На правах рукописи

Филатов Никита Михайлович

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

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:	**Дунюшкина Лилия Адибовна,** доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Официальные оппоненты:	**Красненко Татьяна Илларионовна,** доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН
	Титов Александр Натанович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории электрических явлений ФГБУН Института физики металлов УрО РАН
Ведущая организация:	ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург)

Защита состоится «23» сентября 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=24882

Отзывы 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 работы и степень разработанности темы

Эффективная энергетика является основой устойчивого экономического роста, и поэтому мировой спрос на энергию в последние десятилетия неуклонно растет. Получение электроэнергии с использованием твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является высокоэффективной и экологически чистой технологией. Кроме того, технологии ТОТЭ помогут решить проблемы глобального потепления, децентрализации энергетической системы и сокращения потребления невозобновляемых источников энергии, таких как ископаемое топливо и природный газ. В связи с этим протонпроводящие электролиты привлекают внимание исследователей в течение последних десятилетий, поскольку они обладают значительной электропроводностью в диапазоне средних температур (500-800°C). Тем не менее, чтобы начать массовое производство протонпроводящих ТОТЭ и твердооксидных электролизеров (ТОЭ), необходимо провести поиск высокопроводящих и долговечных протонных электролитов. Известно, что оксиды со структурным типом перовскита $A^{2+}B^{4+}O_3^{-2}$ с катионом щелочноземельного элемента (ЩЗЭ) в узлах подрешетки А и четырехвалентным катионом в узлах подрешетки В обладают высокой протонной проводимостью в атмосфере водяного пара и водородсодержащих газовых средах в среднетемпературном интервале (400-700 °C). Среди них материалы на основе цератов бария и стронция обладают самой высокой электропроводностью, однако они подвержены деградации из-за взаимодействия с диоксидом углерода и водой, приводящего к образованию карбонатов и гидроксидов бария и стронция, что существенно снижает применимость этих материалов в электрохимических устройствах [1-5]. Материалы на основе цирконата бария демонстрируют хорошую химическую стабильность к кислотным оксидам из-за высокой электроотрицательности циркония по сравнению с церием, но их протонная проводимость значительно ниже из-за значительного сопротивления границ зерен [3,4,6–8].

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

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

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

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

1. Синтезировать гафнаты стронция, допированные одной и двумя акцепторными примесями, $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}R_yO_{3-\delta}$ (R = Y, Lu).

2. Изучить фазовый состав, кристаллическую структуру и микроструктуру образцов методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной микроскопии.

3. Модифицировать технологию спекания для получения керамических образцов высокой плотности.

4. Исследовать термическое поведение образцов в сухой и влажной атмосфере.

5. Изучить электропроводность в зависимости от внешних условий (температура, pO_2, pH_2O) постоянно- и переменнотоковыми методами.

6. Изучить способность к гидратации наиболее проводящих образцов.

7. Определить наиболее перспективные для практического применения составы.

8. Апробировать керамику на основе гафната стронция в качестве электролита в амперометрическом датчике для измерения концентрации монооксида азота и паров воды.

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

1. Впервые синтезированы оксиды $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Y, Lu) и определены границы областей образования однофазных твердых растворов.

2. Показано, что электропроводность полученных твердых растворов возрастает в ряду $Y^{3+}\rightarrow Yb^{3+}\rightarrow Sc^{3+}\rightarrow Lu^{3+}$, а также с увеличением концентрации допантов. Образцы, допированные скандием, лютецием и иттрием, являются униполярными протонными проводниками в восстановительных атмосферах при 600°C.

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

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

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

Практическая значимость:

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

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

Методология и методы исследования:

На первом этапе работы на основе анализа литературных данных были выбраны наиболее перспективные акцепторные допанты для гафната стронция. Затем подбирались условия твердофазного синтеза и двухстадийного спекания, обеспечивающие получение плотных однофазных керамических образцов. Следующим шагом являлась всесторонняя аттестация синтезированных фаз: фазовый состав и параметры элементарной ячейки определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах Rigaku, (Япония) и D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с уточнением структуры в программном обеспечении FullProf-2016, визуализацию кристаллической структуры выполняли с помощью программного обеспечения Vesta 3D, а микроструктуру и элементный состав аттестовывали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на электронных сканирующих микроскопах MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) и KYKY-EM8000 (KYKY, Китай). Далее для изучения ключевых функциональных свойств использовали комплекс высокоточных взаимодополняющих методов: термическое расширение — методом дилатометрии в сухой и влажной атмосферах на электронном приборе измерения длины Tesatronic TT-80 (TESA Technology, Швейцария), гидратацию — методом термогравиметрического анализа с использованием термоанализатора TG STA 409 PC Luxx («Netzsch») и термовесов Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer), устойчивость – методом спектроскопии комбинационного рассеяния на Рамановском микроскоп-спектрометре U 1000 (Renishaw, Англия), транспортные характеристики — четырёхзондовым методом на постоянном токе и методом импедансной спектроскопии на потенциостате Zive MP2 (Корея) в широком диапазоне температур, парциального давления кислорода и влажности. Завершающим этапом стало подтверждение практической применимости. Для апробации керамики в качестве электролита был изготовлен и апробирован амперометрический датчик для определения как монооксида азота, так и паров воды.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Личный вклад автора*:*

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

Степень достоверности и апробация работы:

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

Публикации

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

Структура

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость работы, приведены сведения об апробации научной работы.

