*На правах рукописи*

Гордеева Мария Андреевна

# СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА БАРИЯ КАК ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

Специальность 1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН).

| | |
|---|---|
| Научный руководитель: | **Медведев Дмитрий Андреевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. |
| Официальные оппоненты: | **Патракеев Михаил Валентинович**, доктор химических наук, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур ФГБУН Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН.<br>**Королева Мария Сергеевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Коми научный центр УрО РАН». |
| Ведущая организация: | ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург). |

Защита состоится «23» декабря 2026 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, https://ihte.ru/?page_id=25479.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. e-mail: n.p.kulik@ihte.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук — Кулик Н.П.

**Общая характеристика работы:**

**Актуальность и степень разработанности темы:**

Важным стратегическим направлением развития любой страны является создание и внедрение устойчивых и высокоэффективных технологий для генерации и хранения электроэнергии. Большинство современных подходов получения энергии связаны с использованием ископаемых ресурсов, таких как нефть, уголь или газ. Однако данные виды ресурсов относятся к невозобновляемым, их запасы ограничены, а использование влечет за собой выбросы углекислого газа и других парниковых газов, что приводит к глобальному потеплению и необратимым климатическим изменениям. В связи с этим многие страны мира рассматривают необходимость перехода к возобновляемым источникам энергии, а также разработки устройств и материалов для альтернативной, «зеленой» (в том числе водородной) энергетики.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это устройства, позволяющие эффективно преобразовывать энергию химической реакции окисления топлива (водород, метан, метанол и т. д.) в электрическую. Классический ТОТЭ состоит из пористого металл-керамического анода и оксидного катода, между которыми расположен плотный электролит. Широкому распространению ТОТЭ, как правило, препятствуют высокая стоимость материалов и обслуживания, а также повышенные температуры, при которых эксплуатируются устройства. Последний факт связан с тем, что область ионной проводимости у кислородпроводящего электролита (в качестве которого чаще всего используется допированный иттрием диоксид циркония, YSZ) находится в диапазоне температур 800–900 °C. Эксплуатация устройств при высоких температурах ведет к ускоренным процессам деградации. Поэтому в настоящее время ведутся активные исследования, направленные на снижение рабочих температур ТОТЭ.

Одной из стратегий, позволяющей снизить рабочие температуры ТОТЭ, является использование протонпроводящих электролитов, обладающих достаточной ионной (протонной) проводимостью при температурах 500–700 °C. В данный момент широко изучены несколько классов протонных проводников, и найдены оптимальные для практических приложений системы – допированные церато-цирконаты бария. Однако поиск подходящих электродных материалов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками в среднетемпературном диапазоне, все еще является актуальной задачей.

Перспективной матрицей для создания электродов для протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ) является феррит бария – $BaFeO_{3-\delta}$. Наличие в составе сложного оксида катионов бария обуславливает потенциальную способность материалов к гидратации, а наличие катионов железа обеспечивает высокую ионно-электронную

проводимость. Эти два эффекта обусловливают формирование оксидных систем с проводимостью трех типов (то есть, протонной, кислород-ионной и электронной), что в настоящее время считается наилучшим решением для дизайна электродов ПКТЭ. Помимо этого, ферриты характеризуются приемлемой окислительно-восстановительной устойчивостью [1], что позволяет рассматривать их в качестве симметричных (а точнее, квазисимметричных) электродов, когда функцию топливного и кислородного электрода выполняет один и тот же материал. Такой подход позволяет существенно сократить энергетические и экономические затраты на создание устройств, а также количество термических обработок. Однако в ходе анализа литературы установлено, что свойства электродов на основе ферритов бария исследуются преимущественно в окислительных условиях, в то время как поведение материалов в атмосфере водорода остается малоизученным.

**Целью диссертационной работы** является установление взаимосвязей между химическим составом и функциональными свойствами сложных оксидов на основе феррита бария, перспективных материалов для изготовления электродов электрохимических ячеек с протонпроводящими электролитами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтезировать сложнооксидные композиции состава $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd; x = 0,4; 0,5; 0,6) и исследовать их фазовый состав, кристаллическую структуру, стабильность в окислительных и восстановительных условиях, термомеханические свойства (в атмосферах воздуха, аргона и водорода), электропроводность в зависимости от температуры и электрохимическую активность на примере симметричных ячеек.

2. На основе комплекса полученных экспериментальных данных определить состав $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, обеспечивающий наилучшее сочетание заявленных физико-химических характеристик.

3. Синтезировать модифицированные составы на основе выбранной матрицы с частичным замещением железа (10 мол.%) катионами Ni, Co и Cu, а также с дефицитом по А-подрешетке (9 мол.%), и исследовать влияние такой модификации на фазовую стабильность, микроструктуру, химическую совместимость с электролитом $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb), электронную проводимость, а также электрохимическую активность полученных материалов.

4. Изготовить трехслойные керамические мембраны на основе наиболее перспективных составов, определить их кислородопроницаемость в зависимости от температуры и градиента парциального давления кислорода (включая атмосферу $CO_2$) и

оценить амбиполярную проводимость. Выявить наличие (или отсутствие) взаимосвязей между электрохимической активностью ферритных электродов, полученных на симметричных ячейках, и метриками ионного переноса, полученных на ячейках для определения кислородопроницаемости.

5. Изготовить единичный топливный элемент с оптимизированным катодным материалом, снять его вольтамперные характеристики и спектры электрохимического импеданса, оценить удельную выходную мощность и определить перспективы практического использования разработанных материалов.

**Научная новизна и теоретическая значимость:**

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния природы лантаноида (Ln = La, Pr, Nd) и его концентрации (x = 0,4; 0,5; 0,6) в ряду $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ на фазовую стабильность, термомеханическое поведение и электрохимические свойства получаемых материалов. Установлено, что увеличение содержания лантаноида стабилизирует кубическую структуру перовскита, приводит к снижению химического расширения и поляризационного сопротивления, при этом введение празеодима обеспечивает наименьшие значения ТКЛР, а введение лантана – максимальную проводимость, что создает теоретическую основу для направленного выбора составов для их последующего применения в электрохимических ячейках.

2. Показано, что ферриты $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ обладают ограниченной устойчивостью в увлажненной водородной атмосфере, обусловленной постепенным разложением фазы из-за восстановления ионов железа (и других введенных 3d-элементов) до металлического состояния. При этом степень устойчивости ферритов в значительной степени зависит от типа и концентрации используемого допанта. Установлено, что La- и Nd-допирование обеспечивают более высокую фазовую устойчивость по сравнению с Pr-содержащими системами из-за переменной степени окисления последнего.

3. Выявлены закономерности термомеханического поведения материалов на основе феррита бария в различных экспериментальных условиях (атмосфере воздуха, аргона, влажного водорода). Впервые количественно разделены вклады термической и химической компонент расширения, обусловленной обратимым восстановлением $Fe^{4+}/Fe^{3+}$. Показано, что химическое расширение возрастает с увеличением содержания бария и снижается в более восстановительных атмосферах, что вносит вклад в понимание взаимосвязи «состав – дефектная структура – химическая деформация» для железосодержащих перовскитов.

4. На основе выбранной матрицы $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ (PBF) исследовано влияние замещения железа (10 мол.%) катионами Ni, Co и Cu (материалы состава

$Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$, где M = Ni, Co или Cu, и которые далее обозначаются как PBFM), а также A-дефицита (PBFM-0,91) на комплекс физико-химических и электрохимических свойств. Установлено, что частичное замещение железа слабо влияет на общую электропроводность, однако приводит к значительному снижению поляризационного сопротивления электродов (в ряду PBF → PBFCo → PBFN → PBFCu). При этом показано, что создание A-дефицита (9 мол.%) не обеспечивает ожидаемого улучшения электрохимических характеристик, как постулируется в многочисленных литературных данных для других перовскитных систем, что указывает на необходимость осторожного подхода к применению стратегии, связанной с созданием катионной нестехиометрии в случае ферритов бария.

5. Методом электрохимического натекания кислорода с использованием трехслойных керамических мембран проведена оценка амбиполярной (кислород-ионной) проводимости для ряда модифицированных ферритов PBFM. Показано, что ионная проводимость снижается в следующем порядке PBFCu ≈ PBFN → PBFCo, что коррелирует с данными по электрохимической активности электродов, согласно которым значения поляризационного сопротивления увеличиваются в ряду PBFCu → PBFN → PBFCo. Мембрана на основе базового состава PBF сохраняет фазовую и микроструктурную стабильность в атмосфере чистого $CO_2$ при 800 °C, а также демонстрирует высокие значения удельного потока кислорода в этих условиях, что обосновывает применимость данного класса ферритов для электрохимических мембранных реакторов, работающих в атмосфере углекислого газа.

**Практическая значимость:**

1. Последовательная химическая модификация $BaFeO_3$ путем частичного замещения бария лантаноидами (Ln = La, Pr, Nd), частичного замещения железа катионами с переменной валентностью (Ni, Co, Cu), а также создания дефицита по A-подрешетке формирует методологическую основу для направленной разработки электродных материалов с заданным набором целевых характеристик.

2. Систематические данные по термическому расширению (включая химическую компоненту) для широкого набора составов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ в окислительной, инертной и восстановительной атмосферах представляют собой практическую базу для подбора термомеханически совместимых пар «электрод – электролит» при проектировании многослойных электрохимических устройств (ТОТЭ, ПКТЭ, кислородных мембран).

