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

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Медведев Дмитрий Андреевич

доктор химических наук

Екатеринбург – 2026

Оглавление

Глава 1 Литературный обзор ... 12
1.1 Введение в топливные элементы ... 12
1.2 Твердооксидные топливные элементы ... 18
1.3 Кислородные электроды ТОТЭ и ПКТЭ ... 21
1.4 Кислородные электроды на основе $BaFeO_{3-\delta}$ ... 23
1.5 Структурный полиморфизм $BaFeO_{3-\delta}$ ... 23
1.6 Основные характеристики материалов на основе $BaFeO_{3-\delta}$ ... 25
1.7 Обоснование выбора объектов исследования, постановка цели и задачи диссертационной работы ... 30
Глава 2 Экспериментальные методы ... 32
2.1 Получение порошков и керамических материалов ... 32
2.2 Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия ... 32
2.3 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ ... 33
2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ... 33
2.5 Дилатометрия ... 33
2.6 Электротранспортные свойства ... 34
2.6.1 Электропроводность в зависимости от температуры ... 34
2.6.2 Методы изготовления симметричных электрохимических ячеек ... 34
2.6.3 Аттестация электрохимических ячеек ... 34
2.7 Аттестация топливного элемента ... 35
2.7.1 Методика изготовления единичного элемента ... 35
2.7.2 Оценка электрохимических характеристик топливного элемента ... 35
2.8 Кислородопроницаемость керамических мембран ... 36
2.8.1 Изготовление трехслойных керамических мембран ... 36
2.8.2 Аттестация мембран ... 37
Глава 3 Физико-химические и электрохимические свойства модифицированных лантаноидами (Ln- La, Pr и Nd) материалов на основе $BaFeO_{3-\delta}$ ... 40
3.1 Особенности кристаллической структуры материалов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ... 40
3.1.1 Фазовый состав и микроструктура материалов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ... 40
3.1.2 Фазовая устойчивость образцов в окислительных и восстановительных условиях при повышенных температурах ... 44
3.1.3 Микроструктура образцов после восстановительного обжига ... 48
3.2 Термомеханические свойства материалов ... 51
3.3 Электропроводность керамических материалов ... 61

3.4 Особенности электрохимического поведения электродов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ в окислительной и восстановительной атмосферах ... 65
3.4.1 Электрохимические характеристики электродов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ ... 65
3.4.2 Электрохимические характеристики электродов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ ... 68
3.5 Выводы к Главе 3 ... 73
Глава 4 Модификация электродов на основе $(Pr,Ba)FeO_{3-\delta}$ путем частичного замещения железа катионами с переменной валентностью ... 74
4.1 Фазовая устойчивость материалов в окислительной и восстановительной атмосферах ... 74
4.2 Микроструктура образцов до и после восстановительного обжига при различных температурах ... 78
4.3 Химическая совместимость материалов электрода и электролита ... 82
4.4 Исследование химического состава поверхности методом РФЭС ... 83
4.5 Электропроводность в зависимости от температуры в различных атмосферах ... 87
4.6 Электрохимическая аттестация электродов PBFM ... 89
4.6.1 Поляризационные сопротивления электродов в зависимости от температуры ... 89
4.6.2 Поляризационные сопротивления электродов в зависимости от pO_2 ... 95
4.7 Выводы к Главе 4 ... 98
Глава 5 Практические аспекты применения материалов на основе $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (M - Co, Cu или Ni) ... 100
5.1 Кислородопроницаемые мембраны ... 100
5.1.2 Микроструктура керамических мембран на основе $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ ... 100
5.1.3 Кислородопроницаемость трехслойных мембран ... 101
5.1.4 Оценка амбиполярной проводимости ... 106
5.1.5 Кислородопроницаемость мембран в условиях закачки/откачки кислорода ... 111
5.1.6 Кислородопроницаемость в атмосфере CO_2 ... 112
5.2 Топливные элементы ... 115
5.2.1 Микроструктура топливной ячейки с воздушным PBFN электродом ... 116
5.2.2 Мощностные характеристики топливной ячейки с PBFN электродом ... 117
5.3 Выводы к главе 5 ... 120
Заключение ... 121
Список использованных источников ... 123
ПРИЛОЖЕНИЕ А ... 137
ПРИЛОЖЕНИЕ Б ... 149
ПРИЛОЖЕНИЕ В ... 153

Введение

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 обусловливает 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, 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 A-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 ферритов 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 А-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 протон-керамических электрохимических ячеек.

5. Доказана возможность применения оптимизированного состава $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$ (PBFN) 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 исследований:

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 $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (M = Ni, Co, Cu).

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.

Перечень научных мероприятий:

1. X Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2023, Екатеринбург, 15–19 мая 2023 г.
2. XXXIII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 24–27 апреля 2023 г.
3. XXXIV Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 23–26 апреля 2024 г.
4. Молодежная научная конференция «Водородная энергетика сегодня», Екатеринбург, 17 мая 2024 г.
5. Первая всероссийская конференция КЕРМЕТТЕХ. Керамические и керметные материалы: перспективные технологии и устройства, Екатеринбург, 10–11 сентября 2024 г.
6. XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 17–21 сентября 2023 г.
7. XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сочи, **7**–12 октября 2024 г.
8. XXXV Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 22–25 апреля 2025 г.
9. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025», Москва, 11–25 апреля 2025 г.
10. XII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2025, Екатеринбург, 19–23 мая 2025 г.

11. XIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2026, Екатеринбург, 18–22 мая 2026 г.

12. Первый Всероссийский съезд по высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, 30 июня – 3 июля 2026 г.

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.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Введение в топливные элементы

Современная цивилизация, столкнувшись с беспрецедентным по масштабам и темпам антропогенным воздействием на климатическую систему, а также с отчетливо наблюдаемыми последствиями этого воздействия в виде необратимых изменений природных условий, вынуждена констатировать нарастающую угрозу глобального потепления **рисунок 1.1а** [1–3]. Ускоряющееся таяние криосферы, учащение экстремальных метеорологических явлений, таких как засухи или наводнения, а также постепенное закисление океанов – все это представляет собой лишь часть комплекса взаимосвязанных проблем, возникающих с неуклонным ростом концентрации парниковых газов как результат деятельности человека (главным образом, диоксида углерода), **рисунок 1.1б** [4]. Для смягчения этих процессов, сформулированных в рамках Парижского соглашения [5] и требующих немедленной практической реализации, необходима трансформация текущего энергетического уклада. Такая трансформация подразумевает не просто модернизацию, а практически полную замену ископаемого топлива на альтернативные источники энергии с целью минимизации выбросов парниковых газов. Среди множества потенциальных решений, включающих развитие солнечной и ветровой генерации, ядерной энергетики и технологий улавливания углерода, особое место занимает концепция водородной экономики, которая представляет собой переход к энергоносителю с высокой плотностью энергии [6–8]. Использование водорода в качестве энергоносителя обеспечивает возможность создания экологически необходимого углеродно-нейтрального цикла. В этом контексте водородная энергетика рассматривается не как альтернатива, а как важное дополнение к возобновляемой генерации, выполняющее функции долгосрочного хранения и транспортировки энергии, а также обеспечения экологически чистым топливом наиболее трудно обезуглероживаемых секторов: тяжелого транспорта, металлургии и химической промышленности, где прямое использование электроэнергии затруднено.

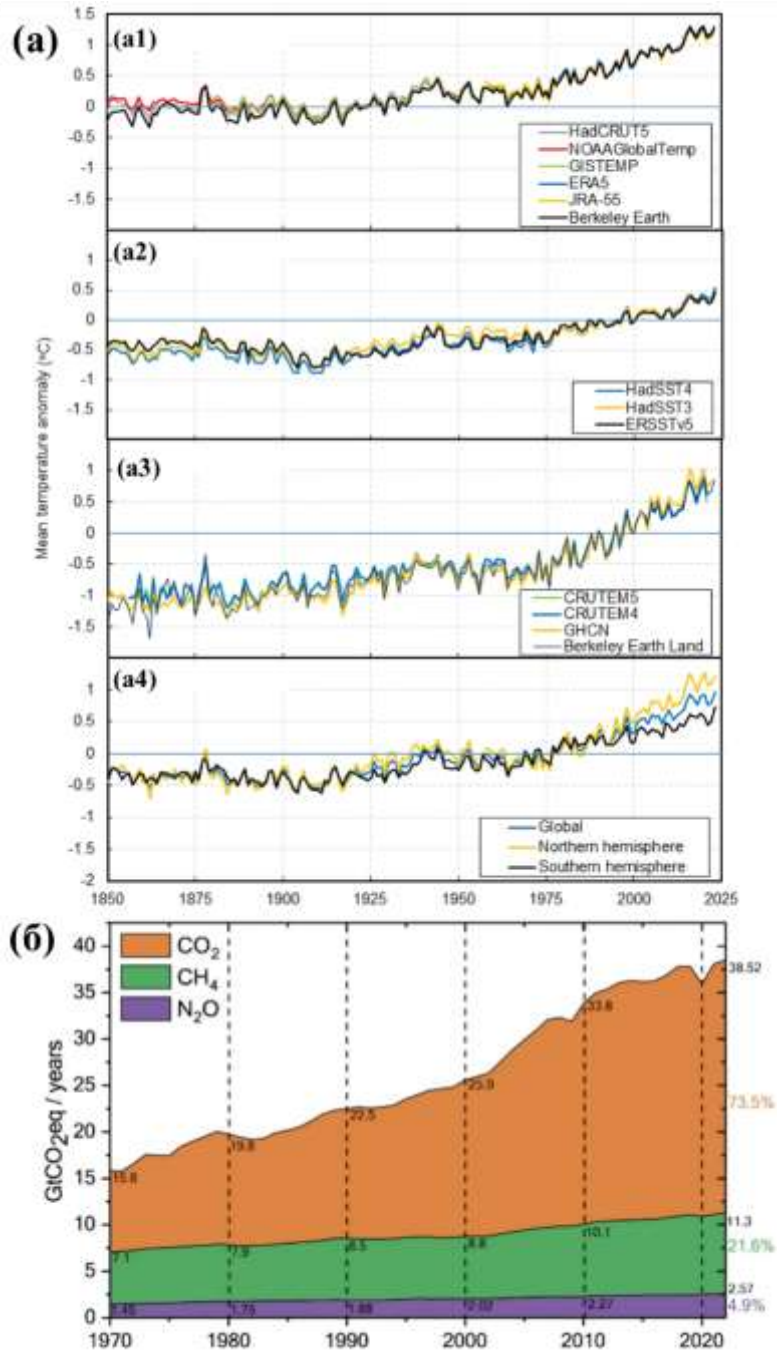


Рисунок 1.1 – (а): Ежегодная глобальная аномалия средней температуры за период с 1850 по 2023 год по сравнению с эталонной средней температурой за период с 1850 по 1900 год (a1); Ежегодная глобальная разница средней температуры поверхности моря за период с 1850 по 2023 год по сравнению с эталонной средней температурой за период с 1981 по 2010 год (a2); Ежегодная глобальная разница средней температуры поверхности суши за период с 1850 по 2023 год по сравнению с эталонной средней температурой за период с 1981 по 2010 год. Эталонная средняя температура за период 1981–2010 годов (a3), Среднегодовая аномалия температуры относительно 1961–1990 годов для северного и южного полушарий и всего мира (данные HadCRUT5) (a4). Данные и график взяты из [3]. (б): Изменение количества выбросов парниковых газов с 1970 по 2022 год; данные получены в EGRID [4]

Развитие водородной энергетики является сложной междисциплинарной задачей и характеризуется исключительным разнообразием технологических подходов, охватывающих всю цепочку от производства и хранения водорода до его конечного преобразования в полезную работу [7–9]. Одним из наиболее эффективных и перспективных устройств для такого преобразования служат топливные элементы – электрохимические генераторы, которые напрямую преобразуют химическую энергию топлива и окислителя в электричество, минуя малоэффективные стадии горения и теплового цикла, неизбежно связанные с потерями на нагрев рабочего тела [10–12].

Работа топливных элементов, основанная на процессах раздельного окисления водорода (или иного топлива) и восстановления кислорода на соответствующих электродах, позволяет достигать величин КПД, существенно превышающего таковой у лучших тепловых машин, а на практике приближаться к значениям 60–70%. Существует несколько основных типов топливных элементов, классифицируемых прежде всего по природе используемого электролита, который и определяет рабочие температуры, применяемые материалы, требования к чистоте топлива и, в итоге, области потенциального применения. Среди таковых можно отметить щелочные, твердополимерные (топливные элементы с полимерно-электролитной мембраной, ПЭМТЭ), функционирующие при низких температурах (60–80 °C), фосфорнокислые (фосфорнокислый топливный элемент, ФКТЭ), рабочий температурный диапазон которых составляет 150–200 °C, расплавленно-карбонатные (расплав карбонатные топливные элементы, РКТЭ), температуры эксплуатации которых находятся в интервале 600–700 °C и, наконец, твердооксидные (твердооксидные топливные элементы, ТОТЭ), работающие в наиболее широком диапазоне: от 400 до 1000 °C. Каждая из этих технологий, имея свои сильные и слабые стороны, находит свою нишу в формирующейся инфраструктуре водородной энергетики, причем выбор конкретного типа топливных элементов диктуется как условиями эксплуатации, так и экономическими соображениями (**Таблица 1.1** и **рисунок 1.2**).

Таблица 1.1 – Сравнение различных типов топливных элементов [12]

Тип топливной ячейки	Используемый электролит	Рабочие температуры	Мощность	Эффективность (НТС)	Применение	Преимущества	Проблемы
С полимерно-электролитной мембраной (ПЭМ)	Перфторсульфоновая кислота	< 120 °C	< 1 кВт	60 % на водороде, 40 % на переработанном топливе	Резервное питание. Портативные установки, распределенная энергетика. Транспорт. Специализированные транспортные средства.	Твёрдый электролит снижает коррозию и устраняет проблемы с обслуживанием электролита. Низкие температуры. Быстрый запуск.	Дорогие катализаторы. Чувствителен к чистоте топлива.
Щелочные (ЩТЭ)	Водный раствор гидроксида калия, пропитывающий пористую матрицу или щелочная полимерная мембрана	< 100 °C	1–100 кВт	60%	Военная космонавтика. Резервное электроснабжение. Транспорт.	Более широкий ассортимент стабильных материалов позволяет снизить стоимость компонентов. Быстрый запуск при низкой температуре.	Чувствителен к CO_2 в топливе и воздухе Использование водного электролита. Электропроводность полимерного электролита.

Продолжение таблицы 1.1

Фосфорнокислые (ФКТЭ)	Фосфорная кислота, пропитывающая пористую матрицу или полимерная мембрана	150–200 °C	5–400 кВт, 100 кВт модуль (жидкий ФКТЭ), <10 кВт (полимерная мембрана)	40%	Распределенная энергетика	Подходит для когенерации. Повышенная устойчивость к загрязнению топлива.	Дорогие катализаторы. Чувствителен к чистоте топлива. Длительное время запуска. Чувствительность к сере.
Расплав карбонатные (РКТЭ)	Расплавленные карбонаты лития, натрия и/или калия, пропитывающие пористую матрицу	600–700 °C	300 кВт–3 МВт; 300 кВт модуль	50%	Электроснабжение. Распределенная энергетика.	Высокая эффективность. Топливная гибкость. Подходит для когенерации. Гибридный/газотурбинный цикл.	Высокие температуры. коррозия и разрушение компонентов ячейки. Длительное время запуска. Низкие мощности.
Твердооксидные (ТОТЭ)	стабилизированные оксидом иттрия диоксид циркония	500–1000 °C	1 кВт-2 МВт	60%	Резервное питание. Электроснабжение. Распределенная энергетика.	Высокая эффективность. Топливная гибкость. Твердый электролит. Подходит для когенерации. Гибридный/газотурбинный цикл.	Высокая температура. коррозия и разрушение компонентов ячейки. Длительное время запуска. Ограниченное количество отключений.

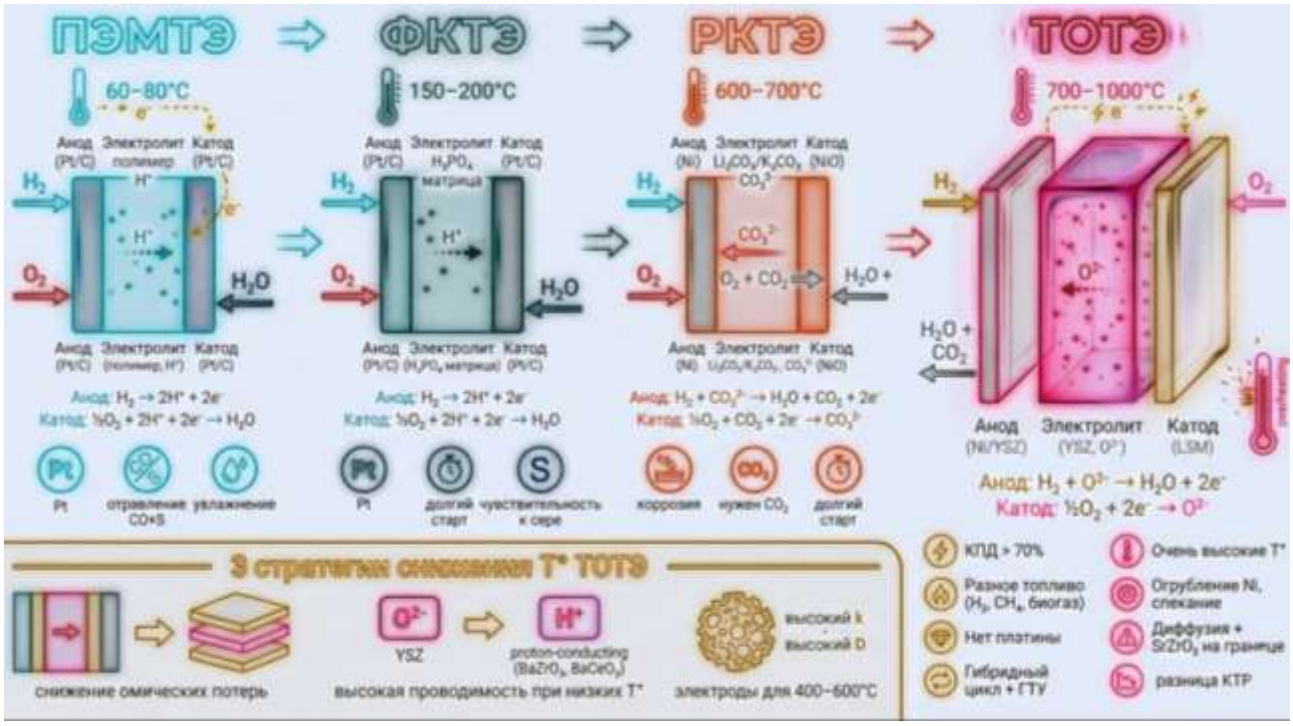


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение принципов работы основных видов топливных элементов. Изображение получено с применением Gemini. Все элементы были проверены с целью сохранения научной корректности

Среди всего спектра топливных элементов твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) выделяются рядом преимуществ, определяющихся особенностями самих устройств [10–12]. В них используется плотная электролитная керамика, обеспечивая проводимость либо по ионам кислорода (O^{2-}), либо протонам (H^+). Повышенные рабочие температуры (от 500 до 800 °C) открывают доступ к целому ряду уникальных возможностей, недостижимых для низкотемпературных систем. Во-первых, кинетика электродных реакций (окисления водорода и восстановления кислорода) при таких температурах сильно ускоряется, что позволяет использовать альтернативные электроды взамен дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов, таких как платина [13, 14]; последнее является критическим ограничением для низкотемпературных топливных элементов, где стоимость катализатора составляет значительную долю цены всей установки [15, 16]. Во-вторых, высокая температура отработанных газов позволяет интегрировать ТОТЭ в гибридные энергоустановки (например, с газовыми турбинами), создавая каскадные системы с рекордным суммарным электрическим КПД, превышающим 70% [17, 18]. В-третьих, ТОТЭ демонстрируют исключительную топливную гибкость: они способны эффективно работать не только на чистом водороде, но и на синтез-газе, метане, биогазе и даже на более тяжелых углеводородах, подвергая их внутреннему риформингу непосредственно в пористой структуре анода, чем выгодно отличаются от систем,

требующих предварительной очистки топлива [19, 20]. Эта особенность делает ТОТЭ идеальным кандидатом для переходного периода, когда инфраструктура «зеленого» водорода еще не развернута в полном объеме, а в качестве топлива доступны природный газ или возобновляемый биометан.

1.2 Твердооксидные топливные элементы

Принцип действия традиционных ТОТЭ с кислородионным электролитом основан на селективном переносе анионов кислорода через плотную керамическую мембрану из стабилизированного оксида циркония (YSZ) или схожего по свойствам электролитного материала, обладающего достаточной ионной проводимостью при высоких температурах [21]. Восстановление молекулярного кислорода из воздуха происходит на катоде (кислородном электроде), где, молекула O_2 превращается в ионы O^{2-}, **рисунок 1.3а.** Эти ионы, движимые градиентом химического потенциала, мигрируют по кристаллической решетке электролита к аноду (топливному электроду), где встречаются с молекулами водорода. Происходящее на границе раздела фаз гетерогенное окисление водорода приводит к образованию воды и высвобождению электронов, которые проходят через внешнюю цепь, совершают полезную работу и, таким образом, обеспечивают питание подключенной нагрузки. Высокая рабочая температура, необходимая для обеспечения достаточной ионной проводимости YSZ, является одновременно и преимуществом (как было отмечено раннее), и источником серьезных технологических вызовов, стоящих на пути широкой коммерциализации. Так, высокие температуры предъявляют жесткие требования к термомеханической совместимости всех компонентов ячейки (анода, электролита, катода, стеклогерметика и интерконнектора), поскольку даже незначительные различия в термических коэффициентах линейного расширения при изменении температуры могут привести к разрушительным механическим напряжениям и деградации за счет образования трещин или отслоения функциональных слоев друг от друга [22, 23]. Кроме того, длительная работа при 800–1000 °C интенсифицирует процессы спекания и рекристаллизации материалов, взаимной диффузии элементов между слоями и испарения летучих компонентов; это в совокупности ограничивает долговременную работу и повышает стоимость всей системы, делая ее обслуживание сложным и дорогостоящим.

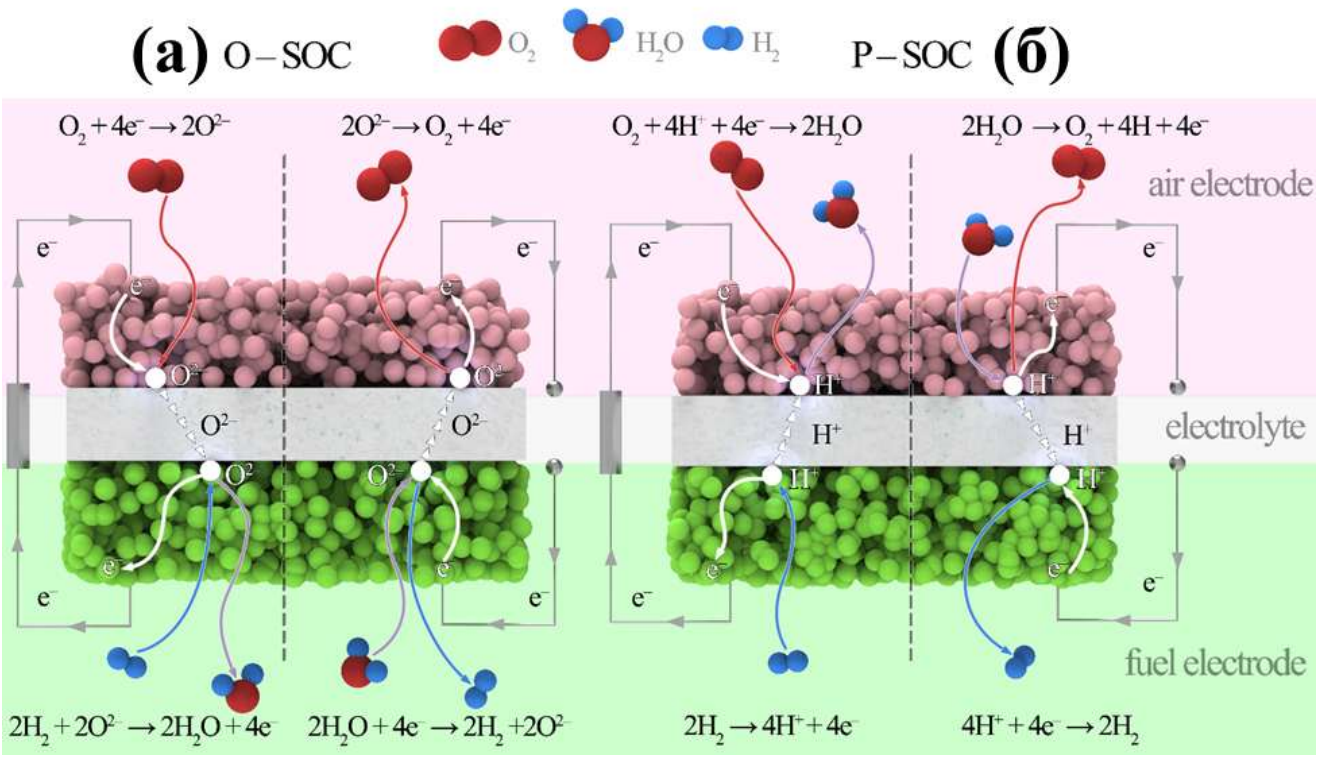


Рисунок 1.3 – Принцип работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) (а) и протонно-керамического топливного элемента (ПКТЭ) (б)

В попытках смягчить негативные последствия высокотемпературной эксплуатации и снизить капитальные затраты научное сообщество сфокусировало усилия на стратегии снижения рабочих температур ТОТЭ до умеренного диапазона (400–700 °C). Достижение этой цели возможно двумя независимыми, но взаимодополняющими путями: уменьшением толщины электролитного слоя с применением тонкопленочных методов формирования [24] и/или заменой циркониевых электролитов на более проводящие аналоги, в том числе протонпроводящие оксиды [25]. Последние обладают существенно более высокой ионной проводимостью в среднетемпературной области по сравнению с лучшими кислород-ионными проводниками, что открывает принципиально новые возможности для конструирования устройств. В ТОТЭ на основе протонного электролита (ПКТЭ или PCFCs) механизм работы отличается, **рисунок 1.3б**: на аноде молекулы водорода окисляются до протонов, которые, проходя через электролит, на катоде рекомбинируют с кислородом, образуя при этом воду. Важным следствием особенности работы ПКТЭ является образование паров воды именно на катодной стороне. Это предотвращает разбавление топливного газа на аноде и способствует повышению термодинамического напряжения ячейки, а также устраняет риск окисления анодных материалов водяным паром. Кроме того, энергия активации переноса протонов, как правило, ниже, чем ионов кислорода (0,3–0,5 эВ против 0,8–1,2 эВ), что обеспечивает возможность эффективной работы ПКТЭ при более

низких температурах с сохранением приемлемой производительности; последнее открывает путь к использованию более дешевых конструкционных материалов.

Теоретический анализ и экспериментальные исследования подтверждают, что ПКТЭ демонстрируют высокую термодинамическую эффективность и могут достигать высокой удельной мощности уже при температурах около 600 °C [26, 27]. Однако снижение рабочей температуры связано с возникновением другой проблемы, а именно – резким замедлением кинетики электродных реакций (особенно, реакции восстановления кислорода (oxygen reduction reaction, ORR) на катоде) как главным лимитирующим фактором низко- и среднетемпературных ПКТЭ и ТОТЭ. В отличие от анодной реакции окисления водорода, обладающей высокой скоростью на границе раздела металл-керамика, процесс ORR является многостадийным и требует одновременного участия электронов, ионов (O^{2-} или H^{+}) и газообразного кислорода. В области умеренных температур транспорт этих разнородных носителей заряда к трехфазной границе (ТФГ) и их реакции на ней становятся лимитирующей стадией работы устройства. Традиционные катодные материалы, оптимизированные для работы с кислород-ионными электролитами при 800 °C (например, классические манганиты), в конфигурации ПКТЭ оказываются малоэффективными. Такие электроды практически не обладают протонной проводимостью, что сужает пространство для протекания ORR, ограничивая его лишь непосредственной линией контакта ТФГ, площадь которой пренебрежимо мала по сравнению с объемом электрода.

Таким образом, на пути эффективной работы среднетемпературных ПКТЭ становится не столько разработка высокоэффективных протонпроводящих электролитов, но и создание нового поколения катодных материалов, которые могут обеспечить высокую каталитическую активность в отношении реакции ORR именно в умеренном температурном диапазоне. Идеальный материал для такого электрода должен сочетать в себе несколько (зачастую противоречивых) свойств: высокую электронную проводимость для обеспечения сбора тока, достаточную ионную (протонную и/или кислород-ионную) проводимость для расширения зоны ORR с одномерной линии ТФГ в трехмерный объем электрода, выраженную каталитическую активность, химическую и термомеханическую стабильность в рабочей атмосфере, а также пористость, гарантирующую беспрепятственный газовый транспорт. Поиск подобных материалов представляет собой одну из самых активных и сложных областей исследований в современной электрохимии твердого тела, где применяются методы компьютерного моделирования, высокопроизводительного синтеза и скрининга, а также тонкого управления дефектной структурой и морфологией на наноуровне, вплоть до атомарного контроля состава поверхности (см. например, [28–35]). Решение этой задачи потенциально открывает путь к созданию надежных, долговечных и относительно недорогих топливных элементов, способных работать в

смягченном тепловом режиме, что, в свою очередь, позволит вывести водородную энергетику на принципиально новый уровень экономической привлекательности.

1.3 Кислородные электроды ТОТЭ и ПКТЭ

Исторически основой для разработки кислородных электродов высокотемпературных ТОТЭ служили сложные оксиды со структурой перовскита (ABO_3), а также их производных. Такие материалы, как $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM [36]) и, позже, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF [37, 38]), стали классическими кислородными электродами за счет своей превосходной электронной проводимости и высокой каталитической активности в отношении ORR, что обеспечивало приемлемые характеристики при 800–900 °C. В LSCF высокая концентрация подвижных кислородных вакансий (за счет акцепторного замещения La^{3+}/Sr^{2+}) и смешанная природа переходных металлов (Co^{4+}/Co^{3+}, Fe^{4+}/Fe^{3+}) ответственны за высокую электрокаталитическую активность и заметную кислород-ионную проводимость этих материалов при температурах выше 700 °C. Однако при снижении температуры их ионная проводимость падает на порядки величины, а каталитическая активность резко снижается, делая их использование в среднетемпературных ПКТЭ затруднительным. Более того, для конфигурации ПКТЭ эти материалы не способны проводить протоны, обладая исключительно кислород-ионной компонентой проводимости наряду с электронной. Это делает их малоэффективными для работы с протонным электролитом, поскольку реакция ORR не может проникать вглубь объема электрода, оставаясь локализованной на границе с электролитом, как в классических случаях ТФГ.

Прорыв в создании эффективных катодов для ПКТЭ связан с переходом от материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью (СИЭП), к материалам с так называемой тройной проводимостью (triple conducting oxides, TOCs [39, 40]). Эти соединения (часто имеющие перовскитоподобную структуру) способны одновременно проводить три типа носителей заряда: электроны (e'), ионы кислорода (O^{2-}) и протоны (H^+). Такое уникальное сочетание влияет на процесс протекания ORR. При наличии протонной проводимости в объеме электрода зона, где может протекать полная реакция $O_2 + 4e' + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$, перестает быть локализованной лишь на узкой линии трехфазной границы у электролита [41]; вместо этого она расширяется на всю поверхность пор электрода, образуя так называемую расширенную активную зону, где реакция может протекать в любом месте, доступном для кислорода и ионных носителей (**рисунок 1.4**).

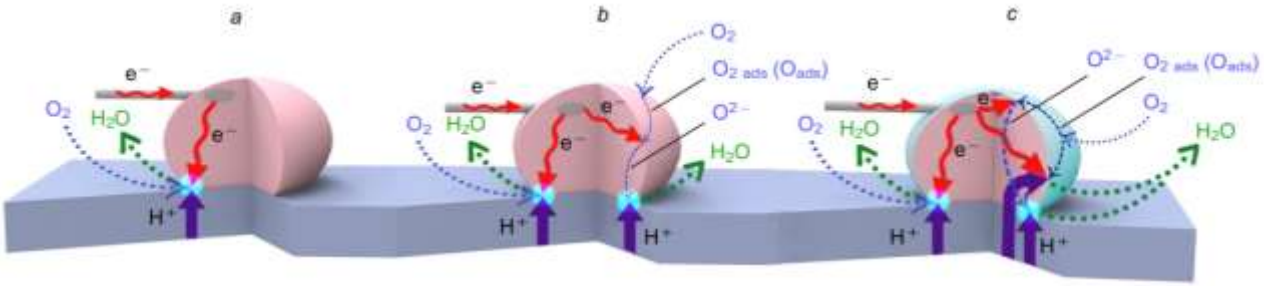


Рисунок 1.4 – Упрощенная схема электрохимически активных центров в ПКТЭ с электродами, обладающими электронной (а), смешанной кислород-ионной/электронной (б) и тройной (в) проводимостью [41]. Активные центры выделены цветом

Кислород, адсорбированный на поверхности, может диссоциировать, и образовавшиеся промежуточные частицы (O^-, O^{2-}) внедряются в решетку, где, встречаясь с протонами, диффундирующими из электролита, и электронами, формируют конечный продукт – воду. Этот объемный механизм реакции значительно увеличивает ее эффективную площадь и, как следствие, резко снижает поляризационное сопротивление катода, что является важным при работе при умеренных температурах, поскольку именно поляризационные потери доминируют в общем сопротивлении ПКТЭ.

Химический дизайн материалов с выраженной тройной проводимостью является предметом тонкого управления химическим составом и дефектной структурой кристаллической решетки [39–41]. Основные стратегии сосредоточены на двух ключевых аспектах: модификации перовскитов ABO_3 посредством моно- или мульти-допирования одной или обеих подрешеток базового соединения, вплоть до создания высокоэнтропийных систем [42–44]. Во-первых, для формирования достаточной протонной проводимости необходимо контролировать основность оксида, то есть способность его ионов кислорода принимать протоны с образованием гидроксильных групп. Этого обычно добиваются, путем внедрения в А-позицию крупных щелочноземельных катионов (например, бария (Ba^{2+})), обладающих низкой электроотрицательностью. Увеличение ионного радиуса от кальция к стронцию (и далее к барию) закономерно повышает основность оксида и, соответственно, его способность к растворению протонов в решетке. Во-вторых, необходимо обеспечивать высокую концентрацию исходных кислородных вакансий, являющихся транспортными каналами для ионов O^{2-} и одновременно центрами сорбции и диссоциации кислорода, а также источниками протонов в условиях гидратации. Это достигается путем введения в структуру перовскита переходных катионов в большом количестве. Традиционные высокоактивные кислородные электроды созданы на основе кобальтсодержащих перовскитов. Однако последние часто страдают от низкой химической и размерной стабильности, склонности к испарению кобальта и высокой степени термического

расширения, что приводит к быстрой деградации при длительной работе. Поэтому перспективной стратегией является создание составов без кобальта или с его низким содержанием, где роль переходного металла играет железо, никель или медь. Это позволяет сохранить высокую электронную проводимость и каталитическую активность таких электродов без потери стабильности, обеспечивая тем самым долговременную надежность.

1.4 Кислородные электроды на основе $BaFeO_{3-\delta}$

В свете изложенных стратегий перовскиты на основе феррита бария ($BaFeO_{3-\delta}$, BFO) выдвигаются в качестве одной из наиболее перспективных платформ для создания высокоэффективных материалов с тройной проводимостью для применения в ПКТЭ [45]. Базовый состав $BaFeO_{3-\delta}$ уже обладает важными предпосылками: крупный катион Ba^{2+} в А-позиции обеспечивает высокую основность, способствуя реализации протонного транспорта, а железо в В-позиции способно существовать в степенях окисления Fe^{3+}/Fe^{4+} и гарантировать электронную проводимость, а также требуемую каталитическую активность. Однако стехиометрический $BaFeO_{3-\delta}$ нестабилен, стремясь к образованию гексагональных фаз или упорядоченных вакансионных структур [46, 47], что полностью нивелирует его потенциальные преимущества. Стабилизация базовой структуры феррита бария возможно за счет частичного замещения катионов в А- и В-позициях. Например, введение небольшого количества циркония (Zr^{4+}) в подрешетку железа (с образованием $BaFe_{1-x}Zr_xO_{3-\delta}$) позволяет стабилизировать кубическую структуру перовскита и сохранить достаточный уровень кислородной нестехиометрии, что важно для реализации выраженного протонного транспорта [48–50]. Дополнительное допирование (никелем или иттрием) позволяет тонко настраивать термическое расширение для лучшей совместимости с электролитом и оптимизировать баланс между электронной и ионной проводимостью [51–53]. Таким образом, система $BaFeO_3$ служит основой для целого семейства сложнооксидных соединений, чьи функциональные свойства могут быть точно настроены под конкретные условия эксплуатации.

1.5 Структурный полиморфизм $BaFeO_{3-\delta}$

Кристаллохимия нестехиометрического $BaFeO_{3-\delta}$ представляет собой сложную систему, где стабильность той или иной фазы зависит от температуры, парциального давления кислорода и, что наиболее важно, от величины кислородной нестехиометрии (δ) (**рисунок 1.5**).

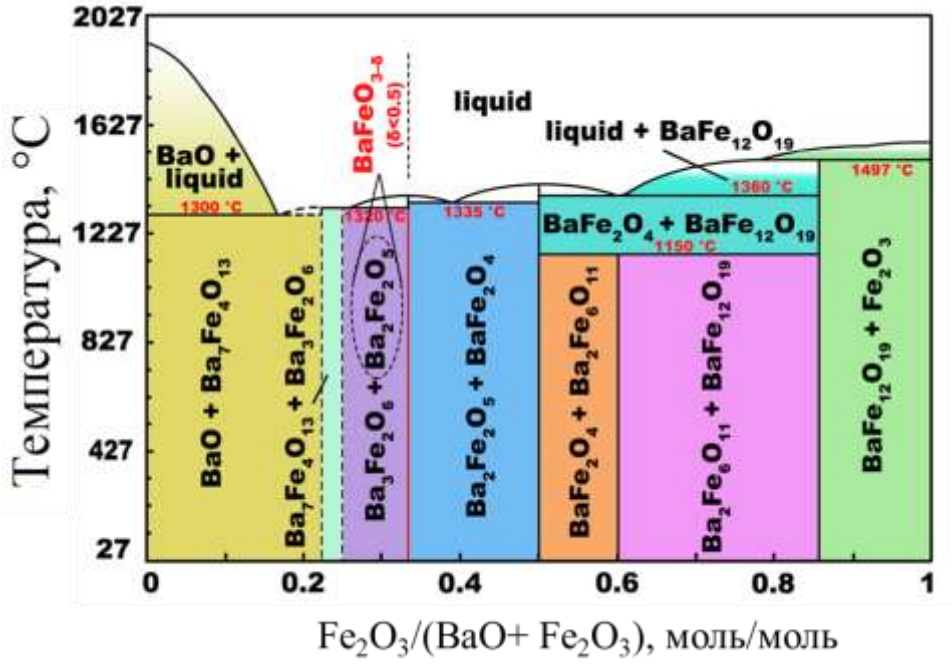


Рисунок 1.5 – Результат расчета фазовой диаграммы BaO-Fe_2O_3 выполненная [54]

Идеальная кубическая перовскитная структура (пространственная группа Pm-3m) является оптимальной ввиду ее изотропных свойств и, как правило, более высокой ионной проводимости. Но такая кубическая структура для номинально чистого $BaFeO_{3-\delta}$ оказывается метастабильной или вовсе недостижимой в широком диапазоне условий. Вместо этого система демонстрирует склонность к образованию гексагонально-упакованных политипов (например, 2H, 6H, 12H), характеризуемых различной последовательностью слоев октаэдров [FeO_6] и тетраэдров [FeO_4]. Эти гексагональные фазы обладают принципиально иными транспортными свойствами из-за своей выраженной анизотропии. Для них типична анизотропия проводимости, ограниченная подвижность ионов кислорода и протонов вследствие блокировки путей миграции, а также сниженная электронная проводимость по сравнению с кубическими аналогами; все это делает их непригодными для использования в качестве эффективных электродных материалов. Следовательно, ключевой материаловедческой задачей становится стабилизация именно кубической фазы.

Методы стабилизации кубической структуры $BaFeO_{3-\delta}$ базируются на рациональном допировании, которое “снимает” структурные напряжения. Частичное замещение железа на катионы с фиксированной и/или высокой степенью окисления и меньшим ионным радиусом (Zr^{4+}, Ti^{4+}, Nb^{5+}) приводит к сжатию октаэдров и уменьшению значения фактора толерантности Гольдшмидта (от 1,05 до 1), благоприятствуя формированию кубической симметрии.

Несмотря на потенциал системы $BaFeO_{3-\delta}$ в качестве матрицы для создания электродных материалов с тройной проводимостью, научные публикации в этой области характеризуется определенной фрагментарностью и недостатком систематических исследований. Подавляющее

большинство работ следует эмпирическими подходами; часто исследователи ограничиваются модификацией исключительно одной подрешетки, синтезируя лишь одно новое производное, без построения детальных фазовых диаграмм или анализа эволюции функциональных свойств в зависимости от состава; иногда применяется совместное допирование (одновременное замещение по A- и B-подрешеткам), однако выбор пар допантов и их соотношение также редко подкрепляются ясными кристаллохимическими принципами. Подобный «метод проб и ошибок», хотя и может приводить к получению отдельных составов с удовлетворительными характеристиками, не позволяет выявить фундаментальные взаимосвязи между химической природой и концентрацией допантов, с одной стороны, и такими ключевыми параметрами, как тип и симметрия кристаллической структуры, концентрация и подвижность кислородных вакансий, энергия гидратации (основность), характер электронного транспорта и каталитическая активность – с другой. Следствием этого является отсутствие общей, предсказательной картины, что существенно замедляет прогресс в целенаправленном конструировании материалов с заданным набором свойств для конкретных приложений.

Можно заключить, что несмотря на существование общих принципов химии твердого тела и кристаллохимии, зарекомендовавших себя при дизайне других классов сложных оксидов (таких как LSCF, BSCF и т. д.), прямое перенесение этих эмпирических правил на систему $BaFeO_{3-\delta}$ зачастую оказывается некорректным или приводит к непредсказуемым результатам. Уникальное сочетание высокой основности бария, существование железа в различных степенях окисления и склонности к упорядочению вакансий формирует специфическое поведение, общие корреляционные зависимости для которого остаются в значительной степени неисследованными. Это составляет существенный пробел в фундаментальном материаловедении оксидных систем. Данный пробел является основным препятствием на пути от эмпирического поиска к наукоемкому дизайну следующего поколения электродных материалов на основе матрицы феррита бария, без преодоления которого сложно реализовать весь потенциал тройной проводимости в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.

1.6 Основные характеристики материалов на основе $BaFeO_{3-\delta}$

Несмотря на значительный прогресс в области дизайна катодных материалов на основе феррита бария, опубликованные в литературе экспериментальные данные характеризуются существенной разнородностью как по химическому составу, так и по условиям синтеза и электрохимическим испытаниям. Отдельные исследовательские группы, как правило, исследуют узкие области композиционных составов, что приводит к определенной фрагментарности данных и затрудняет выявление универсальных корреляций «состав – структура – свойство». Прямое сопоставление результатов, полученных для номинально близких составов, но в разных

лабораториях, часто оказывается некорректным из-за различий в технологиях приготовления порошков, спекания электродов или условий электрохимических тестов (состав газовой атмосферы, скорость нагрева, метод нанесения контактных слоев). В совокупности это затрудняет систематизацию накопленных данных и выявление скрытых закономерностей, которые не очевидны при традиционном качественном обзоре литературы.

В связи с этим в настоящей работе для систематизации литературных данных (полный перечень составов и свойств приведен в **Приложении А**) применен подход, основанный на методах машинного обучения без учителя (unsupervised learning). Суть данного подхода заключается в том, что алгоритм самостоятельно обнаруживает внутренние закономерности в данных без использования предварительно размеченных «ответов» (например, без задания целевого значения проводимости). Формально, каждый экспериментальный образец представляется в виде вектора признаков в многомерном пространстве. Измерение различий между образцами производится с помощью метрик расстояния (евклидово расстояние, мера Манхэттена и др.), которые отражают интегральную близость/различие образцов по всем анализируемым характеристикам.

Ключевым этапом предложенной методологии является формирование признакового пространства, включающего как непосредственно измеряемые свойства (электропроводность, поляризационное сопротивление, выходную мощность, коэффициенты термического расширения), так и расчетные кристаллоструктурные дескрипторы, полученные из номинального химического состава. К последним относятся: усредненная электроотрицательность по A- и B-подрешеткам, их разность, оцененная из условий электронейтральности концентрация кислородных вакансий, а также средняя поляризуемость и средняя атомная масса катионов. Такое расширение признакового пространства позволяет перейти от номинального «химического паспорта» материала к набору физико-химических параметров, имеющих прозрачный физический смысл и определяющих ключевые функциональные свойства рассматриваемых объектов.

В рамках методологии обучения без учителя были реализованы три взаимодополняющих аналитических модуля.

Первый модуль – снижение размерности (dimensionality reduction). Поскольку исходное пространство признаков является многомерным и трудным для прямой визуализации, применяется метод главных компонент (Principal Component Analysis, PCA). Этот метод позволяет проецировать данные на плоскость первых двух главных компонент, которые представляют собой линейные комбинации исходных признаков и объясняют максимально возможную долю дисперсии данных. Такая проекция дает возможность визуально оценить общую структуру данных: наличие кластеров, выбросов и характер распределения образцов.

Второй модуль – кластерный анализ. Целью данного этапа является автоматическое разбиение множества исследованных материалов на группы (кластеры) таким образом, чтобы образцы внутри одного кластера были максимально похожи друг на друга по всему набору признаков, а образцы из разных кластеров – максимально различны. Использован метод k-средних (k-means), требующий априорного задания числа кластеров. Оптимальное число кластеров определяется путем оценки внутрикластерной суммы квадратов расстояний. Результатом кластеризации является объективная типологизация материалов, не зависящая от субъективных критериев исследователя. Кластеры могут соответствовать, например, материалам с высокой общей проводимостью, материалам с высокой каталитической активностью или стабильным фазам с минимальным термическим расширением.

Третий модуль – визуализация многомерных связей. На основе результатов снижения размерности и кластеризации строятся двумерные проекции признакового пространства с наложением кластерных меток и контурных карт целевых свойств. Это позволяет не только увидеть, какие материалы образуют естественные группы, но и проинтерпретировать эти группы с точки зрения функциональных характеристик: определить, в какой области пространства дескрипторов достигаются экстремальные значения электропроводности или минимальное поляризационное сопротивление.

Описанная методология была реализована с помощью Python-кода в онлайн приложении [55] с использованием конкретных литературных данных, интерпретация которых представлена ниже.

На **рисунке 1.6** представлена визуализация результатов кластеризации данных из **Приложения А** в координатах первых двух главных компонент (PCA). Проведенный PCA-анализ пяти признаков (σ(600 °C), ASR (600 °C), α_{HT}/α_{LT}, x_A_substitution, y_B_substitution) показал, что первые две главные компоненты объясняют суммарно 62,7% общей дисперсии данных (PC1 – 43,5%, PC2 – 19,2%), что свидетельствует о приемлемом качестве снижения размерности для пятимерного пространства и сохранении основных структурных закономерностей. Выделенные методом k-средних четыре кластера демонстрируют отчетливую дифференциацию в плоскости PC1-PC2, что подтверждает объективность типологизации материалов.

Наиболее компактным является голубой кластер (5 образцов), локализованный в области высоких положительных значений PC1 (3–6) и умеренно положительных PC2 (1–2). Малочисленность данной группы позволяет предполагать, что она соответствует материалам с экстремальными значениями признаков, как правило, высокодопированным составам с аномальными электрохимическими характеристиками. Наибольший по численности синий кластер (68 образцов) сосредоточен в области отрицательных PC1 (−3…0) и околонулевых PC2 (−0…0,5), что отражает «базовое» поведение, типичное для большинства исследованных

ферритов. Розовый кластер (34 образца) занимает промежуточную область (PC1=0–3, PC2 от −0.5 до −2) и характеризуется отрицательным наклоном распределения, что может указывать на систематическое влияние возрастания допирования на снижение PC2. Красный кластер (22 образца) демонстрирует наиболее сложную структуру, охватывая широкий диапазон как по PC1 (−1…2), так и по PC2 (0,7…3,1), что может свидетельствовать о гетерогенности данной группы, требующей дальнейшего детального анализа химического состава образцов внутри кластера.

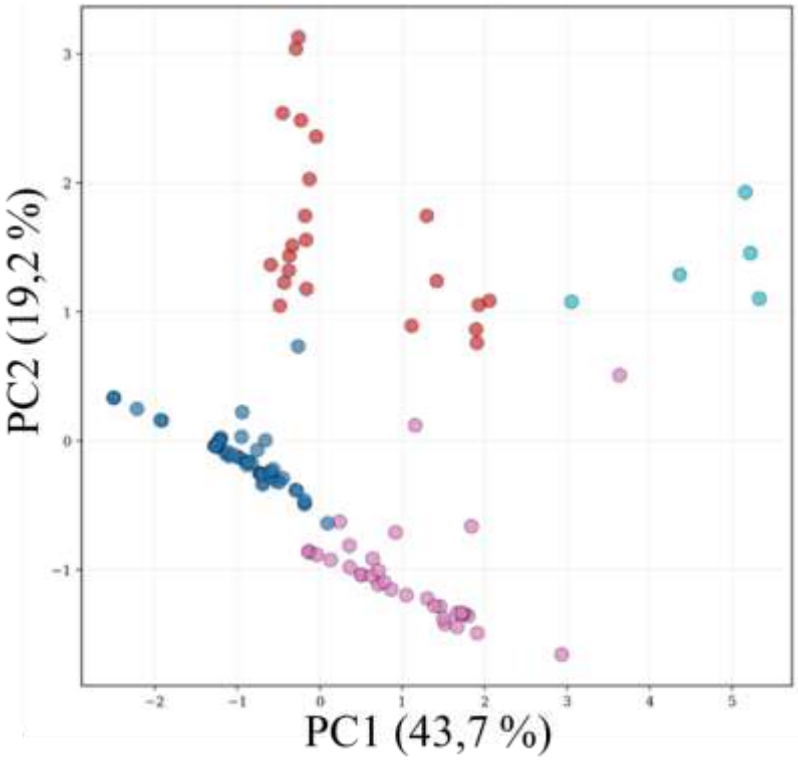


Рисунок 1.6 – Результаты кластеризации материалов на основе $BaFeO_3$ в координатах первых двух главных компонент. Доля объясненной дисперсии: PC1 – 43,5%, PC2 – 19,2 %. Цветом выделены четыре кластера, полученные методом k-средних

После выяснения возможности существования скрытых взаимосвязей была проведена двумерная интерполяции скалярного свойства на плоскости двух выбранных дескрипторов (величина допирования по Ba- и Fe-подрешеткам). При этом была использована интерполяция методом «кубических» сплайнов с последующим наложением контурных линий. Это позволило определить области композиционного пространства, где возможно ожидание экстремальных значений целевых свойств. Как показывает **рисунок 1.7**, весьма перспективными ферритными составами можно считать производные, в которых достаточно большая часть бария замещена на другой допант – именно для них достигаются высокие значения электронной проводимости, **рисунок 1.7а**. Поскольку для электродных систем, потенциально пригодных для бариевых протонпроводящих электролитов, замена барий на другой щелочноземельный элемент является

неэффективной стратегией, то наиболее рационально барий в ферритах замещать на крупные катионы группы лантаноидов (например, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}).