В первой главе представлен обзор литературы. Рассмотрены структура и фазовые переходы в гафнатах ЩЗЭ, особенности синтеза и спекаемости гафнатов, их термические свойства и химическая стабильность. Обсуждена модель дефектообразования гафнатов, электропроводность и числа переноса, применение этих материалов в электрохимических устройствах.

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

Во второй главе рассмотрены использованные экспериментальные и расчетные методики.

В третьей главе представлены результаты исследования фазового состава, кристаллической структуры, микроструктуры и термического поведения образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb; x=0.05 – 0.20).

Все образцы получены твердофазным методом и спечены при 1600°C в течение 8 часов. Из полученных рентгеновских данных методом рентгеноструктурного анализа были уточнены параметры элементарных ячеек $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb; x=0.05 – 0.20), результаты представлены на рисунке 1 д. Установлено, что все изученные оксиды имеют ромбическую структуру с пространственной группой Pbnm. Установлены области образования однофазных твердых растворов при допировании гафната стронция лютецием, иттрием и иттербием: $x < 0.10$ для иттрия и иттербия и $x < 0.12$ для лютеция. Дифрактограммы для составов,

допированных лютецием, представлены на рисунке 1 б; для составов, допированных иттрием на рисунке 1 в; для составов, допированных иттербием на рисунке 1 г. Сужение области твердых растворов при увеличении ионного радиуса допанта может быть обусловлено возрастающей энергией упругой деформации кристаллической решетки. Для наиболее близкого по ионному радиусу допанта Sc^{3+} к иону Hf^{4+} во всей исследованной области концентраций допанта ($x \leq 0.20$) образуются однофазные твердые растворы (рисунок 1 а).

Температурные зависимости термического линейного расширения керамических образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M= Sc, Lu, Y, Yb) в сухой атмосфере являются линейными, а во влажной атмосфере имеют характерный перегиб в диапазоне 500–800 °C, связанный с гидратацией/дегидратацией образцов. Для образцов, допированных скандием, температурная зависимость термического линейного расширения представлена на рисунке 2 в. Значения ТКЛР лежат в диапазоне от $9.2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для недопированного гафната стронция до $10.3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для состава $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Эти значения близки к ТКЛР распространенных твердых электролитов (рисунок 2 г), что говорит о возможности применения известных электродных материалов в электрохимических устройствах с электролитом на основе гафната стронция.

Согласно данным термогравиметрического исследования образцов, допированных лютецием и скандием, степень их гидратации составляет ~90%. Высокое значение степени гидратации говорит о незначительном вкладе электростатического отталкивания и ассоциации дефектов в процессы протонного переноса. Для иллюстрации на рисунке 2 а, б представлены результаты для образцов $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$. Стандартные энтальпии гидратации составили -110 кДж/моль для $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и -116 кДж/моль для $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$, что сравнимо с энтальпиями гидратации для других протонпроводящих электролитов.

Результаты исследования методом КР-спектроскопии порошка $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ указывают на то, что при низких температурах на поверхности оксида протекает адсорбция воды и углекислого газа, а при нагревании происходит десорбция. В воздушной атмосфере при температурах выше 400 °C карбонаты и гидроксиды в порошке гафната стронция не обнаружены после выдержки при 600°C в течение 150 часов, что указывает на его химическую устойчивость.