3. Подтвержденная стабильность материала $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ в атмосфере $CO_2$ при 800 °C (отсутствие карбонизации) и возможность его использования в электрохимической ячейке для откачки кислорода из $CO_2$ открывают практическую

перспективу применения ферритов бария не только в топливных элементах, но и в технологиях электрохимического восстановления углекислого газа для получения ценных продуктов.

4. Разработанные составы, особенно PBFN, благодаря низким поляризационным сопротивлениям являются перспективными материалами для воздушных электродов протонно-керамических электрохимических ячеек.

5. Доказана возможность применения оптимизированного состава $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$ в качестве кислородного электрода в реальной конфигурации ПКТЭ. Установлено, что основные ограничения мощности (196 мВт/см$^2$ при 750 °C) связаны с омическими потерями, в то время как поляризационное сопротивление электрода является удовлетворительным. Это определяет направления дальнейшей оптимизации, связанной с решением технологических задач.

**Методы исследования:**

Для достижения цели работы использован комплекс современных взаимодополняющих методов синтеза и аттестации материалов. Порошки сложных оксидов синтезированы цитрат-нитратным методом сжигания с последующей термообработкой. Кристаллическая структура, фазовый состав и их эволюция в интервале 25–1000 °C изучены с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и высокотемпературного РФА (ВТ-РФА) с уточнением методом Ритвельда. Микроструктура и элементный состав исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС). Термомеханическое поведение (коэффициенты термического и химического расширения) охарактеризовано методом дилатометрии в атмосферах воздуха, аргона и влажного водорода. Электротранспортные свойства (электропроводность) изучены четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры. Электрохимическая активность электродов оценена методом спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС) на симметричных ячейках и единичных топливных элементах. Кислородная проницаемость и амбиполярная (ионная) проводимость мембран измерены методом электрохимического натекания кислорода с использованием электрохимической ячейки с кислородным насосом и датчиком.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Выявленные взаимосвязи между химическим составом ферритов (природа Ln = La, Pr, Nd; соотношение Ln/Ba = 0,4; 0,5; 0,6; замещение Fe на Ni, Co, Cu; A-дефицит) и их фазовым составом, кристаллической структурой и фазовой стабильностью в окислительных и восстановительных атмосферах.

2. Особенности термомеханического поведения сложных оксидов на основе феррита бария в атмосферах воздуха, аргона и влажного водорода, включая разделение термической и химической компонент расширения.

3. Закономерности влияния состава на электротранспортные свойства плотной керамики и электрохимическую активность пористых электродов на примере составов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ и $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$.

4. Результаты оценки кислородопроницаемости и амбиполярной (кислород-ионной) проводимости трехслойных керамических мембран на основе $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (M = Ni, Cu, Co), и сопоставление этих данных с результатами электрохимической импедансной спектроскопии.

5. Результаты испытания единичного протонно-керамического топливного элемента с воздушным электродом $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$, включая вольтамперные характеристики, импедансные спектры и оценку влияния активации электродов.

**Личный вклад автора:**

При непосредственном участии автора синтезированы, подготовлены и аттестованы все образцы для исследований, составлены методики и планы экспериментов. Анализ результатов, их обработка и обобщение выполнены автором либо самостоятельно, либо при его непосредственном участии; интерпретация и формулировка выводов проводились под руководством научного руководителя, заведующего лабораторией ЭУ ТОПЭ ИВТЭ УрО РАН, д.х.н Медведева Д. А.

Дилатометрические измерения в различных атмосферах были выполнены м.н.с. ИВТЭ УрО РАН Тарутиным А.П. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ образцов проведен в Институте физики им. В.А. Фока СПбГУ с.н.с. Мурашкиной А.А. Сканирующая электронная микроскопия образцов осуществлялась в Центре коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН. Аттестация топливных элементов и кислородопроницаемых мембран, а также проведение электрохимической импедансной спектроскопии в атмосфере влажного водорода осуществлены совместно с н.с. ИВТЭ УрО РАН Вдовиным Г.К. Измерения проводимости на постоянном токе в различных атмосферах, а также измерения импеданса в атмосфере воздуха автор проводил самостоятельно. Также автор диссертационной работы внес значительный вклад в подготовку, графическое оформление и написание научных статей и патентов по теме исследования.

**Достоверность полученных результатов:**

Все измерения проведены на сертифицированном и поверенном оборудовании, с использованием апробированных методик. Для аттестации материалов использованы следующие приборы: настольный рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 и

дифрактометр высокого разрешения Rigaku Ultima IV, оснащенный высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500 (Rigaku Co. Ltd., Япония), спектрометр рентгеновский многофункциональный Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., США), растровый электронный микроскоп Mira 3 LMU (Tescan s.r.o., Чешская Республика) с детектором Oxford Instruments INCA Synergy Premium Nordlyz II F+ и сканирующий электронный микроскоп с катодом Шоттки полевой эмиссии KYKY EM8000, дилатометр горизонтальный Netzsch DIL 402 PC (Германия), с возможностью измерений в различных газовых атмосферах, потенциостат/гальваностат Amel 2550 (Италия), подключенный к анализатору частотных характеристик Materials M520 (Италия).

**Апробация работы:**

Результаты диссертационного исследования были неоднократно представлены на конференциях международного и российского уровня, опубликованы в виде 10 статей в рецензируемых журналах и 15 тезисах докладов российских и международных конференций.

**Структура и объем диссертации:**

Диссертационное исследование изложено в виде введения, пяти глав, списка литературы и трех приложений. Материал представлен на 156 страницах и сопровождается 62 рисунками, 5 таблицами и списком используемых источников в объеме 149 наименований.

**Основное содержание диссертационной работы:**

Во введении диссертационной работы представлена актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Помимо этого, представлены сведения об апробации и степени достоверности, научной новизне и практической значимости полученных результатов.

**В первой главе** представлен литературный обзор, посвященный основным классам топливных элементов, особенностям устройств на основе протонпроводящих электролитов и основным свойствам электродов для них, приведено обоснование использования феррита бария как базовой электродной матрицы, а также рассмотрены основные способы модификации сложных оксидов и их влияние на комплекс функциональных и электрохимических свойств электродов.

**Во второй главе** описаны методы синтеза и аттестации материалов, используемые в ходе данного диссертационного исследования. Все порошковые материалы синтезировали цитрат-нитратным методом сжигания прекурсоров. Керамические образцы получали путем одноосного холодного прессования с последующим спеканием при температуре 1350 °C (5 ч). Свойства керамики оценивали методом дилатометрии в атмосферах воздуха, аргона и

водорода. Четырехзондовым методом на постоянном токе измеряли электропроводность образцов во влажных атмосферах воздуха, азота и водорода в температурном интервале 100–900 °C. Микроструктуру поверхности керамики, сломов электрохимических ячеек и тонких керамических мембран оценивали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Электрохимические свойства материалов оценивали методом электрохимического импеданса (ЭИС) в атмосфере воздуха и влажного водорода в интервале температур 500–800 °C. Методом электрохимического натекания кислорода (метод Вагнера) аттестованы тонкие (250 мкм) трехслойные мембраны. Для изготовления электрохимических ячеек и тонких кислородопроницаемых мембран использовали метод совместной прокатки пленок. Измерительная ячейка с разделенными газовыми пространствами использовалась для аттестации электрохимической ячейки конфигурации Ni-BCZYYb/BCZYYb/$Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$. На катодную сторону подавали влажный воздух, а анодная сторона сначала подвергалась воздействию атмосферы азота с дальнейшей заменой газа на влажный водород (+3% $H_2O$). Измерения проводили в интервале 600–750 °C с шагом 50 °C в режиме охлаждения. Платиновые зонды измерительной ячейки были подключены к потенциостату-гальваностату AMEL 2550 и частотному анализатору импеданса FRA 520 MaterialsM Instruments (оба прибора произведены в Италии). С использованием данного оборудования были отсняты вольтамперные характеристики (ВАХ) и спектры импеданса электрохимической ячейки.

**Третья глава** посвящена функциональным свойствам материалов на основе феррита бария, модифицированных лантаноидами ($Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, Ln = La, Pr или Nd; x = 0,4; 0,5 и 0,6). Исследован фазовый состав материалов до и после обжига в восстановительной атмосфере (**рисунок 1**). Определено, что фазовая устойчивость во многом зависит от типа и концентрации допанта в А-подрешетке. Так, Pr-содержащие образцы показали более высокую степень разложения исходной фазы в водородной атмосфере по сравнению с La- и Nd-содержащими образцами, что связано с тем, что празеодим характеризуется различными степенями окисления +4/+3 и может изменять их в зависимости от внешних условий. Следовательно, с точки зрения фазовой устойчивости предпочтительно использовать лантаноиды с постоянной валентностью (La, Nd). При этом фазовая устойчивость тем выше, чем больше содержание лантаноида в А-подрешетке (x = 0, 6 и x = 0,5), **рисунок 1ж, з, и**.

