеза**	**Условия синтеза:**		**Фазовый состав**	**Ист.**
		T, °C	**t, ч**		
Fe-допированный $Ba(Ce,Zr)O_3$					
$BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$	Комбинированный ЭДТА-ЦНС метод	900 1100	10 10	Двойная фазовая система: $BaCe_{1-x}(Sm/Fe)_xO_{3-\delta}$ и $BaFe_{1-y}(Sm/Ce)_yO_{3-\delta}$ с орторомбической и гексагональной структурами, соответственно	170, 171
$BaZr_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$	Твердофазный синтез	1150	5	Кубическая структура	214
$BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$	Комбинированный ЭДТА-ЦНС метод	900	2	Двойная фазовая система: $BaCe_{0,15}Fe_{0,85}O_{3-\delta}$ и $BaCe_{0,85}Fe_{0,15}O_{3-\delta}$	172
		950	2		
		100	2		
$BaCe_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ (x = 0,15, 0,50, 0,85)	Метод Печини	1100	3	x = 0,15 – кубическая структура, x = 0,50 – двухфазный, x = 0,85 – орторомбическая структура	215
$BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0,9)	Метод Печини	1000	6	Кубическая структура	65
		1300–1500	10		
$BaZr_{0,85}Y_{0,1}Fe_{0,05}O_{3-\delta}$	Твердофазный синтез	1400	32	Кубическая структура	169
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$	Твердофазный синтез	1100	12±24	Орторомбическая структура	167
		1350	6		
$BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0,0, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 и 0,50)	Золь-гель сжигание	900	5	x = 0 ± 0,4 – кубическая структура, x = 0,5 – кубическая структура с $BaCO_3$ примесной фазой	173
$BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0,1, 0,2 и 0,33)	ЦНС	1000	10	x = 0 ± 0,3 – кубическая структура	63
$BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0,9)	ЦНС	1000	6	x = 0 ± 0,3 – кубическая структура, x = 0,8 – двойная фазовая система (кубическая и тетрагональная структуры)	216
$BaZr_{0,9-x}Yb_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,2 и 0,4)	ЦНС	1450	5	Кубическая структура	217
$BaFe_{0,9}Zr_{0,1}O_{3-\delta}$	Комбинированный ЭДТА-ЦНС метод	1100	5	Кубическая структура	218

Продолжение таблицы 3.2

Состав	Метод синтеза	Условия синтеза:		Фазовый состав	Ист.
		T, °C	t, ч		
$BaCe_{0,5}Fe_{0,3}Bi_{0,2}O_{3-\delta}$	ЦНС	1000	3	Орторомбическая структура с кубической второй фазой на основе $BaFeO_3$	219
$BaCe_{0,5}Fe_{0,5-x}Bi_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,1, 0,2 и 0,3)	ЦНС	1000	3	Двухфазная система с кубической и орторомбической структурой (с увеличением x концентрация кубической фазы постепенно уменьшается)	95
$BaCe_{0,5}Fe_{0,5-x}Bi_xO_{3-\delta}$ (x = 0,5)	Метод Печини	1000	3	Однофазный материал	220
Fe and Co содопированный $Ba(Ce,Zr)O_3$					
$BaFe_{0,6}Co_{0,3}Ce_{0,1}O_{3-\delta}$	Модифицированный метод Печини	1100	3	Однофазный материал	93
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	Комбинированный ЭДТА-ЦНС метод	800	5	Кубическая структура	146
$Ba_{0,9}Co_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	Комбинированный ЭДТА-ЦНС метод	1100	3	Кубическая структура	96
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,05, 0,1, 0,15)	Золь-гель метод	1000	5	Кубическая структура	152
$Ba_xCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (x = 1, 0,95, 0,9 и 0,85)	Комбинированный ЭДТА-ЦНС метод	1100	5	x = 1 ± 0,9 – кубическая структура, x = 0,85 – кубическая структура с примесью $Co_{3-x}Fe_xO_4$	144
$BaCo_xFe_{0,7-x}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$ (x = 0,2, 0,3, 0,4 and 0,5)	ЦНС	1050	3	Кубическая структура	128
$BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	Метод Печини	950	5	Кубическая структура	126
Fe– и Co–содопированный $Ba(Ce,Zr)O_3$					
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	Комбинированный ЭДТА-ЦНС метод	1100	10	Кубическая структура	149
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	Глицерин-нитратный метод	1100	4	Однофазный материал	99
$BaCo_{0,7}Fe_{0,3-x}Zr_xO_{3-\delta}$ (x = 0 ± 0,12)	Золь-гель метод	1100	8	x = 0, 0,02 – гексагональная структура с примесями Co_3O_4 и Fe_3O_4; x = 0,04±0,1 – кубическая структура, x = 0,12 – кубическая структура с примесью $BaZrO_3$	174

В другом исследовании этой же группы авторов [222] было показано, что в системе $BaCeO_3$–$BaFeO_3$ (или $BaCe_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$), действительно, формируются твердые растворы в ограниченных диапазонах x (примерно до 0,15 и после 0,85), а между ними – существует двухфазная область, см. Рисунок 3.4. Однако при акцепторном допировании иттрием границы двухфазной области сужаются со стороны высоких температур, благодаря чему возможно формирование однофазных соединений при использовании, например, более высоких температур спекания. Эти условия как раз и были реализованы в работе [223], а также в нашем исследовании. Поэтому формирование однофазных материалов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ при $\Delta x = 0,1$ является не случайным результатом, а следствием фазовой индивидуальности в системе $Ba(Ce,Zr,Y)O_3$–$Ba(Fe,Zr,Y)O_3$.

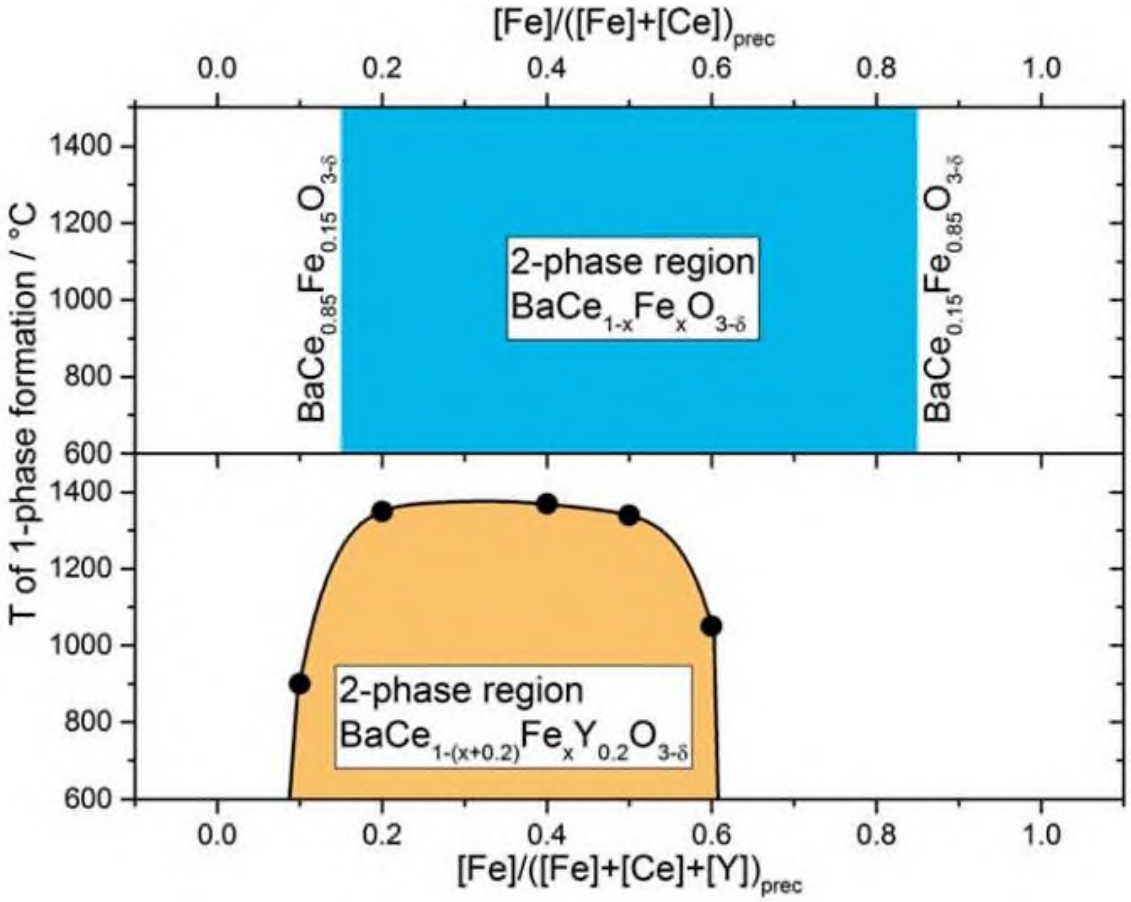


Рисунок 3.4 – Фазовая диаграмма в системе $BaCeO_3$–$BaFeO_3$ в случае отсутствия и наличия иттрия как акцепторного допанта [222].

3.2 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ

С целью исследования фазовой стабильности порошковых материалов для образца с x = 0,6 был проведен высокотемпературный рентгенофазовый анализ (ВТ-РФА) при 50–1000 °C с шагом измерения 50 °C. Как видно из рисунка 3.5 кубическая структура для

сложного оксида состава BCZYF0,6 сохраняется во всем температурном диапазоне; при этом не наблюдается формирование каких-либо примесей. После проведенного нагрева и последующего охлаждения параметры решетки BCZYF0,6 совпадали с исходными, свидетельствуя об обратимости процессов термического и химического расширения.

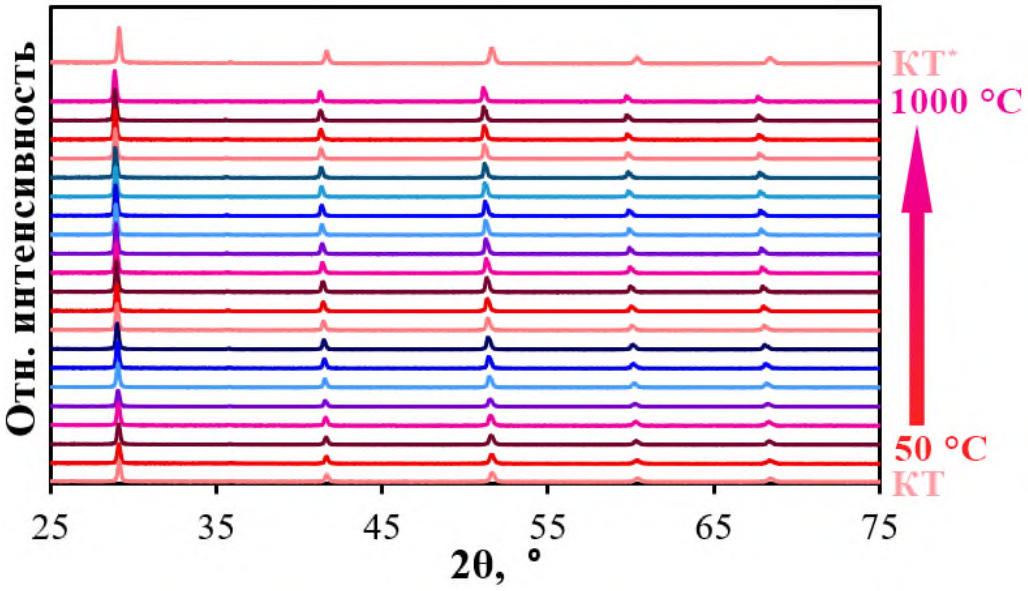


Рисунок 3.5 – Высокотемпературный РФА материалов состава $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ при 50–1000 °C с шагом 50 °C, КТ и КТ*

3.3 Морфология поверхности спеченной керамики.

Керамические образцы BCZYFx были исследованы с помощью РЭМ для анализа морфологии их поверхности, выявления наличия/отсутствия примесных фаз и определения параметров микроструктуры. Микрофотографии были представлены с разным увеличением из-за разного размера зерен (рисунок 3.6). Согласно независимому измерению по методу Архимеда, относительная плотность полученной керамики достигает 94%. При допировании железом базового оксида состава $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ можно выявить тенденцию, связанную с ростом зерен при постепенном увеличении концентрации железа: от среднего значения $2,4 \pm 0,2$ мкм для BCZYF0 до $7,1 \pm 0,4$ мкм для BCZYF0,7 при снижении температуры спекания с 1450 ℃ до 1350 °C (рисунок 3.7). Оба эти результата указывают на улучшение спекаемости при увеличении концентрации железа в рассматриваемой системе.

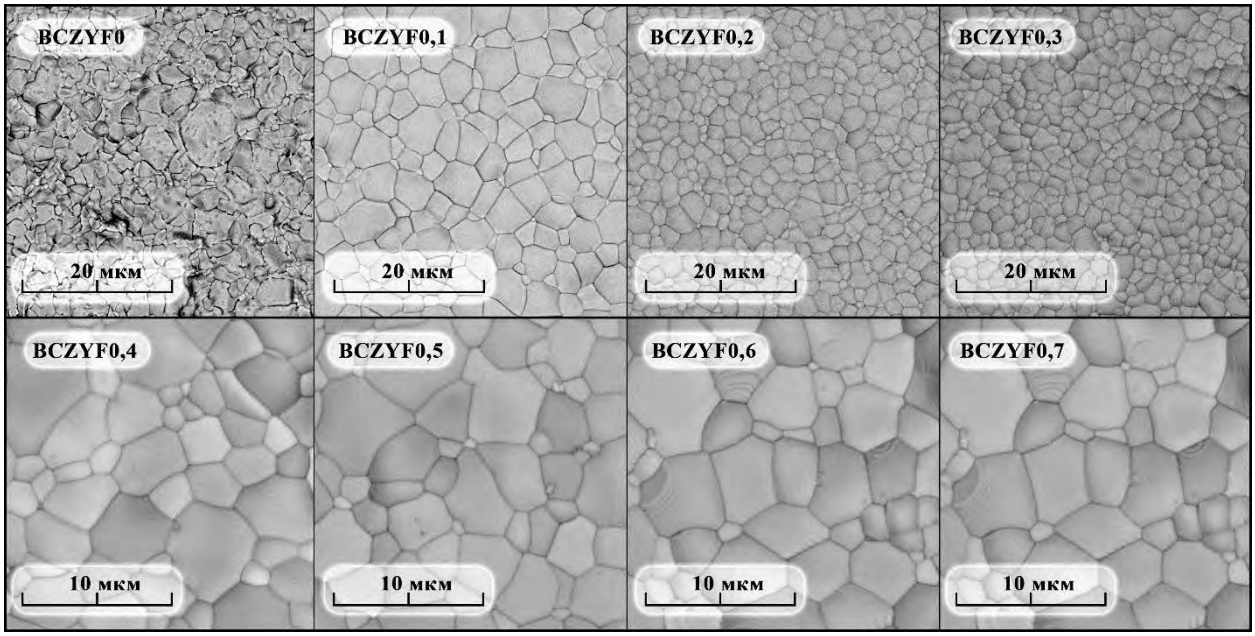


Рисунок 3.6 – Морфология поверхности керамики $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в режиме обратно рассеянных электронов

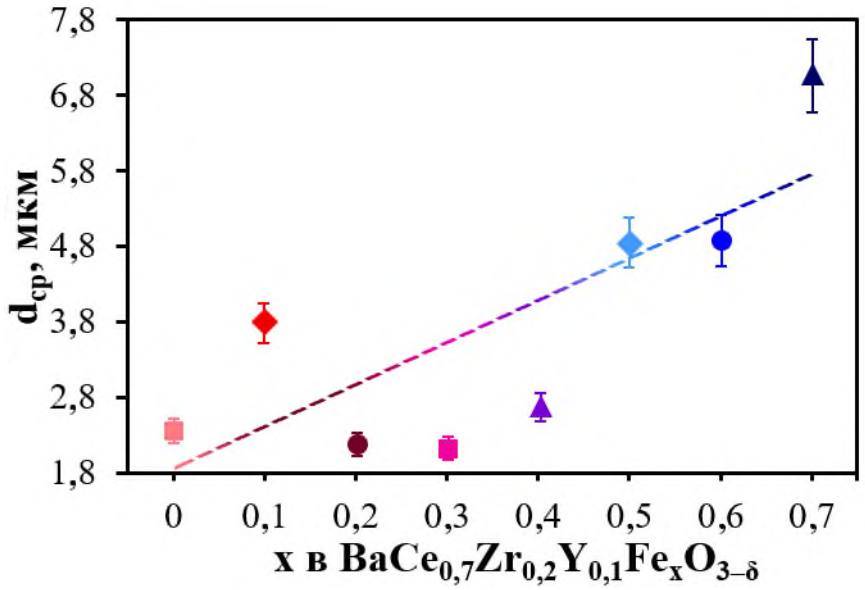


Рисунок 3.7 – Концентрационная зависимость среднего размера зерен для керамических образцов общего состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$

Для более детального анализа уплотнения исследуемых материалов была изучена кинетика спекания с применением дилатометрического метода. Данное исследование необходимо для определения температуры начала спекания ($T_{нс}$) и усадки образцов. Для этого спрессованные порошки в виде цилиндра высотой 1 см и диаметром 0,5 см помещали в дилатометр и нагревали до 1350 °С, выдерживая при этой температуре 15 минут, и затем охлаждали, рисунок 3.8. Пересечение касательных, проведенных к участку термического расширения порошка и участку интенсивной усадки, является температурой, при которой

начинается процесс спекания образцов, а разница между кривыми, соответствующими началу и концу измерений – общей усадке образцов.

Согласно полученным данным с увеличением x в BCZYFx происходит уменьшение $T_{нс}$ и возрастание усадки (с 11,9 % для x = 0,1, до 17,8 % для x = 0,7) спекаемой керамики. Таким образом, с увеличением концентрации вводимого железа происходит улучшение спекаемости керамики, что подтверждает данные микроструктурного анализа.

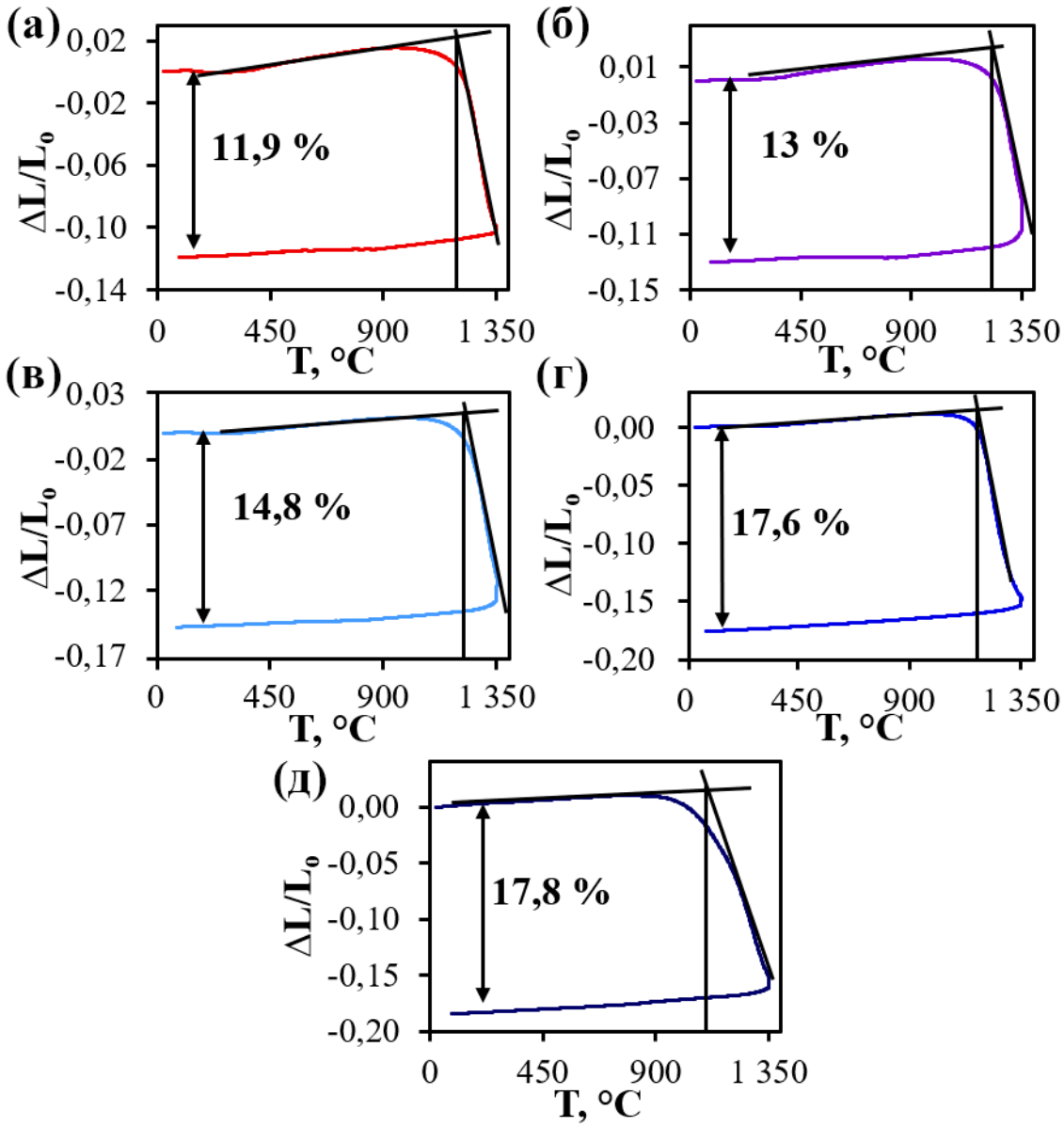


Рисунок 3.8 – Дилатометрические кривые образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, полученные при исследовании кинетики спекания: (а) BCZYF0,1, (б) BCZYF0,4, (в) BCZYF0,5, (г) BCZYF0,6, (д) BCZYF0,7

3.4 Кислородная нестехиометрия $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$

Для оценки зарядового состояния ионов железа в оксидах BCZYFx был использован метод термогравиметрического анализа (ТГ, рисунок 3.9). Сначала путем проведения ТГ в окислительной атмосфере определяли относительное изменение веса порошков, из чего рассчитывали относительное изменение содержания кислорода. Затем было установлено полное содержание кислорода в оксидах при комнатной температуре путем анализа потери веса соответствующих порошков, которые подвергали восстановлению в атмосфере 50%H_2/Ar.

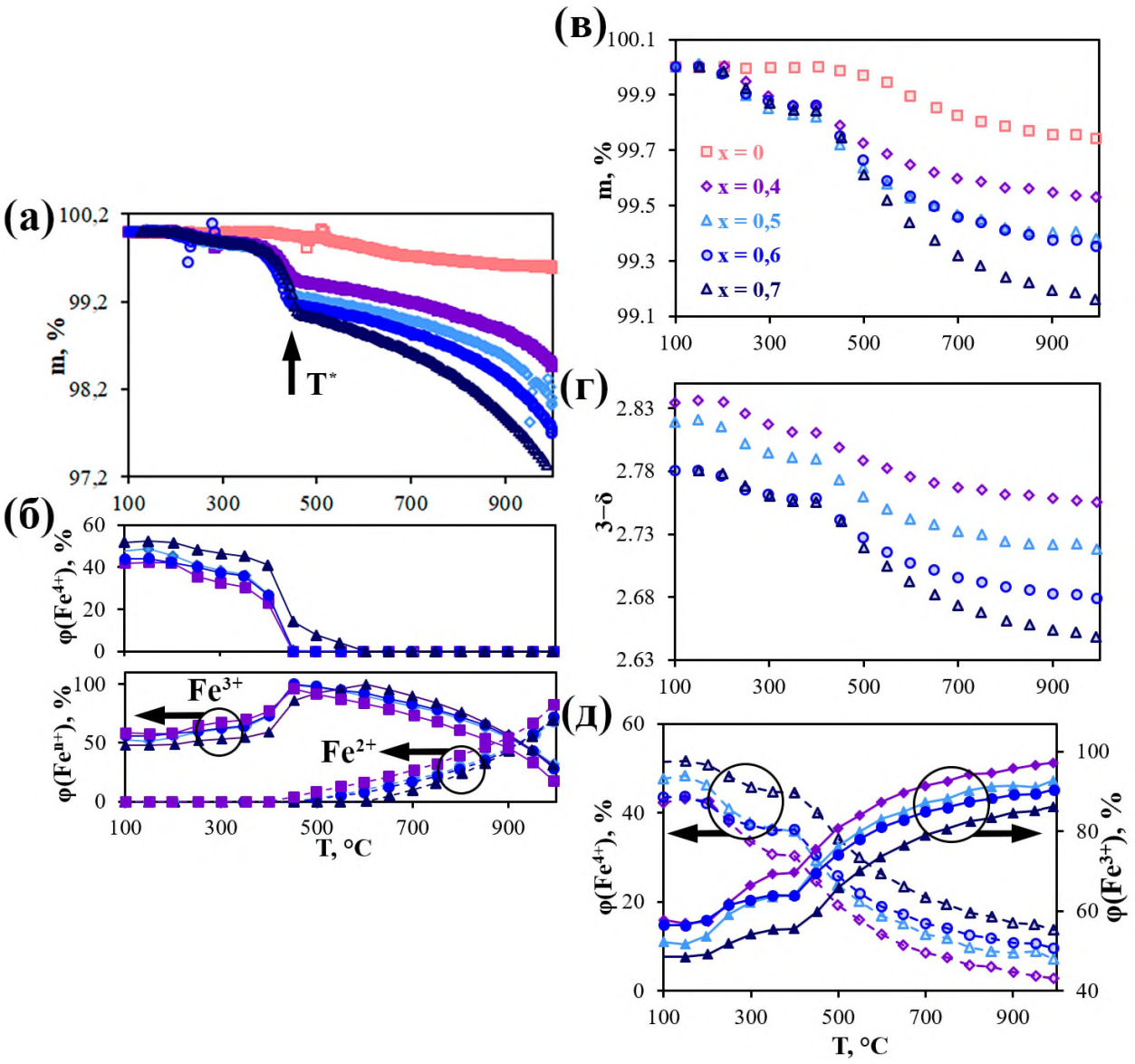


Рисунок 3.9 – Результаты термогравиметрии, полученные для порошков $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$: (а) изменение веса в атмосфере 50%H_2/Ar и (б) соответствующая мольная доля ионов железа; (в) изменение веса в атмосфере влажного воздуха, (г) соответствующее содержание кислорода и (д) мольная доля ионов железа

На рисунке 3.9а показано изменение веса порошков BCZYFx при их восстановлении. Будучи протонным проводником, базовый материал (т.е. не содержащий железо, x = 0) претерпевает незначительную потерю веса (0,4%) из-за его дегидратации ($2OH_O^{\bullet} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + O_O^x + H_2O\uparrow$ [224, 225]). В это же время образцы, допированные железом, демонстрируют бóльшую потерю веса (до 3% при 1000 °C). При нагревании железосодержащих образцов в восстановительной атмосфере происходит постепенное восстановление катионов железа от состояния Fe^{4+} до Fe^{3+}, сопровождающееся удалением части решеточного кислорода, которое можно описать квазихимическим уравнением 3.1, с образованием воды. При достижении критической температуры T*, практически всё железо в кристаллической решетке восстанавливается до степени 3+. Процесс этого восстановления может быть описан уравнением 3.2. Подробнее, мольное содержание железа в степени окисления 4+ (*y*) и 3+ (*x*) при комнатной температуре остается неизвестным, тогда как при достижении T* в атмосфере 50%H_2/Ar предполагается содержание железа в состоянии преимущественно 3+. Таким образом зная *x*, можно рассчитать количество кислорода при T*. В свою очередь катионный состав при T* может быть использован в качестве референтной точки для расчета *y*, *x* и количества кислорода при комнатной температуре. Дальнейшее увеличение температуры после T* провоцирует дальнейшее удаление решеточного кислорода (уравнение 3.3) с продолжающимся частичным восстановлением катионов железа от состояния Fe^{3+} до Fe^{2+}(уравнение 3.4, рисунок 3.9б) и образованием воды Следует отметить, что более глубокое восстановление образцов в сочетании с образованием металлической фазы железа может происходить при очень высоких температурах. Однако количество таких металлических фаз очень низкое и не может быть фактором разрушения основной сложной фазы. Яркий пример подтверждения такого вывода приведен на рисунке 3.10.

$$2Fe_{Ce}^{x} + O_o^x \rightarrow 2Fe'_{Ce} + V_O^{\bullet\bullet} + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (3.1)$$

Здесь Fe_{Ce}^{x}– ионы железа с степенью окисления 4+, Fe'_{Ce} – ионы железа с степенью окисления 3+, O_o^x– кислород в своем регулярном положении в кристалле, $V_O^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии.

$$BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_y^{4+}Fe_{x-y}^{3+}O_{2,95-\frac{x-y}{2}} \xrightarrow[T^*]{H_2} BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_x^{3+}O_{2,95-\frac{x}{2}} + \frac{y}{2}H_2O \qquad (3.2)$$

$$2Fe'_{Ce} + O_o^x \rightarrow 2Fe''_{Ce} + V_O^{\bullet\bullet} + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (3.3)$$

Здесь Fe''_{Ce} представляет ионы железа со степенью окисления 2+.

$$BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_x^{3+}O_{2,95-\frac{x}{2}} \xrightarrow[T>T^*]{H_2} BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{x-t}^{3+}Fe_t^{2+}O_{2,95-\frac{x+t}{2}} + \frac{t}{2}H_2O \quad (3.4)$$

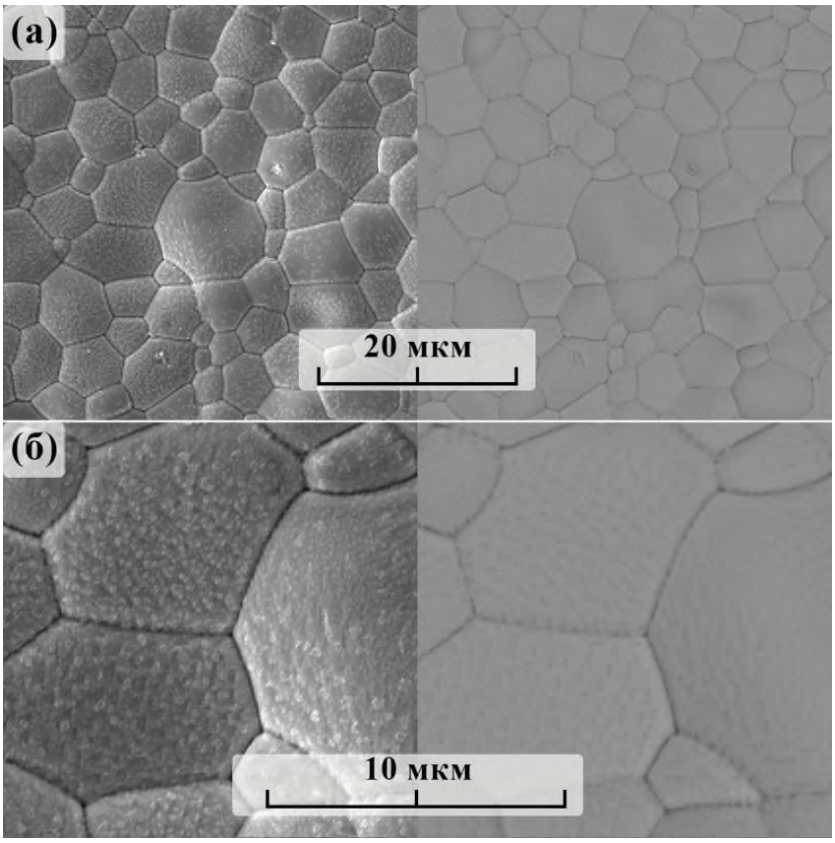


Рисунок 3.10 – Морфология поверхности керамического образца $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ после проведения измерений проводимости в атмосфере влажного водорода ($3\%H_2O/H_2$). Панели (а) и (б) соответствуют различным увеличениям в режимах SEI и BES

В случае исследования образцов в окислительных условиях, снижение веса железосодержащих образцов при нагревании (рисунок 3.9в) тоже связано с удалением решеточного кислорода (уравнение 3.1), сопровождаемого частичным восстановлением катионов железа от состояния Fe^{4+} до Fe^{3+}. Количество кислорода при комнатной температуре, рассчитанное после измерений в восстановительной атмосфере из уравнения 3.2, было использовано для расчета количества кислорода (δ) при нагревании в окислительных условиях (рисунок 3.9г). Опираясь на полученные значения δ, было рассчитано мольное содержание катионов железа со степенью окисления 4+ (*z*) и 3+ (*x*) с использованием уравнения 3.5, полученные данные представлены на рисунке 3.9д.

$$BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_y^{4+}Fe_{x-y}^{3+}O_{2,95-\frac{x-y}{2}} \xrightarrow{T} BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_z^{4+}Fe_{x-z}^{3+}O_{2,95-\frac{x-z}{2}} + \frac{y-z}{2}O_2 \quad (3.5)$$

Потеря веса BCZYF0 при нагревании в окислительных условиях достигает ~0,26%, что указывает на дегидратацию этого материала. Однако это изменение на 35% меньше, чем в восстановительных условиях. Наиболее вероятным объяснением этой разницы является либо частичное восстановление Ce^{4+}-ионов при проведении ТГ-измерений в 50%H_2/Ar [226], либо изменения в механизме гидратации [227].

Несмотря на оценочный характер полученных данных (измерения проводились при постепенном нагревании, т.е. в неравновесных условиях), можно выявить следующую закономерность: допирование BCZYF0 железом приводит к увеличению доли Fe^{4+}-ионов в окислительных условиях, что может улучшить смешанную ионно-электронную проводимость таких материалов.

3.5 Термическое расширение керамических материалов.