Высокая электронная проводимость не всегда коррелирует с поляризационным сопротивлением соответствующих электродов (**рисунок 1.7б**), которые к тому же не являются индивидуальной характеристикой материалов, а сильно зависят от технологических параметров получения соответствующих электрохимических ячеек. Поэтому целесообразно данные проводимости обсуждать совместно с другими индивидуальными характеристиками, как, например, термические коэффициенты линейного расширения, **рисунок 1.7в**,**г**. Из анализа этих данных видно, что эквимолярное допирование (замещение) по Ba-подрешетке приводит к промежуточным целевым характеристикам: α_{HT}/α_{LT} и $\alpha_{HT} - \alpha_{LT}$. Здесь α_{HT}, α_{LT} – значения термического коэффициента линейного расширения материалов в высоко- и низкотемпературной областях, в которых такие материалы, соответственно, демонстрируют смешанное термическое/химическое расширение (α_{HT}) и преимущественно термическое расширение (α_{LT}).

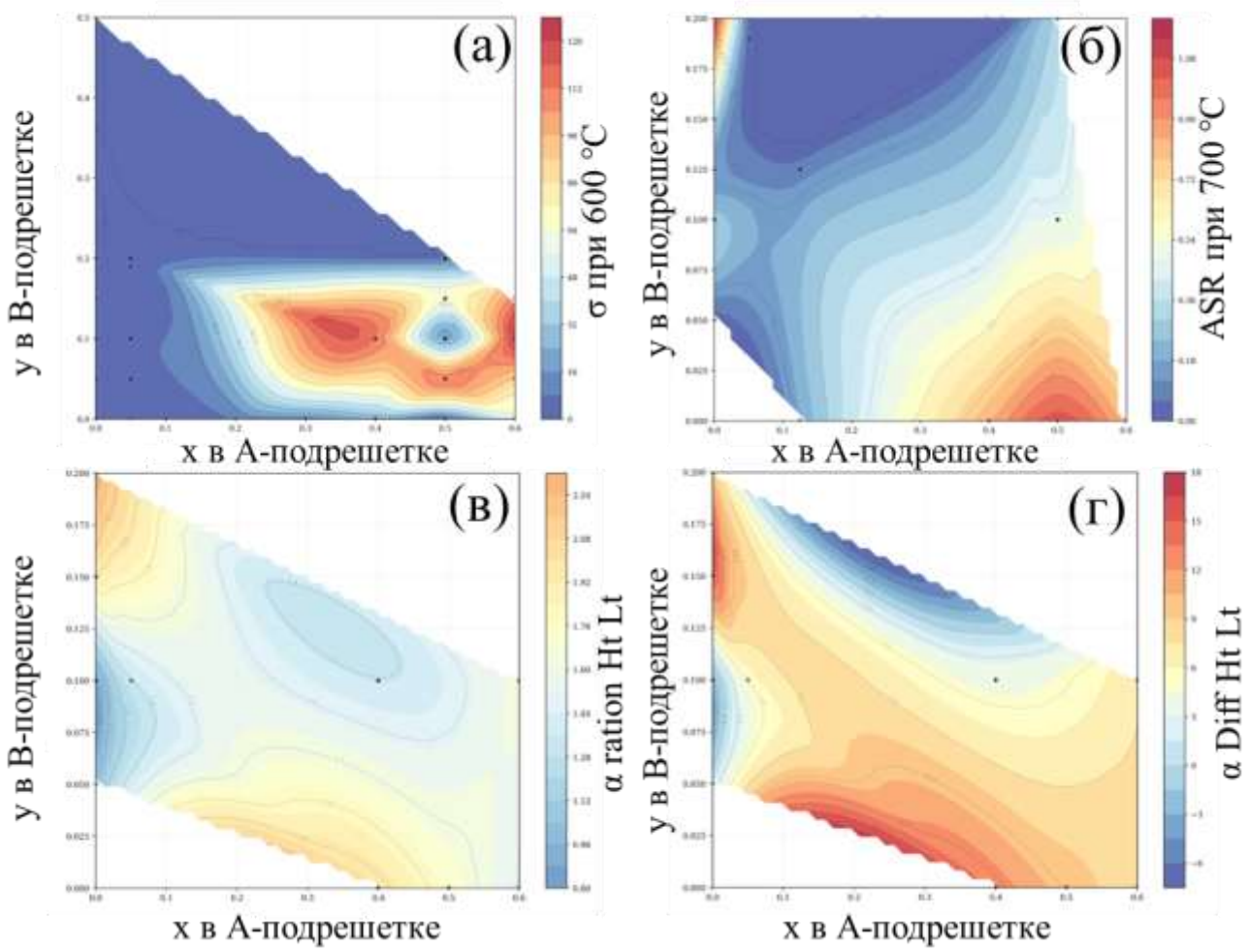


Рисунок 1.7 – Концентрационная карта проводимости при 600 °C(а), поляризационного сопротивления при 700 °C (б), соотношения значений ТКЛР между высокотемпературной области (термическое+химическое расширение) и низкотемпературной (термическое расширение) области (в) и разница этих значений ТКЛР (г

1.7 Обоснование выбора объектов исследования, постановка цели и задачи диссертационной работы

Анализ литературных данных, посвященных разработке катодных материалов на основе $BaFeO_3$ для твердооксидных устройств, выявил перспективность замещения бария в А-позиции лантаноидами (La, Pr, Nd). Согласно обобщенным результатам (**Приложение А**), область составов с содержанием лантаноида на уровне 40–60 ат.% (т.е. Ln/Ba ≈ 1) обеспечивает, с одной стороны, стабилизацию кубической структуры перовскита благодаря уменьшению среднего ионного радиуса в А-подрешетке, а с другой – сохранение высокой основности оксида, необходимой для растворения протонов. Эта область признана наиболее перспективной для поиска материалов с тройной проводимостью.

Вместе с тем, опубликованные в литературе данные являются фрагментарными и зачастую трудно сопоставимыми из-за различий в методах синтеза, условиях спекания и подходах к электрохимической аттестации. Отсутствует систематическое сравнение трех ключевых лантаноидов (La, Pr и Nd) в идентичных условиях эксперимента, что затрудняет объективный выбор оптимального катиона для A-позиции. В связи с этим **первым этапом настоящей работы** является систематическое исследование ряда составов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd; x = 0,4; 0,5; 0,6) с целью установления влияния природы лантаноида и соотношения Ln/Ba на комплекс функциональных свойств: фазовую стабильность в окислительных и восстановительных атмосферах, термомеханическое поведение (коэффициенты термического расширения, химическое расширение), электротранспортные характеристики (электропроводность в зависимости от температуры) и электрохимическую активность в симметричных ячейках. По результатам этого этапа будет определена оптимальная пара $\{Ln_{,опт}; x_{,опт}\}$, обеспечивающая наилучшее сочетание указанных свойств.

На втором этапе, исходя из того, что базовая матрица $Ba_{,опт(1-x,опт)}Pr_{x,опт}FeO_{3-\delta}$ может обладать недостаточной электрохимической активностью в среднетемпературном диапазоне (600–700 °C), характерном для протонно-керамических топливных элементов, предполагается ее дополнительная модификация. Перспективным направлением является частичное замещение железа в B-позиции катионами переходных металлов с переменной валентностью, способными увеличивать концентрацию кислородных вакансий и каталитическую активность. В качестве допантов выбраны никель (Ni), кобальт (Co) и медь (Cu) в количестве 10 мол.%. Кроме того, будет исследовано влияние дефицита по A-подрешетке (9 мол. %), который может дополнительно повысить электрохимическую активность согласно ряду опубликованных данных [56, 57].

Глава 2 Экспериментальные методы

В данной главе представлено описание методик синтеза материалов, получения керамических образцов, а также перечень используемых методов аттестации материалов с подробным описанием условий измерений и анализа результатов.

2.1 Получение порошков и керамических материалов

Цитрат-нитратный метод сжигания прекурсоров использовался для синтеза всех порошковых материалов. В качестве исходных реагентов использовали нитраты соответствующих металлов, карбонат бария (чистота не менее 99,5 %) и лимонную кислоту в качестве комплексообразующего агента. Навески нитратов и карбоната растворяли в дистиллированной воде при постоянном нагреве и перемешивании. После их полного растворения вводили лимонную кислоту в молярном соотношении 2:1 к катионам металлов. Далее смесь постепенно нагревали до полного испарения растворителя и образования самовоспламеняющегося гелеобразного остатка. После порошок подвергали двухэтапной термообработке при температурах 1000 °C (5 ч) и 1100 °C (3 ч) с промежуточным помолом в планетарной мельнице (Fritsch Planetary Micro Mill PULSERISETTE 7 premium, Германия) со скоростью 250 об/мин в течении 1 ч. Для получения керамических образцов порошки подвергали одноосному холодному прессованию (ПЛГ-12 Lab Tools, Великобритания) и спекали при температуре 1350 °C (5 ч). Порошковые материалы использовались для формирования электродов симметричной электрохимической ячейки на несущем электролите BCZYYb, а также для получения катодного слоя топливной ячейки. Керамические материалы были подготовлены для исследования их проводимости, микроструктуры и термомеханических свойств. Образцы керамики также дополнительно были подвергнуты обжигу в атмосфере влажного водорода (+3% H_2O) при температурах 700, 800, 900 и 1000 °C (10 ч) для исследования фазовой устойчивости.

2.2 Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия

Фазовый состав синтезированных порошков и спечённой керамики уточняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku Co. Ltd., Япония) в CuKα-излучении. Измерения проводились в атмосфере окружающего воздуха в диапазоне 2θ углов 10–90° со скоростью сканирования 0,1°·мин$^{-1}$ и шагом 0,01°. Результаты анализа кристаллической структуры уточняли методом Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для исследования микроструктуры керамики. Съемку проводили в режиме как обратно отраженных электронов

(BSE), так и вторичных электронов (SE). Микроскоп Mira 3 LMU (Tescan s.r.o., Чешская Республика) был также оснащен приставкой EDS и программным обеспечением Oxford Instruments Aztec для получения карт распределения элементов.

2.3 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ

Высокотемпературный рентгенофазовый анализ (HT-XRD) проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенном высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500. Измерения проводились в диапазоне 2θ углов 20–80° со скоростью сканирования 1°мин$^{-1}$ и шагом 0,02° в атмосфере окружающего воздуха при температуре от 25 до 1000 °C с шагом 50 °C. Съемку спектров проводили в режиме нагрева и охлаждения. Перед каждым измерением образец выдерживали при заданной температуре в течение 30 минут для установления равновесного состояния. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки также оценивались методом Ритвельда с использованием программы FullProf.

2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились с использованием спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc., США) с монохроматическим источником рентгеновского излучения Al-Kα (h_v = 1486,6 эВ). Все образцы были предварительно выдержаны при температуре 500 °C для удаления с поверхности адсорбированных газов. Обзорные XPS-спектры и спектры высокого разрешения уровней Ba 3d, Pr 3d, Fe 2p, Ni 3d и O 1s в ядре были сняты с шагом 0,5 эВ и 0,1 эВ соответственно. Пики с высоким разрешением были разделены на составляющие с помощью гауссовой аппроксимации.

2.5 Дилатометрия

Для оценки термомеханических характеристик материалов использовали метод дилатометрии (Netzsch DIL 402 PC, Германия). Измерения проводили в диапазоне температур 100–900 °C в атмосфере воздуха, аргона и влажного водорода как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) рассчитывался по полученным кривым дилатометрии согласно следующему уравнению:

$$\alpha = \frac{1}{L_{исх}} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (2.1)$$

где $L_{исх}$ – длина образца до измерений, см; ΔL – относительное изменение размеров образца, см; ΔT– изменение температуры, °C.

2.6 Электротранспортные свойства

2.6.1 Электропроводность в зависимости от температуры

Электропроводность образцов керамики были исследована во влажных (+3% H_2O) атмосферах воздуха, азота и водорода в зависимости от температуры. Из керамических таблеток, спеченных при 1350 °C, вырезались прямоугольные балочки размером 1,2x0,3x0,4 $см^3$. Измерения проводились стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в температурном диапазоне 100–900 °C с шагом 50 °C. Для контроля температуры рядом с образцом размещали Pt-Pt/Rh термопару (точность измерений ± 1 °C). Четыре платиновые проволоки были закреплены на керамических образцах и служили токовыми и потенциальными зондами. Удельная электропроводность (нормированная по геометрическим размерам образцов) рассчитывалась согласно уравнению 2.2:

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{ah}, \tag{2.2}$$

где R – общее сопротивление образца, Ом; L – расстояние между потенциальными зондами, см; a и h – ширина и толщина образца соответственно, см.

2.6.2 Методы изготовления симметричных электрохимических ячеек

Таблетки несущего электролита BCZYYb также изготавливали методом одноосного прессования. Для получения плотного электролита порошок BCZYYb перед прессованием смешивали со спекающей добавкой CuO (0,5 мас.%). Керамика плотностью 95 % получена после спекания при 1350 °C 5 ч. Толщина электролита составила 350 мкм. На керамический образец далее с двух сторон наносили электродные чернила методом трафаретной печати и спекали при температуре 1100 °C в течение 2 ч. Электродные чернила изготавливали путем перемешивания в ступке электродного порошка и органических компонентов (этилцеллюлоза растворенная в α-терпинеоле) в соотношении 50/50.

2.6.3 Аттестация электрохимических ячеек

Методом спектроскопии электрохимического импеданса в атмосфере воздуха и влажного водорода (+3% H_2O) оценивали электрохимические характеристики симметричной ячейки конфигурации электрод|BCZYYb|электрод, процедура получения которой описана в **пункте 2.6.3**.

Измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата Amel 2550 в сочетании с FRA Materials 520M (оба производства Италии). Все измерения проводились в диапазоне частот 10^{-2}–10^5 Гц и в диапазоне температур 500–800 °C с шагом 50 °C. Для обработки

данных EIS использовалось программное обеспечение ZView2, а также метод эквивалентных схем.

2.7 Аттестация топливного элемента

2.7.1 Методика изготовления единичного элемента

Для оценки эффективности разработанных электродных материалов они были исследованы в качестве катодов электрохимической ячейки конфигурации Ni-BCZYYb/BCZYYb/$Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$. Изготовление ячейки включало следующие этапы: получение полуэлемента (анод/электролит) методом совместной прокатки пленок, спекание пленки и нанесение катода с использование трафаретной печати с последующим спеканием. Слой несущего анода представлял собой смесь порошков оксида никеля (NiO, Alfa Aesar, США) и BCZYYb в массовом соотношение 60:40, а также органических компонентов – дибутилфталата, клея на основе бутадиенового каучука и ацетона. Для получения пористого анодного слоя дополнительно в смесь вводили 20 мас.% кукурузного крахмала. Все компоненты перемешивались в ступке до однородности, высушивались при комнатной температуре на фторопластовой подложке и прокатывались между вальцами станка для прокатки до толщины 600 мкм. Функциональный слой анода готовили аналогично, однако массовое соотношение порошков NiO и BCZYYb составило 50:50, содержание крахмала было 10 мас.%, а итоговая толщина пленки 150 мкм. Слой электролита готовили также согласно вышеописанной процедуре, однако кукурузный крахмал не использовался, а толщина слоя составила 150 мкм. После, полученные пленки подвергались совместной прокатке до получения трехслойной композиции толщиной примерно 550 мкм, которую далее спекали при температуре 1350 °C (5 ч). Этой температуры было достаточно для получения газоплотного электролита. Далее на полученный полуэлемент наносили электродные чернила, которые готовили согласно процедуре, описанной в **пункте 2.6.3**. Температура припекания слоя электрода составила 1000 °C (2 ч).

2.7.2 Оценка электрохимических характеристик топливного элемента

Изготовленные согласно **пункту 2.7.1** электрохимические ячейки далее измеряли в режиме топливного элемента. Для этого образец помещали в измерительную ячейку с разделёнными газовыми пространствами. Электрохимическую ячейку фиксировали на керамической трубке с помощью стеклогерметика, что и обеспечивало разделение катодного и анодного пространств. На катодную сторону подавали влажный воздух, а на анодную сторону сначала подавали азот с дальнейшей заменой газа на влажный водород. Влажность на уровне 3% H_2O также поддерживалась путем пропускания газов, подаваемых как в анодное, так и в катодное

пространство, через барботер. Измерения проводили в интервале от 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 использование данного оборудования были получены вольтамперные характеристики (ВАХ) и спектры импеданса электрохимической ячейки.

По результатам измерений ВАХ рассчитывали плотность тока и удельные мощностных характеристики по уравнениям 2.3 и 2.4.

$$j = \frac{I_{изм.}}{S}, \quad (2.3)$$

$$P = j \cdot V, \quad (2.4)$$

где j – плотность тока, А·см$^{-2}$; $I_{изм.}$ – измеренная сила тока, А; S – площадь электрода, см^2; P – удельная мощность, Вт·см$^{-2}$; V – напряжение, приложенное к электрохимической ячейке, В.

Регистрация спектров импеданса осуществляли в интервале частот 10^{-2}–10^5 Гц, при амплитуде напряжения 50 мВ. Обработку спектров проводили с использованием метода эквивалентных схем и программного обеспечения Zview.

2.8 Кислородопроницаемость керамических мембран

2.8.1 Изготовление трехслойных керамических мембран

Мембраны для измерения кислородопроницаемости материалов состава $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (где M – Ni, Co или Cu) изготавливали методом совместной прокатки пленок. Были изготовлены два вида пленок: пористые и плотные. Для получения плотных пленок порошок и органические компоненты (дибутилфталат, клей на основе бутадиенового каучука и ацетона) перемешивались в агатовой ступке до получения однородной и гомогенной массы. Далее смесь помещали на фторопластовую подложку до полного высыхания и образования пленки, которую после прокатывали между вальцами с постепенным уменьшением зазора между ними, до достижения толщины пленки 100 мкм. Для получения пористых слоев была приготовлена аналогичная смесь с добавлением 15 мас.% кукурузного крахмала в качестве порообразователя. Изображение процедуры изготовления пленок представлено на **рисунке 2.1**. Финальная толщина пленок пористых слоев составила 150 мкм. Подготовленные высушенные пленки были дополнительно подвергнуты совместной прокатке путем регулирования определенного зазора между валками. Полученные трехслойные пленки толщиной примерно 300 мкм были далее

подвергнуты высокотемпературной обработке при 1300 °C (1270 °C для Cu- и Co-содержащих материалов) в течение 5 ч, со скоростью нагрева 100 °C/ч. Выбор скорости нагрева обусловлен в первую очередь необходимостью равномерного и медленного удаления органики из пленки. Также данный температурный режим обеспечивал достижение газонепроницаемости центрального слоя при сохранении пористости внешних слоев. Итоговая толщина мембран для измерений составила 250 мкм.

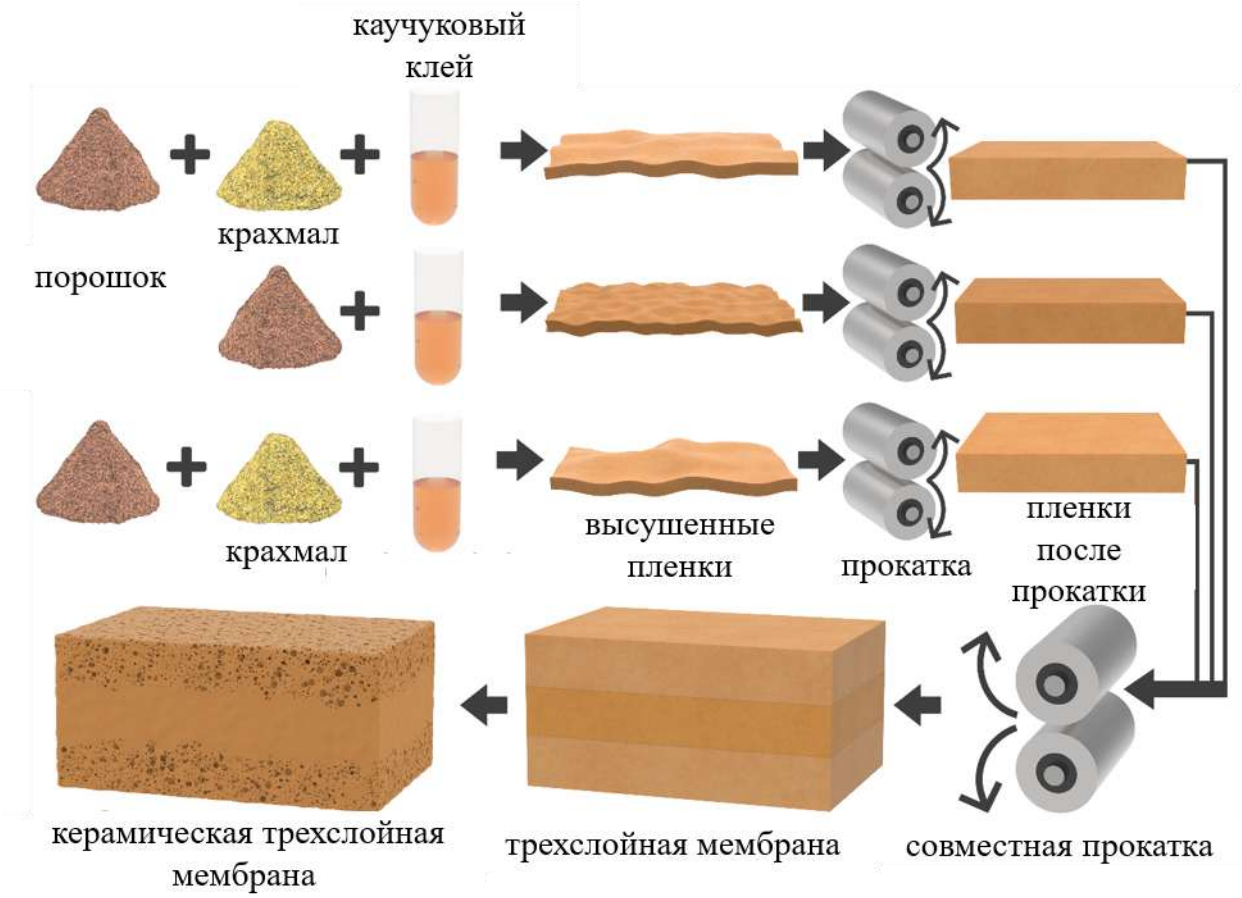


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема изготовления трехслойных керамических мембран методом совместной прокатки пленок

2.8.2 Аттестация мембран

Трехслойные керамические мембраны аттестовывали с использованием специальной электрохимической ячейки, состоящей из цилиндра на основе YSZ, схема которой представлена на **рисунке 2.2**. Мембрана была закреплена на торцевой поверхности трубки YSZ с использованием высокотемпературного герметика из боросиликатного стекла. Эта трубка состояла из кислородного насоса и кислородного датчика, которые представляют собой ячейку Pt|YSZ|Pt с уже спеченными пористыми платиновыми электродами. Датчик кислорода был подключен к вольтметру (GW Instek, GDM-783342), в то время как кислородный насос был

подключен к источнику тока (GW Instek, GDM-723039). Полученную согласно описанной процедуре сборку медленно нагревали до температуры 950 °C в атмосфере воздуха или CO_2 для достижения одинаковой газовой среды внутри и снаружи закрытого реактора. Процедура герметизации проводилась при температуре 950 °C с последующим постепенным снижением температуры до начальной температуры измерения (775 °C). Электрохимический элемент сначала уравновешивался при каждой температуре, пока датчик не достигал 0 мВ. Затем к кислородному насосу было подано постоянное напряжение (потенциостатический режим), что инициировало перекачку кислорода из внешней части камеры внутрь. Это действие вызвало быструю реакцию датчика кислорода, показания которого определяются парциальными давлениями кислорода на противоположных сторонах мембраны согласно уравнению 2.5.

$$\Delta U = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p'O_2}{p''O_2}\right), \tag{2.5}$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, K; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; z – число электронов (z = 4), p'O_2 и p"O_2 - парциальные давления кислорода на противоположных сторонах электрохимической ячейки.

Ток датчика сначала увеличивался, а затем уменьшался до достижения потенциала стационарного состояния (≈U_{cc}). Такое изменение было вызвано тем, что кислород, прокачиваемый через кислородный насос, компенсировался кислородом, проникающим через исследуемую мембрану в противоположном направлении. Когда были достигнуты равновесные условия, для расчета кислородопроницаемости мембраны использовалась стабилизированная плотность тока закачки ($I_{закачка,\ cc}$).

$$J(O_2)_{мембрана} = J(O_2)_{закачка} = \frac{I_{закачка,\ cc}}{zF} \cdot \frac{1}{S}, \tag{2.6}$$

где S – кажущаяся (измеренная) площадь поперечного сечения мембраны, $см^2$; z – число электронов; F – постоянная Фарадея, Кл/моль.

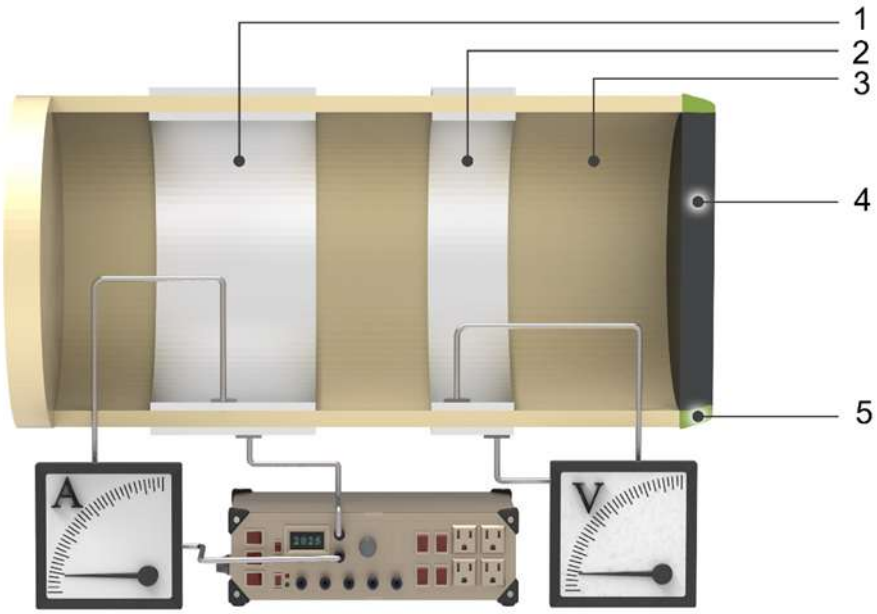


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема электрохимической ячейки, используемой для измерения кислородопроницаемости: 1 – кислородный насос, 2 – кислородный датчик, 3 – YSZ пробирка, 4 – исследуемая мембрана, 5 – стеклогерметик

Глава 3 Физико-химические и электрохимические свойства модифицированных лантаноидами (Ln- La, Pr и Nd) материалов на основе $BaFeO_{3-\delta}$

3.1 Особенности кристаллической структуры материалов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$

Как было упомянуто в **Главе 1**, $BaFeO_{3-\delta}$ в зависимости от значения δ может кристаллизоваться в гексагональную, кубическую, ромбоэдрическую или тетрагональную структуры. Материалы на основе кубической структуры перовскита $BaFeO_3$ обычно используются в электрохимических приложениях, а стабилизация такой структуры достигается путем частичного замещения бария в А-подрешетке катионами с ионными радиусами меньше, чем у Ba^{2+} (например, La^{3+} и Sr^{2+}).

Данная глава посвящена исследованию влияния частичного замещению бария лантаноидами (Ln = La, Pr и Nd) и различного соотношения Ln/Ba в А-подрешетке на ряд важных физико-химических характеристик получаемых материалов.

3.1.1 Фазовый состав и микроструктура материалов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$

Порошки состава $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (где Ln – La, Pr и Nd; x = 0,4; 0,5 и 0,6) получены цитрат-нитратным методом синтеза. Согласно **рисункам 3.1 и 3.2** порошки и керамические образцы получены в однофазном виде (кроме порошков $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$, x =0,5 и 0,4) и характеризуются структурой кубического перовскита с пространственной группой Pm-3m. С ростом содержания лантаноида в А-подрешетке параметр элементарной ячейки (*a*) уменьшается, о чем свидетельствует смещение рефлексов дифрактограмм в сторону больших углов (**рисунок 3.2г**). Это можно связать с размерным фактором, так как в позицию бария вводится катион с меньшим ионным радиусом (согласно базе данных по ионным радиусам Шеннона [58] r_{Ba}^{2+}= 1,75 Å, в то время как r_{La}^{3+}= 1,5 Å, r_{Nd}^{3+} = 1,41 Å в XII координационном состоянии). Разница в ионных радиусах лантаноидов также обусловливает различие в параметрах элементарной ячейки полученных материалов. Так, фазы состава $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ характеризуется большим значением параметра *a*, по сравнению с фазами состава $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ (см. **рисунок 3.2д**).

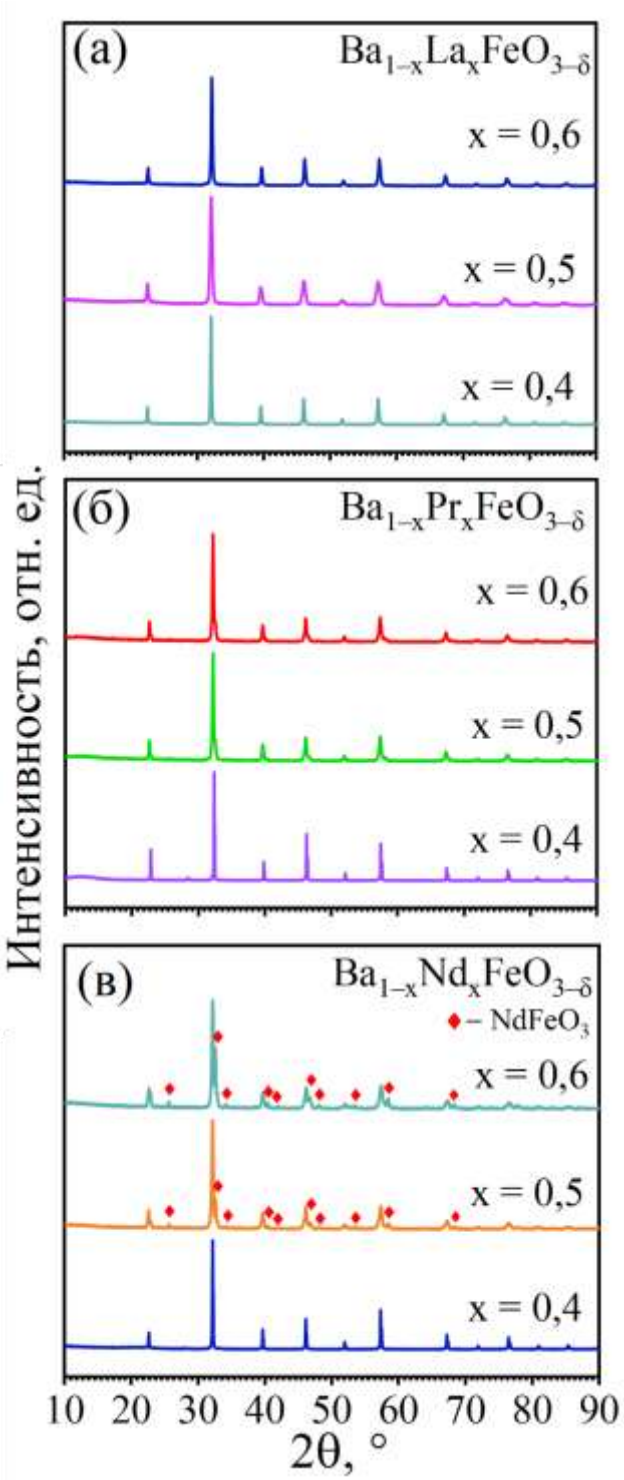


Рисунок 3.1 – Результаты рентгенофазового анализа порошков состава $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$

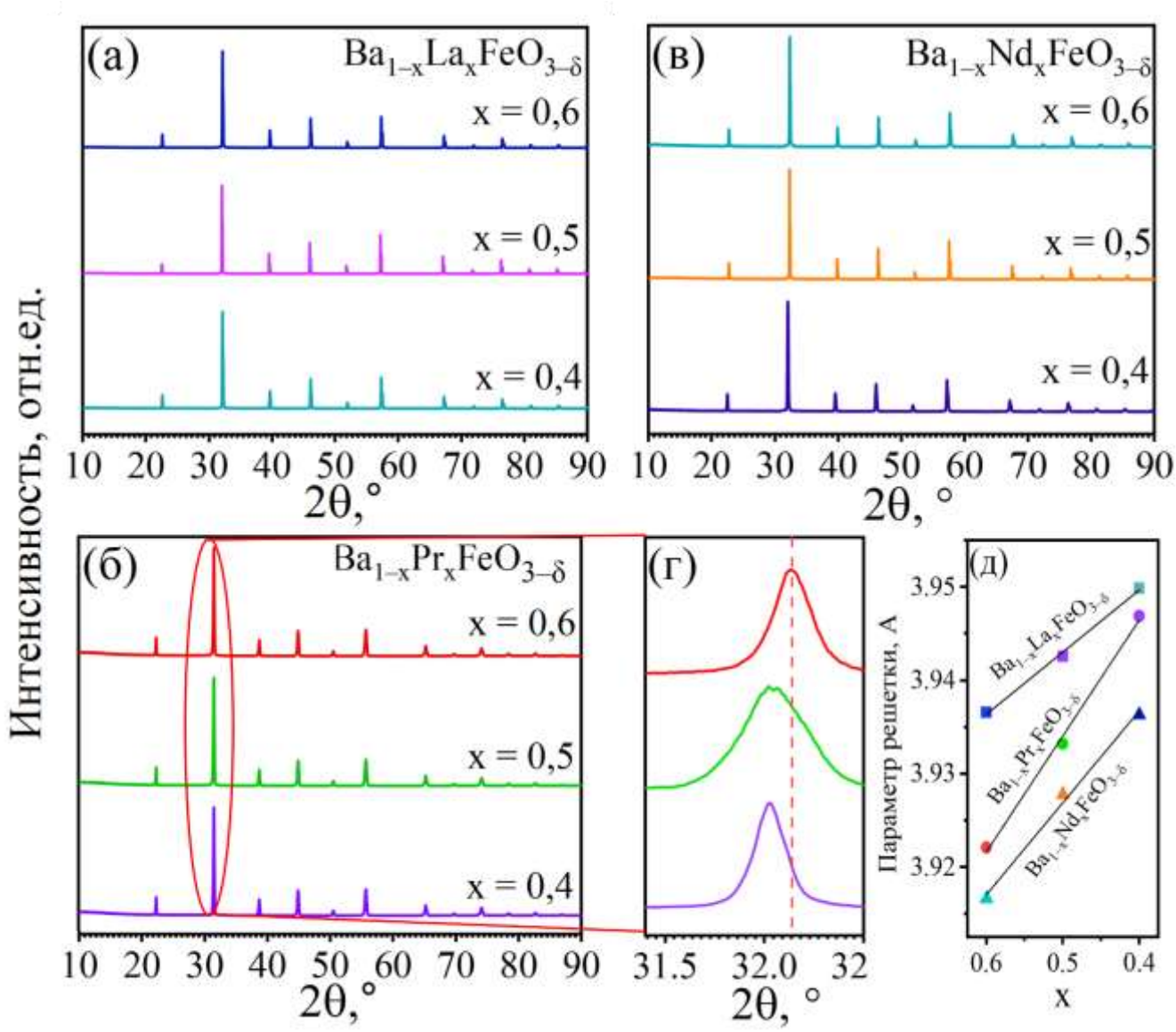


Рисунок 3.2 – Результаты рентгенофазового анализа керамики $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (а, б, в), смещение рефлексов в зависимости от концентрации x (г), а также значение параметра элементарной ячейки в зависимости от состава $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$

В рамках данного исследования нам не удалось получить однофазные порошки составов $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ с содержанием x=0,4 и 0,5. В этих образцах наблюдали рефлексы примесной фазы $NdFeO_3$, которая характеризуется ромбической перовскитной структурой (пространственная группа Pbnm). Образование данного соединения является нежелательным, так как его присутствие может негативно сказываться на уровне электропроводности и электрохимической активности электродов. В связи с этим были проведены эксперименты только на керамических образцах (измерения электропроводности, дилатометрии и оценка фазовой устойчивости соответственно), которые являлись однофазными после проведения процедуры спекания.

Все полученные керамические образцы характеризуются высоким уровнем относительной плотности, оцененной геометрическим методом (более 93 %, **таблица 3.1**). Это

указывает о подходящей процедуре подготовки керамики (в частности, подборе температур и режимов спекания), а также о пригодности использования подготовленных образцов для последующих исследований (например, измерения электропроводности или термического расширения). Помимо расчета относительной плотности, плотность керамики была оценена методом сканирующей электронной микроскопии. Согласно полученным СЭМ-изображениям все образцы обладают плотноупакованной зеренной структурой, практически при полном отсутствии открытой пористости. Также отмечено, что для Ba-обогащенных образцов (x=0,6) характерен больший размер зерна (**рисунок 3.3**) по сравнению с материалами с его меньшим содержанием (x=0,4).

Таблица 3.1 – Параметры ячейки и относительная плотность керамических образцов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, спеченных при 1350 °C в течение 5 ч

Состав	a=b=c, Å	V, Å^3	R_{wp}, %	R_p, %	χ^2	Относительная плотность, %	Средний размер зерна, мкм
$Ba_{0,4}La_{0,6}FeO_{3-\delta}$	3,9366	61,00	39,22	28,63	1,01	92,6	3,5
$Ba_{0,5}La_{0,5}FeO_{3-\delta}$	3,9426	61,28	36,65	24,56	0,90	91,7	3,9
$Ba_{0,6}La_{0,4}FeO_{3-\delta}$	3,9499	61,70	6,40	4,97	1,1	93,5	4,4
$Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$	3,9221	60,33	7,21	5,79	0,6	91,8	3,8
$Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	3,9332	60,85	8,78	6,91	0,88	92,3	4,2
$Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$	3,9469	61,49	8,67	5,94	2,08	96,4	5,1
$Ba_{0,4}Nd_{0,6}FeO_{3-\delta}$	3,9166	60,08	6,89	5,47	0,64	93,6	2,9
$Ba_{0,5}Nd_{0,5}FeO_{3-\delta}$	3,9278	60,60	11,43	8,41	1,64	92,5	3,1
$Ba_{0,6}Nd_{0,4}FeO_{3-\delta}$	3,9363	60,99	6,18	4,82	1,1	89,9	-

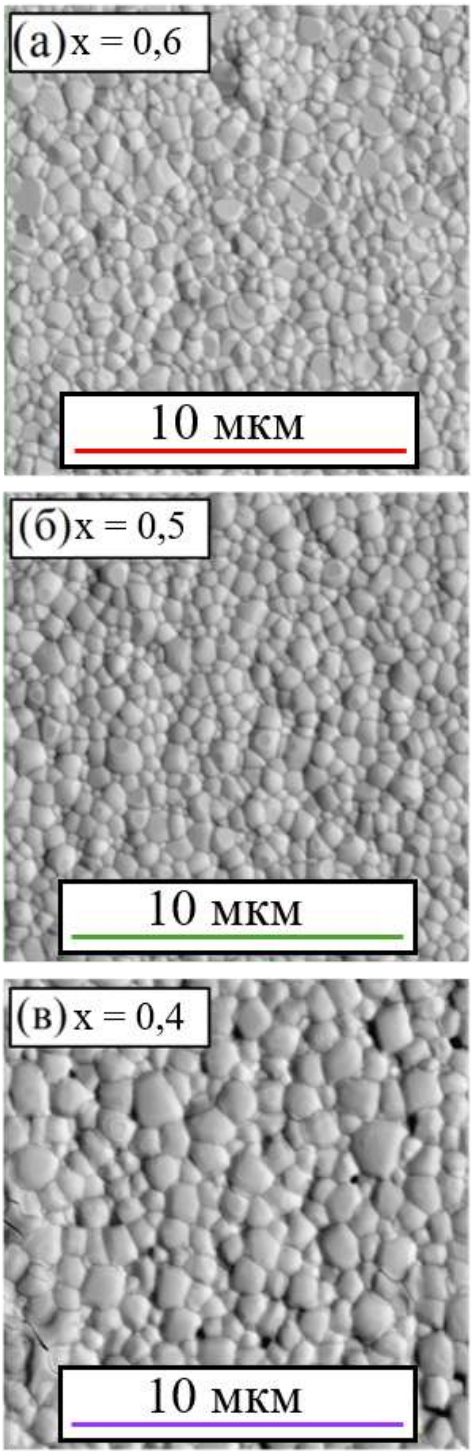


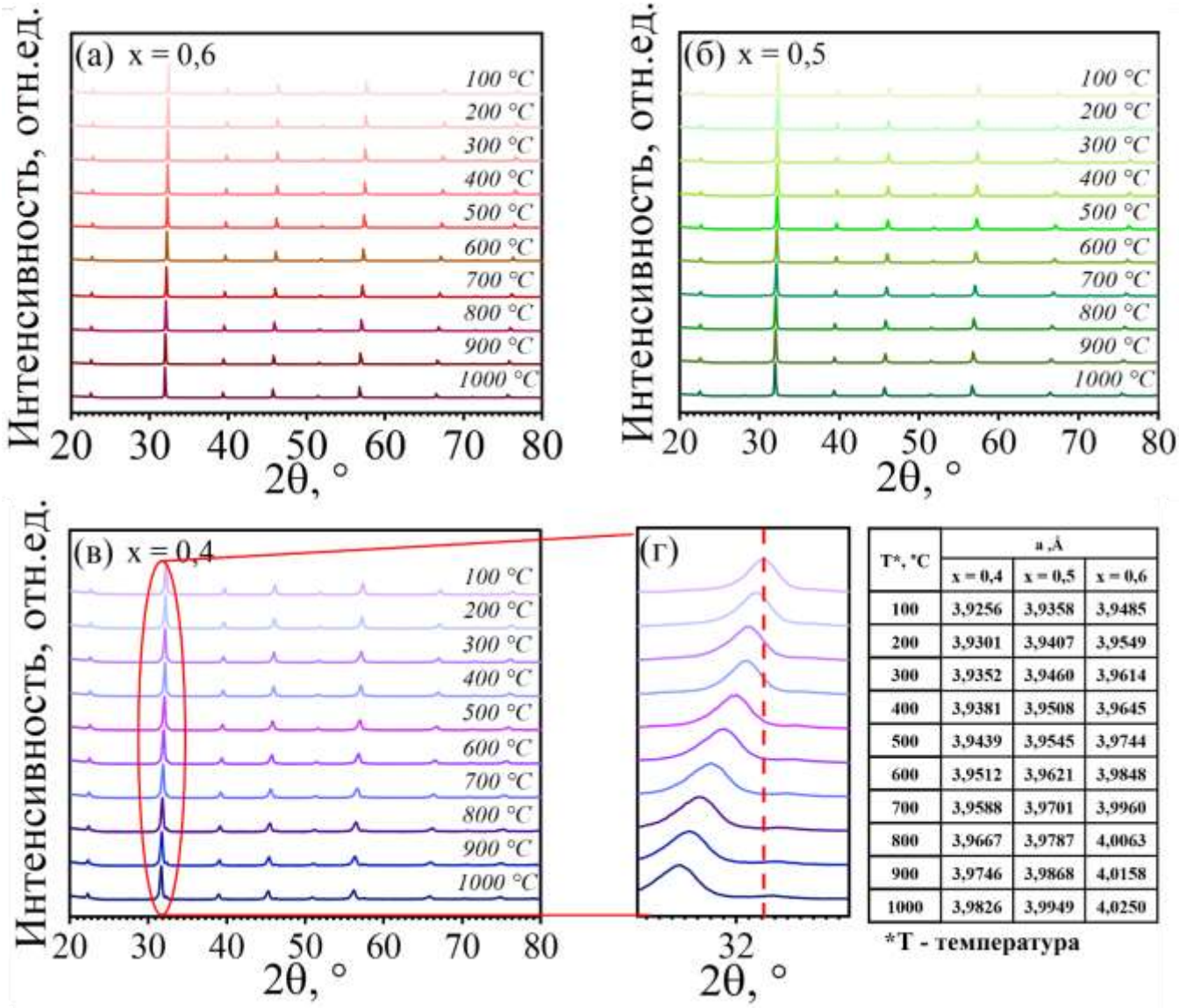
Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения поверхности керамических образцов состава $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$, полученных после спекания при 1350 °C в течение 5 ч

3.1.2 Фазовая устойчивость образцов в окислительных и восстановительных условиях при повышенных температурах

Материалы симметричных электродов подвергаются воздействию как воздушной, так и водородной атмосфер. В связи с этим важным свойством таких материалов является их фазовая и химическая устойчивость в обеих средах. Для оценки устойчивости материалов в атмосфере

воздуха были использованы данные высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА). Также образцы керамики подвергали восстановительному обжигу в атмосфере влажного водорода при температуре 900 °C в течение 10 ч.

Результаты высокотемпературного РФА показали, что во всем температурном диапазоне отсутствуют фазовые переходы и, соответственно, сохраняется исходная структура кубического перовскита после достаточно длительного цикла нагрева/охлаждения при съемке рентгенограмм (**рисунок 3.4**). Смещение рефлексов в сторону меньших углов при повышении температуры указывает на увеличение параметра элементарной ячейки (**рисунок 3.4г** и таблица на **рисунке 3.4**).



T*, °C	a ,Å		
	x = 0,4	x = 0,5	x = 0,6
100	3,9256	3,9358	3,9485
200	3,9301	3,9407	3,9549
300	3,9352	3,9460	3,9614
400	3,9381	3,9508	3,9645
500	3,9439	3,9545	3,9744
600	3,9512	3,9621	3,9848
700	3,9588	3,9701	3,9960
800	3,9667	3,9787	4,0063
900	3,9746	3,9868	4,0158
1000	3,9826	3,9949	4,0250

*T - температура

Рисунок 3.4 – Результаты высокотемпературного РФА, полученные в режиме нагрева для материалов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ (а, б и в), смещение пиков с ростом температуры (г), а также уточненные методом Ритвельда параметры элементарной ячейки (*a*)

Результаты рентгенофазового анализа керамики после восстановительного обжига показали, что исходная структура подвергается частичному разложению, степень которого зависит от состава материала. Так, в случае введения в А-подрешетку празеодима наблюдается большее число пиков примесных фаз, чем при использовании лантана или неодима в качестве замещающих элементов. Это объясняется тем, что празеодим является редокс-активным элементом, который способен менять свою степень окисления (+4/+3) в зависимости от внешних условий. Этот факт также может вызывать дестабилизацию и разложение исходной структуры в условиях глубокого восстановления (**рисунок 3.5б**). Необходимо отметить, что материалы с содержанием бария на уровне 0,4 и 0,5 показали бóльшую устойчивость по сравнению с образцами, где его содержание составило 0,6. Таким образом, этот сопоставительный анализ позволяет прогнозировать относительную устойчивость других допированных ферритов, в структуру которых входит барий.

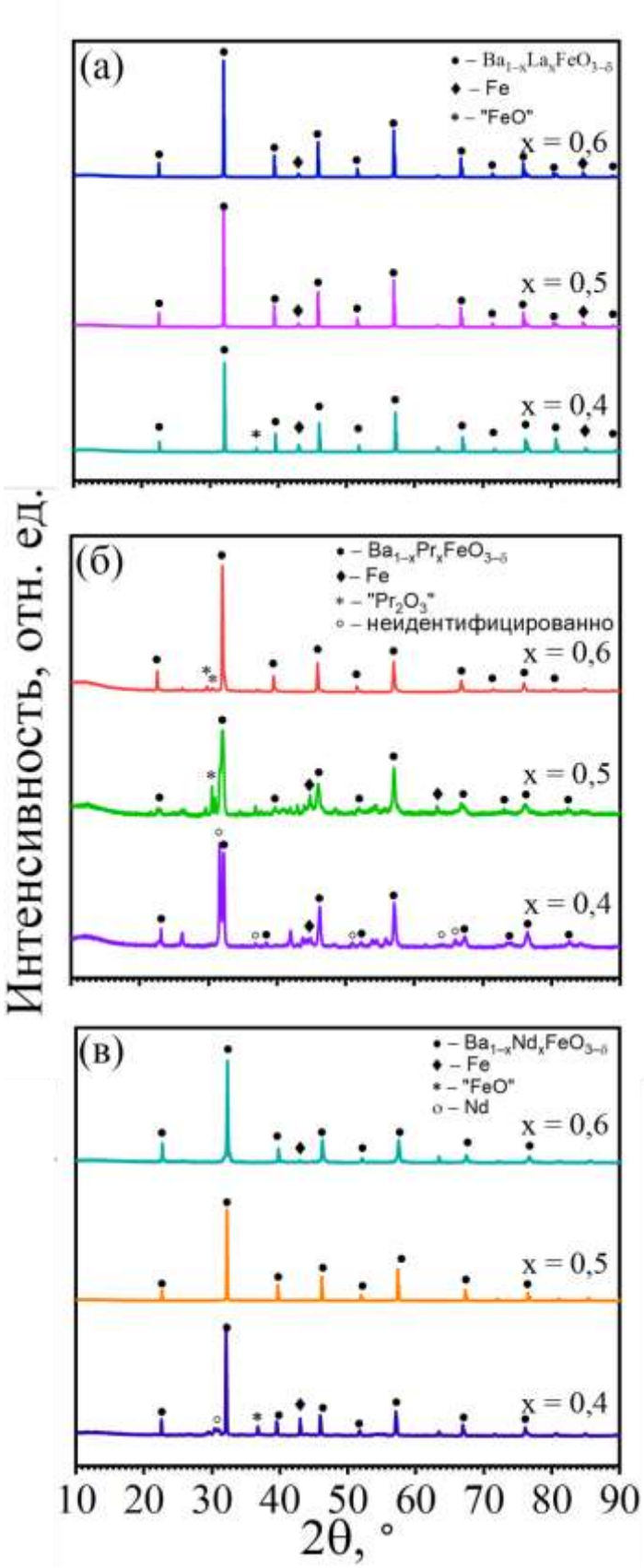


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы образцов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ после обжига в атмосфере влажного водорода ($3\%H_2O/H_2$) при 900 °С в течение 10 ч

Процесс частичного восстановления катионов железа с точки зрения квазихимического представления может быть описан следующим уравнением:

$$2\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{x}} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}} \leftrightarrow 2\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\prime} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_2, \quad (3.1)$$

где $\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{x}}$ и $\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\prime}$ обозначают Fe^{3+}– и Fe^{2+}–ионы, $\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}}$ – ион кислорода в своей анионной подрешетке, $\mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии.

В сильно восстановительных атмосферах ионы Fe^{3+} могут быть частично восстановлены с образованием не только ионов Fe^{2+} (при сохранении структуры перовскита), но и металлических частиц, выделяющихся из оксидной фазы [59, 60]. С точки зрения квазихимического описания этот процесс можно представить в виде **выражения:**

$$\mathrm{Fe}_{\mathrm{Fe}}^{\prime} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathrm{x}} \rightleftarrows V_{\mathrm{Fe}}^{\prime\prime\prime} + \mathrm{Fe} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} + 1/2\mathrm{O}_2, \quad (3.2)$$

где Fe – частицы выделившегося железа. В результате высокотемпературного восстановления следы таких металлических фаз можно наблюдать на рентгенограммах, **рисунок 3.5**.