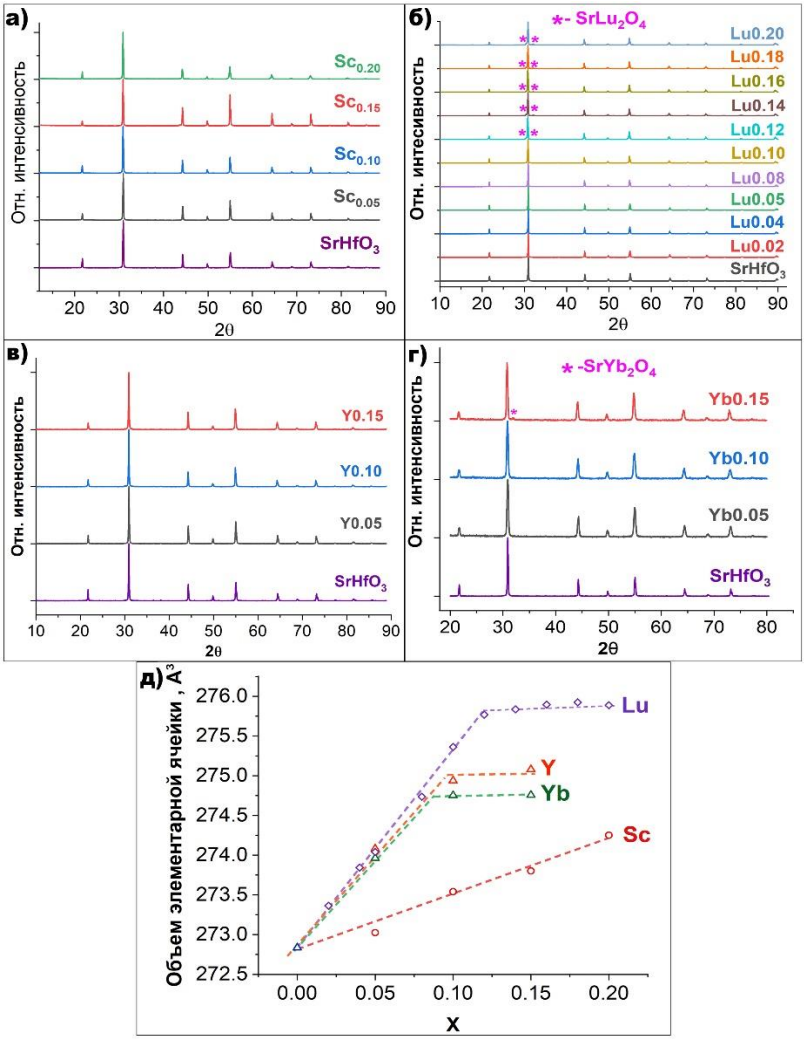


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.20) (а); $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.20) (б); $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.15) (в); $SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05-0.15) (г); зависимость объема элементарной ячейки от концентрации допанта в $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) (д).

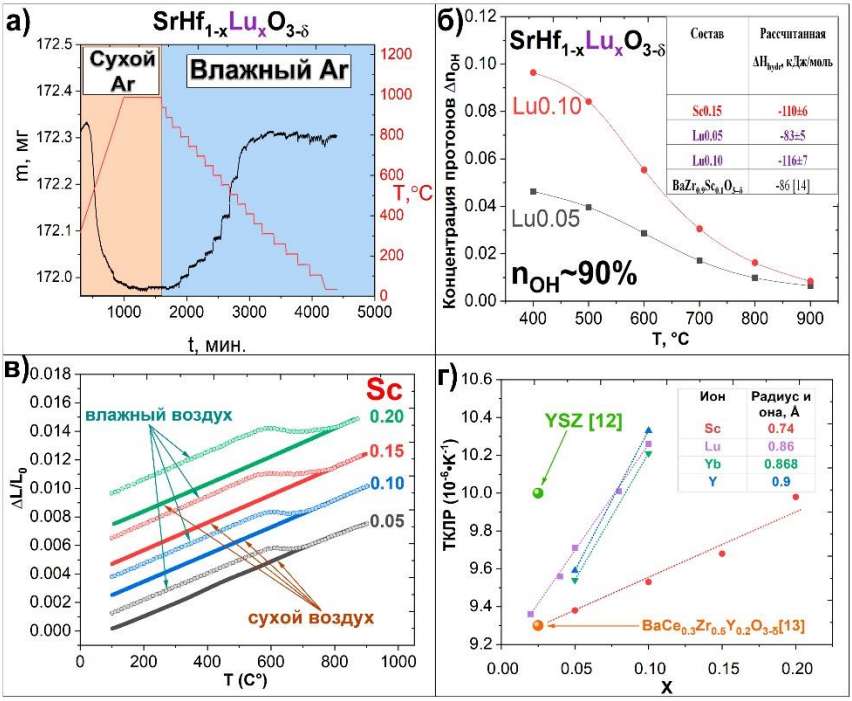


Рисунок 2 - Изменение веса при гидратации/дегидратации $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ (а); температурная зависимости концентрации протонов для $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) (б); зависимости относительного линейного расширения от температуры для образцов в сухом и во влажном воздухе для $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20) (в); зависимость ТКЛР от концентрации допанта для систем $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb; x=0.05 – 0.20) (г).