Термическое расширение керамических материалов BCZYFx, измеренное в условиях окружающего воздуха, представлено на рисунке 3.11а. Как видно, допирование железом сильно влияет на дилатометрические кривые, которые начинают демонстрировать нелинейное поведение. Это может быть связано с различными причинами: фазовые переходы, химическое расширение, связанной с гидратацией/дегидратацией, и эффекты химического расширения, связанные с окислением/восстановлением.

Не содержащий железо образец BCZYF0, имеющий ромбическую структуру при комнатной температуре (таблица 3.3), претерпевает серию фазовых переходов: в ромбоэдрическую, а затем из ромбоэдрической в кубическую структуру. Температура последнего фазового перехода находится в области 300 °C для соединения $BaCe_{0,6}Zr_{0,2}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ близкого состава [228]. Кроме того, дегидратация BCZYF0 происходит при температурах выше 450 °C, как показано на рисунке 3.9г. Это также приводит к изменению дилатометрической зависимости из-за соответствующего изменения дефектной структуры протонпроводящих материалов, включая уменьшение концентрации протонных дефектов и образование кислородных вакансий [229].

Поскольку допирование железом способствует формированию кубической структуры BCZYFx при комнатной температуре (для $x \geq 0,2$), при более высоких температурах фазовые переходы не происходят, что подтверждено данными рисунка 3.4. В связи с этим наблюдаемый изгиб на кривых дилатометрии вызван связанным с pO_2

химическим расширением, которое реализуется в соответствии с процессами ОВР (см. рисунок 3.9а). Как было отмечено выше, нагревание порошков BCZYFx в атмосфере воздуха приводит к интенсивной потере решеточного кислорода (рисунок 3.9г) и постепенному восстановлению ионов Fe^{4+} до Fe^{3+} (рисунок 3.9ж). Эффект химического расширения обусловлен тем, что ионные радиусы восстановленных катионов больше ионных радиусов соответствующих окисленных катионов. Когда содержание переходного катиона в BCZYFx становится выше, формируется более выраженный изгиб в результате большего вклада химического расширения в общую термохимическую деформацию материалов.

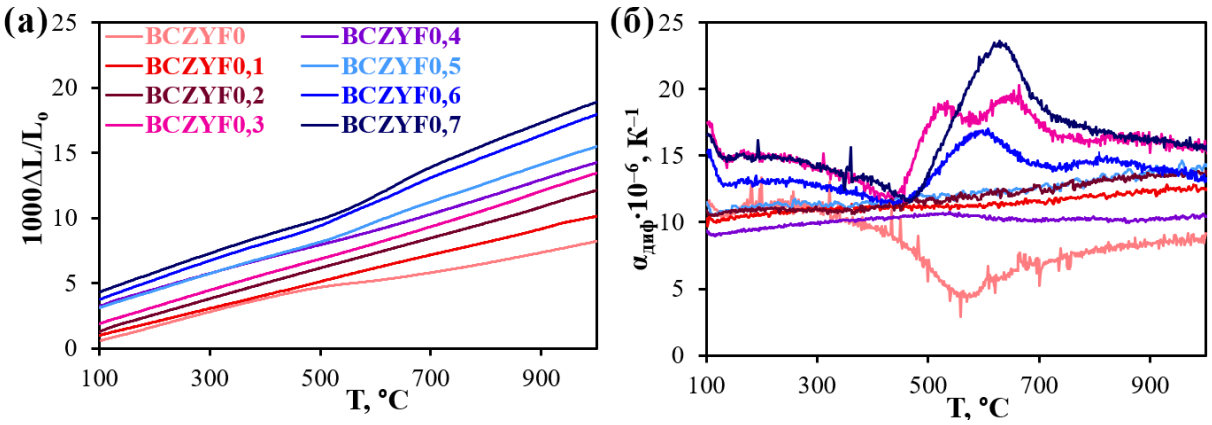


Рисунок 3.11 – Динамика термического расширения керамических материалов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ при нагревании в окружающем воздухе: (а) температурные зависимости относительного линейного изменения размеров керамических образцов и (б) дифференциальные значения относительного линейного расширения

В связи с тем, что даже после допирования железом сохраняется перовскитная структура базового церато-цирконата бария, а также сохраняются матричные катионы (Ba^{2+}, Ce^{4+}, Zr^{4+}), можно предположить наличие протонного транспорта в таких сложных оксидах [230]. Вероятно, что в BCZYFx при нагревании происходят процессы дегидратации, однако эффект химической деформации, связанный с pH_2O (из-за меньшей степени гидратации/дегидратации), незначителен по сравнению с эффектом, вызванным процессами ОВР (происходящими выше ~460 ± 10 °C согласно дилатометрическим данным, таблица 3.3). Для образцов с x = 0,1 и 0,2 эффект химической деформации, связанный с pH_2O, может компенсироваться эффектом, связанным с pO_2, поскольку их температурная зависимость ТКЛР (рисунок 3.11б) практически линейна в диапазоне 100–900 °C.

Таблица 3.3 – Значения ТКЛР для $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ и некоторых родственных материалов на основе M-допированного $Ba(Ce,Zr)MO_{3-\delta}$ (где M = Co, Fe).

Состав	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}				Ист.
	$T_{НТ/ВТ}$, °C**	НТ*	ВТ*	50–1000 °C	
BCZYF0	550	10,2	7,7	8,2	н.и.
BCZYF0,1	900	10,2	8,5	10,1	н.и.
BCZYF0,2	900	11,7	13,3	11,8	н.и.
BCZYF0,3	470	12,5	13,3	12,8	н.и.
BCZYF0,4	470	11,8	12,8	12,1	н.и.
BCZYF0,5	450	12,7	14,5	13,9	н.и.
BCZYF0,6	450	14,2	16,8	16,0	н.и.
BCZYF0,7	460	14,3	17,8	16,6	н.и.
$BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	600	16,1	24,8	18,5 (100–1000 °C)	[231]
$BaCe_{0,15}Fe_{0,85}O_{3-\delta}$	600	14,3	26,4	20,4 (30–1200 °C)	[232]
$BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	490	17,6	26,7	22,9 (300–800 °C)	[233]
$BaCo_{0,2}Fe_{0,5}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	500	10,4	14,6	11,8 (30–800 °C)	[234]
$BaCo_{0,3}Fe_{0,4}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	500	11,2	15,3	12,7 (30–800 °C)	
$BaCo_{0,4}Fe_{0,3}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	490	11,9	16,4	13,8 (30–800 °C)	
$BaCo_{0,5}Fe_{0,2}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$	520	14,2	16,6	14,4 (30–800 °C)	

*НТ и ВТ – низкотемпературный и высокотемпературный диапазоны соответственно,

**$T_{НТ/ВТ}$ – температура, разделяющая эти два диапазона, н.и. – настоящее исследование

Большая концентрация железа (как и других переходных элементов) в $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ нежелательна с точки зрения механической совместимости таких модифицированных материалов с протонпроводящими электролитами (таблица 3.3): здесь можно выделить не только увеличение термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) в низкотемпературном диапазоне, но и усиление эффектов химического расширения, что приводит к увеличению кажущегося ТКЛР в 2–3 раза (в высокотемпературном диапазоне) по сравнению с аналогичными величинами ТКЛР для современных протонных проводников.

3.6 Химическая совместимость с электролитами

В рамках настоящей работы было проведено исследование химического взаимодействия $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ с широко изученными электролитными материалами на основе церато-цирконатов (на примере $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$, BCZYYb) проводили при трех температурах: 1200, 1250 и 1350 °C. Выбор температур был обусловлен необходимостью исследования взаимодействия между разными составами при условиях, сильно завышенных относительно реальных условий припекания электродов или их работы в составе электрохимических ячеек. Прокаленные смеси порошков потенциальных

электродов BCZYFx (x = 0,5, 0,6, 0,7) и электролита BCZYYb идентифицировали при помощи РФА (рисунки 3.12–3.14). Исходный порошок синтезированного электролита BCZYYb имеет тетрагональную структуру с пространственной группой $R\overline{3}c$, а BCZYFx – кубическую структуру с пространственной группой $Pm\overline{3}m$.

Установлено, что после прокалки смесей, содержащих BCZYFx и BCZYYb в массовом соотношении 1:1, при 1200 °C не наблюдается появление примесных рефлексов на дифрактограммах, которые могли бы появляться за счет химического взаимодействия (рисунок 3.12). Согласно уточнению методом Ритвельда, представленным в таблице 3.4, идентифицированные пики рентгенограмм полученной смеси соответствуют пространственным группам исходных порошков электролита и электродов. Как видно из рисунка 3.13 после длительной выдержки смесей при 1250 °C между рефлексами основной фазы наблюдается возникновение дополнительного пика, соответствующего образованию вторичной фазы, идентифицированной как цирконат бария. Чем выше концентрация железа, тем сильнее происходит это химическое взаимодействие. Объем элементарной ячейки образующейся фазы с пространственной группой $Pm\overline{3}m$ (таблица 3.5) больше, чем объем элементарной ячейки допированного железом цирато-цирконата бария с той же пространственной группой. Опираясь на размерный фактор, можно сделать вывод, что образующаяся фаза обеднена по железу из-за его меньшего ионного радиуса $r_{Fe^{4+}} = 0{,}585$ Å, $r_{Fe^{3+}_{\text{ВС}}} = 0{,}645$ Å в сравнении с ионными радиусами матричных катионов B-подрешетки ($r_{Ce^{4+}} = 0{,}87$ Å, $r_{Zr^{4+}} = 0{,}72$ Å, $r_{Y^{3+}} = 0{,}9$ Å).

Дальнейшее увеличение температуры до 1350 °C (рисунок 3.14) приводит к появлению примесной фазы, идентифицированной как диоксид церия с пространственной группой $Fm\overline{3}m$. Результаты уточнения методом Ритвельда указывают на то, что количество примесной фазы CeO_2 не превышает 4% (таблица 3.6). Фаза, определенная как феррит бария, сохраняет свою кубическую структуру, в отличие от фазы электролита, который приобретает ромбическую структуру с пространственной группой $Imma$.

Увеличение температуры, очевидно, приводит к усилению химического взаимодействия между электродами BCZYFx (x = 0,5, 0,6, 0,7) и электролита BCZYYb. Тем не менее, обозначенные температуры намного выше температуры припекания исследуемых электродов, а также значительно превышают значения рабочих температур ТОТЭ-H^+. Следовательно, отсутствие сильного химического взаимодействия между двумя материалами при 1200 °C, позволяет сделать вывод об относительной устойчивости этих фаз при более низких температурах эксплуатации. Этот результат является весьма

прогнозируемым, поскольку и электролитная, и электродная фаза состоит из комбинации тех же самых катионов. Это минимизирует (и даже исключает) формирование примесных фаз при долговременной высокотемпературной выдержки смесей этих порошков.

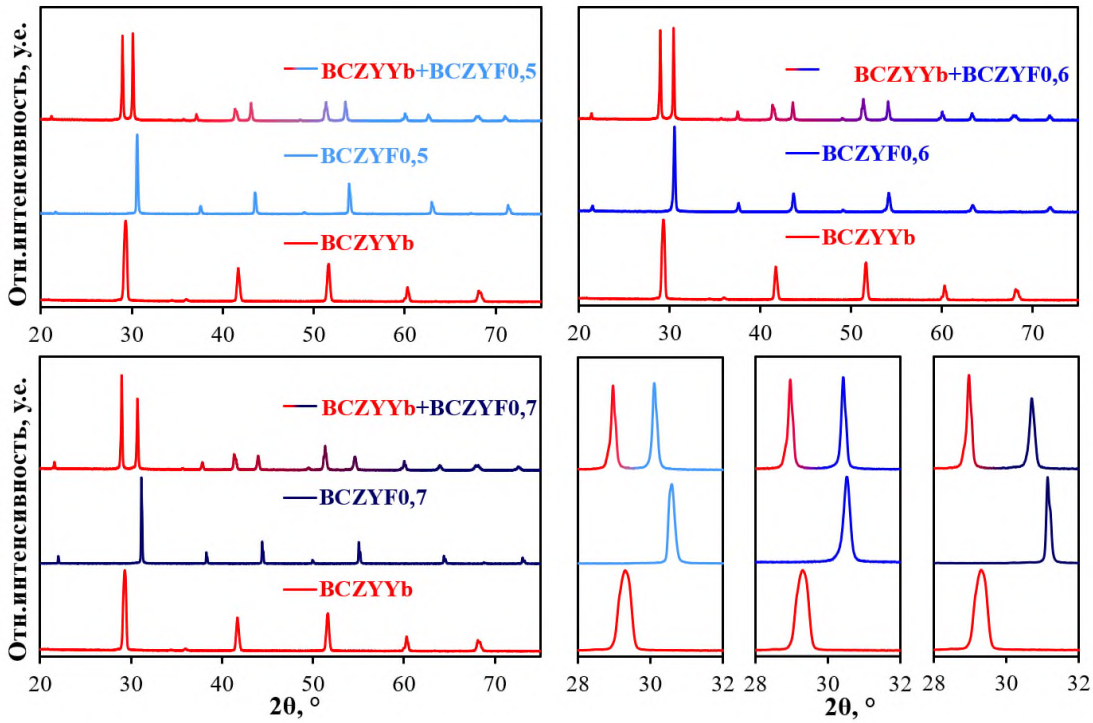


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы смесей $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ и $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ после их выдержки при 1200 °C в течении 10 часов

Таблица 3.4 – Параметры элементарной ячейки, уточненные методом Ритвельда, для порошков BCZYYb и BCZYFx после их совместного обжига при 1200 °C в течение 10 ч.

Образец	BCZYYb	BCZYYb+ BCZYF0,5		BCZYF0,5	BCZYYb+ BCZYF0,6		BCZYF0,6	BCZYYb+ BCZYF0,7		BCZYF0,7
Пр.гр.	*Imma*	*Imma*	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	*Imma*	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	*Imma*	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
a, Å	6,17	6,10	4,19	4,20	6,16	4,15	4,15	6,18	4,11	4,11
b, Å	8,70	8,67	4,19	4,20	8,69	4,15	4,15	8,69	4,11	4,11
c, Å	6,19	6,14	4,19	4,20	6,18	4,15	4,15	6,16	4,11	4,11
V, Å3	332,52	330,76	73,75	74,18	330,95	71,51	71,66	330,87	69,66	69,54
R_p	4,53	5,27		4,89	8,27		5,63	3,00		4,29
R_{exp}	5,26	6,91		5,34	13,69		5,00	6,72		5,12
R_{wp}	6,24	7,90		6,83	7,91		8,55	4,21		6,42
χ^2	1,41	1,31		1,64	0,33		2,93	0,39		1,57
Брэгг, %	2,66	4,55	2,15	4,32	2,88	1,87	4,51	1,90	4,48	2,66
мас, %		44,57	55,43		43,07	56,93		48,51	51,49	

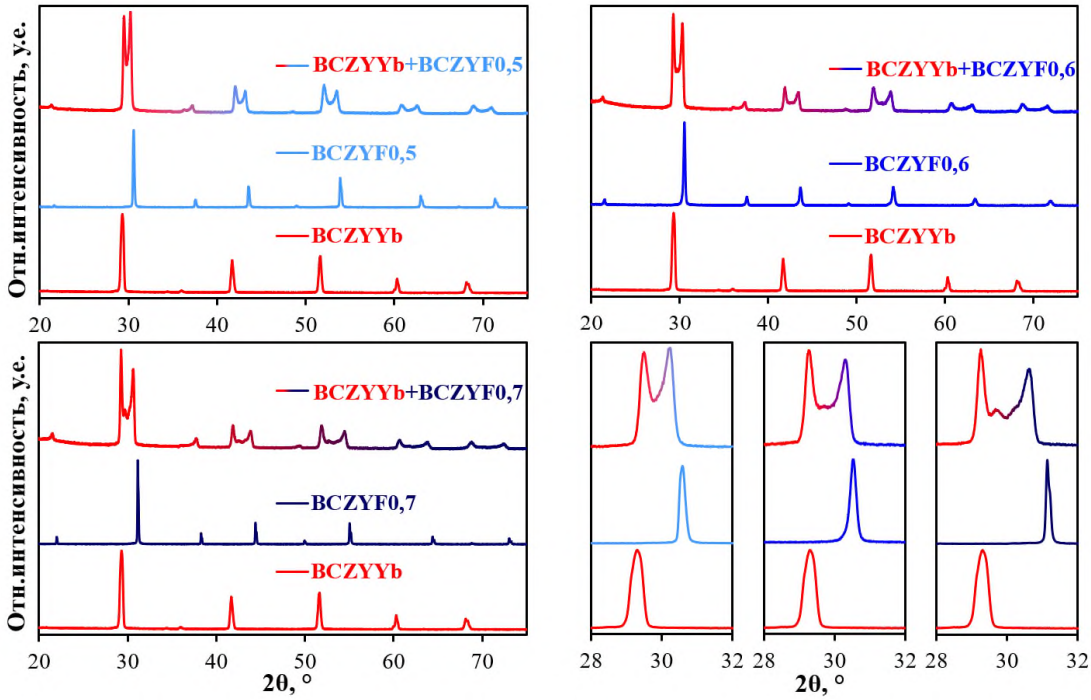


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы смесей $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ и $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ после их выдержки при 1250 °С в течении 10 часов

Таблица 3.5 – Параметры элементарной ячейки, уточненные методом Ритвельда, для порошков BCZYYb и BCZYFx после их совместного обжига при 1250 °С в течение 10 ч.

Образец	BCZYYb	BCZYYb+BCZYF0,5			BCZYF0,5	BCZYYb+BCZYF0,6			BCZYF0,6	BCZYYb+BCZYF0,7			BCZYF0,7
Пр. гр.	*Imma*	*R*$\bar{3}$*c*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*R*$\bar{3}$*c*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*
a, Å	6,17	6,10	4,26	4,22	4,20	6,11	4,24	4,17	4,15	4,31	4,26	4,13	4,11
b, Å	8,70	6,10	4,26	4,22	4,20	6,11	4,24	4,17	4,15	4,31	4,26	4,13	4,11
c, Å	6,19	14,99	4,26	4,22	4,20	14,88	4,24	4,17	4,15	4,31	4,26	4,13	4,11
V	332,52	558,19	77,31	75,15	74,18	555,02	75,23	75,23	71,66	566,09	74,42	157,82	69,54
R_p	4,53	10,4			4,89	12,3			5,63	15,6			4,29
R_{exp}	5,26	9,74			5,34	11,39			5,00	11,13			5,12
R_{wp}	6,24	10,0			6,83	11,3			8,55	15,3			6,42
χ^2	1,41	1,06			1,64	0,98			2,93	1,88			1,57
Брэгг, %	2,66	4,85	2,59	4,35	4,32	4,02	1,71	9,98	4,51	10,3	7,41	9,34	2,66
мас, %		29,16	38,68	32,16		19,39	56,56	24,05		27,14	42,12	30,73	

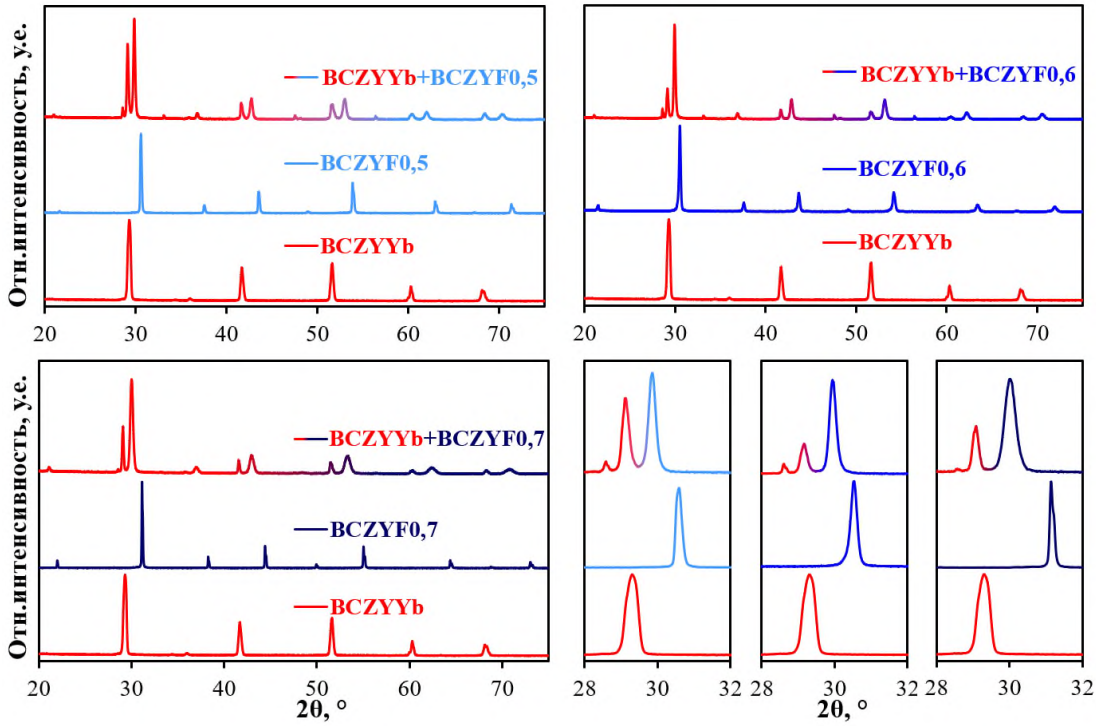


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы смесей $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ и $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ после их выдержки при 1350 °C в течении 10 часов

Fm$\bar{3}$*m*

Таблица 3.6 – Параметры элементарной ячейки, уточненные методом Ритвельда, для порошков BCZYYb и BCZYFx после их совместного обжига при 1350 °C в течение 10 ч.

Образец	BCZYYb	BCZYYb+BCZYF0.5			BCZYF0.5	BCZYYb+BCZYF0.6			BCZYF0.6	BCZYYb+BCZYF0.7			BCZYF0.7
Пр.гр.	*Imma*	*Imma*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Fm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Imma*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Fm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*R*$\bar{3}$*c*	*Pm*$\bar{3}$*m*	*Fm*$\bar{3}$*m*	*Pm*$\bar{3}$*m*
a, Å	6.17	6.10	4.23	5.40	4.20	6.14	4.22	5.41	4.15	6.13	4.21	5.40	4.11
b, Å	8.70	8.67	4.23	5.40	4.20	8.67	4.22	5.41	4.15	6.13	4.21	5.40	4.11
c, Å	6.19	6.14	4.23	5.40	4.20	6.11	4.22	5.41	4.15	15.07	4.21	5.40	4.11
V	332.52	325.11	75.67	157.79	74.18	325.41	75.23	157.91	71.66	566.09	74.42	157.82	69.54
R_p	4.53	8.84			4.89	14.9			5.63	7.16			4.29
R_{exp}	5.26	14.37			5.34	13.3			5.00	16.63			5.12
R_{wp}	6.24	10.3			6.83	16.16			8.55	6.48			6.42
χ^2	1.41	0.52			1.64	0.68			2.93	0.15			1.57
Bragg, %	2.66	3.29	1.02	3.28	4.32	14.80	7.48	19.70	4.51	1.66	0.49	8.48	2.66
мас. %		33.04	64.11	2.85		13.95	82.68	3.36		20.29	79.14	0.57	

3.7 Химическая устойчивость материалов в различных атмосферах

Помимо исследований химического взаимодействия с функциональными материалами важно оценить устойчивость новых фаз по отношению к различным компонентам газовой фазы. Для этого устойчивость сложных оксидов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ исследовали в атмосферах повышенной (70%) влажности, углекислого газа и водорода. Для этого образцы выдерживали в заданных условиях при

1100 °C в течение 10 ч. Затем проводили аттестацию фазового состава с использованием РФА, результаты которого представлены на рисунке 3.15.

Выдержка в атмосфере с повышенной влажностью (рисунок 3.15а) привела к выделению вторичной фазы цирконата бария только в образце BCZYF0,6, остальные образцы сохранили однофазную кубическую структуру. Рентгенограммы образцов, выдержанных в атмосфере углекислого газа (рисунок 3.15б), указывают на отсутствие взаимодействия образцов с компонентами газовой среды. Наибольшее влияние на фазовый состав оказала выдержка исследуемых сложных оксидов в атмосфере водорода (рисунок 3.15в). Для дифрактограмм всех трех керамических образцов характерно наличие рефлексов, соответствующих фазе восстановленного металлического железа. Так на рентгеновских спектрах BCZYF0,5 помимо рефлексов основной фазы феррита бария, наблюдаются рефлексы той же фазы со смещением в сторону меньших углов. Это может указывать на выделение родственной фазы с большим объемом элементарной ячейки, например, фазы на основе $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, обедненной железом. Это эффект может быть связан ионными радиусами допантов. Так как ионный радиус церия с координационным числом 6 ($r_{Ce^{4+}} = 0{,}870$ Å) значительно превышает ионный радиус железа в том же координационном числе ($r_{Fe^{4+}} = 0{,}585$ Å). Поэтому увеличение объема элементарной ячейки вторичной фазы сложного оксида обусловлено снижением количества железа и закономерным увеличением концентрации церия. В свою очередь, на результатах РФА образца BCZYF0,6 кроме рефлексов, указывающих на наличие металлического железа, имеется пик, соответствующий следовому количеству оксидов церия и циркония. Подытожив, можно сделать вывод, что образцы с x = 0,6 и 0,7 характеризуются приемлемой устойчивостью к рабочим атмосферам, что благоприятно с точки зрения использования этих материалов в качестве электродов ТОТЭ/ТОЭ.

Растровая электронная микроскопия была проведена для керамических образцов, выдержанных в различных атмосферах, рисунок 3.16. На всех микрофотографиях можно видеть, что материалы подверглись рекристаллизации с выделением мелких кристаллов основной фазы на поверхность. Микрофотографии образцов, выдержанных при повышенной влажности, подтверждают выводы, сделанные по результатам РФА. Так, на микрофотографии образца BCZYF0,6, помимо рекристаллизованных «чешуек» основной фазы, имеются явные признаки вторичной фазы цирконата бария – более светлые частицы на поверхности зерен. Микрофотографии партии образцов после выдержки в условиях водородах свидетельствуют о выделении восстановленного железа на поверхность зерен,

что подтверждается результатами РФА. При этом, количество и размер выделенных частиц восстановленного железа тем больше, чем выше концентрация Fe-допанта в структуре, что так же подтверждается результатами РФА.

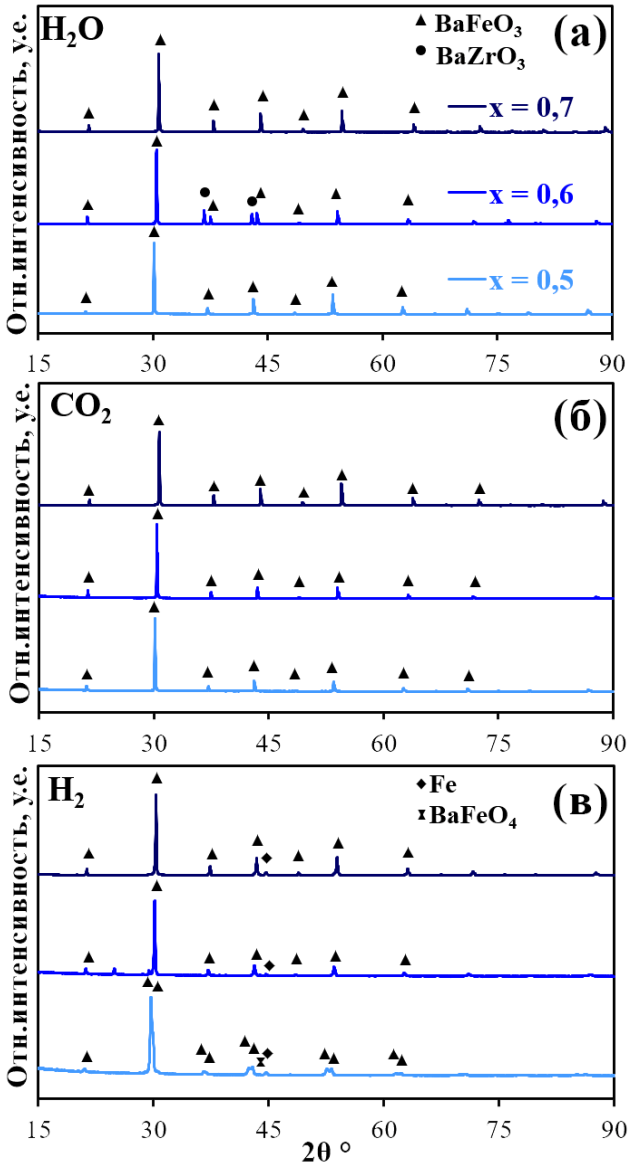


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы образцов состава BCZYFx после выдержки в атмосферах (а) повышенной (70%) влажности, (б) углекислого газа и (в) водорода при 1100 °С в течение 10 ч

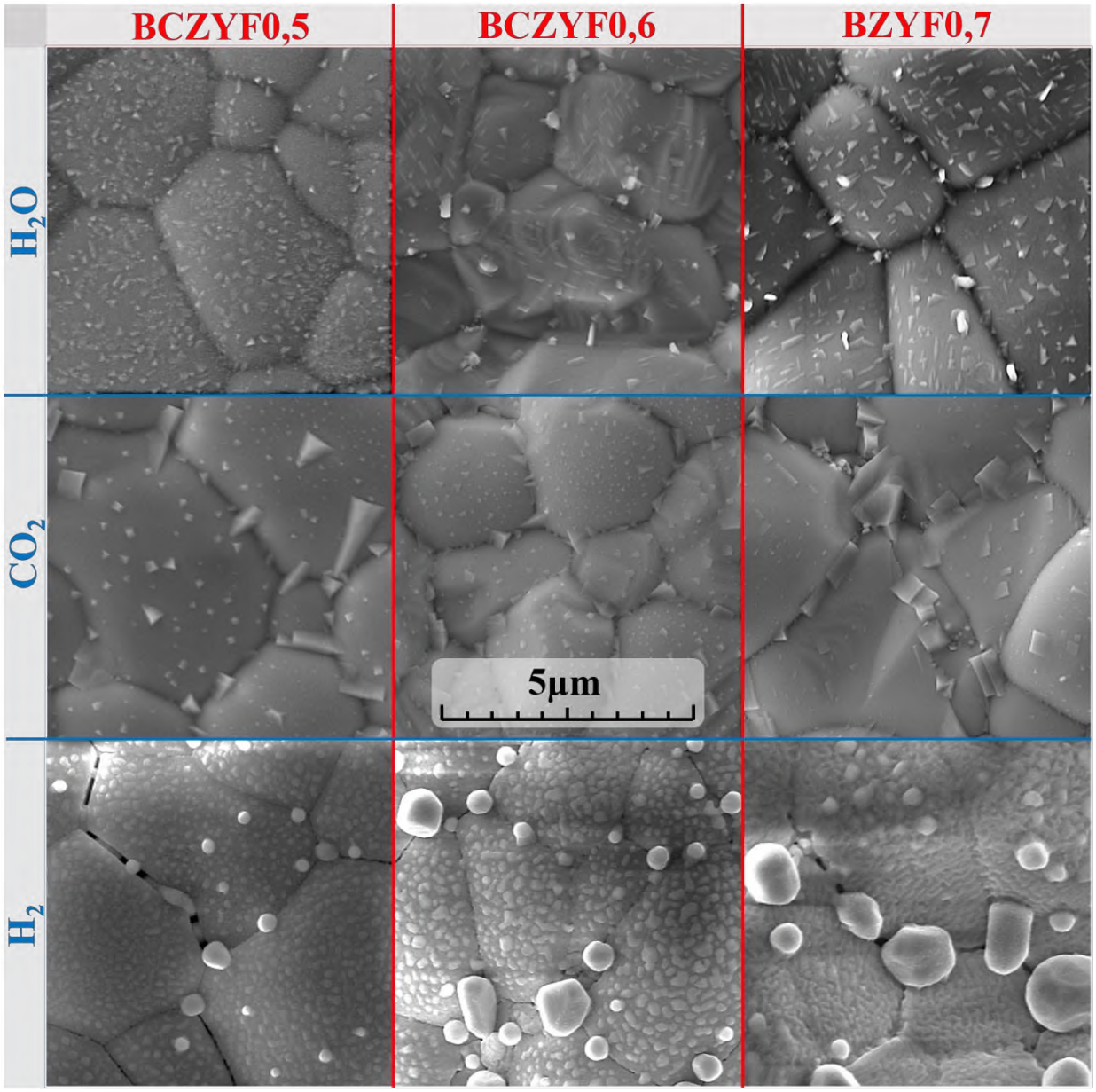


Рисунок 3.16 – Микрофотографии образцов состава BCZYFx после выдержки в атмосферах повышенной (70%) влажности, углекислого газа и водорода при 1100 °C в течение 10 ч

На рисунке 3.17 представлены ИК-спектры перовскитных сложных оксидов составов BCZYF0,5 и BCZYF0,7, записанных при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 3800 $см^{-1}$. Исследованные порошки предварительно были подвергнуты длительной выдержке в атмосферах H_2O, H_2 и CO_2. Сильные пики поглощения при 590 $см^{-1}$ приписываются к колебаниям растяжения связей Fe–O в октаэдрах [235–238] BO_6. Группам металл-кислород-металл (Fe-O-Fe) соответствуют пики при значениях волновых чисел 1120–1130 $см^{-1}$ [235]. При 2360–2370 $см^{-1}$ проявляются пики, соответствующие симметричным растягивающим колебаниям карбоксильной

группы [239]. В свою очередь пики ассиметричных колебаний этой же группы находятся на значениях 1420 [235, 239] и 1630 $см^{-1}$ [235]. Пики при 3465–3485 $см^{-1}$ свидетельствуют о растягивающих и деформационных колебаниях гидроксильной группы (H–O–H), адсорбированной из атмосферы [235]. Очевидно, что образец с x = 0,5 в меньшей степени подвержен воздействию водородной атмосферы. Кроме того, для образцов с x = 0,7 частоты колебаний и ширины полос поглощения больше (в сравнении с образцом, где x = 0,5) вне зависимости от атмосферы выдержки.