На основе литературных данных можно отметить, что, ферриты, как правило, обладают ограниченной стабильностью в восстановительных условиях [61–63], поэтому зачастую их называют квази-симметричными электродами, прогнозируя таким образом изменение исходной фазы в процессе эксплуатации и при воздействии восстановительной атмосферы, например, в процессе exsolution (нановыделение металлических частиц из сложного оксида). Несмотря на фазовые превращения, квази-симметричные электроды считаются одними из самых перспективных электродов для сТОТЭ. Так, в ходе распада исходной структуры в восстановительных условиях часто образуются новые наноразмерные фазы, которые способствуют повышению электрохимической активности двух(много)-фазных электродов по сравнению с однофазными перовскитными материалами. Поэтому для установления природы формирования новых примесных частиц для исследуемых систем был проведен дополнительный микроструктурный и химический анализ материалов после их высокотемпературного восстановительного обжига.

3.1.3 Микроструктура образцов после восстановительного обжига

Так как фазы состава $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ показали наибольшую степень разложения в восстановительных условиях, их микроструктура после высокотемпературной обработки в атмосфере влажного водорода была тщательно исследована с помощью СЭМ. На **рисунке 3.6** представлено сравнение поверхности керамических образцов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$, спеченных при

1350 °C (т. е. окислительные условия), и образцов после восстановительного обжига. Хотя структура зерен сохраняется, наблюдается образование субмикронных частиц. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), эти частицы обогащены железом и, следовательно, могут быть отнесены к металлической фазе. Как показано на **рисунке 3.5б**, частичное восстановление перовскитов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ также сопровождается образованием Pr-содержащих фаз; однако анализ ЭДС не выявил каких-либо областей, обогащенных празеодимом. По-видимому, они равномерно распределены по поверхности матрицы перовскита.

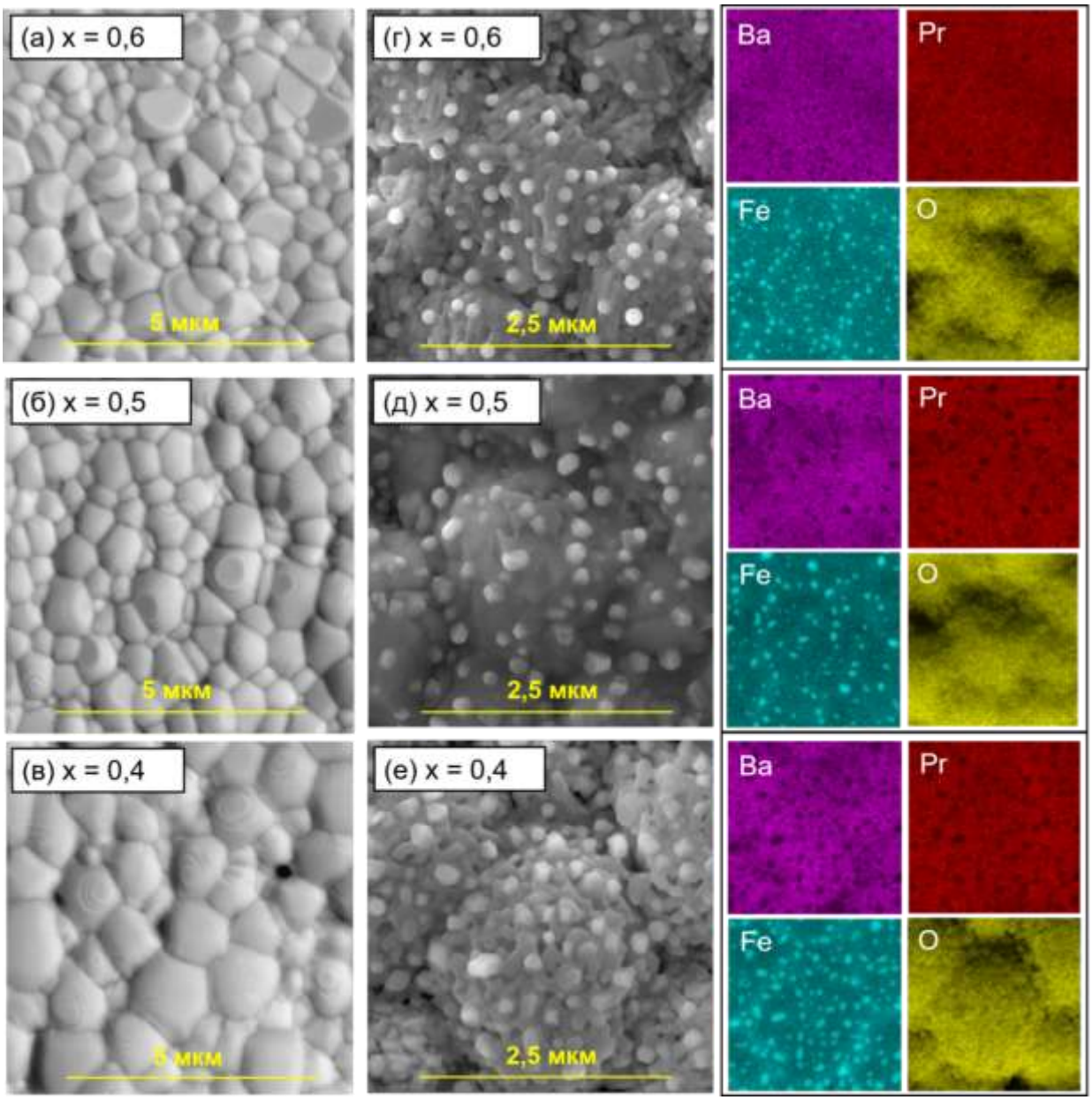


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения керамики $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ до (а, б и в) и после восстановительного обжига в атмосфере влажного водорода ($3\%H_2O/H_2$) в течение 10 ч (г, д и е), а также соответствующие карты распределения элементов

Следует отметить, что соотношение Ln/Ba влияет на морфологию выделившихся частиц. В частности, такие частицы становятся крупнее при увеличении концентрации бария. Для подтверждения этого факта был оценен размер высвобожденных частиц с помощью программы ImageJ (**рисунок 3.7**). Несмотря на широкий диапазон распределения частиц по размерам, прослеживается общая тенденция увеличения среднего диаметра частиц с ростом содержания щелочноземельного элемента. Эти результаты находятся в соответствии с результатами РФА, согласно которым образец $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$ более стабилен в восстановительных условиях, в то время как другие композиции частично разлагаются, образуя большее количество примесных фаз. На основе результатов взаимодополняющих методов можно сделать вывод, что редокс-стабильность ферритов повышается при уменьшении содержания бария в структуре перовскита.

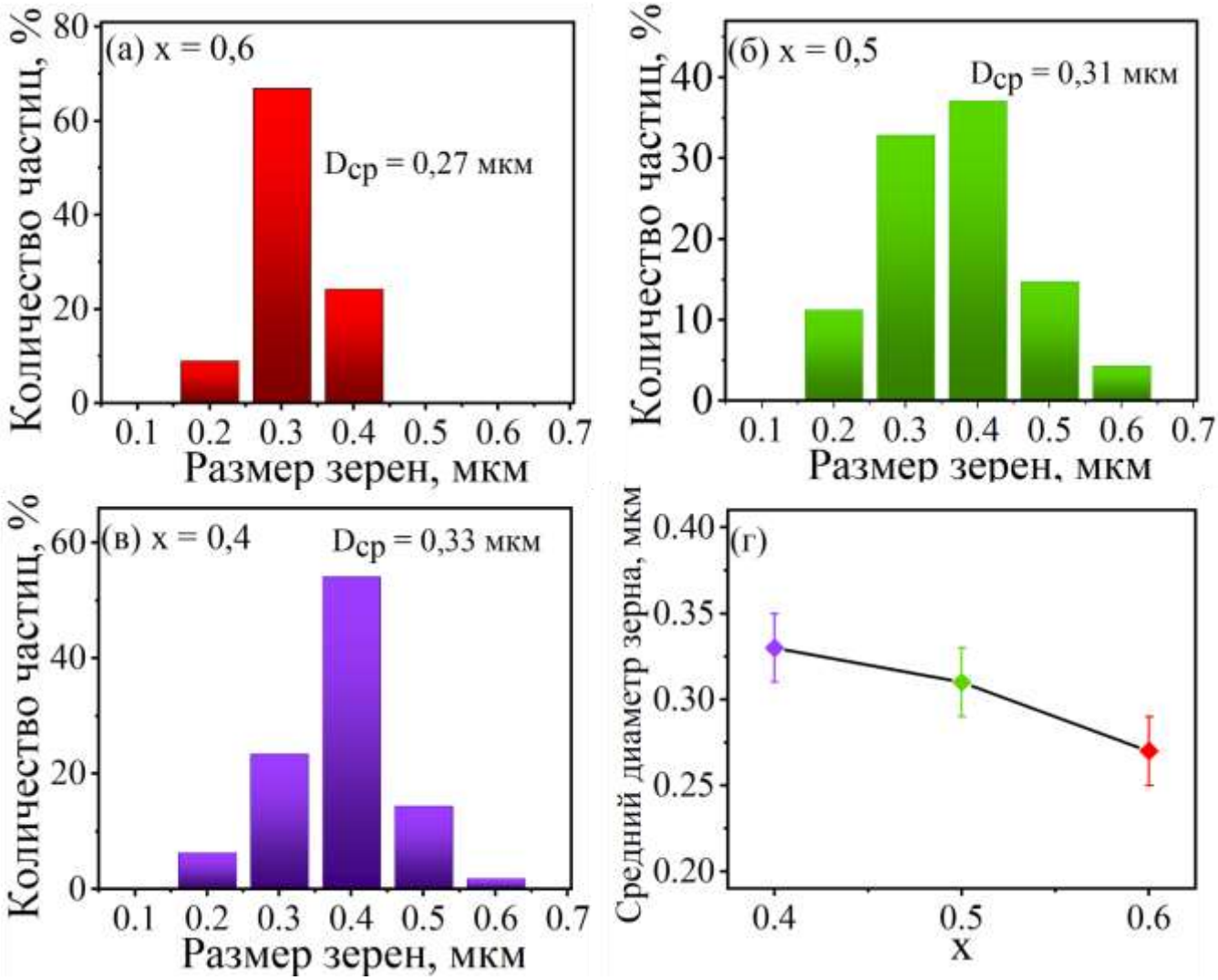


Рисунок 3.7 – Распределение частиц по размерам (а, б и в), а также средние размеры частиц, выделившихся после восстановления керамики $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ (г)

3.2 Термомеханические свойства материалов

Данные дилатометрии для керамики $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ были получены в широком диапазоне температур не только в среде воздуха и аргона, но и во влажном водороде, так как в литературе встречаются лишь небольшое число дилатометрических исследований, проведенных для сложнооксидных систем в атмосферах, отличных от воздушной. Основные закономерности определяли на дилатометрических кривых, полученных при съемке в режиме охлаждения (**рисунок 3.8**). Газоплотные керамические образцы $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ выдерживали в соответствующей атмосфере при 900 °C (5 ч), а затем снимали кривые дилатометрии при скорости охлаждения 3 °C мин$^{-1}$.

При съемке на воздухе (**рисунок 3.8а, г**) дилатометрические зависимости ведут себя по-разному в зависимости от соотношения Pr/Ba: при наименьшем содержании бария ($Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$) кривая близка к линейной, в то время как при увеличении концентрации бария наблюдается появление изгиба. Такой изгиб связан с химическим расширением [64, 65], вызванным изменением степени окисления ионов железа (с Fe^{4+} на Fe^{3+}). В квазихимической форме этот процесс может быть описан уравнением[1]:

$$2Fe_{Fe}^{\bullet} + O_O^x \rightleftarrows 2Fe_{Fe}^x + V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2, \qquad (3.3)$$

где $Fe_{Fe}^{\bullet}$ обозначает ионы Fe^{4+}, дефекты с локализованными электронными дырками, а Fe_{Fe}^x – обозначает ионы Fe^{3+}. Нагрев таких материалов приводит к десорбции кислорода, сопровождающейся частичным восстановлением Fe^{4+} в Fe^{3+}. Восстановленные катионы имеют более высокие ионные радиусы, чем их окисленные аналоги, что приводит к химическому расширению. И наоборот, охлаждение приводит к частичному окислению переходных катионов. Однако этот эффект в условиях охлаждения с конечной скоростью заканчивается при определенной температуре (около 500 °C). Таким образом, низкотемпературные участки дилатометрических кривых можно рассматривать как чистое термическое расширение (при нагревании) или термическую усадку (при охлаждении) без какого-либо существенного вклада химической деформации, имеющей место при более высоких температурах.

Согласно **рисунку 3.8г**, значения ТКЛР в диапазоне низких температур увеличивается с $13\cdot10^{-6}$ K^{-1} для $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$ до $17\cdot10^{-6}$ K^{-1} для $Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$ (термический эффект), в то время как значения ТКЛР значительно выше в диапазоне высоких температур из-за химической

[1] Изгибы на дилатометрических кривых связаны, главным образом, с редокс-свойствами катионов железа, так как такие изгибы наблюдаются для всех материалов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (**Приложение Б**). Для Pr-содержащих ферритов химическая деформация может быть также обусловлена свойствами Pr^{4+}/Pr^{3+} пары (см. **раздел 4.5**); но ее вклад в химическую деформацию, по-видимому, намного меньше, чем вклад Fe^{4+}/Fe^{3+}.

компоненты: от $19 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$ до ~$25 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для $Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$. Из этих данных видно, что низкое содержание бария в ферритах выгодно как с точки зрения более низких значений ТКЛР, так и с точки зрения меньшего эффекта химического расширения.

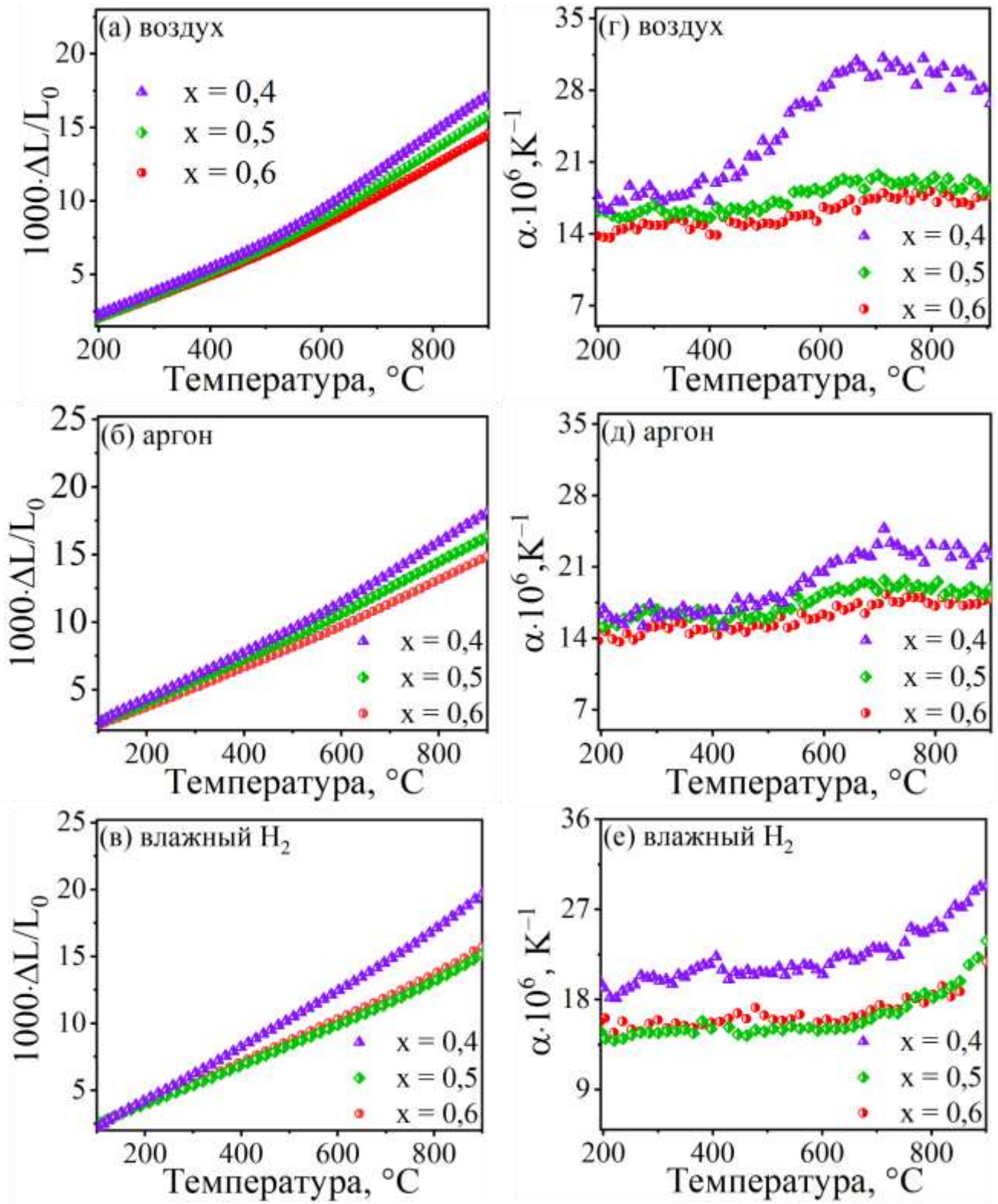


Рисунок 3.8 – Дилатометрические кривые (а, б и в) и температурные зависимости ТКЛР (г, д и е) для керамических материалов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$, полученные в атмосфере воздуха, аргона и влажного водорода в режиме охлаждения

При переходе измерений от воздушной атмосферы к атмосфере аргона (**рисунок 3.8б, д**), а затем к влажному H_2 (**рисунок 3.8в, е**),, можно видеть, что вклад химического расширения в общее изменение относительных размеров образцов уменьшается. Это связано с тем, что окружающая атмосфера обеднена кислородом. В результате равновесие **реакции (3.3)** смещается в сторону преобладания ионов Fe^{3+} в Ar или в сторону ионов Fe^{2+} во влажном H_2, предотвращая соответствующее окисление ионов железа до более высоких степеней окисления.

Дополнительно нами были уточнены отдельно вклады химической и термической компонент. Как упоминалось выше, низкотемпературная часть дилатометрических кривых в основном отражает термическую составляющую. Путем экстраполяции этих значений и вычитания их из общих зависимостей можно определить химический вклад (**рисунок 3.9**). Согласно **рисунку 3.10**, химический вклад, действительно, уменьшается с ростом содержания празеодима в $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ и уменьшается в более восстановительных условиях.

Таким образом, высокое содержание празеодима в фазах $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ (как и La^{3+} и Nd^{3+} в $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ и $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ соответственно, см. **Приложение Б**) выгодно с точки зрения достижения низких значений ТКЛР и низкого вклада эффектов химического расширения/сжатия.

Чтобы подтвердить, что вышеупомянутые эффекты расширения $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ обратимы по своей природе, был проведен дилатометрический анализ как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Такие примеры показаны на **рисунке 3.11** при съемке в воздушной атмосфере. Согласно этим данным, обе дилатометрические кривые для конкретного исследуемого состава близки друг другу по характеру температурного изменения, хотя между ними наблюдаются небольшие отличие (гистерезис). Последнее может быть связано с динамическим режимом дилатометрического анализа, когда нагрев или охлаждение проводят с определенной скоростью, особенно для газоплотных керамических образцов с относительно медленным откликом на внешние воздействие. Для оценки достоверности полученных данных результаты дилатометрии были сопоставлены с результатами высокотемпературного РФА (см. **раздел 3.1.2**, **Глава 3**).

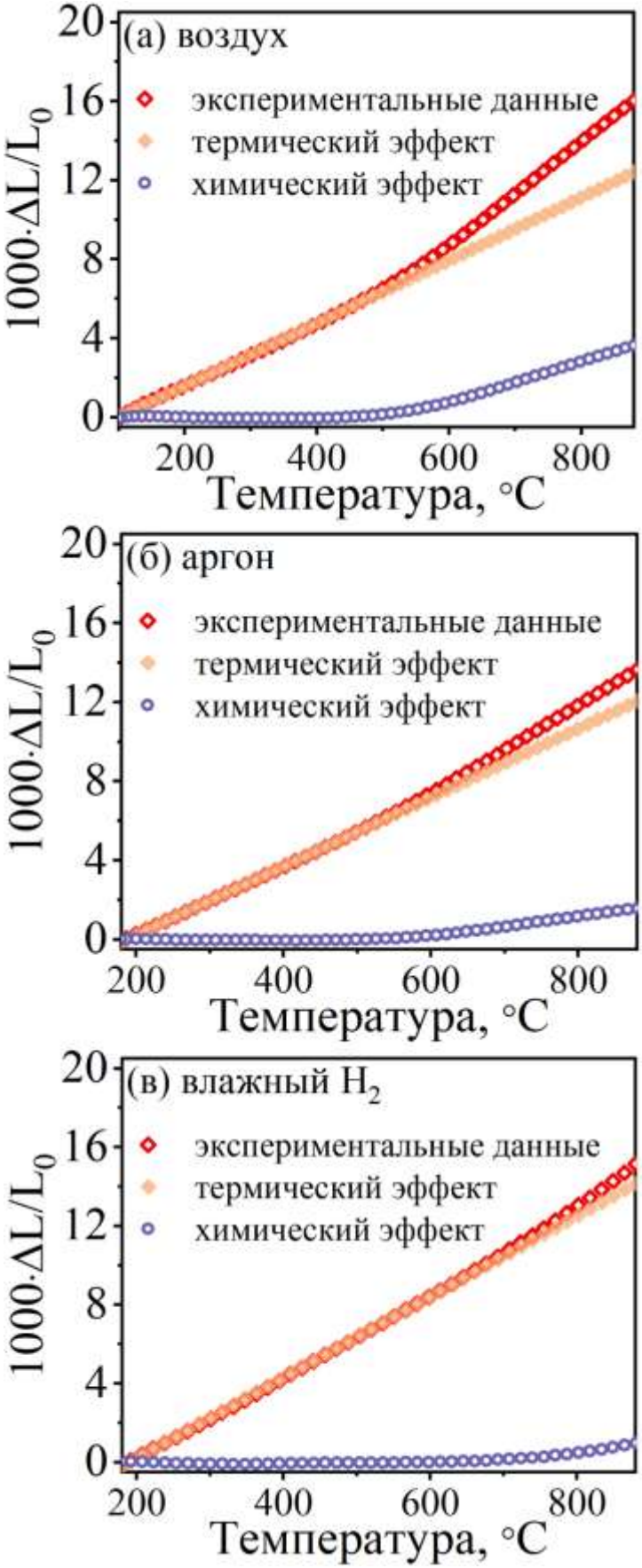


Рисунок 3.9 – Примеры определения вклада химического эффекта в общее изменение размеров керамики $Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$ при измерениях в атмосферах воздуха, аргона и влажного водорода при охлаждении

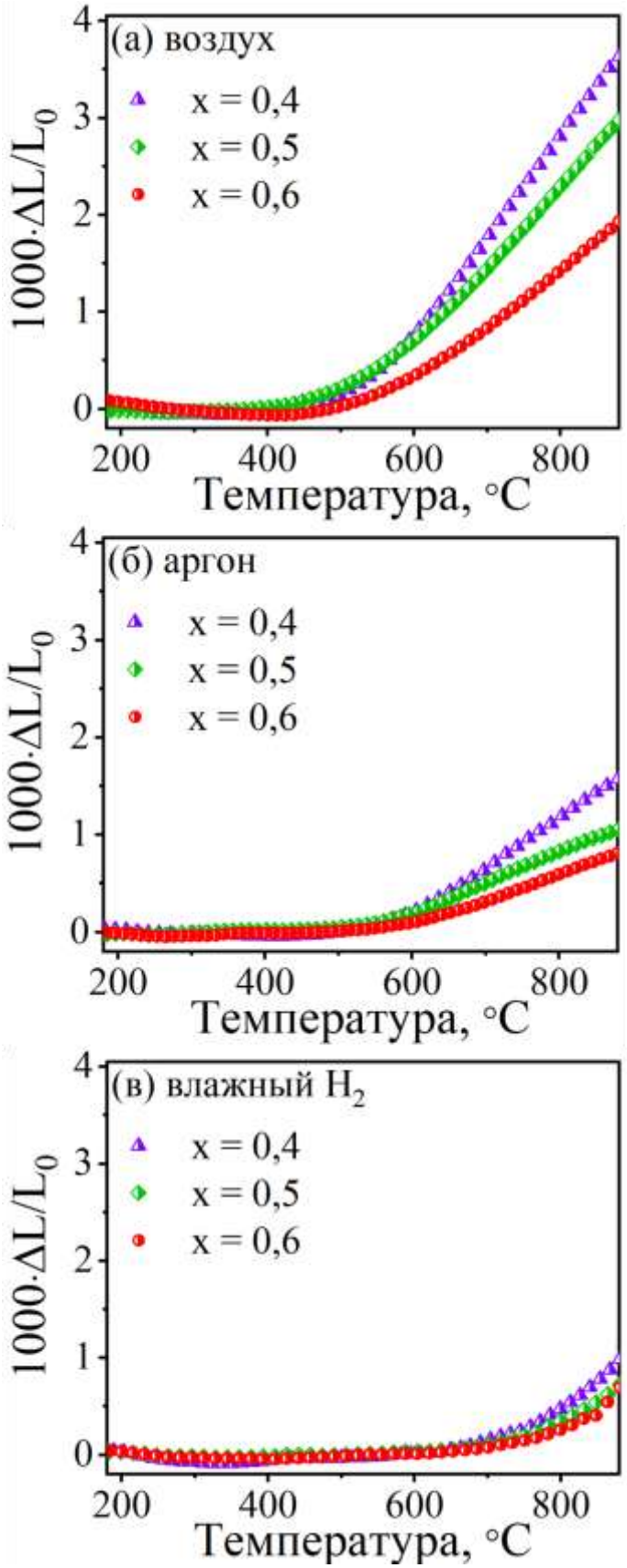


Рисунок 3.10 – Химически-индуцированное изменение линейных размеров в зависимости от состава керамических материалов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$, температуры, и состава газовой атмосферы. Данные получены в режиме охлаждения

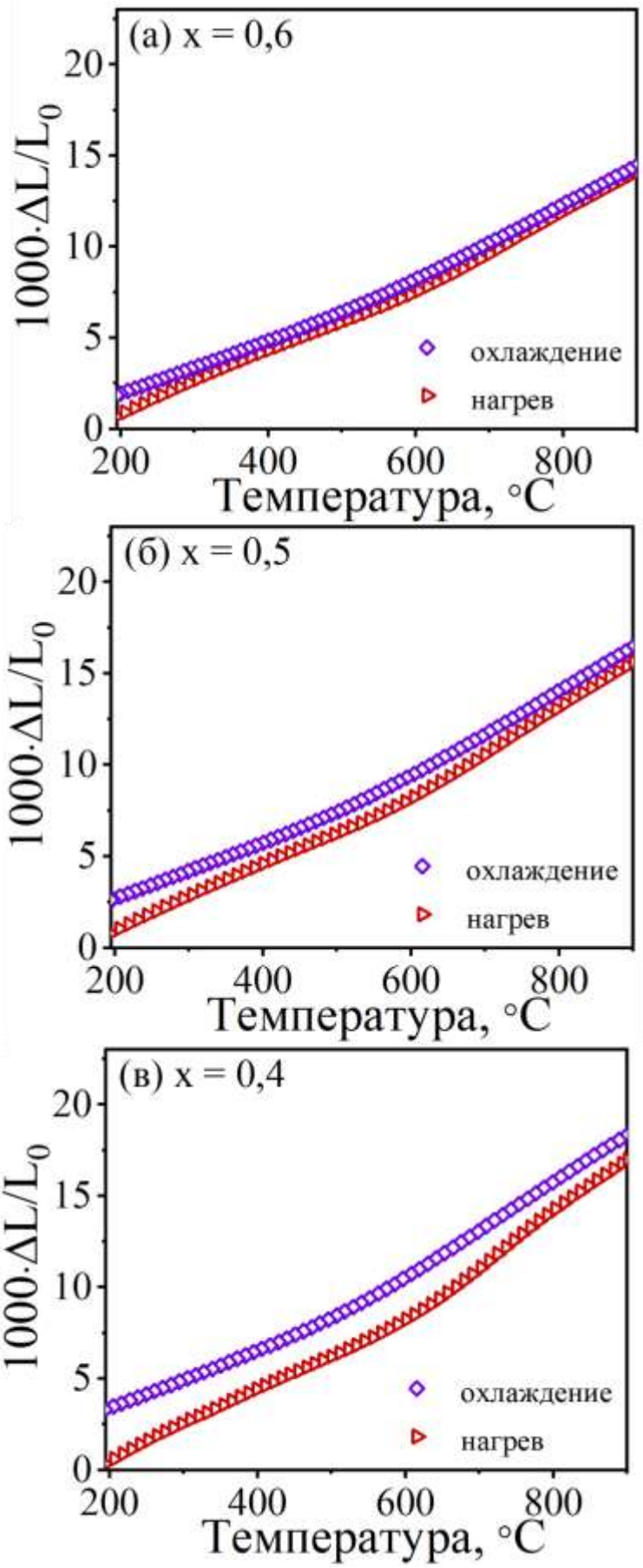


Рисунок 3.11 – Дилатометрические кривые для образцов керамики $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$, полученные в режимах охлаждения и нагрева на воздухе

Керамика $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ была измельчена и затем проанализирована с помощью высокотемпературного РФА, выполненного в атмосфере окружающего воздуха. Этот анализ (**рисунок 3.4**) подтверждает, что все исследованные материалы имеют структуру перовскита кубического типа без каких-либо фазовых переходов или разложения при нагревании от 100 до 1000 °C. Полученные экспериментальные данные были уточнены с помощью анализа методом Ритвельда. Изгиб, наблюдаемый при дилатометрических измерения, присутствует и на зависимостях изменения параметров элементарной ячейки от температуры ($a=f(T)$) и на графике относительного изменения параметра a от температуры ($\Delta a/a_0=f(T)$) (**рисунок 3.12**). Этот изгиб также становится более выраженным с увеличением концентрации бария в системе $Pr_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$. Значения ТКЛР были рассчитаны на основе линеаризации зависимости $\Delta a/a_0=f(T)$[1] и согласно следующему уравнению:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{dl}{dT} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{\Delta a}{\Delta T}, \quad (3.4)$$

где L_0 – исходный размер образца, dl/dT – изменение образца при варьировании температуры, $\Delta L/\Delta T$ – отношение разности относительных размеров образца к разности температур.

Для высокотемпературного диапазона значения ТКЛР составили $19{,}9\cdot10^{-6}$, $20{,}7\cdot10^{-6}$ и $25{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1} для x = 0,6, x = 0,5 и x = 0,4 соответственно. Эти данные хорошо согласуются с результатами дилатометрии, хотя последние несколько отличны в абсолютных величинах: $19{,}2\cdot10^{-6}$, $22{,}4\cdot10^{-6}$ и $27{,}7\cdot10\cdot10^{-6}$ K^{-1} соответственно. Наблюдаемые различия могут быть связаны с особенностями используемых методов: высокотемпературные рентгеновские измерения проводили на порошковых материалах в условиях, близких к равновесным, тогда как дилатометрический анализ проводили на керамических образцах в динамическом режиме. Однако оба результата очень важны. Так, данные рентгенографии позволяют определить истинные значения ТКЛР и корректно оценивать эффекты химического расширения, что важно для понимания того, как частичное восстановление катионов и образование кислородных вакансий влияют на локальную структуру сложнооксидных соединений. В то же время данные дилатометрии выступают в качестве технологической информации, которую необходимо учитывать при разработке технологий изготовления многослойных электрохимических элементов (например, ТОТЭ или ТОЭ), а также их реальной эксплуатации.

[1] Подобная линеаризация корректна только для изоструктурных кристаллических соединений (например, перовскит кубической симметрией) или флюорит; для остальных случаев (анизотропные структуры) оценка значений ТКЛР по данным параметров решетки имеет более сложный вид.

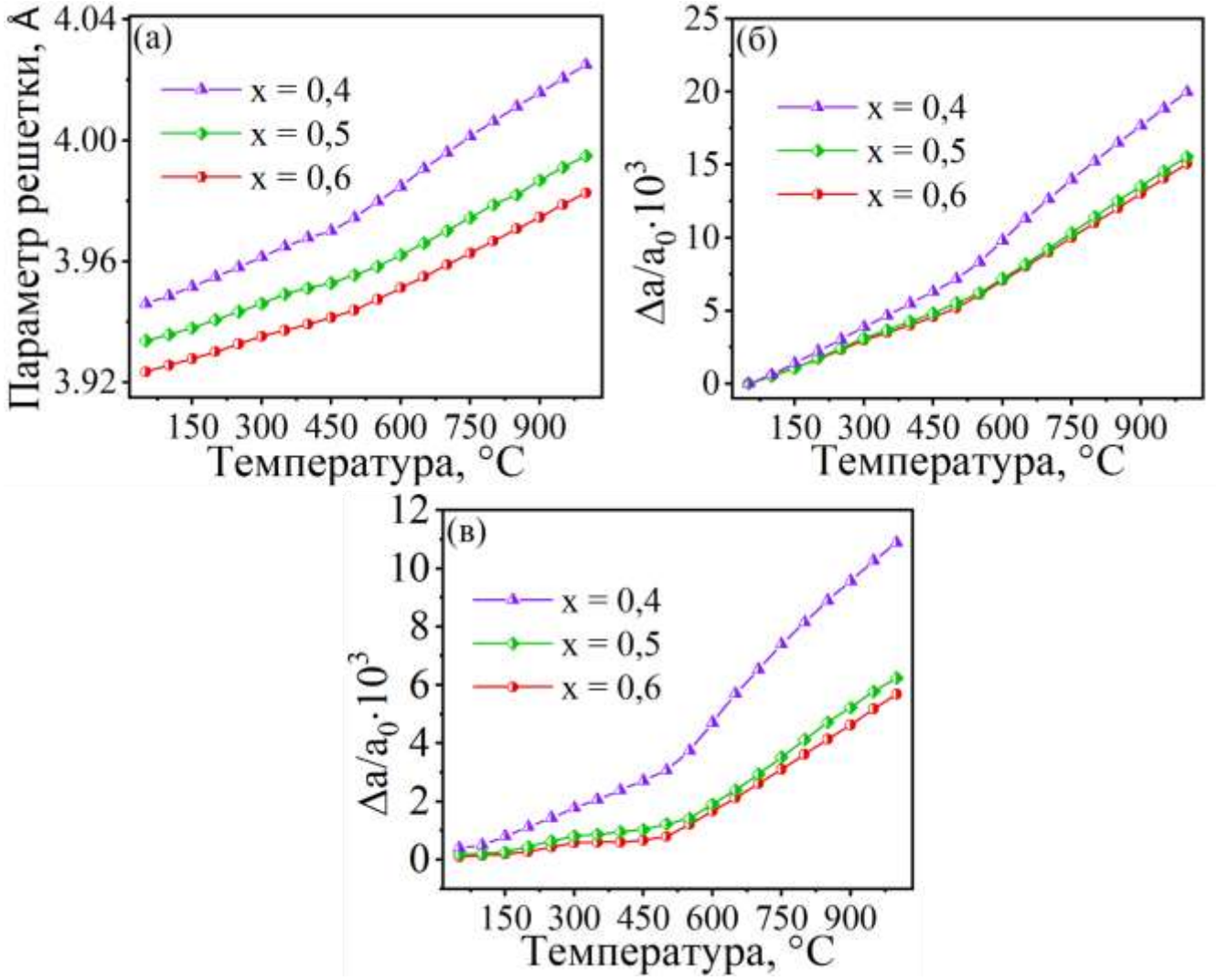


Рисунок 3.12 – Зависимость изменения параметра элементарной ячейки материалов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ от температуры, уточненные методом Ритвельда (а), относительные изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от температуры (б), а также относительное изменение параметра решетки обусловленное химической деформацией (в)

Влияние химического эффекта на изменение параметров решетки можно оценить таким же образом, как описано выше, путем экстраполяции и вычитания чисто термического эффекта из экспериментальных данных. Полученные данные (**рисунок 3.12**) согласуются с графиками дилатометрического анализа (**рисунок 3.8**): наибольшие изменения параметра решетки, вызванные химической деформацией, наблюдаются для материала с x=0,4.

Термомеханическое поведение материалов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ и $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ (см. **Приложение Б**) описывается теми же закономерностями, которые наблюдались для систем $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$. Так, расширение/усадка этих материалов при изменении внешних параметров (температуры, атмосферы) также регулируется процессами окисления и восстановления катионов железа, а значения ТКЛР тем выше, чем больше концентрация бария в А-подрешетке. Nd^{3+} в качестве допанта в А-подрешётке обеспечивает меньшие ТКЛР, чем при введении La^{3+}, но

большие чем при использовании Pr^{3+}. В отличие от лантана и неодима, празеодим является катионом с переменной валентностью. Поэтому при высоких температурах изменение относительных линейных размеров образца может определяться процессами восстановления не только железа, но и самого празеодима. Поэтому можно ожидать, что ТКЛР Pr-содержащих систем должен быть выше, чем для La- и Nd- допированных образцов. Однако экспериментально наблюдалась противоположная картина, когда значения ТКЛР уменьшались в следующем порядке: La→Nd→Pr (**Таблица 3.2**). Данный порядок сохранялся при проведении измерений как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере аргона и влажного водорода. Предположительно, это указывает на незначительный вклад перехода Pr^{4+}/Pr^{3+} в общую химическую деформацию, связанную с редокс-парой Fe^{4+}/Fe^{3+}.

В связи с тем, что в исследуемых фазах термическое расширение сочетается с химическим, значения ТКЛР в высоко- и низкотемпературном диапазонах существенно различаются. Как видно из **таблицы 3.2**, значения ТКЛР становятся выше с увеличением содержания бария во всех экспериментальных условиях, что указывает на более высокую способность Ba-обогащенных ферритов к восстановлению.

Таблица 3.2 – Значения ТКЛР ($\cdot 10^6$ K^{-1}) керамических образцов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ в низкотемпературной и высокотемпературной областях в атмосферах воздуха, аргона и влажного водорода при охлаждении

x	**Воздух**			**Аргон**			**Водород**		
	La								
	T* (°C)	**200 - T*(°C)**	**T* - 900(°C)**	**T*(°C)**	**200 - T*(°C)**	**T* - 900(°C)**	**T*(°C)**	**200 - T*(°C)**	**T* - 900(°C)**
0,6	600	15,9	23,7	560	16,1	23,4	550	17,7	19,4
0,5	700	17,6	26,7	700	18,6	24,0	700	16,9	22,6
0,4	570	17,7	29,8	550	18,7	25,9	650	19,3	24,4
x	**Воздух**			**Аргон**			**Водород**		
	Pr								
0,6	500	13,0	18,9	500	14,4	18,7	500	15,9	18,1
0,5	600	14,9	18,5	550	15,9	18,8	500	14,9	18,2
0,4	550	16,9	24,6	550	17,8	21,1	600	20,6	23,4
x	**Воздух**			**Аргон**			**Водород**		
	Nd								
0,6	500	16,0	21,7	500	17,4	19,6	500	16.3	20,4
0,5	600	17,5	24,0	650	17,9	20,5	570	18,8	20,8
0,4	550	19,3	26,1	600	19,1	22,3	600	20,0	22,6

Вид дилатометрических кривых, а соответственно и природа процессов, ответственных за термомеханическое поведение материалов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, довольно разнообразна. Несмотря на

это, согласно вышеприведенной таблице и дилатометрическим кривым (**рисунок 3.13**), в зависимости от типа лантаноида значения ТКЛР уменьшаются в следующем порядке: La→Nd→Pr. Таким образом содержание празеодима на уровне 0,6 обеспечивает наименьшие значения ТКЛР среди всех исследуемых систем.

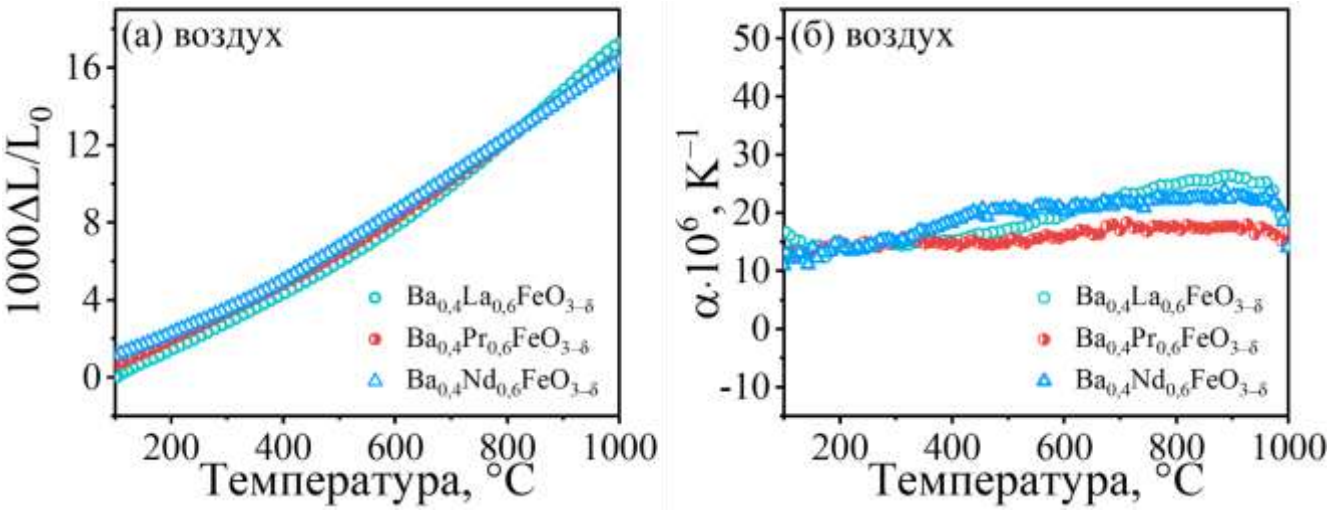


Рисунок 3.13 – Сравнение дилатометрических кривых и значений ТКЛР материалов $Ba_{0,4}Ln_{0,6}FeO_{3-\delta}$, полученных при измерениях в атмосфере воздуха в режиме охлаждения

Значения ТКЛР для $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ материалов, исследуемых в рамках данной работы, были сравнены с другими электродными материалами на основе ферритов (**Таблица 3.3**). La- и Nd-содержащие материалы проявляют завышенные ТКЛР по сравнению с другими сложными оксидами на основе ферритов, в то время как Pr-содержащие материалы обладают сопоставимыми значениями. Тем не менее, они все еще значительно выше, чем ТКЛР электролитных материалов (например, $12{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1} для $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ [60], $12{,}8\cdot10^{-6}$ K^{-1} для $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$ [66] и $10{,}8\cdot10^{-6}$ K^{-1} для YSZ [67]). Последующее снижение значений ТКЛР потенциально может быть достигнуто с применением следующих стратегий: уменьшением содержания бария в А-позиции исследуемых систем, допированием катионами с постоянной степенью окисления или созданием композитных материалов на основе компонентов электрода и электролита.

Таблица 3.3 – Сравнение значений ТКЛР различных ферритов на воздухе

Состав	**Температурный диапазон (°C)**	**ТКЛР·10^6 (K^{-1})**	**Ссылка**
$Ce_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,95}Ni_{0,05}O_{3-\delta}$	40–800	17,8	[68]
$La_{0,3}Sr_{0,7}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$ $Pr_{0,3}Sr_{0,7}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$ $Nd_{0,3}Sr_{0,7}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$ $Sm_{0,3}Sr_{0,7}Fe_{0,7}Cr_{0,3}O_{3-\delta}$	580–1000 600–1000 630–1000 640–1000	20,2 19,1 20,3 19,5	[69]
$SrFe_{0,7}W_{0,3}O_{3-\delta}$	40–1000	12,4	[70]
$La_{0,8}Ca_{0,2}FeO_{3-\delta}$	30–1000	15,8	[71]
$Pr_{0,8}Ca_{0,2}FeO_{3-\delta}$		13,1	
$La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-\delta}$	300–900	12,6	[72]
$LaCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	600–900	17,5	[73]
$Ba_{0,4}La_{0,6}FeO_{3-\delta}$	200–600 600-900	15,9 23,7	Данная работа
$Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$	200–500 500–900	13,0 18,9	Данная работа
$Ba_{0,4}Nd_{0,6}FeO_{3-\delta}$	200–500 500–900	16,0 21,7	Данная работа

3.3 Электропроводность керамических материалов

Электропроводность плотных керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры в различных атмосферах (воздух, азот, влажный водород).

Зависимость общей проводимости керамических образцов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ от температуры в различных атмосферах представлена на **рисунке 3.14**.

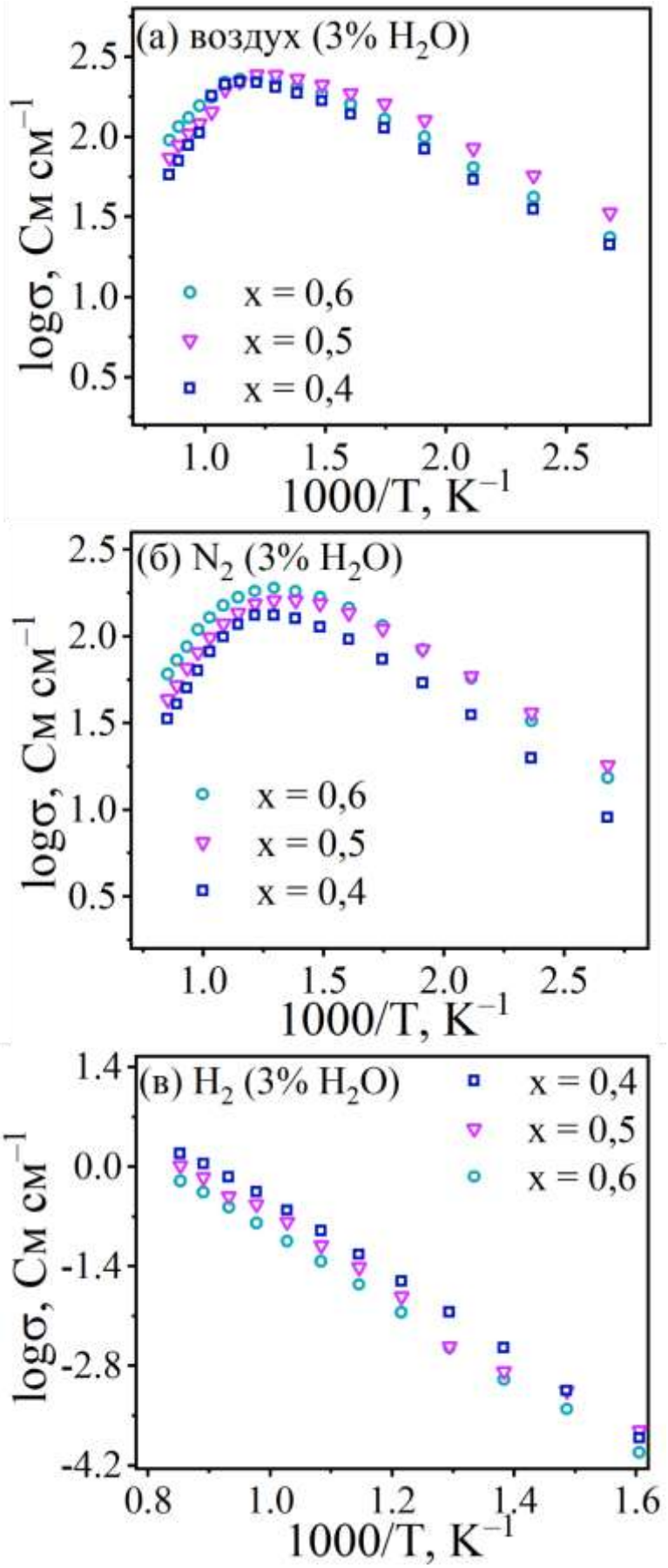


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость общей проводимости материалов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ во влажных атмосферах воздуха (а) и азота (б), и влажного водорода (в)

При проведении измерений во влажных атмосферах воздуха и азота наблюдается постепенное увеличение проводимости с ростом температуры, достижение максимума в области 500–550 °C и дальнейшее снижение в высокотемпературной области. 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 (обсуждалось выше), а также образование 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 [74, 75], в результате чего общая проводимость в окислительных атмосферах превышает таковую в восстановительных атмосферах на несколько порядков.

Значения электропроводности для всех материалов составили более 100 и 50 См $см^{-1}$ в атмосферах воздуха и азота соответственно (**рисунок 3.14а и б**). При измерениях в среде влажного водорода проводимость не превышала 7 См $см^{-1}$, что согласуется с литературными данными для ферритов [76]. С увеличением концентрации лантаноида в А-подрешетке значения проводимости возрастают вне зависимости от типа катиона.

Наилучшее сочетание уровня проводимости в окислительных и восстановительных условиях выявлено у Pr-содержащих материалов (в частности, для образца $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$), **рисунок 3.15**. Для них, были получены высокие характеристики в атмосфере воздуха и азота и наилучшие значения во влажном водороде.

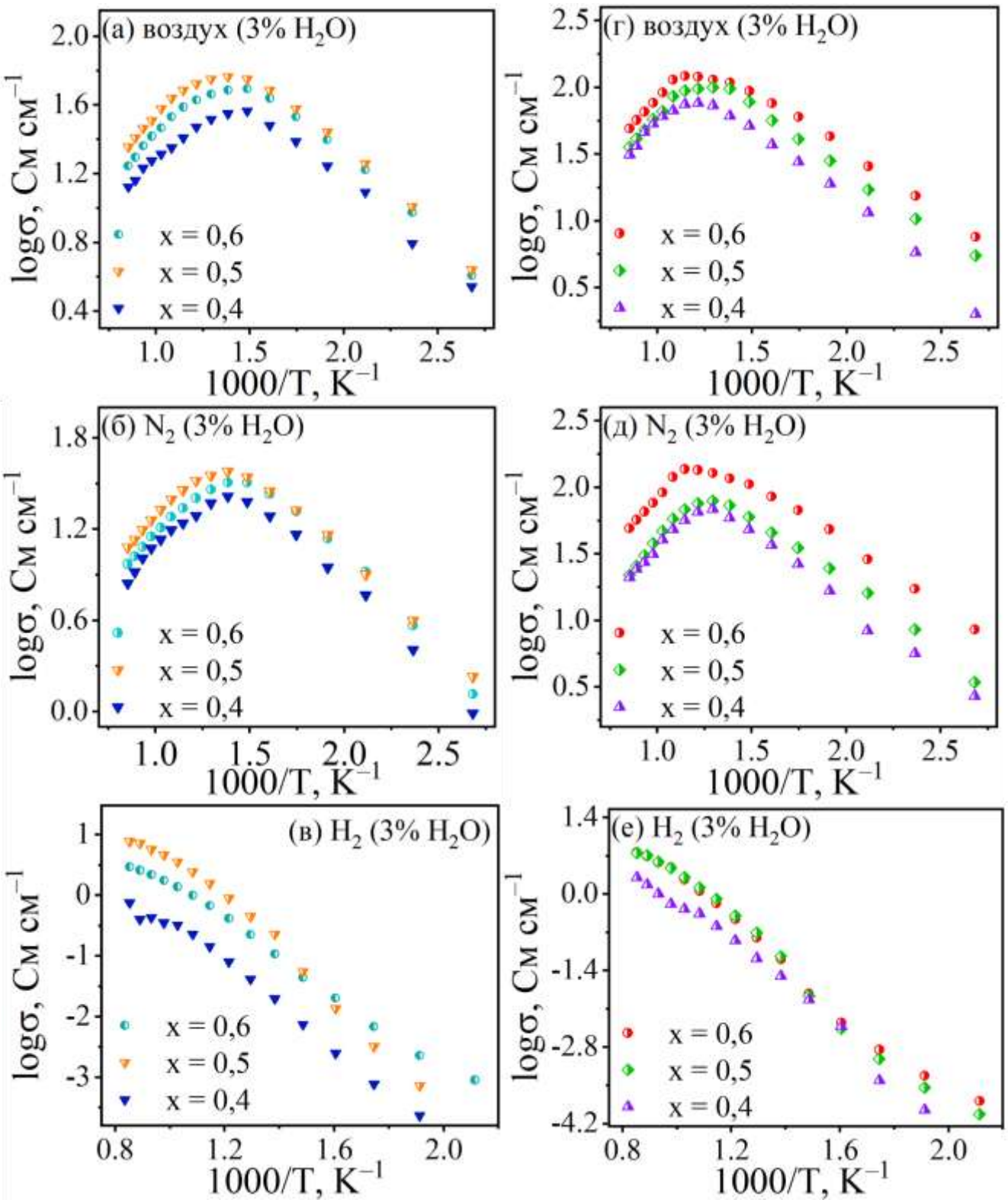


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость общей проводимости материалов $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ (а, б и в) и $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ (г, д и е) во влажных атмосферах воздуха, азота и влажного водорода

Результаты измерений электропроводности показывают, что эти материалы хорошо подходят для использования в качестве воздушных электродов. Однако их производительность в

качестве топливного электрода может быть недостаточной из-за низкой проводимости в восстановительной атмосфере, что характерно не только для железосодержащих материалов, но является общей характеристикой для наиболее известных классов симметричных электродных материалов, в том числе на основе перовскитов [77–79].