В главе 4 представлены результаты изучения электропроводности оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y). Как общая электропроводность, так и ионная проводимость образцов растет с увеличением концентрации допанта, в ряду $Y^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Sc^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$ (рисунок 3 е) и с увеличением влажности атмосферы. Наиболее высокой проводимостью обладают образцы $SrHf_{0.80}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ (рисунок 3 а) и $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$: соответственно 5.2 мС·см$^{-1}$ и 6.2 мС·см$^{-1}$ во влажном воздухе при 700 °C.

Анализ зависимостей общей проводимости σ_{tot} образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) от pO_2 показал, что в сухой окислительной атмосфере ($pH_2O \approx 100$ Па) преобладает дырочная проводимость, так как тангенс угла наклона зависимости $\log \sigma_{tot} - \log pO_2$ близок к 1/4. Во влажных окислительных атмосферах ($pH_2O \approx 3$ кПа) оксиды проявляют смешанную ионно-

дырочную проводимость. В качестве примера на рисунке 3 б приведены зависимости проводимости от pO_2 в сухой и влажной атмосферах для $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 – 0.20).

При уменьшении pO_2 проводимость выходит на плато, что указывает на преобладающий ионный перенос. При температуре 600 °C зависимости ионной проводимости оксидов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$, $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ от pH_2O в логарифмических координатах имеют тангенс угла наклона ~1/2, характерный для протонной проводимости (рисунок 3 г). С увеличением температуры тангенс угла наклона уменьшается, что можно объяснить увеличением вклада ионов кислорода в ионную проводимость из-за дегидратации и увеличения подвижности ионов кислорода. В случае допирования гафната стронция иттербием доля кислород-ионного переноса существенна в температурном интервале 600-800 °C.

В общем случае ионная проводимость протонпроводящих оксидов определяется переносом как ионов кислорода, так и протонов. Для того чтобы оценить долю кислород-ионной проводимости, зависимости ионной проводимости от парциального давления паров воды в логарифмических координатах при температуре 600°C (при которой наклон характерен для протонной проводимости), экстраполировали в область низких pH_2O, в которой доля протонной проводимости становится пренебрежимо малой и полученное значение проводимости можно считать кислород-ионной проводимостью. На рисунке 3 д представлена экстраполяция ионной проводимости в область сухих атмосфер (pH_2O =1 Па), позволившая оценить кислородную проводимость образца $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ($\sigma_{O}^{2-} \lesssim 7.7 \cdot 10^{-6}$ См·см$^{-1}$). Для сравнения кислород-ионная проводимость оксида $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ была рассчитана по уравнению Нернста-Эйнштейна с использованием коэффициента диффузии вакансий кислорода в $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, представленного в работе [15]. Она составила ~10^{-6} См·см$^{-1}$. Хорошее согласие полученных величин (в пределах одного порядка) показывает, что кислород-ионная проводимость в $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при температуре 600°C почти на 3 порядка меньше ионной проводимости. Следовательно, оксиды $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ можно считать униполярными протонными проводниками в восстановительных условиях ($pO_2 < 10^{-4}$ атм) при 600°C. С повышением температуры возрастает доля переноса ионов кислорода.

Спектры импеданса для образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) были получены в сухом ($pH_2O \approx 100$ Па) и влажном воздухе ($pH_2O \approx 3$ кПа) в диапазоне температур 350 – 650°C, и диапазоне частот от 1 МГц до 0.1 Гц с разрешением 30 точек на декаду. Спектры снимались на симметричных ячейках с пористыми серебряными электродами. Для разделения вкладов объема и границ зерен использовали метод распределения времен релаксации (DRT). Зависимости проводимости объема и границ зерен в сухой и влажной атмосфере для образца $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ представлены на рисунке 3 в.