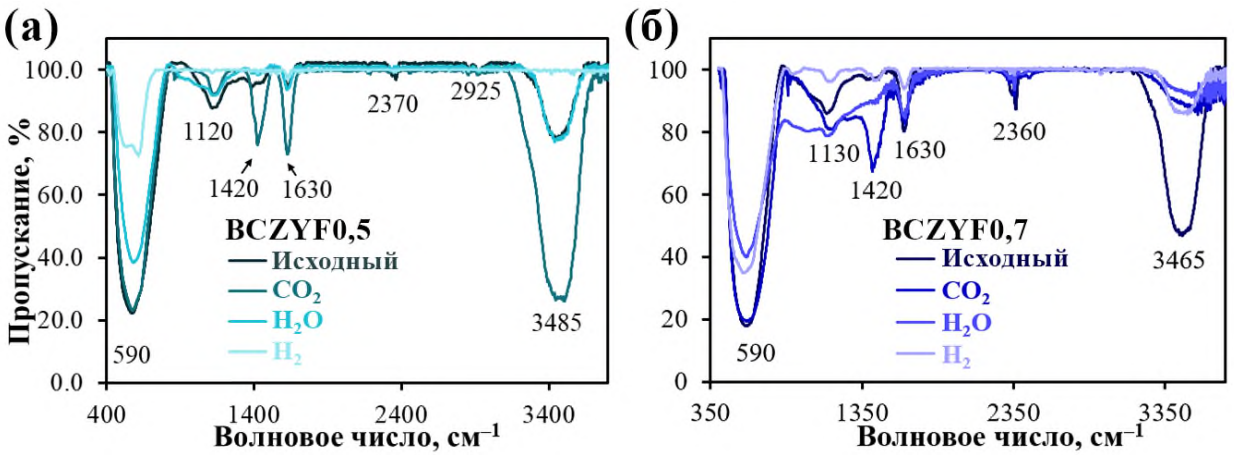


Рисунок 3.17 – ИК-спектры образцов состава BCZYFx после выдержки в атмосферах повышенной (70%) влажности, углекислого газа и водорода при 1100 °C в течение 10 ч для (а) BCZYF0,5; (б) BCZYF0,7

Рамановская спектроскопия была использована для картирования колебаний решетки, кристаллической структуры и обнаружения примесных фаз. Рамановские спектры для BCZYF0,5 и BCZYF0,7 представлены на рисунке 3.18а и б соответственно. В кристаллической структуре аналогичного кубического цирконата бария атом Ba расположен в вершине куба, атом Zr – в центре, а атом O – в центре грани. Здесь атом Zr образует октаэдр ZrO_6, а атом Ba – кубооктаэдр BaO_{12}. Идеальный кубический перовскит (ABO_3) обычно не должен проявлять никаких активных рамановских мод первого порядка, поскольку фононы их зонного центра находятся в центросимметричном положении. Однако, согласно литературным данным для кубических перовскитов, наблюдаются активные рамановские моды первого порядка, когда их центросимметрия нарушена или слегка искажена из-за присутствия дефектов, таких как кислородные вакансии, сформированные из-за акцепторного допирования, деформация и примеси. Существуют несколько способов интерпретации Рамановских спектров кубического перовскита. Наиболее распространенное объяснение этого явления основано на рассеянии второго

порядка из-за двух фононов с противоположными параллельными волновыми векторами, которым был разрешен переход, что привело к появлению пика низкой интенсивности. Менее поддерживаемое объяснение связано с нарушением локальной симметрии посредством наклона или структурного беспорядка, который позволяет отклоняться от правила отбора и создавать активные моды в комбинационном рассеянии. Все идентифицированные на рамановских спектрах пики (рисунок 3.18) соответсвуют литературным данным, подтверждая отсутствие разрушения исходной структуры.

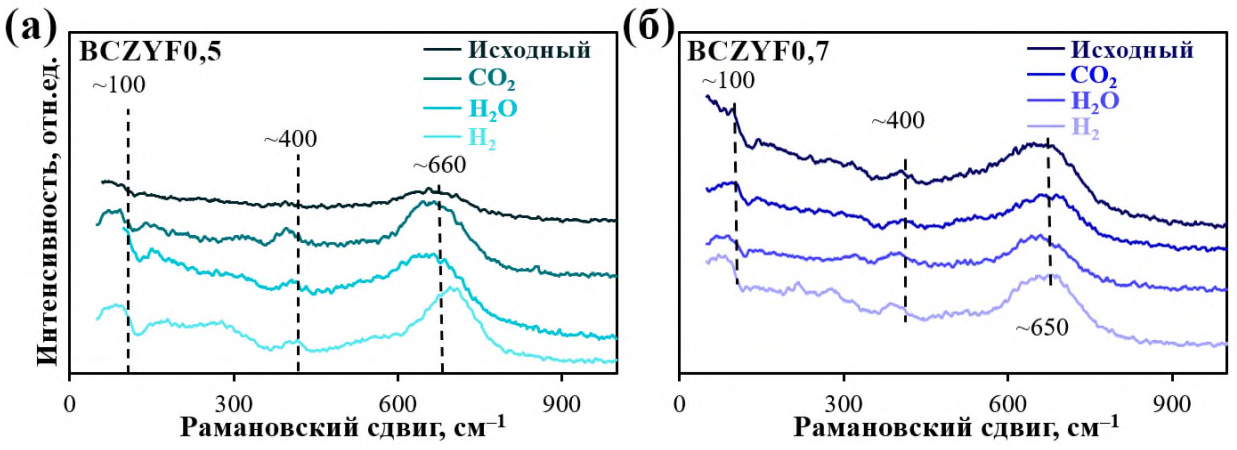


Рисунок 3.18 – Рамановские спектры образцов состава BCZYFx после выдержки в атмосферах повышенной (70%) влажности, углекислого газа и водорода при 1100 °C в течение 10 ч для (а) BCZYF0,5; (б) BCZYF0,7

4 ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

4.1 Электротранспортные свойства керамических образцов

В рамках данного раздела были исследованы общие и парциальные проводимости образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0–0,7) при помощи четырехзондового метода. Исследования проводили на плотных керамических образцах как в условиях увлажненных окружающего воздуха и водорода, так и в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода.

4.1.1 Проводимость в зависимости от температуры и условий среды

Материалы на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ могут одновременно проявлять протонный, кислород-ионный и электронный (p-тип, n-тип) транспорт. Парциальная проводимость (и, соответственно, общая проводимость) зависит от химического состава, температуры, парциальных давлений кислорода и водного пара. Чтобы установить влияние допирования железом на транспортные свойства материалов BCZYFx, их общую проводимость сначала измеряли в зависимости от температуры в атмосферах влажного воздуха и влажного водорода, а затем в зависимости от парциального давления кислорода, pO_2.

На рисунок 4.1а представлены данные электропроводности BCZYFx в атмосфере воздуха. Видно (рисунок 4.1б), что общая проводимость керамических материалов сначала уменьшается (примерно на 1 порядок величины) с ростом содержания железа от x = 0 до x = 0,1, а затем постепенно увеличивается на ~3 порядка величины для x = 0,7. Известно, что общая проводимость для BCZYF0, принадлежащего к семейству церато-цирконатов бария, является смешанной, т.е. ионной (в том числе, протонной) и дырочной с преобладанием последней при повышенных температурах. При этом электронная проводимость в церато-цирконатах реализуется за счет электронных дырок, локализованных на ионах кислорода, образующих так называемые O-поляроны [240, 241]:

$$V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2 + O_O^x \rightleftarrows 2O_O^{\bullet} \qquad (4.1)$$

Fe-обогащенные BCZYFx принадлежат к ферритам, в которых электронный транспорт обусловлен переносом электронных дырок между редокс-парами Fe^{4+}/Fe^{3+} по цепочкам $Fe^{4+} – O – Fe^{3+}$ [242–244]; т.е. в этом случае электронные дырки локализованы не на ионах кислорода, а на катионах железа (Fe^{4+}). Поэтому при постепенном увеличении концентрации железа в системе BCZYFx общая проводимость сначала уменьшается за счет дырочной составляющей, обусловленной O-поляронами, а затем постепенно увеличивается за счет повышения концентрации катионов Fe^{4+} (см. рисунок 3.9).

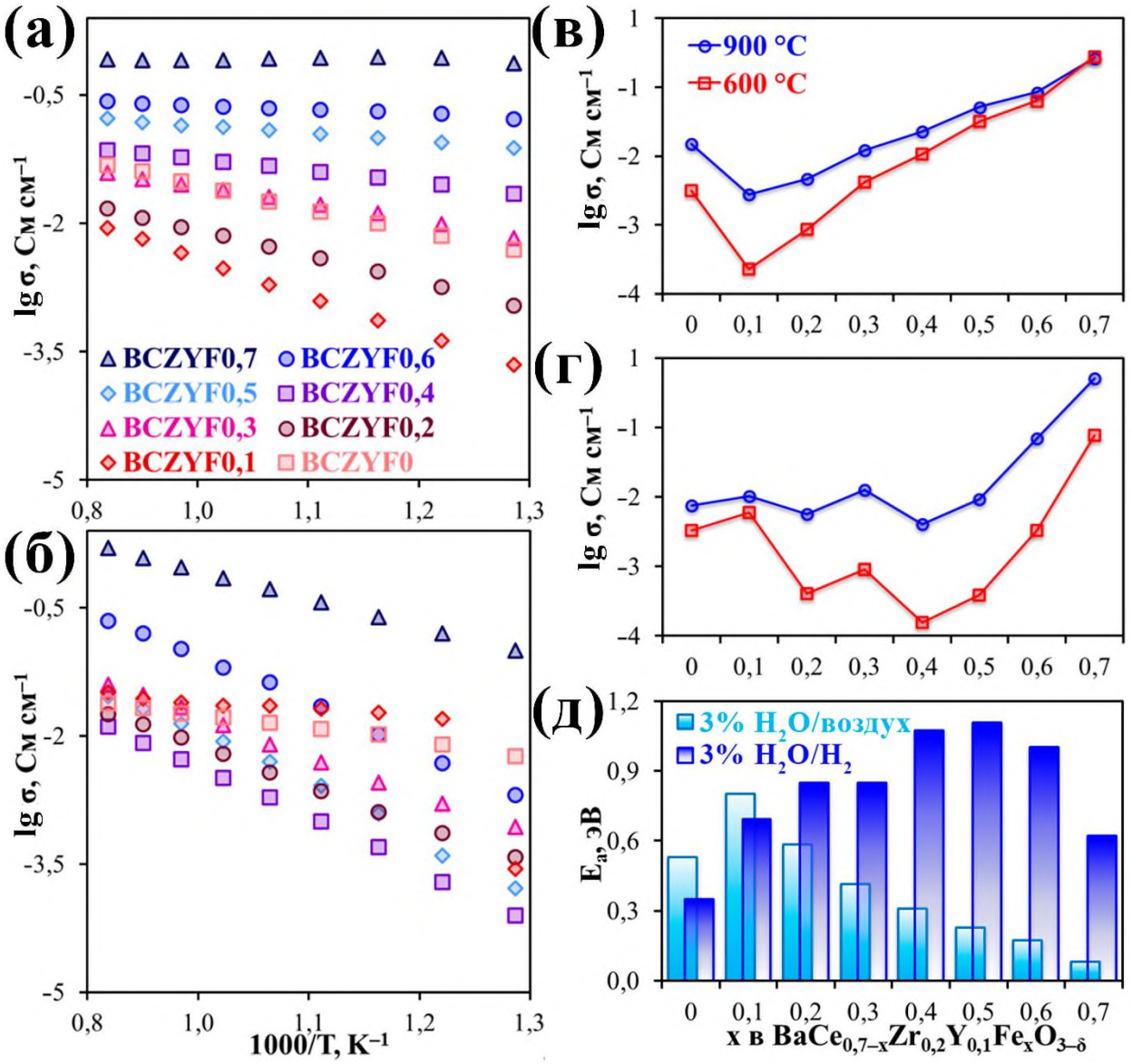


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости общей проводимости керамических образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в атмосферах влажного: (а) воздуха и (б) водорода; концентрационные зависимости в атмосферах влажного: (в) воздуха и (г) водорода; (д) значения кажущейся энергии активации

Концентрационная зависимость кажущейся энергии активации (E_a) имеет обратную зависимость (рисунок 4.1д): значение E_a увеличивается от 0,53 эВ (x = 0) до 0,81 эВ (x = 0,1), а затем снижается до 0,08 эВ для x = 0,7. Такое значительное изменение E_a предполагает изменение механизма электропереноса за счет отмеченных выше особенностей дырочного переноса в перовскитах на основе цератов (цирконатов) и ферритов.

Общая проводимость BCZYFx была также измерена в увлажненной восстановительной атмосфере, рисунок 4.1в. Для диапазона концентраций $0 \le x \le 0,4$

проводимость практически постоянна при высоких температурах и немонотонно уменьшается при более низких температурах (рисунок 4.1г). В свою очередь значения E_a имеют тенденцию к росту: от 0,35 эВ для x = 0 до 1,07 эВ для x = 0,4. Это указывает на то, что вклад протонной проводимости (характеризующейся относительно низкой E_a) уменьшается, в то время как кислород-ионная и электронная проводимости n-типа (с соответственно более высокой E_a) начинают преобладать.

Заметное увеличение проводимости наблюдается при значительных концентрациях допанта (x > 0,5), тем не менее составы с x = 0,2–0,4 демонстрируют сходные транспортные характеристики. То есть в восстановительных атмосферах исследуемые ферриты (кроме BCZYF0 и BCZYF0,1) демонстрируют смешанную ионно-электронную проводимость с преобладанием электронной компоненты n-типа [245–248].

4.1.2 Проводимость в зависимости от парциального давления кислорода

Общая проводимость BCZYFx была измерена в зависимости от pO_2. Полученные зависимости (рисунок 4.2а) представляют две области: (1) область высокого pO_2, где проводимость падает с уменьшением pO_2; (2) область низкого pO_2, в пределах которой проводимость существенно не меняется; (3) область низкого pO_2, где проводимость демонстрирует различные тенденции к изменению в зависимости от концентрации допанта. В соответствии с концепцией дефектной структуры оксидных материалов [249, 250], уменьшение проводимости в первой области можно объяснить снижением электронной проводимости p-типа (несмотря природу локализованных дырок), в то время как вторая область соответствует преобладающей ионной проводимости.

Ионная проводимость (рисунок 4.2 б), которой соответствует плато при средних значениях pO_2, изменяется более чем на порядок величины (от 25 до 1 мСм·см$^{-1}$) при введении даже небольшого количества железа (10 мол.%). Это указывает на то, что допирование железом влияет не только на электронный, но и на ионный транспорт. Резкое падение ионной проводимости может быть связано с уменьшением протонного вклада. Введение такого редокс-активного катиона, как железо, приводит к образованию более высококовалентных связей Fe – O в структуре перовскита. Это, в свою очередь, снижает основность оксид-иона, а также соответствующее поглощение воды и концентрацию протонов [230, 251]. Поэтому при низких концентрациях допанта кислород-ионная проводимость может снижаться, как это происходит при x = 0,1 – 0,3. Дальнейшее увеличение концентрации железа инициирует рост ионной проводимости за счет кислород-ионной составляющей, поскольку большее количество Fe^{4+}-ионов (рисунок 3.9 ж) при их

восстановлении приводит к образованию большего количества кислородных вакансий (уравнения (3.1)–(3.2)). Поэтому снижение парциального давления кислорода в области 3 приводит к росту проводимости, обусловленной вышеописанным эффектом.

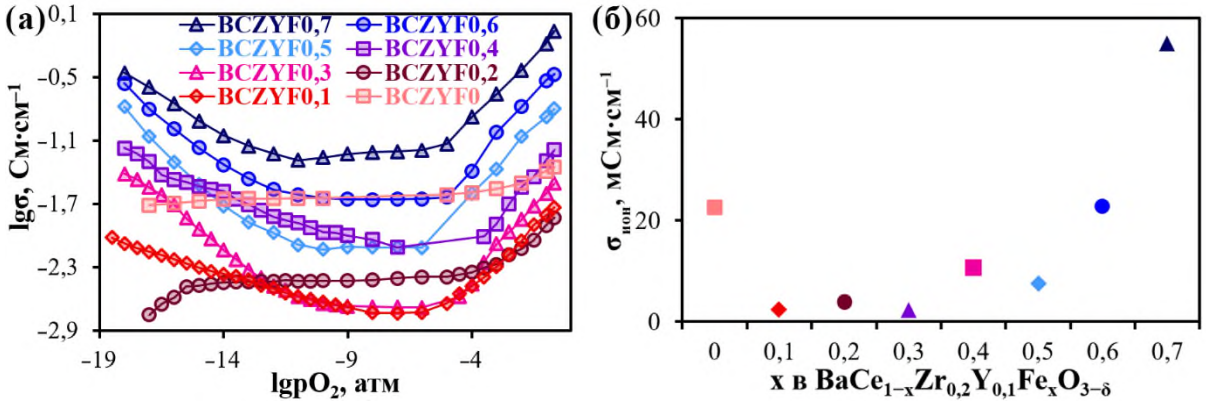


Рисунок 4.2 – Общая проводимость керамических образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (а) в зависимости от парциального давления кислорода при 900 °С, (б) концентрационная зависимость ионной проводимости

Полученные данные по ионной и дырочной проводимостям керамических материалов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ сопоставлены с аналогичными параметрами, полученными для материалов ранее исследованных систем $BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ [252] и $BaZr_{0,88-x}Fe_xY_{0.12}O_{3-\delta}$ [253], рисунок 4.3. Согласно сопоставительному анализу для цератo-цирконатов или цирконатов наблюдается формирование непрерывного ряда твердых растворов, что позволяет получать однофазные образцы во всем диапазоне допирования железа. Железо является переходным 3d-элементом, которое способно к изменению своего зарядового состояния в сложных оксидах при нагреве как в окислительной, так и восстановительной атмосферах (см. раздел 3.4). Последнее приводит к тому, что соединения на основе железа обладают выраженным ионно-дырочным транспортом, благоприятным для создания высокоэффективных электродных материалов. Однако, как показано на рисунке 4.3а,в, дырочная проводимость не монотонно увеличивается с ростом концентрации железа для рассмотренных примеров: в этой системе наблюдается псевдоперколяционная область со стороны цератa/цикроната, при значениях x около 1/3 (см. вертикальную черту). В пределах этой области дырочная проводимость может резко увеличиваться (для цирконатов) или даже снижаться (как в нашем случае). В предыдущем разделе было представлено возможное объяснение этому явлению, которое заключается в смене механизма дырочного переноса за счет особенностей локализации дырок. При достижении порогового значения $x \approx 1/3$ дырочная проводимость затем монотонно увеличивается с ростом концентрации железа для всех рассмотренных случаев, указывая на

то, что механизм дырочной проводимости в дальнейшем не изменяется для Fe-обогащенных образцов.

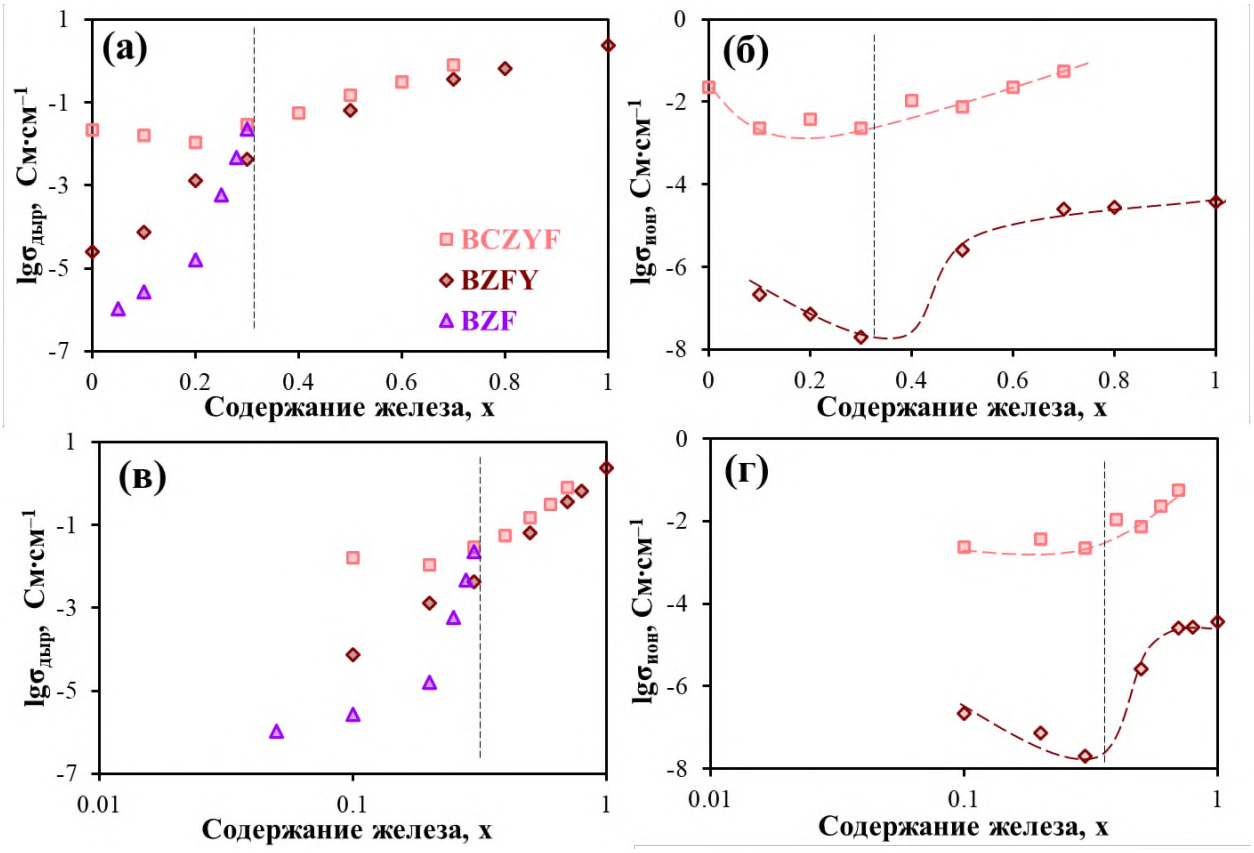


Рисунок 4.3 – Ионная и дырочная проводимости для керамических образцов: BCZYFx [настоящее исследование]; BZF ($BaZr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$) [254]; BZFY ($BaZr_{0,88-x}Fe_xY_{0.12}O_{3-\delta}$) при 400 °C[255] (а) концентрационные зависимости дырочной проводимости, (б) концентрационные зависимости ионной проводимости; панели (в) и (г) аналогичны панелям (а), (б), но представлены в логарифмической шкале относительно концентрации железа (при исключении состава x = 0)

При обсуждении ионной проводимости (рисунок 4.3б,г) можно отметить, что ее концентрационная зависимость проходит через максимум для обеих систем $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ и $BaZr_{0,88-x}Fe_xY_{0.12}O_{3-\delta}$. Это является достаточно неожиданным результатом, поскольку в литературе устоялось мнение, что малое допирование железом способно увеличить электронную проводимость базовых оксидов без негативного влияния на их ионную проводимость. Как видно из сопоставительного анализа, это не является верным, и ионная проводимость также снижается при достижении той же критической области ($x \approx 1/3$). После нее ионная проводимость имеет тенденцию к увеличению, что обусловлено окислительно-восстановительной способностью ионов железа. Также интересно и то, что церий-содержащие материалы характеризуются большей ионной

проводимостью по сравнению с Fe-содержащими цирконатами; причем в некоторых случаях разница составляет до 5 порядков величины. На основе этих результатов можно заключить, что приемлемые характеристики смешанного ионно-дырочного транспорта будут наблюдаться для BCZYFx при x ≥ 0.4.

4.1.3 Расчёт амбиполярной проводимости

Для того чтобы отделить частичные компоненты от общей проводимости, экспериментальные данные были рассчитаны с использованием уравнения (2.5), (рисунок 4.4б).

$$\sigma_{total} = \sigma_n + \sigma_{ion} + \sigma_p = \sigma_{n,o} \cdot (pO_2)^{-1/4} + \sigma_{ion} + \sigma_{p,o} \cdot (pO_2)^{1/4} \qquad (2.5)$$

Оптимальный выбор варьируемых параметров (таблица 4.1), достигнутый путем минимизации уравнения (2.5) (рисунок 4.4в), позволяет определить как кислород-ионную, так и амбиполярную проводимость (см. красную сплошную и зеленую пунктирную линии, соответственно, на рисунке 4.4б). В то время как уровень кислородной проводимости можно считать постоянным при определенной температуре (22, 28 и 38 мСм·см$^{-1}$ при 750, 800 и 850 °C, соответственно), амбиполярная проводимость изменяется в широком диапазоне в зависимости от соотношения кислород-ионной или электронной проводимости. Максимум достигается при сильно окислительных (или сильно восстановительных) условиях, приближаясь к кислород-ионной проводимости.

Таблица 4.1 – Результаты нелинейного фитинга по методу наименьших квадратов экспериментальных данных σ = f(pO_2) (рисунок 4.3а) с помощью эмпирического уравнения (2.5)

Параметры	T, °C		
	750	800	850
$\sigma_{дыр,о}$, См·см$^{-1}$	$9{,}95\cdot10^{-8}$	$5{,}46\cdot10^{-7}$	$3{,}93\cdot10^{-7}$
$\sigma_{ион}$, См·см$^{-1}$	$2{,}21\cdot10^{-2}$	$2{,}83\cdot10^{-2}$	$3{,}76\cdot10^{-2}$
$\sigma_{эл,о}$, См·см$^{-1}$	$5{,}77\cdot10^{-1}$	$6{,}73\cdot10^{-1}$	$8{,}91\cdot10^{-1}$

Рассчитанные данные по амбиполярной проводимости будут полезны при анализе процессов переноса через кислордпроницаемую мембрану, раздел. 5.2.

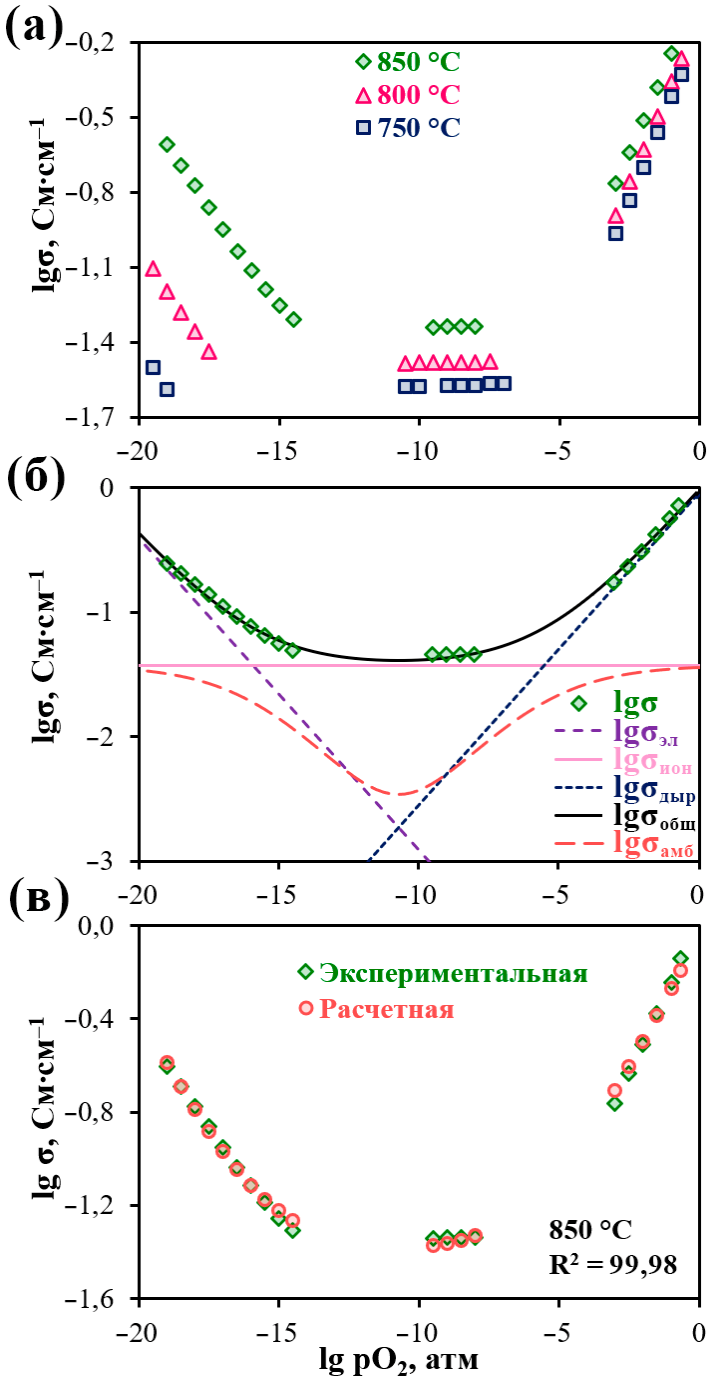


Рисунок 4.4 – Электропроводящие свойства проводника $BaZr_{0.2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$: (а) общая проводимость в зависимости от pO_2 при различных температурах; (б) результаты фитинга при 850 °C и определение парциальной и амбиполярной проводимостей, уравнения (1) и (2); (в) подтверждение точности выполненного фитинга

4.2 Поляризационные характеристики пористых электродов

На предыдущих этапах выполнения диссертационного исследования было установлено, что модификация протонпроводящего материала $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ для формирования смешанного ионно-электронного проводника оправдана при относительно высокой концентрации железа. Такой подход позволяет стабилизировать структуру

перовскита, а также достичь более высоких значений как ионной, так и электронной составляющих общей проводимости. Поэтому в рамках данного раздела были исследованы поляризационные характеристики электродов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0,5; 0,6; 0,7). Исследования были проведены методом ЭИС на ячейках симметричной конфигурации с пористыми электродами. Наряду с поляризационными сопротивлениями индивидуальных пористых электродов был исследован метод повышения их электрохимической активности путем введения в пористую структуру электродного материала наночастиц электрокатализатора – PrO_x.

4.2.1 Микроструктурные характеристики ячеек симметричной конфигурации

Микроструктурные характеристики слома ЯСК представлены на рисунке 4.5. Пористость катодных слоев, измеренная с помощью программы ImageJ, составила 35–40%, а толщина электрода – около 10 мкм. Результаты энергодисперсионной спектроскопии, представленные на рисунке 4.6, демонстрируют хорошую адгезию электрода к электролиту и отсутствие диффузионных следов между функциональными слоями ЯСК.

Распределение электрохимически активных наночастиц PrO_x после отжига образца при 600 °C оценивалось с применением энергодисперсионной спектроскопии. Как показано на рисунке 4.7, метод инфильтрации обеспечил хорошую проницаемость электрохимического активатора в пористый объем электрода без уплотнения электрода после термообработки. Кроме того, отсутствие слоя оксида празеодима на поверхности материала BCZYFx предотвращает ухудшение поляризационных характеристик из-за снижения диффузии газа.