3.4 Особенности электрохимического поведения электродов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ в окислительной и восстановительной атмосферах

В рамках настоящей диссертационной работы электрохимическую активность разработанных электродов также оценивали в нескольких (окислительной и восстановительной) атмосферах для понимания перспективности применения ферритов в ячейках симметричной конфигурации.

3.4.1 Электрохимические характеристики электродов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$

Методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были оценены электрохимических характеристики электродных материалов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$. Для этого были сформированы симметричные ячейки на несущем электролите церато-цирконате бария с конфигурацией $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$|BCZYYb|$Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr). Электрохимическая активность электродов $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta\ -\delta}$ не была исследована, так как не удалось получить данные порошковые материалы в однофазном виде (**см. Рисунок 3.1в**).

Рассмотрим две электродные системы раздельно. Для электродов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ на **рисунке 3.16** и **рисунке 3.17** представлены результаты ЭИС в окислительных и восстановительных условиях. На основе анализа спектров, полученных при измерениях в высокотемпературном диапазоне, можно выделить два процесса. При рассмотрении спектров импеданса электродов процессы R1, R2 соответствуют высоко- и низкочастотным стадиям электродной реакции, вместе составляя суммарное поляризационное сопротивление, т.е. $R_p = R_1+R_2$. R_p был выбран как параметр, определяющий общую электрохимическую активность электродов, так как полученные спектры имеют сложный характер, и их форма меняется в зависимости от состава и условий измерения (**рисунок 3.16а, в**).

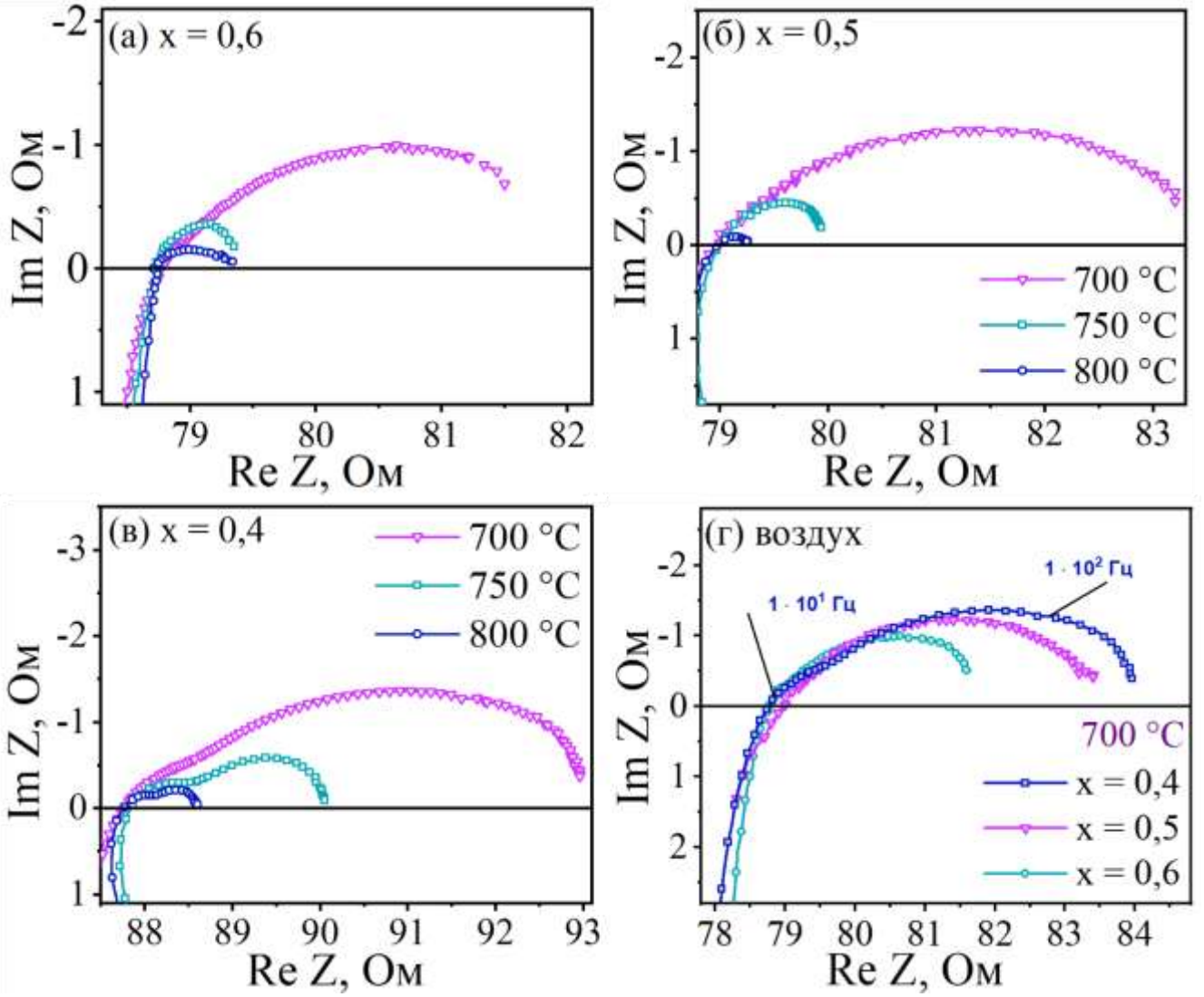


Рисунок 3.16 – Примеры спектров для симметричных ячеек $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}|BCZYYb|Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$, снятых в атмосфере воздуха (а, б и в); сопоставление спектров для различных x при 700 °C

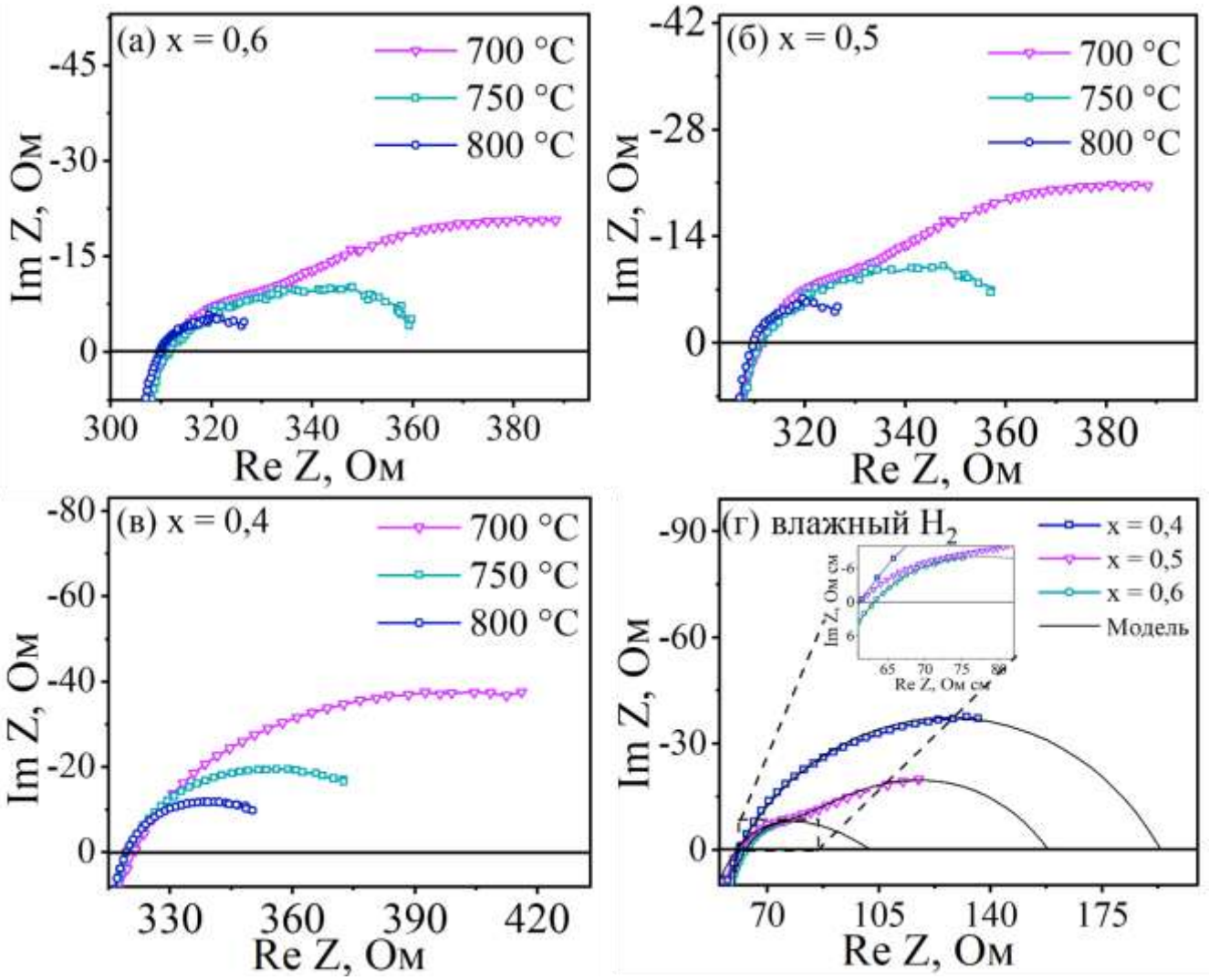


Рисунок 3.17 – Примеры спектров для симметричных ячеек $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$|BCZYYb|$Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$, снятых в атмосфере влажного водорода (а, б и в); сопоставление спектров для различных x при 700 °C

Температурные зависимости общего поляризационного сопротивления, построенные в координатах Аррениуса в атмосфере воздуха и влажного водорода, представлены на **рисунке 3.18**. Значения поляризационного сопротивления электродных материалов $Ba_{0,4}La_{0,6}FeO_{3-\delta}$ варьируются от 0,17 до 25,4 Ом см^2 на воздухе и от 2,28 до 321 Ом см^2 во влажной атмосфере H_2 в интервале 800–550°C. Увеличение значений поляризационного сопротивления происходит с ростом концентрации бария в А-подрешетке. Этот результат можно связать с электропроводностью исследуемых ферритов, которая при этом уменьшается (**рисунок 3.14**). Материал $Ba_{0,4}La_{0,6}FeO_{3-\delta}$ демонстрирует самые высокие значения электропроводности, что обеспечивает наилучшее распределение тока по всей поверхности электрода, приводя к лучшей электрохимической активности.

Следует отметить, что значения поляризационного сопротивления были рассчитаны без учета дырочной проводимости протонпроводящего электролита BCZYYb, в связи с чем значения

R_p электродов здесь и далее могут быть несколько занижены в абсолютных значениях. В рамках настоящей работы мы использовали симметричные ячейки одного и того же дизайна, т.е. выполненных на одном и том же электролите. Поэтому сопоставительный анализ характеристик электродов был корректен вне зависимости от того, включала модель шунтирующие эффекты или нет.

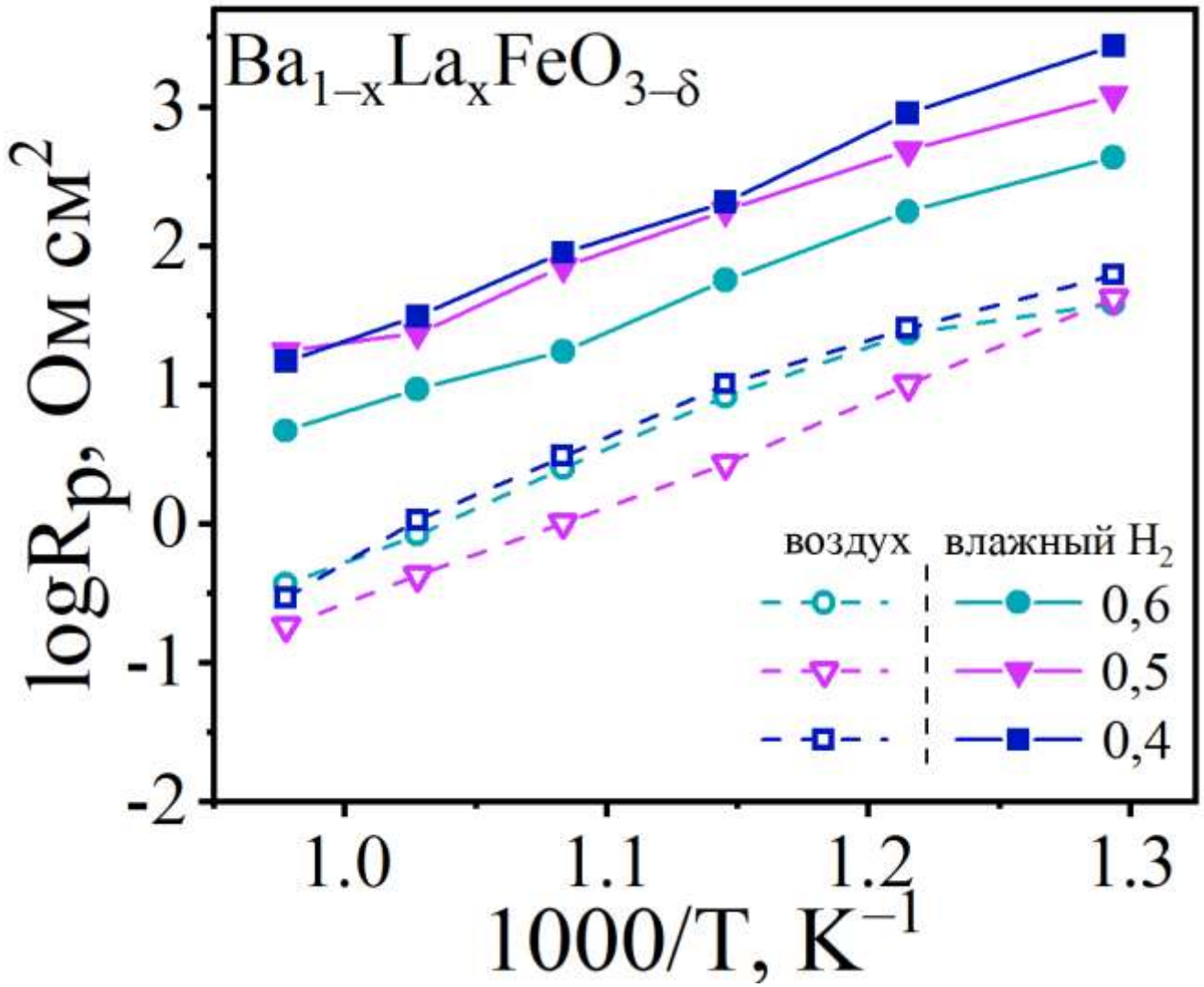


Рисунок 3.18 – Температурная зависимость поляризационного сопротивления электродов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ в атмосфере воздуха и влажного водорода

3.4.2 Электрохимические характеристики электродов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$

Подробнее рассмотрена природа протекающих на электродах процессов на примере Pr-содержащей системы. Спектры импеданса для этих электродных материалов представлены на **рисунке 3.19а и б**.

В отличие от материалов $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$, для которых наблюдалось увеличение поляризационных сопротивление электродов с ростом концентрации бария в А-подрешетке, для

электродов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ наблюдается обратная тенденция: уменьшение поляризационного сопротивления с ростом концентрации бария.

Чтобы получить полное представление об отдельных электрохимических стадиях в электродном процессе, были рассмотрены частоты и значения емкости для каждой стадии электродного процесса.

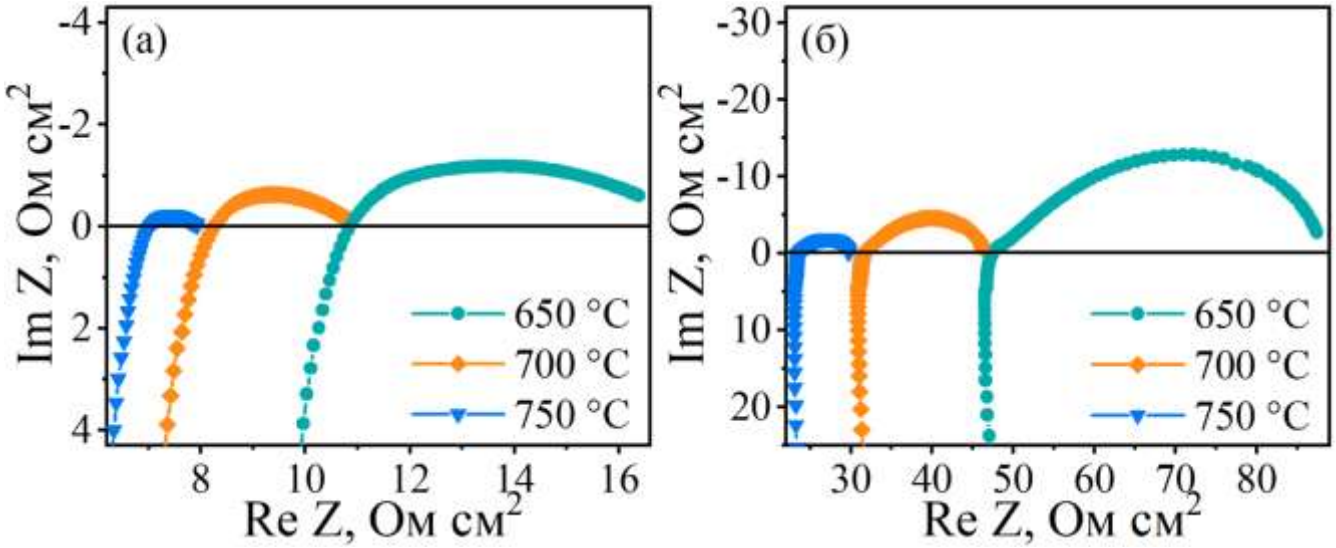


Рисунок 3.19 – Примеры спектров импеданса для симметричной ячейки $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$|BCZYYb|$Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$, снятых в атмосфере воздуха (а) и влажного водорода (б)

Форма спектров импеданса менялась в зависимости от температуры и газовой атмосферы. На **рисунке 3.20а** и **б** представлено качественное согласование между экспериментальными и смоделированными спектрами, а также характерные частоты для каждого электродного процесса.

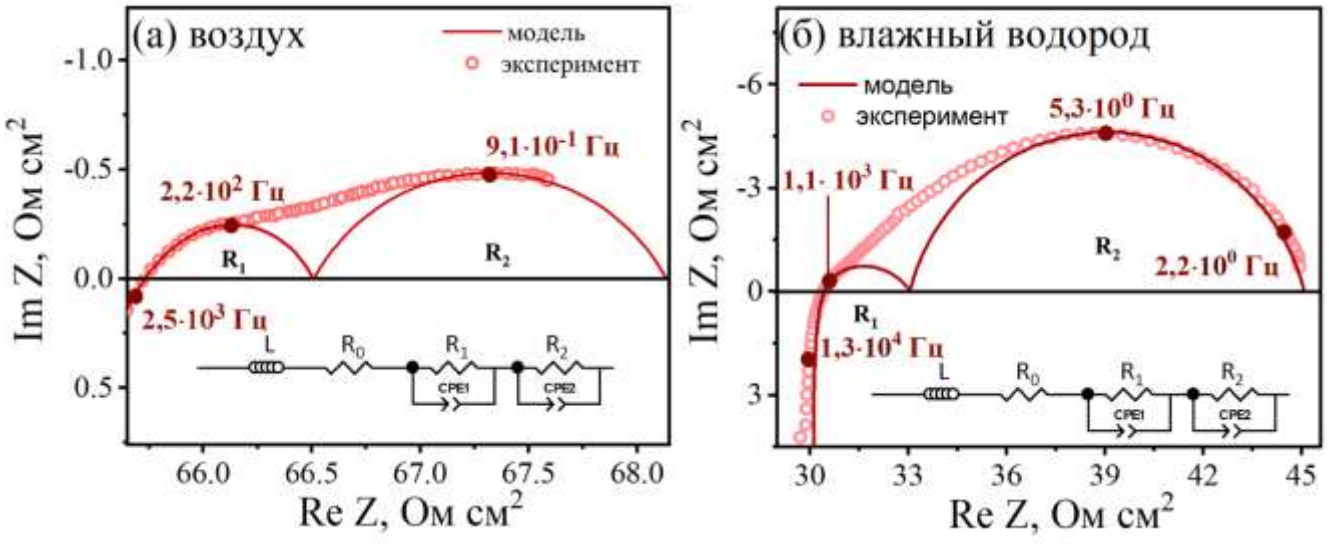


Рисунок 3.20 – Примеры анализа импеданс спектров, снятых в атмосфере воздуха (а) и влажного водорода (б) при 650 °C для симметричной ячейки $Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_{3-\delta}$|BCZYYb| $Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_{3-\delta}$, и их последующая обработка методом эквивалентных схем

Как следует из **рисунка 3.21г**, поляризационное сопротивление во влажном воздухе имеет тенденцию к уменьшению с увеличением содержания бария в электродах $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$. Это связано с соответствующим уменьшением (более чем на 1 порядок величины) сопротивления процесса P1, как показано на **рисунке 3.21а**. Поскольку на электродах $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$ наблюдается только один четко выделенный процесс, его необходимо правильно соотнести с процессами P1 или P2 на других электродах. Эта корреляция осуществляется путем сопоставления соответствующих емкостей. Значения емкости P электрода $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$ ($4{,}27\cdot10^{-7}$–$6{,}85\cdot10^{-5}$ Ф см$^{-2}$) близки к значениям емкости P1 электродов $Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ и $Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$ ($4{,}3\cdot10^{-7}$–$6{,}9\cdot10^{-5}$ Ф см$^{-2}$, но значительно меньше значений емкостей P2 этих же электродов ($5{,}7\cdot10^{-4}$–$1{,}7\cdot10^{-2}$ Ф см$^{-2}$).

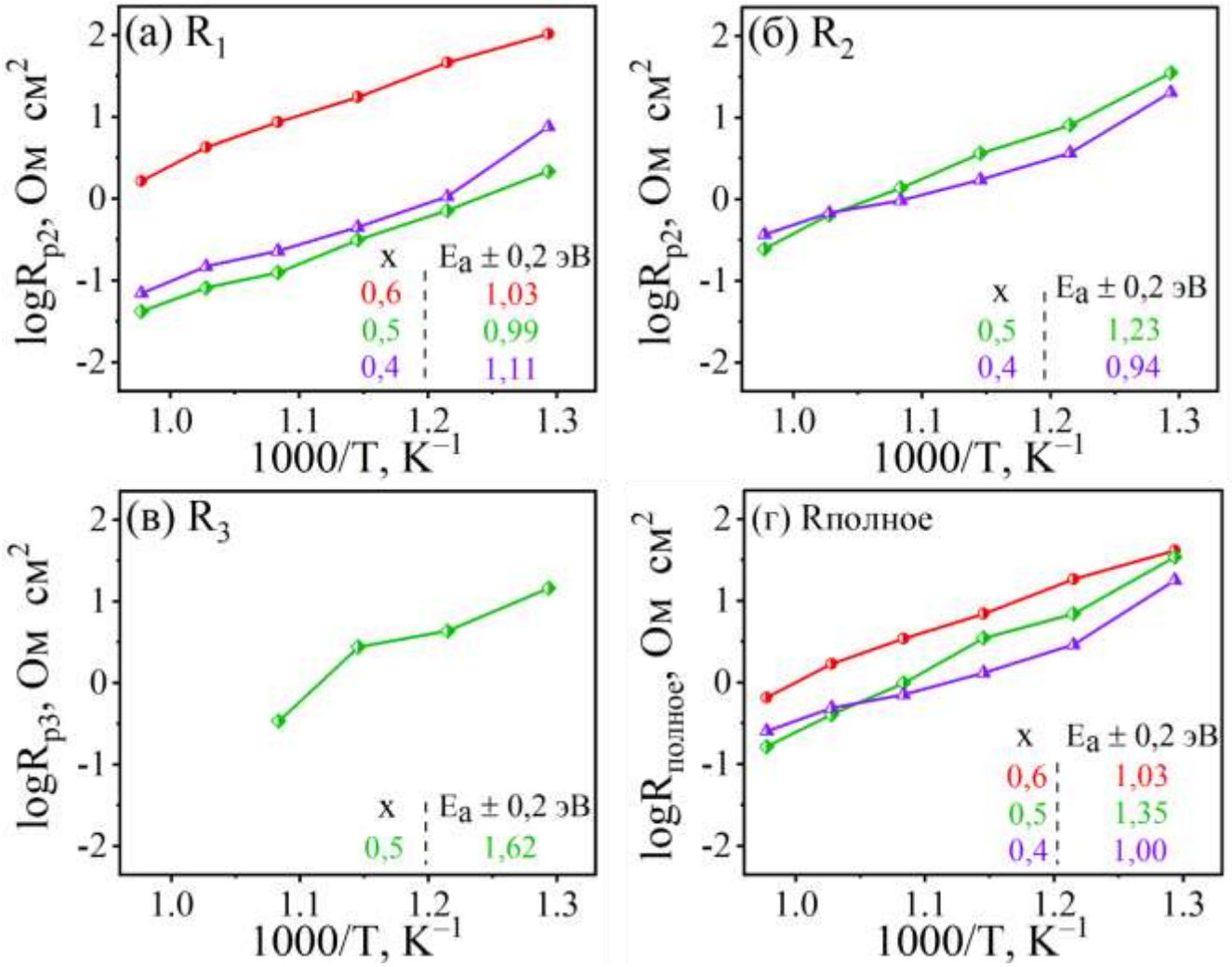


Рисунок 3.21 – Значения парциальных и полного сопротивлений электродов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ от температуры в атмосфере воздуха

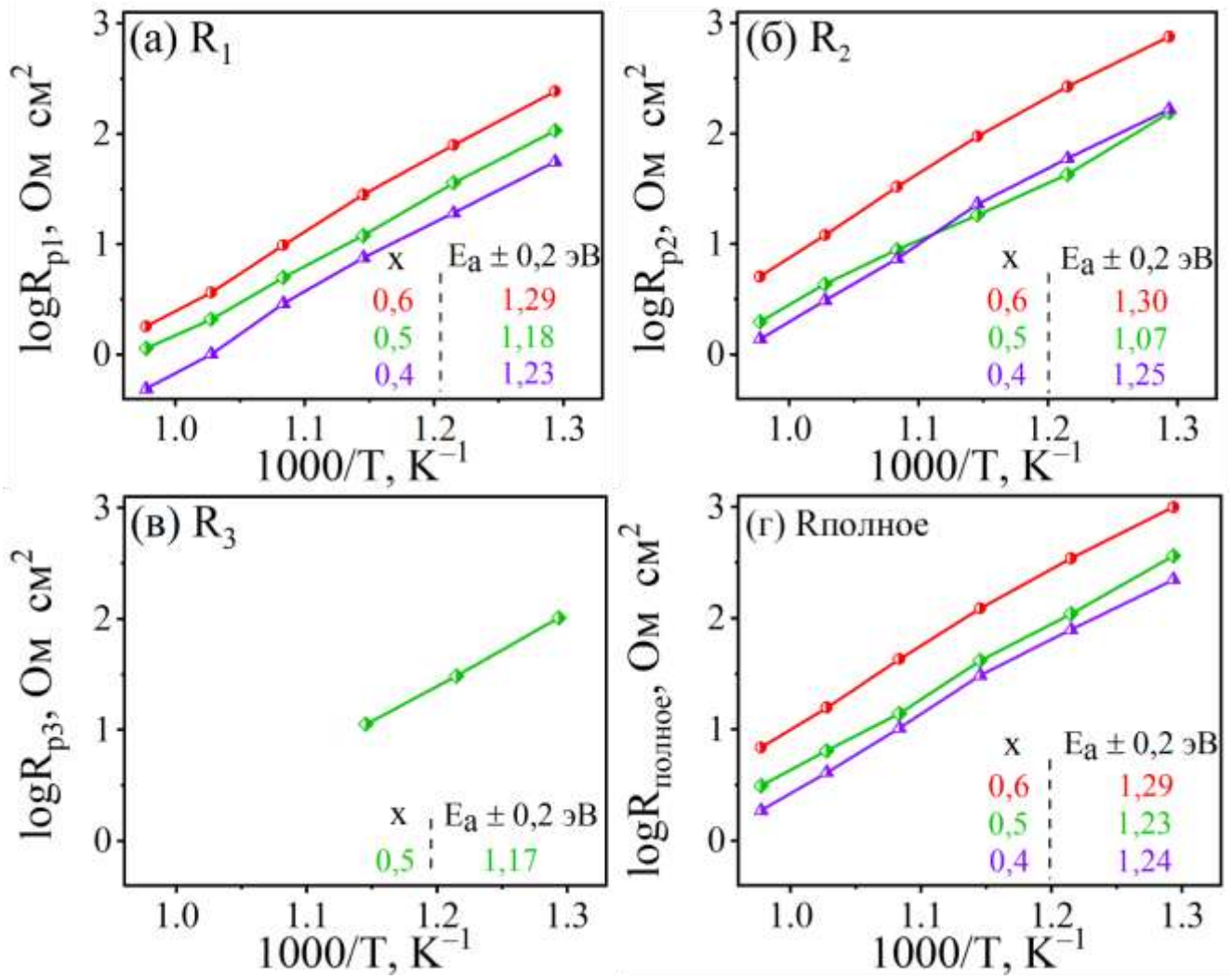


Рисунок 3.22 – Зависимость парциальных и полного сопротивлений электродов $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ от температуры в атмосфере влажного водорода

При сравнении электрохимической активности электродов $Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ и $Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$ парциальные сопротивления P1 и P2, очень близки друг к другу, что свидетельствует о схожем характере протекающих электродных реакций. Однако общее сопротивление электрода $Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ несколько выше, чем $Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$, из-за появления дополнительного процесса P3. Расчетные значения емкости такого процесса очень высоки и превышают 10^{-2} Ф см$^{-2}$.

Определение природы процессов P1, P2 и P3 с учетом температурной зависимости является сложной задачей, поскольку все они имеют близкие значения энергии активации в диапазоне от 0,94 до 1,35 эВ (за исключением P3 для $Ba_{0,5}Pr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ с ~1,6 эВ). Обычно требуются дополнительные эксперименты, например измерение поляризационных сопротивлений в зависимости от изменения парциального давления кислорода. Это позволяет определить порядок функциональных зависимостей $R_i = f[(pO_2)^{1/n}]$ с последующим определением соответствующих лимитирующих стадии электродной реакции (см. например, [80–82]). Однако на основе значений

емкостей процессов P1, P2 и P3 ($4{,}3\cdot10^{-7}$–$6{,}9\cdot10^{-5}$ Ф см$^{-2}$, $5{,}7\cdot10^{-4}$–$1{,}7\cdot10^{-2}$ Ф см$^{-2}$, и более 10^{-2} Ф см$^{-2}$, соответственно) также можно сделать некоторые выводы.

Общая реакция восстановления кислорода включает в себя несколько элементарных стадий: адсорбцию газообразного кислорода на поверхности электродов, диссоциацию кислорода на атомарные оксигены, затем их взаимодействие с одним или двумя электронами с образованием кислород-иона, обмен кислорода между поверхностью и кислородными вакансиями, перенос кислорода на границе раздела электрод-электролит. В этой последовательности значения частот увеличиваются (как правило, от нескольких мГц до нескольких десятков кГц), а значения характерной емкости уменьшаются (как правило, от 10^{-3}–10^{-2} Ф до10^{-9} Ф). Поскольку процессы P1, P2 и P3 характеризуются явно разной емкостью, их можно отнести к разным элементарным стадиям, о которых упоминалось выше.

Повышение температуры приводит к росту вклада среднечастотного сопротивления, связанного с процессом P2 для $Ba_{0,6}Pr_{0,4}FeO_{3-\delta}$. Учитывая, что для аналогичных ферритов коэффициенты поверхностного обмена на 1–2 порядка выше коэффициентов диффузии кислорода [83–86], процессы P1, P2 и P3 можно объяснить прохождением ионов кислорода через границу раздела электрод/электролит, переносом заряда, диффузией адсорбированного кислорода и его диссоциацией на поверхности электрода, соответственно.

Те же электроды были испытаны в атмосфере влажного водорода (**рисунок 3.22**). Как видно, на всех электродах наблюдаются как минимум два четко выраженных процесса P1 и P2, а на $Pr_{0,5}Ba_{0,5}FeO_{3-\delta}$ – еще один процесс (P3) при низких температурах. Значения энергии активации этих процессов несколько выше (от 1,10 до 1,30 эВ), чем рассчитанные для окислительных условий, а значения их емкости равны $2{,}8\cdot10^{-6}$–$1{,}1\cdot10^{-4}$ Ф см$^{-2}$ для P_1, $5{,}7\cdot10^{-5}$–$2{,}6\cdot10^{-4}$ Ф см$^{-2}$ для P_2, и $1{,}7\cdot10^{-4}$–$3{,}8\cdot10^{-4}$ Ф см$^{-2}$ для P3. Если предположить, что вклады стадий P1 и P2 в общее поляризационное сопротивление остаются практически постоянными при изменении температуры, то их можно отнести к процессам поверхностного обмена кислородом и диффузии кислорода, которые демонстрируют близкие значения энергии активации в ферритах с сопоставимым химическим составом [87, 88].

По результатам ЭИС установлено, что наиболее эффективным материалом электродов является $Ba_{0,4}Pr_{0,6}FeO_{3-\delta}$ (далее, в связи с повышенным содержанием празеодима в А-подрешетке, будет использована запись $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$). Несмотря на то, что для с системы с лантаном на воздухе были получены лучшие характеристики, их свойства в атмосфере водорода значительно хуже, чем у систем с празеодимом. А в рамках данного исследования важно получить оптимальные характеристики как в окислительных, так и восстановительных условиях.

3.5 Выводы к Главе 3

В рамка данного раздела рассмотрено влияние типа лантаноида и его концентрации в А-подрешетке на ключевые характеристики электродов на основе феррита бария – $BaFeO_{3-\delta}$.

Установлено, что увеличение концентрации лантаноида (La, Pr, Nd) способствует росту электропроводности материалов, снижению значений ТКЛР и поляризационного сопротивления в окислительных и восстановительных условиях. В частности:

- Более низкие значения ТКЛР обусловлены в первую очередь снижением влияния химического расширения на изменение относительных размеров образцов при высоких температурах.
- Значения электропроводности всех материалов на уровне 100 См·см$^{-1}$ и выше в окислительных условиях характеризуют их как перспективные воздушные электроды.
- Частичное замещение бария в А-подрешетке способствует стабилизации структуры перовскита и повышению ее устойчивости в восстановительных условиях, при этом чем больше концентрация лантаноида, тем устойчивее фаза.

Наиболее предпочтительным является допирование $BaFeO_{3-\delta}$ празеодимом, который обеспечивает оптимальное сочетание электротранспортных, термомеханических и электрохимических характеристик. Тем не менее поляризационное сопротивление электродов характеризуются довольно высокими значениями, что требует дальнейшей модификации электродов для их успешного применения в высокотемпературных приложениях.

Глава 4 Модификация электродов на основе (Pr,Ba)$FeO_{3-\delta}$ путем частичного замещения железа катионами с переменной валентностью

В предыдущей главе показано, что материал состава $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ (PBF) является наиболее перспективной базой для дальнейшей модификации с целью получения эффективных электродов. Однако на данном этапе его электрохимические характеристики не являются удовлетворительными. Повышение электрохимической активности электродов и их устойчивости возможно путем допирования подрешетки железа катионами с переменной валентностью [89, 90], такими как никель, медь и кобальт. Еще одним подходом к химической модификации электродов является создание дефицита по А-подрешетке [56, 57, 91], что способствует созданию дефектов в оксиде и росту таким образом электрокаталитической активности. В этой главе будет подробно рассмотрено влияние двух этих подходов на электротранспортные свойства электрода на основе (Pr,Ba)$FeO_{3-\delta}$, оценена химическая совместимость электродов с материалом протонпроводящего электролита, а также исследована фазовая устойчивость электродов в атмосфере влажного водорода при различных температурах.

4.1 Фазовая устойчивость материалов в окислительной и восстановительной атмосферах

Дифрактограммы порошков и керамики материалов $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ и $(Pr_{0,6}Ba_{0,4})_{0,91}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (обозначенные здесь и далее PBFM и PBFM-0,91, соответственно, где M – Ni, Cu и Co) представлены на **рисунке 4.1**. Результаты уточнения методом Ритвельда показали, что кристаллическая структура данных материалов хорошо описывается кубической сингонией, с пространственной группой Pm3m. Установлено, что в зависимости от химического состава и типа образцов (порошковых или керамических) параметр ячейки кристаллической решетки близок к 3,922 Å. Незначительное расхождение в параметре решетки может быть объяснено относительно низкой степенью замещения железа в В-подрешетке или дефицитом А-подрешетки.

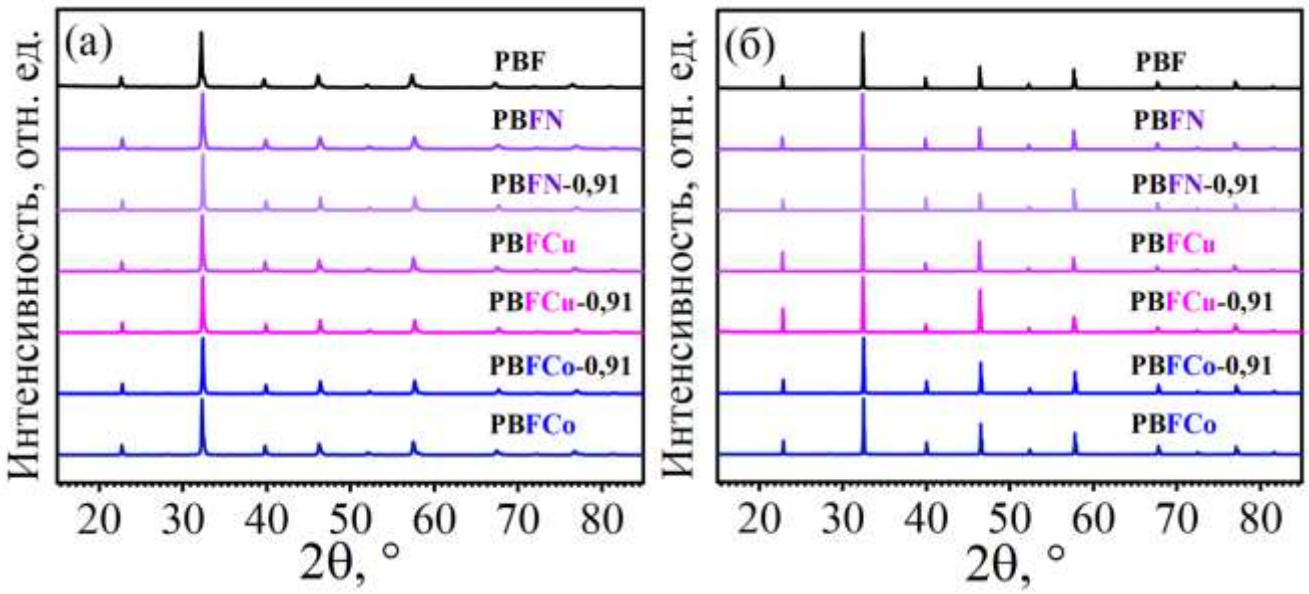


Рисунок 4.1 – Результаты рентгенофазового анализа для образцов порошков (а) и керамики (б) PBFM и PBFM-0,91 в окислительных условиях

После высокотемпературного обжига в атмосфере влажного водорода следов примесных фаз и разрушения исходной структуры для всех исследованных материалов не наблюдалось вплоть до температуры 800 °C (**рисунок 4.2** и **4.3**). При температуре 900 °C начинается частичный распад исходной структуры как для базового, так и для допированных по B-подрешетке соединений. Как правило, допирование перовскита элементами с переменной валентностью (например, никелем, кобальтом, медью) должно приводить к снижению фазовой стабильности материалов в восстановительной атмосфере из-за процесса восстановления наночастиц допанта из структуры, что согласуется с полученными результатами. Так, например на рентгенограммах материалов, допированных никелем, присутствуют пики, которые соответствуют основной кубической фазе перовскита ($BaFeO_3$), оксиду железа (Fe_2O_3), железу (Fe), никелю (Ni) и их интерметаллическому соединению (FeNi). Стоит отметить, что Cu-допированные образцы показали более высокую степень разложения, чем Ni-допированные образцы. Этот результат согласуется с термодинамической стабильностью соответствующих фаз. Согласно диаграмме Эллингема [92], которая показывает взаимосвязь между температурой и стабильностью соединений, восстановление меди из ее оксида происходит в более мягких условиях, чем восстановление никеля из NiO. После того, как образцы были подвергнуты обжигу при температуре 1000 °C, первоначальная структура соединений полностью разрушилась, что делало невозможным идентификацию отдельных фаз (**рисунок 4.2 и 4.3**, 1000 °C). Как известно, ферриты обладают ограниченной устойчивостью в восстановительных средах [93, 94]. Однако ПКТЭ работают при более низких температурах (500–700 °C), чем обычные ТОТЭ (800–1000 °C), что способствует их более длительной эксплуатации за счет более низкой скорости деградации.

В результате материалы PBFM демонстрируют приемлемую фазовую стабильность в рабочем диапазоне температур ПКТЭ.

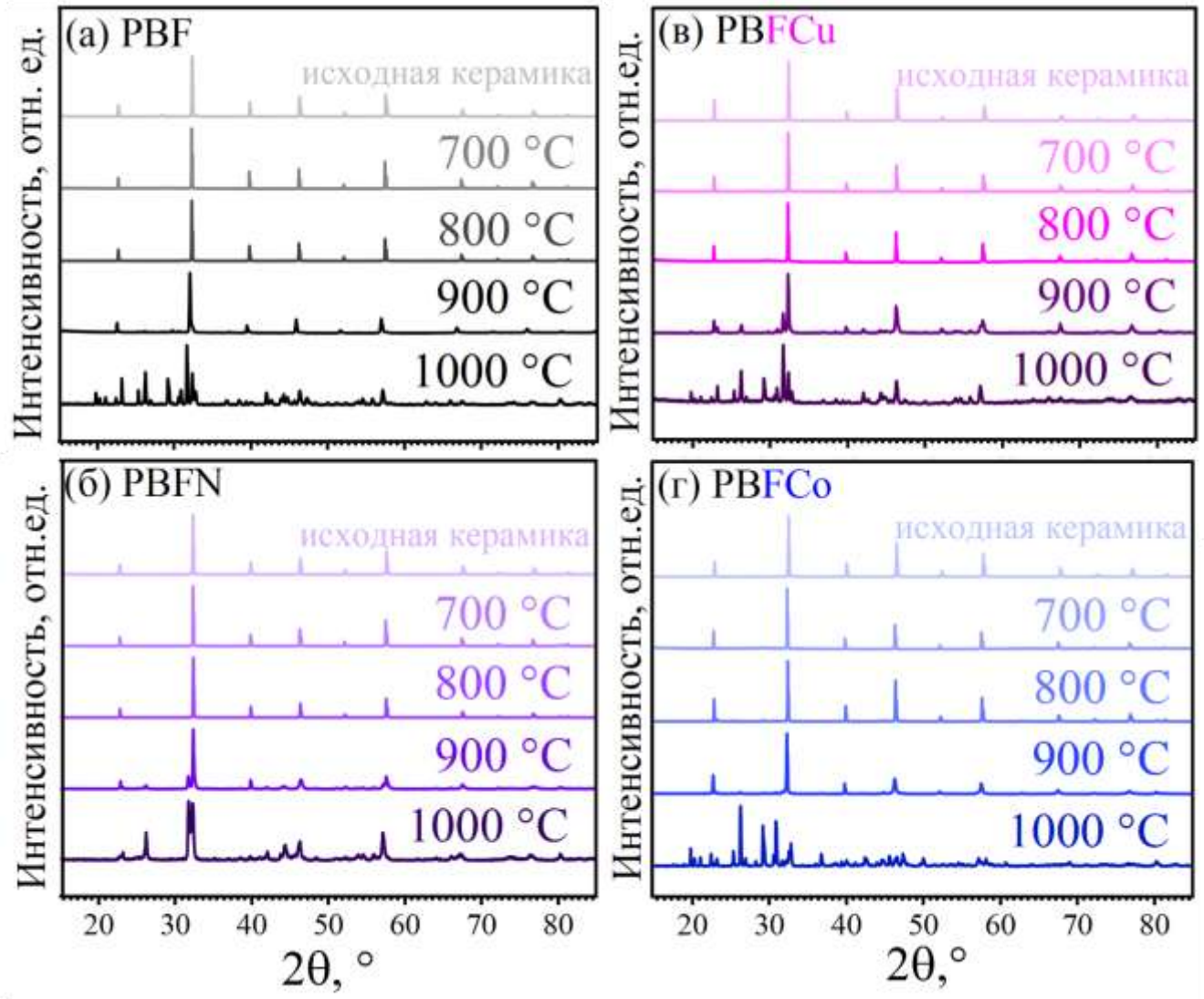


Рисунок 4.2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов PBFM после выдержки в атмосфере влажного водорода в течение 10 ч при различных температурах

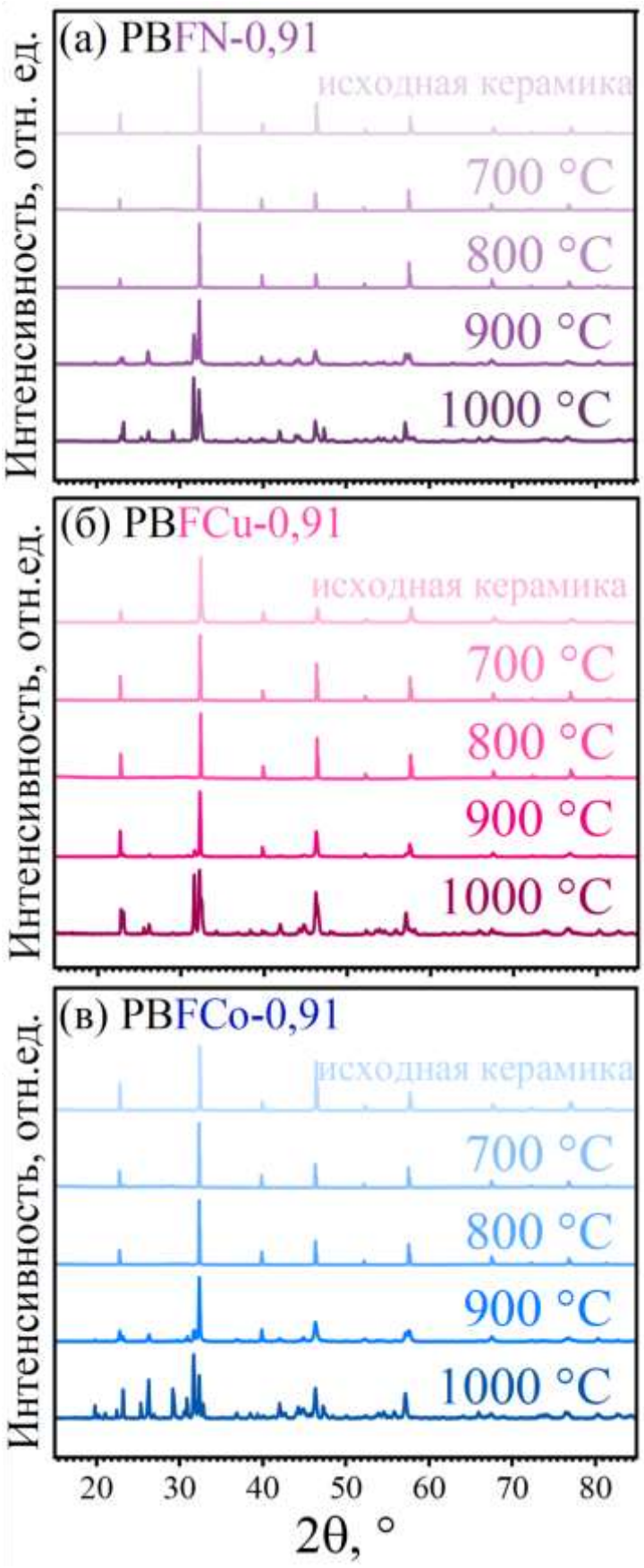


Рисунок 4.3 – Результаты рентгенофазового анализа образцов PBFM-0,91 после выдержки в атмосфере влажного водорода в течение 10 ч при различных температурах

4.2 Микроструктура образцов до и после восстановительного обжига при различных температурах

В окислительных условиях образцы керамики представляют собой плотноупакованную структуру без видимых пор. Отличался только образец с A-дефицитом PBFN-0,91, на поверхности которого наблюдались частички, которые, согласно ЭДС анализу соответствовали, никелю (**рисунок 4.4**.). С учетом того, что на рентгенограммах образцов (**см. рисунок 4.1б**) рефлексов, соответствующих никелю, обнаружено не было, скорее всего данное явление является локальным и не характерно для всей поверхности. Микроструктура Co-допированных ферритов празеодима-бария практически не отличалась от никель-допированных (размер зерна, морфология и плотность практически идентичны), в то время как Cu-допированные образцы характеризуются образованием зерен кубической формы. Такие особенности микроструктуры в окислительных и восстановительных условиях отдельно обсуждены в **Приложении В**.