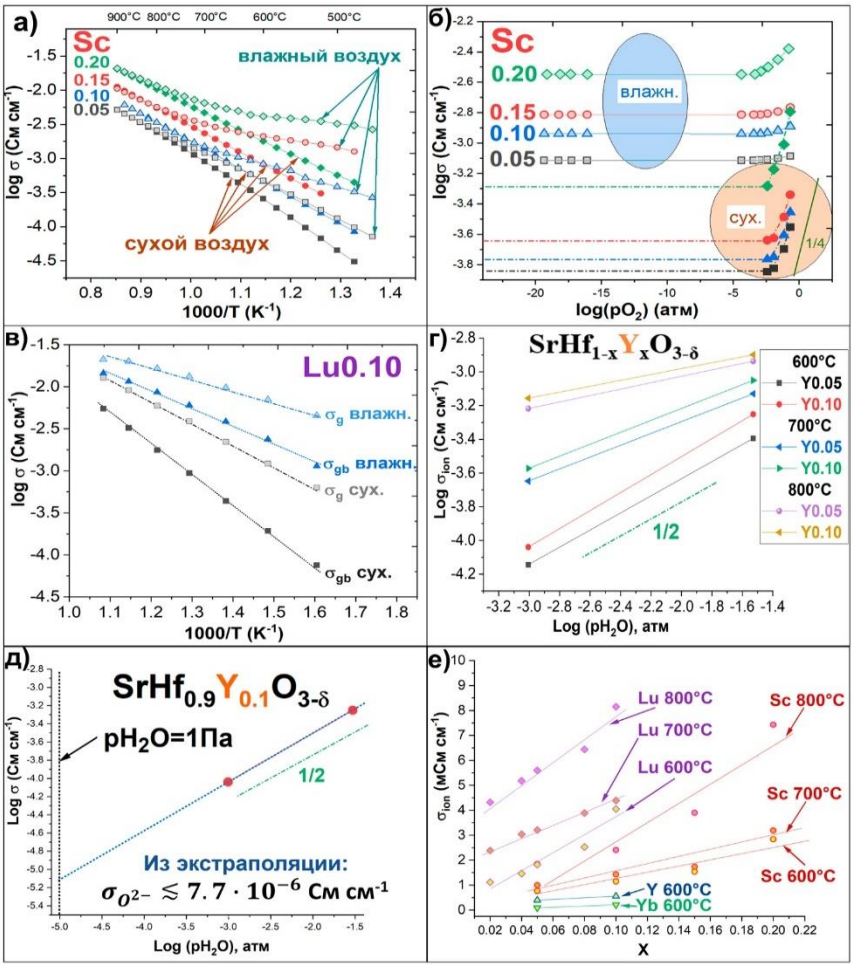


Рисунок 3 - Зависимости электропроводности от температуры в сухом и влажном воздухе: $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05–0.20) (а); зависимости электропроводности образцов $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ от pO_2 в сухой и влажной атмосфере при температуре 600°C; температурные зависимости проводимостей границ зерен и объема зерна в сухом и влажном воздухе для $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ (в); зависимость ионной проводимости от pH_2O для образцов $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05, 0.10) при температурах 600-800°C (г); аппроксимация зависимости ионной проводимости от pH_2O для образца $SrHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при температуре 600°C в область сухих атмосфер (д); зависимости ионной проводимости от концентрации допанта во влажном воздухе для $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y) (е).

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

В главе 5 рассмотрены физико-химические свойства содопированных гафнатов стронция составов $SrHf_{0.8-x}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.05) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.10). Так как Sc^{3+} с координационным числом VI имеет близкий ионный радиус (0.745 Å) к замещаемому Hf^{4+} (0.71 Å), разумно предположить, что содопирование, наряду со скандием, более крупными ионами Y^{3+} (0.90 Å) и Lu^{+3} (0.86 Å) будет способствовать увеличению ионной проводимости за счет увеличения свободного объема для миграции ионов, при сохранении концентрации вакансий. За основу был взят гафнат стронция, допированный скандием, так как для него характерна наиболее широкая область образования твердых растворов (>20 мол.%).

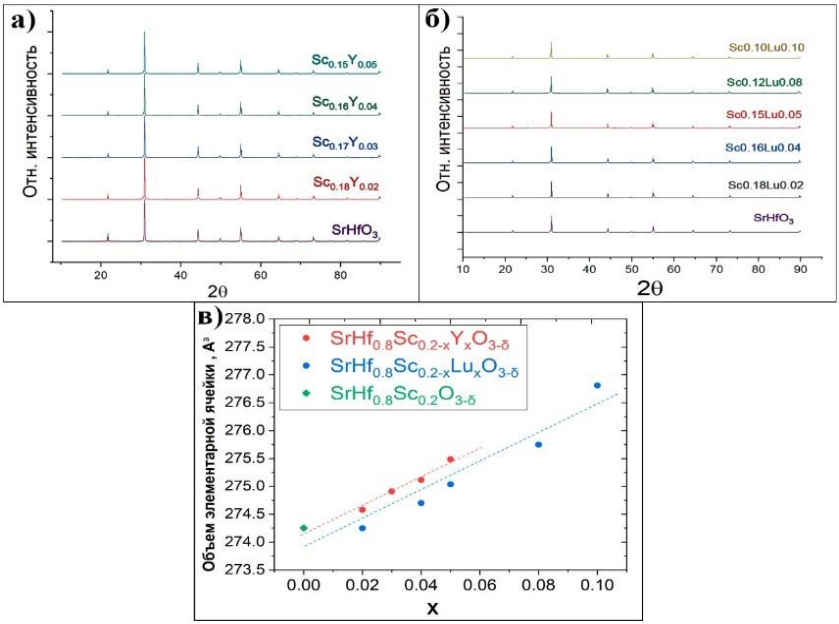


Рисунок 4 - Дифрактограммы порошков $SrHf_{0.8-x}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0-0.05) (а); дифрактограммы порошков $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) (б). Зависимости объема элементарной ячейки от концентрации допантов для содопированных гафнатов стронция (в).