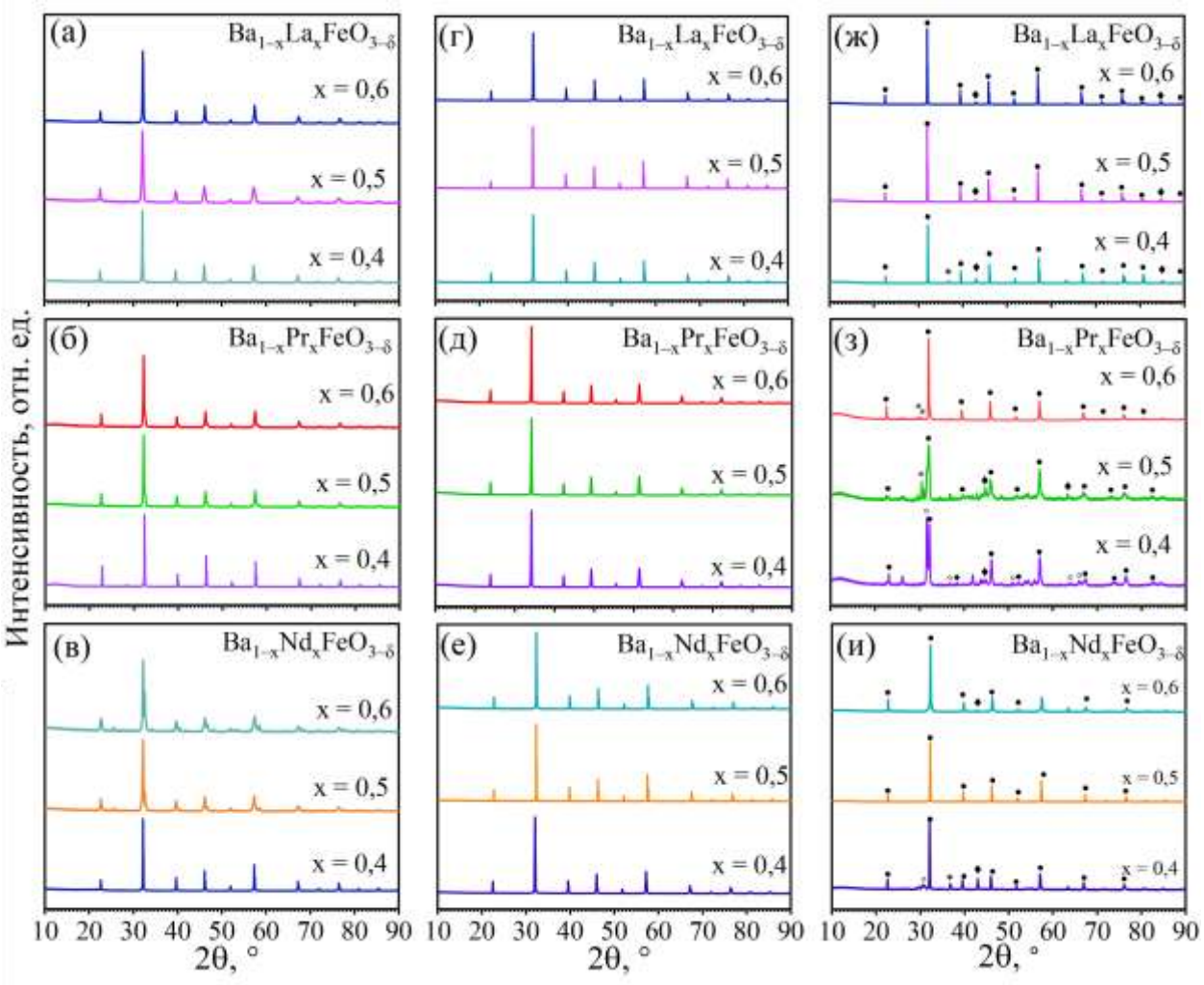



**Рисунок 1** – Результаты РФА анализа порошков (а, б, в) $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (где Ln – La, Pr и Nd; x = 0,4; 0,5 и 0,6), а также керамики до (г, д, е) и после (ж, з, и) восстановительного обжига при 900 °C в течение 10 ч

При проведении измерений электропроводности в атмосфере воздуха наблюдается постепенное увеличение проводимости с ростом температуры, достижение максимума в области 500–550 °C и дальнейшее снижение в высокотемпературной области, как видно из **рисунка 2**. Наблюдаемое увеличение проводимости в диапазоне температур от 100 до 500 °C можно объяснить увеличением скорости миграции электронных дырок по путям $Fe^{4+}$–O–$Fe^{3+}$. В интервале температур от 500 до 900 °C происходит снижение концентрации электронных дырок за счет частичного восстановления катионов железа, а также образования кислородных вакансий. Во влажной восстановительной атмосфере основными носителями заряда у ферритов являются электронные носители заряда n-типа, которые локализованы на катионах железа. Тем не менее, подвижность электронов, как правило, значительно ниже, чем подвижность дырок, в результате чего общая проводимость в окислительных атмосферах превышает таковую в восстановительных атмосферах на несколько порядков. Увеличение концентрации лантаноида в A-подрешетке благоприятно

сказывается на уровне электропроводности. Так, самые низкие значения общей проводимости наблюдались для Ba-обогащенных составов. Это утверждение справедливо как для окислительной, так и восстановительной атмосфер. Установлено, что проводимость увеличивается в следующем ряду допантов Nd→Pr→La, что находится во взаимосвязи с физико-химическими метриками этих элементов (ионный радиус, молярная масса).

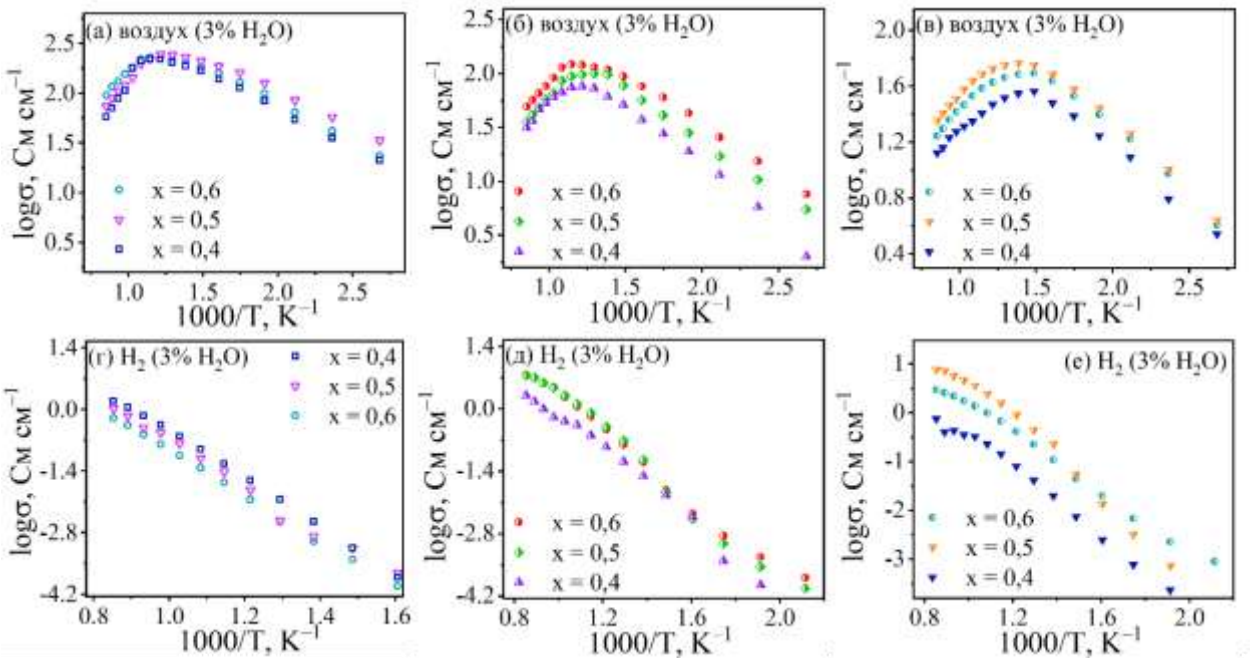



**Рисунок 2** – Общая электропроводность керамики $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (а, г), $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ (б, д) и $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ (в, е) в окислительных и восстановительных условиях

По результатам дилатометрических измерений оценены вклады термической и химической компонент в общее изменение размеров образцов (**рисунок 3**). Для этого низкотемпературная часть дилатометрических кривых, которая в основном отражает термическую составляющую, была экстраполирована на весь участок и затем была вычтена из высокотемпературной части экспериментальной кривой. Таким образом был определен вклад химической компоненты, который оказался тем меньше, чем выше содержание лантаноида в A-подрешетке. С точки зрения величины термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) наименьшие значения получены для барий-обедненных $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ материалов. Для La-содержащих составов, наоборот, были получены наибольшие значения ТКЛР, как в окислительных, так и восстановительных условиях.