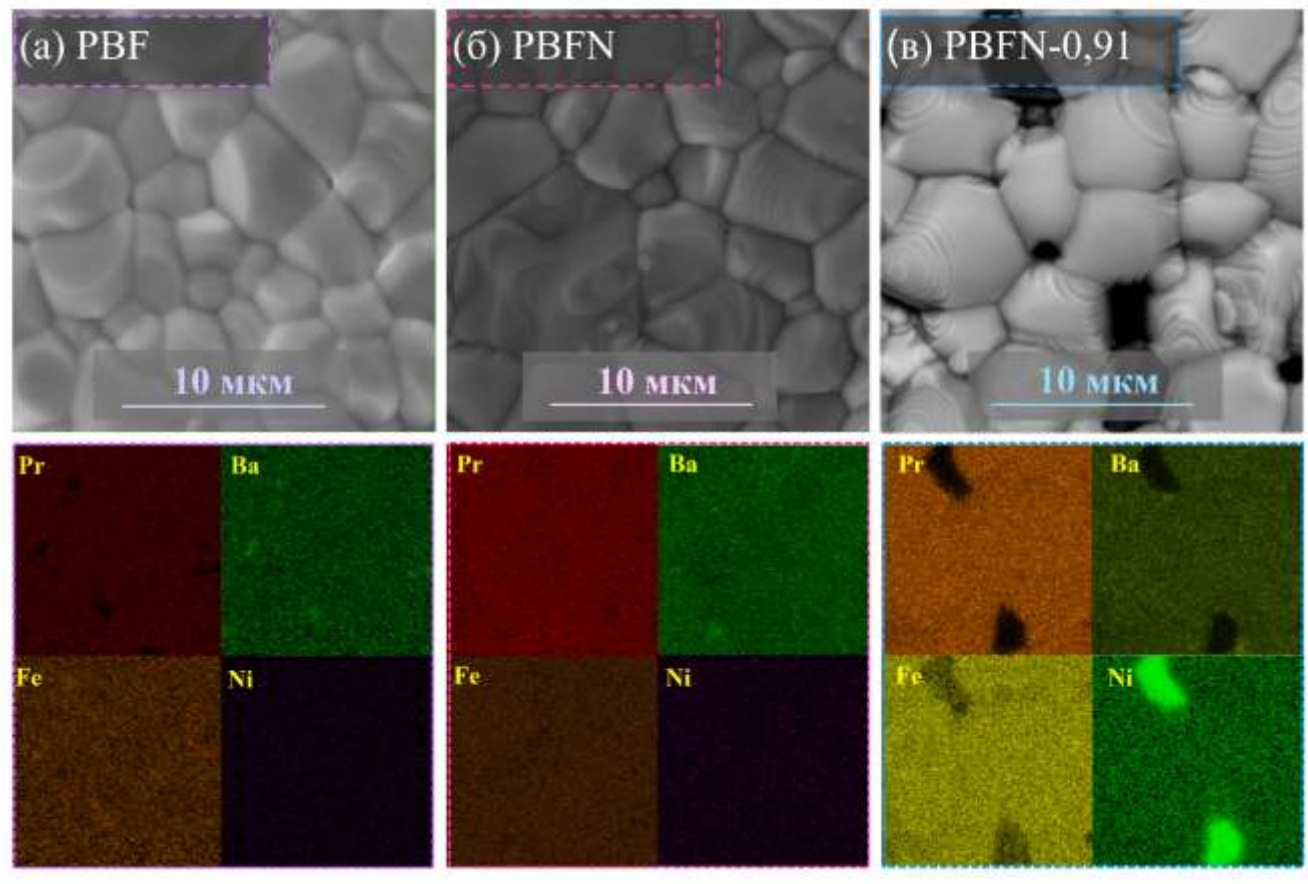


Рисунок 4.4 – СЭМ-изображения образцов керамики PBF, PBFN и PBFN-0,91, спеченных при 1350 °C на воздухе

Подробнее рассмотрено изменение микроструктуры образцов PBF, PBFN и PBFN-0,91 после их обжига в 3%H_2O/H_2 при различных температурах (**рисунке 4.5**). После 700 °C все образцы сохранили свою микроструктуру без видимых изменений. После восстановления при

800 °C форма зерен также сохранялась, без видимых следов деградации. Однако на поверхности зерен наблюдали образование мелких частиц (**рисунок 4.5н**). Размер этих частиц не позволил идентифицировать их с помощью рентгеноструктурного (**рисунок 4.2**) или энергодисперсионного анализов. После восстановления при 900 °C частицы значительно увеличиваются в размерах. Процесс деградации структуры при этих температурах во всех образцах протекает по-разному. На поверхности образца PBF обнаружено значительное количество наночастиц. Согласно данным ЭДС и РФА анализов, эти наночастицы соответствуют железу. В материалах PBFN и PBFN-0,91 высокотемпературное восстановление привело к образованию сплавов Fe-Ni. Для материалов PBF и PBFN сохраняется структура зерна, тогда как для материала PBFN-0,91 она полностью разрушается (**рисунок 4.5о**). После 1000 °C структура зерна для всех составов полностью разлагается. Кроме того, наблюдается появление пористости, как следствие десорбции кислорода (**рисунок 4.5п**).

Результаты анализа микроструктуры согласуются с данными, полученными рентгенофазовым анализом. Кроме того, на протяжении всего исследования наблюдалось прогрессирующее ухудшение микроструктуры образцов с ростом температуры. С точки зрения стабильности в восстановительных условиях наиболее перспективным составом можно считать PBFN; нестехиометрические соединения (например, PBFN-0,91) продемонстрировали более низкую редокс-устойчивость.

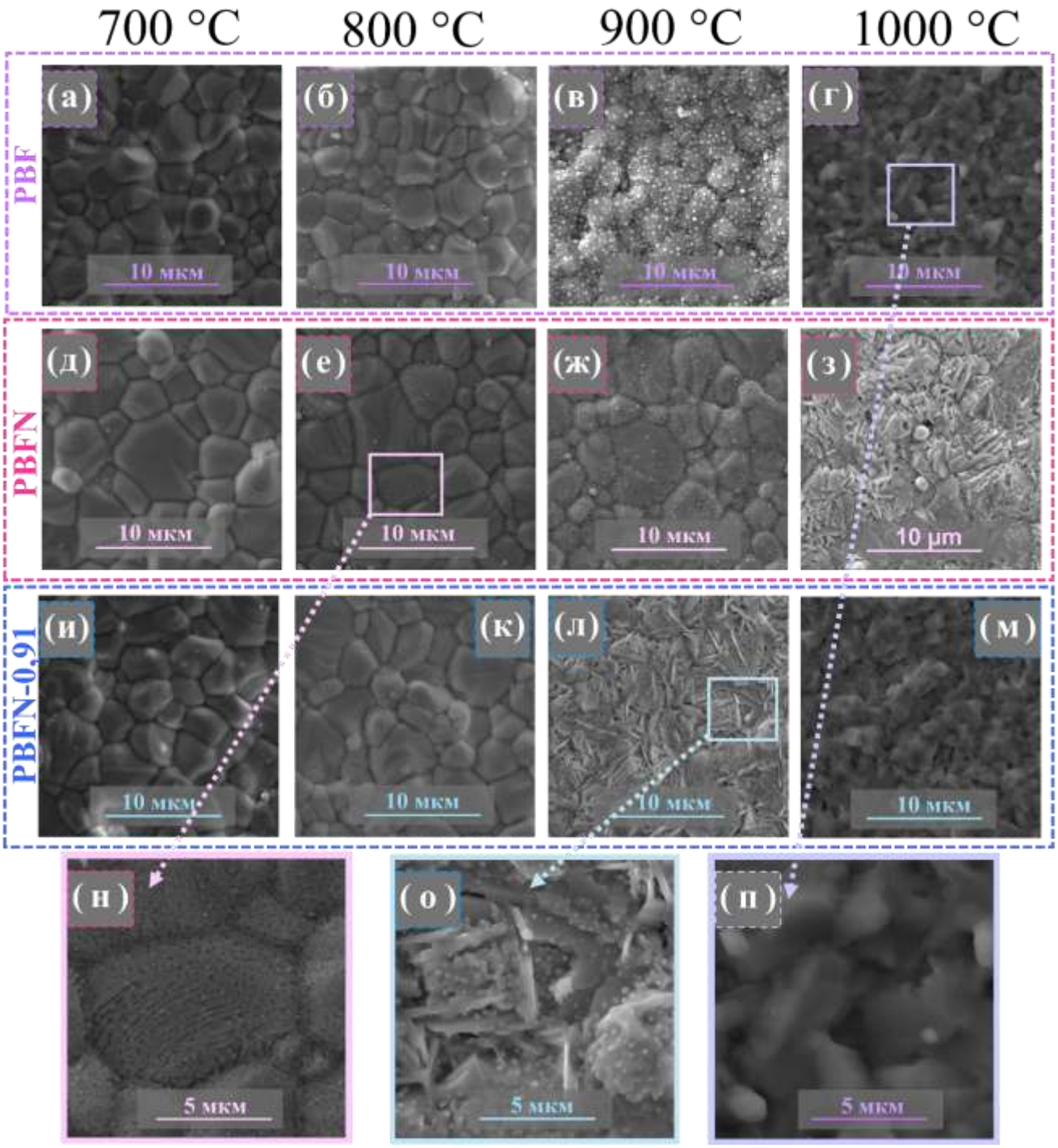


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения образцов керамики PBF, PBFN и PBFN-0,91 после восстановления в атмосфере влажного водорода (3%H_2O/H_2) в течение 10 ч при различных температурах

Микроструктура Cu-допированных образцов была также оценена после высокотемпературного восстановления в атмосфере влажного водорода (**рисунок 4.6**). Основное отличие от остальных исследуемых образцов состоит в том, что разложение этих материалов происходит при более низких температурах, так как уже при 700 °C наблюдается выделение наночастиц, которые соответствуют меди, как видно из ЭДС анализа образцов после 800 °C (когда

частицы выделившиеся при 700 °С увеличиваются до достаточного для идентификации размера). Выделение наночастиц железа на поверхности зерна начинается при температуре 900 °С и выше (**рисунок 4.6ж** и соответствующие карты распределения).

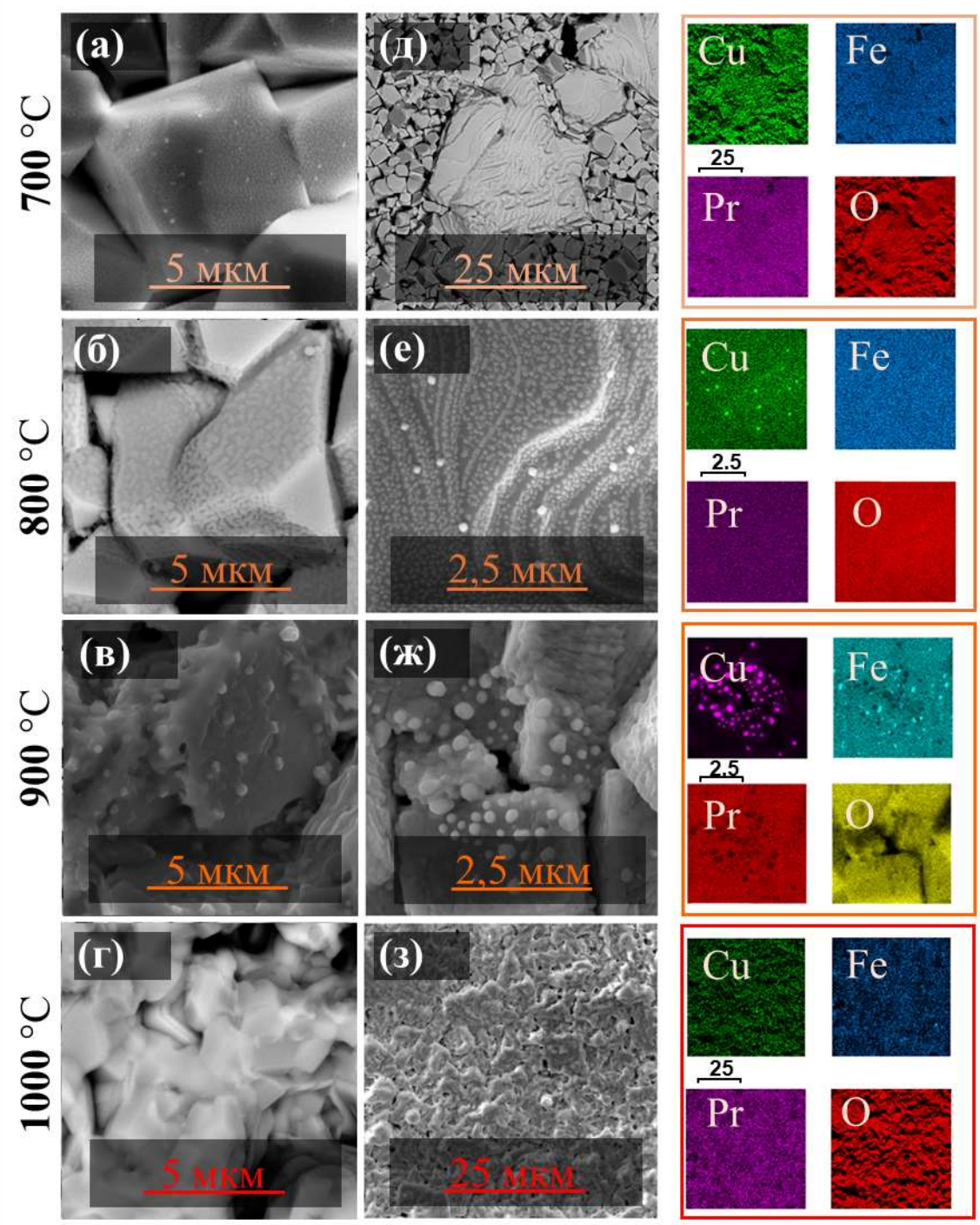


Рисунок 4.6 – Микроструктура материалов PBFCu после обжига в атмосфере влажного водорода при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С

Во влажном водороде процесс десорбции кислорода из решетки происходит за счет градиента парциального давления кислорода между окружающей средой и перовскитной матрицей. Это сопровождается выделением из объема решетки катионов В-подрешетки, которые

затем осаждаются на поверхности оксидной фазы. Никель и медь относятся к переходным металлам, обладающим способностью выделяться из перовскитной матрицы в восстановительных средах с последующим образованием соответствующих наночастиц или сплавов (Fe–Ni, Fe–Cu) [95–97]. Этот процесс считается выгодным из-за значительного увеличения числа активных реакционных центров в процессе реакции окисления водорода, тем самым повышая электрохимические характеристики топливных электродов. Подводя итог, можно отметить, что высвобождение наночастиц из решетки перовскита можно рассматривать как благоприятный, так и нежелательный процесс. С одной стороны, образование электрокаталитически активных фаз может способствовать улучшению электрохимических свойств электродов; с другой стороны, из-за их неоднородного распределения и агломерации электроды могут со временем ухудшать свои целевые свойства из-за фазовой нестабильности.

4.3 Химическая совместимость материалов электрода и электролита

Одним из ключевых требований, предъявляемых к электродам ТОТЭ, является их химическая совместимость с материалом электролита, поскольку при длительной эксплуатации характеристики ячеек могут ухудшаться из-за образования фаз с низкой проводимостью на границе раздела электрод-электролит. Чтобы предотвратить такие нежелательные процессы, можно использовать барьерные (или буферные) слои [98] или выбрать такой материал электрода, который совместим с компонентом электролита. В рамках настоящей работы химическая совместимость материалов была проверена путем смешения порошков PBFM и BCZYYb в соотношении 1:1 по массе, совместного прессования (для достижения высокой площади межфазного контакта различных частиц) и их совместного спекания при температуре 1000 и 1100 °C в течение 10 часов. Совместное спекание проводили при двух различных температурах: первая температура соответствует реальным условиям спекания электрода, в то время как вторая температура была выше для увеличения глубины химического взаимодействия и определения наиболее подходящей пары электрода-электролита при сравнительном анализе. После этих термообработок спеченные образцы были измельчены и подвергнуты рентгенофазовому анализу, **рисунок 4.7**. Результаты показали наличие только пиков, соответствующие 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 и/или уширение решетки.

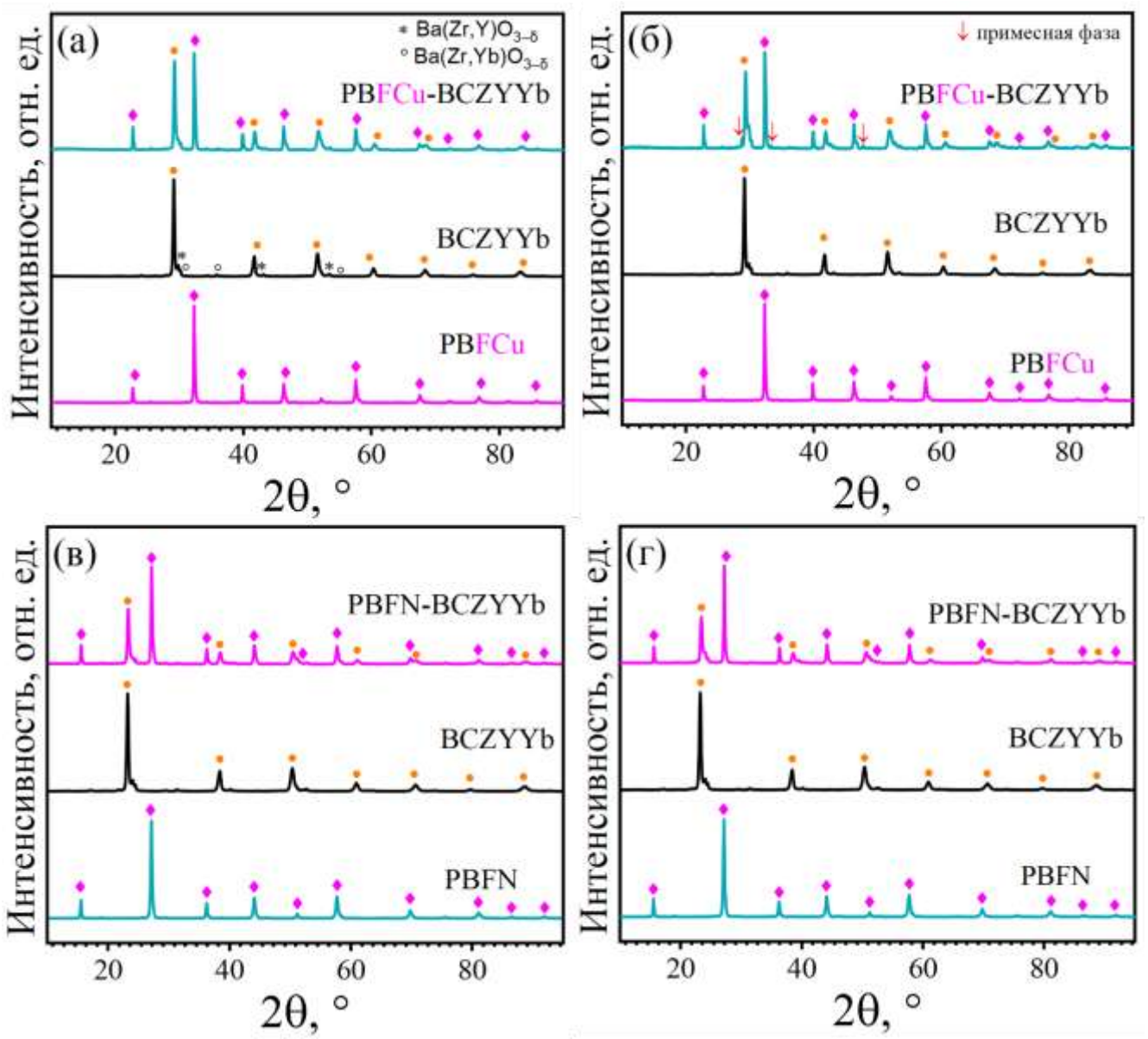


Рисунок 4.7 – Результаты исследования химической совместимости материалов PBFN и PBFCu с электролитом BCZYYb при 1000 (а, в) и 1100 °C (б, г)

4.4 Исследование химического состава поверхности методом РФЭС

Для оценки различных подходов к модификации базового оксида мы сравнили два Ni-содержащих феррита методом РФЭС-анализа, который очень чувствителен к химическому составу редокс-активных перовскитов, в состав которых входят катионы с переменной валентностью. Этим методом был изучен химический состав поверхности керамических образцов PBFN и PBFN-0,91. На **рисунке 4.8** представлен обзорный спектр поверхности порошка. Основные пики при энергиях связи (BE) ~779,4 эВ, 932,5 (952,4) эВ, 711,0 (709.4) и 530,6 эВ, соответствуют Ba 3d, Pr 3d - Pr^{3+}(Pr^{4+}) зарядовых состояний, Fe 2p – Fe^{3+}/Fe^{4+} состояний и O1s, соответственно [99].

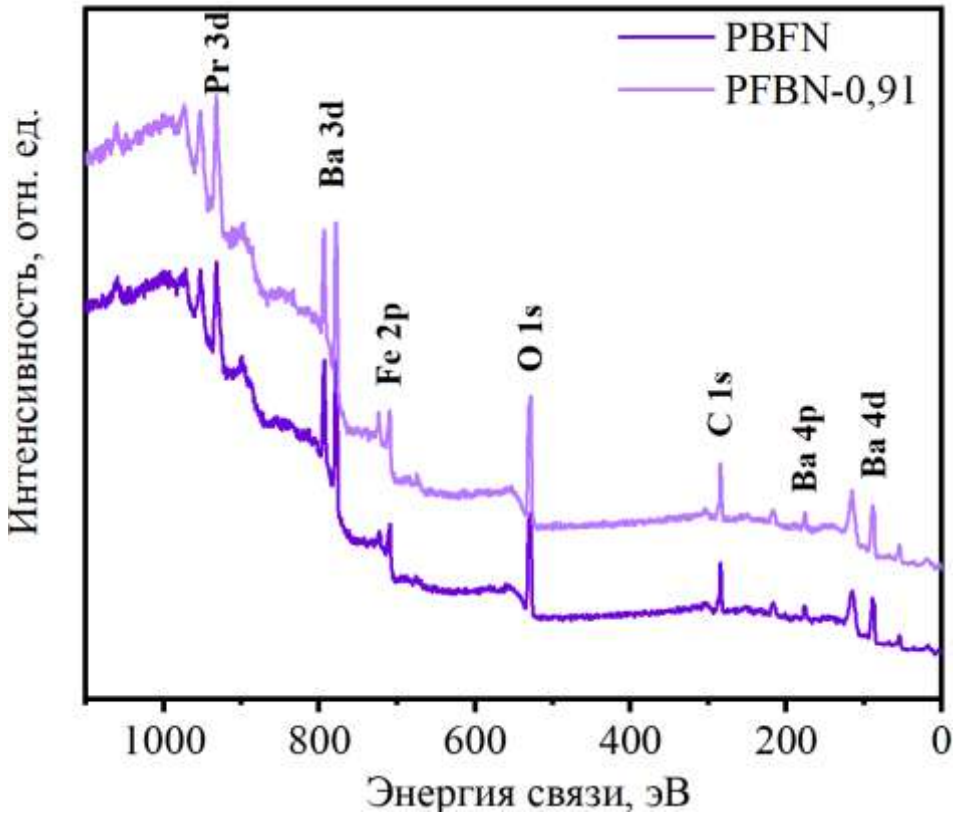


Рисунок 4.8 – Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для порошковых материалов PBFN и PBFN-0,91

С использованием функции Гаусса, подробно проанализированы спектры высокого разрешения остовных уровней Ba 3d, Pr 3d, Fe 2p, O 1s, результаты представлены на **рисунках 4.9** и **4.10**.

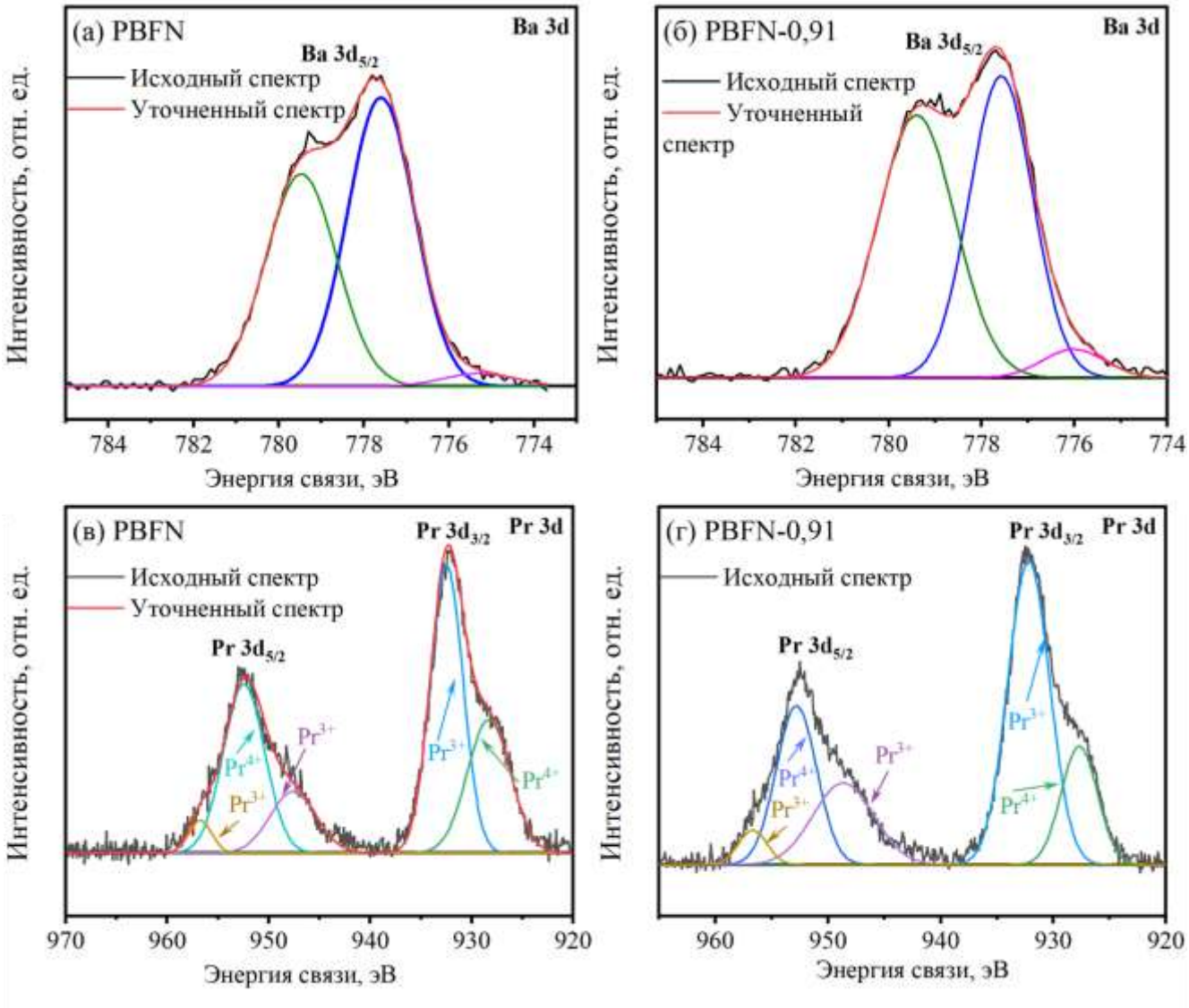


Рисунок 4.9 – РФЭС спектры Ba и Pr образцов PBFN (а и в) и PBFN-0,91 (б и г)

На спектрах высокого разрешения электронного состояния бария (Ba3d) для обоих образцов основной характеристический пик состояния Ba3d (Ba 3d 5/2) наблюдается при 779,5 эВ. Согласно работе [100] пик соотносится к ионам бария в решетке перовскита. Дополнительный пик при 777,6 эВ (Ba 3d 5/2) можно отнести к поверхностной связи бария с кислородом в разных состояниях, например, с вакансиями кислорода [101].

Поверхностные состояния празеодима Pr3d характеризуется двумя дуплетами при энергиях связи 932,26 эВ (927,56 эВ) - 3d 3/2 и 952,5 эВ (947,8 эВ) - 3d 3/2, что может относиться к состоянию празеодима 3+/4+ на поверхности образцов [102, 103].

Согласно результатам обработки спектра высокого разрешения Fe 2p состояний, на поверхности образца железо присутствует в двух степенях окисления Fe^{3+} и Fe^{4+}, **рисунок 4.10**. Характеристические максимумы с энергией связи при 724,4 (725,3) и 710,8 (711,4) эВ относятся к состояниям Fe2p1/2 и Fe 2p3/2 остовного уровня Fe2p четырехвалентного железа (Fe^{4+}), в то время как полосы с энергиями связи 722,7 (723,0) эВ и 709,3 (709,4) эВ согласуются с

состояниями Fe2p1/2 и Fe 2p 3/2 трехвалентного железа (Fe^{3+}), соответственно для образца PBFN (для образца PFFN-0,91) [104, 105]. По результатам аппроксимации пиков можно установить соотношение Fe^{3+} и Fe^{4+} на поверхности образцов. Для порошка состава PBFN определено, что содержание Fe^{3+} составляет 41,6 % и Fe^{4+} – 58,4 %, для порошка состава PBFN-0,91 соотношение зарядовых состояний железа меняется и составляет 56,5 % – Fe^{3+} и 43,5 % – Fe^{4+}.

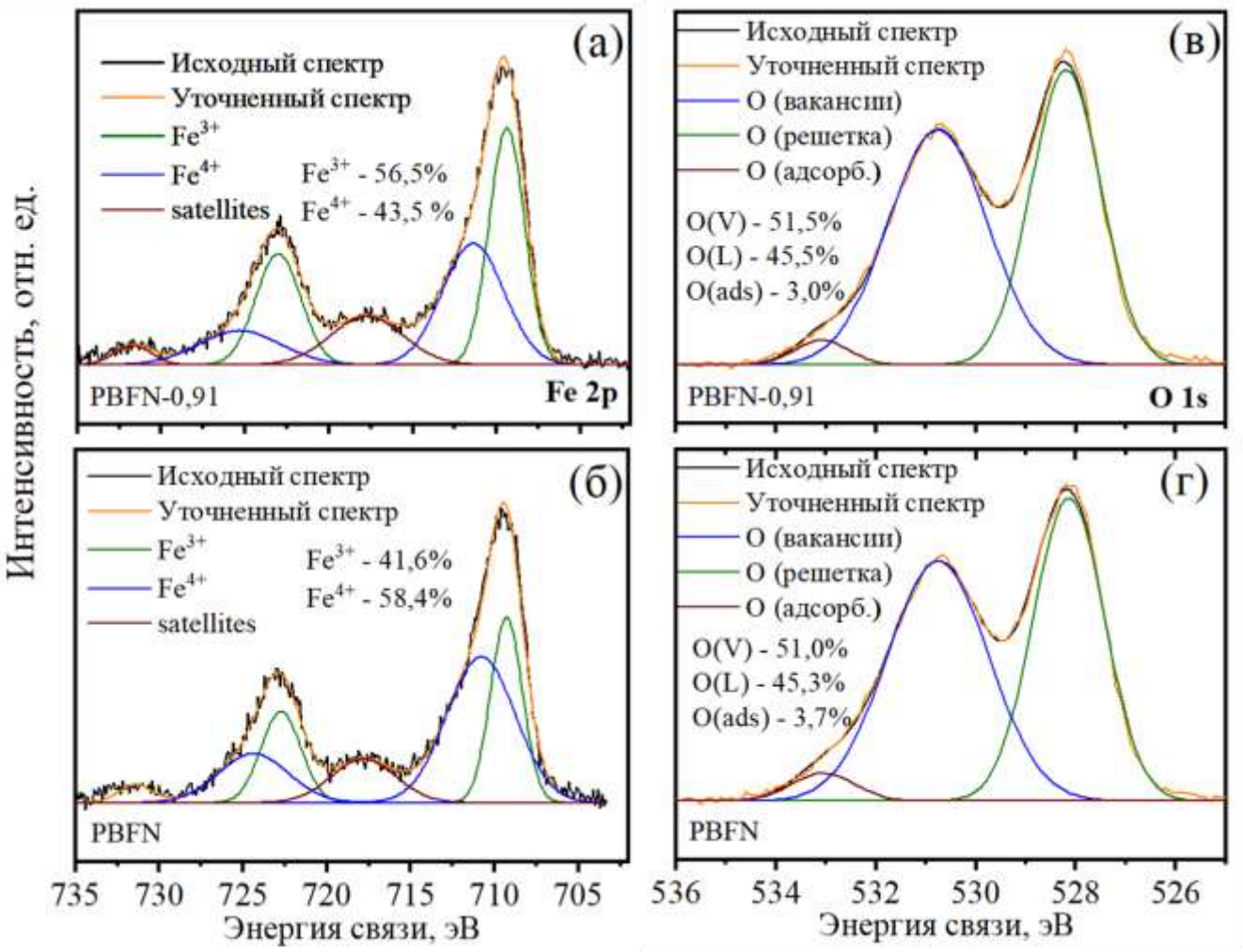


Рисунок 4.10 – РФЭС спектры Fe и O образцов PBFN-0,91 (а и в) и PBFN (б и г)

Спектр O 1s состояния описывается тремя Гаусианами для обоих образцов. Характеристические максимумы на спектре с энергиями связи 528,2 эВ, 530,7 эВ, 532,45 эВ принято относить к атому кислороду в кристаллической решетке (O_L), кислородным вакансиям (V^{oo}) и поверхностным состояниям атома кислорода, обусловленные адсорбцией из газовой фазы (O_{ads}) [106, 107]. Распределение состояний кислорода на поверхности, по данным обработки спектров, соответствует для образца состава PBFN: (O_L) – 45,3%, (V^{oo}) – 51,0%, (O_{ads}) – 3,7% и порошка состава PBFN-0,91: (O_L) - 45,5%, (V^{oo}) – 51,5%, (O_{ads}) – 3,0%.

Проведенный анализ показывает, что оба Ni-содержащих образца содержат переходные катионы в разных степенях окисления, при которых достигается практически одинаковая

концентрация кислородных вакансий. Вероятно, дефицит по А-подрешетке в образце PBFN-0,91 (по сравнению с PBFN) компенсируется несколько иным соотношением Fe^{3+}/Fe^{4+}. Было подтверждено, что на поверхности соединений сосуществуют катионы Pr^{3+}/Pr^{4+} и Fe^{3+}/Fe^{4+}. Это очень полезно с точки зрения достижения желаемой электрохимической активности.

4.5 Электропроводность в зависимости от температуры в различных атмосферах

Характер зависимости общей проводимости от температуры материалов PBFM и PBFM-0,91 идентичен тем, что были получены для недопированных по B-подрешетке образцов $Ln_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ (**см. раздел 3.3**) во всех исследуемых атмосферах, **рисунок 4.11**.

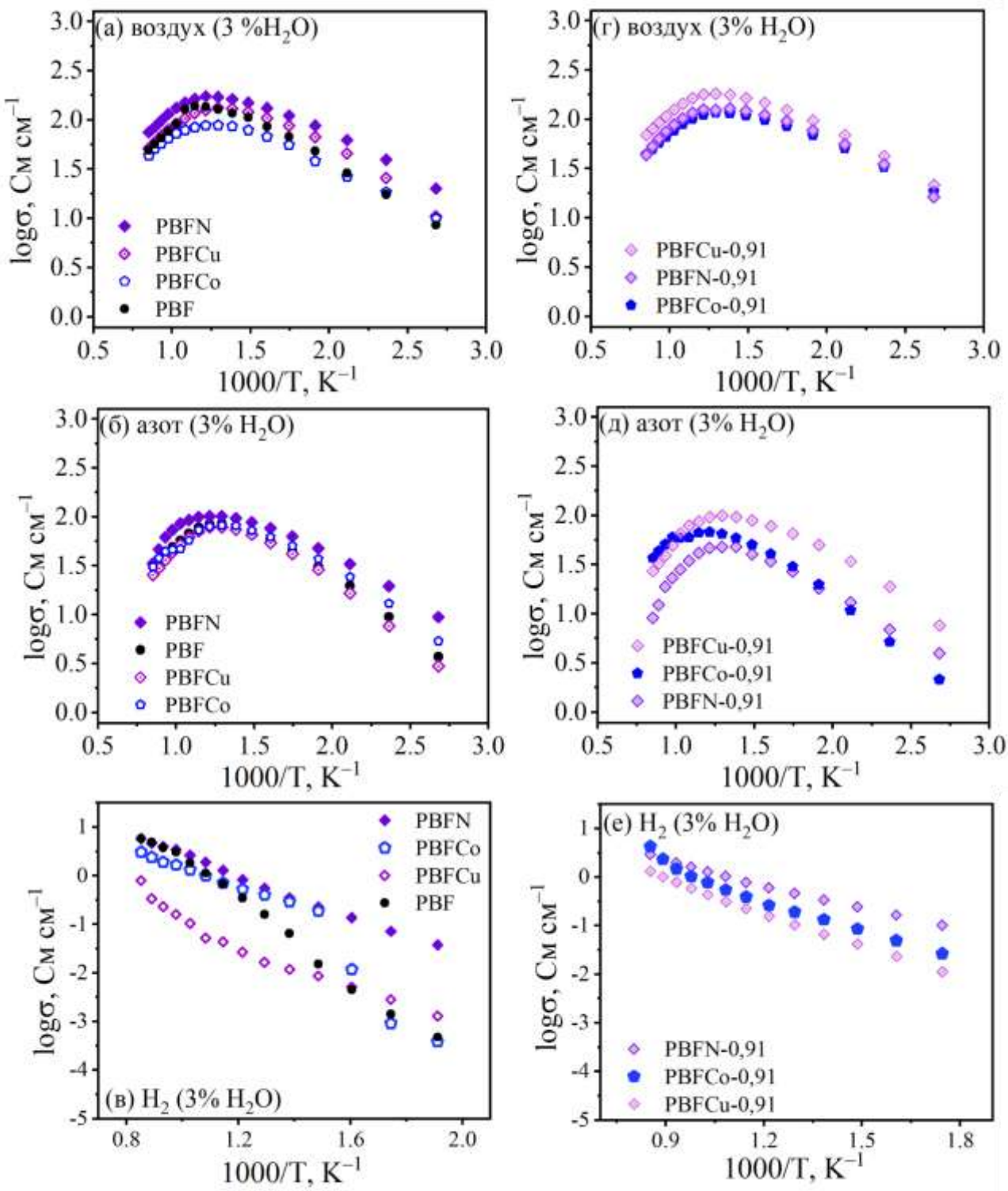


Рисунок 4.11 – Зависимость общей проводимости керамических образцов PBFM и PBFM-0,91 во влажных атмосферах воздуха (а, г), азота (б, д) и водорода (в, е) в сравнении с базовым PBF материалом

Так, электропроводность, измеренная на воздухе, увеличивается при нагревании, достигает максимума при 500–550°C, а затем уменьшается (**рисунок 4.11 а, г**). Этот переход от полупроводникового поведения к металлическому является характерной чертой многих сложных оксидов на основе переходных элементов [108, 109]. Снижение проводимости начинается

примерно при 500–550°C. При более высоких температурах происходит процесс десорбции кислорода из анионной подрешетки и снижение концентраций дырочных носителей заряда, как показано в уравнении 3.3:

$$2Fe_{Fe}^{\bullet} + O_O^x \rightleftarrows 2Fe_{Fe}^x + V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2 \quad (3.3)$$

Эти процессы подтверждаются измерениями электропроводности в более обедненной кислородом атмосфере (влажный азот, **рисунок 4.11 б** и **д**). Более низкое парциальное давление кислорода смещает равновесие этой реакции вправо, что приводит к снижению количества дырочных носителей заряда и, следовательно, общей проводимости.

При измерении электропроводности в атмосфере влажного водорода наблюдается увеличение электропроводности с повышением температуры во всем температурном диапазоне. Значения электропроводности достигают максимума в 5 См·см$^{-1}$ при температуре 900 °C. В восстановительных условиях процесс восстановления ионов железа происходит глубже, как показано в уравнениях (3.1) и (3.2). Это объясняет низкую электропроводность во влажном водороде.

4.6 Электрохимическая аттестация электродов PBFM

4.6.1 Поляризационные сопротивления электродов в зависимости от температуры

Электродные материалы на основе (Pr,Ba)$FeO_{3-\delta}$, в которых железо частично замещено катионом с переменной валентностью, были аттестованы в составе электрохимической ячейки методом ЭИС. На основании предыдущих разделов установлено, что допированные никелем образцы PBF характеризуется наиболее привлекательным сочетанием функциональных и электротранспортных свойств, поэтому спектры ячеек с этими электродами были подробно рассмотрены в данной части исследования.

Для оценки влияния допирования никелем на электрохимическую активность электродов были изготовлены симметричные ячейки конфигурации PBFN|BCZYYb|PBFN и PBFN-0,91|BCZYYb|PBFN-0,91, которые затем были аттестованы методом электрохимической импедансной спектроскопии в атмосфере влажного воздуха и влажного водорода (**рисунок 4.12**). Для обработки спектров импеданса была использована следующая эквивалентная схема: L–R_o–R1CPE1–R2CPE2. Здесь L обозначает индуктивность токоподводов, R_o − сопротивление электролита (омическое сопротивление), R1 и R2 − парциальные сопротивления электродных процессов (P1 и P2), CPE1 и CPE2 − соответствующие элементы постоянной фазы. Экспериментальные и смоделированные спектры с частотами показаны на **рисунке 4.12б**. На электроде PBF во влажном воздухе наблюдался один процесс во всем диапазоне температур, в то

время как во влажном водороде наблюдалось два процесса (**см. раздел 3.4.2**). При проведении измерений в обеих атмосферах и во всем диапазоне температур для материалов, допированных никелем, можно четко выделить два процесса: среднечастотный процесс P1 и низкочастотный процесс P2.

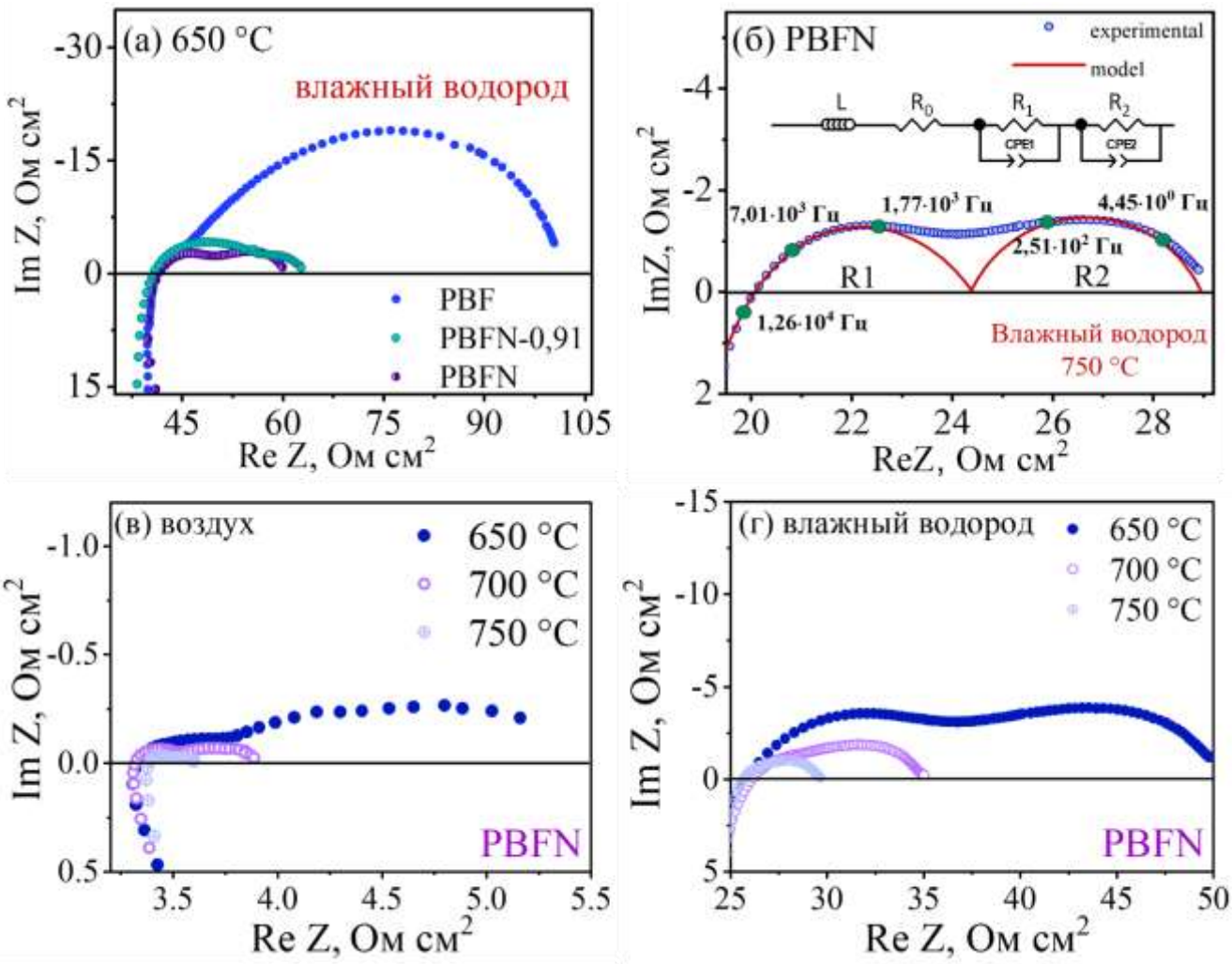


Рисунок 4.12 – Результаты ЭИС-анализа электродов PBFN и PBFN-0,91: (а) сравнение спектров импеданса электродов при 650 ° С во влажном водороде, (б) пример обработки спектра импеданс ячейки с PBFN электродами в водороде, спектры импеданса для материала PBFN полученные при съемке в атмосфере воздуха (в) и влажного водорода (г)

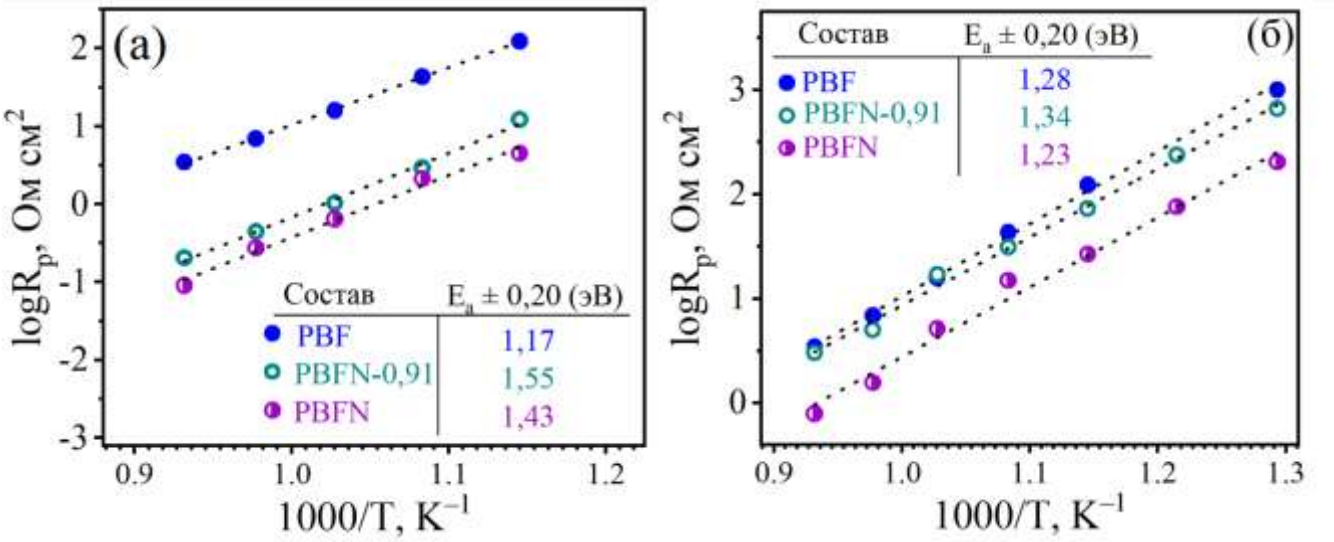


Рисунок 4.13 – Поляризационное сопротивление электродов в зависимости от температуры в атмосфере воздуха (а) и влажного водорода (б). На вставках показаны значения кажущейся энергии активации для общих поляризационных сопротивлений электродов

На **рисунке 4.13** представлена зависимость общего поляризационного сопротивления электродов от температуры и соответствующие им энергии активации (Ea). При допировании никелем базового материала PBF наблюдается заметное снижение поляризационного сопротивления электродов. Это явление наблюдалось как в окислительных, так и в восстановительных условиях, во всем интервале температур. Например, при 700 °C, значения поляризационного сопротивления на воздухе уменьшались в следующем порядке: PBF (5 Ом·см^2)→PBFN0,1 (1,04 Ом·см^2)→PBF0,9N0,1 (0,6 Ом·см^2), В атмосфере водорода значения поляризационного сопротивления при модификации материала электрода изменялись при 750 °C следующим образом: PBF (6,9 Ом·см^2)→PBFN0,1 (4,9 Ом·см^2)→PBF0,9N0,1 (3,4 Ом·см^2). Следовательно, для повышения электрохимической активности базового электрода метод частичного замещения железа в B-подрешетке (PBFN) оказался более эффективным, чем таковой, совмещенный с созданием дефицита в A-подрешетке (PBFN-0,91).

Чтобы получить полное представление об отдельных электрохимических стадиях (P1, P2) в электродном процессе, необходимо оценить значения частоты и емкости (**рисунок 4.14**) вместе с парциальными сопротивлениями (**рисунок 4.15**).

Анализируя природу процесса P1, было установлено, что для всех исследованных электродов в окислительных условиях (где протекает реакция восстановления кислорода) значения частот варьировались от 10^3 до 10^1 Гц. Однако базовый PBF и Ni-допированные электроды отличались значениями емкости (**рисунок 4.14а**). Значения емкости электрода PBF находятся в диапазоне 10^{-7}–10^{-6} Ф см$^{-2}$, что примерно на два порядка ниже, чем у Ni-содержащих электродов. Кроме того, энергия активации сопротивления R1 заметно различалась для

электродов PBF и PBFN-0,91/PBFN (**рисунок 4.15а**). Это означает что процесс P1 может иметь различную природу для базового и допированных составов. Так, процесс P1 для электрода PBF можно объяснить диффузией ионов кислорода через границу раздела электрод/электролит, как было предложено в работе [110]. Было обнаружено, что допирование никелем повышает кислородно-ионную проводимость ферритов [111], а также их электронную проводимость на воздухе. Это приводит к существенному улучшению процесса межфазного обмена, в результате чего процесс переноса заряда становится лимитирующей стадией для PBFN-0,91 и PBFN электродов. Процесс P2 для Ni-допированных образцов во влажном воздухе оказался схожим по значениям емкости (**рисунок 4.14б**) и энергии активации (**рисунок 4.15б**), что позволяет предположить, что за это явление могут отвечать процессы диссоциации кислорода и адсорбции/десорбции на поверхности электрода.