Все образцы получены твердофазным методом и спечены при 1600°C в течение 8 часов. Все образцы однофазны по данным РФА и ЭДРС. По данным СЭМ все керамические образцы обладали низкой пористостью и морфологией, соответствующей плотной керамике. Значения ТКЛР близки к данным для оксидов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y). Дифрактограммы

содопированных иттрием и лютецием гафнатов стронция и зависимости объема элементарной ячейки от концентрации содопанта представлены на рисунке 4.

Исследования электропроводности образцов четырехзондовым методом на постоянном токе показали, что частичное замещение скандия иттрием в оксидах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению проводимости по сравнению с исходным составом $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ (рисунок 5 а). Содопирование лютецием, напротив, заметно увеличивает проводимость оксидов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (рисунок 5 б), например, во влажном воздухе при температуре 700 °С проводимость $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ составляет соответственно 12 мС·см$^{-1}$ и 6.5 мС·см$^{-1}$.

Исследования зависимости проводимости от pO_2 показали, что в сухой окислительной атмосфере в оксидах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ преобладает дырочная проводимость, а с увеличением влажности – смешанная ионно-дырочная проводимость (рисунок 5 д). Из зависимостей ионной проводимости от pH_2O можно сделать вывод, что во влажных восстановительных атмосферах, при температуре 600 °С в оксидах $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ доминирует перенос протонов (рисунок 5 г), однако с увеличением температуры возрастает вклад ионов кислорода в ионную проводимость, что можно объяснить уменьшением концентрации протонов из-за дегидратации и увеличением подвижности ионов кислорода.

Анализ данных импедансной спектроскопии показал, что проводимость содопированных оксидов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ лимитируется высоким сопротивлением границ зерен, как и в случае образцов, содержащих один допант. Проводимости как объема, так и границ зерен увеличиваются с ростом концентрации содопанта и влажности атмосферы. В оксиде $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ проводимость границ зерен существенно выше, чем в $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$, что может быть обусловлено сегрегацией лютеция на границах зерен (рисунок 5 в).

Содопирование лютецием существенно повышает общую электропроводность относительно $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, но увеличивает вклад дырочной проводимости. В воздушной атмосфере (pH_2O = 3.0 кПа) при 800 °С для $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ t_{ion} = 0.71, в то время как для $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ $t_{ион}$ = 0.54. Такое существенное падение доли ионного переноса может существенно ухудшить коэффициент полезного действия электрохимических устройств в связи с возникающим паразитным током утечки через электролит. Однако ионная проводимость образца $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ наиболее высокая среди исследованных образцов: σ_{ion} = 6.8 мСм·см$^{-1}$ при 700 °С.