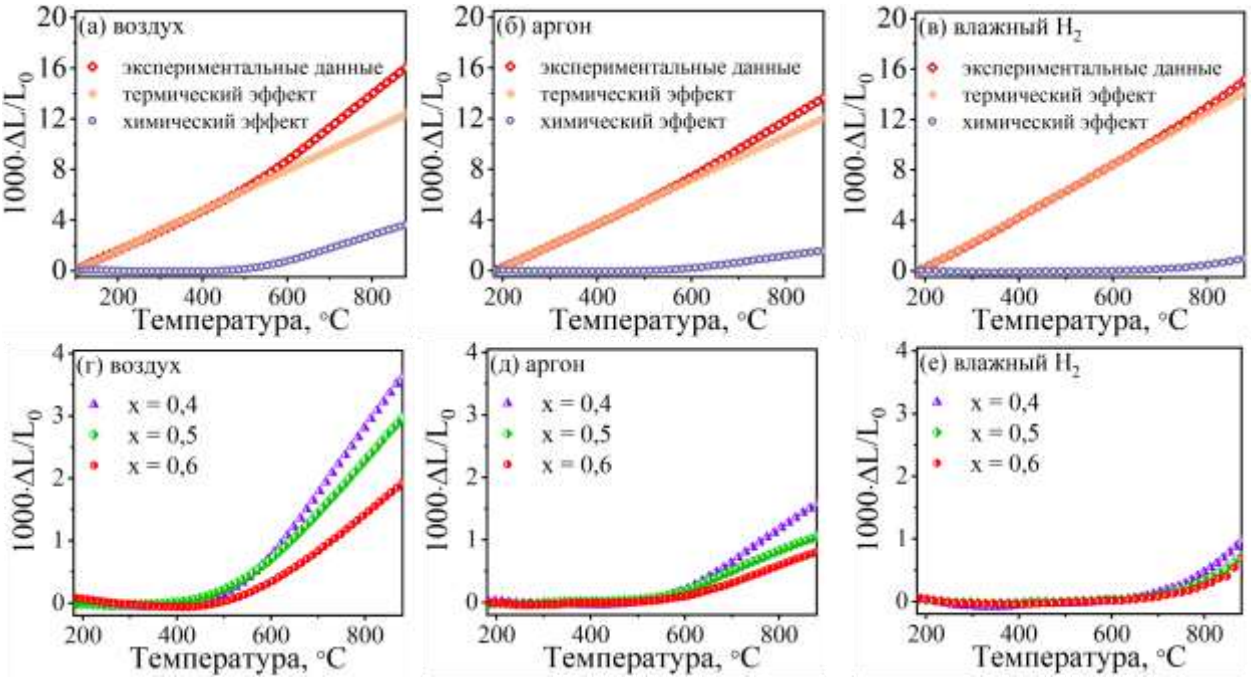



**Рисунок 3** – Определение вклада химической деформации в общее расширение образцов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ (а, б и в) и сравнение его величины в зависимости от состава и атмосферы (г, д и е)

**Четвертая глава** посвящена модификации электродов на основе $(Pr,Ba)FeO_{3-\delta}$ путем частичного замещения железа катионами с переменной валентностью для повышения электрохимической активности электродов. Было проведено более детальное исследование фазовой устойчивости материалов в восстановительных условиях при различных температурах (**рисунок 4**). Определено, что после высокотемпературного обжига керамики в атмосфере влажного водорода (в течение 10 ч) образования примесных фаз и разрушения исходной структуры для всех исследованных материалов не наблюдалось вплоть до температуры 800 °C. При температуре 900 °C начинается частичный распад исходной структуры как для базового, так и для допированных по B-подрешетке соединений. Структура образцов, подвергнутых восстановительному обжигу при 1000 °C, полностью разрушалась, что делало невозможным идентификацию отдельных фаз.

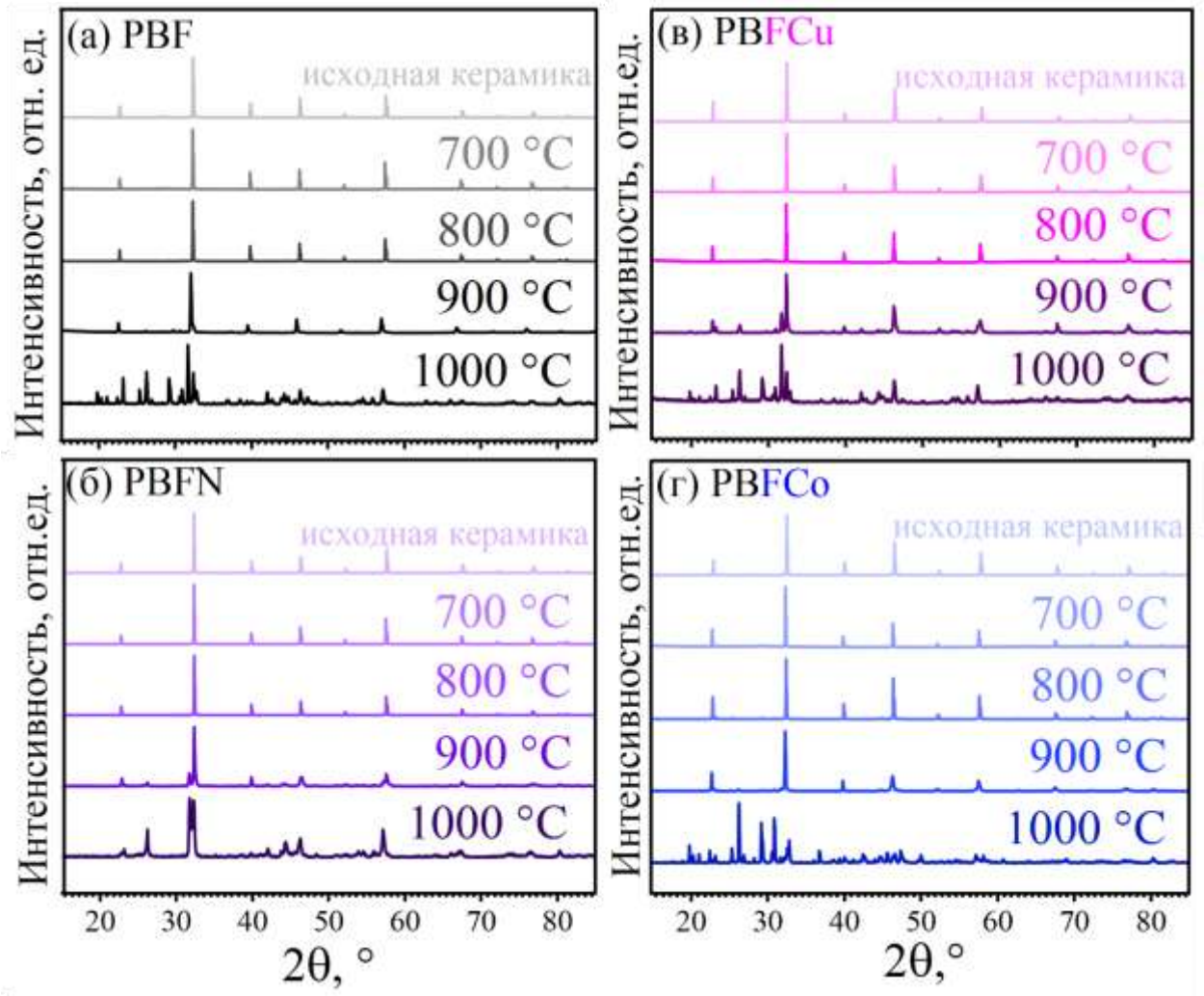



**Рисунок 4** – Результаты рентгенофазового анализа образцов $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ после выдержки в атмосфере влажного водорода в течение 10 ч при различных температурах

Подробно рассмотрено изменение микроструктуры образцов после восстановительного обжига на примере PBF, PBFN и PBFN-0,91 образцов (**рисунок 5**). После 700 °C образцы сохраняли свою микроструктуру без видимых изменений. После восстановления при 800 °C форма зерна также сохранялась. Однако на поверхности зерен наблюдали образование мелких частиц. Размер этих частиц не позволил идентифицировать их с помощью рентгенофазового (**рисунок 4**) или энергодисперсионного анализов. После восстановления при 900 °C такие частицы значительно увеличиваются в размерах и согласно ЭДС анализу они соответствуют железу (PBF) и интерметаллиду железа и никеля (PBFN, PBFN-0,91). После 1000 °C структура зерна полностью разлагается.