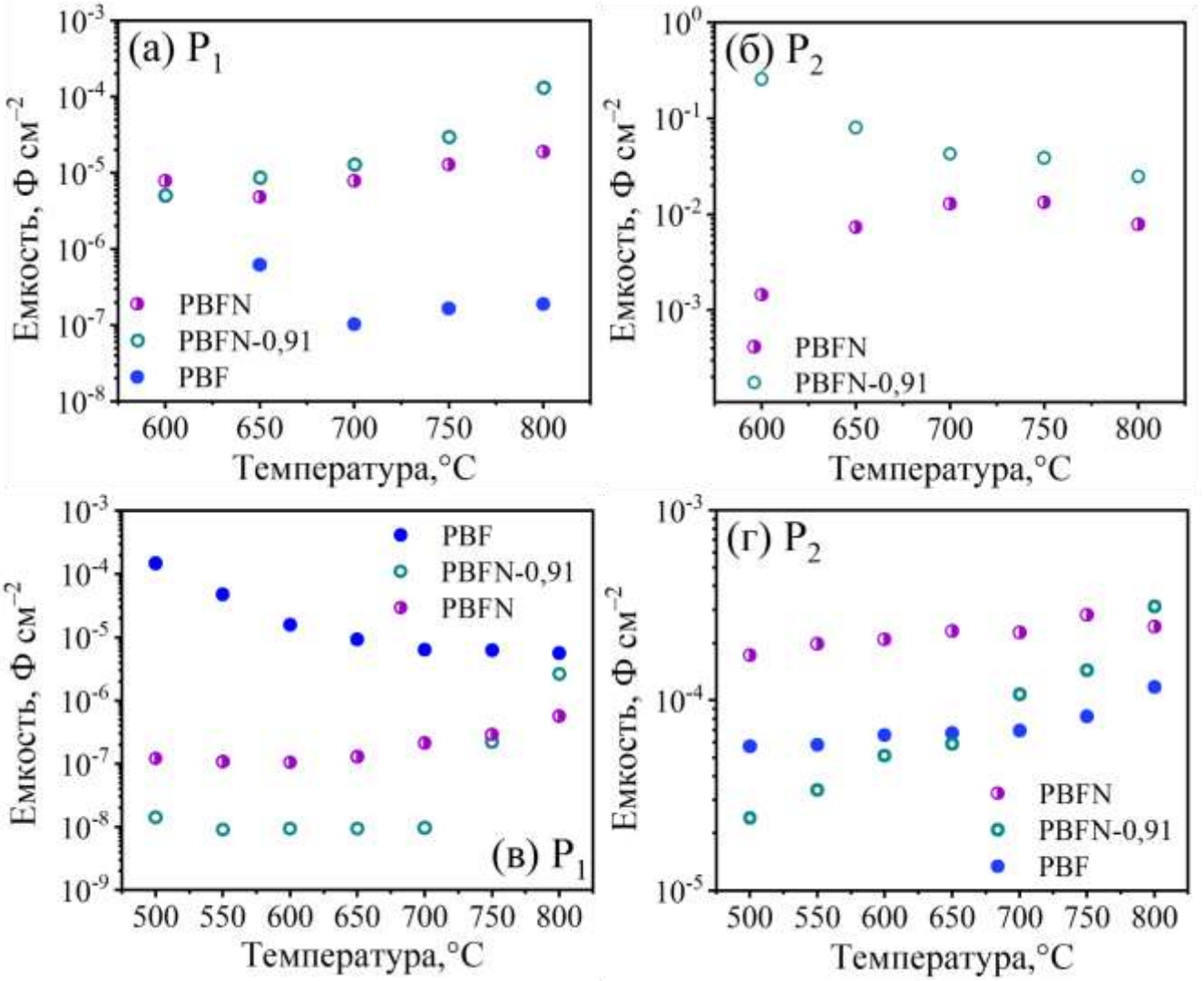


Рисунок 4.14 – Зависимость емкостей процессов P1 и P2 от температуры для электродных материалов PBF, PBFN-0,91 и PBFN в атмосферах влажного воздуха (а, б) и влажного водорода (в, г)

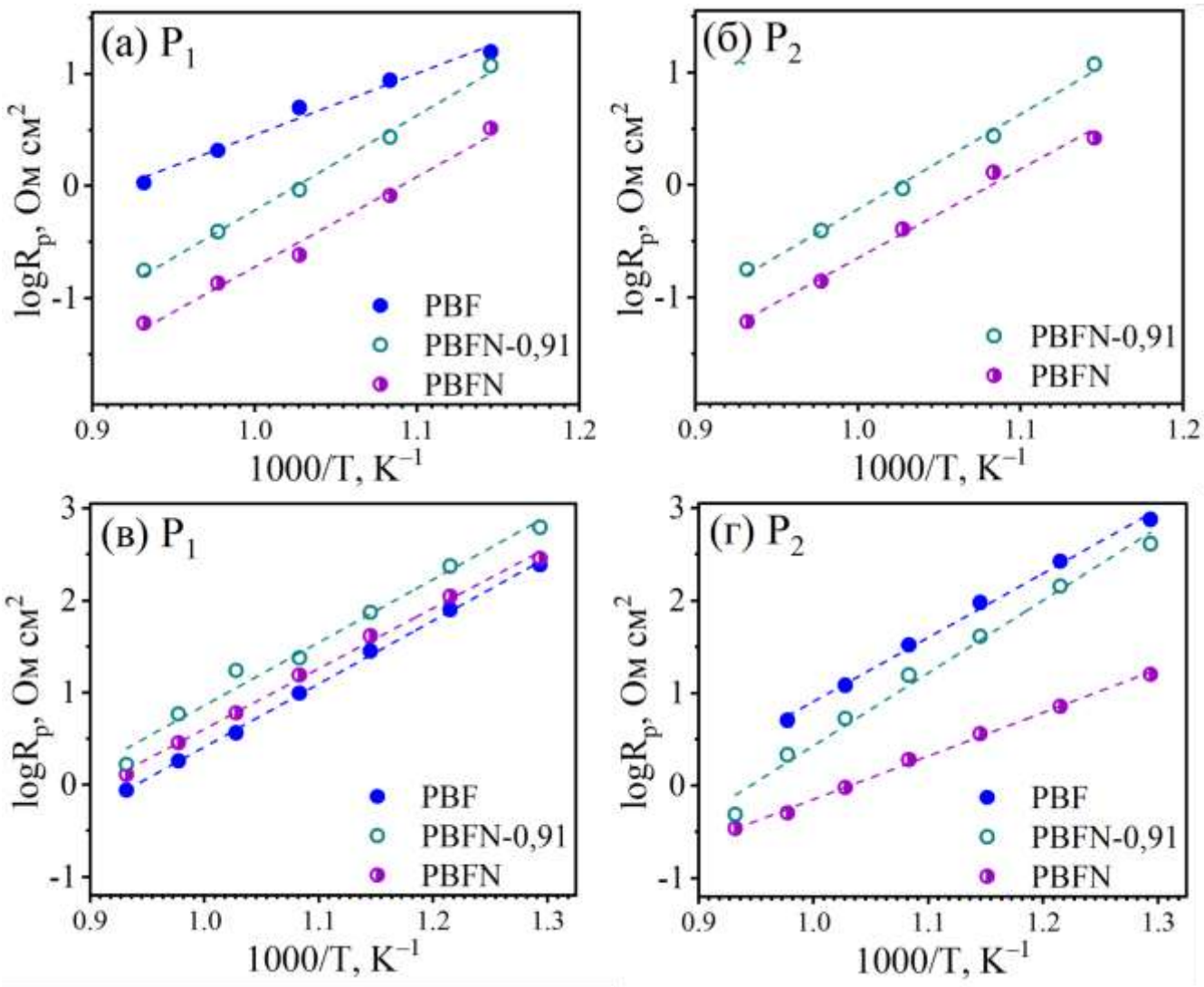


Рисунок 4.15 – Парциальные поляризационные сопротивления для электродов PBF, PBFN-0,91 и PBFN в атмосферах влажного воздуха (а, б) и влажного водорода (в, г)

Для всех электродов наблюдались два четко различающихся процесса P1 и P2 в восстановительных условиях. Они также могут быть связаны с различными электродными стадиями. Как показано на **рисунке 4.14в**, процесс P1 для Ni-допированных электродов демонстрировал значения емкости 10^{-8}–10^{-6} Ф см$^{-2}$, что указывает на то, что обмен на границе электролит/электрод может играть значительную роль. Однако состав PBF без никеля продемонстрировал несколько меньшее сопротивление для стадии P1 (**Рисунок 4.15в**), что можно объяснить ограничением процессов переноса заряда (емкость составляла 10^{-5}–10^{-4} Ф см$^{-2}$).

Наконец, наиболее существенные различия в отношении реакции выделения водорода наблюдались для процесса P2, где поляризационные сопротивления электродов PBFN-0,91 и PBFN значительно ниже, чем у электрода PBF (**рисунок 4.15г**), хотя природа этого процесса схожа (емкости варьируются в диапазоне одного порядка величины, **рисунок 4.14г**). Как показано

на **рисунке 4.4**, высокотемпературное восстановление PBFN-0,91 и PBFN привело к выделению наночастиц на основе Ni-, выступающих в качестве электрокаталитических центров в процессах диссоциации и адсорбции/десорбции. Это может быть основной причиной более низких значений R2 и общей поляризации, наблюдаемых на электроде, содержащем никель.

Cu- и Co-допирование также положительно сказалось на электрохимической активности электродов, уменьшив их поляризационные сопротивления как окислительной, так и в восстановительной атмосферах (**рисунок 4.16**).

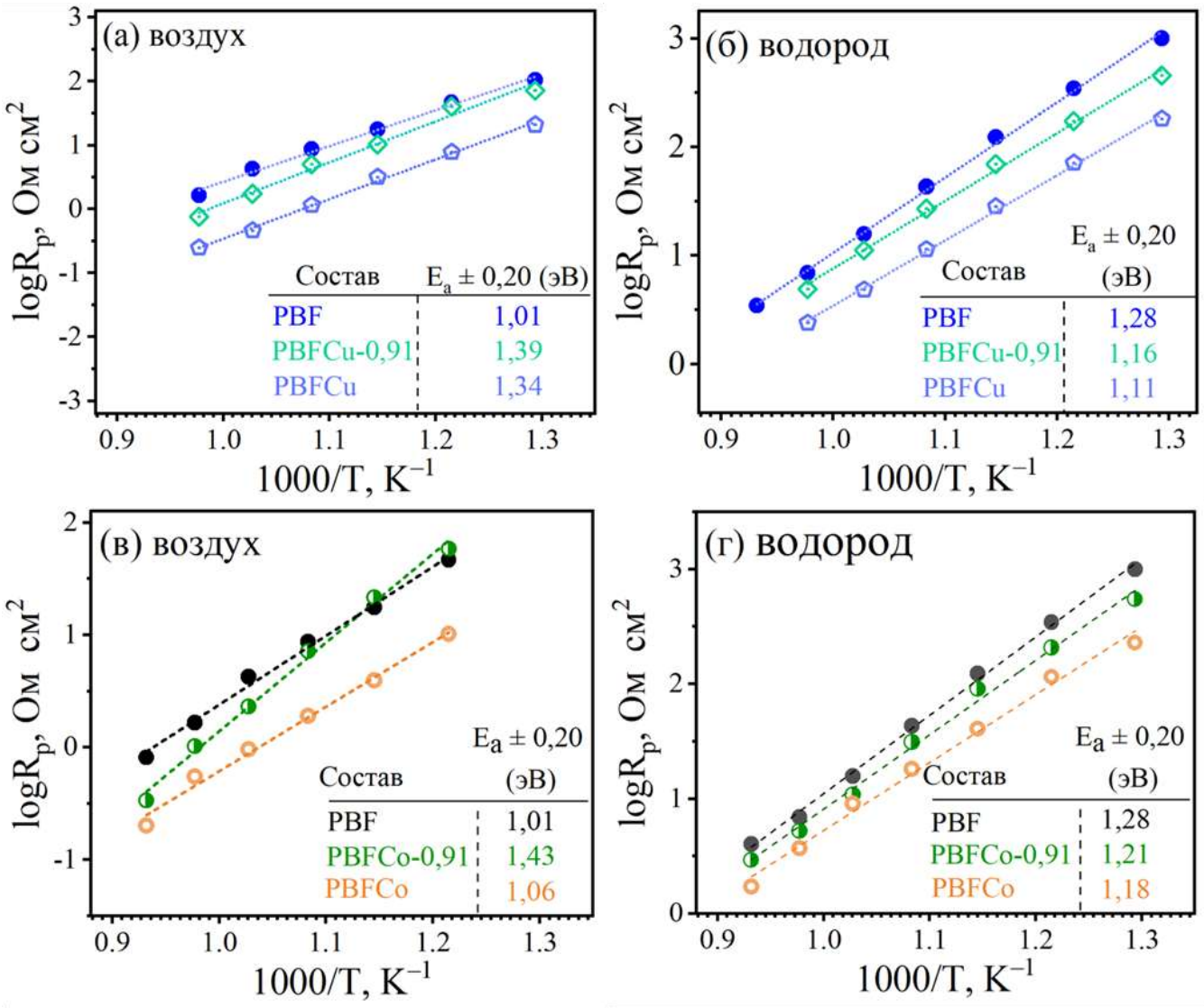


Рисунок 4.16 – Поляризационные сопротивления электродов PBFCu, PBFCu-0,91 и PBFCo, PBFCo-0,91 в атмосферах воздуха (а, в) и влажного водорода (б, г)

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 4.17**). В целом, в ряду допантов поляризационное сопротивление уменьшается в следующем порядке: PBF→PBFCo→PBFN→PBFCu.

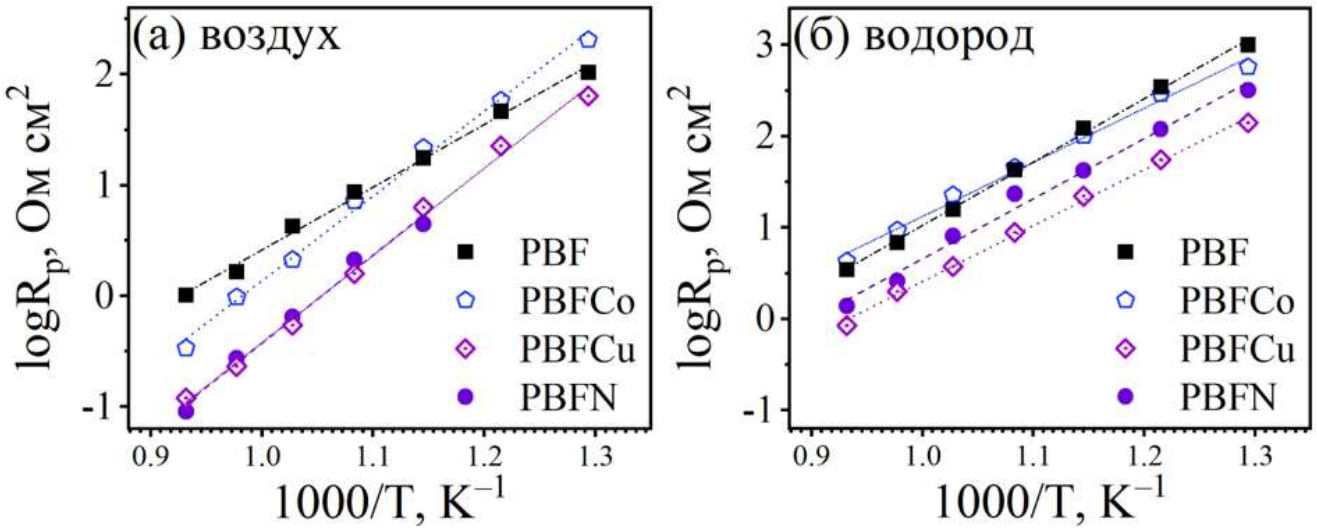


Рисунок 4.17 – Поляризационное сопротивление PBFM электродов в зависимости от температуры и атмосферы в сравнении с PBF электродами

4.6.2 Поляризационные сопротивления электродов в зависимости от pO_2

Как уже упоминалось в **Главе 3**, одним из методов определения лимитирующих стадий электродного процесса является проведение съемки импеданс спектров при различных парциальных давлениях кислорода (pO_2) в изотермических условиях. Ранее для обсуждения отдельных этапов электродной реакции использовались значения частот и характеристических емкостей, что позволяло сделать определенные выводы, как тот или иной процесс зависит и меняется от состава (типа допанта в B-подрешетке, соотношение Ln/Ba в A-подрешетке). Поэтому для наиболее оптимизированного состава (PBFN) было принято решение проанализировать изменение поляризационного сопротивления в зависимости от парциального давления кислорода и определить порядок функциональных зависимостей $R_i = f[(pO_2)^{1/n}]$. Эта степенная зависимость позволяет провести идентификацию лимитирующих стадий, поскольку различным элементарным процессам соответствуют характерные значения показателя степени 1/n, как следует из закона действующих масс соответствующих элементарных реакций. Например, значения 1/n, близкие к 1/2, обычно указывают на диссоциативную адсорбцию кислорода; значения, приближающиеся к 1/4, связаны с переносом заряда на границе раздела электрод/газ; значения около 1/6 или 1/8 могут свидетельствовать о процессах, лимитируемых диффузией [112, 113].

На **рисунке 4.18** представлены типичные спектры импеданса для PBFN электродов, где для наглядности из них вычтена омическая составляющая. Форма годографов при изменении температуры соответствует ожидаемому характеру: при повышении температуры наблюдается уменьшение размеров полуокружностей и, следовательно, снижение поляризационного сопротивления. Однако зависимость от парциального давления кислорода (pO_2) заслуживает

особого внимания. По мере снижения pO_2 с 0,21 атм (воздух) до 10^{-5} атм диаметр дуг импеданса закономерно увеличивается, что свидетельствует о снижении электрохимической активности. Эта тенденция полностью согласуется с принципом Ле Шателье: в реакции восстановления кислорода ($O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$) уменьшение концентрации реагента смещает равновесие влево и замедляет общую кинетику процесса. Таким образом, наблюдаемый рост поляризационного сопротивления при снижении pO_2 является прямым следствием уменьшения концентрации молекулярного кислорода на границе раздела газ/электрод.

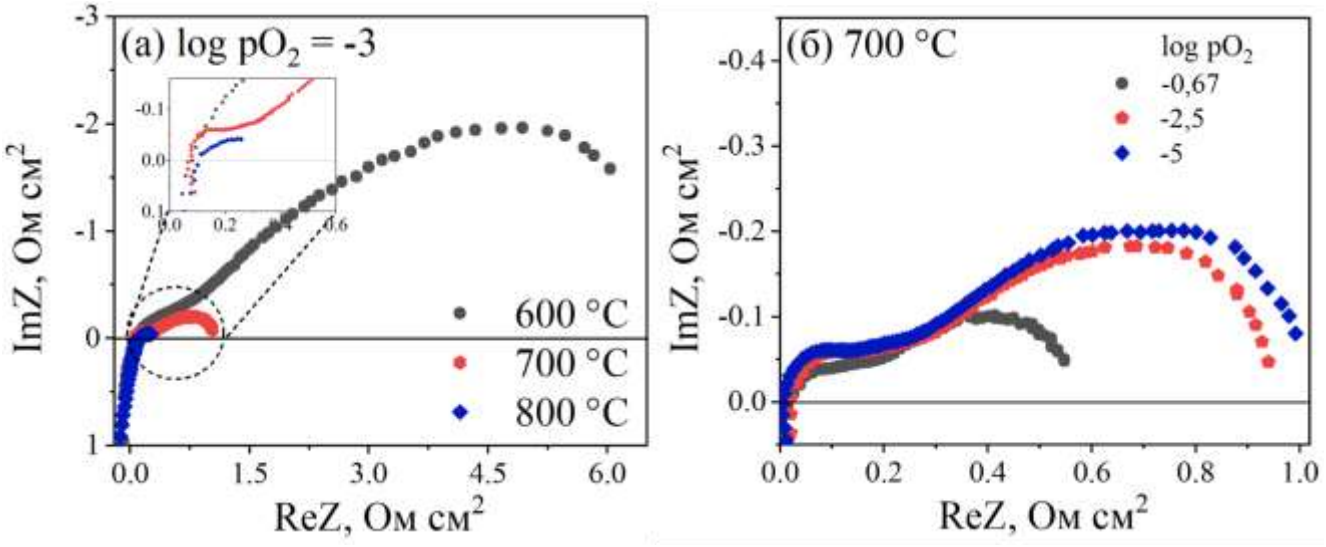


Рисунок 4.18 – Спектры импеданса электродов PBFN: (а) в зависимости от температуры (при постоянном pO_2); (б) в зависимости от парциального давления кислорода (при постоянной температуре). Для наглядности из них вычтена омическая составляющая

На **рисунке 4.19а** представлено изображение микроструктуры поперечного слома симметричной ячейки. Пористый электрод обладает хорошей адгезией к электролиту. На **рисунке 4.19(б–г)** приведены логарифмические зависимости величин R_1, R_2 и $R_{общ.}$ от $\log(pO_2)$, полученные при различных температурах для состава PBFN. Для каждой температуры аппроксимация зависимостей $\log R_p$ от $\log pO_2$ проводилась отдельно для двух диапазонов pO_2: ($-2{,}5 \leq \log pO_2/\text{атм} \leq -0{,}67$) и ($-5 \leq \log pO_2/\text{атм} \leq -3$).

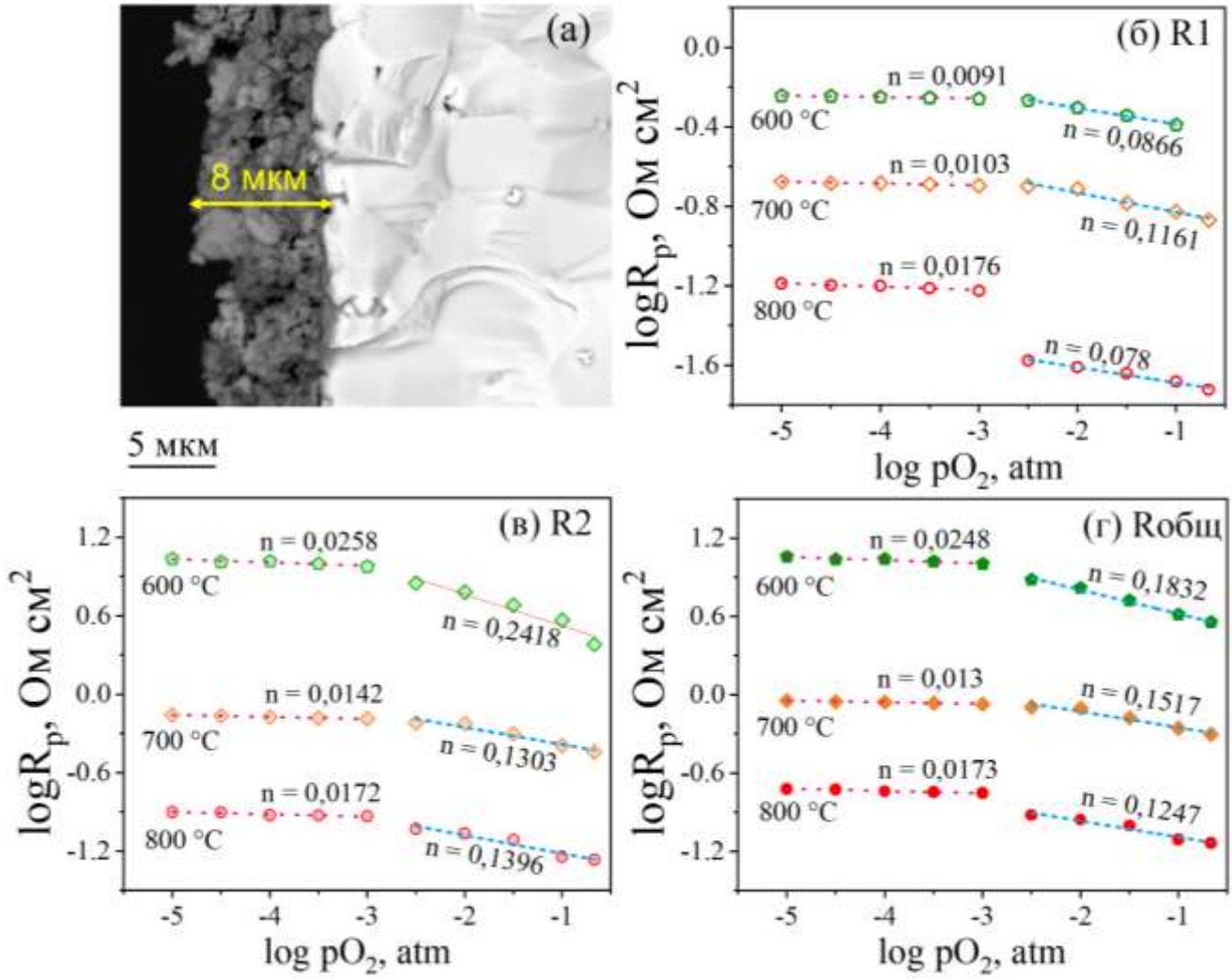


Рисунок 4.19 – СЭМ-изображение поперечного сечения для симметричной ячейки PBFN/BCZYYb/PBFN (а), а также зависимости $\log R_1$ (б), $\log R_2$ (в) и $\log R_{общ}$ (г) как функции log pO_2 для PBFN

Для высокочастотного вклада R_1 (**рисунок 4.19б**) наклоны соответствующих зависимостей близки к нулю во всем исследованном диапазоне температур и pO_2. При 600 °C наклон в окислительной области составляет 0,09; при 700 °C – 0,116, а при 800 °C – 0,078. В восстановительной области значения n становятся еще меньше: 0,009, 0,010 и 0,017 при 600, 700 и 800 °C соответственно. Согласно модельным представлениям элементарных реакций [112, 113], зависимость нулевого порядка характерна для стадий, не включающих участие молекулярных или атомарных форм кислорода: например, миграция протонов из объема электролита к трехфазной границе (ТФГ) или последующая реакция протонов с частицами кислорода с образованием воды. Характеристическая емкость C_1, полученная для элемента R-CPE при 600 °C, составляет 10^{-4} Ф·см$^{-2}$, а соответствующая частота F_1 находится в диапазоне от 70 до 80 Гц. Эти значения типичны для процессов, происходящих на границе раздела электрод/электролит, таких как перенос заряда. Диапазон частот соответствует кинетике, связанной с протонами, которая, как

правило, протекает быстрее, чем поверхностная диффузия или транспорт в газовой фазе. Поэтому процесс R_1 можно отнести к переносу протонов из электролита к трехфазной границе. Низкочастотная составляющая R_2 (**рисунок 4.19в**) демонстрирует иное поведение. При 600 °C в окислительной области наклон зависимости составляет 0,24 ± 0,01, что очень близко к значению 1/4. Согласно моделям элементарных стадий [112, 113], порядок реакции 1/4 характерен для поверхностной диффузии адсорбированных частиц кислорода (O–ad) к ТФГ. Это также подтверждается значениями емкости и частоты, определенными для R_2 при 600 °C: емкость C2 составляет порядка 0,02–0,27 $Ф \cdot см^{-2}$ и возрастает при снижении pO_2, тогда как частота F2 находится в диапазоне 10^{-2}–10^{-1} Гц. Столь высокие значения емкости и низкие частоты типичны для процессов, протекающих на поверхности с участием адсорбированных частиц, в отличие от значительно меньших емкостей, характерных для стадий переноса заряда в объеме или на межфазной границе. Однако при 700 и 800 °C наклон зависимости $\log R_2$ от $\log pO_2$ в окислительной области снижается до 0,13 и 0,14 соответственно (что близко к 1/8). В рамках тех же моделей реакций показатель степени 1/8 соответствует стадии переноса заряда $O^-_{(ТФГ)} + e^- \rightarrow O^{2-}_{(ТФГ)}$ на ТФГ. Переход от значения 1/4 при 600 °C к 1/8 при 700–800°C может указывать на изменение лимитирующей стадии: по мере повышения температуры поверхностная диффузия частиц кислорода становится достаточно быстрой, и общая кинетика процесса может начать лимитироваться последующей стадией переноса заряда. В восстановительной области ($\log(pO_2)$ от –5 до –3) наклоны для R_2 становятся близкими к нулю при всех температурах (0,025, 0,014 и 0,017 для 600, 700 и 800 °C соответственно), что указывает на то, что в данных условиях стадии, связанные с кислородом, более не определяют кинетику электродного процесса.

Общее поляризационное сопротивление R_p (**рисунок 4.19г**) в основном определяется величиной R_2, которая вносит преобладающий вклад в R_p во всем диапазоне исследованных температур и парциальных давлений кислорода (pO_2). Наклоны зависимостей $\log R_p$ от $\log pO_2$ практически повторяют соответствующие наклоны для R_2: они составляют примерно 1/5 при 600°C в окислительной области, переходят к значению 1/8 при более высоких температурах и приближаются к нулю в восстановительных условиях. Таким образом, общая электрохимическая активность электродов PBFN в среднетемпературном диапазоне преимущественно определяется поверхностными процессами с участием кислорода.

4.7 Выводы к Главе 4

Данный раздел посвящен оценке влияния частичного замещения железа переходными катионами (Ni, Co, Cu) и создания дефицита по А-подрешетке на характеристики материалов

симметричных электродов на основе (Pr,Ba)$FeO_{3-\delta}$. Основные выводы описываются следующими положениями:

- Материалы $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ в восстановительной атмосфере обладают ограниченной фазовой устойчивостью, которая ухудшается в следующем ряду используемых допантов Ni→Co→Cu. Применение наиболее устойчивых материалов в сТОТЭ возможно, но в более мягких восстановительных условиях, например, во влажных атмосферах формовочного газа.
- Результаты химической совместимости электрода и электролита показали отсутствие сильного взаимодействия двух перовскитных фаз, структуры которых сохранялись после высокотемпературного обжига без формирования примесных фаз.
- Согласно результатам измерений электропроводности допирование B-подрешетки катионами с переменной валентностью не приводит к значительному изменению проводимости как в окислительных, так и в восстановительных условиях по сравнению с базовым составом $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$. Этот результат можно объяснить невысоким уровнем замещения, который слабо влияет на общий (электронный) перенос ферритной матрицы.
- Отмечено положительное влияние частичного замещения железа никелем, медью и кобальтом на электрохимические характеристики электродов во всех исследуемых атмосферах. Так по сравнению с базовым составом PBF значения поляризационного сопротивления PBFN снизилось с 1,07 Ом·см$^{-2}$ до 0,12 Ом·см$^{-2}$ при 800 °C и с 2,08 Ом·см$^{-2}$ до 0,3 Ом·см$^{-2}$ при 750 °C в атмосфере воздуха.
- С точки зрения электрохимически активности наиболее предпочтительным является материал электродов состава PBFCu, так как он обеспечивает наименьшие значения поляризационного сопротивления ячейки. Однако наилучшее сочетание функциональных (фазовой устойчивости, проводимости) и электрохимических свойств (поляризационное сопротивление) обеспечивает Ni-содержащий PBFN материал.
- Стратегия создания A-дефицита (как перспективное направление в литературе) не показала значительного улучшения характеристик электродов, указывая на то, что она не является универсальной и требует индивидуального подбора для каждой исследуемой системы.

Глава 5 Практические аспекты применения материалов на основе $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (M - Co, Cu или Ni)

5.1 Кислородопроницаемые мембраны

Как было установлено в **Главе 4**, частичное замещение железа в материалах $(Pr,Ba)FeO_{3-\delta}$ положительно сказывается на электрохимической активности электродов, при этом электропроводность остается практически неизменной. Поэтому можно предположить, что допирование медью, никелем или кобальтом влияет на ионную проводимость материалов, которая в свою очередь определяет электрохимическую активность электродов. В этом разделе представлены результаты исследования кислородопроницаемости мембран на основе феррита празеодима-бария, допированного по B-подрешетке никелем, медью и кобальтом. Эксперименты по определению кислородопроницаемости позволяют оценить уровень амбиполярной (ионной) проводимости, что также является важным показателем при выборе оптимального материала электродов для ПКТЭ и ТОТЭ. Кроме того, мембраны на основе смешанных кислород-ионных проводников (к которым относятся исследуемые ферриты) являются перспективными материалами для создания технологий в области разделения, извлечения и концентрирования определенных газов из различных газовых смесей [114]. Теоретически, эти мембраны могут разделять кислород со 100% селективностью и предлагают экономически эффективный и упрощенный способ производства O_2.

5.1.2 Микроструктура керамических мембран на основе $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$

Для проведения экспериментов методом совместной прокатки пленок были изготовлены мембраны на основе $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ и подвергнуты высокотемпературному обжигу. Их микроструктура после обжига была аттестована методом сканирующей электронной микроскопии. Согласно **рисунку 5.1**, мембраны имели трехслойную структуру. В этой конфигурации пористые слои были разделены плотным слоем того же химического состава. Следует отметить, что кислородопроницаемые мембраны могут быть изготовлены со значительной толщиной, от 1 до 2 мм. Однако изготовление более тонких мембран является выгодным с точки зрения достижения более высоких показателей кислородопроницаемости. В данном случае центральный тонкий слой (со средней толщиной 90 ± 10 мкм) обеспечивает перенос ионных и электронных носителей заряда внутри объемного материала, в то время как пористые слои обеспечивают механическую целостность всей мембранной ячейки и улучшают процессы поверхностного обмена. Как видно из представленных карт распределения, все основные катионы были равномерно распределены как в пористых, так и в плотных слоях.

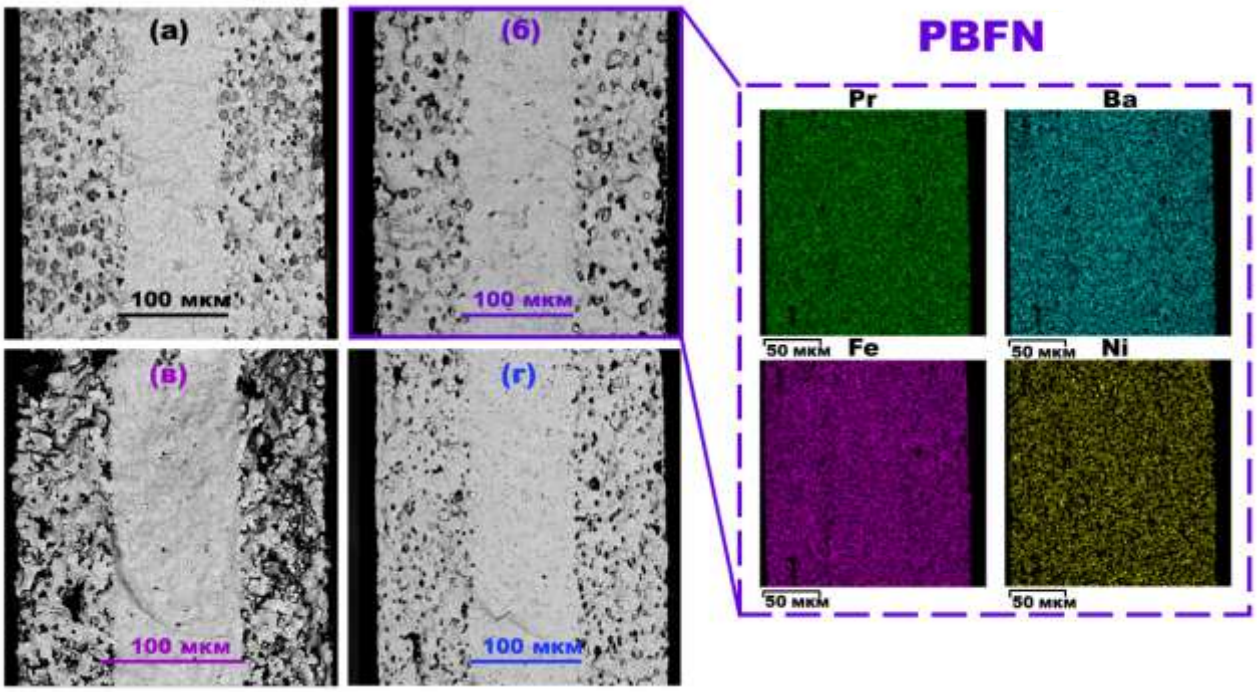


Рисунок 5.1 – Микроструктура слома трехслойных керамических мембран: PBF (а), PBFN (б), PBFCu (в) и PBFCo (г). Карта распределения элементов по толщине мембраны показана для образца PBFN в качестве примера

На СЭМ-изображениях видно, что все допанты (Ni, Co, Cu) приводят к уплотнению (т. е. росту зерен) основной фазы PBF. Этот вывод согласуется с потенциальным образованием легкоплавких фаз, на что указывают доступные фазовые диаграммы BaO–MO [115–117]. Материал, содержащий кобальт, продемонстрировал наивысшую способность к спеканию, когда доля пор в пористых слоях была снижена приблизительно до 19 об. %, в отличие от 35 ± 5 об. %, наблюдаемых в других случаях.

5.1.3 Кислородопроницаемость трехслойных мембран

На **рисунке 5.2** представлены потоки кислородопроницаемости для мембран PBFM. Как можно видеть, рост перепада парциального давления кислорода ($\log(p'O_2/p''O_2)$) приводили к увеличению потока кислорода, проникающего через мембраны. Максимальные значения кислородопроницаемости были достигнуты для феррита, допированного никелем: около 0,037 мл $см^{-2}мин^{-1}$ при 775 °C. Следует отметить, что мы получили довольно низкие значения потока кислородопроницаемости, главным образом, из-за создания низкой разницы парциального давления кислорода: не более 0,2 по логарифмической шкале, что соответствует максимальному значению $p''O_2$, равному 0,31 атм, по сравнению с значением $p''O_2$ в атмосфере воздуха (0,21 атм).

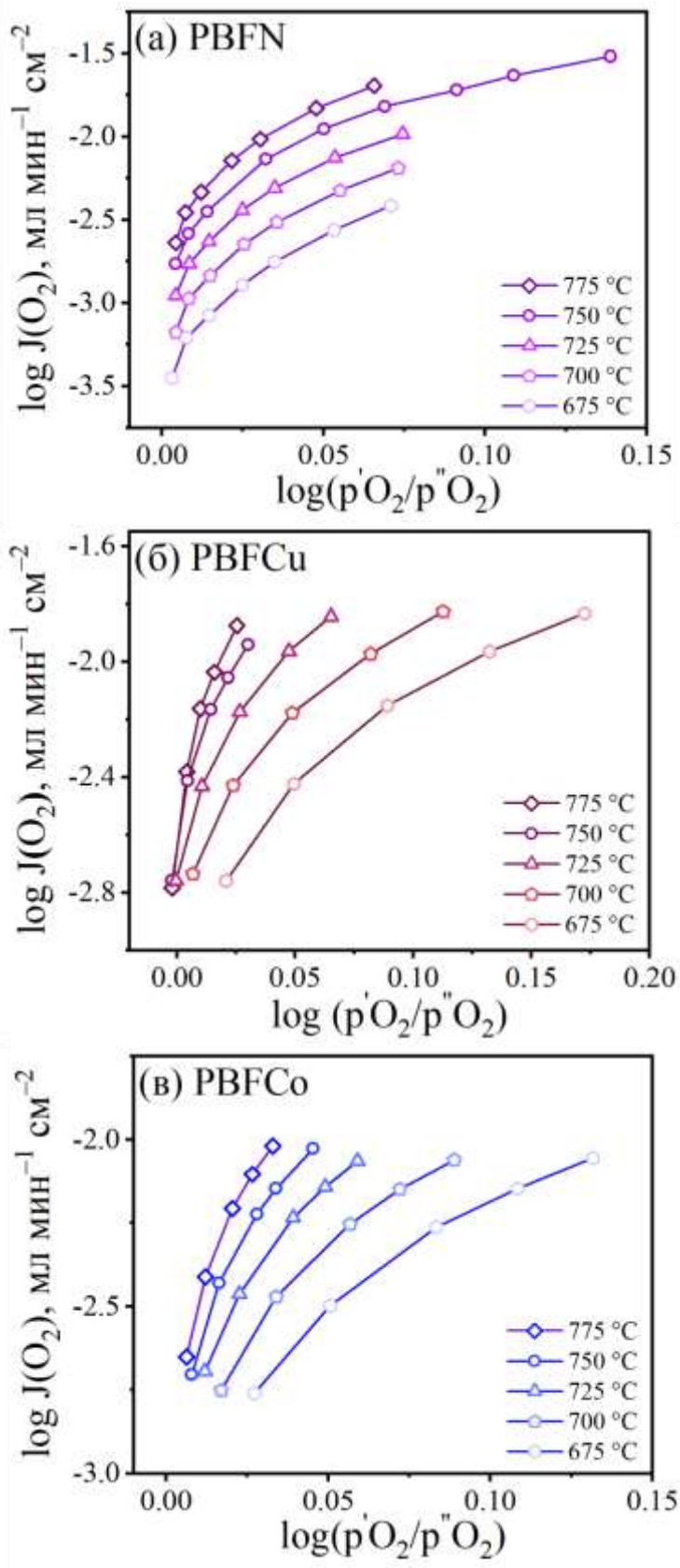


Рисунок 5.2 – Кислородопроницаемость мембран PBFM в зависимости от разности парциальных давлений кислорода при различных температурах, $p'O_2$ = 0,21 атм.

Полученные значения потоков кислорода, проникающего через мембрану, нормируются на активную площадь мембран. Однако эти потоки нельзя сравнивать с данными, полученными

для других мембран, из-за естественных различий в переменных параметрах (толщине мембраны и градиенте pO_2). Следовательно, потоки кислородопроницаемости обычно преобразуются в удельные потоки ($j(O_2)$) [118, 119]:

$$j(O_2) = J(O_2) \cdot L \cdot \left[\ln\left(\frac{p'O_2}{p''O_2}\right)\right]^{-1} \quad (5.1)$$

где L – толщина мембраны.

Соответствующие значения удельной проницаемости кислорода представлены на **рисунке 5.3**, а сравнительный анализ с литературными данными приведен в **таблице 5.1**.

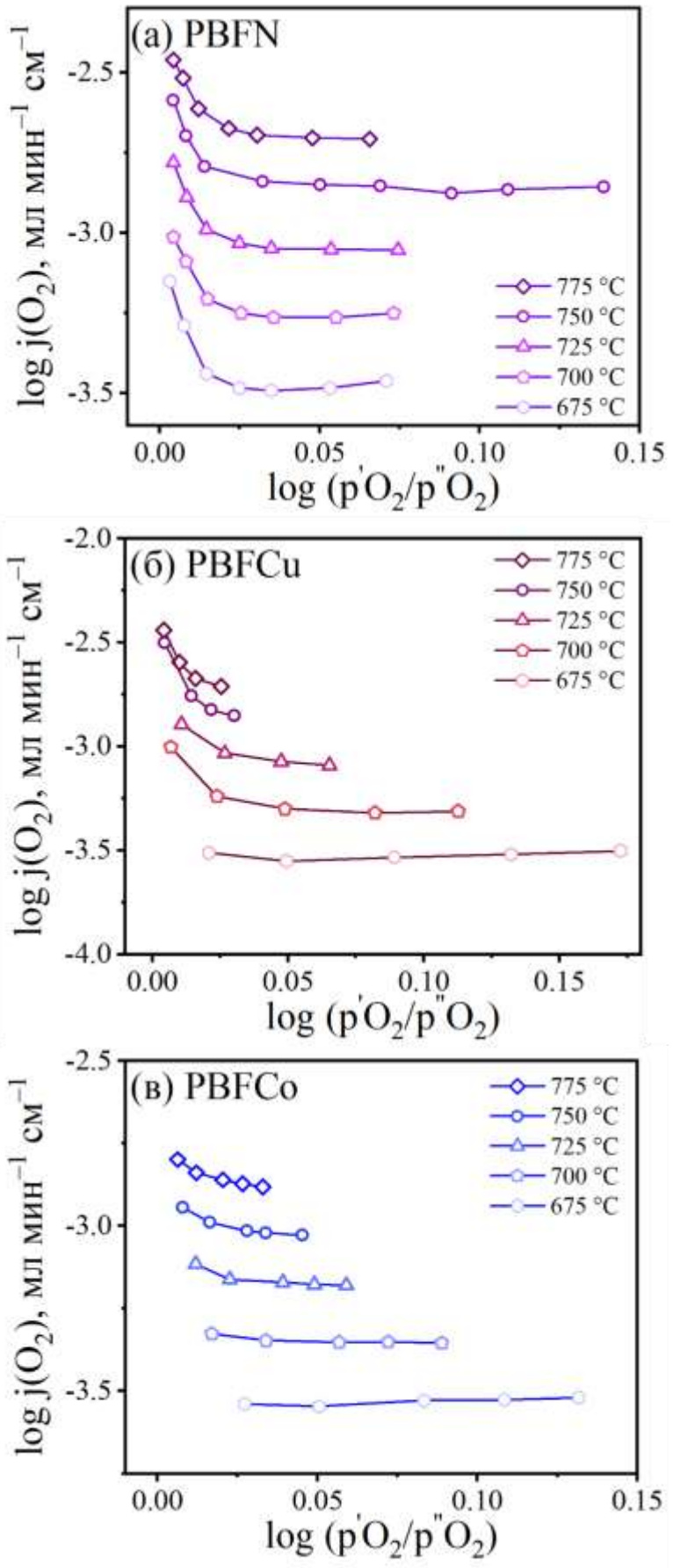


Рисунок 5.3 – Удельные потоки кислорода через мембраны PBFM в зависимости от разности парциальных давлений кислорода при различных температурах, $p'O_2 = 0{,}21$ атм.

Таблица 5.1 – Удельная кислородопроницаемость мембран на основе железа или железосодержащих материалов: h – толщина мембраны, T – температура измерения, $j(O_2)$ – удельный поток кислорода, проникающий через мембрану

Мембрана	**h (мм)**	**T (°C)**	**$\ln(p'O_2/p''O_2)$**	**$j(O_2)$ (мл см$^{-1}$мин$^{-1}$)**	**Ссылка**
$Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	0,080	775	0,15	$2{,}0\cdot10^{-3}$	Эта работа
$Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	0,085	775	0,06	$1{,}9\cdot10^{-3}$	Эта работа
$Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	0,105	775	0,08	$1{,}3\cdot10^{-3}$	Эта работа
$La_{0,1}Sr_{0,9}Co_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$	1,0	800	2,95	$1{,}9\cdot10^{-2}$	[120]
60 мас.% $Ce_{0,85}Pr_{0,1}Cu_{0,05}O_{2-\delta}$ – 40 мас.% $Pr_{0,4}Sr_{0,6}Fe_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	0,6	800	4,09	$9{,}7\cdot10^{-3}$	[121]
$La_{0,8}Ca_{0,2}Fe_{0,94}O_{3-\delta}$	0,074	850	1,67	$3{,}3\cdot10^{-2}$	[122]
$La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{0,6}Fe_{0,4}O_{4+\delta}$	1,2	800	0,49	$2{,}1\cdot10^{-5}$	[123]
$Sm_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$	0,5	800	1,39	$6{,}2\cdot10^{-3}$	[124]
$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	0,15	800	2,3	$1{,}2\cdot10^{-3}$	[125]

Согласно **Таблице 5.1**, полученные мембраны показали довольно высокие значения удельной кислородопроницаемости по сравнению с Fe-содержащими мембранами другого состава или конфигурации. Следует отметить, что в литературе содержится много информации о кислородопроницаемости мембран СИЭП. В большинстве случаев кислородопроницаемость рассчитывается с помощью газохроматографического анализа содержания кислорода на стороне подачи газа или на стороне отвода, используя обычные градиенты воздух/He или воздух/N_2. Однако номинально чистый He или N_2 содержит неизвестное (или неопределенное) остаточное количество кислорода; это не позволяет рассчитать значение $\ln(p'O_2/p''O_2)$, а также конкретные значения кислородопроницаемости. Другими словами, в **Таблице 5.1** представлены лишь те литературные результаты, в которых были известны значения парциального давления кислорода с обеих сторон мембран. Анализ мембран PBFM показал, что PBFN материал обладает самыми высокими удельными потоками и при этом наблюдается тенденция к их снижению в последовательности PBFN→PBFCu→PBFCo, что согласуется с данными импедансной спектроскопии, согласно которой поляризационное сопротивление ячейки растет в том же порядке. Это может указывать на определяющее влияние ионной проводимости на электрохимическую активность электродов на основе изученных ферритов.

В таких сложных системах, как исследуемые ферриты $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$, кислородные вакансии могут образовываться различными способами: при замене Pr на Ba (уравнение 5.2), при частичном переходе Fe^{4+} в Fe^{3+} (уравнение 5.3), а также при M-допировании (уравнение 5.4).

$$2BaO \xrightarrow{'Pr_2O_3'} 2Ba'_{Pr} + V_O^{\bullet\bullet} + 2O_O^x, \tag{5.2}$$

$$2Fe_{Fe}^{\bullet} + O_O^{\times} \overset{K_{p,1}}{\rightleftarrows} 2Fe_{Fe}^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2\uparrow, \tag{5.3}$$

$$MO \xrightarrow{'Fe_2O_3'} M''_{Fe} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^{\times}. \quad (5.4)$$

Поскольку уровень допирования по B-подрешетке не столь высок (по сравнению с замещением Pr- на Ba- по A-подрешетке), его вклад в увеличение общей концентрации кислородных вакансий, по-видимому, невелик. Более того, в присутствии других переходных элементов (M = Cu, Ni) могут происходить реакции электронного обмена между ионами железа и этими элементами [126, 127]:

$$Fe_{Fe}^{\bullet} + Ni_{Fe}'' \rightleftarrows Fe_{Fe}^{\times} + Ni_{Fe}'. \quad (5.5)$$

Следовательно, некоторая доля ионов Fe^{4+} используется для реакции диспропорционирования вместо образования кислородных вакансий, что может привести к снижению потоков кислородопроницемости. В случае Co-содержащего материала кобальт может сосуществовать в конфигурациях Co^{3+}/Co^{4+} при высоких температурах, подобно основным катионам Fe^{3+}/Fe^{4+} [128, 129]. Несмотря на то, что энергии связи Co–O ниже, чем энергии связи Fe–O, динамика переноса ионов в соединениях все еще может регулироваться свойствами ферритной матрицы в случае низкого замещения Co- на Fe-; в результате ионная проводимость (и связанные с ней свойства) для слабодопированных ферритов может демонстрировать фактическое постоянство, незначительное увеличение или даже некоторое уменьшение [130–133]. Другим объяснением самых низких значений кислородопроницаемости мембраны PBFCo может быть недостаточная пористость ее внешних слоев. Это приводит к увеличению реальной толщины, что делает реакцию поверхностного обмена значимой для переноса кислорода.

5.1.4 Оценка амбиполярной проводимости

В отличие от традиционных методов оценки кислородопроницаемости, в которых поток кислорода определяется с помощью газохроматографического анализа входящего и исходящего газов [134, 135], электрохимический анализ обладает рядом преимуществ. Одним из этих преимуществ является тот факт, что одну из атмосфер можно точно регулировать относительно эталонной атмосферы с помощью кислородного датчика и кислородного насоса; второе — это строгая настройка значений ΔpO_2 в качестве движущей силы процесса кислородопроницаемости. Непосредственно расчёт амбиполярной проводимости происходит следующим образом [136, 137]:

$$\sigma_{амб} = J(O_2) \cdot \Delta U^{-1} \cdot L \quad (5.6)$$

На **рисунке 5.4** показаны соответствующие значения амбиполярной (ионной) проводимости исследованных мембран в различных экспериментальных условиях. Эти данные качественно повторяют удельные потоки кислорода, проникающие через мембрану, демонстрируя начальное снижение, за которым следует практически неизменный поток. Это сходство обусловлено нормализацией обоих параметров к $\ln(p'O_2/p''O_2)$. Сравнивая протестированные мембраны, можно отметить, что их амбиполярная проводимость уменьшается в последовательности PBFCu→PBFN → PBFCo, что хорошо согласуется с ранее рассмотренными данными.