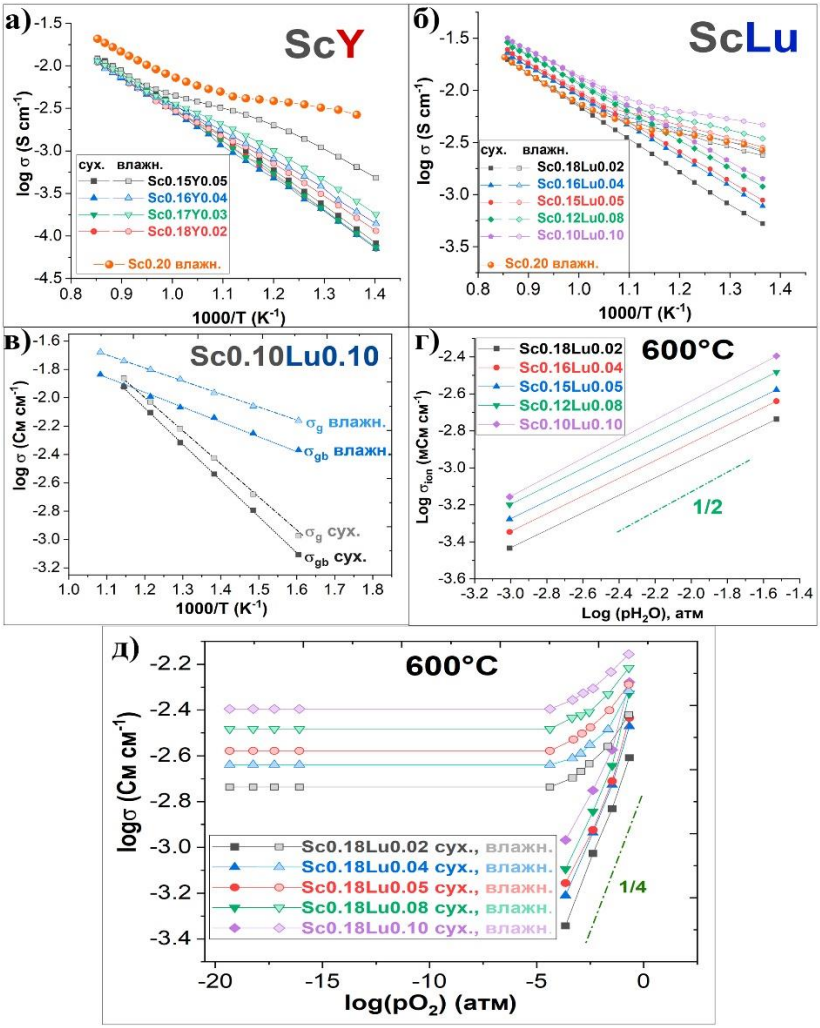


Рисунок 5 - Зависимости проводимости от температуры в сухой и влажной атмосфере для $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.05) (а) и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02 – 0.10) (б) в сравнении с исходным составом $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$; проводимости границ зерен и объема зерна для наиболее проводящего состава $SrHf_{0.8}Sc_{0.10}Lu_{0.10}O_{3-\delta}$ (в); зависимости проводимости от pH_2O образцов $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) при 600°C (г); зависимости проводимости $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.02-0.10) от pO_2 в сухом и влажном воздухе при 600°C (д)

В главе 6 описано изготовление и приведены результаты аттестации датчика на основе плотной керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ для измерения концентраций монооксида азота и паров воды в азоте. Датчик, изготовленный из керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$, может использоваться для измерения концентрации H_2O в азоте в широком диапазоне температур: в области высоких температур (650–800°C) $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ используется как кислород-ионный электролит, а при температурах 500–600°C – как протонный электролит. Амперометрический датчик на основе электролита $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ эффективно измеряет концентрации NO (рисунок 6 а, б) и H_2O при высоких температурах (700–800°C), при которых в $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ доминирует кислород-ионная проводимость, и концентрацию H_2O при более низких температурах (500–600°C), при которых в $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ преобладает протонная проводимость. Датчик продемонстрировал высокую чувствительность к примесям NO (рисунок 6 в) и H_2O (рисунок 6 г) в азоте, высокую воспроизводимость и малое время отклика на изменение концентрации целевых компонентов.

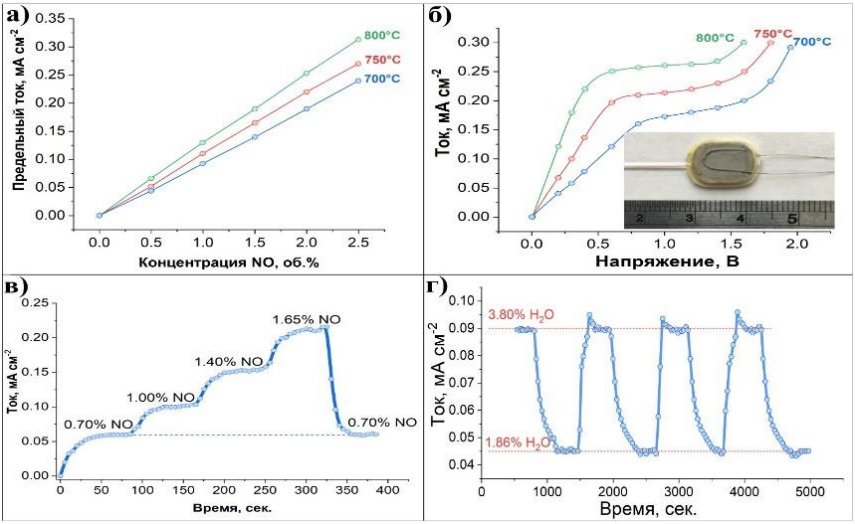


Рисунок 6 - Вольтамперные характеристики амперометрического датчика NO в смеси N_2 + 2.0 об.% NO при различных температурах (а); зависимость предельного тока от NO концентрации в N_2 + NO смеси (б), вставка на рисунке (б): фотография изготовленного датчика; динамический отклик сигнала датчика на изменения концентрации NO от 0.70 до 1.65 об.% при 750°C (в); динамический отклик сигнала датчика на изменения концентрации H_2O в азоте с 1.86 до 3.80 об.% при 700°C (д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

6. С помощью метода КР спектроскопии установлено, что оксиды на основе гафната стронция не взаимодействуют с водяным паром и углекислым газом в воздушной атмосфере. При низких температурах на поверхности акцепторно-допированного гафната стронция адсорбируется водяной пар и углекислый газ из окружающей атмосферы. При температуре

выше 400 °С примеси карбонатов и гидроксидов в порошках $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ не обнаружены, что свидетельствует об устойчивости образцов к парам воды и диоксиду углерода.