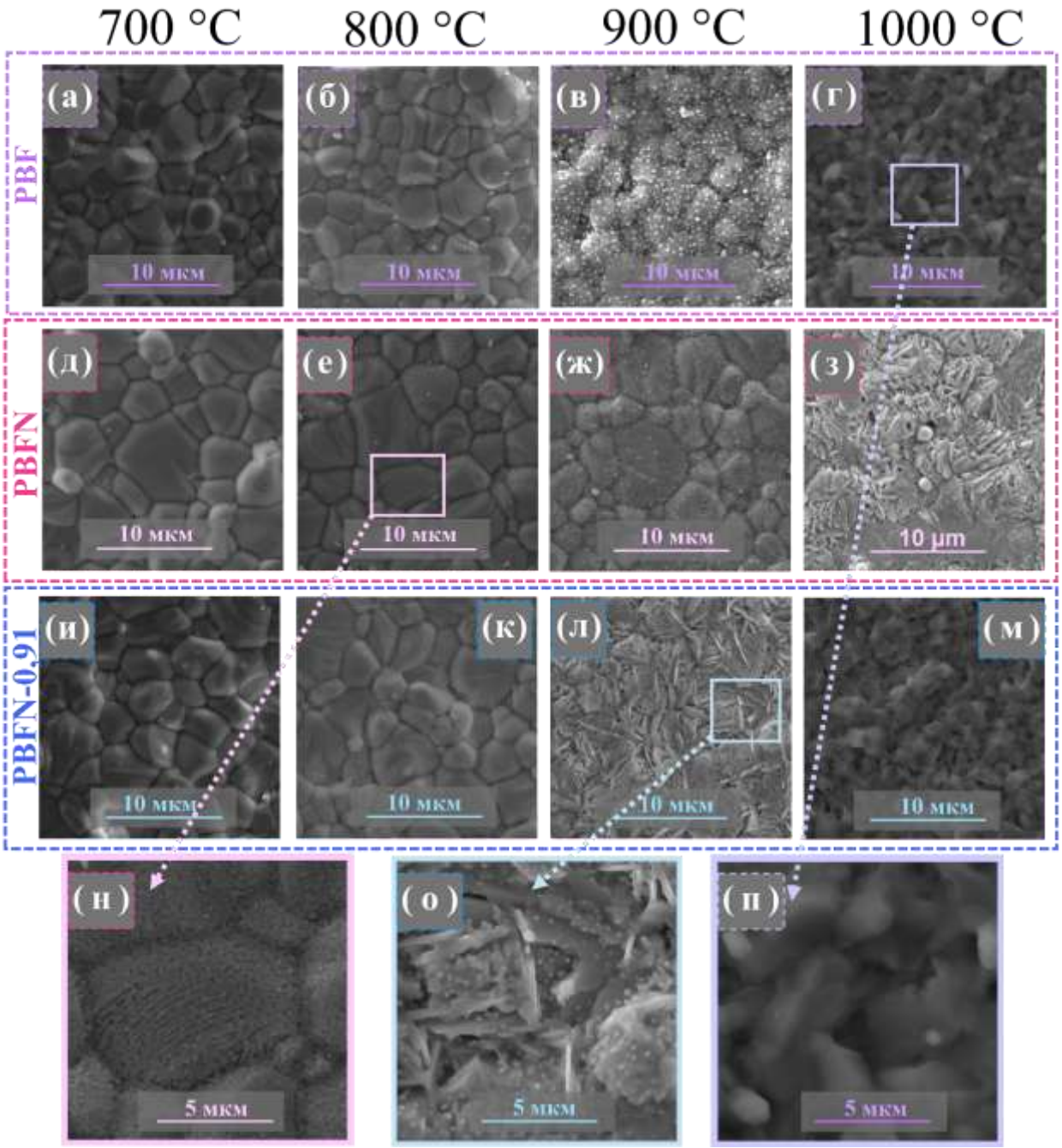



**Рисунок 5** – СЭМ – изображения PBF, PBFN и PBFN-0,91 образцов после восстановительного обжига

Химическая совместимость материалов электрода и электролита была проверена путем смешивания порошков PBFM (где M – Ni и Cu) и BCZYYb в соотношении 1:1 по массе, прессования (для достижения высокой площади межфазного контакта различных частиц) и их последующего спекания при температуре 1000 и 1100 °C в течение 10 ч. После этих термообработок спеченные образцы были измельчены и подвергнуты рентгенофазовому анализу (**рисунок 6)**. Результаты показали наличие пиков, соответствующих индивидуальным фазам материалов электрода и электролита. Следует отметить, что исходный порошок BCZYYb содержал следовые количества примесных фаз

$Ba(Zr,Y)O_{3-\delta}$ и $Ba(Zr,Yb)O_{3-\delta}$ в диапазоне 2θ углов 29–30°. Следовательно, небольшое уширение пика в этом диапазоне на дифрактограммах образцов PBFN-BCZYYb и PBFCu-BCZYYb не указывает на образование новой фазы.

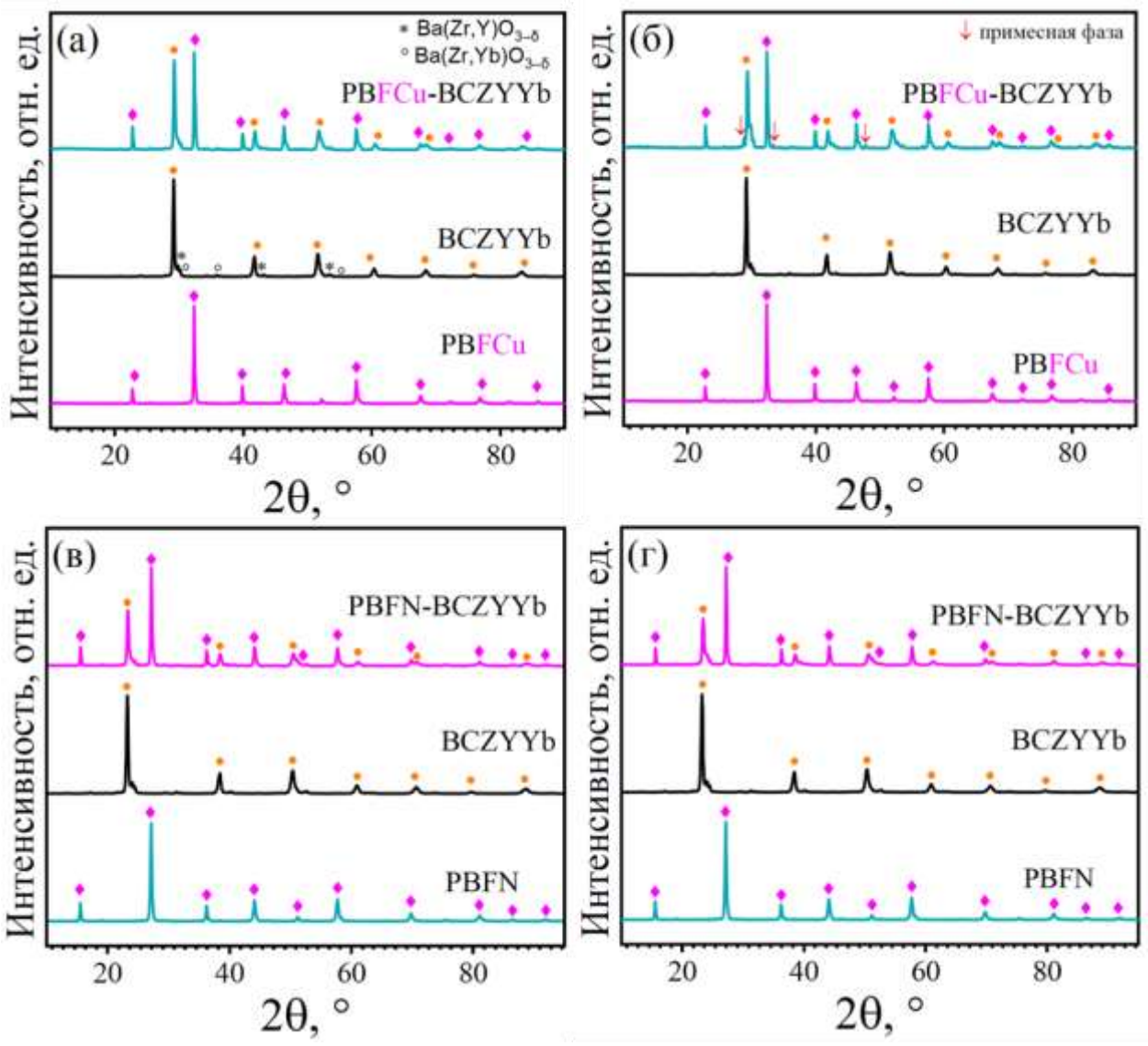



**Рисунок 6** – Результаты исследования химического взаимодействия между материалами электрода и электролита при 1000 °C (а, в) и 1100 °C (б, г)

Согласно ЭИС ячейки с PBFM электродами, M-допирование способствует снижению поляризационного сопротивления. Наилучшие характеристики обеспечивает Cu-допирование. Значения общего поляризационного сопротивления этих электродов составили 0,12 и 0,85 Ом $см^2$ на воздухе и водороде соответственно при 800 °C (**рисунок 7**). Поляризационное сопротивление имеет тенденцию к уменьшению в следующем порядке: PBF→PBFCo→PBFN→PBFCu.

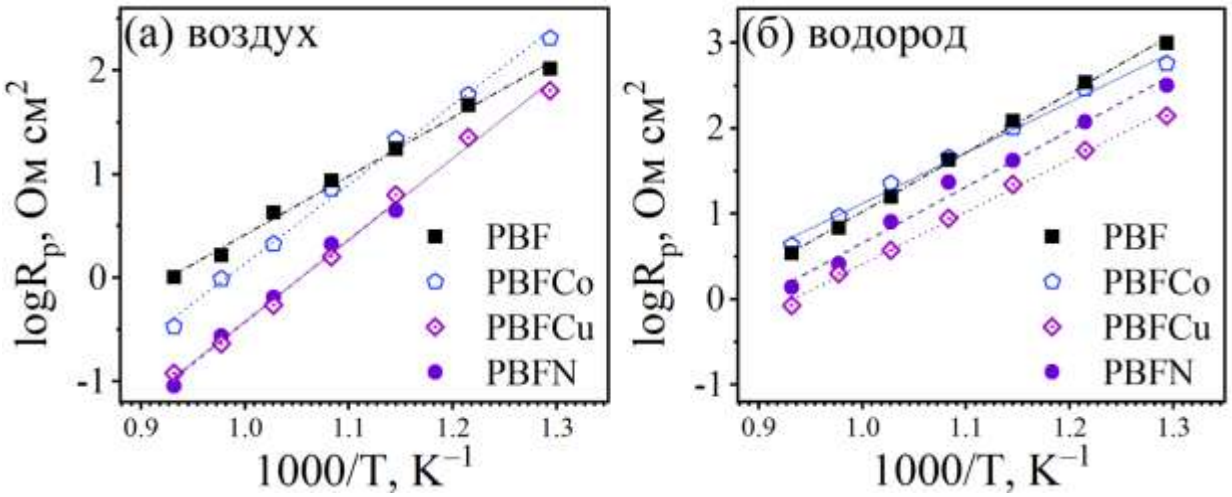



**Рисунок 7 –** Поляризационное сопротивление электродов PBFM в зависимости от обратной температуры в атмосфере воздуха (а) и влажного водорода (б)

**В пятой главе** на основе экспериментов по измерению кислородопроницаемости тонких керамических мембран были рассчитаны значения амбиполярной проводимости, которая при значительно более высоком уровне электронной проводимости материалов равна кислород-ионной проводимости (**рисунок 8**). Определено, что кислород-ионная проводимость снижается в последовательности PBFCu ≈ PBFN → PBFCo. Эти данные находятся во взаимосвязи с результатами ЭИС анализа, согласно которым поляризационное сопротивление электродов уменьшается в ряду PBFCo → PBFN → PBFCu, указывая на важную роль ионной проводимости в электрохимическом поведении электродов.