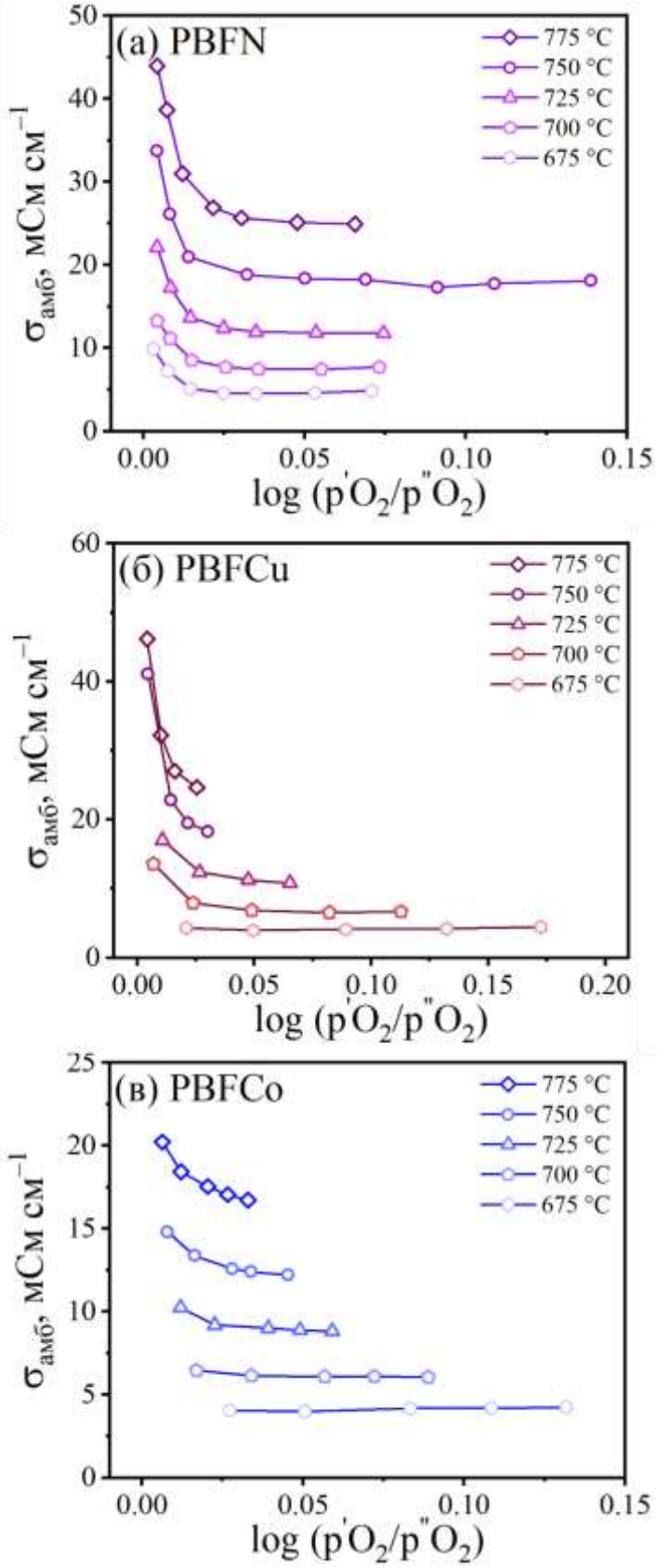


Рисунок 5.4 – Значения амбиполярной (ионной) проводимости мембран PBFM в зависимости от разности парциального давления кислорода при различных температурах, $p'O_2$ = 0,21 атм.

Поскольку электронная проводимость исследуемых ферритов (**см. Главы 3 и 4**) превышает 100 См см$^{-1}$, амбиполярная проводимость по определению [138] равна кислородно-ионной:

$$\sigma_{амб} = \frac{\sigma_{ион} \cdot \sigma_{эл}}{\sigma_{ион} + \sigma_{эл}} \xrightarrow{\sigma_{эл} \gg \sigma_{ион}} \sigma_{амб} = \sigma_{ион} \quad (5.7)$$

На **рисунке 5.5** представлены температурные зависимости обеих парциальных проводимостей. Как видно, ионная проводимость исходного феррита PBFN составляет около 10 мСм см$^{-1}$ при 675 °C и 44 мСм см$^{-1}$ при 775 °C, с кажущейся энергией активации 1,55 ± 0,10 эВ (**рисунок 5.5а**). Самые низкие значения ионной проводимости были обнаружены у материала PBFCo: при 675 и 775 °C было получено всего 4,2 и 20 мСм см$^{-1}$ соответственно. Для сравнения, можно привести ряд литературных результатов по кислород-ионной проводимости Fe-содержащих перовскитов. Например, Berger et al. [139] изучали химию дефектов и свойства переноса кислорода в материале $La_{0,8}Ca_{0,2}FeO_{3-\delta}$. Они обнаружили, что его ионная проводимость варьировалась от 2,8 мСм см$^{-1}$ при 700 °C до 14,7 мСм см$^{-1}$ при 800 °C с энергией активации ~1,6 эВ. Бэ и др. [140] провели аналогичные измерения для $Ba_{0,95}La_{0,05}FeO_{3-\delta}$, показав, что его ионная проводимость составляет 130 и 300 мСм см$^{-1}$ при 800 и 900 °C соответственно (с энергией активации ~1,0 эВ). Сонг и др. [141] показали, что ионная проводимость может быть значительно улучшена путем акцепторного допирования в системе $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$, где концентрация Ca варьируется от 0 до 0,4. Так, максимальные полученные значения наблюдались при x = 0,4 (3,3 мСм см$^{-1}$ при 675 °C и 14,6 мСм см$^{-1}$ при 775 °C, с кажущейся энергией активации ~1,4 эВ).

Следует отметить, что значения ионной проводимости и энергии активации могут существенно отличаться для одних и тех же или сходных составов материалов [142]. Такие различия могут быть обусловлены различными микроструктурными свойствами исследованных материалов, а также экспериментальными возможностями. Тем не менее, полученные значения ионной проводимости и энергии активации, по-видимому, сопоставимы с таковыми для других соединений на основе железа.

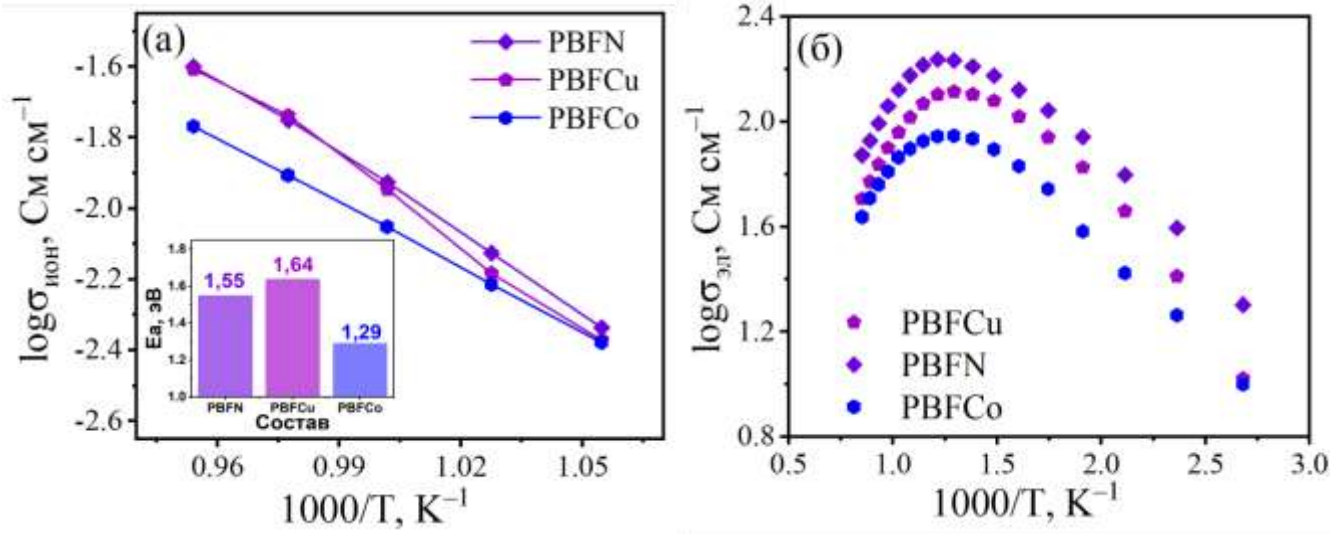


Рисунок 5.5 – Температурные зависимости кислородно-ионной (а) и электронной (б) проводимостей для материалов PBFM. Вставка на панели (а) представляет энергии активации (E_a) ионной проводимости.

Температурная зависимость электропроводности исследуемых ферритов (**рисунок 5.5**) имеет типичную форму с максимумом, что свидетельствует о переходе от псевдометаллической проводимости к полупроводниковой [140, 143, 144]. Этот переход обусловлен десорбцией кислорода при высоких температурах, которая сопровождается процессом восстановления ионов железа и уменьшением концентрации дырочных носителей заряда ($Fe^{\bullet}_{Fe}$), уравнение 5.3. В рамках настоящего исследования амбиполярная проводимость исследованных керамических мембран была рассчитана как объемное свойство на основе данных по кислородной проницаемости. Следует учитывать, что кислородная проницаемость может лимитироваться как объемными свойствами материала, так и кинетикой поверхностного обмена [145]. Для минимизации влияния поверхностных процессов на определение амбиполярной проводимости в экспериментах обычно применяют мембраны сравнительно большой толщины (порядка 1 мм и более). При этом, однако, неизбежно снижается величина потока кислорода, проникающего через мембрану. В случае более тонких мембран вклад объемных свойств в кислородную проницаемость может быть доминирующим при условии целенаправленной интенсификации поверхностного обмена, например, с использованием активных катализаторов. В данной работе была реализована трехслойная конфигурация, в которой плотный слой расположен между двумя пористыми слоями одинакового химического состава. Формирование пористой структуры позволяет увеличить реальную площадь активной поверхности мембраны и тем самым усилить поверхностные реакции обмена по сравнению с мембранами, характеризующимися низкой шероховатостью или пористостью.

5.1.5 Кислородопроницаемость мембран в условиях закачки/откачки кислорода

Экспериментальные результаты, представленные в **разделах 5.1.3** и **5.1.4**, соответствуют условиям закачки, когда молекулы кислорода электрохимически перекачиваются из внешнего пространства электрохимической ячейки во внутренние пространство. С увеличением среднего парциального давления кислорода электронная проводимость также имеет тенденцию к увеличению, согласно закону действующих масс:

$$\sigma_p \sim p \equiv [Fe_{Fe}^{\bullet}] = [Fe_{Fe}^{\times}] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]^{1/2} \cdot K_{p,1}^{-1/2} \cdot [O_O^{\times}]^{-1/2} \cdot (pO_2)^{1/4} \sim (pO_2)^{1/4} \quad (5.8)$$

Поскольку электронная проводимость увеличивается, кислородно-ионная проводимость изменяется в обратном направлении в соответствии с условиями электронейтральности:

$$[Ba_{Pr}^{'}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Fe_{Fe}^{\bullet}] = \text{const} \quad (5.9)$$

Электрохимический метод натекания кислорода позволяет создавать условия не только для закачки кислорода, но и для его откачки. Это достигается путем изменения полярности постоянного потенциала, подаваемого на кислородный насос. В этом случае молекулы кислорода перекачиваются из внутреннего пространства во внешнее, в то время как мембрана создает перекачку кислорода из внешнего во внутреннее пространство.

На **рисунке 5.6** показаны электрохимические данные в условиях откачки кислорода. Как видно, интенсивность кислородопроницаемости увеличивается с увеличением разницы парциального давления кислорода, аналогично данным, представленным в условиях с повышенным содержанием кислорода (**рисунок 5.2**). Однако характер зависимости удельных потоков кислородопроницаемости и амбиполярной проводимости различен и демонстрирует тенденцию к небольшому увеличению, а не к снижению. Это, в свою очередь, влияет на химический состав материалов: снижение парциального давления кислорода приводит к снижению электронной проводимости и увеличению кислородно-ионной проводимости. Поскольку последнее полностью определяет амбиполярную проводимость, она имеет тенденцию к росту с созданием разности парциальных давлений кислорода (**рисунок 5.6**).

На **рисунке 5.6г** представлено сравнение амбиполярных проводимостей, полученных в двух различных режимах. В целом, в режиме закачки значения были выше, чем в режиме откачки. Эти результаты являются ожидаемыми, учитывая, что изменение кислородно-ионной проводимости (относительно контрольного значения pO_2, равного 0,21 атм) в условиях обогащения превышает таковое в условиях откачки [146, 147]. В то же время, более жесткие условия привели к небольшому снижению значения энергии активации амбиполярной

проводимости: с ~1,6 эВ при закачке до ~1,2 эВ при откачке. Это указывает на то, что свойства PBF по переносу кислорода изменяются в этих двух режимах. Интересно отметить, что эти результаты хорошо согласуются с литературными данными. Например, в работе Бергера и др. [139] кислородно-ионная проводимость материала $La_{0,8}Ca_{0,2}FeO_{3-\delta}$ была измерена при двух условиях (pO_2 = 0,1 и 0,01 атм).; в последнем случае было обнаружено, что энергия активации ниже, чем в первом.

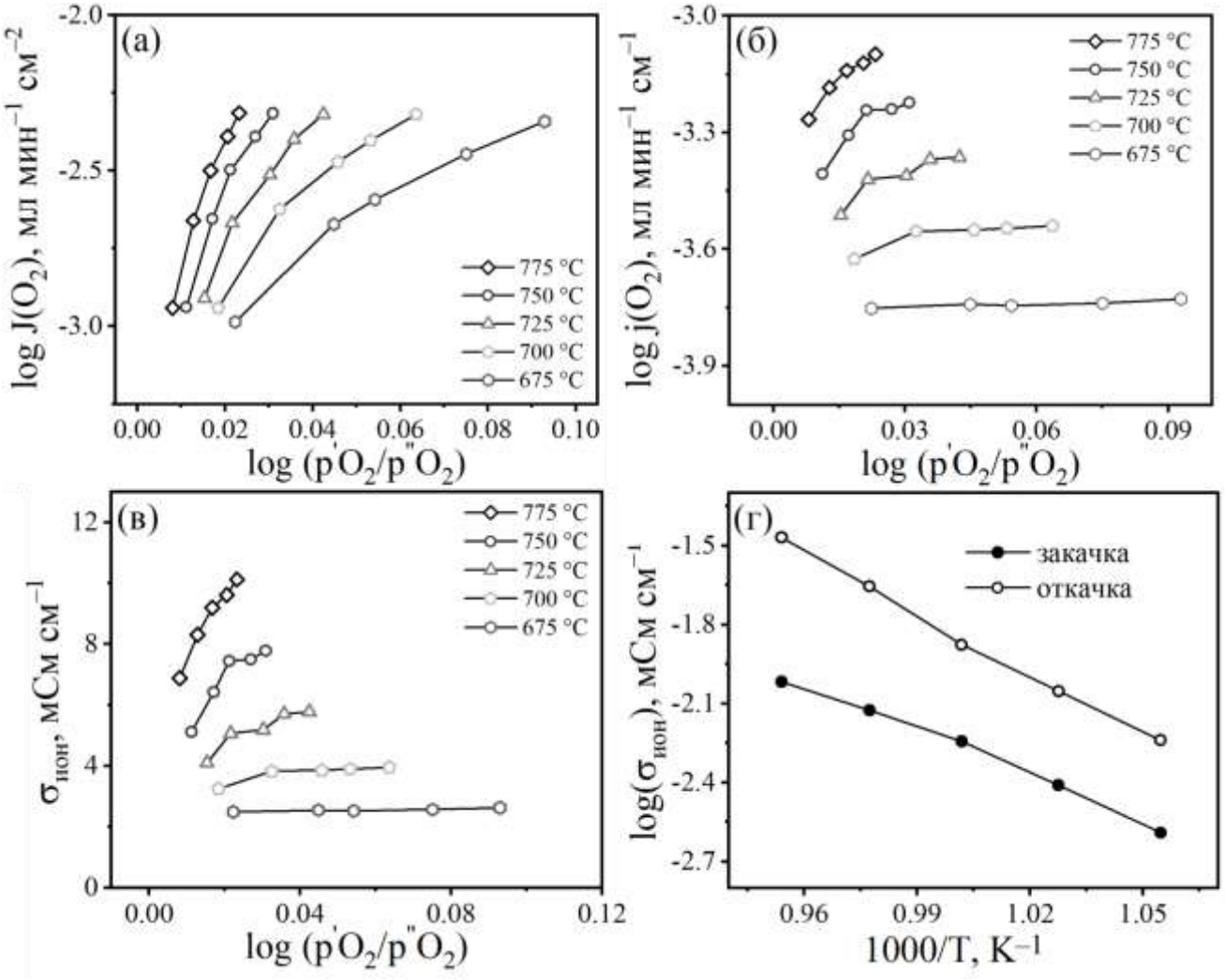


Рисунок 5.6 – Результаты по измерению кислородопроницаемости, полученные для мембраны PBF при откачке кислорода при различных температурах и парциальном давлении кислорода (p'O_2 = 0,21 атм): (а) потоки кислорода, проникающие через мембрану; (б) удельные потоки кислорода, проникающие через мембрану; (в) амбиполярные проводимости; (г) сравнение зависимости амбиполярных проводимостей от температуры в режиме закачки и откачки

5.1.6 Кислородопроницаемость в атмосфере CO_2

Характеристики кислородопроницаемости мембраны PBF были измерены в атмосфере CO_2. Для выполнения этих измерений вся электрохимическая ячейка с трубкой YSZ и мембраной

PBF была помещена в атмосферу чистого CO_2 перед герметизацией, а затем температура была снижена до уровня, соответствующего условиям измерения. Затем применялась электрохимическая накачка, аналогичная окислительным условиям, для обеспечения обогащения кислородом внутреннего пространства ячейки по сравнению с внешней эталонной атмосферой. Как видно из **рисунка 5.7**, полученная мембрана может быть успешно использована для электрохимического восстановления CO_2 благодаря сопоставимым значениям амбиполярной проводимости с аналогичными значениями, достигнутыми в окислительных условиях.

Как и в случае с окислительной атмосферой, была исследована дефектная структура ферритной фазы, чтобы подтвердить, что накачка привела к повышению значений амбиполярной проводимости. Так, CO_2 можно считать восстановительной атмосферой, когда ионный перенос кислорода регулируется кислородными вакансиями, в то время как электронный перенос регулируется электронными носителями заряда (Fe'_{Fe}). Этот сорт носителей заряда появляется в результате десорбции кислорода, которое сопровождается частичным восстановлением ионов железа:

$$2Fe^{\times}_{Fe} + O^{\times}_{O} \overset{K_{p,2}}{\rightleftarrows} 2Fe'_{Fe} + V^{\bullet\bullet}_{O} + 1/2O_2 \uparrow \quad (5.10)$$

В соответствии с законом действующих масс зависимость между концентрацией носителей электронного заряда и парциальным давлением кислорода может быть выражена согласно уравнению:

$$n \equiv [Fe'_{Fe}] = [Fe^{\times}_{Fe}] \cdot [O^{\times}_{O}]^{1/2} \cdot K^{1/2}_{p,2} \cdot [V^{\bullet\bullet}_{O}]^{-1/2} \cdot (pO_2)^{-1/4} \sim (pO_2)^{-1/4} \quad (5.11)$$

Когда кислород откачивается из внутреннего пространства электрохимической ячейки, значение pO_2 уменьшается, что приводит к увеличению электронной проводимости n-типа. Однако, в соответствии с условием электронейтральности, кислородно-ионная проводимость также увеличивается в результате более высокой концентрации кислородных вакансий:

$$\left[Ba'_{Pr}\right] + \left[Fe'_{Fe}\right] = 2[V^{\bullet\bullet}_{O}] \quad (5.12)$$

Это объясняет, почему амбиполярная проводимость имеет тенденцию к росту при создании градиента парциального давления кислорода.

Для подтверждения фазовой стабильности материала PBF в атмосфере, содержащей CO_2, образец керамики был дополнительно подвергнут воздействию потока чистого газа CO_2 при температуре 800 °C в течение 10 ч с последующим СЭМ-анализом. Согласно **рисунку 5.7г** и **рисунку 5.8**, исследуемый материал продемонстрировал микроструктурную и фазовую

устойчивость без каких-либо заметных признаков деградации, таких как разложение перовскита или образование $BaCO_3$. Этот факт позволяет считать данные о кислоропроницаемости в атмосфере чистого CO_2 достоверными и относящимися к транспортным свойствам изготовленной мембраны. В связи с этим материалы на основе $BaFeO_3$ можно позиционировать как перспективную матрицу для осуществления электрохимического восстановления CO_2, что представляет все больший интерес с точки зрения зеленой химии [148, 149].

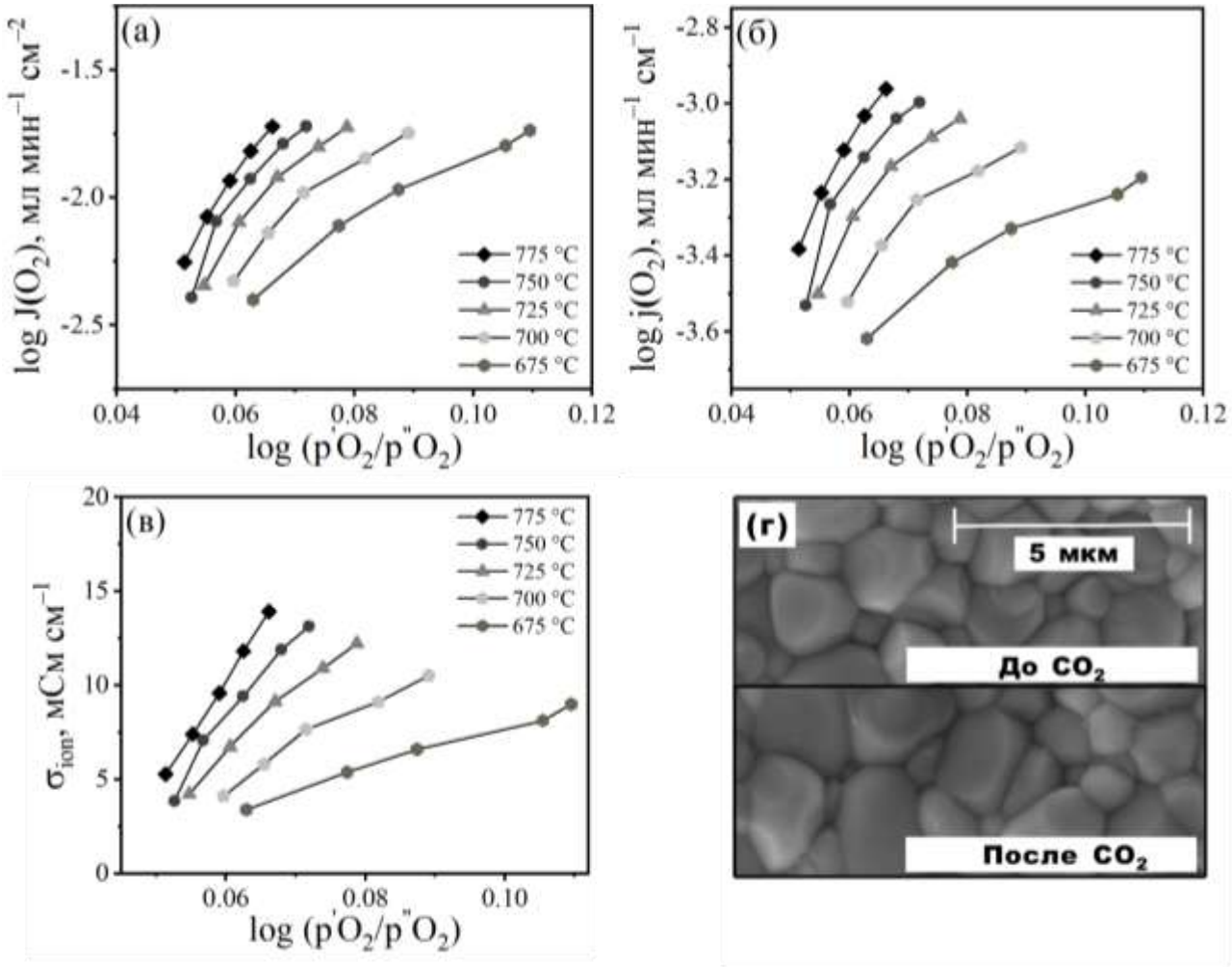


Рисунок 5.7 – Результаты измерений кислородопроницаемости, полученные для мембраны PBF при откачке кислорода из чистого CO_2 при различных температурах и разнице парциального давления кислорода: (а) потоки кислородопроницаемости; (б) удельные потоки кислородопроницаемости; (в) амбиполярные проводимости; (г) СЭМ-изображения керамической поверхности до и после выдержки в CO_2 при температуре 800 °C в течение 10 часов.

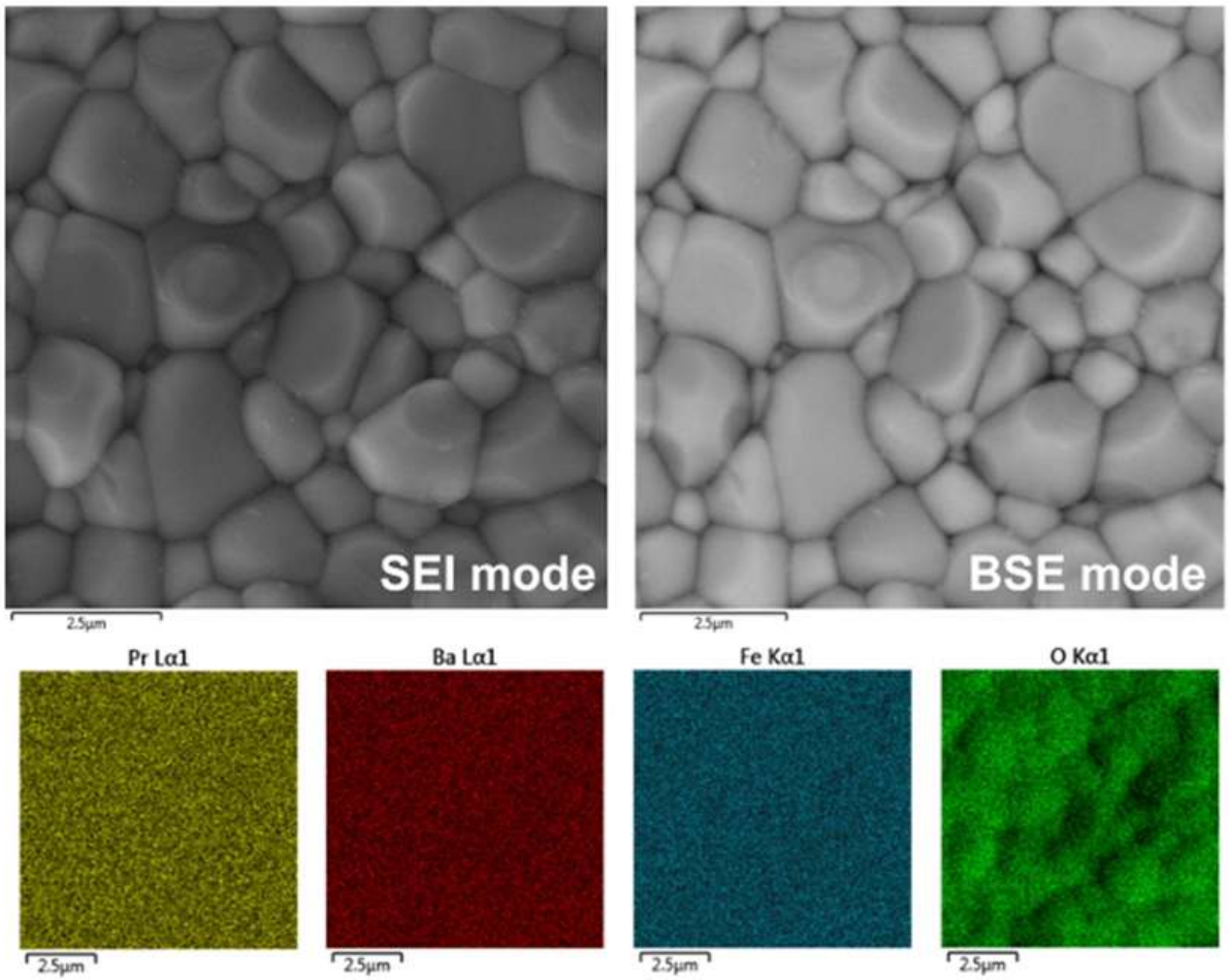


Рисунок 5.8 – СЭМ–изображения и карты распределения элементов для керамики $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$, выдержанной в атмосфере CO_2 при температуре 800 °C в течение 10 часов. SEI mode – режим вторичных электронов, BSE mode – режим обратного рассеянных электронов

5.2 Топливные элементы

В данном разделе представлены результаты испытаний, разработанных PBFN в качестве воздушных электродов топливной ячейки. Несмотря на то, что эти материалы ранее исследовались в качестве симметричных электродов, топливную ячейку формировали на классическом никель-керметном несущем аноде. Симметричная конструкция предполагает изготовление ячейки на несущем электролите либо на несущем электроде PBFN. Однако для ферритных материалов это затруднено введу нескольких технологических трудностей. В случае церато-цирконатов несущая конфигурация не применяется из-за высоких омических потерь, а также значительной разнице ТКЛР материала электролита и электродов. С другой стороны, тонкий электролитный слой может быть сформирован на пористой структуре симметричного электрода. Однако температуры припекания полуэлементов в этом случае должны быть выбраны

таким образом, чтобы сформировать плотную пленку электролита, сохранить пористую структуру электрода и избежать активного межфазного взаимодействия. Как показано в **подразделе 2.1**, газоплотная ферритная керамика была получена при 1350 °C; поэтому температуры припекания полуэлементов должны быть значительно ниже этой границы для сохранения пористости электродного слоя. Однако при таких пониженных температурах практически невозможно (по крайней мере, в лабораторных масштабах) сформировать газоплотную пленку церато-цирконатных электролитов из-за тугоплавкости этих материалов. Кроме того, в ходе проведенного исследования установлено, что характеристики PBFN электродов в атмосфере водорода (ограниченная фазовая устойчивость, высокие ТКЛР и R_p) на данном этапе не позволяют использовать их в качестве анодов ПКТЭ, поэтому классическая конфигурация ТОТЭ с никель-керметным электродом была выбрана в качестве оптимального варианта для оценки электрохимической активности разработанных электродов, где ферриты были использованы лишь как воздушные электроды.

5.2.1 Микроструктура топливной ячейки с воздушным PBFN электродом

Перед электрохимической аттестацией ячейка NiO-BCZYYb/BCZYYb/PBFN была исследована с применением растрового электронного микроскопа для оценки микроструктурных параметров функциональных слоев, **рисунок 5.9**.

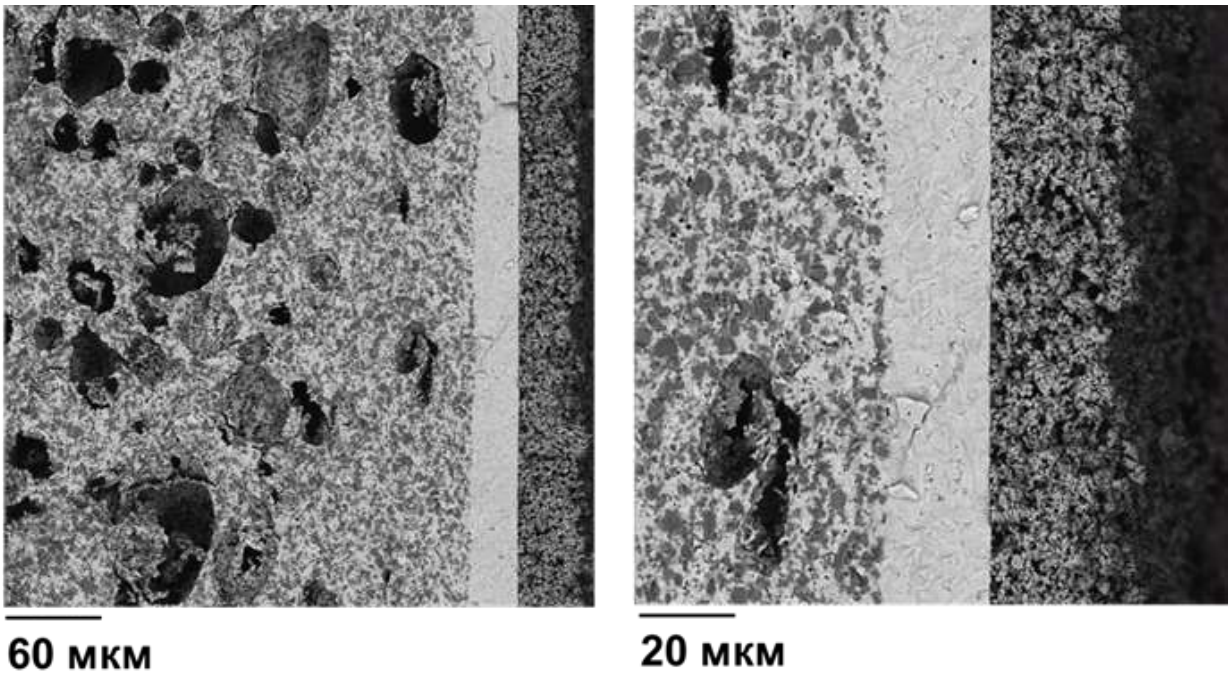


Рисунок 5.9 – СЭМ-изображения слома электрохимической ячейки конфигурации NiO-BCZYYb|BCZYYb|PBFN

Изготовленная топливная ячейка характеризуется плотным слоем электролита толщиной около 20 мкм, без следов открытой или закрытой пористости. В месте контакта слоя электролита и воздушного электрода (толщиной 20 мкм) не наблюдается отслоений, сколов и иных дефектов. Несущий никель-керметный анод обладает приемлемой пористостью, в то время как функциональный анодный слой более плотный.

5.2.2 Мощностные характеристики топливной ячейки с PBFN электродом

На основании предыдущих глав было определено, что оптимальным сочетанием функциональных и электрохимических свойств обладает допированный никелем феррит празеодима бария $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$. Данный электродный материал характеризуется приемлемой фазовой устойчивостью при различных условиях, высоким уровнем электронной и ионной проводимости, а также самыми низкими из изученных систем значениями ТКЛР. Поляризационное сопротивление электрода в составе электрохимической ячейки несколько выше, чем у допированного медью PBF, однако по всем остальным свойствам PBFN превосходит PBFCu материал, что обусловливает его выбор в качестве катода. На **рисунке 5.10** представлены мощностные и вольтамперные характеристики изготовленной топливной ячейки.

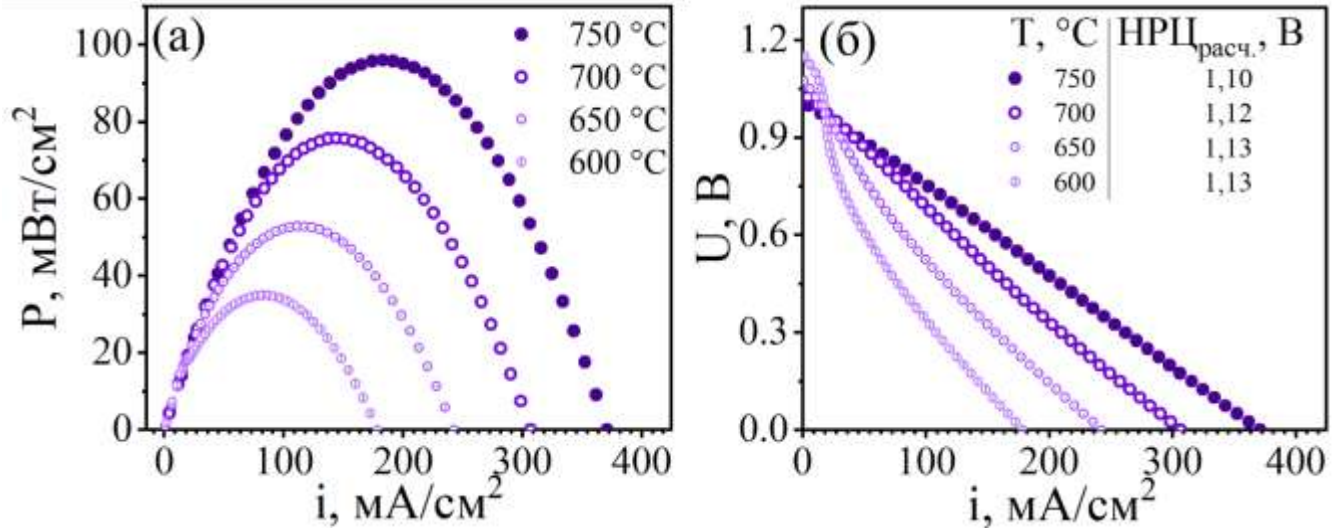


Рисунок 5.10 – Удельные мощности (а) и вольтамперные кривые (б) изготовленного ПКТЭ при различных температурах. На катод подавали влажный воздух, а на анод – влажный водород

Фактическое 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. Полученные значения НРЦ довольно близки к расчетным (**рисунок 5.10б**), небольшое отклонение может быть связано с дырочной проводимостью электролита. Ячейка показала довольно низкие значения удельной мощности, что может быть обусловлено как низкой

электрохимической активностью электрода, так и высокими омическими потерями, связанными с толщиной электролита. Активация катода и анода нитратами празеодима и церия, улучшила показатели топливной ячейки, однако значения удельной мощности все равно не превышали 196 мВт/см^2 (**рисунок 5.11**). Поэтому для определения лимитирующего фактора были проанализированы импеданс спектры топливной ячейки до и после активации (**рисунок 5.12**).

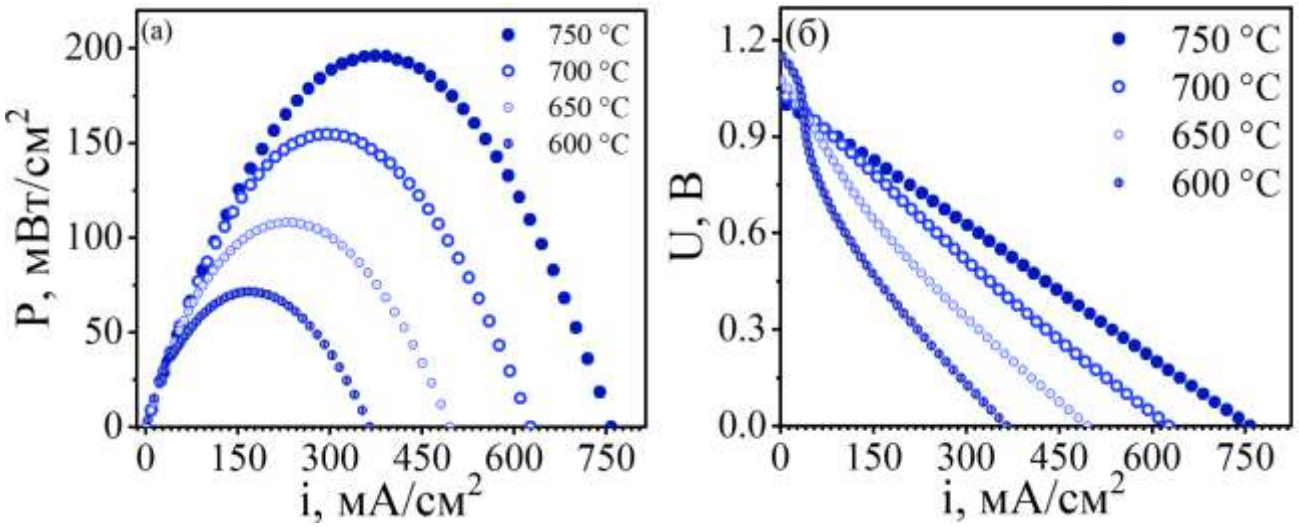


Рисунок 5.11 – Удельные мощности (а) и вольтамперные кривые (б) изготовленного ПКТЭ при различных температурах после активации электродов PBFN

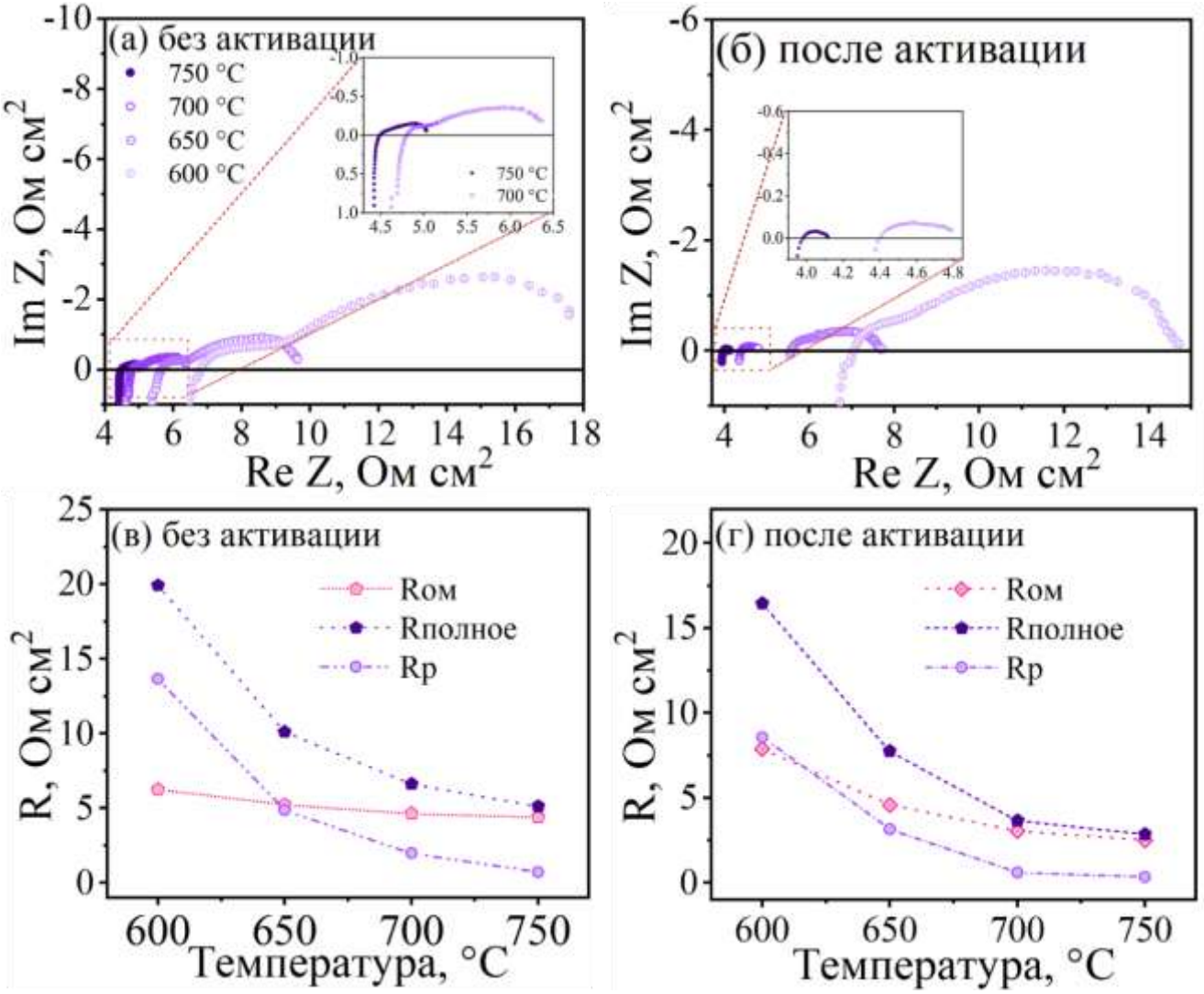


Рисунок 5.12 – Спектры импеданса топливной ячейки до (а) и после (б) активации электродов, а также температурные зависимости полного ($R_{полное}$), омического ($R_{ом}$) и поляризационного (R_p) сопротивлений (в, г)

На основании анализа данных ЭИС видно, что электроактивация 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 (**рисунок 5.11а**) обусловлены неэффективной работой электролита, либо же высоким сопротивлением на межфазной границе электрод/электролит

Согласно проведенному анализу, поляризационные сопротивления топливной ячейки довольно низкие, в связи с чем неудовлетворительные характеристики изготовленной ПКТЭ обусловлены в первую очередь омическими потерями, что, вероятнее всего, связано с электролитной компонентой, а не с малой активностью электродов. Для получения высоких удельных мощностей в данном случае требуется проведение ряда работ по оптимизации

химического дизайна ячейки и методик ее изготовления, чему должно быть посвящено отдельное исследование.

5.3 Выводы к главе 5

В этой главе материалы на основе (Pr,Ba)$FeO_{3-\delta}$ допированные по B-подрешетке катионом с переменной валентностью, были исследованы как материалы кислородопроницаемых мембран и воздушных электродов ПКТЭ. Были успешно получены и электрохимически охарактеризованы тонкие керамические мембраны состава $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$ (PBF) и $Pr_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}M_{0,1}O_{3-\delta}$ (PBFM, где M = Ni, Cu и Co) для оценки кислородопроницаемости и уровня ионной проводимости. Мембраны были исследованы с использованием метода электрохимического натекания кислорода. Ионная проводимость мембран оценивалась по их амбиполярной проводимости, рассчитанной на основе потока кислорода, проникающего через мембрану. Было обнаружено, что кислородно-ионная проводимость снижается в последовательности PBFCu ≈ PBFN → PBFCo, что согласуется с данными импедансной спектроскопии, по результатам которой определено, что поляризационное сопротивление электродов возрастает в этом же порядке.

Были изготовлены единичные ячейки с PBFN воздушным электродом, мощностные характеристики которой составили максимум 196 мВт/см^2 при 750 °C после активации электродов. Основной причиной низких характеристик предположительно являются высокие омические потери, в то время как поляризационные потери, характеризующие эффективность работы электрода, оказались удовлетворительными.

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 достижению 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 использованных источников

1. McCulloch, M. T. 300 years of sclerosponge thermometry shows global warming has exceeded 1.5 °C / M. T. McCulloch, A. Winter, C. E. Sherman, J. A. Trotter // Nature Climate Change. – 2024. – V. 14, № 2. – P. 171–177.

2. Scafetta, N**.** Impacts and risks of “realistic” global warming projections for the 21st century / N. Scafetta // Geoscience Frontiers. – 2024. – V. 15, №. 2. P. 101774.

3. Bilgili, M. Comprehensive Overview on the Present State and Evolution of Global Warming, Climate Change, Greenhouse Gasses and Renewable Energy / M. Bilgili, S. Tumse, S. Nar // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2024. – V. 49, №. 11. – P. 14503–14531.

4. Filonchyk, M. Review Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO_2, CH_4, and N_2O / M. Filonchyk, M. P. Peterson, L. Zhang, V. Hurynovich, Y. He // Science of The Total Environment. – 2024. – V. 935. – Art. 173359.

5. The Paris Agreement // UNFCCC: [официальный сайт]. – URL: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement (дата обращения: 01.06.2026).

6. Le, T. T. Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges / T. T. Le, P. Sharma, B. J. Bora, V. D. Tran, T. H. Truong, H. C. Le, P. Q. P. Nguyen // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. – V. 54. – P. 791–816.

7. Zhang, L. A comprehensive review of the promising clean energy carrier: Hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) technologies / L. Zhang, C. Jia, F. Bai, W. Wang, S. An, K. Zhao, Z. Li, J. Li, H. Sun // Fuel. – 2024. – V. 355. – P. 129455.

8. Sikiru, S. Hydrogen-powered horizons: Transformative technologies in clean energy generation, distribution, and storage for sustainable innovation / S. Sikiru, T. L. Oladosu, T. I. Amosa, J. O. Olutoki, M. N. M. Ansari, K. J. Abioye, Z. Ur Rehman, H. Soleimani // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 56. – P. 1152–1182.

9. Ahmad, S. Hydrogen production, storage, transportation and utilization for energy sector: A current status review / S. Ahmad, A. Ullah, A. Samreen, M. Qasim, K. Nawaz, W. Ahmad, A. Alnaser, A. M. Kannan, M. Egilmez // Journal of Energy Storage. – 2024. – V. 101. – P. 113733.

10. Qasem, N. A. A. A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications / N. A. A. Qasem, G. A. Q. Abdulrahman // International Journal of Energy Research. – 2024. – V. 2024. – P. 7271748.

11. Arslan, T. A. A Comprehensive Review on Fuel Cells: From Fundamental Principles to PEM Fuel Cell Membranes / T. A. Arslan, H. Bayrakçeken // Engineering Perspective. – 2025. – V. 5, №. 4. – P. 194–222.

12. Manzo, D. Fuel cell technology review: Types, economy, applications, and vehicle-to-grid scheme / D. Manzo, R. Thai, H. T. Le, G. K. Venayagamoorthy // Sustainable Energy Technologies and Assessments. – 2025. – V. 75. – P. 104229.

13. Wu, Z. A Comprehensive Review of Modeling of Solid Oxide Fuel Cells: From Large Systems to Fine Electrodes / Z. Wu, P. Zhu, Y. Huang, J. Yao, F. Yang, Z. Zhang, M. Ni // Chemical Reviews. – 2025. – V. 125, №. 4. – P. 2184–2268.

14. Biswas, S. A critical review on cathode materials for steam electrolysis in solid oxide electrolysis / S. Biswas, G. Kaur, G. Paul, S. Giddey // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – P. 12541–12570.

15. Mo, S. Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly / S. Mo, L. Du, Z. Huang, J. Chen, Y. Zhou, P. Wu, L. Meng, N. Wang, L. Xing, M. Zhao, Y. Yang, J. Tang, Y. Zou, S. Ye // Electrochemical Energy Reviews. – 2023. – V. 6. – P. 28.

16. Meyer, Q. Overcoming the Electrode Challenges of High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells / Q. Meyer, C. Yang, Y. Cheng, C. Zhao // Electrochemical Energy Reviews. – 2023. – V. 6. – P. 16.

17. Abouemara, K. The review of power generation from integrated biomass gasification and solid oxide fuel cells: current status and future directions / K. Abouemara, M. Shahbaz, G. McKay, T. Al-Ansari // Fuel. – 2024. – V. 360. – P. 130511.

18. Choudhary, T. A novel comparison of energy-exergy, and sustainability analysis for biomass-fueled solid oxide fuel cell integrated gas turbine hybrid configuration / T. Choudhary, S. P. S. Rajput, H. K. Singh, S. K. Singh // Energy Conversion and Management. – 2023. – V. 288. – P. 116923.

19. Airò Farulla, G. Alternative hydrogen carriers for button-cell oxide-ion solid oxide fuel cells: A critical review outlining current status, challenges, and prospects / G. Airò Farulla, L. Gurreri, M. Picciotto Maniscalco, M. Ferraro // International Journal of Hydrogen Energy. - 2026. - V. 62. - P. 135420.

20. Zainon, A. N. Biofuels in solid oxide fuel cell systems: a review of production, applications, challenges, and future prospects / A. N. Zainon, N. A. Baharuddin, B. H. Lim, J. Raharjo // Fuel. – 2026. – V. 406, part C. – P. 132450.

21. Feng, P. A review of advanced SOFCs and SOECs: Materials, innovative synthesis, functional mechanisms, and system integration / P. Feng, K. Yang, X. Liu, J. Zhang, Z.-P. Li // eScience. – 2026. – V. 6. – P. 100460.

22. Shen, Y. Bridging the thermal expansion gap in solid oxide fuel cells: towards robust and efficient energy conversion / Y. Shen, X. Jin, H. Lu, T. Wang, L. Zhang, X. Zhao // Journal of Materials Chemistry A. – 2026. – V. 14. – P. 5542–5563.

23. Shah, M. Mitigating thermal expansion effects in solid oxide fuel cell cathodes: A critical review / N. Shah, X. Xu, J. Love, H. Wang, Z. Zhu, L. Ge // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 599. – P. 234211.

24. Lee, Y. H. Thin Film Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600°C: A Review / Y. H. Lee, I. Chang, G. Y. Cho, J. Park, W. J. Yu, W. H. Tanveer, S. W. Cha // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. – 2018. – V. 5. – P. 441–453.