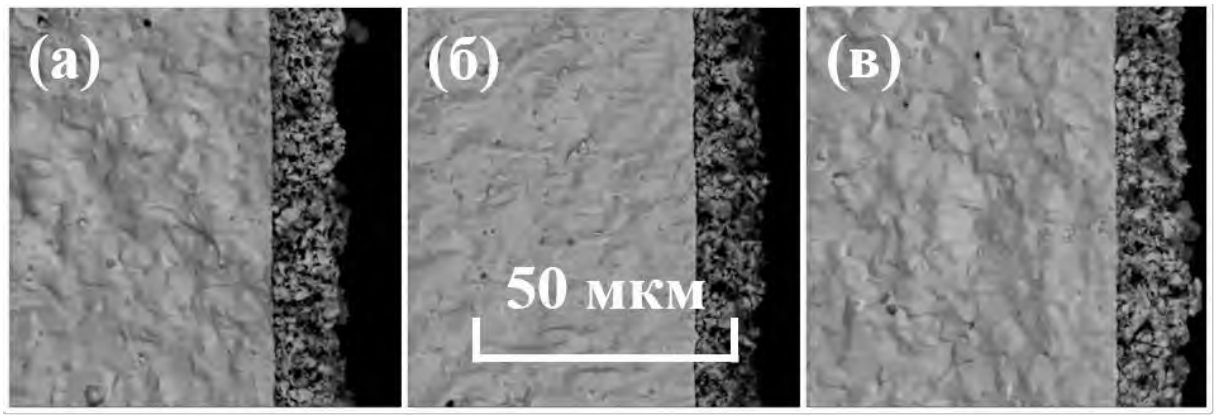


Рисунок 4.5 – Микрофотографии ячеек симметричной конфигурации после припекания электродов: (а) BCZYF0,5, (б) BCZYF0,6, (в) BZYF0,7

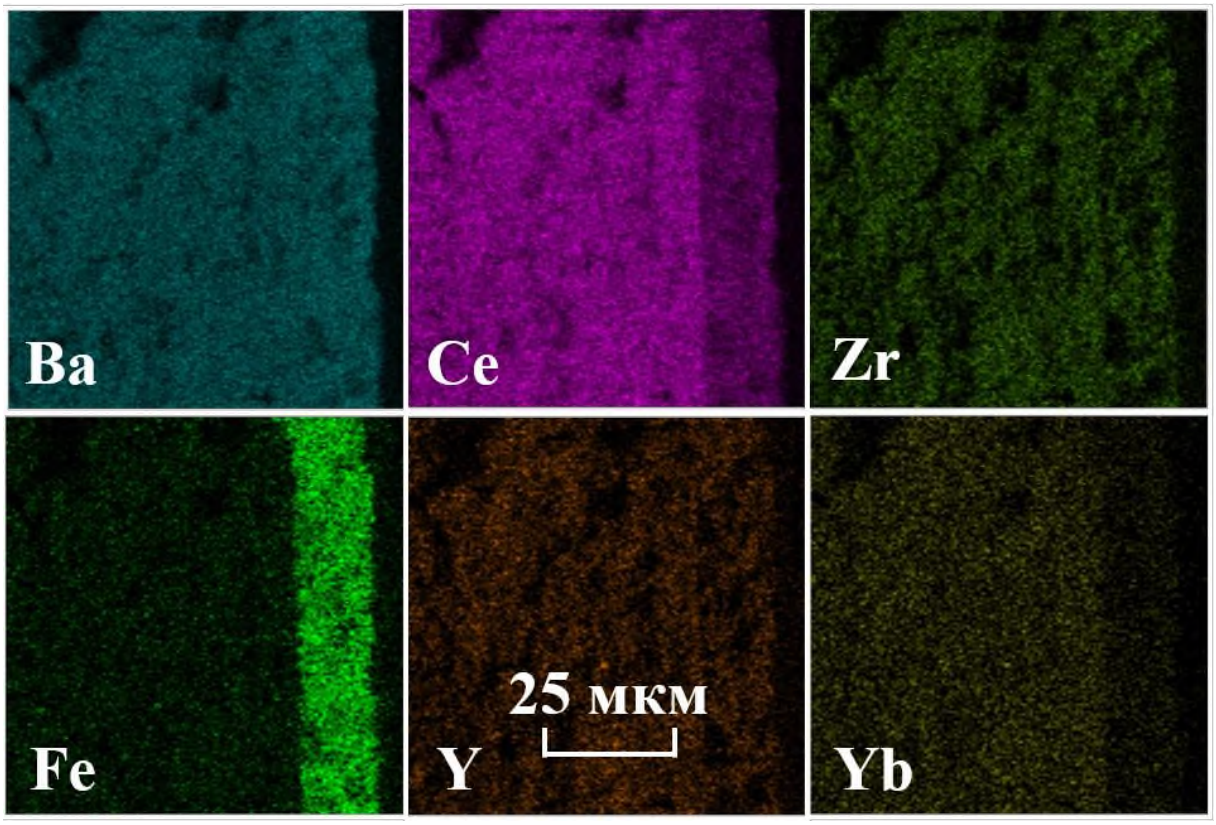


Рисунок 4.6 – Карты распределения основных элементов в ЯСК с неактивированным электродом BCZYF0,5

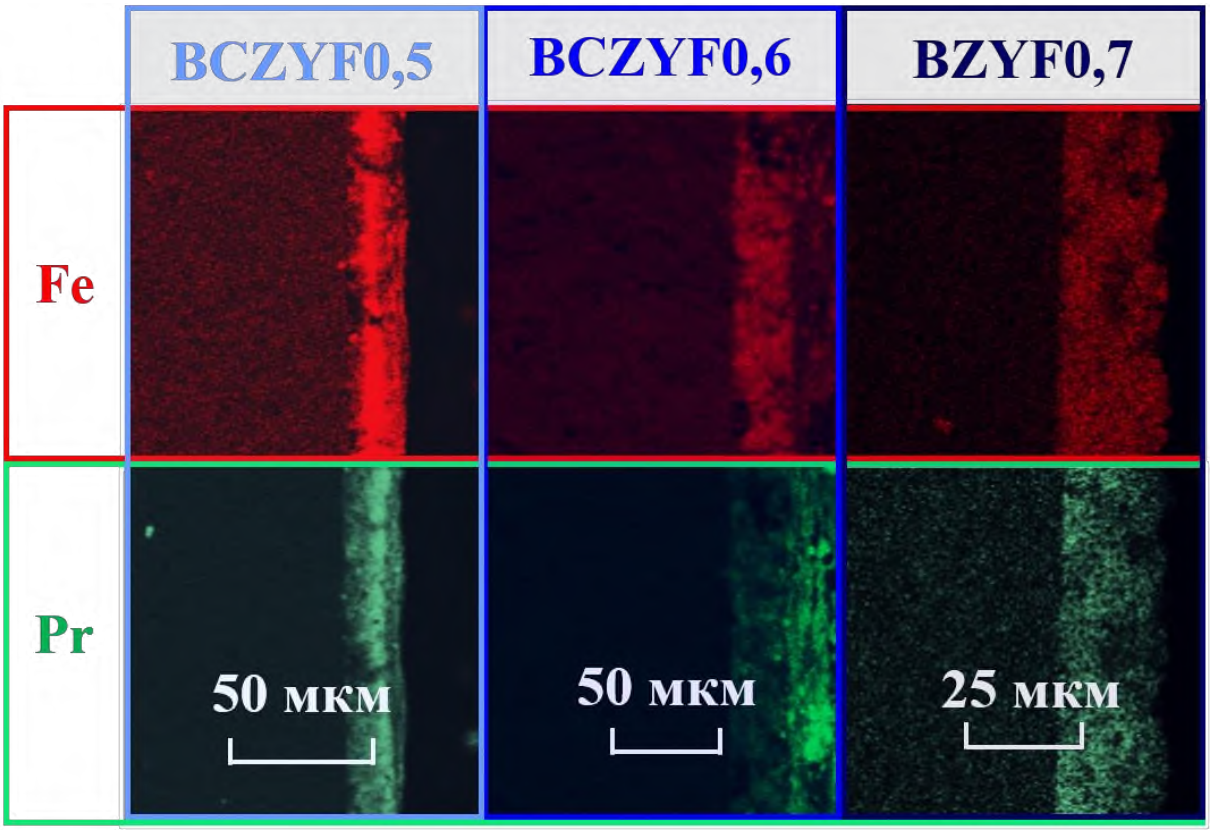


Рисунок 4.7 – Карты распределения железа и внедренного празеодима в пористых катодах после изотермической обработки при 600 °C

4.2.2 Поляризация электродов на основе $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ до и после электрохимической активации

Чтобы оценить влияние инфильтрации PrO_x на электрохимические характеристики воздушных электродов, была проведена ЭИС для ЯСК на воздухе при 600–800 °C. На рисунке 4.8 а показаны годографы импеданса в координатах Найквиста для образцов BCZYF0,6 до и после электрохимической активации. Для сравнения поляризационных сопротивлений электродов омическое сопротивление было вычтено из общего сопротивления. Кроме того, методом эквивалентных схем были рассчитаны значения поляризационного сопротивления исследуемых катодов (рисунок 4.8 б). Хотя инфильтрация оказывает благоприятное влияние на уровень поляризационного сопротивления, приводя к его снижению во всем диапазоне концентраций железа, наилучший эффект наблюдается при низких концентрациях железа в электродах. Поэтому наблюдаемое снижение поляризационного сопротивления при 750 °C составляет приблизительно 93, 50 и 27% для x = 0,5, 0,6 и 0,7 соответственно.

Согласно данным о электропроводности в широком диапазоне pO_2 (см. раздел 4.1.2) с увеличением содержания железа от x = 0,5 до x = 0,7 при температуре 900 °C ионная составляющая проводимости увеличилась примерно с 7 до 55 мСм·см$^{-1}$. Однако увеличение электронной проводимости было более значительным при той же температуре (от 150 до 860 мСм·см$^{-1}$ при pO_2 = 0,21 атм) из-за наличия редокс-пары Fe^{4+}/Fe^{3+} и повышенной концентрации ионов железа в структуре перовскита. Поэтому BCZYF0,5, BCZYF0,6 и BCZYF0,7 являются смешанными ионно-электронными проводниками, в которых ионная и электронная проводимости увеличиваются с ростом концентрации железа. Обнаруженные эффекты инфильтрации можно объяснить, связав результаты эти двух экспериментов. Так, электрод BCZYF0,5 характеризуется не самыми высокими значениями ионной и дырочной проводимости. Поэтому его инфильтрация улучшает скорость лимитирующий процессов и, таким образом, значительно снижает поляризационное сопротивление электрода. Электродный материал BCZYF0,7, наоборот, имеет высокую смешанную ионно-электронную проводимость; поэтому его инфильтрация не приводит к значительному снижению поляризационных характеристик.

На рисунке 4.9 показаны спектры импеданса образцов с x = 0,5–0,7 при 600 °C. Существенные различия в спектрах для образца с x = 0,5 до и после активации могут свидетельствовать об улучшении общих электродных процессов. Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к постепенному нивелированию эффекта от введения наночастиц PrO_x. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что чем ниже

исходный уровень ионно-электронной проводимости материала исследуемых электродов, тем более выраженное и положительное влияние оказывает инфильтрация на их поляризационные характеристики.

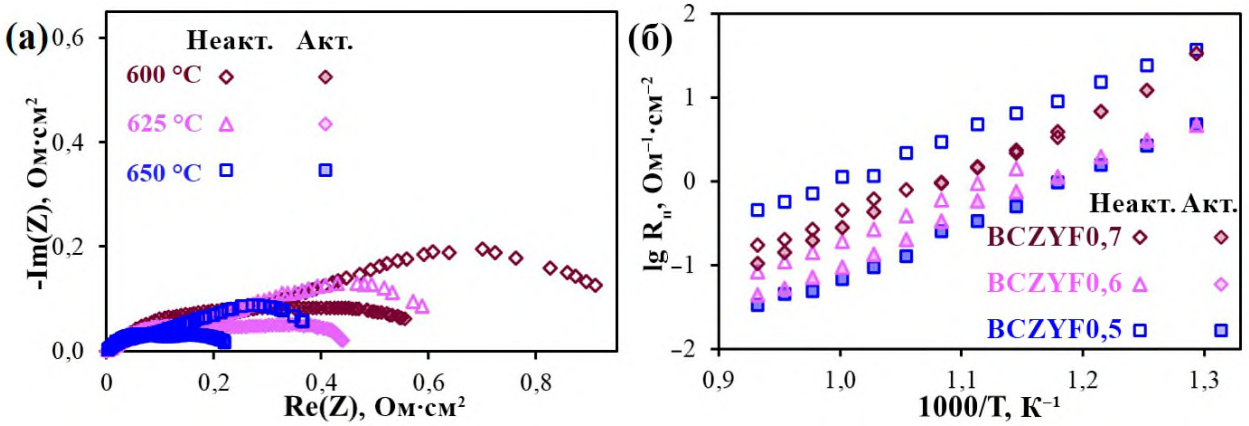


Рисунок 4.8 – Результаты электрохимической импедансной спектроскопии симметричных ячеек с катодом состава BCZYF0,6 до и после электрохимической активации: (а) импедансные спектры, (б) температурные зависимости поляризационного сопротивления

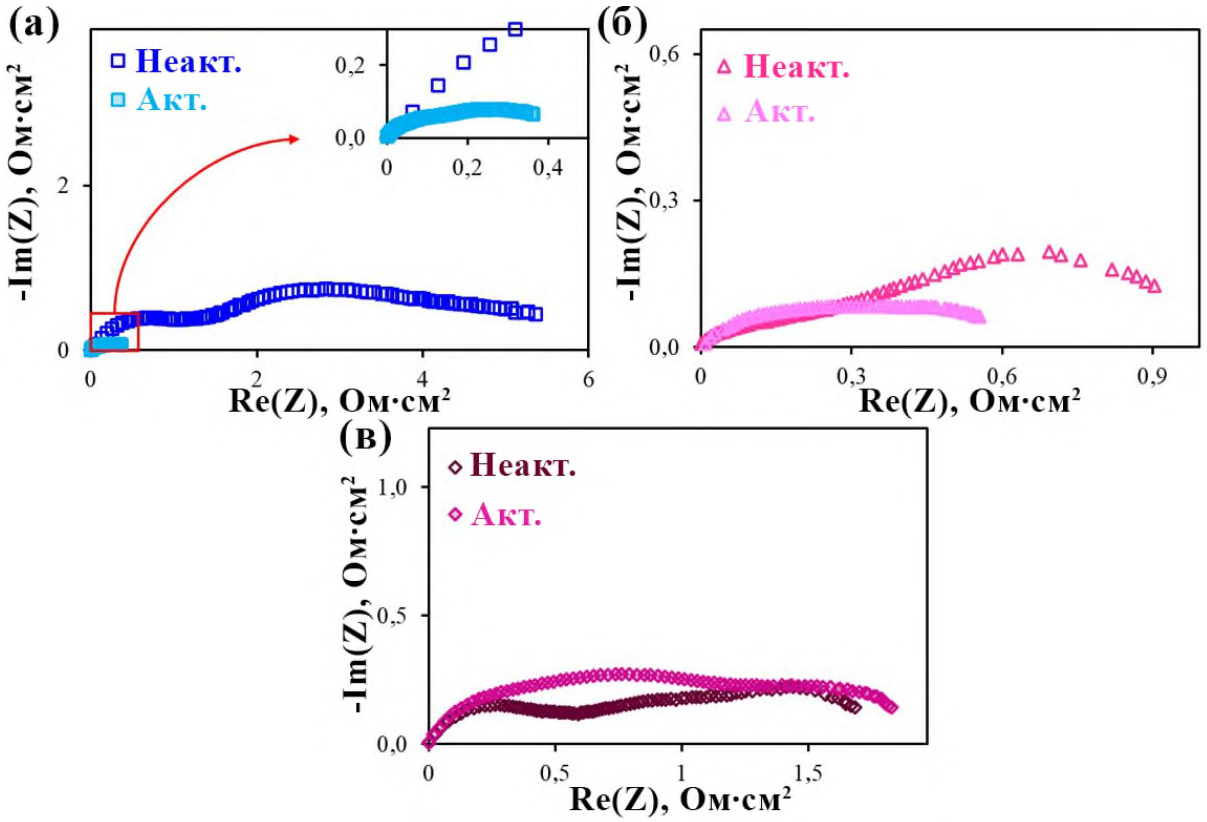


Рисунок 4.9 – Спектры импеданса в координатах Найквиста при 600 °C, полученные в ЯСК с электродами до и после электрохимической активации для: (а) BCZYF0,5, (б) BCZYF0,6, (в) BZYF0,7

Для оценки электрохимических характеристик $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ полученные значения поляризационных сопротивлений сравнивались с данными, полученными для различных электродов на основе ферритов бария. Согласно таблице 4.2, электроды при 600 °C до и после электрохимической активации характеризуются достаточно высокими поляризационными сопротивлениями, уступающими значениям других электродов, что затрудняет их эксплуатацию. Тем не менее, при 700 °C материал с x = 0,6 имеет конкурентные характеристики как в исходном состоянии, так и после инфильтрации нитратом празеодима. Это делает электродный материал состава $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ интересным для дальнейших исследований в качестве воздушного электрода для ТОТЭ.

Таблица 4.2 – Поляризационные сопротивления электродов на основе $BaFeO_3$, полученные для ЯСК с конфигурацией электрод|электролит|электрод

Материал электрода	**Материал электролита**	**$R_п$, См·см^2**		**Источник**
		600 °C	**700 °C**	
$BaFe_{0,5}Ce_{0,2}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	$BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	6,54	1,16	Настоящая работа
$BaFe_{0,5}Ce_{0,2}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$_Pr		0,50	0,09	
$BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$		1,40	0,27	
$BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$_Pr		0,75	0,13	
$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$		2,20	0,62	
$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$_Pr		2,32	0,43	
$Bi_{0,5}Ba_{0,5}FeO_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	1,01	0,19	[256]
$BaCe_{0,05}Fe_{0,95}O_{3-\delta}$	$Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$	0,19	0,05	[257]
$BaFe_{0,9}Zr_{0,1}O_{3-\delta}$	$La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$	0,14	0,02	[258]
$BaFe_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$	GDC	–	0,10	[259]
$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	0,33	0,09	[260]
$BaCe_{0,2}Fe_{0,7}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$		0,25	0,07	
$BaCe_{0,2}Fe_{0,6}Pr_{0,2}O_{3-\delta}$		0,23	0,20	
$BaCe_{0,2}Fe_{0,5}Pr_{0,3}O_{3-\delta}$		0,51	0,14	
$BaFe_{0,95}Pr_{0,05}O_{3-\delta}$	$Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$	0,42	0,10	[261]
$BaFe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$		0,68	0,14	
$BaFe_{0,85}Pr_{0,15}O_{3-\delta}$		0,82	0,17	
$BaFe_{0,8}Pr_{0,2}O_{3-\delta}$		1,68	0,32	

Образец со средней концентрацией железа (x = 0,6) сочетает приемлемые поляризационные сопротивления как до, так и после электрохимической активации. Поэтому для этой оксидной системы был проведен более глубокий анализ влияния инфильтрации на поляризацию. Очевидно, что инфильтрация приводит не только к снижению поляризационного сопротивления электрода, но и к изменению профиля спектра импеданса (рисунок 4.8 а), что указывает на влияние инфильтрованных наночастиц PrO_x на скорость-определяющие стадии протекающих электродных реакций. На рисунке 4.10 а,б

показаны эквивалентная схема и пример фитинга для электрода BCZYF0,6 при 650 °C до и после электрохимической активации соответственно. На эквивалентных схемах L представляет индуктивный элемент, соединенный с токоподводами; R_O – омическое сопротивление; элемент постоянной фазы (Q_n) представляет неидеальный конденсатор, а R_n – поляризационное сопротивление соответствующего электродного процесса. Каждый элемент R_n–Q_n представляет отдельную стадию электродного процесса (P_n).

Как видно из рисунка 4.8 а, высокочастотный процесс (P_1) как в активированных, так и в неактивированных образцах остается без существенных изменений. Это может быть связано с тем, что P_1, вероятно, соответствует межфазному переносу заряда или переносу заряда по объему электрода. Среднечастотный процесс P_2 в неактивированном электроде может соответствовать диссоциации кислорода и поверхностной диффузии [262,263]. Кроме того, в эквивалентной схеме, использованной при расчете этого электрода, существует низкочастотный процесс P_3, вероятно, соответствующий газофазной диффузии и диффузии молекулярного кислорода. В активированном электроде P_2 соответствует низкочастотным процессам, которые могут характеризоваться адсорбцией кислорода, диссоциацией, переносом заряда и молекулярной диффузией [264,265]. Инфильтрация приводит к тому, что процесс P_3 больше не наблюдается на спектре импеданса активированного образца. Такое поведение может быть связано с тем, что он вышел за пределы чувствительности оборудования из-за значительного снижения сопротивления или емкости процесса. Значения поляризационного сопротивления высокочастотного процесса P_1 активированного и неактивированного электрода очень близки друг к другу (рисунок 4.10 в). Это ожидаемо, так как на этот процесс не могут влиять наночастицы PrO_x. В свою очередь, активированный P_2 имеет более низкие значения поляризационного сопротивления по сравнению с неактивированным.

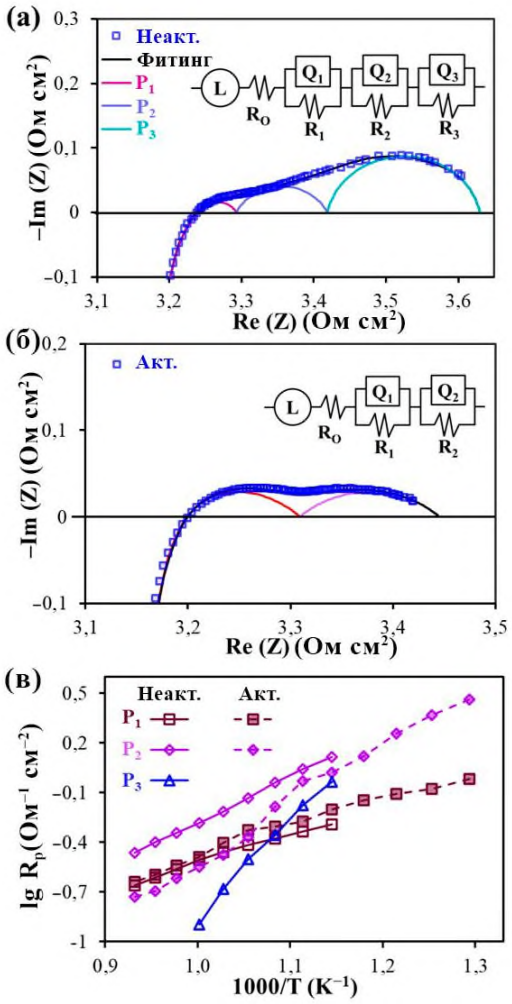


Рисунок 4.10 – Спектры импеданса по координате Найквиста при 600 °C, полученные в ЯСК с электродами до и после электроактивации для: (а) BCZYF0,5, (б) BCZYF0,6, (в) BZYF0,7

Максимальные значения частот (f_{max}, рисунок 4.11 а), рассчитанные для каждого электродного процесса, показывают, что частоты в процессах P_1 имеют близкие значения до и после электрохимической активации. Наблюдаемое уменьшение f_{max} для P_2 после инфильтрации характеризует снижение скорости этого процесса. Таким образом, можно сделать вывод, что образование электрохимически активных наночастиц PrO_x на поверхности пористого катода благоприятно влияет на поверхностный обмен воздушных электродов на основе BCZYFx. На рисунке 4.11 б показаны рассчитанные емкости электродных процессов. Наряду с близостью их значений в присутствии и отсутствии активации, регулярная динамика значений емкостей процессов P1, P2 и P3 указывает на общую природу этих отдельных процессов при различных температурах.

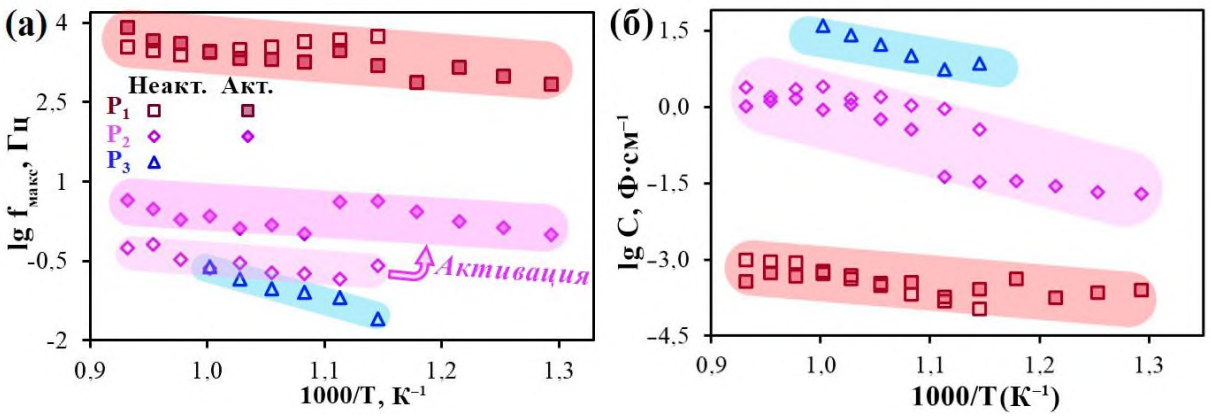


Рисунок 4.11 – Результаты фитинга спектров импеданса симметричных ячеек с катодом состава BCZYF0,6 до и после электрохимической активации: (а) частоты, (б) емкости

В качестве дополнительного подхода для симуляции спектров импеданса образцов до и после электрохимической активации был использован метод распределения времен релаксации (англ. Distribution of Relaxation Times, DRT). Эволюция спектров импеданса для изготовленных ячеек при 600, 625 и 650 °C представлена на рисунке 4.12. Очевидно, что размеры спектров после электрохимической активации значительно уменьшается, указывая на то, что ячейки проявляют общую тенденцию к снижению поляризационного сопротивления. Полученные спектры как для исходных образцов, так активированных состоят из нескольких гауссовских зависимостей, которые перекрывают друг друга (рисунок 4.13). При этом можно насчитать до шести (а по литературным данным – даже более) отдельных стадий. Соотнесение этих стадий с элементарными процессами (см. таблицу 1.3 на стр. 39) часто является затруднительным и неоднозначным, требуя проведения дополнительных исследований при варьировании как внешних параметров (например, парциального давления кислорода), так и технологических режимов (например, разной пористости электродных слоев). В виду такой сложности DRT-функций, нами был выбран классический подход с использованием метода эквивалентных цепей.

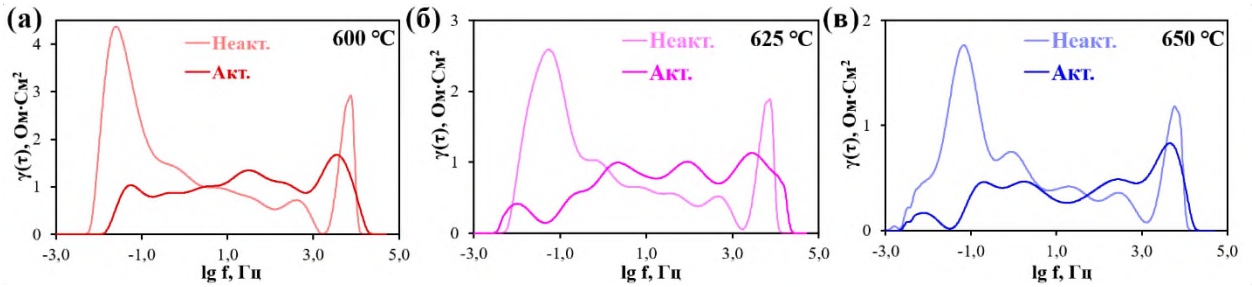


Рисунок 4.12 – Сравнение результатов фитинга спектров импеданса, полученных методом DRT при (а) 600 °C, (б) 625 °C и (в) 650 °C, для симметричных ячеек с катодом состава BCZYF0,6 до и после электрохимической активации

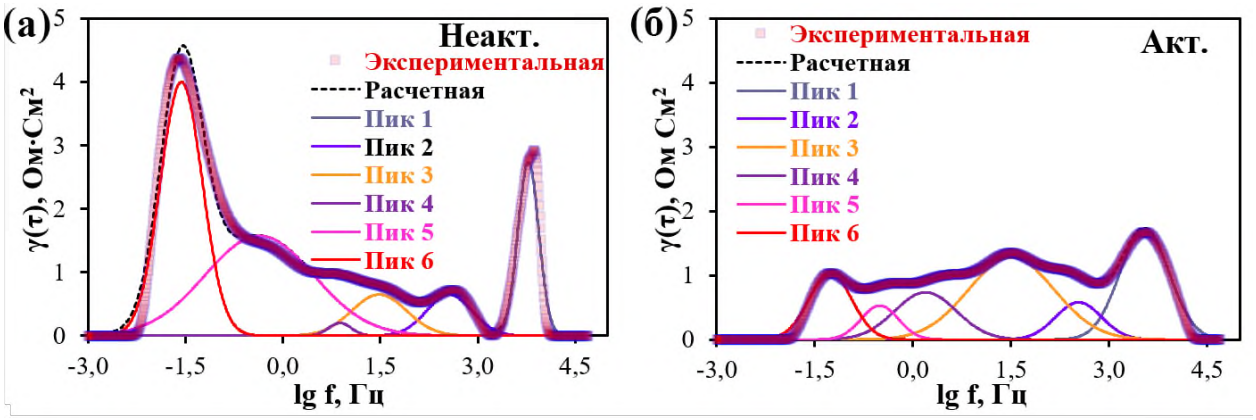


Рисунок 4.13 – Деконволюция результатов ЭИС, полученных при 600 °C с использованием метода DRT для (а) исходной и (б) электрохимически активированной симметричных ячейкеек с катодом состава BCZYF0,6

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

5.1 Исследования единичных ячеек ТОТЭ

Постепенное увеличение концентрации допанта в BCZYFx приводит к значительному росту ионно-электронной проводимости, но вместе с тем увеличиваются значения ТКЛР. Таким образом для создания оптимального катода для ТОТЭ необходимо достичь определенного компромисса в этих свойствах. В данном разделе в качестве воздушного электрода был выбран сложный оксид состава BCZYF0,6 и исследована его электрохимическая активность в режиме работы единичного ТОТЭ. Также было исследовано влияние введенных наночастиц электрохимической активации PrO_x на электрохимическую активность пористого воздушного электрода составе работы обратимой ячейки.

5.1.1 Микроструктура единичной ячейки ТОТЭ

Микроструктура изготовленного ТОТЭ показана на рисунке 5.1. Она представляет собой пять хорошо адгезированных между собой слоев: несущий анод (NiO–BCZYYb), функциональный анод $(NiOeBCZYYb)_ф$, а также электролит (BCZYYb), функциональный $BCZYF0,6_ф$ и пористый $BCZYF0,6_п$ катодные слои (изготовленные из BCZYF0,6, но спеченные при разных температурах). Толщина этих слоев составляет около 600, 23, 30, 12 и 33 мкм, соответственно.

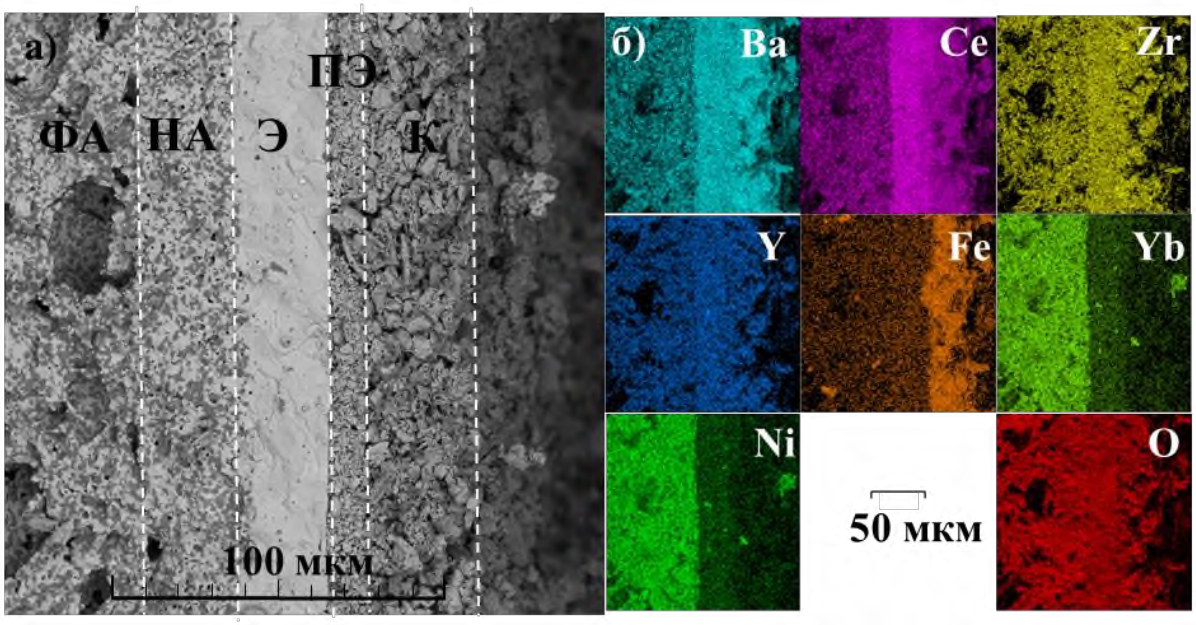


Рисунок 5.1 – Микрофотографии (а) и карты распределения элементов (б) на сломе ячейки на основе $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-δ}$

5.1.2 Поляризационное сопротивление воздушного электрода $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ в режиме работы единичного ТОТЭ

На основании проведенного исследования, модификация протонпроводящего материала $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ для формирования смешанного ионно-электронного проводника оправдана при относительно высокой концентрации железа. Такой подход позволил стабилизировать структуру перовскита, а также достичь более высоких значений как ионной, так и электронной составляющих общей проводимости. В то же время обнаружено, что одновременно с тем частично ухудшаются химико- и термомеханические свойства исследуемых материалов. Поэтому в качестве компромисса был выбран состав BCZYF0,6 для использования в качестве подходящего воздушного электрода для ТОТЭ на основе протонпроводящего электролита.

Как показано на рисунке 5.2, такой ТОТЭ способен достичь напряжения разомкнутой цепи (1,102 В при 600 °C и 1,074 В при 700 °C), близкого к теоретическому (Нернстовскому) уровню, а также достичь максимальной плотности мощности около 75 и 240 мВт·см$^{-2}$ при 600 и 700 °C, соответственно. Относительно низкие полученные значения выходной мощности могут быть связаны либо с достаточно большой толщиной используемого электролита, либо с недостаточной электрохимической активностью предлагаемого катода. Для того чтобы определить вклад функциональных материалов в общее сопротивление ячейки, был проведен дальнейший анализ с применением ЭИС.

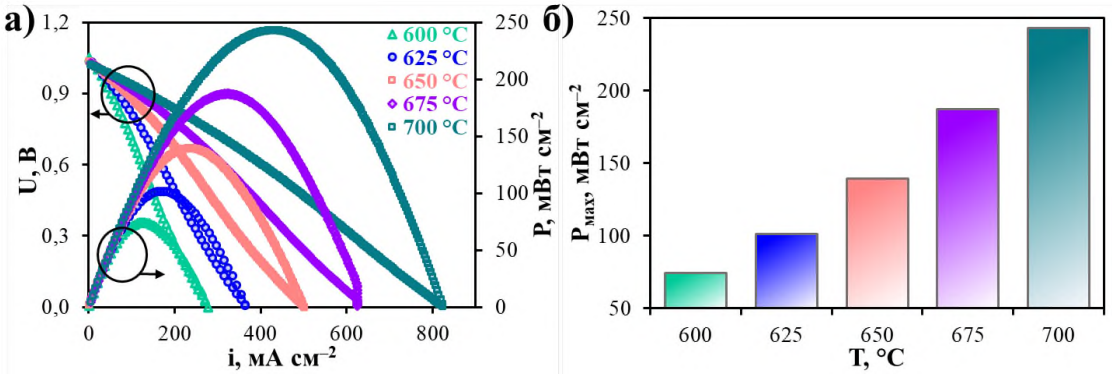


Рисунок 5.2 – Результаты исследования единичного ТОТЭ: (а) вольт-амперные характеристики и (б) соответствующие температурные зависимости максимальной удельной мощности

На рисунках 5.3а и б показаны характерные спектры импеданса, полученные в режиме напряжения разомкнутой цепи. Спектры были проанализированы в рамках эквивалентной схемы $L - R_O - (R_{p,1}Q_1) - (R_{p,1}Q_1)$, где L – индуктивность, R_O – омическое сопротивление, $R_{p,1}$ и $R_{p,2}$ – высокочастотная и низкочастотная части поляризационного

сопротивления, а Q_1 и Q_2 – соответствующие элементы постоянной фазы. Поскольку характеристические емкости значительно изменяются при изменении температуры (например, от $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ Ф·см$^{-2}$ при 600 °C до $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ Ф·см$^{-2}$ при 700 °C для $R_{p,1}$ – связанного процесса), скорость-определяющая стадия так же может меняться. Поэтому общее поляризационное сопротивление было рассчитано как сумма $R_{p,1}$ и $R_{p,2}$.