7. Исследована электропроводность образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu). Как общая (на воздухе), так и ионная электропроводность увеличиваются с увеличением концентрации допанта в ряду $Y^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Sc^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$. Наибольшей ионной проводимостью обладают составы $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.9}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$ (3.2 мСм·см$^{-1}$ и 4.4 мСм·см$^{-1}$, 700°С, pH_2O = 3 кПа). В сухой окислительной атмосфере в оксидах $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu) преобладает дырочная проводимость. Во влажных окислительных атмосферах оксиды проявляют смешанную ионно-дырочную проводимость. При $pO_2 < 10^{-4}$ атм в исследованных оксидах преобладает ионный перенос. Анализ влияния влажности на ионную проводимость показал, что при температуре 600 °С в оксидах $SrHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$, $SrHf_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrHf_{1-x}Lu_xO_{3-\delta}$ реализуется близкий к униполярному протонный перенос, однако с увеличением температуры возрастает вклад ионов кислорода в ионную проводимость, что можно объяснить уменьшением концентрации протонов из-за дегидратации и увеличением подвижности ионов кислорода. В оксидах, допированных иттербием, доля кислород-ионного переноса существенна в температурном интервале 600-800 °С.

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

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

10. На основе комплексного анализа данных по электропроводности установлено, что оксиды $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ и $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ являются перспективными протонными электролитами благодаря высокой ионной проводимости в сочетании с высокими числами переноса протонов. Оксиды $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ могут быть рекомендованы для применения в качестве ионно-электронных мембран благодаря высокой смешанной дырочно-ионной проводимости во влажных окислительных атмосферах.

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

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zajac, W. Applicability of Gd-doped $BaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaCeO_3$ and SrCeO3 proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells / W. Zajac, D. Rusinek, K. Zheng, J. Molenda // Central European Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 11. – P. 471–484.

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

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

4. Medvedev, D.A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes / D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2016. – Vol. 75. – P. 38–79.

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

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

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

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

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

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

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

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

13. Ochrombel, R. Thermal expansion of EB-PVD yttria stabilized zirconia / R. Ochrombel, J. Schneider, B. Hildmann, B. Saruhan // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – №. 12. – P. 2491–2496.

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

15. Kreuer, K.D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K.D. Kreuer, St. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 145. – №. 1-4. – P. 295–306.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

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

2. Dunyushkina, L.A. Proton-conducting alkaline earth hafnates: A review of manufacturing technologies, physicochemical properties and electrochemical performance / L.A. Dunyushkina, S.A. Belyakov, N.M. Filatov // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – Vol. 43. – №. 15. – P. 6681–6698.

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

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

5. Balakireva, V. Sintering of high-density $BaHf_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ ceramics for proton-conducting electrochemical cells / V. Balakireva, N. Filatov, T. Kuznetsova, A. Pankratov, A. Koryakov, L. Dunyushkina // Electrochem. Mater. Technol. – 2026. – Vol. 5. – Art. 20265067.

Патенты:

1. Филатов Н.М., Калякин А.С., Волков А.Н., Мирзаянц Д.П., Данилов Ю.В. Способ измерения концентрации оксида азота в газовой смеси с азотом : пат. 2842870 C1 Российская

Федерация, МПК G01N 27/407 (2006.01). № 2025104395; заявл. 26.02.2025; опубл. 02.07.2025; патентообладатель ФГБУН ИВТЭ УрО РАН. – 10 с.: ил.

Тезисы докладов:

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

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

3. Филатов Н.М. Транспортные свойства и структура гафнатов стронция, допированных иттербием : тезисы доклада / Филатов Н.М., Беляков С.А., Дунюшкина Л.А. // XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», посвященная 65-летию Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. – 2023. – С. 259–262.

4. Филатов Н.М. Transport properties and structure of strontium hafnates yttrium, ytterbium and scandium doped : abstract / Филатов Н.М., Беляков С.А., Дунюшкина Л.А. // Book of Abstracts 8th International School-Conference of Young Scientists 2023. Crystallography and Crystal Chemistry of Energy Materials. – Skolkovo. – 2023.

5. Филатов Н.М. Транспортные свойства и структура гафнатов стронция, допированных иттрием и иттербием : тезисы доклада / Филатов Н.М., Кольчугин А.А., Дунюшкина Л.А. // Сборник трудов Третьего Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – 2024. – С. 163–166.

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

7. Филатов Н.М. Синтез, структура и электрические свойства гафната стронция, допированного лютецием : тезисы доклада / Филатов Н.М., Сырейщиков И.Л., Дунюшкина Л.А. // Тезисы докладов XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2025. – С. 366.