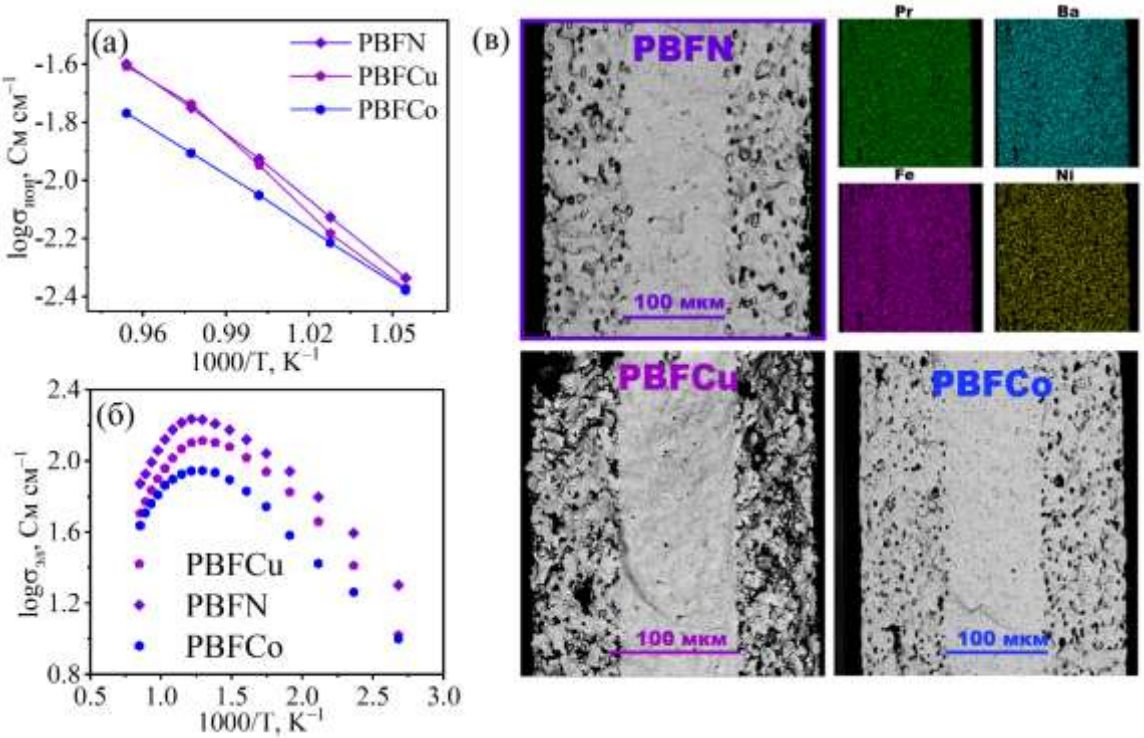



**Рисунок 8** – Температурные зависимости кислород-ионной (а) и электронной (б) проводимостей для материалов PBFM, а также микроструктура слома трехслойных керамических мембран, используемых для определения кислородопроницаемости (в)

Для определения мощностных характеристик была изготовлена электрохимическая ячейка на несущем никель-кермете конфигурации NiO-BCZYYb|BCZYYb|PBFN, микроструктура слома которой представлена на **рисунке 9**. Значения НРЦ (напряжения разомкнутой цепи) топливного элемента составили 1,10; 1,07; 1,04 и 1,02 В при 600, 650, 700 и 750 °С соответственно, что подтверждает плотность электролита и отсутствие смешивания газовых пространств в процессе измерений. Однако ячейка показала довольно низкие значения удельной мощности (98 мВт/см$^2$ при 750 °С), что может быть обусловлено как низкой электрохимической активностью электрода, так и высокими омическими потерями, связанными с толщиной электролита.

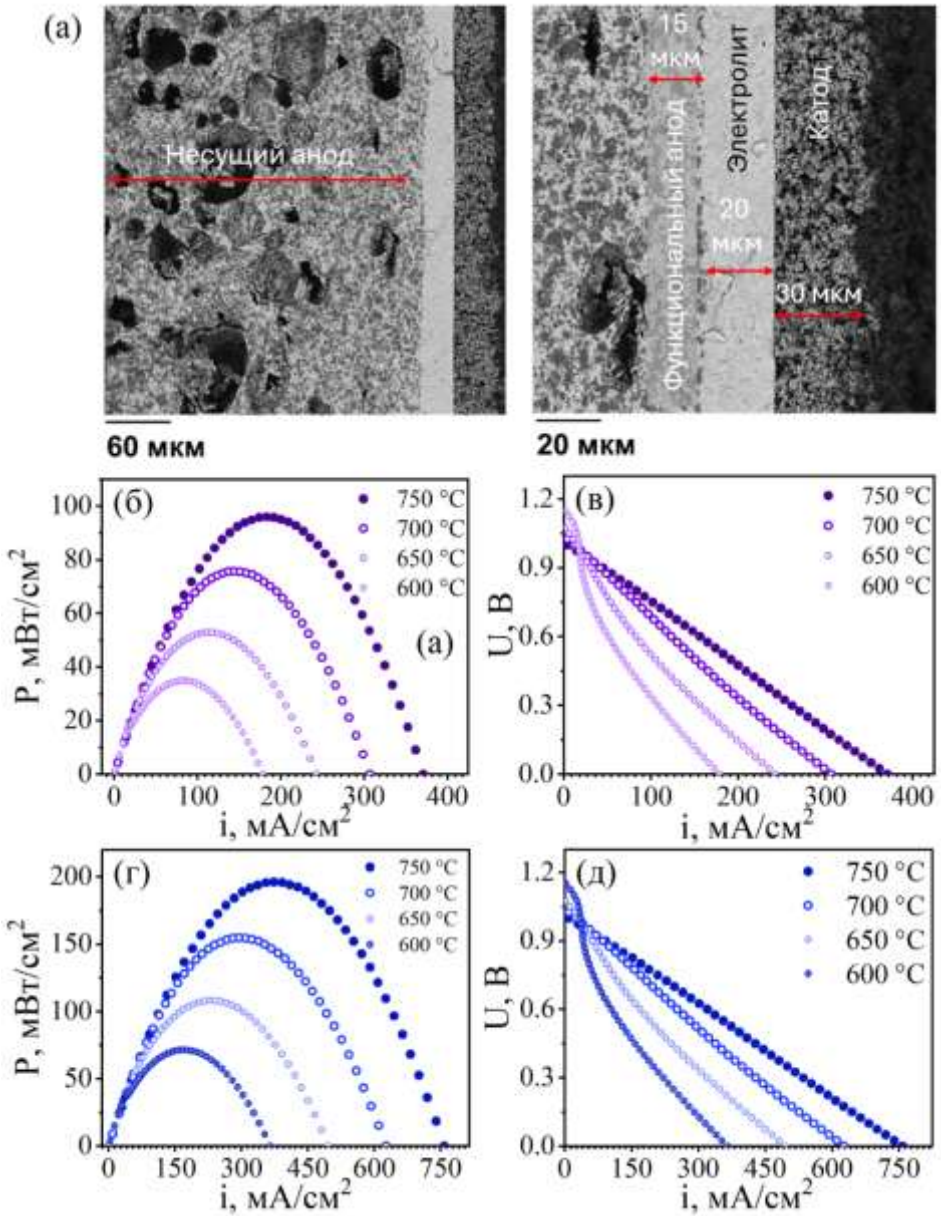



**Рисунок 9** – СЭМ-изображения слома электрохимической ячейки конфигурации NiO-BCZYYb|BCZYYb|PBFN (а) при различных увеличениях, а также удельные мощности и вольтамперные кривые ПКТЭ при различных температурах до (б, в) и после (г, д) активации электродов

Активация катода и анода нитратами празеодима и церия улучшила показатели топливной ячейки, однако значения удельной мощности все равно не превышали 196 мВт/см$^2$ при 750 °C (**рисунок 9г**). Поэтому для определения лимитирующего фактора были отсняты импедансные спектры топливной ячейки до и после активации (**рисунок 10**).