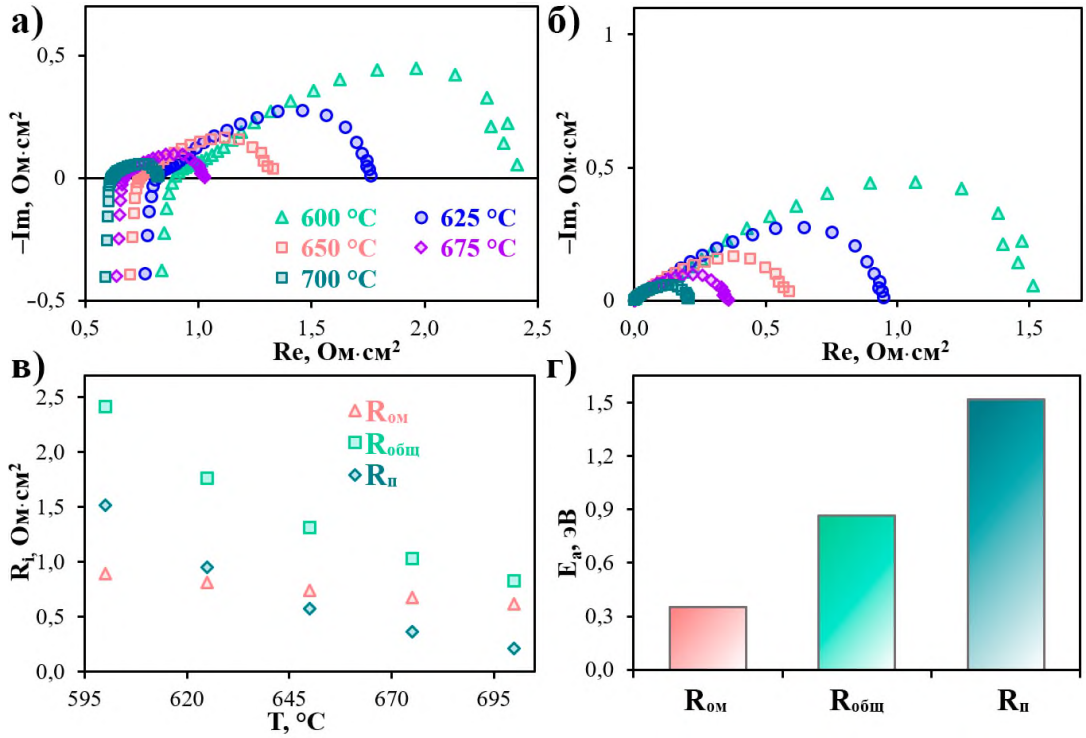


Рисунок 5.3 – Результаты анализа ЭИС, проведенного для изготовленного ТОТЭ: (а) исходные спектры, (б) нормированные спектры, полученные после вычитания омического сопротивления, (в) температурные зависимости омического (R_o), поляризационного ($R_п$) и общего ($R_{общ}$) сопротивлений, а также (г) значения их энергии активации, рассчитанные в координатах Аррениуса

Парциальные сопротивления заметно снижаются с увеличением рабочей температуры ТОТЭ (рисунок 5.3в) наряду с общим сопротивлением ячейки, однако в разной степени. Общая производительность ТОТЭ в низкотемпературном диапазоне определяется поляризацией электродов, тогда как омическое сопротивление начинает становиться преобладающим фактором в высокотемпературном диапазоне. Согласно рисунку 5.3г, энергия активации омического процесса достигает низкого значения в области 0,35 эВ, что подтверждает возможность преобладания транспорта протонов через электролитную мембрану BCZYYb [266–268]. Напротив, электродный процесс демонстрирует очень высокий уровень E_a (~1,50 эВ), который обычно приписывается коэффициентам диффузии кислорода различных ферритов со структурой перовскита [269–272].

В таблице 5.1 сведены данные для ТОТЭ на основе катодов, полученных из современных протонпроводящих электролитов (на основе $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ или $Ba(Ce,Zr)O_3$) путем допирования большим количеством переходных элементов. Очевидно, что предложенный электрод BCZYF0,6 показывает приемлемый уровень поляризационного сопротивления, особенно при повышенных температурах. Важно подчеркнуть, что никаких специальных процедур для целенаправленного улучшения характеристик электрода (например, растворение, инфильтрация, использование композитов [273–276]). Поэтому наблюдаемое поведение электрода относится к индивидуальным свойствам BCZYF0,6, а также его химической и механической совместимости с электролитом BCZYYb. В этом отношении $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ смешанные ионно-электронные проводники с умеренной концентрацией железа могут рассматриваться как перспективные электроды, совместимые с протонпроводящими электролитами.

Таблица 5.1 – Электрохимические характеристики ТОТЭ на основе протопроводящих сложных оксидов: h – толщина электролитной мембраны, НРЦ – напряжение разомкнутой цепи, $R_о$, $R_п$ и $R_{общ}$ – омическое, поляризационное и общее сопротивления, $P_{макс}$ – максимальная удельная мощность

Катод[а]	Электролит[б] (h, мкм)	Анод	Электрохимические характеристики										Ист.
			НРЦ, В		$R_о$, Ом·см^2		$R_п$, Ом·см^2		$R_{общ}$, Ом·см^2		$P_{макс}$, мВт·см$^{-2}$		
			600 °С	700 °С	600 °С	700 °С	600 °С	700 °С	600 °С	700 °С	600 °С	700 °С	
BCZYF0,6	BCZYYb (30)	Ni–BZCYYb	1,101	1,073	0,89	0,62	1,52	0,21	2,41	0,83	74	243	Н.и.
BZCC	BZCY (60)	Ni–BZCY	–	1,04	–	0,300	–	0,16	–	0,46	–	370	[277]
BCCY LCSF	BZY	Ni–BCY	1,18	1,12	–	–	–	–	–	–	44	76	[278]
BCSF	BCS (70)	Ni–BCS	1,06	1,00	–	–	–	–	–	–	98	169	[210]
BCZFY BZCYYb	BZCYYb (17)	Ni–BZCYYb	1,04	0,99	–	–	0,63	0,17	–	–	150	350	[279]
BZC	BCZY53 (20)	Ni–BCZY53	–	0,95	–	0,58	–	0,29	–	0,86	–	268	[280]
BZF0,2Y	BZCY (23)	Ni–BZCY	–	0,98	16,8	8,2	60	14,6	76,8	22,8	3	13	[281]
BZF0,4Y	BZCY (28)	Ni–BZCY	–	0,98	4,6	2,4	12,5	2,4	17,1	4,8	15	53	
BZF0,6Y	BZCY (21)	Ni–BZCY	–	0,95	0,5	0,3	1,1	0,35	1,6	0,65	170	322	
BZF0,8Y	BZCY (39)	Ni–BZCY	–	0,96	0,7	0,6	1,9	0,35	2,6	0,95	120	248	

[а] аббревиатуры, используемые для обозначения состава катодов: BZCC = $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, BCCY = $BaCe_{0,7}Co_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, LCSF = $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, BCSF = $BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$, BCFZY = $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, BZC = $BaZr_{0,6}Co_{0,4}O_{3-\delta}$, BZFxY (x = 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8) = $BaZr_{0,8-x}Fe_xY_{0,2}O_{3-\delta}$;

[б] аббревиатуры, используемые для обозначения состава электролитов: BCZYYb = $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$, BZCY = $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, BZY = BaZr0,8Y0,2O3–δ, BCS = BaCe0,8Sm0,2O3–δ, BZCYYb = $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$, BCZY53 = $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$.

5.1.3 Микроструктура ячеек ТОТЭ с электрохимически активированным воздушным электродом $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$

Перед проведением вольтамперометрических исследований каждый ТОТЭ был исследован с помощью растровой электронной микроскопии. На рисунке 5.4а показаны четыре хорошо сцепленных слоя: НСТЭ – несущий слой топливного электрода; ФСТЭ – функциональный слой топливного электрода; Э – слой электролита; ФСВЭ – функциональный слой воздушного электрода. Толщина каждого слоя составляет около 650, 40, 25 и 10 мкм соответственно. Пористость НСТЭ (NiO–BCZYYb) была определена с помощью программы ImageJ и составила около 45%. Такая пористость обусловлена особенностями спекания оксидного композита, а также добавлением порообразователя (картофельного крахмала) в количестве 20 мас.% в смесь NiO и BCZYYb. На рисунке 5.4б показан слом ТОТЭ с инфильтрованным воздушным электродом BCZYF0,6. Как и в случае симметричных ячеек, частицы PrO_x не вызывают уплотнения или деградации электрода после отжига при 600 °C. Результаты энергодисперсионной спектроскопии, полученные для образцов после изотермической выдержки при 600 °C, показаны на рисунке 5.5. Оксид празеодима равномерно распределен по объему пористого воздушного электрода, а на поверхности катода отсутствует концентрированный слой активатора.

Единичный ТОТЭ не был деформирован после электрохимических измерений. Плотный электролит оставался непроницаемым, что указывает на отсутствие трещин или сквозных пор. Визуальная оценка образца и микрофотографии свидетельствуют о хорошей адгезии между всеми функциональными материалами и отсутствии диффузии между ними. Кроме того, результаты энергодисперсионной спектроскопии (рисунок 5.6) демонстрируют отсутствие крупных агломератов, состоящих из частиц никеля (для анодного слоя) и празеодима (для катодного слоя), которые могут ухудшить электрохимические характеристики электродов.

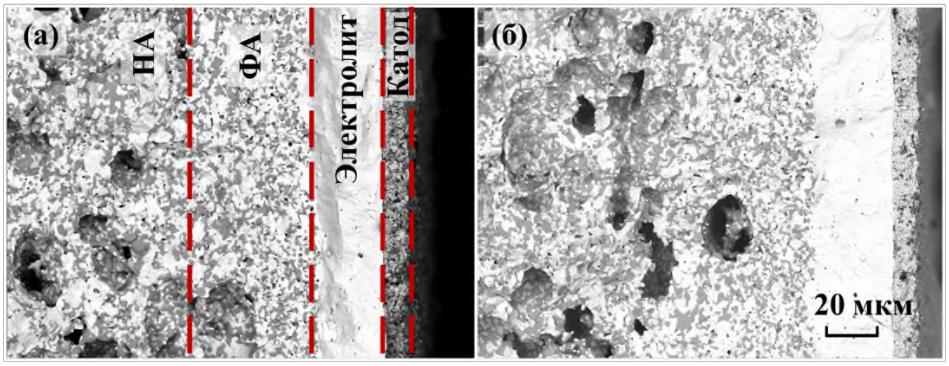


Рисунок 5.4 – Вид в поперечном сечении изготовленного ТОТЭ с использованием электрода BCZYF0,6 до (а) и после (б) электрохимической активации

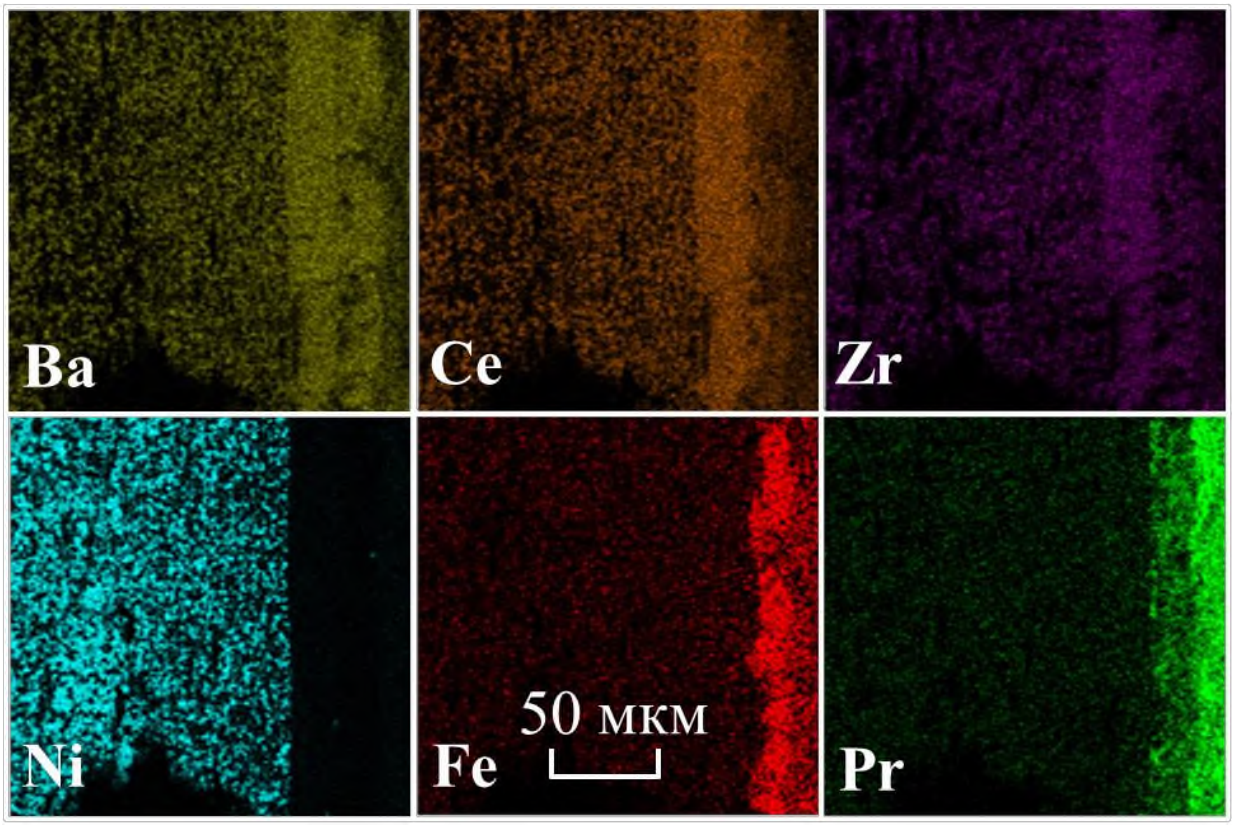


Рисунок 5.5 – Карты распределения элементов для ТОТЭ с электродом BCZYF0,6 после электрохимической активации PrO_x

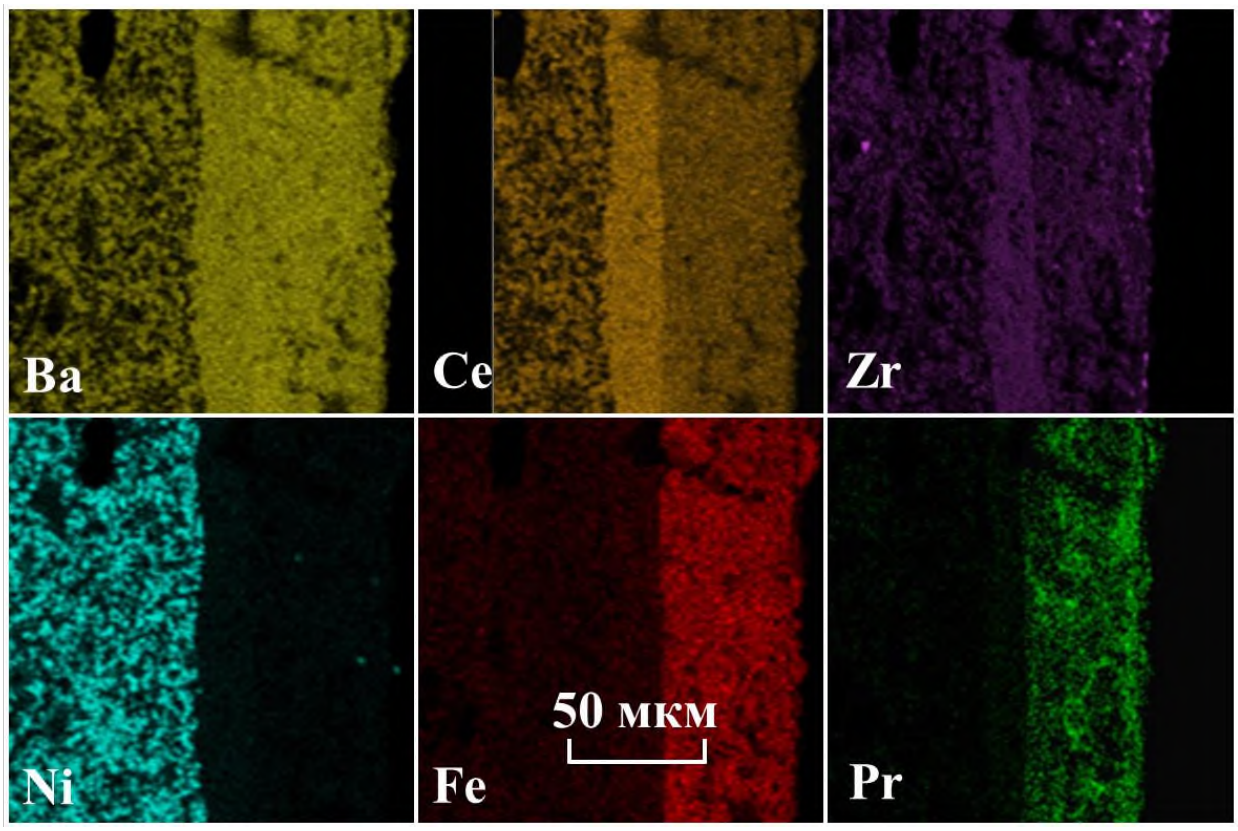


Рисунок 5.6 – Карта распределения элементов ТОТЭ с активированным электродом BCZYF0,6 после электрохимических измерений

5.1.4 Поляризация ячеек ТОТЭ с электрохимически активированным воздушным электродом $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ в режиме работы единичного обратимой ячейки

Электрохимические характеристики единичной обратимой ячейки с воздушным электродом BCZYF0,6 оценивались по вольтамперным кривым, как показано на рисунке 5.7а. В топливное пространство подавался увлажненный водород, а в кислородное пространство – увлажненный воздух. Максимальная достигнутая удельная мощность (P_{max}) при температуре 700 °C составила 250 мВт·см$^{-2}$. Эти значения сопоставимы с другими ТОТЭ с катодами из феррита бария. Например, P_{max} для $BaFe_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ составляет 397 мВт·см$^{-2}$ [259]; $(Ba_{0,95}La_{0,05})FeO_{3-\delta}$ – 401 мВт·см$^{-2}$ [282]; $BaZr_{0,2}Fe_{0,6}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ – 322 мВт·см$^{-2}$ [283].

Вольтамперные характеристики обратимой протонпроводящей ячейки и температурные зависимости напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) показаны на рисунке 5.7б. При 550 °C НРЦ составляет 1,12 В; оно уменьшается с ростом температуры до 1,02 В при 750 °C. Эти значения немного ниже теоретических значений (вставка на рисунке 5.7б). Кроме того, с увеличением температуры разница между теоретическими и экспериментальными значениями НРЦ становится более заметной. Поскольку, как подтверждает РЭМ, мембрана электролита имеет плотную, непроницаемую микроструктуру, разница в значениях НРЦ может быть объяснена реализацией электронно-дырочного транспорта в электролите [284,285].

На рисунке 5.7в показано общее сопротивление ТОТЭ при измерениях на постоянном токе. Когда режим работы ячейки переключается с топливного на электролиз, наблюдается значительное увеличение общего сопротивления ТОТЭ. Более того, это увеличение становится более значительным при снижении температуры. Это может быть связано с особенностями топливного и воздушного электродов при смене режимов работы ячейки.

На рисунке 5.7г показана гистограмма, сравнивающая максимальные плотности мощности для электрохимических ячеек с воздушным электродом BCZYF0,6 до и после его электрохимической активации. Из этого анализа видна тенденция к улучшению выходных характеристик ячейки, хотя разница снижается при высоких температурах. Это может указывать на то, что при повышенных температурах величины ионно-дырочной проводимости также становится выше, минимизируя тем самым влияние от эффекта инфильтрации.

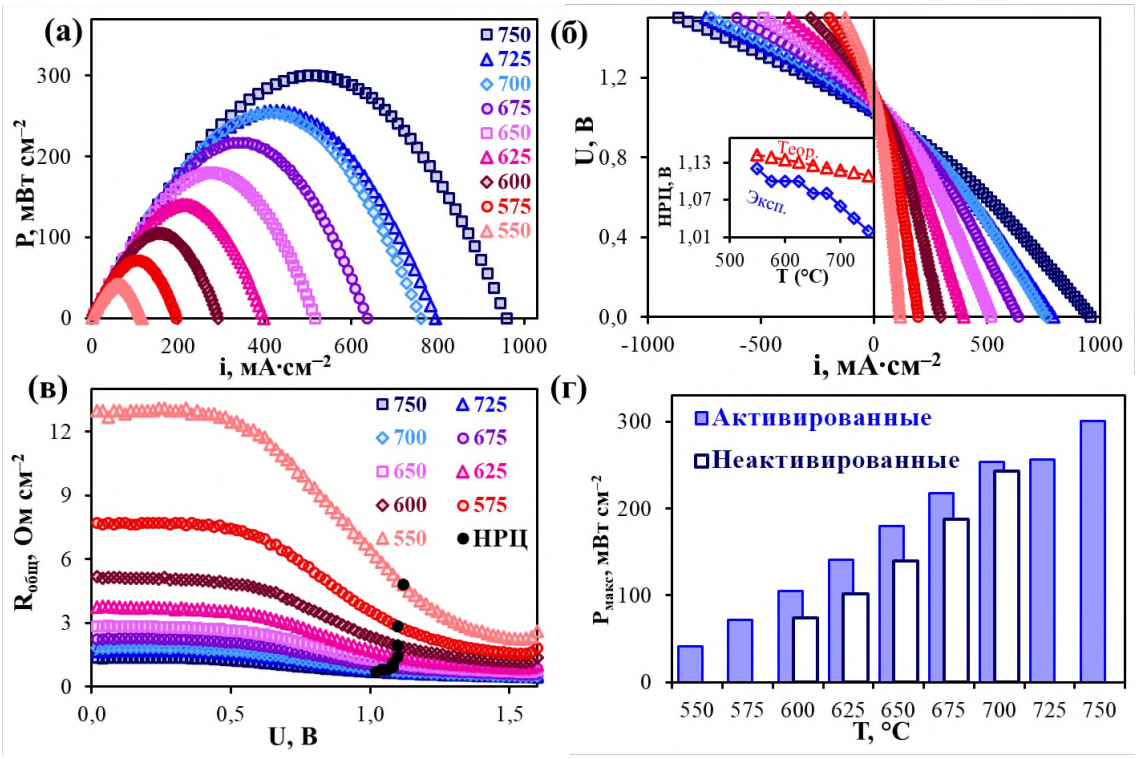


Рисунок 5.7 – Зависимости удельной мощности электрохимической ячейки с катодом BCZYF0.6 (а), вольтамперометрические характеристики (б), общее сопротивление (в) и сравнение максимальных удельных мощностей ячеек до и после электрохимической активации (г)

Спектры импеданса электрохимических ячеек при 600 °C с активированными и неактивированными воздушными электродами состава BCZYF0,6 показаны на рисунке 5.8а. Как и в случае ЯСК, активация незначительно влияет на ход процесса P_1. В свою очередь, P_2 значительно уменьшается после введения электрохимически активных наночастиц PrO_x. На основании полученных спектров были рассчитаны омическое (R_o), поляризационное ($R_п$) и общее ($R_{общ}$) сопротивления электрохимической ячейки. На рисунке 5.8б,в сравниваются поляризационное и полное сопротивления электрохимических ячеек до и после активации воздушного электрода. Видно, что модификация катода наночастицами PrO_x оказывает значительное влияние на величину поляризационного сопротивления ячейки, приводя к его уменьшению и, как следствие, к уменьшению общего сопротивления единичных ТОТЭ. Парциальные сопротивления электрохимической ячейки с электродом состава BCZYF0,6, модифицированным PrO_x, показаны на рисунке 5.8г. При 550 °C вклад поляризационного сопротивления превышает омическое сопротивление (3,35 Ω cm^2 против 1,35 Ω cm^2). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению поляризационного сопротивления до 0,15 Ω cm^2 при 750 °C. В свою очередь,

омическое сопротивление определяет общее сопротивление ячейки при температурах выше 600 °C, что указывает на то, что транспортные свойства электролита ограничивают производительность представленного ТОТЭ.

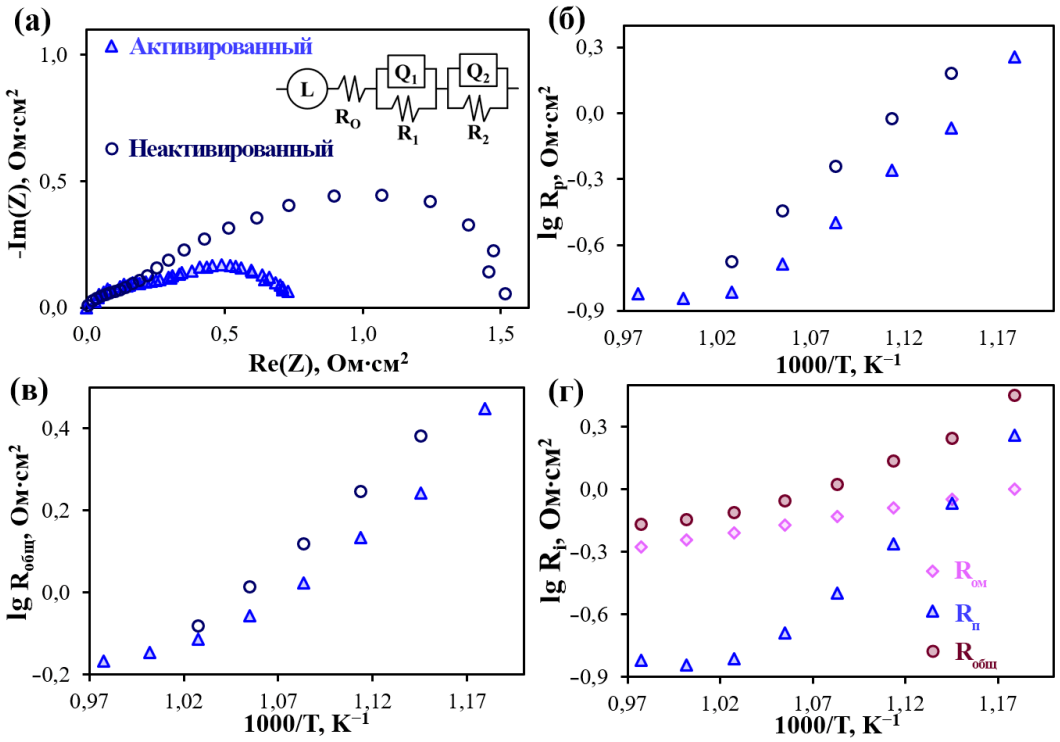


Рисунок 5.8 – Результаты ЭИС ТОТЭ с катодом BCZYF0,6 до и после электрохимической активации: (а) спектры импеданса, (б) сравнение поляризационного и (в) общего сопротивлений единичных ячеек, (г) парциальные сопротивления электрохимической ячейки с катодом, модифицированным наночастицами PrO_x

5.2 Исследование кислородпроницаемых мембран

Смешанные ионно-электронные проводники являются перспективными материалами для кислородпроницаемых мембран. Методом совместной прокатки была получена мембрана на основе $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$. В данном разделе представлены результаты исследования ее кислородной проницаемости с применением метода электрохимического натекания кислорода.

5.2.1 Микроструктура кислородпроницаемых мембран $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$

Перед электрохимическими измерениями мембрана на основе BCZYF0,7 была аттестована с помощью РЭМ. Как показано на рисунке 5.9, она представляет собой многослойную структуру с тонким плотным слоем (~150 мкм) и хорошо адгезированными слоями, имеющими пористость ~30% (оценка на основе программы ImageJ) и толщину 45–55 мкм. Предложенная конфигурация позволяет достичь требуемой механической

прочности мембраны в сочетании с относительно низким объемным сопротивлением процессу проницаемости кислорода. Следует отметить, что в плотном слое имеется некоторое количество точечных пор (до 5 мкм). Однако их закрытый характер препятствует смешиванию газов из разных пространств, а объемное соотношение закрытых пор составляет менее 5%. Оба эти фактора не должны оказывать влияние на измерение кислородной проницаемости.

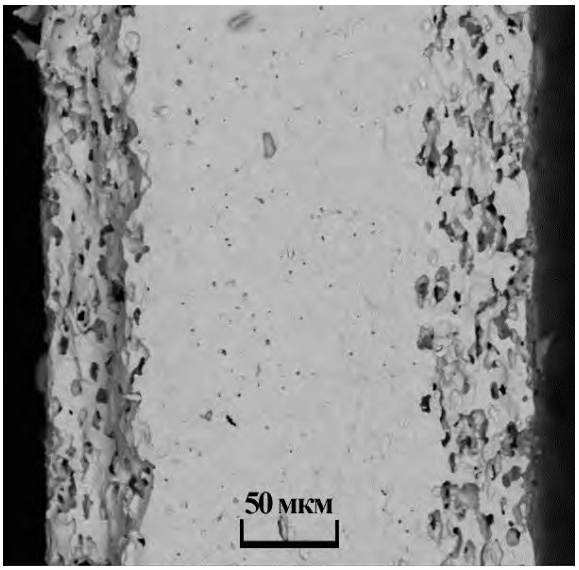


Рисунок 5.9 – Поперечное сечение мембраны симметричного типа $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$

5.2.2 Кислородная проницаемость и потоки кислорода мембраны на основе $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$

На рисунке 5.10 показан потоки кислорода (JO_2) для мембраны BFZY при изменении двух внешних параметров: температуры и градиента парциального давления кислорода. Увеличение обоих этих параметров приводит к улучшению JO_2 в соответствии с уравнением:

$$J_{O_2} = \frac{I_{\text{насоса}}}{S} \cdot \frac{1}{nF} \qquad (2.13)$$

Значения JO_2 достигают 0,13 мл·мин$^{-1}$ см$^{-2}$ при 750 °C и 0,28 мл·мин$^{-1}$ см$^{-2}$ при 850 °C, когда был создан максимальный перепад ΔpO_2 (рисунок 5.10а). Для оценки эффективности разработанной мембраны полученные потоки были пересчитаны в удельные потоки проницаемости кислорода (уравнение 5.1, рисунок 5.10б). Последние удобны, поскольку учитывают такие переменные параметры, как толщина мембраны (L) и разница парциального давления кислорода (ΔpO_2), и, следовательно, могут быть

использованы для сопоставительного анализа с данными, полученными для мембран других толщин или конфигураций [286].

$$jO_2 = JO_2 \cdot L \cdot [\ln(\frac{p'O_2}{p''O_2})]^{-1} \quad (5.1)$$

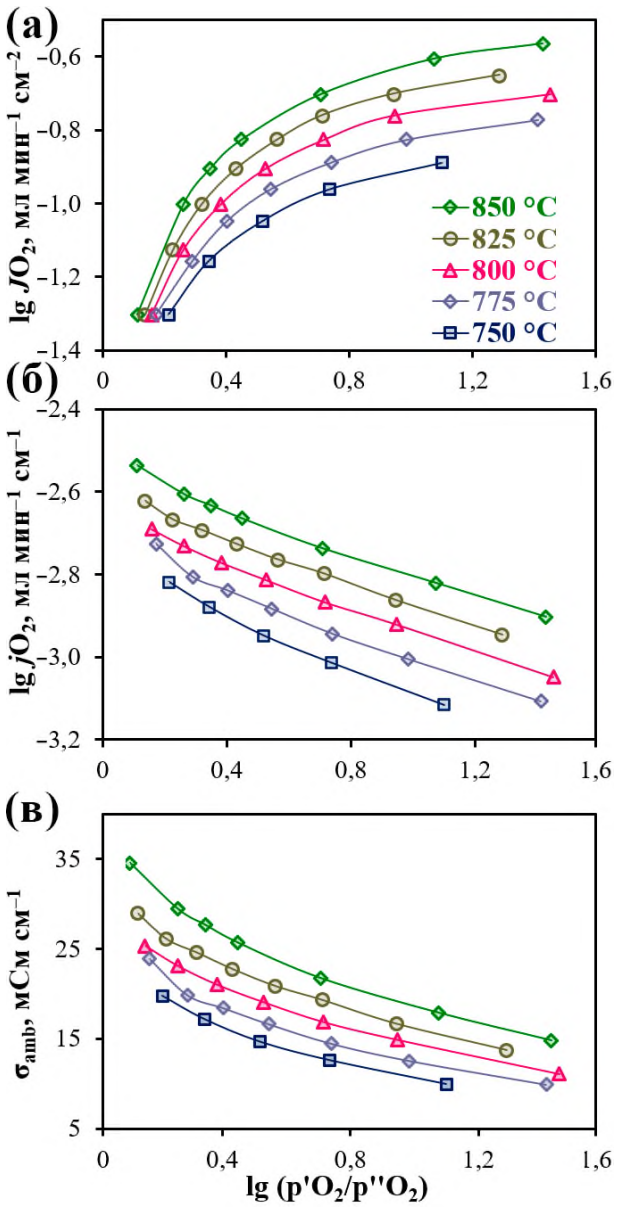


Рисунок 5.10 – Результаты измерений проницаемости кислорода для мембраны $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ при различных температурах и разности парциальных давлений кислорода (p'O2 = 0,21 атм): (а) поток проницаемости кислорода, (б) удельный поток проницаемости кислорода и (в) амбиполярная проводимость

Согласно таблице 5.2, в случае небольших значений перепада ΔpO_2 (парциальное давление кислорода отличается только на ~1 порядок величины) мембрана демонстрирует jO_2, достигающее $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ мл·мин$^{-1}$ см$^{-2}$ при 800 и 850 °C, соответственно. Рассчитанные удельные потоки сравнимы с теми, которые были получены для некоторых

других мембран на основе ферритов. Это указывает на то, что BZFY является перспективным материалом СИЭП. На рисунке 5.10в показана амбиполярная проводимость мембраны, которая может быть непосредственно определена на основе показаний вольтметра и амперметра, уравнение (2.14). Амбиполярная проводимость имеет тенденцию к увеличению при нагревании, но уменьшается при более высоком ΔpO_2. Хотя первую тенденцию следовало ожидать из-за термоактивационной природы переноса кислорода, вторая менее очевидна. Обратную зависимость между $\sigma_{амб}$ и ΔpO_2 можно объяснить, обратившись к данным, приведенным на рисунке 4.3б. Низкие значения ΔpO_2 соответствуют окислительным условиям, когда $p'O_2 = 0{,}21$ (атм), $p''O_2 = p'O_2 – \delta$ (pO_2) (атм). В свою очередь, $\sigma_{амб}$ достигает наибольших значений при этих условиях. Когда уровень ΔpO_2 увеличивается при постоянстве $p'O_2$, средний уровень pO_2 через мембрану становится ниже; как следствие, ухудшается электронная проводимость p-типа, что приводит к соответствующему снижению амбиполярной проводимости.

Таблица 5.2 – Удельные потоки проницаемости кислорода исследуемой и других железосодержащих керамических мембран

Состав, толщина	Условия		jO_2, мл·мин$^{-1}$·см$^{-1}$	Ист.
	T, °C	lg ($p'O_2/p''O_2$)		
$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, 150 мкм	850	1,0	$1{,}5–10^{-3}$	н.и.
	800	1,0	$1{,}2–10^{-3}$	
$La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_{3-\delta}$, 600 мкм	1000	1,0	$1{,}8–10^{-6}$	[287]
75 мас.% $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$ – 25 мас.% $Sm_{0,6}Sr_{0,4}Cr_{0,3}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$, 500 мкм	900	1,3	$5{,}5–10^{-3}$	[288]
	850	1,3	$4{,}2–10^{-3}$	
	800	1,3	$3{,}0–10^{-3}$	
$SrCoFeO_x$, 120 мкм	900	3,3	$2{,}8–10^{-4}$	[289]
	850	3,3	$2{,}0–10^{-4}$	
	800	3,3	$1{,}5–10^{-4}$	
$SrFeCo_{0,5}O_X$, 120 мкм	900	3,3	$9{,}8–10^{-5}$	
	850	3,3	$6{,}7–10^{-5}$	
	800	3,3	$5{,}5–10^{-5}$	
75 мас.% $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$ –25 мас.% $Sm_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$, 500 мкм	900	0,6	$1{,}4–10^{-2}$	[290]
	850	0,6	$9{,}6–10^{-3}$	
	800	0,6	$6{,}3–10^{-3}$	
$Sm_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$, 500 мкм	900	0,6	$1{,}3–10^{-3}$	
	850	0,6	$9{,}1 –10^{-3}$	
	800	0,6	$6{,}2–10^{-3}$	
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, 1760 мкм	900	0,9	$5{,}0–10^{-2}$	[291]
	850	0,9	$4{,}2–10^{-2}$	
60 мас.% $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,92}$ – 40 мас.% $Gd_{0,2}Sr_{0,8}FeO_{3-\delta}$, 500 мкм	950	1	$1{,}9–10^{-2}$	[292]
	850	1	$5{,}4–10^{-3}$	
$La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{0,6}Fe_{0,4}O_{4+\delta}$, 800 мкм	900	1	$2{,}5–10^{-8}$	[293]
	850	1	$1{,}9–10^{-8}$	
	800	1	$6{,}6–10^{-9}$	

5.2.3 Корреляция между амбиполярной проводимостью и кислородпроницаемостью мембраны

Исследования, проведенные двумя методами (четырехзондовый метод исследования проводимости в атмосферах с различным pO_2 (п.п. 4.1.2.1)), позволяют рассчитать амбиполярную проводимость как параметр, определяющий транспорт кислорода. Как видно из рисунка 5.11, значения σ_{amb}, рассчитанные по данным исследования электропроводности (рисунок 4.3), превышают значения, полученные по данным проницаемости кислорода (рисунок 5.10). Этот факт может быть объяснен различными лимитирующими процессами, происходящими в этих двух случаях.

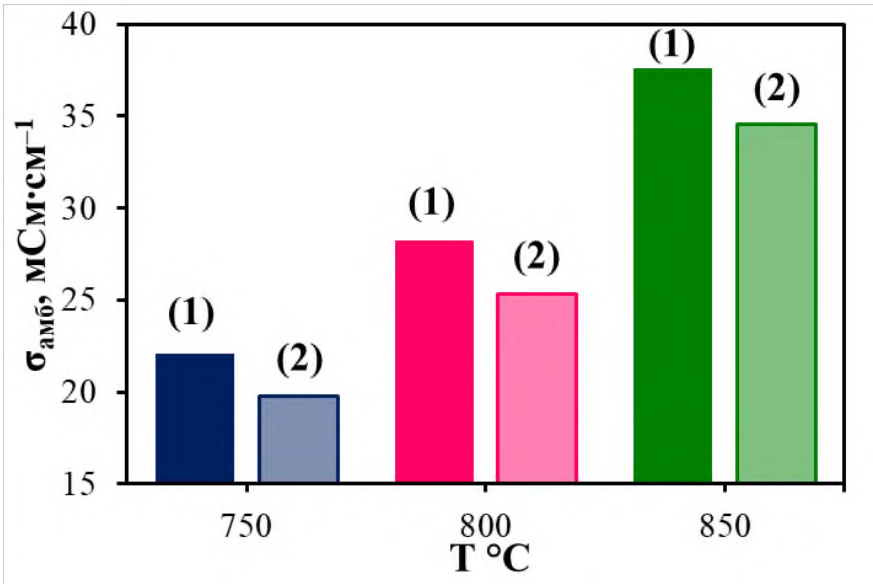


Рисунок 5.11 – Значения амбиполярной проводимости, рассчитанные при различных температурах на основе двух независимых методик: измерения проводимости (1) и кислородной проницаемости (2). Для обоих методов представлены максимально достижимые значения $\sigma_{амб}$ при данных температурах.

Мембрана BFZY работает в смешанном режиме, который включает как объемный диффузионный транспорт, так и реакции поверхностного обмена. Это связано с относительно небольшой толщиной исследуемой мембраны (0,15 мм) по сравнению с характерной толщиной (L_c) 0,5–1 мм, которая обычно применяется к широкому спектру мембран на основе СИЭП [294]. И наоборот, объемный образец BFZY, для которой были получены данные по проводимости, имеет большую толщину (~4·5·20 мм) по сравнению с L_c; следовательно, процессы диффузии определяют его общий ионный перенос.

Общее сопротивление процесса кислородпроницаемости в режиме смешанного типа можно представить в упрощенной форме [294, 295]:

$$r_{общ} = r_{гр,1} + r_o + r_{гр,2} = r_o + r_{гр} \quad (5.2)$$

здесь $r_{гр,1}$ – сопротивление переноса кислорода через границу раздела газ/мембрана на поглощения кислорода, r_o – сопротивление переноса кислорода через плотную мембрану, $r_{гр,2}$ – сопротивление переносу кислорода через границу раздела газ/мембрана на стороне выделения, и $r_{гр}$ – общее сопротивление переноса кислорода через две границы раздела газ/мембрана. Учитывая, что амбиполярная проводимость обратно пропорциональна r_j (j = общ, о, гр,1, гр,2 или гр), можно сделать следующее предположение: $\sigma_{амб}^{4-зонд} = 1/r_o$, $\sigma_{амб}^{о-прон.} = 1/(r_o + r_{гр})$. Следовательно, можно оценить вклад процессов поверхностного обмена в общий ионный перенос: отношение $r_{гр}/r_{общ}$ достигает около 8% при 850 °C и 11% при 750 °C. Такие низкие значения указывают на то, что реакции поверхностного обмена протекают быстрее, чем диффузия кислорода, в то время как последняя является доминирующим процессом даже для достаточно тонкой мембраны. Одна из возможных причин низкого отношения $r_{гр}/r_{общ}$ связана с энергетическими параметрами процессов объемной диффузии и поверхностного обмена. Для активных материалов СИЭП энергия активации объемного переноса выше, чем поверхностного, а абсолютные значения D/L также выше k. Поскольку исследуемая мембрана работала при относительно низких температурах, объемная диффузия преобладает над процессом поверхностного обмена во всех исследованных условиях (см. принципиальную схему, представленную на рисунке 5.12). Более того, классический диапазон L_c = 0,5–1 соответствует традиционно изготовленным керамическим образцам, без модификации поверхности. В нашем случае была изготовлена мембрана с хорошо развитой поверхностью с обеих сторон от центрального плотного слоя, которая может обеспечить быстрый обменный транспорт (и, соответственно, его низкий вклад).

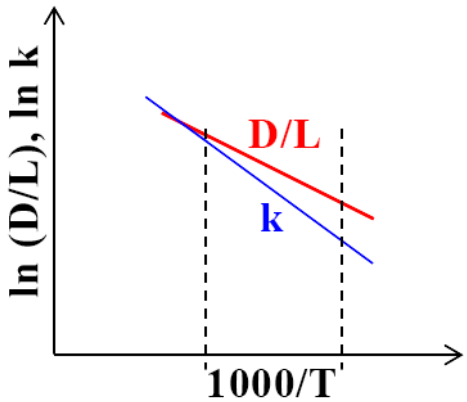


Рисунок 5.12 – Температурные зависимости параметров, связанных с коэффициентом диффузии кислорода (D) и константой поверхностного обмена (k)

5.2.4 Кислородная диффузия мембран на основе $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$

Коэффициенты диффузии кислорода были оценены для анализа ионного транспорта через исследуемую мембрану. Согласно уравнению (2.15), необходимо использовать фактические значения молярного объема и кислородной нестехиометрии вместе со значениями амбиполярной проводимости.

В рамках данного исследования значения V_M были оценены на основе измерений дилатометрии (см. п. 3.5), а значения δ были определены с помощью ТГ-анализа, проведенного в различных атмосферах (см. п. 3.4).

Вычисленные коэффициенты диффузии кислорода оказались равными $8{,}6\cdot10^{-8}$, $1{,}2\cdot10^{-7}$ и $1{,}7\cdot10^{-7}$ $см^2\cdot с^{-1}$ при 750, 800 и 850 °C, соответственно (рисунок 5.13а). Учитывая эти значения, можно сделать два вывода. Во-первых, процесс диффузии кислорода характеризуется энергией активации (E_a), которая близка к значениям E_a амбиполярной проводимости и удельного потока проницаемости кислорода (рисунок 5.13б). Это еще раз указывает на то, что факторы, связанные с процессами поверхностного обмена, оказывают незначительное влияние на общий транспорт кислорода, по крайней мере, для изготовленных керамических образцов (с учетом их размеров). Во-вторых, полученное значение E_a (~0,65 эВ) для D_O является довольно низким, что, однако, согласуется с данными для Co-содержащих материалов [296–298]. В свою очередь, это благоприятно с точки зрения достижения высоких значений D при более низких температурах в результате медленного затухания соответствующей температурной функции·

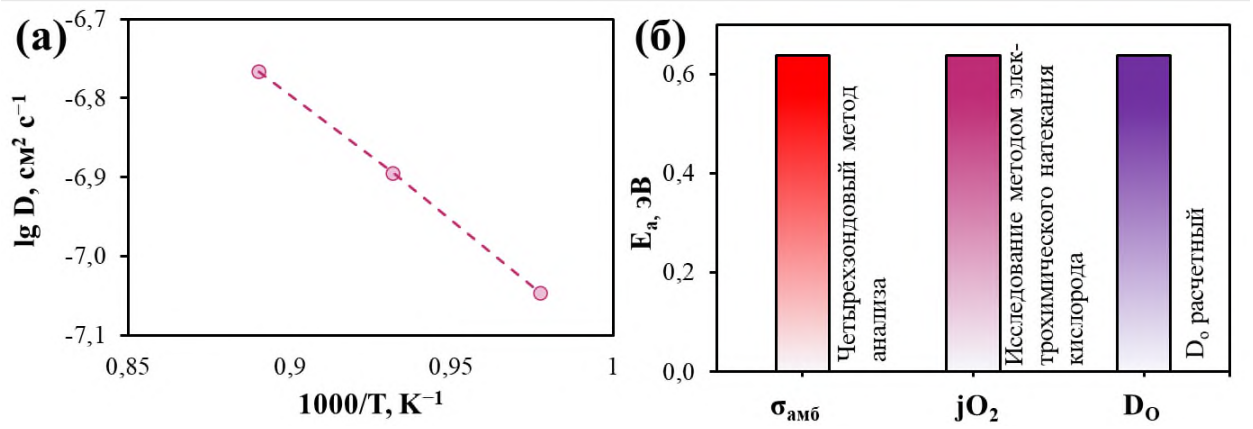


Рисунок 5.13 – Температурная зависимость (а) коэффициентов диффузии кислорода для материала $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ в координатах Аррениуса и (б) сравнение энергий активации для различных параметров, связанных с переносом

5.2.5 Стабильность мембран на основе $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$

Наконец, исследуемая мембрана была краткосрочно исследована в более жестких условиях, включающих высокую температуру и разницу парциальных давлений кислорода (рисунок 5.14а). Поскольку параметры проницаемости кислорода зависят от приложенного тока, который был определен при гальваностатических измерениях, производительность мембраны была выражена в виде амбиполярной проводимости и потока проницаемости кислорода с учетом заданных и измеренных параметров (уравнение (2.14)). Как видно, в течение 100 ч не происходит заметной деградации этих параметров, в то время как наблюдается даже их небольшой рост на ~2% после первых 40 ч. Одно из возможных объяснений этого улучшения заключается в стабилизации разницы парциального давления кислорода вследствие полного уравновешивания электрохимической системы. Согласно рисунку 5.14б, мембрана, испытанная в представленных условиях, сохраняет свою газонепроницаемость и целостность многослойной структуры.

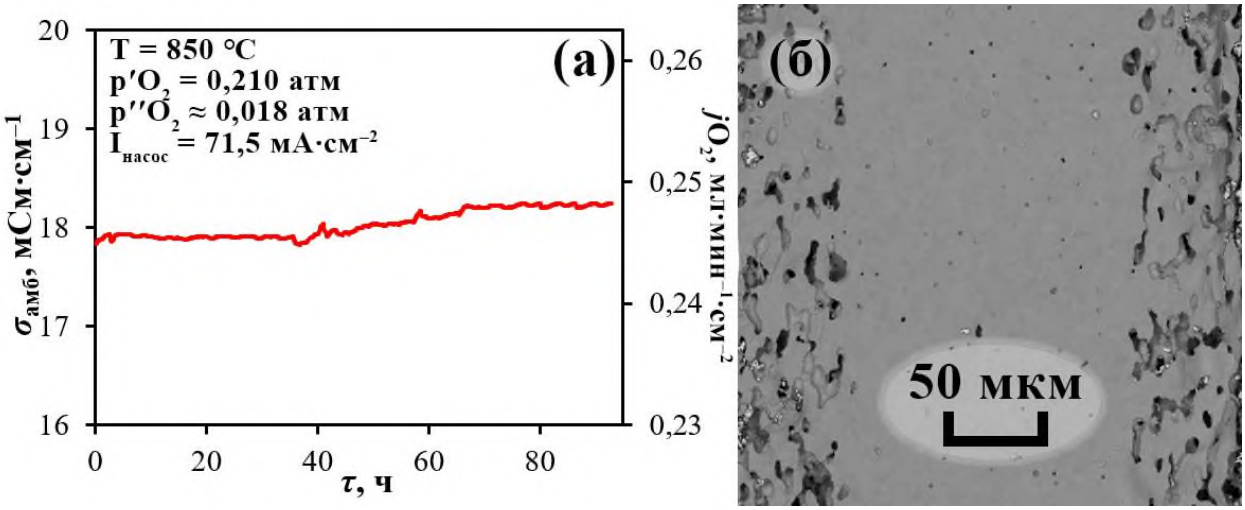


Рисунок 5.14 – Изменения (а) амбиполярной проводимости и потока проницаемости кислорода мембраны $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ во время кратковременных испытаний при 850 °C и (б) изображение поперечного сечения испытуемой мембраны

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения диссертационной работы синтезированы и всесторонне изучены сложные оксиды состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (BCZYFx, x = 0, 0,1,…,0,7). Подробно исследованы их кристаллическая структура и фазовый состав. Для керамических образцов изучены термомеханические и транспортные свойства. На основании полученных результатов, были выбраны материалы, обладающие приемлемыми термомеханическими и проводящими свойствами. Они были использованы для формирования пористых электродов электрохимических ячеек. Для увеличения электрохимической активности воздушных электродов проводили их инфильтрацию спиртовым раствором нитрата празеодима. Материал с наилучшими транспортными свойствами был использован для изготовления кислородпроницаемой мембраны, которую аттестовали методом электрохимического натекания кислорода. К наиболее важным выводам можно отнести следующие:

1. Получены однофазные материалы состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в интервале концентраций допанта ($0 \le x \le 0,7$; $\Delta x = 0,1$). С ростом величины x происходит изменение симметрии структуры перовскита от ромбической для x = 0 до более стабильной кубической при $x \ge 0,2$, для которой не характерны фазовые переходы при повышенных температурах, что было подтверждено методами высокотемпературного РФА и дилатометрии.

2. Образцы, содержащие небольшое количество железа ($0,2 \le x \le 0,4$), обладают относительно низкими значениями (ТКЛР): 11,8 10^{-6} и 12,1 $10^{-6}K^{-1}$·при x = 0,2 и 0,4 соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к росту значений ТКЛР до 14,3 $10^{-6}K^{-1}$·при x = 0,7 в низкотемпературной области, в которой реализуется термическое расширение материалов, и в высокотемпературной области до 17,8 $10^{-6}K^{-1}$·при x = 0,7, в которой наряду с термическим становится заметным химическое расширение.

3. При допировании $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ железом происходит сначала уменьшение, как ионной (за счет снижения вклада протонного переноса), так и электронной (из-за смены локализации дырочных носителей заряда) составляющих электропроводности. Однако ионная и электронная проводимости затем непрерывно увеличиваются в ряду BCZYF0,4 – BCZYF0,5 – BCZYF0,6 – BCZYF0,7, благодаря формированию бóльшего количества кислородных вакансий, при увеличении концентрации железа, что способствует формированию ионно-электронных проводников. Полученные закономерности хорошо соотносятся с результатами для данного класса соединений, представленными в литературе.

4. Установлено, что с ростом содержания железа поляризационное сопротивление (R_p) снижается с 0,72 Ом·см² для состава BCZYF0,5 до 0,14 Ом·см² для состава BCZYF0,7 при 750 ℃ в результате увеличения уровня как электронной, так и ионной проводимостей.

5. Продемонстрирована высокая эффективность электрохимической активации пористых электродов путем инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима: величина R_p при 750 °C уменьшилась на 93%, 50% и 27% для составов BCZYF0,5, BCZYF0,6 и BCZYF0,7 соответственно.

6. На основании комплексного анализа полученных данных в качестве оптимального материала воздушного электрода был выбран состав BCZYF0,6. Единичный твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) с таким катодом и электролитом на основе BCZYYb продемонстрировал максимальную удельную мощность 240 мВт·см$^{-2}$ при 700 °C. Электрохимическая активация воздушного электрода методом инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима позволила повысить это значение на 29%.

7. Материал BZYF0,7 был использован для изготовления тонкой (~150 мкм) трехслойной мембраны, наибольший удельный поток кислорода через которую составил 0,3 мл·мин$^{-1}$·см$^{-2}$ при 850 ℃, что соответствует мировым показателям для мембран из материалов того же класса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kupecki, J. Boosting solid oxide electrolyzer performance by fine tuning the microstructure of electrodes—Preliminary study / J. Kupecki, A. Niemczyk, S. Jagielski, R. Kluczowski, M. Kosiorek, K. Machaj // Int. J. Hydrogen Energy. –2022. –V. 48 (8). –P. 26436–26445.

2. Ang, T.–Z. A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions / T.–Z. Ang, M. Salem, D. Kamarol, H.S. Das, M.A.Nazari, N. Prabaharan // Energy Strategy Rev. –2022. –V. 43. –No. 100939.

3. Guo, X. Energy, exergy and ecology performance prediction of a novel SOFC–AMTEC–TEG power system / X. Guo, Y. Guo, J. Wang, H. Zhang, Z. He, W. Wu, P. Zhao // Appl. Therm. Eng. –2022. –V. 217. –No. 119235.

4. Tahir, N.N.M. A review on cathode materials for conventional and proton–conducting solid oxide fuel cells / N.N.M. Tahir, N.A. Baharuddin, A.A. Samat, N. Osman, M.R. Somalu // J. Alloys Compd. –2022. –V. 894. –No. 162458.

5. Yang, Y. A review on the preparation of thin–film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology / Y. Yang, Y. Zhang, M. Yan // Separ. Purif. Technol. –2022. –V. 298. –No. 121627.

6. Akbar, M. Fast ionic conduction and rectification effect of $NaCo_{0.5}Fe_{0.5}O_2$–CeO_2 nanoscale heterostructure for LT–SOFC electrolyte application / M. Akbar, G. Qu, W. Yang, J. Gao, M. Yousaf, N. Mushtaq, X. Wang, W. Dong, B. Wang, C. Xia // J. Alloys Compd. –2022. –V. 924. –No. 166565.

7. Perovskite–based nanocomposites as high–performance air electrodes for protonic ceramic cells / Y. Yi, R. Ran, W. Wang, W. Zhou, Z. Shao // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. –2022. –V. 38. –No. 100711.

8. Wei, Z. Study on Ce and Y co–doped $BaFeO_{3-\delta}$ cubic perovskite as free–cobalt cathode for proton–conducting solid oxide fuel cells / Z. Wei, J. Wang, X. Yu, Z. Li, Y. Zhao, J. Chai // Int J Hydrogen Energy – 2021. –V. 46. –P. 23868–78.

9. Pikalova, E. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate–ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, L. Ermakova, A. Khrustov, A. Farlenkov, D. Bronin // Int. J. Hydrogen Energy. –2021. –V. 46. –P. 35923–35937.

10. Zhang, W. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction / W. Zhang, Y.H. Hu // Catal. Today. –2022. –V. 409. –P. 71–86.

11. Shang, M. A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel

cells: $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$ / M. Shang, J. Tong, R. O'Hayre // RSC Adv. –2013. –V. 3 (36). –P. 15769–15775.

12. Ren, R. Tuning the defects of the triple conducting oxide $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ perovskite toward enhanced cathode activity of protonic ceramic fuel cells / R. Ren, Z. Wang, C. Xu, W. Sun, J. Qiao, D.W. Rooney, K. Sun // J. Mater. Chem. A –2019. –V. 7 (31). –P. 18365–18372.

13. Tarutina, L.R. Doped (Nd,Ba)FeO_3 oxides as potential electrodes for symmetrically designed protonic ceramic electrochemical cells / L.R. Tarutina, J.G. Lyagaeva, A.S. Farlenkov, A.I. Vylkov, G.K. Vdovin, A. A. Murashkina, A.K. Demin, D.A. Medvedev // J. Solid State Electrochem. –2020. –V. 24. –P. 1453–1462.

14. Markov, A.A. Oxygen and electron transport in $Ce_{0,1}Sr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, S.S. Nikitin, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev // Solid State Ionics. –2020. –V. 344. –No. 115131.

15. Lv, H. $BaCo_xFe_{0,7-x}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$) as cathode materials for proton–based SOFCs / H. Lv, Z. Jin, R. Peng, W. Liu, Z. Gong // Ceram. Int. –2019. –V. 45 (18). –P. 23948–23953.

16. Huang K., Singhal S. C. Cathode–supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review // J. Power Sources. – 2013. – V. 237, № 1. – P. 84–97.

17. Edwards P. P., Kuznetsov V. L., David W. I. F. et al. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future // Energy Policy. – 2008. – V. 36, № 12. – P. 4356–4362.

18. Okolie J. A., Patra B. R., Mukherjee A. et al. Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy // IJHE. – 2021. – V. 46, № 13. – P. 8885–8905.

19. Kuterbekov K. A., Nikonov A. V., Bekmyrza K. Zh. et al. Classification of Solid Oxide Fuel Cells // J. Nanomater. – 2022. – V. 12, № 7. – P. 1059.

20. Qasem N. A. A., Abdulrahman G. A. Q. et al. A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications // IJHE. – 2024. – V. 36. – P. n/a–n/a.

21. Wang N., Tang C., Du L. et al. Advanced Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Recent Progress and Future Perspectives // Adv. Energy Mater. – 2022. – V. 12, № 34. – P. 2201882.

22. Wang N., Tang C., Du L. et al. Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications // Nat. Catal. – 2019. – V. 2. – P. 571–577.

23. McIntosh S., Gorte R. J. et al. Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, № 10. – P. 571–577.

24. Xu Q., Guo Z., Xia L. et al. A comprehensive review of solid oxide fuel cells operating on various promising alternative fuels // Energy Convers. Manag. – 2022. – V. 253, № 1. – P. 115175.

25. Santori G., Brunetti E., Polonara F. Experimental characterization of an anode–supported tubular SOFC generator fueled with hydrogen, including a principal component analysis and a multi–linear regression // IJHE. – 2011. – V. 36, № 14. – P. 8435–8449.

26. Fergus J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells // J. Power Sources. – 2015. – V. 162, № 1. – P. 141–337.

27. Liu T., Zhang X., Wang X. et. al. A review of zirconia–based solid electrolytes // Ionics. – 2016. – V. 22. – P. 2249–2262.

28. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R. et. al. A review of zirconia–based solid electrolytes // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 781, № 15. – P. 984–1005.

29. Prakash B. S., Kumar S. S., Aruna S.T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review // Renew Sustain Energy Rev. – 2014. – V. 36. – P. 149–179.

30. Ng K. H., Rahman H. A., Somalu M. R. Review: Enhancement of composite anode materials for low–temperature solid oxide fuels // IJHE. – 2019. – V. 44, № 58. – P. 30692–30704.

31. Liu Y., Shao Z., Mori T. et. al. Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells – Now and // MRE. – 2021. – V. 1, № 1. – P. 100003.

32. Jiang S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review // J. Mater. Sci. – 2008. – V. 43, № 1. – P. 6799–6833.

33. Jiang S. P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells: a review // IJHE. – 2019. – V. 44, № 14. – P. 7448–7493.

34. Fabbri E., Pergolesia D., Traversaa E. Materials challenges toward proton–conducting oxidefuelcells: a critical review // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P. 4355–4369.

35. Kreuer K.D. Proton–Conducting Oxides // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – V. 33. – P. 333–359.

36. Mather G. C., Muñoz–Gil D., Zamudio–García J. et. al. Perspectives on Cathodes for Protonic Ceramic Fuel Cells // Appl. Sci. – 2021. – V. 11. – P. 5363.

37. Jing J., Pang J., Chen L. et. al. Structure, synthesis, properties and solid oxide electrolysis cells application of $Ba(Ce,Zr)O_3$ based proton conducting materials // Chem. Eng. J. – 2022. – V. 429. – P. 132314.

38. Choi C. S., Prince E. The crystal structure of cyclotrimethylenetrinitramine // Acta Cryst. – 1972. – V. B28. – P. 2857–2862.

39. Zohourian R., Merkle R., Raimondi G. et. al. Mixed–Conducting Perovskites as Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Understanding the Trends in Proton Uptake // Adv. Funct. Mater. – 2018. – V. 28, № 35. – P. 1801241.

40. Hossain S., Abdalla A. M., Jamain S. N. B. et. al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature–solid oxide fuel cells // Renew Sustain Energy Rev. – 2017. – V. 79. – P. 750–764.

41. Faro M. L. Solid Oxide–Based Electrochemical Devices. – United States: Elsevier Science Publishing Co INC International Concepts, 2020 – 310 c.

42. Peña, M.A. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides / M.A. Peña, J.L.G. Fierro // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – № 7. – P. 1981–2018.

43. Goldschmidt, V.M. Die Gesetze der Krystallochemie / V.M. Goldschmidt // Naturwissenschaften – 1926. – V. 14. – № 21. – P. 477–485.

44. Li, Z. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid–State Alloys / Z. Li, M. Yang, J.S. Park, S.H. Wei, J.J. Berry, K. Zhu // Chem. Mater. – 2015. – V. 28. – № 1. – P. 284–292.

45. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. A – 1976. – V. 32. – № 5. – P. 751–767.

46. Megaw, H.D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type / H.D. Megaw // Proc. Phys. Soc. – 1946. – V. 58. – № 2. – P. 133–152.

47. Tu, C.S. Temperature–dependent structures of proton–conducting $Ba(Zr_{(0,8-x)}Ce_{(x)}Y_{(0,2)})O_{(2,9)}$ ceramics by Raman scattering and x–ray diffraction / C.S. Tu, R.R. Chien, V.H. Schmidt, S.C. Lee, C.C. Huang // J. Phys.: Condens. Matter – 2012. – V. 24. – № 15. – Reg. 155403. doi:10.1088/0953–8984/24/15/155403

48. Heras–Juaristi, G. Thermal evolution of structures and conductivity of Pr–substituted $BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$: potential cathode components for protonic ceramic fuel cells / G. Heras–Juaristi, U. Amador, R.O. Fuentes, A.L. Chinelatto, J. Romero de Paz, C. Ritter, D.P. Fagg, D. Pérez–Coll, G.C. Mather // J. Mater. Chem. A – 2018. – V. 6. – № 13. – P. 5324–5334.

49. Medvedev, D. Sulfur and carbon tolerance of $BaCeO_3$–$BaZrO_3$ proton–conducting materials / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // J. Power Sources – 2015. – V. 273. – P. 716–723.

50. Singh, K. Ni–$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Ce_{0,6}Zr_{0,2}Gd_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ Anode Composites for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells (H–SOFCs) / K. Singh, A.K. Baral, V. Thangadurai // J. Mater. Sci. Res. – 2016. – V. 5. – № 4. – Reg. 34. doi:10.5539/jmsr.v5n4p34

51. Norbya, T. Proton conduction in oxides / T. Norbya // Solid State Ion. – 1990. – V. 40–41. – P. 857–862.

52. Colomban, P. Proton and Protonic Species: The Hidden Face of Solid State Chemistry. How to Measure H-Content in Materials? / P. Colomban // Fuel Cells – 2012. – V. 13. – № 1. – P. 6–18.

53. Bonanos, N. Oxide–based protonic conductors: point defects and transport properties / N. Bonanos // Solid State Ion. – 2001. – V. 145. – № 1–4. – P. 265–274.

54. Song, S. Defect chemistry modeling of high–temperature proton–conducting cerates / S. Song // Solid State Ion. – 2002. – V. 149. – № 1–2. – P. 1–10.

55. Bonanos, N. Considerations of defect equilibria in high temperature proton–conducting cerates / N. Bonanos, F.W. Poulsen // J. Mater. Chem. – 1999. – V. 9. – № 2. – P. 431–434.

56. Kochetova, N. Recent activity in the development of proton–conducting oxides for high–temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – № 77. – P. 73222–73268.

57. Loureiro, F.J.A. Proton conductivity in yttrium–doped barium cerate under nominally dry reducing conditions for application in chemical synthesis / F.J.A. Loureiro, D. Pérez–Coll, V.C.D. Graça, S.M. Mikhalev, A.F.G. Ribeiro, A. Mendes, D.P. Fagg // J. Mater. Chem. A – 2019. – V. 7. – № 30. – P. 18135–18142.

58. 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 // Prog. Mater. Sci. – 2016. – V. 75. – P. 38–79.

59. Medvedev, D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells / D. Medvedev // Int. J. Hydrog. Energy – 2019. – V. 44. – № 49. – P. 26711–26740

60. Kozhevnikov, V.L. Ceramic membranes with mixed conductivity and their application / V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev // Russ. Chem. Rev. – 2013. – V. 82. – № 8. – P. 772–782.

61. Arratibel Plazaola, A. Mixed Ionic–Electronic Conducting Membranes (MIEC) for Their Application in Membrane Reactors: A Review / A. Arratibel Plazaola, A. Cruellas Labella,

Y. Liu, N. Badiola Porras, D.A. Pacheco Tanaka, M.V. Sint Annaland, F. Gallucci // Processes – 2019. – V. 7. – № 3. – Reg. 128. doi:10.3390/pr7030128

62. Li, C. Modelling of oxygen transport through mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic–based membranes: An overview / C. Li, J.J. Chew, A. Mahmoud, S. Liu, J. Sunarso // J. Membr. Sci. – 2018. – V. 567. – P. 228–260.

63. Kim, D.Y. Defect Chemistry and Electrochemical Properties of $BaZrO_3$ Heavily Doped with Fe / D.Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // ECS Trans. – 2012. – V. 45. – № 1. – P. 161–170.

64. Løken, A. Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes / A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski // Crystals – 2018. – V. 8. – № 9. – Reg. 365. doi:10.3390/cryst8090365

65. Kim, D. Percolation conductivity in $BaZrO_3$–$BaFeO_3$ solid solutions / D. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // Solid State Ion. – 2014. – V. 262. – P. 875–878.

66. 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. – V. 17. – № 3. – P. 195–200.

67. Shimura, T. Influence of the transition–metal doping on conductivity of a BaCeO3–based protonic conductor / T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo // Solid State Ion. – 2005. – V. 176. – № 39–40. – P. 2945–2950.