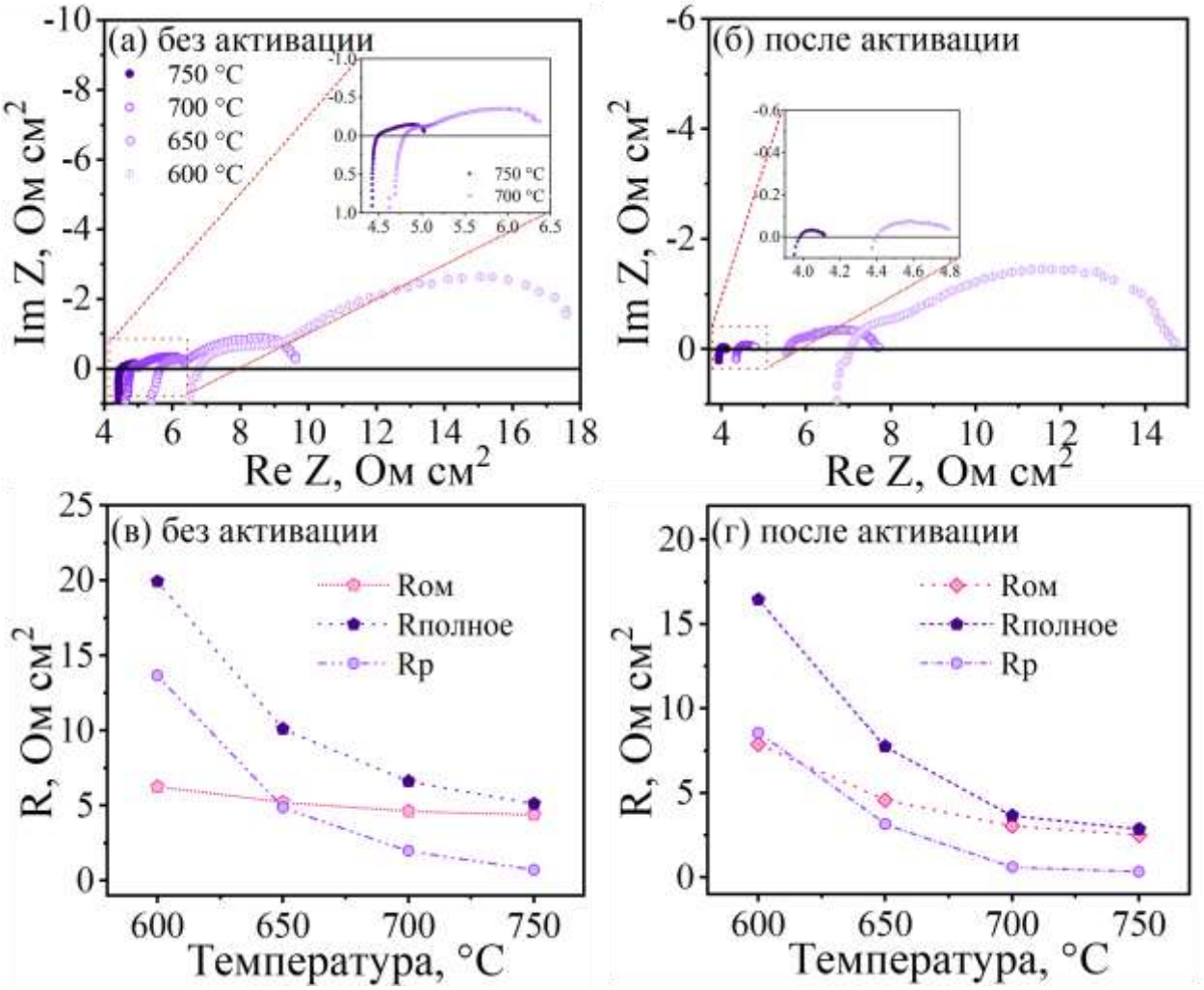



**Рисунок 10** – Спектры импеданса топливной ячейки до (а) и после (б) проведения активации электродов, а также температурные зависимости полного (Rполное), омического (Rом) и поляризационного (Rp) сопротивлений (в, г)

На основании анализа данных ЭИС видно, что активация оказывает значимое влияние на поляризационные характеристики электродов, приводя к их уменьшению с 13,67 до 8,57 Ом см$^2$ при 600 °C и с 0,72 до 0,33 Ом см$^2$ при 750 °C. При этом общее сопротивление ячейки в области температур 650–750 °C изменяется слабо при активации, поскольку контролируется омической составляющей. Следовательно, невысокие показатели мощности топливной ячейки обусловлены неэффективной работой электролита либо же проблемой на межфазной границе электрод/электролит. Тем не менее PBFN материал показал себя как перспективный воздушный электрод для ПКТЭ.

## Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы проведено исследование материалов на основе феррита бария в окислительных и восстановительных условиях для определения состава, обладающего наилучшими характеристиками для электрохимических применений. Опробован ряд известных способов модификации сложных оксидов (A-, B-допирование, создание A-дефицита) и оценено их влияние на физико-химические и электрохимические свойства с целью определения наиболее эффективной стратегии для дизайна электродов протонно-керамических топливных элементов. На основании результатов были сформулированы следующие выводы:

1. Синтезирован ряд сложных оксидов, состав которых описывается общей формулой $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (где Ln – La, Pr и Nd; x = 0,4; 0,5 и 0,6). Установлено, что увеличение концентрации лантаноида приводит к снижению термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) из-за уменьшения вклада химической компоненты в общее расширение образцов. Так, для материалов $Pr_{0,4}Ba_{0,6}FeO_{3-\delta}$ значения ТКЛР в низкотемпературной и высокотемпературной областях составили $16,9\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$ и $24,6\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$ соответственно, в то время как для $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ в этих же условиях они значительно меньше: $13\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$ и $18,9\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$. При одинаковом содержании бария в A-подрешетке празеодим по сравнению с другими исследуемыми допантами обеспечивает наименьшие значения ТКЛР, для $La_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$, например, эта величина составляет $15,9\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$ в низкотемпературном и $23,7\cdot10^{-6}$ $K^{-1}$ в высокотемпературном интервале.

2. Электропроводность образцов, допированных празеодимом, в несколько раз превышает соответствующие величины для составов с другими допантами в восстановительных атмосферах, достигая 5,8 См $см^{-1}$ для керамики $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ при 900 °C в атмосфере водорода, но уступает материалам $La_{0,6}Ba_{04}FeO_{3-\delta}$ в окислительных атмосферах при 550 °C (205 против 244 См $см^{-1}$).

3. Замещение 10 мол.% железа в $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ на никель, кобальт или медь способствует снижению поляризационного сопротивления электродов от 2,08 до 0,28; 0,78 и 0,25 Ом·$см^2$ соответственно при 750 °C в атмосфере воздуха

4. Фазовая устойчивость исследуемых материалов в атмосфере влажного водорода носит ограниченный характер и проявляется в образовании новых фаз в результате глубокого восстановления ионов железа или введенных 3d-катионов при температурах выше 900 °C, ухудшаясь в ряду допантов Ni→Co→Cu. Поэтому применение наиболее устойчивых (никельсодержащих) производных возможно лишь в мягких восстановительных условиях (влажные $H_2$/Ar или $H_2/N_2$).

5. Методом совместной прокатки пленок одного и того же состава $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M = Ni, Co, Cu; y=0; 0,1) изготовлены керамические мембраны толщиной 250 мкм следующей конфигурации: пористый слой|плотный слой|пористый слой. Кислородопроницаемость мембраны, содержащей никель, составила $2{,}0\cdot10^{-3}$ мл $см^{-1}мин^{-1}$, что сопоставимо с литературными данными для мембран на основе ферритов. К этой величине оказался близким и удельный поток кислорода для мембраны состава $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ в среде углекислого газа ($1{,}1\cdot10^{-3}$ мл·$см^{-1}$·$мин^{-1}$). Экспериментально подтвержденная устойчивость этого материала в атмосфере $CO_2$ при температуре 800 °C показывает возможность его использования в электрохимических ячейках для откачки кислорода и открывает перспективы его применения в технологиях электрокаталитического восстановления углекислого газа.

6. Обнаружено, что кислород-ионная проводимость снижается в последовательности Cu≈Ni→Co и составляет 46, 44 и 20 мСм $см^{-1}$ при 775 °C соответственно, что согласуется с данными импедансной спектроскопии. Это указывает на определяющее влияние ионного транспорта на электрохимическую активность исследуемых электродных материалов.

7. В составе единичного протонно-керамического топливного элемента материал $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$ был эффективен в качестве воздушного электрода. После активации электродов нитратами празеодима и церия максимальная удельная мощность ячейки составила 196 мВт/$см^2$ при 750 °C. Анализ импедансных данных выявил, что основным фактором, ограничивающим выходную мощность ячейки, является омическое сопротивление.

**Дальнейшие перспективы:**

Проведенное исследование и его результаты стимулируют дальнейшие работы, направленные на оптимизацию дизайна топливной ячейки с целью снижения омических потерь и достижения высоких значений удельных мощностей. Еще одним вектором развития может быть более глубокое изучение материалов в качестве селективных мембран, так как их характеристики при измерениях в атмосфере воздуха и $CO_2$ были высокими.

**Список цитируемой литературы:**

[1] Ni C. Iron-based electrode materials for solid oxide fuel cells and electrolysers / C. Ni, Zhou J., Zhang Z., Li S., Ni J., Wu K., Irvine J // Energy & Environmental Science. – 2021. – Vol. 14, No. 12. – P. 6287-6319.