68. Reisert, M. Solid Oxide Electrochemical Systems: Material Degradation Processes and Novel Mitigation Approaches / M. Reisert, A. Aphale, P. Singh // Materials – 2018. – V. 11. – № 11. – Reg. 2169. doi:10.3390/ma11112169

69. Koo, B. Sr Segregation in Perovskite Oxides: Why It Happens and How It Exists / B. Koo, K. Kim, J.K. Kim, H. Kwon, J.W. Han, W.C. Jung // Joule – 2018. – V. 2. – № 8. – P. 1476–1499.

70. Connor, P.A. Tailoring SOFC Electrode Microstructures for Improved Performance / P.A. Connor, X. Yue, C.D. Savaniu, R. Price, G. Triantafyllou, M. Cassidy, G. Kerherve, D.J. Payne, R.C. Maher, L.F. Cohen, R.I. Tomov, B.A. Glowacki, R.V. Kumar, J.T.S. Irvine // Adv. Energy Mater. – 2018. – V. 8. – № 23. – Reg. 201800120. doi:10.1002/aenm.201800120

71. Yang, Z. A short review of cathode poisoning and corrosion in solid oxide fuel cell / Z. Yang, M. Guo, N. Wang, C. Ma, J. Wang, M. Han // Int. J. Hydrog. Energy – 2017. – V. 42. – № 39. – P. 24948–24959.

72. Yokokawa, H. Achievements of NEDO Durability Projects on SOFC Stacks in the Light of Physicochemical Mechanisms / H. Yokokawa, M. Suzuki, M. Yoda, T. Suto, K. Tomida,

K. Hiwatashi, M. Shimazu, A. Kawakami, H. Sumi, M. Ohmori, T. Ryu, N. Mori, M. Iha, S. Yatsuzuka, K. Yamaji, H. Kishimoto, K. Develos-Bagarinao, T. Shimonosono, K. Sasaki, S. Taniguchi, T. Kawada, M. Muramatsu, K. Terada, K. Eguchi, T. Matsui, H. Iwai, M. Kishimoto, N. Shikazono, Y. Mugikura, T. Yamamoto, M. Yoshikawa, K. Yasumoto, K. Asano, Y. Matsuzaki, K. Sato, T. Somekawa // Fuel Cells – 2019. – V. 19. – № 4. – P. 311–339.

73. Istomin, S.Y. Cathode materials based on perovskite–like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells / S.Y. Istomin, E.V. Antipov // Russ. Chem. Rev. – 2013. – V. 82. – № 7. – P. 686–700.

74. Eguchi, K. Performance and Degradation of Ni–based Cermet Anode for Solid Oxide Fuel Cells / K. Eguchi // J. Jpn. Pet. Inst. – 2015. – V. 58. – № 2. – P. 79–85.

75. Niakolas, D.K. Sulfur poisoning of Ni–based anodes for Solid Oxide Fuel Cells in H/C–based fuels / D.K. Niakolas // Appl. Catal. A: Gen. – 2014. – V. 486. – P. 123–142.

76. Yue, W. Enhancing coking resistance of Ni/YSZ electrodes: In situ characterization, mechanism research, and surface engineering / W. Yue, Y. Li, Y. Zheng, T. Wu, C. Zhao, J. Zhao, G. Geng, W. Zhang, J. Chen, J. Zhu, B. Yu // Nano Energy – 2019. – V. 62. – P. 64–78.

77. Chen, K. Review—Materials Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells / K. Chen, S.P. Jiang // J. Electrochem. Soc. – 2016. – V. 163. – № 11. – P. F3070–F3083.

78. Venkataraman, V. Reversible solid oxide systems for energy and chemical applications – Review & perspectives / V. Venkataraman, M. Pérez–Fortes, L. Wang, Y.S. Hajimolana, C. Boigues–Muñoz, A. Agostini, S.J. McPhail, F. Maréchal, J. Van Herle, P.V. Aravind // J. Energy Storage – 2019. – V. 24. – Reg. 100782. doi:10.1016/j.est.2019.100782

79. Kim, J. Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells / J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, G. Kim // ChemSusChem – 2014. – V. 7. – № 10. – P. 2811–2815.

80. Fan, L. Layer–structured $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$: A new triple ($H^+/O^{2-}/e^-$) conducting cathode for low temperature proton conducting solid oxide fuel cells / L. Fan, P.C. Su // J. Power Sources – 2016. – V. 306. – P. 369–377.

81. Zhu, A. Evaluation of $SrSc_{0,175}Nb_{0,025}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ perovskite as a cathode for proton–conducting solid oxide fuel cells: The possibility of in situ creating protonic conductivity and electrochemical performance / A. Zhu, G. Zhang, T. Wan, T. Shi, H. Wang, M. Wu, C. Wang, S. Huang, Y. Guo, H. Yu, Z. Shao // Electrochim. Acta – 2018. – V. 259. – P. 559–565.

82. Morales, M. Multi–scale analysis of the diffusion barrier layer of gadolinia–doped ceria in a solid oxide fuel cell operated in a stack for 3000 h / M. Morales, V. Miguel–Pérez, A.

Tarancón, A. Slodczyk, M. Torrell, B. Ballesteros, J.P. Ouweltjes, J.M. Bassat, D. Montinaro, A. Morata // J. Power Sources – 2017. – V. 344. – P. 141–151.

83. Montinaro, D. Determination of the impedance contributions in anode supported solid oxide fuel cells with (La,Sr)(Co,Fe)$O_{3-\delta}$ cathode / D. Montinaro, A.R. Contino, A. Dellai, M. Rolland // Int. J. Hydrog. Energy – 2014. – V. 39. – № 36. – P. 21638–21646.

84. The, D. Microstructural comparison of solid oxide electrolyser cells operated for 6100 h and 9000 h / D. The, S. Grieshammer, M. Schroeder, M. Martin, M. Al Daroukh, F. Tietz, J. Schefold, A. Brisse // J. Power Sources – 2015. – V. 275. – P. 901–911.

85. Singh, B. Low temperature solid oxide electrolytes (LT–SOE): A review / B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy // J. Power Sources – 2017. – V. 339. – P. 103–135.

86. Fan, L. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities / L. Fan, B. Zhu, P.C. Su, C. He // Nano Energy – 2018. – V. 45. – P. 148–176.

87. Shri Prakash, B. Electrolyte bi–layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell: A review / B. Shri Prakash, R. Pavitra, S. Senthil Kumar, S.T. Aruna // J. Power Sources – 2018. – V. 381. – P. 136–155.

88. Jang, I. Interface engineering of yttrium stabilized zirconia/gadolinium doped ceria bi–layer electrolyte solid oxide fuel cell for boosting electrochemical performance / I. Jang, S. Kim, C. Kim, H. Lee, H. Yoon, T. Song, U. Paik // J. Power Sources – 2019. – V. 435. – Reg. 226776. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.226776

89. Lee, S. Highly durable solid oxide fuel cells: suppressing chemical degradation via rational design of a diffusion–blocking layer / S. Lee, S. Lee, H.J. Kim, S.M. Choi, H. An, M.Y. Park, J. Shin, J.H. Park, J. Ahn, D. Kim, H.I. Ji, H. Kim, J.W. Son, J.H. Lee, B.K. Kim, H.W. Lee, J. Hong, D. Shin, K.J. Yoon // J. Mater. Chem. A – 2018. – V. 6. – № 31. – P. 15083–15094.

90. Mai, A. Time–dependent performance of mixed–conducting SOFC cathodes / A. Mai, M. Becker, W. Assenmacher, F. Tietz, D. Hathiramani, E. Iverstiffee, D. Stover, W. Mader // Solid State Ion. – 2006. – V. 177. – № 19–25. – P. 1965–1968.

91. Wilde, V. $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ Diffusion Barrier Layer between $(La_{0,58}Sr_{0,4})(Co_{0,2}Fe_{0,8})O_{3-\delta}$ Cathode and $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_2$ Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells: Effect of Barrier Layer Sintering Temperature on Microstructure / V. Wilde, H. Störmer, J. Szász, F. Wankmüller, E. Ivers–Tiffée, D. Gerthsen // ACS Appl. Energy Mater. – 2018. – V. 1. – № 12. – P. 6790–6800.

92. Chou, J.T. Mechanism of $SrZrO_3$ Formation at GDC/YSZ Interface of SOFC Cathode / J.T. Chou, Y. Inoue, T. Kawabata, J. Matsuda, S. Taniguchi, K. Sasaki // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165. – № 11. – P. F959–F965.

93. Zhang, L. $BaFe_{0,6}Co_{0,3}Ce_{0,1}O_{3-\delta}$ as cathode materials for proton–conducting solid oxide fuel cells / L. Zhang, C. Li // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. – № 8. – P. 10511–10515.

94. Yang, L. Electrical conductivity and electrochemical performance of cobalt–doped $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ cathode / L. Yang, S. Wang, X. Lou, M. Liu // Int. J. Hydrog. Energy – 2011. – V. 36. – № 3. – P. 2266–2270.

95. Wu, Y. High performance $BaCe_{0,5}Fe_{0,5-x}Bi_xO_{3-\delta}$ as cobalt–free cathode for proton–conducting solid oxide fuel cells / Y. Wu, J. Hou, Z. Gong, L. Miao, H. Tang, W. Liu // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 790. – P. 551–557.

96. Wei, K. Characterization and optimization of highly active and Ba–deficient $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_3$-based cathode materials for protonic ceramics fuel cells / K. Wei, N. Li, Y. Wu, W. Song, X. Wang, L. Guo, M. Khan, S. Wang, F. Zhou, Y. Ling // Ceram. Int. – 2019. – V. 45. – № 15. – P. 18583–18591.

97. Saqib, M. Modification of Oxygen–Ionic Transport Barrier of $BaCo_{0,4}Zr_{0,1}Fe_{0,4}Y_{0,1}O_3$ Steam (Air) Electrode by Impregnating Samarium–Doped Ceria Nanoparticles for Proton–Conducting Reversible Solid Oxide Cells / M. Saqib, J.I. Lee, J.S. Shin, K. Park, Y.D. Kim, K.B. Kim, J.H. Kim, H.T. Lim, J.Y. Park // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V. 166. – № 12. – P. F746–F754.

98. Song, Y. Self–Assembled Triple–Conducting Nanocomposite as a Superior Protonic Ceramic Fuel Cell Cathode / Y. Song, Y. Chen, W. Wang, C. Zhou, Y. Zhong, G. Yang, W. Zhou, M. Liu, Z. Shao // Joule – 2019. – V. 3. – № 11. – P. 2842–2853.

99. Saqib, M. $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$ Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells / M. Saqib, J.I. Lee, J.Y. Park // ECS Trans. – 2019. – V. 91. – № 1. – P. 1503–1507.

100. Tsipis, E.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review / E.V. Tsipis, V.V. Kharton // J. Solid State Electrochem. – 2008. – V. 12. – № 11. – P. 1367–1391.

101. Kuzmin, A.V. Formation and Properties of a Support Made of Solid Solutions Based on Zirconium Oxide for Single Tubular Solid–Oxide Fuel Cells / A.V. Kuzmin, Y.V. Novikova, A.Y. Stroeva, V.P. Gorelov, A.I. Vylkov, M.V. Ananiev, A.V. Ermakov, Y.P. Zaikov // Russ. J. Appl. Chem. – 2018. – V. 91. – № 2. – P. 196–201.

102. Nakamura, T. Structural analysis of $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ by high temperature X–ray diffraction / T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki // Solid State Ion. – 2010. – V. 181. – № 5–7. – P. 292–299.

103. Niwa, E. Dependence of thermal expansion of $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ on oxygen partial pressure / E. Niwa, T. Hashimoto // Solid State Ion. – 2016. – V. 285. – P. 187–194.

104. Sheth, J. Coupling of strain, stress, and oxygen non–stoichiometry in thin film $Pr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$/ J. Sheth, D. Chen, J.J. Kim, W.J. Bowman, P.A. Crozier, H.L. Tuller, S.T. Misture, S. Zdzieszynski, B.W. Sheldon, S.R. Bishop // Nanoscale – 2016. – V. 8. – № 36. – P. 16499–16510.

105. Perry, N.H. Strongly coupled thermal and chemical expansion in the perovskite oxide system $Sr(Ti,Fe)O_{3-\delta}$/ N.H. Perry, J.J. Kim, S.R. Bishop, H.L. Tuller // J. Mater. Chem. A – 2015. – V. 3. – № 7. – P. 3602–3611.

106. Huang, X. Electrochemical evaluation of double perovskite $PrBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$ (x = 0, 0,5, 1) as promising cathodes for IT–SOFCs / X. Huang, J. Feng, H.R.S. Abdellatif, J. Zou, G. Zhang, C. Ni // Int. J. Hydrog. Energy – 2018. – V. 43. – № 18. – P. 8962–8971.

107. Wang, W. Gas Humidification Impact on the Properties and Performance of Perovskite-Type Functional Materials in Proton-Conducting Solid Oxide Cells / W. Wang, D. Medvedev, Z. Shao // Adv. Funct. Mater. – 2018. – V. 28. – № 48. – Reg. 201802592. doi:10.1002/adfm.201802592

108. Tsidilkovski, V. H/D isotope effect for hydrogen solubility in $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$: Chemical expansion studies / V. Tsidilkovski, A. Kuzmin, L. Putilov, V. Balakireva // Solid State Ion. – 2017. – V. 301. – P. 170–175.

109. Han, D. Chemical Expansion of Yttrium-Doped Barium Zirconate and Correlation with Proton Concentration and Conductivity / D. Han, N. Hatada, T. Uda // J. Am. Ceram. Soc. – 2016. – V. 99. – № 11. – P. 3745–3753.

110. Andersson, A.K.E. Chemical Expansion Due to Hydration of Proton-Conducting Perovskite Oxide Ceramics / A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, C.S. Knee, T. Grande // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V. 97. – № 8. – P. 2654–2661.

111. Bishop, S.R. Chemical expansion of nonstoichiometric $Pr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$: Correlation with defect equilibrium model / S.R. Bishop, H.L. Tuller, Y. Kuru, B. Yildiz // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – V. 31. – № 13. – P. 2351–2356.

112. Bishop, S.R. Chemical Expansion: Implications for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices / S.R. Bishop, D. Marrocchelli, C. Chatzichristodoulou, N.H.

Perry, M.B. Mogensen, H.L. Tuller, E.D. Wachsman // Annu. Rev. Mater. Res. – 2014. – V. 44. – № 1. – P. 205–239.

113. Herklotz, A. Strain coupling of oxygen non–stoichiometry in perovskite thin films / A. Herklotz, D. Lee, E.J. Guo, T.L. Meyer, J.R. Petrie, H.N. Lee // J. Phys.: Condens. Matter – 2017. – V. 29. – № 49. – Reg. 493001. doi:10.1088/1361–648X/aa949b

114. Jedvik, E. Size and shape of oxygen vacancies and protons in acceptor–doped barium zirconate / E. Jedvik, A. Lindman, M.Þ. Benediktsson, G. Wahnström // Solid State Ion. – 2015. – V. 275. – P. 2–8.

115. Dubois, A. Chemo–Thermo–Mechanical Coupling in Protonic Ceramic Fuel Cells from Fabrication to Operation / A. Dubois, K. Taghikhani, J.R. Berger, H. Zhu, R.P. O'Hayre, R.J. Braun, R.J. Kee, S. Ricote // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V. 166. – № 13. – P. F1007–F1015.

116. Lagaeva, J. Insights on thermal and transport features of $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$ proton–conducting materials / J. Lagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // J. Power Sources – 2015. – V. 278. – P. 436–444.

117. Yang, G. Cobalt–free $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Cu_{0,1}Ti_{0,1}O_{3-\delta}$ as a bi–functional electrode material for solid oxide fuel cells / G. Yang, J. Shen, Y. Chen, M.O. Tadé, Z. Shao // J. Power Sources – 2015. – V. 298. – P. 184–192.

118. Moura, C.G. Cobalt–free perovskite $Pr_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (PSFC) as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / C.G. Moura, J.P.F. Grilo, D.A. Macedo, M.R. Cesário, D.P. Fagg, R.M. Nascimento // Mater. Chem. Phys. – 2016. – V. 180. – P. 256–262.

119. Tarutin, A. A Reversible Protonic Ceramic Cell with Symmetrically Designed $Pr_2NiO_{4+\delta}$–Based Electrodes: Fabrication and Electrochemical Features / A. Tarutin, J. Lyagaeva, A. Farlenkov, S. Plaksin, G. Vdovin, A. Demin, D. Medvedev // Materials – 2018. – V. 12. – № 1. – Reg. 118. doi:10.3390/ma12010118

120. Li, L. Cobalt–free double perovskite cathode $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ and electrochemical performance improvement by $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ impregnation for intermediate–temperature solid oxide fuel cells / L. Li, F. Jin, Y. Shen, T. He // Electrochim. Acta – 2015. – V. 182. – P. 682–692.

121. He, B. Novel, cobalt–free, and highly active $Sr_2Fe_{1,5}Mo_{0,5-x}Sn_xO_{6-\delta}$ cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells / B. He, C. Gong, Z. Wang, L. Jia, L. Zhao // Int. J. Hydrog. Energy – 2017. – V. 42. – № 15. – P. 10308–10316.

122. Danilov, N. Grain and grain boundary transport in $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Ln_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln – Y or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / N. Danilov, E.

Pikalova, J. Lyagaeva, B. Antonov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // J. Power Sources – 2017. – V. 366. – P. 161–168.

123. Lyagaeva, J. Designing a protonic ceramic fuel cell with novel electrochemically active oxygen electrodes based on doped $Nd_{0,5}Ba_{0,5}FeO_{3-\delta}$/ J. Lyagaeva, N. Danilov, A. Tarutin, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – № 24. – P. 8149–8157.

124. Urusova, A.S. Phase equilibria in the Y–Ba–Fe–O system / A.S. Urusova, A.V. Bryuzgina, M.Y. Mychinko, N.E. Mordvinova, O.I. Lebedev, V. Caignaert, E.A. Kiselev, T.V. Aksenova, V.A. Cherepanov // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 694. – P. 375–382.

125. Urusova, A.S. Phase equilibria, crystal structure and oxygen content of intermediate phases in the Y–Ba–Co–O system / A.S. Urusova, V.A. Cherepanov, T.V. Aksenova, L.Y. Gavrilova, E.A. Kiselev // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 202. – P. 207–214.

126. Zhang, L. $BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ as a high–performance cathode for intermediate–temperature solid oxide fuel cells / L. Zhang, J. Li, J. Yang, H. Shen // Electrochim. Acta – 2015. – V. 154. – P. 244–248.

127. Duan, C. Zr and Y co–doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 °C / C. Duan, D. Hook, Y. Chen, J. Tong, R. O'Hayre // Energy amp; Environ. Sci. – 2017. – V. 10. – № 1. – P. 176–182.

128. Lv, H. $BaCoxFe_{0,7-x}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$) as cathode materials for proton–based SOFCs / H. Lv, Z. Jin, R. Peng, W. Liu, Z. Gong // Ceram. Int. – 2019. – V. 45. – № 18. – P. 23948–23953.

129. T.–H.Park. J. Korean. Soc. Prec. Eng., 35, 1.1414 (2018)

130. Kim, J.H. Layered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective / J.H. Kim, A. Manthiram // J. Mater. Chem. A – 2015. – V. 3. – № 48. – P. 24195–24210.

131. Li, G. Probing novel triple phase conducting composite cathode for high performance protonic ceramic fuel cells / G. Li, Y. Zhang, Y. Ling, B. He, J. Xu, L. Zhao // Int. J. Hydrog. Energy – 2016. – V. 41. – № 9. – P. 5074–5083.

132. Tarutina, L.R. $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ derived from proton–conducting electrolytes: A way of designing chemically compatible cathodes for solid oxide fuel cells / L.R. Tarutina, G.K. Vdovin, J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 831. – Reg. 154895. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154895

133. Xia, Y. A novel cobalt–free cathode with triple–conduction for proton–conducting solid oxide fuel cells with unprecedented performance / Y. Xia, Z. Jin, H. Wang, Z. Gong, H. Lv, R. Peng, W. Liu, L. Bi // J. Mater. Chem. A – 2019. – V. 7. – № 27. – P. 16136–16148.

134. Zhou, C. New reduced–temperature ceramic fuel cells with dual–ion conducting electrolyte and triple–conducting double perovskite cathode / C. Zhou, J. Sunarso, Y. Song, J. Dai, J. Zhang, B. Gu, W. Zhou, Z. Shao // J. Mater. Chem. A – 2019. – V. 7. – № 21. – P. 13265–13274.

135. Téllez Lozano, H. Double perovskite cathodes for proton–conducting ceramic fuel cells: are they triple mixed ionic electronic conductors? / H. Téllez Lozano, J. Druce, S.J. Cooper, J.A. Kilner // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2017. – V. 18. – № 1. – P. 977–986.

136. Zhou, C. Realizing stable high hydrogen permeation flux through $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ membrane using a thin Pd film protection strategy / C. Zhou, J. Sunarso, J. Dai, R. Ran, Y. Song, F. He, W. Zhou, Z. Shao // J. Membr. Sci. – 2020. – V. 596. – Reg. 117709. doi:10.1016/j.memsci.2019.117709

137. Tarasova, N. The influence of fluorine doping on transport properties in the novel proton conductors $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0,5x}F_x$ with perovskite structure / N. Tarasova, I. Animitsa // Solid State Sci. – 2019. – V. 87. – P. 87–92.

138. Tarasova, N. Anionic doping (F^-, Cl^-) as the method for improving transport properties of proton–conducting perovskites based on $Ba_2CaNbO_{5,5}$ / N. Tarasova, I. Animitsa // Solid State Ion. – 2018. – V. 317. – P. 21–25.

139. Lyagaeva, J. Improved ceramic and electrical properties of $CaZrO_3$–based proton–conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method / J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demin, I. Animitsa, P. Tsiakaras // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – № 9. – P. 7184–7192.

140. Medvedev, D.A. Conductivity of Gd–doped $BaCeO_3$ protonic conductor in H_2–H_2O–O_2 atmospheres / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // Int. J. Hydrog. Energy – 2014. – V. 39. – № 36. – P. 21547–21552.

141. Bahout, M. Stability of $NdBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$ (x = 0, 0,5) layered perovskites under humid conditions investigated by high–temperature in situ neutron powder diffraction / M. Bahout, S.S. Pramana, J.M. Hanlon, V. Dorcet, R.I. Smith, S. Paofai, S.J. Skinner // J. Mater. Chem. A – 2015. – V. 3. – № 30. – P. 15420–15431.

142. Brieuc, F. Proton diffusion mechanisms in the double perovskite cathode material $GdBaCo_2O_{5,5}$: A molecular dynamics study / F. Brieuc, G. Dezanneau, M. Hayoun, H. Dammak // Solid State Ion. – 2017. – V. 309. – P. 187–191.

143. Seong, A. Influence of Cathode Porosity on High Performance Protonic Ceramic Fuel Cells with $PrBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5-\delta}$ Cathode / A. Seong, J. Kim, J. Kim, S. Kim, S. Sengodan, J. Shin, G. Kim // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165. – № 13. – P. F1098–F1102.

144. Ren, R. Tuning the defects of the triple conducting oxide $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ perovskite toward enhanced cathode activity of protonic ceramic fuel cells / R. Ren, Z. Wang, C. Xu, W. Sun, J. Qiao, D.W. Rooney, K. Sun // J. Mater. Chem. A – 2019. – V. 7. – № 31. – P. 18365–18372.

145. Zohourian, R. Mixed-Conducting Perovskites as Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Understanding the Trends in Proton Uptake / R. Zohourian, R. Merkle, G. Raimondi, J. Maier // Adv. Funct. Mater. – 2018. – V. 28. – № 35. – Reg. 201801241. doi:10.1002/adfm.201801241

146. Shang, M. A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells: $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$ / M. Shang, J. Tong, R. O'Hayre // RSC Adv. – 2013. – V. 3. – № 36. – Reg. 15769. doi:10.1039/C3RA41828F

147. Muñoz–García, A.B. Computational design of cobalt–free mixed proton–electron conductors for solid oxide electrochemical cells / A.B. Muñoz–García, M. Tuccillo, M. Pavone // J. Mater. Chem. A – 2017. – V. 5. – № 23. – P. 11825–11833.

148. Benes, A. Proton Conduction in Grain–Boundary–Free Oxygen–Deficient $BaFeO_{2,5+\delta}$ Thin Films / A. Benes, A. Molinari, R. Witte, R. Kruk, J. Brötz, R. Chellali, H. Hahn, O. Clemens // Materials – 2017. – V. 11. – № 1. – Reg. 52. doi:10.3390/ma11010052

149. Zohourian, R. Proton uptake into the protonic cathode material $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$ and comparison to protonic electrolyte materials / R. Zohourian, R. Merkle, J. Maier // Solid State Ion. – 2017. – V. 299. – P. 64–69.

150. Poetzsch, D. Proton conductivity in mixed–conducting BSFZ perovskite from thermogravimetric relaxation / D. Poetzsch, R. Merkle, J. Maier // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – № 31. – Reg. 16446. doi:10.1039/C4CP00459K

151. Chen, Y. Investigate the proton uptake process of proton/oxygen ion/hole triple conductor $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ by electrical conductivity relaxation / Y. Chen, T. Hong, P. Wang, K. Brinkman, J. Tong, J. Cheng // J. Power Sources – 2019. – V. 440. – Reg. 227122. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227122

152. Duan, C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre // Science – 2015. – V. 349. – № 6254. – P. 1321–1326.

153. Duan, C. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fue-flexible protonic ceramic fuel cells / C. Duan, R.J. Kee, H. Zhu, C. Karakaya, Y. Chen, S. Ricote, A. Jarry, E.J. Crumlin, D. Hook, R. Braun, N.P. Sullivan, R. O'Hayre // Nature – 2018. – V. 557. – № 7704. – P. 217–222.

154. Kuai, X. Boosting the Activity of $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ Perovskite for Oxygen Reduction Reactions at Low-to-Intermediate Temperatures through Tuning B-Site Cation Deficiency / X. Kuai, G. Yang, Y. Chen, H. Sun, J. Dai, Y. Song, R. Ran, W. Wang, W. Zhou, Z. Shao // Adv. Energy Mater. – 2019. – V. 9. – № 38. – Reg. 201902384. doi:10.1002/aenm.201902384

155. Ryu, S. Pulsed laser deposition of $BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells / S. Ryu, S. Lee, W. Jeong, A. Pandiyan, S.B. Krishna Moorthy, I. Chang, T. Park, S.W. Cha // Surf. Coat. Technol. – 2019. – V. 369. – P. 265–268.

156. Strandbakke, R. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünte, T. Norby // Solid State Ion. – 2015. – V. 278. – P. 120–132.

157. He, F. Cathode reaction models and performance analysis of $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$–$BaCe_{0,8}Sm_{0,2}O_{3-\delta}$ composite cathode for solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte / F. He, T. Wu, R. Peng, C. Xia // J. Power Sources – 2009. – V. 194. – № 1. – P. 263–268.

158. He, F. Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ / F. He, D. Song, R. Peng, G. Meng, S. Yang // J. Power Sources – 2010. – V. 195. – № 11. – P. 3359–3364.

159. Grimaud, A. Hydration and transport properties of the $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ compounds as H+–SOFC cathodes / A. Grimaud, F. Mauvy, J. Marc Bassat, S. Fourcade, M. Marrony, J. Claude Grenier // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – № 31. – Reg. 16017. doi:10.1039/C2JM31812A

160. Danilov, N. Multifactor performance analysis of reversible solid oxide cells based on proton-conducting electrolytes / N. Danilov, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev // Appl. Energy – 2019. – V. 237. – P. 924–934.

161. Pikalova, E. Functionality of an oxygen $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ electrode for reversible solid oxide electrochemical cells based on proton–conducting electrolytes / E. Pikalova, A. Kolchugin, M. Koroleva, G. Vdovin, A. Farlenkov, D. Medvedev // J. Power Sources – 2019. – V. 438. – Reg. 226996. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.226996

162. Dailly, J. Electrochemical properties of perovskite and A_2MO_4–type oxides used as cathodes in protonic ceramic half cells / J. Dailly, F. Mauvy, M. Marrony, M. Pouchard, J.C. Grenier // J. Solid State Electrochem. – 2010. – V. 15. – № 2. – P. 245–251.

163. Grimaud, A. Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite–Related Oxides as H^+-SOFC Cathodes / A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J.C. Grenier // J. Electrochem. Soc. – 2012. – V. 159. – № 6. – P. B683–B694.

164. Grimaud, A. Oxygen reduction reaction of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ compounds as H^+-SOFC cathodes: correlation with physical properties / A. Grimaud, J.M. Bassat, F. Mauvy, M. Pollet, A. Wattiaux, M. Marrony, J.C. Grenier // J. Mater. Chem. A – 2014. – V. 2. – № 10. – Reg. 3594. doi:10.1039/C3TA13956E

165. Mahato, N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani // Prog. Mater. Sci. – 2015. – V. 72. – P. 141–337.

166. Miyazaki, K. $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$–$Ba(Ce,Co,Y)O_{3-\delta}$ Composite Cathodes for Proton-conducting Ceramic Fuel Cells / K. Miyazaki, Y. Ding, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi // Electrochemistry – 2020. – V. 88. – № 1. – P. 28–33.

167. Mirfakhraei, B. Effect of Sintering Temperature on Microstructure, Chemical Stability, and Electrical Properties of Transition Metal or Yb–Doped $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (M = Fe, Ni, Co, and Yb) / B. Mirfakhraei, F. Ramezanipour, S. Paulson, V. Birss, V. Thangadurai // Front. Energy Res. – 2014. – V. 2. – Reg. 9. doi:10.3389/fenrg.2014.00009

168. Rao, Y. Cobalt–doped $BaZrO_3$: A single phase air electrode material for reversible solid oxide cells / Y. Rao, S. Zhong, F. He, Z. Wang, R. Peng, Y. Lu // Int. J. Hydrog. Energy – 2012. – V. 37. – № 17. – P. 12522–12527.

169. Escolástico, S. Improvement of transport properties and hydrogen permeation of chemically–stable proton–conducting oxides based on the system $BaZr_{1-x-y}Y_xM_yO_{3-\delta}$ / S. Escolástico, M. Ivanova, C. Solís, S. Roitsch, W.A. Meulenberg, J.M. Serra // RSC Adv. – 2012. – V. 2. – № 11. – Reg. 4932. doi:10.1039/C2RA20214J

170. Zhang, C. Modification of electrocatalytic activity of $BaCe_{0,4}Sm_{0,20}Fe_{0,40}O_{3-\delta}$ with Co3O4 as cathode for proton–conducting solid oxide fuel cell / C. Zhang, Z. Du, H. Zhao, X. Zhang // Electrochim. Acta – 2013. – V. 108. – P. 369–375.

171. Zhang, C. A novel cobalt–free cathode material for proton–conducting solid oxide fuel cells / C. Zhang, H. Zhao // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – № 35. – Reg. 18387. doi:10.1039/C2JM32627B

172. Zhu, L. A novel dual phase $BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ cathode with high oxygen electrocatalysis activity for intermediate temperature solid oxide fuel cells / L. Zhu, T. Hong, C. Xu, J. Cheng // Int. J. Hydrog. Energy – 2019. – V. 44. – № 29. – P. 15400–15408.

173. Khirade, P.P. Structural, Electrical and Dielectrical Property Investigations of Fe–Doped $BaZrO_3$ Nanoceramics / P.P. Khirade, S.D. Birajdar, A.V. Humbe, K.M. Jadhav // J. Electron. Mater. – 2016. – V. 45. – № 6. – P. 3227–3235.

174. Yao, W. Synthesis, oxygen permeability, and structural stability of $BaCo_{0,7}Fe_{0,3-x}Zr_xO_{3-\delta}$ ceramic membranes / W. Yao, H. Cheng, H. Zhao, X. Lu, X. Zou, S. Li, C. Li // J. Membr. Sci. – 2016. – V. 504. – P. 251–262.

175. Fabbri, E. Tailoring mixed proton–electronic conductivity of $BaZrO_3$ by Y and Pr co–doping for cathode application in protonic SOFCs / E. Fabbri, I. Markus, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa // Solid State Ion. – 2011. – V. 202. – № 1. – P. 30–35.

176. Fabbri, E. Chemically Stable Pr and Y Co-Doped Barium Zirconate Electrolytes with High Proton Conductivity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi, E. Traversa // Adv. Funct. Mater. – 2010. – V. 21. – № 1. – P. 158–166.

177. Sharova, N.V. Electroconductivity and Ion Transport in Protonic Solid Electrolytes $BaCe_{0,85}R_{0,15}O_{3-\delta}$, where R is a Rare–Earth Element / N.V.Sharova, V.P.Gorelov, Russian J. of Electrochem. –2003. –V. 39, –P. 461–466

178. Sharova, N.V. Charge Transport in $BaCe_{0,85}R_{0,15}O_{3-\delta}$ (R = Sm, Pr, Tb) in Oxidizing and Reducing Environment / N.V. Sharova, V.P. Gorelov, V.B. Balakireva // Russ. J. Electrochem. – 2005. – V. 41. – № 6. – P. 665–670.

179. Heras–Juaristi, G. Structures, Phase Fields, and Mixed Protonic–Electronic Conductivity of Ba–Deficient, Pr–Substituted $BaZr_{0,7}Ce_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$/ G. Heras–Juaristi, U. Amador, J. Romero de Paz, R.O. Fuentes, A.L. Chinelatto, C. Ritter, D.P. Fagg, D. Pérez–Coll, G.C. Mather // Inorg. Chem. – 2018. – V. 57. – № 23. – P. 15023–15033.

180. Wang, M. Mixed Conduction in $BaCe_{0,8}Pr_{0,2}O_{3-\delta}$ Ceramic / M. Wang, L. Qiu // Chin. J. Chem. Phys. – 2008. – V. 21. – № 3. – P. 286–290.

181. Mukundan, R. Electrochemical Characterization of Mixed Conducting $Ba(Ce_{0,8-y}Pr_yGd_{0,2})O_{2,9}$ Cathodes / R. Mukundan, P.K. Davies, W.L. Worrell // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V. 148. – № 1. – Reg. A82. doi:10.1149/1.1344520

182. Hombo, J. Electrical conductivities of $SrFeO_{3-\delta}$ and $BaFeO_{3-\delta}$ perovskites / J. Hombo, Y. Matsumoto, T. Kawano // J. Solid State Chem. – 1990. – V. 84. – № 1. – P. 138–143.

183. I.H.Kim, D.K.Lim, H.Bae, A.Bhardwaj, J.Y.Park, S.J.Song. J. Mater. Chem. A. 7, 21321 (2019)

183 Kim, I.H. Determination of partial conductivities and computational analysis of the theoretical power density of $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$(BZCYYb1711) electrolyte under various PCFC conditions / I.H. Kim, D.K. Lim, H. Bae, A. Bhardwaj, J.Y. Park, S.J. Song // J. Mater. Chem. A – 2019. – V. 7. – № 37. – P. 21321-21328.

184 Tarutin, A. A Reversible Protonic Ceramic Cell with Symmetrically Designed $Pr_2NiO_{4+\delta}$-Based Electrodes: Fabrication and Electrochemical Features / A. Tarutin, J. Lyagaeva, A. Farlenkov, S. Plaksin, G. Vdovin, A. Demin, D. Medvedev // Materials – 2018. – V. 12. – № 1. – Reg. 118. doi:10.3390/ma12010118

185 Tarutin, A. Towards high-performance tubular-type protonic ceramic electrolysis cells with all-Ni-based functional electrodes / A. Tarutin, A. Kasyanova, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev // J. Energy Chem. – 2020. – V. 40. – P. 65-74.

186 Chen, J. A novel layered perovskite $Nd(Ba_{0,4}Sr_{0,4}Ca_{0,2})Co_{1,6}Fe_{0,4}O_{5+\delta}$ as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Chen, J. Li, L. Jia, I. Moussa, B. Chi, J. Pu, J. Li // J. Power Sources – 2019. – V. 428. – P. 13-19.

187 Connor, P.A. Tailoring SOFC Electrode Microstructures for Improved Performance / P.A. Connor, X. Yue, C.D. Savaniu, R. Price, G. Triantafyllou, M. Cassidy, G. Kerherve, D.J. Payne, R.C. Maher, L.F. Cohen, R.I. Tomov, B.A. Glowacki, R.V. Kumar, J.T.S. Irvine // Adv. Energy Mater. – 2018. – V. 8. – № 23. – Reg. 201800120. doi:10.1002/aenm.201800120

188 Irvine, J.T.S. Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolysers / J.T.S. Irvine, D. Neagu, M.C. Verbraeken, C. Chatzichristodoulou, C. Graves, M.B. Mogensen // Nat. Energy – 2016. – V. 1. – № 1. – Reg. 14. doi:10.1038/NENERGY.2015.14

189 Sadykov, V.A. Transport features in layered nickelates: correlation between structure, oxygen diffusion, electrical and electrochemical properties / V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, E.Y. Pikalova, A.A. Kolchugin, E.A. Filonova, S.M. Pikalov, N.F. Eremeev, A.V. Ishchenko, A.I. Lukashevich, J.M. Bassat // Ionics – 2017. – V. 24. – № 4. – P. 1181-1193.

190 Zhang, C. A novel cathode material $BaCe_{0,4}Sm_{0,2}Co_{0,4}O_{3-\delta}$ for proton conducting solid oxide fuel cell / C. Zhang, H. Zhao // Electrochem. Commun. – 2011. – V. 13. – № 10. – P. 1070-1073.

191 Song, Y. Self-Assembled Triple-Conducting Nanocomposite as a Superior Protonic Ceramic Fuel Cell Cathode / Y. Song, Y. Chen, W. Wang, C. Zhou, Y. Zhong, G. Yang, W. Zhou, M. Liu, Z. Shao // Joule – 2019. – V. 3. – № 11. – P. 2842-2853.

192 Shishkin, M. Direct modeling of the electrochemistry in the three-phase boundary of solid oxide fuel cell anodes by density functional theory: a critical overview / M. Shishkin, T. Ziegler // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – № 5. – P. 1798-1808.

193 Bertei, A. The fractal nature of the three-phase boundary: A heuristic approach to the degradation of nanostructured solid oxide fuel cell anodes / A. Bertei, E. Ruiz-Trejo, K. Kareh, V. Yufit, X. Wang, F. Tariq, N.P. Brandon // Nano Energy – 2017. – V. 38. – P. 526-536.

194 Lu, X. Correlation between triple phase boundary and the microstructure of Solid Oxide Fuel Cell anodes: The role of composition, porosity and Ni densification / X. Lu, T.M.M. Heenan, J.J. Bailey, T. Li, K. Li, D.J.L. Brett, P.R. Shearing // J. Power Sources – 2017. – V. 365. – P. 210-219.

195 Tao, Z. Novel cobalt-free cathode materials $BaCe_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Tao, L. Bi, Z. Zhu, W. Liu // J. Power Sources – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 801-804.

196 Wu, Y. Investigation of Fe-substituted in $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ proton conducting oxides as cathode materials for protonic ceramics fuel cells / Y. Wu, K. Li, Y. Yang, W. Song, Z. Ma, H. Chen, X. Ou, L. Zhao, M. Khan, Y. Ling // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 814. – Reg. 152220. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152220

197 Zhang, L. Cerium and Gadolinium co-doped perovskite oxide for a protonic ceramic fuel cell cathode / L. Zhang, S. Yang, S. Zhang, Y. Yang // Int. J. Hydrog. Energy – 2019. – V. 44. – № 51. – P. 27921-27929.

198 Shan, D. A novel $BaCe_{0,5}Fe_{0,3}Bi_{0,2}O_{3-\delta}$ perovskite-type cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / D. Shan, Z. Gong, Y. Wu, L. Miao, K. Dong, W. Liu // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – № 4. – P. 3660-3663.

199 Tao, Z. A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC / Z. Tao, L. Bi, L. Yan, W. Sun, Z. Zhu, R. Peng, W. Liu // Electrochem. Commun. – 2009. – V. 11. – № 3. – P. 688-690.

200 Tao, Z. Pr Doped Barium Cerate as the Cathode Material for Proton-Conducting SOFCs / Z. Tao, G. Hou, N. Xu, X. Chen, Q. Zhang // Fuel Cells – 2013. – V. 14. – № 1. – P. 135-138.

201 Clematis, D. Distribution of Relaxation Times and Equivalent Circuits Analysis of $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / D. Clematis, S. Presto, M.P. Carpanese, A. Barbucci, F. Deganello, L.F.

Liotta, C. Aliotta, M. Viviani // Catalysts – 2019. – V. 9. – № 5. – Reg. 441. doi:10.3390/catal9050441

202 Wang, X. Charge-Transfer Modeling and Polarization DRT Analysis of Proton Ceramics Fuel Cells Based on Mixed Conductive Electrolyte with the Modified Anode–Electrolyte Interface / X. Wang, Z. Ma, T. Zhang, J. Kang, X. Ou, P. Feng, S. Wang, F. Zhou, Y. Ling // ACS Appl. Mater. amp; Interfaces – 2018. – V. 10. – № 41. – P. 35047-35059

203 Lim, D.K. Performance of Proton-conducting Ceramic-electrolyte Fuel Cell with BZCY40 electrolyte and BSCF5582 cathode / D.K. Lim, J.H. Kim, A.U. Chavan, T.R. Lee, Y.S. Yoo, S.J. Song // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. – № 3. – P. 3776-3785.

204. Tarutina, L.R. Comprehensive analysis of oxygen transport properties of a $BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$-based mixed ionic–electronic conductor / L.R. Tarutina, G.K. Vdovin, J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev // J. Membr. Sci. – 2021. – V. 624. – Reg. 119125. doi:10.1016/j.memsci.2021.119125

205. Shannon, R.D. Revised values of effective ionic radii / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1970. – V. 26. – № 7. – P. 1046–1048

206. Tao, Z. Novel cobalt–free cathode materials $BaCe_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ for proton–conducting solid oxide fuel cells / Z. Tao, L. Bi, Z. Zhu, W. Liu // J. Power Sources – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 801–804.

207. Zhu, L. A novel dual phase $BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ cathode with high oxygen electrocatalysis activity for intermediate temperature solid oxide fuel cells / L. Zhu, T. Hong, C. Xu, J. Cheng // Int. J. Hydrog. Energy – 2019. – V. 44. – № 29. – P. 15400–15408.

208. Tao, Z. Novel cobalt–free cathode materials $BaCe_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Tao, L. Bi, Z. Zhu, W. Liu // J. Power Sources – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 801–804.

209. Zhang, C. Modification of electrocatalytic activity of $BaCe_{0,40}Sm_{0,20}Fe_{0,40}O_{3-\delta}$ with Co_3O_4 as cathode for proton–conducting solid oxide fuel cell / C. Zhang, Z. Du, H. Zhao, X. Zhang // Electrochim. Acta – 2013. – V. 108. – P. 369–375.

210. Zhang, C. A novel cobalt–free cathode material for proton–conducting solid oxide fuel cells / C. Zhang, H. Zhao // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – № 35. – Reg. 18387. doi:10.1039/C2JM32627B

211. Khirade, P.P. Structural, Electrical and Dielectrical Property Investigations of Fe–Doped $BaZrO_3$ Nanoceramics / P.P. Khirade, S.D. Birajdar, A.V. Humbe, K.M. Jadhav // J. Electron. Mater. – 2016. – V. 45. – № 6. – P. 3227–3235.

212. Kim, D.Y. Defect Chemistry and Electrochemical Properties of $BaZrO_3$Heavily Doped with Fe / D.Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // ECS Trans. – 2012. – V. 45. – № 1. – P. 161–170.

213. Kim, S. Implementation of SNR Estimator for ISDB–T Systems / S. Kim, C.B. Sohn // J. Broadcast Eng. – 2013. – V. 18. – № 6. – P. 927–934.

214. Zhang, H. Materials synthesis, electrochemical characterization and oxygen permeation properties of Fe–doped BaZrO3 / H. Zhang, A. Suresh, C.B. Carter, B.A. Wilhite // Solid State Ion. – 2014. – V. 266. – P. 58–67.

215. Tao, Z. Novel cobalt–free cathode materials $BaCe_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ for proton–conducting solid oxide fuel cells / Z. Tao, L. Bi, Z. Zhu, W. Liu // J. Power Sources – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 801–804.

216. Kim, D.Y. Electronic Defect Formation in Fe–Doped $BaZrO_3$ Studied by X–Ray Absorption Spectroscopy / D.Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // Chem. Mater. – 2013. – V. 26. – № 2. – P. 927–934.

217. Kasyanova, A.V. Transport properties of iron–doped $BaZr_{0,9}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ / A.V. Kasyanova, A.O. Rudenko, N.G. Molchanova, A.I. Vylkov, J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev // Mendeleev Commun. – 2019. – V. 29. – № 6. – P. 710–712.

218. He, W. Zr doped $BaFeO_{3-\delta}$ as a robust electrode for symmetrical solid oxide fuel cells / W. He, J. Fan, H. Zhang, M. Chen, Z. Sun, M. Ni // Int. J. Hydrog. Energy – 2019. – V. 44. – № 60. – P. 32164–32169.

219. Shan, D. A novel $BaCe_{0,5}Fe_{0,3}Bi_{0,2}O_{3-\delta}$ perovskite–type cathode for proton–conducting solid oxide fuel cells / D. Shan, Z. Gong, Y. Wu, L. Miao, K. Dong, W. Liu // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – № 4. – P. 3660–3663.

220. Tao, Z. A novel single phase cathode material for a proton–conducting SOFC / Z. Tao, L. Bi, L. Yan, W. Sun, Z. Zhu, R. Peng, W. Liu // Electrochem. Commun. – 2009. – V. 11. – № 3. – P. 688–690.

221. Raimondi, G. Interplay of Chemical, Electronic, and Structural Effects in the Triple–Conducting $BaFeO_3$–$Ba(Zr,Y)O_3$ Solid Solution / G. Raimondi, R. Merkle, A. Longo, F. Giannici, O. Mathon, C.J. Sahle, J. Maier // Chem. Mater. – 2023. – V. 35. – № 21. – P. 8945–8957.

222. Berger, C. Influence of Y–substitution on phase composition and proton uptake of self–generated $Ba(Ce,Fe)O_{3-\delta}$–$Ba(Fe,Ce)O_{3-\delta}$-composites / C. Berger, E. Bucher, R. Merkle, C. Nader, J. Lammer, W. Grogger, J. Maier, W. Sitte // J. Mater. Chem. A – 2022. – V. 10. – № 5. – P. 2474–2482.

223. Raimondi, G. Interplay of Chemical, Electronic, and Structural Effects in the Triple–Conducting $BaFeO_3$–$Ba(Zr,Y)O_3$ Solid Solution / G. Raimondi, R. Merkle, A. Longo, F. Giannici, O. Mathon, C.J. Sahle, J. Maier // Chem. Mater. – 2023. – V. 35. – № 21. – P. 8945–8957.

224. Han, D. Dopant Site Occupancy and Chemical Expansion in Rare Earth-Doped Barium Zirconate / D. Han, K. Shinoda, T. Uda // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – V. 97. – № 2. – P. 643–650.

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

226. Somekawa, T. Physicochemical properties of proton–conductive $Ba(Zr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1})O_{3-\delta}$ solid electrolyte in terms of electrochemical performance of solid oxide fuel cells / T. Somekawa, Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki // Int. J. Hydrog. Energy – 2016. – V. 41. – № 39. – P. 17539–17547.

227. Haugsrud, R. High Temperature Proton Conductors – Fundamentals and Functionalities / R. Haugsrud // Diffus. Found. – 2016. – V. 8. – P. 31–79.

228. Tu, C.S. Temperature–dependent structures of proton–conducting $Ba(Zr_{0,8-x}Ce_xY_{0,2})O_{2,9}$ ceramics by Raman scattering and x–ray diffraction / C.S. Tu, R.R. Chien, V.H. Schmidt, S.C. Lee, C.C. Huang // J. Phys.: Condens. Matter – 2012. – V. 24. – № 15. – Reg. 155403. doi:10.1088/0953–8984/24/15/155403

229. Løken, A. Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes / A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski // Crystals – 2018. – V. 8. – № 9. – Reg. 365. doi:10.3390/cryst8090365

230. Kreuer, K.D. Proton–Conducting Oxides / K.D. Kreuer // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – V. 33. – № 1. – P. 333–359.

231. Zhang, L. $BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ as a high–performance cathode for intermediate–temperature solid oxide fuel cells / L. Zhang, J. Li, J. Yang, H. Shen // Electrochim. Acta – 2015. – V. 154. – P. 244–248.

232. Zhu, X. Oxygen permeability and structural stability of $BaCe_{0,15}Fe_{0,85}O_{3-\delta}$ membranes / X. Zhu, Y. Cong, W. Yang // J. Membr. Sci. – 2006. – V. 283. – № 1–2. – P. 38–44.

233. Song, Y. Self–Assembled Triple–Conducting Nanocomposite as a Superior Protonic Ceramic Fuel Cell Cathode / Y. Song, Y. Chen, W. Wang, C. Zhou, Y. Zhong, G. Yang, W. Zhou, M. Liu, Z. Shao // Joule – 2019. – V. 3. – № 11. – P. 2842–2853.

234. Lv, H. $BaCo_xFe_{0,7-x}Zr_{0,3}O_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) as cathode materials for proton–based SOFCs / H. Lv, Z. Jin, R. Peng, W. Liu, Z. Gong // Ceram. Int. – 2019. – V. 45. – № 18. – P. 23948–23953.

235. Shen, P. Effect of La-Ni substitution on structural, magnetic and microwave absorption properties of barium ferrite / P. Shen, J. Luo, Y. Zuo, Z. Yan, K. Zhang // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – № 6. – P. 4846–4851.

236. Patel, C.D. Influence of Co^{4+}-Ca^{2+} substitution on structural, microstructure, magnetic, electrical and impedance characteristics of M-type barium–strontium hexagonal ferrites / C.D. Patel, P.N. Dhruv, S.S. Meena, C. Singh, S. Kavita, M. Ellouze, R.B. Jotania // Ceram. Int. – 2020. – V. 46. – № 16. – P. 24816–24830.

237. Xian, H. Effect of the calcination conditions on the NO storage behavior of the perovskite $BaFeO_3$− catalysts / H. Xian, X. Zhang, X. Li, H. Zou, M. Meng, Z. Zou, L. Guo, N. Tsubaki // Catal. Today – 2010. – V. 158. – № 3-4. – P. 215–219.

238. Zhao, W.Y. Lattice vibration characterization and magnetic properties of M-type barium hexaferrite with excessive iron / W.Y. Zhao, P. Wei, X.Y. Wu, W. Wang, Q.J. Zhang // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – № 6. – Reg. 2884533. doi:10.1063/1.2884533

239. Ahmad, N. Synthesis, characterization, and selective benzyl alcohol aerobic oxidation over Ni-loaded $BaFeO_3$ mesoporous catalyst / N. Ahmad, M. Alam, S.F. Adil, A.A. Ansari, M.E. Assal, S.M. Ramay, M. Ahmed, M.M. Alam, M.R.H. Siddiqui // J. King Saud Univ. - Sci. – 2020. – V. 32. – № 3. – P. 2059–2068.

240. Zhu, H. Interpreting equilibrium–conductivity and conductivity–relaxation measurements to establish thermodynamic and transport properties for multiple charged defect conducting ceramics / H. Zhu, S. Ricote, W.G. Coors, R.J. Kee // Faraday Discuss. – 2015. – V. 182. – P. 49–74.

241. Zhu, H. Defect Chemistry and Transport within Dense $BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb) Proton–Conducting Membranes / H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R.P. O'Hayre, R.J. Kee // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165. – № 10. – P. F845–F853.

242. Kim, D.Y. Electronic Defect Formation in Fe–Doped $BaZrO_3$ Studied by X–Ray Absorption Spectroscopy / D.Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // Chem. Mater. – 2013. – V. 26. – № 2. – P. 927–934.

243. Stroeva, A.Y. Conductivity of perovskites $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Fe_xO_{3-\alpha}$ ($x = 0.003–0.47$) in oxidizing and reducing atmospheres / A.Y. Stroeva, V.P. Gorelov, A.V. Kuz'min // Phys. Solid State – 2016. – V. 58. – № 8. – P. 1521–1527.

244. Markov, A.A. Oxygen and electron transport in $Ce_{0,1}Sr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, S.S. Nikitin, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev // Solid State Ion. – 2020. – V. 344. – Reg. 115131. doi:10.1016/j.ssi.2019.115131

245. Bamburov, A.D. The impact of Ba substitution in lanthanum–strontium ferrite on the mobility of charge carriers / A.D. Bamburov, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov // Solid State Ion. – 2019. – V. 332. – P. 86–92.

246. Merkulov, O.V. Oxygen nonstoichiometry and thermodynamic quantities in solid solution $SrFe_{1-x}Sn_xO_{3-\delta}$ / O.V. Merkulov, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov // J. Solid State Chem. – 2018. – V. 262. – P. 121–126.

247. Tsipis, E.V. Oxygen intercalation in Ruddlesden–Popper type $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$ / E.V. Tsipis, E.N. Naumovich, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton // Mater. Lett. – 2018. – V. 218. – P. 325–328.

248. Bamburov, A.D. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibria in $La_{0,49}Sr_{0,5-x}BaFeO_{3-\delta}$ / A.D. Bamburov, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov // Mater. Lett. – 2018. – V. 213. – P. 58–61.

249. Shi, T. Defect chemistry of alkaline earth metal (Sr/Ba) titanates / T. Shi, Y. Chen, X. Guo // Prog. Mater. Sci. – 2016. – V. 80. – P. 77–132.

250. Ji, H.I. Three dimensional representations of partial ionic and electronic conductivity based on defect structure analysis of $BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\delta}$ / H.I. Ji, B.K. Kim, J.H. Yu, S.M. Choi, H.R. Kim, J.W. Son, H.W. Lee, J.H. Lee // Solid State Ion. – 2011. – V. 203. – № 1. – P. 9–17.

251. Zohourian, R. Mixed-Conducting Perovskites as Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Understanding the Trends in Proton Uptake / R. Zohourian, R. Merkle, G. Raimondi, J. Maier // Adv. Funct. Mater. – 2018. – V. 28. – № 35. – Reg. 201801241. doi:10.1002/adfm.201801241

252. Kim, D. Percolation conductivity in $BaZrO_3$–$BaFeO_3$ solid solutions / D. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // Solid State Ion. – 2014. – V. 262. – P. 875–878.

253. Raimondi, G. Interplay of Chemical, Electronic, and Structural Effects in the Triple–Conducting $BaFeO_3$–$Ba(Zr,Y)O_3$ Solid Solution / G. Raimondi, R. Merkle, A. Longo, F. Giannici, O. Mathon, C.J. Sahle, J. Maier // Chem. Mater. – 2023. – V. 35. – № 21. – P. 8945–8957.

254. Kim, D. Percolation conductivity in $BaZrO_3$–$BaFeO_3$ solid solutions / D. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // Solid State Ion. – 2014. – V. 262. – P. 875–878.

255. Raimondi, G. Interplay of Chemical, Electronic, and Structural Effects in the Triple–Conducting $BaFeO_3$–$Ba(Zr,Y)O_3$ Solid Solution / G. Raimondi, R. Merkle, A. Longo, F. Giannici, O. Mathon, C.J. Sahle, J. Maier // Chem. Mater. – 2023. – V. 35. – № 21. – P. 8945–8957.

256. Cui, J. Low thermal expansion material $Bi_{0,5}Ba_{0,5}FeO_{3-\delta}$ in application for proton–conducting ceramic fuel cells cathode / J. Cui, J. Wang, X. Zhang, G. Li, K. Wu, Y. Cheng, J. Zhou // Int. J. Hydrog. Energy – 2019. – V. 44. – № 38. – P. 21127–21135.

257. Liu, H. Structure and electrochemical properties of cobalt–free perovskite cathode materials for intermediate–temperature solid oxide fuel cells / H. Liu, K. Zhu, Y. Liu, W. Li, L. Cai, X. Zhu, M. Cheng, W. Yang // Electrochim. Acta – 2018. – V. 279. – P. 224–230.

258. He, W. Zr doped $BaFeO_{3-\delta}$ as a robust electrode for symmetrical solid oxide fuel cells / W. He, J. Fan, H. Zhang, M. Chen, Z. Sun, M. Ni // Int. J. Hydrog. Energy – 2019. – V. 44. – № 60. – P. 32164–32169.

259. Wang, S. Cobalt–free perovskite cathode $BaFe_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ for intermediate–temperature solid oxide fuel cell / S. Wang, J. Xu, M. Wu, Z. Song, L. Wang, L. Zhang, J. Yang, W. Long, L. Zhang // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 872. – Reg. 159701. doi:10.1016/j.jallcom.2021.159701

260. Zhou, X. Enhanced oxygen reduction reaction activity of $BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ cathode for proton–conducting solid oxide fuel cells via Pr–doping / X. Zhou, N. Hou, T. Gan, L. Fan, Y. Zhang, J. Li, G. Gao, Y. Zhao, Y. Li // J. Power Sources – 2021. – V. 495. – Reg. 229776. doi:10.1016/j.jpowsour.2021.229776

261. Gou, Y. Pr–Doping Motivating the Phase Transformation of the $BaFeO_{3-\delta}$ Perovskite as a High–Performance Solid Oxide Fuel Cell Cathode / Y. Gou, G. Li, R. Ren, C. Xu, J. Qiao, W. Sun, K. Sun, Z. Wang // ACS Appl. Mater. amp; Interfaces – 2021. – V. 13. – № 17. – P. 20174–20184.

262. Adler, S. Limitations of charge–transfer models for mixed–conducting oxygen electrodes / S. Adler // Solid State Ion. – 2000. – V. 135. – № 1–4. – P. 603–612.

263. Tarutin, A.P. Fluorine–containing oxygen electrodes of the nickelate family for proton–conducting electrochemical cells / A.P. Tarutin, G.K. Vdovin, D.A. Medvedev, A.A. Yaremchenko // Electrochim. Acta – 2020. – V. 337. – Reg. 135808. doi:10.1016/j.electacta.2020.135808

264. Tarutin, A.P. Recent advances in layered $Ln_2NiO_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells / A.P. Tarutin, J.G.

Lyagaeva, D.A. Medvedev, L. Bi, A.A. Yaremchenko // J. Mater. Chem. A – 2021. – V. 9. – № 1. – P. 154–195.

265. Wu, M. Assessment of cobalt–free ferrite–based perovskite $Ln_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Mo_{0,1}O_{3-\delta}$ (Ln = lanthanide) as cathodes for IT–SOFCs / M. Wu, H. Cai, F. Jin, N. Sun, J. Xu, L. Zhang, X. Han, S. Wang, X. Su, W. Long, L. Wang, L. Zhang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – V. 41. – № 4. – P. 2682–2690.

266. Lyagaeva, J. $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ proton–conducting electrolytes for intermediate–temperature solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, G. Vdovin, L. Hakimova, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Electrochim. Acta – 2017. – V. 251. – P. 554–561.

267. Danilov, N. Electrochemical Approach for Analyzing Electrolyte Transport Properties and Their Effect on Protonic Ceramic Fuel Cell Performance / N. Danilov, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // ACS Appl. Mater. amp; Interfaces – 2017. – V. 9. – № 32. – P. 26874–26884.

268. Lyagaeva, J. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton–conducting $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Ln_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Gd, Sm, Nd, La or Y) ceramics for solid oxide fuel cell applications / J. Lyagaeva, B. Antonov, L. Dunyushkina, V. Kuimov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Electrochim. Acta – 2016. – V. 192. – P. 80–88.

269. Hashim, S.S. Cobalt-Free Perovskite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells / S.S. Hashim, F. Liang, W. Zhou, J. Sunarso // ChemElectroChem – 2019. – V. 6. – № 14. – P. 3549–3569.

270. Zhou, N. A robust high performance cobalt–free oxygen electrode $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Cu_{0,15}Nb_{0,05}O_{3-\delta}$ for reversible solid oxide electrochemical cell / N. Zhou, Y.M. Yin, J. Li, L. Xu, Z.F. Ma // J. Power Sources – 2017. – V. 340. – P. 373–379.

271. Yin, J.W. Structure and Properties of Novel Cobalt–Free Oxides $Nd_xSr_{1-x}Fe_{0,8}Cu_{0,2}O_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) as Cathodes of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / J.W. Yin, Y.M. Yin, J. Lu, C. Zhang, N.Q. Minh, Z.F. Ma // J. Phys. Chem. C – 2014. – V. 118. – № 25. – P. 13357–13368.

272. Liang, F. Electrochemical Performance of Cobalt-Free Nb and Ta Co-Doped Perovskite Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / F. Liang, Z. Wang, Z. Wang, J. Mao, J. Sunarso // ChemElectroChem – 2017. – V. 4. – № 9. – P. 2366–2372.

273. Liu, Z. Fabrication and modification of solid oxide fuel cell anodes via wet impregnation/infiltration technique / Z. Liu, B. Liu, D. Ding, M. Liu, F. Chen, C. Xia // J. Power Sources – 2013. – V. 237. – P. 243–259.

274. Fan, L. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities / L. Fan, B. Zhu, P.C. Su, C. He // Nano Energy – 2018. – V. 45. – P. 148–176.

275. Hua, B. Enhancing Perovskite Electrocatalysis of Solid Oxide Cells Through Controlled Exsolution of Nanoparticles / B. Hua, M. Li, Y.F. Sun, J.H. Li, J.L. Luo // ChemSusChem – 2017. – V. 10. – № 17. – P. 3333–3341.

276. Connor, P.A. Tailoring SOFC Electrode Microstructures for Improved Performance / P.A. Connor, X. Yue, C.D. Savaniu, R. Price, G. Triantafyllou, M. Cassidy, G. Kerherve, D.J. Payne, R.C. Maher, L.F. Cohen, R.I. Tomov, B.A. Glowacki, R.V. Kumar, J.T.S. Irvine // Adv. Energy Mater. – 2018. – V. 8. – № 23. – Reg. 201800120. doi:10.1002/aenm.201800120

277. Yang, L. Electrical conductivity and electrochemical performance of cobalt–doped $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ cathode / L. Yang, S. Wang, X. Lou, M. Liu // Int. J. Hydrog. Energy – 2011. – V. 36. – № 3. – P. 2266–2270.

278. Miyazaki, K. $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$–$Ba(Ce,Co,Y)O_{3-\delta}$ Composite Cathodes for Proton-conducting Ceramic Fuel Cells / K. Miyazaki, Y. Ding, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi // Electrochemistry – 2020. – V. 88. – № 1. – P. 28–33.

279. Saqib, M. Modification of Oxygen–Ionic Transport Barrier of $BaCo_{0,4}Zr_{0,1}Fe_{0,4}Y_{0,1}O_3$ Steam (Air) Electrode by Impregnating Samarium–Doped Ceria Nanoparticles for Proton–Conducting Reversible Solid Oxide Cells / M. Saqib, J.I. Lee, J.S. Shin, K. Park, Y.D. Kim, K.B. Kim, J.H. Kim, H.T. Lim, J.Y. Park // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V. 166. – № 12. – P. F746–F754.

280. Rao, Y. Cobalt–doped $BaZrO_3$: A single phase air electrode material for reversible solid oxide cells / Y. Rao, S. Zhong, F. He, Z. Wang, R. Peng, Y. Lu // Int. J. Hydrog. Energy – 2012. – V. 37. – № 17. – P. 12522–12527.

281. Wu, Y. Investigation of Fe–substituted in $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ proton conducting oxides as cathode materials for protonic ceramics fuel cells / Y. Wu, K. Li, Y. Yang, W. Song, Z. Ma, H. Chen, X. Ou, L. Zhao, M. Khan, Y. Ling // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 814. – Reg. 152220. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152220

282. Belotti, A. The influence of A–site deficiency on the electrochemical properties of $(Ba_{0,95}La_{0,05})_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode / A. Belotti, Y. Wang, A. Curcio, J. Liu, E. Quattrocchi, S. Pepe, F. Ciucci // Int. J. Hydrog. Energy – 2022. – V. 47. – № 2. – P. 1229–1240.

283. Wu, Y. Investigation of Fe–substituted in $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ proton conducting oxides as cathode materials for protonic ceramics fuel cells / Y. Wu, K. Li, Y. Yang, W. Song, Z. Ma, H. Chen, X. Ou, L. Zhao, M. Khan, Y. Ling // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 814. – Reg. 152220. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152220

284. Zvonareva, I. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic–electronic electrolytes / I. Zvonareva, X.Z. Fu, D. Medvedev, Z. Shao // Energy amp; Environ. Sci. – 2022. – V. 15. – № 2. – P. 439–465.

285. Huang, Y. Review: Measurement of partial electrical conductivities and transport numbers of mixed ionic-electronic conducting oxides / Y. Huang, R. Qiu, W. Lian, L. Lei, T. Liu, J. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Huang, F. Chen // J. Power Sources – 2022. – V. 528. – Reg. 231201. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.231201

286. H.H. Mobius, Extended Abstracts of 37th Meeting of International Society of Electrochemistry, vol. 1, 1986, pp. 136–139. Vilnius, Lithuania.

287. Kolotygin, V.A. Time degradation of electronic and ionic transport in perovskite–like $La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_{3-\delta}$ / V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, V.V. Kharton // Mater. Lett. – 2019. – V. 239. – P. 167–171.

288. Cai, L. Improving oxygen permeation of MIEC membrane reactor by enhancing the electronic conductivity under intermediate–low oxygen partial pressures / L. Cai, W. Li, Z. Cao, X. Zhu, W. Yang // J. Membr. Sci. – 2016. – V. 520. – P. 607–615.

289. Kniep, J. Electrical conductivity and oxygen permeation properties of $SrCoFeO_x$ membranes / J. Kniep, Q. Yin, I. Kumakiri, Y.S. Lin // Solid State Ion. – 2010. – V. 180. – № 40. – P. 1633–1639.

290. Zhu, X. Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual–phase membrane reactors / X. Zhu, Q. Li, Y. He, Y. Cong, W. Yang // J. Membr. Sci. – 2010. – V. 360. – № 1–2. – P. 454–460.

291. Shao, Z. Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane / Z. Shao // J. Membr. Sci. – 2000. – V. 172. – № 1–2. – P. 177–188.

292. Zhu, X. Composite membrane based on ionic conductor and mixed conductor for oxygen permeation / X. Zhu, W. Yang // AIChE J. – 2008. – V. 54. – № 3. – P. 665–672.

293. Gilev, A.R. Oxygen transport phenomena in $(La,Sr)2(Ni,Fe)O_4$ materials / A.R. Gilev, E.A. Kiselev, V.A. Cherepanov // J. Mater. Chem. A – 2018. – V. 6. – № 13. – P. 5304–5312.

294. Sunarso, J. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic–based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa // J. Membr. Sci. – 2008. – V. 320. – № 1–2. – P. 13–41.

295. Li, C. Modelling of oxygen transport through mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic–based membranes: An overview / C. Li, J.J. Chew, A. Mahmoud, S. Liu, J. Sunarso // J. Membr. Sci. – 2018. – V. 567. – P. 228–260.

296. Berenov, A. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / A. Berenov, A. Atkinson, J. Kilner, M. Ananyev, V. Eremin, N. Porotnikova, A. Farlenkov, E. Kurumchin, H.J.M. Bouwmeester, E. Bucher, W. Sitte // Solid State Ion. – 2014. – V. 268. – P. 102–109.

297. Wang, L. Oxygen tracer diffusion in dense $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ films / L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, U. Starke // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – № 7. – Reg. 3085969. doi:10.1063/1.3085969

298. Eremin, V.A. Oxygen surface exchange kinetics of $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$/ V.A. Eremin, M.V. Ananyev, H.J.M. Bouwmeester, E.K. Kurumchin, C.Y. Yoo // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – V. 22. – № 18. – P. 10158–10169.