**Перечень научных публикаций:**

1. Gordeeva M.A. Functional properties of $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ as symmetrical electrodes for protonic ceramic electrochemical cells / M. A. Gordeeva, A. P. Tarutin, G. N. Starostin, G. K. Vdovin, D. A. Medvedev // Journal of the European Ceramic Society – 2023. – V. 43, № 15. – P. 6946–6955. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.018
2. Matkin D. E. $PrBaFe_2O_{6-\delta}$-based composites as promising electrode materials for protonic ceramic electrochemical cells / D. E. Matkin, M. A. Gordeeva, A. P. Tarutin, D. A. Medvedev // Journal of the European Ceramic Society – 2024. – V. 44, № 10. – P. 5782–5793. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.052
3. Gordeeva M. A. Ba-containing ferrites, $Pr_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$, as symmetrical electrodes and their functional properties in both oxidizing and reducing atmospheres / M. A. Gordeeva, A. P. Tarutin, D. E. Matkin, G. N. Starostin, G. K. Vdodin, D. A. Medvedev // Ceramics International – 2024. – V. 50, № 10. – P. 40417–40428. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.02.067
4. Gordeeva M. A. Transport properties and phase stability of Ni-doped $Pr_{0.6}Ba_{0.4}FeO_{3-\delta}$ as potential symmetrical electrodes for proton-conducting electrochemical cells / M. A. Gordeeva, I.A. Starostina, A.A. Murashkina, G.K. Vdovin, D.A. Medvedev // International Journal of Hydrogen Energy – 2024. – V. 91. – P. 16–28. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.10.115
5. Gordeeva M. A. Thermomechanical behavior of promising mixed ion-electron conductors based on co-doped barium ferrite / M. A. Gordeeva, L. R. Tarutina, A. A. Murashkina // Electrochemical Materials and Technologies – 2025. – V. 4, № 1. – P. 20254048. DOI: 10.15826/elmattech.2025.4.048.
6. Gordeeva M. A. Oxygen-ionic transport of $(Pr,Ba)FeO_3$-based perovskite materials: Results from oxygen permeability experiments / M. A. Gordeeva, G. K. Vdovin, D. A. Medvedev // Journal of Membrane Science – 2025. – V. 733. – P. 124365. DOI: 10.1016/j.memsci.2025.124365
7. Gordeeva M. A. Design of Cu-containing $(Pr,Ba)FeO_3$-based perovskite electrodes for protonic ceramic electrochemical cells / M. A. Gordeeva, G. K. Vdovin, A. A. Murashkina, D. A. Medvedev // International Journal of Hydrogen Energy – 2025. – V. 163. – P. 150834. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.150834
8. Tarutina L.R. Why do $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$-derived complex oxides become one of the most promising electrodes for protonic ceramic electrochemical cells? An explanatory review / L. R. Tarutina, M. A. Gordeeva, D. E. Matkin, M. T. Akopian, A. V. Kasyanova, A. P. Tarutin, N. A. Danilov, G. N. Starostin, I. A. Starostina, D. A. Medvedev, Z. Shao // Chemical Engineering Journal – 2024. – V. 490. – P. 151615. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151615
9. Gordeeva M. A. Are the ohmic and polarization resistances of solid oxide electrochemical cells independent from each other? / M. A. Gordeeva, E.N. Homutinnikova, D. A. Medvedev // International Journal of Hydrogen Energy – 2026. – V. 218. – P. 154040. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2026.154040
10. Gordeeva M. A. Performance tuning of $BaFeO_3$-based electrodes through nickel substitution for protonic ceramic cell applications / M. A. Gordeeva, E.N. Homutinnikova, D. A. Medvedev // Electrochemical Materials and Technologies – 2026. – V. 5, № 3. – P. 20265078. DOI: 10.15826/elmattech.2026.5.078

**Перечень тезисов:**

1. Гордеева М. А. $Pr_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ в качестве электродного материала для симметричных протонно-керамических электрохимических ячеек / М.А. Гордеева, Д.А. Медведев // Сборник тезисов X Международной молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академиков И.В. Курчатова и А.П. Александрова. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С.635.
2. Гордеева М. А. Термомеханические свойства керамических материалов на основе $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ / М.А. Гордеева, А.П. Тарутин, Д.А. Медведев // Сборник тезисов

докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В. Ф. Барковского. – Екатеринбург, Россия. – 2023. С. – 356.

3. Гордеева М. А. Дизайн новых симметричных электродов на основе $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ и их функциональные свойства как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах / М.А. Гордеева, А.П. Тарутин, Г.К. Вдовин, Д.А. Медведев // Сборник тезисов докладов открытого конкурса молодых ученых «Научная высота». – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 33–35.

4. Гордеева М. А. Электрохимические характеристики электродных материалов состава $Pr_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ (x = 0.4, 0.5, 0.6) в окислительной и восстановительной атмосферах / М.А. Гордеева, Г.К. Вдовин, Д.А. Медведев // Сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 181–183.

5. Гордеева М. А. Термомеханические свойства керамических материалов состава $Nd_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ / М.А. Гордеева, А.П. Тарутин, Д.А. Медведев // Сборник трудов второго Всероссийского семинара "Электрохимия в распределенной и атомной энергетике", посвященного 70-летию профессора Хасби Биляловича Кушхова. – Эльбрус, Россия. – 2023. – С. 150–153.

6. Гордеева М. А. Синтез, фазовый состав и микроструктура допированных медью ферритов празеодима-бария в окислительной и восстановительной атмосферах / М.А. Гордеева, Д.А. Медведев // Тезисы докладов XXXIV Российской молодёжной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д. И. Менделеева. – Екатеринбург, Россия. – 2024. – С.201.

7. Гордеева М. А. Электротранспортные свойства материалов состава $Nd_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ / М.А. Гордеева, Д.А. Медведев // Водородная энергетика сегодня: тезисы докладов второй молодежной научной конференции. – Екатеринбург, Россия. – 2024. – С.26–27.

8. Гордеева М. А. Электротранспортные свойства Cu-допированного феррита празеодима бария в окислительных и восстановительных условиях / М.А. Гордеева, Д.А. Медведев // Керамические и керметные материалы: перспективные технологии и устройства КЕРМЕТТЕХ-2024. – Екатеринбург, Россия. – 2024. – С.44–47.

9. Гордеева М. А. Электротранспортные характеристики электродных материалов на основе феррита празеодима-бария, допированного никелем / М.А. Гордеева, Д.А. Медведев // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сочи, Россия. – 2024. – С. 169.

10. Гордеева М. А. Электрохимическая активность электродов на основе феррита празеодима-бария, допированного медью в атмосфере воздуха и влажного водорода / М.А. Гордеева, Д.А. Медведев // Сборник тезисов докладов Третья Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Эльбрус, Россия. – 2024. – С. 114–116.

11. Гордеева М. А. Допированный кобальтом феррит празеодима-бария как материал симметричных электродов для протон-керамических топливных элементов / М. А. Гордеева, Д. А. Медведев // Тезисы докладов XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 165-летию со дня рождения Н. С. Курнакова. – Екатеринбург, Россия. – 2025. – С. 264.

12. Гордеева М. А. Термо- и химико-механическое поведение сложных оксидов наи основе $(Pr,Ba)FeO_{3-\delta}$, допированных кобальтом / М. А. Гордеева // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2025». – Москва, Россия. – 2025.

13. Гордеева М. А. Феррит празеодима-бария, допированный медью, как электродный материал для протон-керамических топливных элементов симметричной конфигурации / М. А. Гордеева, Д. А. Медведев // Тезисы докладов XII Международной

молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2025. – Екатеринбург, Россия. – 2025. – С. 495.

14. Гордеева М. А. Кислород-ионная проводимость материалов на основе феррита празеодима-бария, определенная по результатам экспериментов по кислородопроницаемости / М. А. Гордеева, Е.Н. Хомутинникова, Д. А. Медведев // Тезисы докладов XIII Международной молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2026. – Екатеринбург, Россия. – 2026. – С. 553.

15. Гордеева М. А. Электрохимические характеристики электродов на основе феррита празеодима-бария в контакте с различными классами электролитов / М. А. Гордеева, Е.Н. Хомутинникова, Д. А. Медведев // Сборник тезисов докладов Первого Всероссийского съезда. – Екатеринбург, Россия. – 2026. – С. 476.

**Перечень патентов:**

1. Пат. RU2823277C1 Российская Федерация, МПК H01M 4/88 (2006.01), H01M 8/1246 (2016.01). Способ синтеза электродного порошка на основе феррита лантана-бария / Гордеев Е. В., Гордеева М. А., Осинкин Д. А., Медведев Д. А.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. Заявл. 19.02.2024; опубл. 22.07.2024, Бюл. № 21.

2. Пат. RU2825434C1 Российская Федерация, МПК H01M 4/86 (2006.01), H01M 8/10 (2006.01). Твердооксидный электродный материал на основе феррита празеодима-бария / Гордеева М. А., Вдовин Г. К., Медведев Д. А.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. Заявл. 02.04.2024; опубл. 26.08.2024, Бюл. № 24.

3. Пат. RU2843324C1 Российская Федерация, МПК C01F 17/10 (2020.01), C01F 17/32 (2020.01), C01F 11/02 (2006.01), H01M8/1253 (2016.01), H01M8/126 (2016.01). Способ синтеза электролитного порошка на основе церат-цирконата бария, допированного скандием / Гордеев Е. В., Гордеева М. А., Осинкин Д. А., Медведев Д. А.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. Заявл. 27.09.2024; опубл. 11.07.2025, Бюл. № 10.