25. Matkin, D. E. Revisiting the ionic conductivity of solid oxide electrolytes: a technical review / D. E. Matkin, I. A. Starostina, M. B. Hanif, D. A. Medvedev // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – V. 12. – P. 25696–25714.

26. Ni, M. Thermodynamic analysis of ammonia fed solid oxide fuel cells: Comparison between proton-conducting electrolyte and oxygen ion-conducting electrolyte / M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – P. 4383–4392.

27. Ni, M. Mathematical Modelling of Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells and Comparison with Oxygen-Ion-Conducting Counterpart / M. Ni // Fuel Cells. – 2008. – V. 8. – P. 46–54.

28. Liu, Z. Advanced Electrode Materials for Efficient Hydrogen Production in Protonic Ceramic Electrolysis Cells / Z. Liu, L. Zhang, C. J. Zheng, Y. Zhang, B. Chen, Z. Shao, J. Ge // Advanced Materials. - 2025. - V. 37, no. 48. - P. 2503609.

29. Zhao, L. Advanced Air Electrodes for Reversible Protonic Ceramic Electrochemical Cells: A Comprehensive Review / X. Chen, Y. Tan, Z. Li, T. Liu, Y. Song, S. Zhai, N. Yu, Z. Shao, M. Ni // Advanced Materials. – 2025. –V. 37. – P. 2418620.

30. Li, L. Enhancing the ORR activity of Fe-based perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells: alternative strategies and performance optimization / L. Li, Q. Qian, Z. Ma, Z. Wang, R. Gao, W. Cai, X. Zhou // Dalton Transactions. – 2026. – V. 55. – P. 5844–5862.

31. Timurkutluk, B. Electrode-electrolyte interface engineering in solid oxide cells: Design strategies, optimization and performance enhancement / B. Timurkutluk, C. Timurkutluk // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2026. – V. 226. – P. 116374.

32. Yi, Y. Ruddlesden–Popper perovskite oxides as emerging air electrodes for protonic ceramic cells / Y. Yi, T. Yang, M. Fu, K. Du, W. Zhang, S. Li, L. Zhang, G. Zhang // Journal of Materials Chemistry A. – 2026. – V. 14. - P. 15582–15601.

33. Sharma, V. K. Perovskite-powered dopants for electrodes in next-generation solid oxide fuel cells / V. Sharma, S. Kumar, M. Shandilya, A. Saha, K. Tiwari// Journal of Power Sources. – 2026. – V. 665. – P. 239091.

34. Hong, Y. T. Electrical conductivity and electrochemical characteristics of layered perovskite cathodes with Co and Fe substitution / S. Hong, J. Heo, C. Lee, H. S. Kim, Y. Lim, J. H. Kim, J.-H. Kim // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2026. – V. 63. – P. 188–202.

35. Danilov, N. A. Contemporary trends and frontiers in oxygen electrode design for protonic ceramic electrochemical cells: A scientometric perspective / N. A. Danilov, L. Lei, D. A. Medvedev // Chemical Engineering Journal. – 2026. – V. 535. – P. 175380.

36. Čeňkova, K. Current trends in the description of lanthanum strontium manganite oxygen electrode reaction mechanism in a high-temperature solid oxide cell / K. Čeňkova, J. Hnát, M. Paidar, K. Bouzek // Current Opinion in Electrochemistry. – 2021. – V. 31. – P. 100852.

37. Abdelkareem, M. A. Study on the surface segregation of mixed ionic-electronic conductor lanthanum-based perovskite oxide $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ materials / M. A. Abdelkareem, T. Wilberforce, M. Elsaid // International Journal of Energy Research. – 2022. – V. 46. – P. 5431–5455.

38. Dang, X. Strategies to mitigate Sr segregation of the LSCF oxygen electrode for solid oxide cells / X. Dang, Y. Lu, Z. Fan, Y. Jiang, Z. Gao // Journal of Materials Chemistry A. – 2025. – V. 13. – P. 20268–20288.

39. Feng, D. Progress in understanding triple ionic–electronic conduction in perovskite oxides for protonic ceramic fuel cell applications / D. Feng, Z. Zhu, D. Li, M. Li // Nanoscale. – 2025. – V. 17. – P. 11133–11151.

40. Yatoo, M. A. Advancing electrochemical devices: the promise of triple ionic–electronic conducting oxides / M. A. Yatoo, S. J. Skinner // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2025. – V. 58. – P. 383001.

41. Kasyanova, A. V. $Ba(Ce,Zr)O_3$-based electrodes for protonic ceramic electrochemical cells: towards highly compatible functionality and triple-conducting behaviour / A. V. Kasyanova, L. R. Tarutina, A. O. Rudenko, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev // Russian Chemical Reviews. – 2020. – V. 89. – P. 667–692.

42. Pikalova, E. Y. High-Entropy Materials in SOFC Technology: Theoretical Foundations for Their Creation, Features of Synthesis, and Recent Achievements / E. Y. Pikalova, E. G. Kalinina, N. S. Pikalova, E. A. Filonova // Materials. – 2022. – V. 15. – P. 8783.

43. Wang, Q. High-entropy materials for solid oxide cells / Q. Wang, W. Kong, S. Jiang, D, Chen // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2025. – V. 32. – P. 289–304.

44. Gu, Y. A brief review of high-entropy oxides in solid oxide fuel cell applications / Y. Gu, J. Shi, D. Nematov, A. Liu, Y. Yin, H. Dai, L. Bi // Materials Science and Engineering: B. – 2026. – V. 327. – P. 119260.

45. Porotnikova, N. M. Features of exchange kinetics of $BaFeO_{3-\delta}$-based triple-conducting materials: current state of research / N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, D. A. Osinkin // Journal of Materials Chemistry A. – 2025. – V. 13. – P. 27907–27924.

46. González-Calbet, J. M. Nonstoichiometry in $BaFeO_{3-y}$ ($0.35 < y < 0.50$) / J. M. González-Calbet, M. Parras, M. Vallet-Regí // Journal of Solid State Chemistry. – 1990. – V. 86 – P. 149–159.

47. Van Hook, H. J. Oxygen Stoichiometry in the Compound $BaFeO_{3-x}$ / H. J. Van Hook // Journal of Physical Chemistry. – 1964. – V. 68. – P. 3786–3789.

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

49. Kim, D.-Y. Electronic Defect Formation in Fe-Doped BaZrO3 Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy / D.-Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, S. Yamaguchi // Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26, № 2. – P. 927–934.

50. Zhang, H**.** Materials synthesis, electrochemical characterization and oxygen permeation properties of Fe-doped $BaZrO_3$ / H. Zhang, A. Suresh, C. B. Carter, B. A. Wilhite // Solid State Ionics. – 2014. – V. 266. – P. 58–67.

51. Zakharchuk, K. Synthesis and characterization of $Ba(Fe,Zr,Ni)O_{3-\delta}$ perovskites for potential electrochemical applications / K. Zakharchuk, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 956. – P. 1702.

52. Kim, D. Effect of Y-doping on the phase relation and electrical properties of Fe-doped BaZrO3 / D. Kim, D. Lee, J. H. Joo // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38, № 2. – P. 535–542.

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

54. Vinnik, D. A. Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria in BaO-Fe2O3 System / D. A. Vinnik, E. A. Trofimov, D. A. Zherebtsov // Materials Science Forum. – 2016. –V. 843. – P. 16–21.

55. Ferrites Interactive App // Streamlit Hub: [электронный ресурс]. – URL: https://ferrites.streamlit.app (дата обращения: 01.06.2026).

56. Xiang, H. Significantly Enhanced Electrocatalytic Activity of Air Electrodes in Protonic Ceramic Cells by A-Site Deficiency Engineering / H. Xiang, F. Zheng, N. Wang, C. Tang, B. Yuan, Q. Su, X. Zhang, Y. Aoki, S. Ye // Small. – 2026. – V. 22. – P. e13774.

57. Wu, Z. A-site deficiency synergistic in situ Fe-Sn alloy exsolution to optimize solid oxide electrolytic cell performance / Z. Wu, Y. Shen, J. Gu, Y. Zhao, Y. Zhao, Y. Bu, Z. Yang // Journal of Power Sources. – 2026. – V. 665. – P. 239054.

58. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751–767.

59. Sarno, C. Lanthanum chromite based composite anodes for dry reforming of methane / C. Sarno, I. Luisetto, F. Zurlo, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43, № 31. – P. 14635–14642.

60. Corbel, G. Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with La2Mo2O9 fast oxide-ion conductor / G. Corbel,. R. S. Mestiri, P. Lacorre // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7, № 10. – P. 1216–1224.

61. Chen, M. A novel anode for solid oxide fuel cells prepared from phase conversion of $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ perovskite under humid hydrogen / M. Chen, Y. Hu, D. Chen, H. Hu, Q. Xu // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 284. – P. 303–311.

62. Zhou, N. A Regenerative Coking and Sulfur Resistant Composite Anode with Cu Exsolution for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / N. Zhou, Y.-M. Yin, Z. Chen, Y. Song, J. Yin, D. Zhou, Z.-F. Ma // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – V. 165, №. 9. – P. F629–F634.

63. Tarutina, L. R. Doped (Nd,Ba)FeO_3 oxides as potential electrodes for symmetrically designed protonic ceramic electrochemical cells / L. R. Tarutina, J. G. Lyagaeva, A. S. Farlenkov, A. I. Vylkov, G. K. Vdovin, A. A. Murashkina, A. K. Demin, D. A. Medvedev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. – V. 24, № 7. – P. 1453–1462.

64. Tsvetkov, D. S. Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides: an overview / D. S. Tsvetkov, V. V. Sereda, D. A. Malyshkin, I. L. Ivanov, A. Yu. Zuev // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – V. 10, № 12. – P. 6351–6375.

65. Løken, A. Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes / A. Løken, S. Ricote, S. L. Wachowski // Crystals. – 2018. – V. 8, №. 9. – P. 365.

66. Chen, X. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ composite cathodes / X. Chen, J. Zou, S. Wang, W. Zhou // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 454. – P. 278–283.

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

68. Li, B. High-performance and durable alcohol-fueled symmetrical solid oxide fuel cell based on ferrite perovskite electrode / B. Li, J. T. S. Irvine, J. Ni, C. Ni // Applied Energy. – 2022. – V. 306, part B. – P. 118117.

69. Lin, L. Property optimization for strontium-rich lanthanum chromium ferrite cathodes: A demonstration of lanthanide replacement effect / L. Lin, Q. Xu, Y.-P. Wang, D.-P. Huang, F. Zhang // Materials Research Bulletin. – 2018. – V. 106. – P. 263–270.

70. Zhu, Z. Properties characterization of tungsten doped strontium ferrites as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Z. Zhu, Z. Wei, Y. Zhao, M. Chen, S. Wang // Electrochimica Acta. – 2017. – V. 254. – P. 129–137.

71. Berger, C. Strontium-free rare earth perovskite ferrites with fast oxygen exchange kinetics: Experiment and theory / C. Berger, E. Bucher, A. Windischbacher, A. D. Boese, W. Sitte // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 259. – P. 112–120.

72. Tai, L.-W. Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 1. The system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ / L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin // Solid State Ionics. – 1995. – V. 76. – P. 259–271.

73. Tai, L.-W. Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 2. The system $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ / L.-W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin // Solid State Ionics. – 1995. – V. 76. – P. 273–283.

74. Shi, H. Electrochemical Performance of Cobalt-free $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / H. Shi, Z. Ding, G. Ma // Fuel Cells. – 2016. –V. 16. – P. 258–262.

75. Zhang, F. Performance of Cobalt-free $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ Cathode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / F. Zhang, Z. Yang, H. Wang, W. Wang, G. Ma // Fuel Cells. – 2012. – V. 12. – P. 749–753.

76. Истомин, С.Я. Электродные материалы на основе сложных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов / С. Я. Истомин, Н. В. Лысков, Г. Н. Мазо, Е. В. Антипов // Успехи химии. – 2021. – Т. 90, № 6. – С. 644–676.

77. Cao, Y. Development of tungsten stabilized $SrFe_{0.8}W0_{.2}O_{3-\delta}$ material as novel symmetrical electrode for solid oxide fuel cells / Y. Cao, Z. Zhu, Y. Zhao, W. Zhao, Z. Wei, T. Liu // Journal of Power Sources. – 2020. – V. 455. – P. 27951.

78. Fernández-Ropero, A. J. High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs / A. J. Fernández-Ropero, J. M. Porras-Vázquez, A. Cabeza, P. R. Slater, D. Marrero-López, E. R. Losilla // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 249. – P. 493–500.

79. Sarno, C. Lanthanum chromite based composite anodes for dry reforming of methane / C. Sarno, I. Luisetto, F. Zurlo, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – P. 14742–14750.

80. Zhang, Y. Enhanced oxygen reduction kinetics of IT-SOFC cathode with $PrBaCo_2O_{5+\delta}/Gd_{0.1}Ce_{1.9}O_{2-\delta}$ coherent interface / Y. Zhang, L. Shen, Y. Wang, Z. Du, B. Zhang, F. Ciucci, H. Zhao // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – V. 10. – P. 3495–3505.

81. Riedl, C. Outstanding Oxygen Reduction Kinetics of $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ Surfaces Decorated with Platinum Nanoparticles / C. Riedl, A. Schmid, A. Nenning, H. Summerer, S. Smetaczek, S. Schwarz, J. Bernardi, A. Opitz, A. Limbeck, J. Fleig // Journal of The Electrochemical Society. – 2020. – Vol. 167. – P. 104514.

82. Wu, K. Enhanced oxygen reduction reaction of $LaSrCoO_4$–$Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ composite cathode for solid oxide fuel cells / K. Wu, L. Fu, J. Zhou, L. Zhou, J. Yang, Z. Liu, H. Zhao, Q. Deng, K. Wu // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – P. 9848–9856.

83. Alam, M. S. Impact of La doping on the crystalline phase and mixed ionic-electronic conductivities of $Ba_{0.5-x}La_{0.5+x}FeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) solid solution / M. S. Alam, I. Kagomiya, K. Kakimoto // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2023. – V. 34. – P. 363.

84. Mroziński, A. Impact of strontium non-stoichiometry of SrxTi0.3Fe0.7O3-δ on structural, electrical, and electrochemical properties for potential oxygen electrode of intermediate temperature solid oxide cells / A. Mroziński, S. Molin, P. Błaszczak, T. Miruszewski, K. Górnicka, J. Karczewski, P. Jasiński // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – P. 35250–35266.

85. Sun, Q. Insights into the oxygen reduction reaction on Cu-doped $SrFeO_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells / Q. Sun, L. Sun, Y. Dou, Q. Li, N. Li, L. Huo, H. Zhao // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 497. – P. 229877.

86. Liu, S. $La_{0.5}Ba_{0.5}Cu_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ as cathode for high-performance proton-conducting solid oxide fuel cell / Liu, M. Wu, L. Lu, J. Ni, C. Ni, J. T. S. Irvine // Separation and Purification Technology. – 2022. – V. 297. – P. 121485.

87. Zhang, L**.** Tuning the Phase Transition of $SrFeO_{3-\delta}$ by Mn toward Enhanced Catalytic Activity and CO_2 Resistance for the Oxygen Reduction Reaction / L. Zhang, D. Huan, K. Zhu, P. Dai, R. Peng, C. Xia // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – V. 14. – P. 17358–17368.

88. Bai, J. $Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ perovskite B-site doped Ln (Nd, Sm) as cathode for high performance Co-free intermediate temperature solid oxide fuel cell / J. Bai, D. Zhou, X. Zhu, N. Wang, Q. Liang, R. Chen, H. Lu, J. Li, W. Yan // Ceramics International. – 2023. – V. 49, №.17, part B. – P. 28682–28692.

89. Zamudio-García, J. A review on recent advances and trends in symmetrical electrodes for solid oxide cells / J. Zamudio-García, L. Caizán-Juanarena, J. M. Porras-Vázquez, E. R. Losilla, D. Marrero-López // Journal of Power Sources. – 2022. – V. 520. – P. 230852.

90. Zhu, S. Metal exsolution from perovskite-based anodes in solid oxide fuel cells / S. Zhu, J. Fan, Z. Li, J. Wu, M. Xiao, P. Du, X. Wang, L. Jia // Chemical Communications. – 2024. – V. 60. – P. 1062–1071.

91. Wang, C. A-site cation deficiency-based LSCFN cathode achieving electrochemical performance enhancement in GDC-based solid oxide fuel cells / C. Wang, B. Zhou, N. Xu, Z. Xu // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2025. – V. 991. – P. 119214.

92. Ellingham, H. J. T. Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes / H. J. T. Ellingham // Journal of the Society of Chemical Industry. – 1944. – V. 63, no. 5. – P. 125–133.

93. Zhao, X. Tailoring an interstitial oxygen conducting electrode by in situ fabrication for quasi-symmetrical solid oxide fuel cells / X. Zhao, X. Yang, H. Li // Ionics. – 2021. – V. 27. – P. 259 – 268.

94. Lu, X. Mo-doped $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ as potential electrodes for intermediate-temperature symmetrical solid oxide fuel cells / X. Lu, Y. Yang, Y. Ding, Y. Chen, Q. Gu, D. Tian, W. Yu, B. Lin // Electrochimica Acta. - 2017. - V. 227. - P. 33–40.

95. Kim, Y. H. Nanoparticle Exsolution on Perovskite Oxides: Insights into Mechanism, Characteristics and Novel Strategies / Y. H. Kim, H. Jeong, B.-R. Won, H. Jeon, C.-h. Park, D. Park, Y. Kim, S. Lee, J.-h. Myung // Nano-Micro Letters. – 2024. – V. 16. – P. 33.

96. Desta, H. G. Enhancing performance of lower-temperature solid oxide fuel cell cathodes through surface engineering / H. G. Desta, G. Gebreslassie, J. Zhang, K. Xie, K. S. Babu, Y. S. Lin // Progress in Materials Science. – 2025. – V. 147. – P. 101353.

97. Tsvetkov, D. S. Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides: an overview / D. S. Tsvetkov, V. V. Sereda, D. A. Malyshkin, I. L. Ivanov, A. Yu. Zuev // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – V. 10. – P. 6351–6375.

98. Erpalov, M. V. Chemistry and electrochemistry of CeO_2-based interlayers: Prolonging the lifetime of solid oxide fuel and electrolysis cells / M. V. Erpalov, A. P. Tarutin, N. A. Danilov, D. A. Osinkin, D. A. Medvedev // Russian Chemical Reviews. – 2023. – V. 92. – P. RCR5097.

99. Debnath, A. Investigations on $BaMn_xTi_{1-x}O_3$ ferroelectric film based MFS structure for non-volatile memory application / A. Debnath, S. Lalwani, S. Singh, Sunny // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2022. – V. 33. – P. 985–999.

100. Thirumalasetty, A. B. Energy storage and catalytic behaviour of cmWave assisted BZT and flexible electrospun BZT fibers for energy harvesting applications / A. B. Thirumalasetty, S. Pamula, T. Krishnan, V. Khade, P. Sharief, S. K. K. Venkata, A. Srinivas, M. Wuppulluri // Scientific Reports. – 2024. – V. 14. – P. 2351.

101. Wang, Y. Preparation and excellent dielectric properties of flexible $Ba_{0.7}Sr_{0.29}La_{0.01}TiO_3$ composite fiber ceramics / Y. Wang, Q. Dong, S. Shi, X. Zhang, Z. Zhu, Z. Guo, Y. T. Chow, X. Wang, G. Zhang, L. Zhu, D. Xu // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – V. 32. – P. 26359–26370.

102. Zhang, W. Pr/Ba cation-disordered perovskite $Pr_{2/3}Ba_{1/3}CoO_{3-\delta}$ as a new bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions / W. Zhang, Masatomo Yashima // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2018. – V. 126. – P. 814–819.

103. Andana, T. CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts / T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, R. Pirone // Nanoscale Research Letters. – 2016. – V. 11. – P. 278.

104. Tanwar, K. Enhancement of thermoelectric power factor by inducing octahedral ordering in $La_{2-x}Sr_xCoFeO_6$ double perovskites / K. Tanwar, D. S. Gyan, S. Bhattacharya, S. Vitta, A. Dwivedi, T. Maiti // Physical Review B. – 2019. – V. 99. – P. 174105.

105. Li, J. Preparation and research of high-performance $LaFeO_3$/RGO supercapacitor / J. Li, W. Luo, X. Wang, F. Meng, K. Song, J. Zhou // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2022. – V. 26. – P. 1291–1301.

106. Cao, E. Ethanol sensing characteristics of $(La,Ba)(Fe,Ti)O_3$ nanoparticles with impurity phases of $BaTiO_3$ and $BaCO_3$ / E. Cao, Y. Feng, Z. Guo, H. Wang, G. Song, Y. Zhang, W. Hao, L. Sun, Z. Nie // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – V. 96. – P. 431–440.

107. Wang, Z. Formation, Detection, and function of oxygen Vacancy in metal Oxides for solar Energy Conversion / Z. Wang, R. Lin, Y. Huo, H. Li, L. Wang // Advanced Functional Materials. – 2022. – V. 32. – P. 2109503.

108. Vinoth Kumar, R. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature-solid oxide fuel cells / R. Vinoth Kumar, A. P. Khandale // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – V. 156. – P. 111985.

109. Kumar, R. V. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature-solid oxide fuel cells / R. V. Kumar, A. P. Khandale // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2022. - V. 156. - P. 111985.

110. Dailly, J. Perovskite and $A2MO_4$-type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells / J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J.-C. Grenier // Electrochimica Acta. – 2010. – V. 55, no. 20. – P. 5847–5853.

111. Tong, H. Nickel-regulated composite cathode with balanced triple conductivity for proton-conducting solid oxide fuel cells / H. Tong, W. Hu, M. Fu, C. Yang, Z. Tao // Advanced Science. – 2023. – V. 10. – P. 2304555.

112. Sun, Z. Recent advances in exsolved perovskite oxide construction: exsolution theory, modulation, challenges, and prospects / Z. Sun, C. Hao, S. Toan, R. Zhang, H. Li, Y. Wu, H. Liu, Z. Sun // Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – V. 11, № 34. – P. 17961–17976.

113. He, F. Cathode reaction models and performance analysis of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$–$BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ composite cathode for solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte / F. He, T. Wu, R. Peng, C. Xia // Journal of Power Sources. – 2009. – V. 194, № 1. – P. 263–268.

114. Chen, G. Roadmap for Sustainable Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes / G. Chen, A. Feldhoff, A. Weidenkaff, C. Li, S. Liu, X. Zhu, J. Sunarso, K. Huang, X.-Y. Wu, A. F. Ghoniem, W. Yang, J. Xue, H. Wang, Z. Shao, J. H. Duffy, K. S. Brinkman, X. Tan, Y. Zhang, H. Jiang, R. Costa, K. A. Friedrich, R. Kriegel // Advanced Functional Materials. – 2022. – V. 32. – P. 2105702.

115. Wang, M. The exsolution of Cu particles from doped barium cerate zirconate via barium cuprate intermediate phases / M. Wang, E. I. Papaioannou, I. S. Metcalfe, A. Naden, C. D. Savaniu, J. T. S. Irvine // Advanced Functional Materials. – 2023. – V. 33. – P. 2302102.

116. Lander, J. J. The Phase System BaO-NiO / J. J. Lander // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – V. 73. – P. 2450–2452.

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

118. Yaremchenko, A. A. Ion transport and thermomechanical properties of $SrFe(Al)O_{3-\delta}$–$SrAl_2O_4$ composite membranes / A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, A. L. Shaula, M. V. Patrakeev, F. M. B. Marques, J. R. Frade, E. N. Naumovich // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – V. 153. – P. J50–J57.

119. Fagg, D. P. High oxygen permeability in fluorite-type $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ via the use of sintering aids / D. P. Fagg, A. L. Shaula, V. V. Kharton, J. R. Frade // Journal of Membrane Science. – 2007. – V. 299. – P. 1–7.

120. Kagomiya, I. Synthesis and thermal/oxygen permeation characteristics of $La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ compounds with La-doped ceria as ideal dual-phase composites / I. Kagomiya, K. Kimura, K. Mizuno // Ceramics International. – 2025. – V. 51. – P. 14716–14722.

121. Zhang, C. Excellent and CO_2-resistant permeability of $Ce_{0.85}Nd_{0.1}Cu_{0.05}O_{2-\delta}$-$Nd_xSr_{1-x}Fe_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ dual-phase oxygen transport membranes / C. Zhang, Y. Zhu, X. Wang, Y. Song, S. Zhao, J. Zhou, W. Zhou // Journal of Membrane Science. – 2024. – V. 696. – P. 122485.

122. Zhou, Z**.** High CO2-resistance Ag modified $La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.94}O_{3-\delta}$ hollow fiber membrane with a three-layer sandwich structure for oxygen separation / Z. Zhou, S. Zhang, X. Meng, J. Song, N. Yang, C. Li, S. Kawi, S. Liu // Separation and Purification Technology. – 2023. – V. 317. – P. 123879.

123. Gilev, A. R. Oxygen transport phenomena in $(La, Sr)_2(Ni,Fe)O_4$ materials / A. R. Gilev, E. A. Kiselev, V. A. Cherepanov // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – P. 5304–5312,

124. Zhu, X. Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors / X. Zhu, Q. Li, Y. He, Y. Cong, W. Yang // Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 360. – P. 454–460.

125. Tarutina, L. R. Comprehensive analysis of oxygen transport properties of a $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$-based mixed ionic-electronic conductor / L. R. Tarutina, G. K. Vdovin, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev // Journal of Membrane Science. – 2021. – V. 624. – P. 119125.

126. Zuev, A. Y. Defect structure and defect-induced expansion of doped perovskite $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ / A. Y. Zuev, V. V. Sereda, D. S. Tsvetkov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 21553–21560.

127. Sereda, V. V. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and related properties of LaNi0.6Fe0.4O3−δ / V. V. Sereda, D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, A. Y. Zuev // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3. – P. 6028–6037.

128. Harvey, A. S. Oxidation states of Co and Fe in $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (x, y = 0.2–0.8) and oxygen desorption in the temperature range 300–1273 K / A. S. Harvey, F. J. Litterst, Z. Yang, J. L. M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – V. 11. – P. 3090–3098.

129. Jung, J. I. Oxygen stoichiometry, electrical conductivity, and thermopower measurements of BSCF ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.8$) in air / J. I. Jung, S. T. Misture, D. D. Edwards // Solid State Ionics. – 2010. - V. 181. - P. 1287–1293.

130. Ullmann, H. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes / H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou // Solid State Ionics. – 2000. – V. 138. – P. 79–90.

131. Wei, W. J. (Bi,Sr)(Fe_{1-x},M_x)$O_{3-\delta}$ (M = Co, Ni and Mn) Cathode Materials with Mixed Electro-Ionic Conductivity / W. J. Wei, D. R. Huang, D. Wang // Materials. – 2016. – V. 9. – P. 922.

132. Chen, Z. Assessment of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (y=0.0–1.0) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane / Z. Chen, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, S. Liu // Electrochimica Acta. – 2007. – V. 52. – P. 7343–7351.

133. Partovi, K. Effect of the B-site composition on the oxygen permeability and the CO2 stability of $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) membranes / K. Partovi, B. Geppert, F. Liang, C. H. Rüscher, J. Caro // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – P. 2911–2919.

134. Lei, S. Non-metallic cation and anion co-doped perovskite oxide ceramic membranes for high-efficiency oxygen permeation at low temperatures / S. Lei, S. Wen, J. Xue, A. Wang, J. Li, Z. Liu, L. Zhang, Y. Li, H. Wang // Journal of Membrane Science. – 2025. – V. 715. – P. 123500.

135. Chen, T. Highly efficient and stable symmetric porous supported mixed conductor ceramic membranes for pure oxygen production / T. Chen, P. Zou, H. Xiao, X. Chen // Separation and Purification Technology. – 2025. – V. 362. – P. 131887.

136. Murashkina, A. Electrochemical properties of ceramic membranes based on $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ in reduced atmosphere / A. Murashkina, V. Maragou, D. Medvedev, V. Sergeeva, A. K. Demin, P. Tsiakaras // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 14569–14575.

137. Murashkina, A. Hydrogen production aided by new $(1–x)SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}–xCe_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$ (MIEC) composite membranes / A. Murashkina, E. Pikalova, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 12472–12479.

138. Sadykov, V. Design of mixed Ionic-electronic materials for permselective membranes and solid oxide fuel cells based on their oxygen and hydrogen mobility / V. Sadykov, E. Pikalova, E. Sadovskaya, A. Shlyakhtina, E. Filonova, N. Eremeev // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 698.

139. Berger, C. Strontium-free rare earth perovskite ferrites with fast oxygen exchange kinetics: experiment and theory / C. Berger, E. Bucher, A. Windischbacher, A. D. Boese, W. Sitte // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 259. – P. 112–120.

140. Bae, H. Defect structure, transport properties, and chemical expansion in $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ / H. Bae, B. Singh, L. Mathur, J. H. Joo, S. J. Song // Journal of The Electrochemical Society. – 2021. – V. 168. – P. 034511.

141. Song, J. Defect chemistry and transport properties of perovskite-type oxides $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ / J. Song, S. Zhu, D. Ning, H. J. M. Bouwmeester // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – P. 974–989.

142. Tarutin, A. P. Recent advances in layered $Ln_2NiO_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells / A. P. Tarutin, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev, L. Bi, A. A. Yaremchenko // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – P. 154–195.

143. 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, G. K. Vdovin, D. E. Matkin, G. N. Starostin, D. A. Medvedev // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – P. 40417–40428.

144. 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.

145. Li, C**.** Modelling of oxygen transport through mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes: an overview / C. Li, J. J. Chew, A. Mahmoud, S. Liu, J. Sunarso // Journal of Membrane Science. – 2018. – V. 567. – P. 228–260.

146. Zavyalov, M. A. Thermal control and process optimization in methane partial oxidation with CO2 addition in catalytic membrane reactor / M. A. Zavyalov, A. A. Markov, M. V. Patrakeev, O. V. Merkulov // Journal of Membrane Science. – 2025. – V. 720. – P. 123748.

147. Nikitin, S. S. Oxygen nonstoichiometry, electrical conductivity, and electrochemical activity of $La_{0.45}Ce_{0.05}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ / S. S. Nikitin, M. S. Dyakina, E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 597. – P. 234115.

148. Zhang, Z. Ion–conducting ceramic membrane reactors for the conversion of chemicals / Z. Zhang, W. Zhou, T. Wang, Z. Gu, Y. Zhu, Z. Liu, Z. Wu, G. Zhang, W. Jin // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 621.

149. Wu, X. Y. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) membranes for thermochemical reduction of CO_2: a review / X. Y. Wu, A. F. Ghoniem // Progress in Energy and Combustion Science. – 2019. – V. 74. – P. 1–30.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1 – Основные характеристики электродов на основе $BaFeO_{3-\delta}$

№	Состав	Проводимость/Ох			ТКЛР/Ох			Мощность, мВт/см^2			R_p, Ом/см^2			Источник
		500 °C	600 °C	700 °C	$\alpha_{НТ}$	$\alpha_{ВТ}$	$\alpha_{ср}$	600 °C	650 °C	700 °C	600 °C	650 °C	700 °C	
1	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	63,4	40	24,6	-	-	-	150	122	90	4,665	1,924	0,732	[1]
	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Zn_{0,1}O_{3-\delta}$	30	20	12	-	-	-	-	-	-	2,765	1,182	0,486	
	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Zn_{0,2}O_{3-\delta}$	3,3	5	7	-	-	25,3	244	366	497	2,071	0,725	0,328	
2	$Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Zn_{0,2}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	402	573	824	0,17	0,11	0,06	[2]
	$Ba_{0,95}La_{0,05}(Fe_{0,8}Zn_{0,2})_{0,95}O_{3-\delta}$	0,95	0,87	0,77	-	-	-	620	847	1114	0,12	0,07	0,04	
3	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	1,5	1,4	1,1	-	-	19,4	48	83	124	-	-	-	[3]
	$Ba_{0,5}Sm_{0,5}Fe_{0,8}Zr_{0,2}O_{3-\delta}$	0,8	0,7	0.6	-	-	16	27	48	73	-	-	-	
4	$BaCe_{0,08}Y_{0,02}Fe_{0,9}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	[4]
	$BaCe_{0,24}Y_{0,06}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	
	$BaCe_{0,16}Y_{0,04}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-		656	829	-	-	-	-	
5	$Ba_{0,5}La_{0,5}FeO_{3-\delta}$	223	206	162	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[5]
6	$BaFe_{0,5}Ce_{0,2}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,54	2,82	1,16	[6]
	$BaFe_{0,5}Ce_{0,2}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ _Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,23	0,09	
	$BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	105	180	250	1,4	0,54	0,27	
	$BaFe_{0,6}Ce_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$_Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75	0,29	0,13	
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,2	0,98	0,62	
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$_Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,21	
7	$Ba_{0,875}La_{0,125}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	248	345	419	-	-	0,18	[7]
	$Ba_{0,75}La_{0,125}K_{0,125}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	
	$Ba_{0,75}La_{0,125}Na_{0,125}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	
	$Ba_{0,75}La_{0,125}Li_{0,125}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	263	413	528	-	-	0,09	
	$Ba_{0,75}La_{0,125}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	390	520	604	-	-	0,17	

Продолжение таблицы А1

	$BaFe_{0,875}Zr_{0,125}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	336	462	521	-	-	0,13	
	$Ba_{0,75}K_{0,125}Fe_{0,875}Zr_{0,125}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	
	$Ba_{0,75}Na_{0,125}Fe_{0,875}Zr_{0,125}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	
	$Ba_{0,75}Li_{0,125}Fe_{0,875}Zr_{0,125}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	382	500	638	-	-	0,06	
	$Ba_{0,875}Fe_{0,875}Zr_{0,125}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	15	1276	1661	2037	-	-	-	
8	$BaFe_{0,8}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	0,85	0,8	0,76	23,77	21,4	-	100	232	548	-	-	-	
	$BaFe_{0,75}Zr_{0,1}Y_{0,1}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$	0,56	0,44	0,41	22,72	23,4	-	312	307	586	-	-	-	
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,1}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	0,3	0,3	0,3	-	21,2	21,2	477	652	814	-	-	-	[8]
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,1}Cu_{0,15}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,1}Cu_{0,20}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
9	$BaFe_{0,5}Sn_{0,2}Bi_{0,3}O_{3-\delta}$	0,83	1,66	2,54	7,1	16,7	-	275	405	570	-	-	-	[9]
	$Ba_{0,95}Fe_{0,5}Sn_{0,2}Bi_{0,3}O_{3-\delta}$	0,68	1,4	2,13	7	16	-	360	500	690	-	-	-	
10	$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	-	1,35	1,29	-	-	-	-	-	466	-	-	-	
	Pr_6O_{11}–$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	-	1,6	1,94	-	-	-	-	-	650	-	-	-	
	Pr_6O_{11}–$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	-	2,5	2,7	-	-	-	-	-	1011	-	-	-	[10]
	Pr_6O_{11}–$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	-	1,8	2,3	-	-	-	663	1003	1406	-	-	-	
	Pr_6O_{11}–$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	-	0,7	1,1	-	-	-	-	-	909	-	-	-	
11	$BaZr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaZr_{0,1}Fe_{0,75}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$	8,69	6,8	5,3	18,2	22	23,2	300	482	583	1,98	0,81	0,36	
	$BaZr_{0,1}Fe_{0,7}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	7,81	6,3	5	17,8	21,9	22,9	-	-	-	3,6	1,06	0,41	[11]
	$BaZr_{0,1}Fe_{0,65}Ni_{0,25}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	
12	$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	1,27	1,13	1,03	15,2	29,1	26,8	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,15}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$	3,08	2,72	2,31	16,6	31,9	29,1	-	-	-	-	-	-	[12]
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,1}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	3,37	2,8	2,34	18,3	34,3	30,8	-	-	-	-	-	-	

Продолжение таблицы А1

	$BaFeO_{3-\delta}$	2,25	2,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
13	$BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$	0,2	0,4	0,38	-	-	-	291	412	558	-	-	-	[13]
	$BaCe_{0,43}Fe_{0,57}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	443	573	885	-	-	-	
	$BaCe_{0,36}Fe_{0,64}O_{3-\delta}$	0,77	1,52	1,29	-	-	-	440	659	1056	-	-	-	
14	$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	1,41	2,04	1,73	-	-	16,7	-	-	-	0,31	0,16	0,08	[14]
	$BaCe_{0,2}Fe_{0,7}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$	0,6	1,08	1	-	-	-	-	-	-	0,24	0,13	0,06	
	$BaCe_{0,2}Fe_{0,6}Pr_{0,2}O_{3-\delta}$	0,46	0,88	0,84	-	-	15,6	312	438	548	0,21	0,12	0,06	
	$BaCe_{0,2}Fe_{0,5}Pr_{0,3}O_{3-\delta}$	0,3	0,55	0,53	-	-	-	-	-	-	0,48	0,26	0,14	
15	$BaFe_{0,9}Zr_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	145	279,8	442	-	-	-	[15]
	$BaFe_{0,8}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	170	338,2	540	-	-	-	
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	176	406,4	551	-	-	-	
	$BaFe_{0,6}Zr_{0,1}Y_{0,3}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	329	546,6	806	-	-	-	
	$BaFe_{0,5}Zr_{0,1}Y_{0,4}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	271	496,6	711	-	-	-	
16	$BaCe_{0,2}Fe_{0,5}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[16]
	$BaCe_{0,1}Fe_{0,6}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_2$	-	-	-	14,2	16,8	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
17	$BaFe_{0,95}Ce_{0,05}O_{3-\delta}$	4,05	5,8	3,86	23,8	25	-	-	-	-	-	-	-	[17]
	$BaFe_{0,9}Ce_{0,1}O_{3-\delta}$	3,34	2,6	2,14	22	24,3	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,85}Ce_{0,15}O_{3-\delta}$	2,61	1,84	1,61	18	19,6	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,8}Ce_{0,2}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
18	$BaFe_{0,8}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	1,05	1,17	0,98	16,3	20,3	20,1	-	-	-	-	-	-	[18]
	$Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	1,64	2,2	1,57	15	20,1	18,8	305	-	-	-	-	-	
19	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	25,1	21,7	18,1	-	-	19	-	-	-	-	-	-	[19]

Продолжение таблицы А1

	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,9}Co_{0,1}O_{3-\delta}$	21,5	19,7	17	-	-	20	210	280	390	1,01	0,35	0,19	
	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	24,7	21,07	17,4	-	-	21	-	-	-	-	-	-	
	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}FeO_{3-\delta}$	19,5	17,6	14,7	-	-	21	-	-	-	-	-	-	
20	$Bi_{0,5}Ba_{0,5}FeO_{3-\delta}$	-	3,31	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[20]
21	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Cu_{0,2}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,3	-	0,87	[21]
	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,91}Al_{0,09}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,59	-	-	
22	$Ba_{0,95}Ca_{0,05}Fe_{0,85}Sn_{0,05}Y_{0,1}O_{2,9-\delta}$	4,45	3,35	2,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[22]
	$Ba_{0,95}Ca_{0,05}Fe_{0,85}Sn_{0,05}Y_{0,1}O_{2,9-\delta}F_{0,1}$	7	6	4,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	63,24	34,33	28,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[23]
	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,95}Mo_{0,05}O_{3-\delta}$	121,6	108,93	97,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,85}Mo_{0,15}O_{3-\delta}$	83,07	65,04	51,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Mo_{0,1}O_{3-\delta}$	160,6	139,58	128,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
24	$Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Zn_{0,2}O_{3-\delta}$	1,78	1,39	1,1	-	-	20	-	-	-	1,31	0,66	0,4	[24]
25	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Cu_{0,2}O_{3-\delta}$	51,4	69,54	48,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[25]
26	$BaFe_{0,5}Sn_{0,2}Bi_{0,3}O_{3-\delta}$	0,98	1,75	2,83	-	-	-	841	1018	1277	-	-	-	[26]
	$BaFe_{0,6}Sn_{0,2}Bi_{0,2}O_{3-\delta}$	1,31	2,27	3,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,7}Sn_{0,2}Bi_{0,1}O_{3-\delta}$	2,95	3,83	4,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,8}Sn_{0,2}O_{3-\delta}$	2,95	2,61	2,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
27	$Ba_{0,9}La_{0,1}FeO_{3-\delta}$	7,1	5,27	5	-	-	26,6	-	-	-	-	-	-	[27]
	$Ba_{0,8}La_{0,2}FeO_{3-\delta}$	13,64	9,88	7,7	-	-	24,3	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,7}La_{0,3}FeO_{3-\delta}$	16,67	13,16	9,89	-	-	22,6	-	-	-	-	-	-	

Продолжение таблицы А1

	$Ba_{0,6}La_{0,4}FeO_{3-\delta}$	29,28	24,19	20,06	-	-	19	-	-	-	-	-	-	
28	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{85}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$	107,5	112,95	106,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[28]
	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	128,6	134,64	119,7	-	-	-	169	289	490	-	-	-	
	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,95}Ni_{0,05}O_{3-\delta}$	86,46	89,86	85,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$Nd_{0,5}Ba_{0,5}FeO_{3-\delta}$	66,14	65,46	60,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29	$Ba_{0,95}La_{0,05}FeO_{3-\delta}$	10,18	5,76	4,57	-	-	28,4	-	-	-	-	-	-	[29]
30	$La_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$	67	56	47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[30]
	$La_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,95}Ni_{0,05}O_{3-\delta}$	97	88	77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$La_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	144	129	114	-	-	-	140	238	405	-	-	-	
	$La_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$	118	110	99,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
31	$Ba_{0,95}Ca_{0,05}Fe_{0,8}Sn_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	2,97	2,48	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[31]
	$Ba_{0,95}Ca_{0,05}Fe_{0,85}Sn_{0,05}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	5	3,86	3,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,95}Ca_{0,05}Fe_{0,875}Sn_{0,025}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	6,29	4,89	3,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,95}Ca_{0,05}Fe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$	7,81	6,47	4,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
32	$BaFe_{0,9}Bi_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	338,4	479	635,1	-	-	-	[32]
	$BaFe_{0,8}Zn_{0,1}Bi_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	9,27	-	24,6	529,7	684,5	816,3	-	-	-	
	$BaFe_{0,8}Zn_{0,1}Bi_{0,1}O_{3-\delta}$ (IM)	-	-	-	9,27	-	24,6	670,6	831,7	1138	-	-	-	
33	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Mo_{0,1}O_{3-\delta}$	155,5	133	121	-	-	-	221	336	428	-	-	-	[33]
34	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	17,9	-	-	-	-	-	-	[34]
35	$BaCe_{0,15}Fe_{0,85}O_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	255	-	-	-	[35]
	$BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	-	-	-	-	-	-	192	276	395	-	-	-	
36	$Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	18,5	16,1	12,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[36]
	$Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\delta}$	28,21	25,74	21,7	-	-	28,9	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,95}La_{0,05}FeO_{3-\delta}$	9	7,3	5,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Продолжение таблицы А1

37	$BaCe_{0,2}Fe_{0,7}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$	0,6	1,1	1,05	-	-	-	-	-	-	0,24	0,12	0,06	[37]
	$BaCe_{0,2}Fe_{0,6}Pr_{0,2}O_{3-\delta}$	0,5	0,9	0,87	-	-	-	316	447	562	0,2	0,1	0,05	
	$BaCe_{0,2}Fe_{0,5}Pr_{0,3}O_{3-\delta}$	0,3	0,57	0,54	-	-	15,6	-	-	-	0,5	0,3	0,13	
	$BaCe_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	1,5	2,1	1,8	-	-	16,7	-	-	-	0,3	0,16	0,08	
38	$BaCe_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	8,2	198	297	443	-	-	-	[38]
39	$BaFeO_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[39]
	$BaFe_{0,95}Pr_{0,05}O_{3-\delta}$	10,6	7,2	5,5	-	-	-	300	472	652	-	-	-	
	$BaFe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$	6,1	4,7	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,85}Pr_{0,15}O_{3-\delta}$	3,7	3,2	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaFe_{0,8}Pr_{0,2}O_{3-\delta}$	1,8	1,7	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
40	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Cu_{0,2}O_{3-\delta}$	-	-	-	-	-	-	190	301	430	-	-	-	[40]
41	$BaTi_{0,05}Fe_{0,95}O_{3-\delta}$	5,2	6,4	6,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[41]
	$BaZr_{0,05}Fe_{0,95}O_{3-\delta}$	7,7	6,6	5,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	$BaCe_{0,05}Fe_{0,95}O_{3-\delta}$	8,7	7,4	5,8	-	-	-	212	315	415	0,186	0,087	0,027	
42	$Ba_{0,8}La_{0,2}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	1,68	30	-	-	-	-	-	-	-	[42]
	$Ba_{0,7}La_{0,3}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	7,73	27,6	-	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,6}La_{0,4}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	13,1	26,1	-	-	-	-	-	-	-	
	$Ba_{0,5}La_{0,5}FeO_{3-\delta}$	-	-	-	13,4	23,3	-	-	-	-	-	-	-	
43	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	44	46	35,7	-	-	-	-	42,76	80,77	-	-	-	[43]
	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,2}Fe_{0,7}Mo_{0,1}O_{3-\delta}$	22,5	24,5	22,6	-	-	-	-	84,29	157,2	-	-	-	
44	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Mo_{0,1}O_{3-\delta}$	153	132,29	118,8	-	-	-	221	336	428	-	-	-	[44]
45	$BaFe_{0,9}Zr_{0,1}O_{3-\delta}$	-	0,19	0,2	-	-	-	-	398	636	-	0,19	0,137	[45]
46	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Zn_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$	6,9	9,3	5,7	-	-	-	208	392	-	-	-	-	[46]
47	$Nd_{0,4}Ba_{0,6}Fe_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	54	45	37	10,9	14,8	-	-	-	-	-	-	-	[47]

Продолжение таблицы А1

	$Nd_{0,4}Ba_{0,6}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	139	112	86	11,7	17,2	-	-	-	-	-	-	-	
	$Nd_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Cu_{0,1}O_{3-\delta}$	44	51	37	11,3	18,5	-	-	-	-	1,1	0,62	-	
	$Nd_{0,6}Ba_{0,4}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\delta}$	72	68	54	13,5	20,9	-	-	-	-	-	-	-	

Список использованных источников к Приложению А

1. Xiao, Y. Tailoring $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ cobalt-free perovskites with zinc as triple-conducting cathodes for protonic ceramic fuel cells / Y. Xiao, D. Bao, Z. Wang, Y. Wang, T. He // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 57. – P. 880–888.

2. Ye, Q. Facile Deficiency Engineering in a Cobalt-Free Perovskite Air Electrode to Achieve Enhanced Performance for Protonic Ceramic Fuel Cells / Q. Ye, H. Ye, Z. Ma, H. Lin, B. Zhao, G. Yang, F. Dong, M. Ni, Z. Lin, S. Zhang // Small. – 2024. – V. 20. – P. e2307900.

3. Qi, H. Self-assembled, high-performing cobalt-free $Ba_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.8}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$ ($A=Sr^{2+}/Sm^{3+}$) composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / H. Qi, P. Qiu, T. Zhang, D. Liu, M. Cheng, B. Tu // Ceramics International. – 2022. – V. 48, #. 19, pt. A. – P. 27814–27821.

4. Zou, D. The $BaCe_{0.16}Y_{0.04}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ nanocomposite: a new high-performance cobalt-free triple-conducting cathode for protonic ceramic fuel cells operating at reduced temperatures / D. Zou, Y. Yi, Y. Song, D. Guan, M. Xu, R. Ran, W. Wang, W. Zhou, Z. Shao // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – V. 10. – P. 5381–5390.

5. Merkle, R. Impact of La doping on the crystalline phase and mixed ionic-electronic conductivities of $Ba_{0.5-x}La_{0.5+x}FeO_{3-\delta}$ ($0\leq x\leq 0.3$) solid solution / R. Merkle, Y. A. Ivanova, A. V. Kovalevsky, J. R. Frade // Ceramics International. – 2023. – V. 49. 14. – P. 23145–23154.

6. Tarutina, L. R. Electrochemical Activity of Original and Infiltrated Fe-Doped Ba(Ce,Zr,Y)O_3-Based Electrodes to Be Used for Protonic Ceramic Fuel Cells / L. R. Tarutina, A. V. Kasyanova, G. N. Starostin, G. K. Vdovin, D. A. Medvedev // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, iss. 11. – P. 1421.

7. Wang, Z. Rational design of perovskite ferrites as high-performance proton-conducting fuel cell cathodes / Z. Wang, Y. Wang, J. Wang, Y. Song, M. J. Robson, A. Seong, M. Yang, Z. Zhang, A. Belotti, J. Liu, A. Curcio, B. R. Kim, X. Meng, J. K. Kim, J. Kim, J. W. Han, F. Ciucci // Nature Catalysis. – 2022. – V. 5. – P. 777–787.

8. Wang, K. Cu doping enhanced the performance of $BaFe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ cathode for a proton-conducting solid oxide fuel cell at low temperature / K. Wang, Y. Cui, J. Ni, C. Ni // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 57. – P. 1316–1324.

9. Zhu, Z. Improving Electrocatalytic Activity of Cobalt-Free Barium Ferrite-Based Perovskite Oxygen Electrodes for Proton-Conducting Solid Oxide Cells via Introducing A-Site Deficiency / Z. Zhu, M. Zhou, Z. Fan, Q. Wu, K. Tan, Y. Liu, Y. Chen, J. Liu // ACS Applied Energy Materials. – 2023. – V. 6. – P. 5155–5166.

10. Lu, X. A cobalt-free Pr_6O_{11}–$BaCe_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ composite cathode for protonic ceramic fuel cells with promising oxygen reduction activity and hydration ability / X. Lu, Z. Yang, J. Zhang, X. Zhao, J. Chen, W. Liu, Y. Zhao, Y. Li // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 599. – P. 234233.

11. Wang, J. $BaZr_{0.1}Fe_{0.9-x}Ni_xO_{3-\delta}$ cubic perovskite oxides for protonic ceramic fuel cell cathodes / J. Wang, Z. Li, H. Zang, Y. Sun, Y. Zhao, Z. Wang, Z. Zhu, Z. Wei, Q. Zheng // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, iss. 15. – P. 9395–9407.

12. Zakharchuk, K. Synthesis and characterization of $Ba(Fe,Zr,Ni)O_{3-\delta}$ perovskites for potential electrochemical applications / K. Zakharchuk, A. Kovalevsky, A. Yaremchenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 956. – P. 170250.

13. Tong, H. A Novel Self-Assembled Cobalt-Free Perovskite Composite Cathode with Triple-Conduction for Intermediate Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells / H. Tong, M. Fu, Y. Yang, F. Chen, Z. Tao // Advanced Functional Materials. – 2022. – V. 32. – P. 2209695.

14. Zhou, X. Enhanced oxygen reduction reaction activity $BaCe_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells via Pr-doping / X. Zhou, N. Hou, T. Gan, L. Fan, Y. Zhang, J. Li, G. Gao, Y. Zhao, Y. Li // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 495. – P. 229776.

15. Yang, C. Cobalt-Free $BaFe_{0.6}Zr_{0.1}Y_{0.3}O_{3-\delta}$ Oxygen Electrode for Reversible Protonic Ceramic Electrochemical Cells / C. Yang, J. Li, A. Hu, J. Pu, B. Chi // Transactions of Tianjin University. – 2023. – V. 29. – P. 444–452.

16. Tarutina, L. Chemical stability aspects of $BaCe_{0.7-x}Fe_xZr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ mixed ionic-electronic conductors as promising electrodes for protonic ceramic fuel cells / L. Tarutina, I. Starostina, G. Vdovin, S. Pershina, E. Vovkotrub, A. Murashkina // Chimica Techno Acta. – 2023. – V. 10. – P. 202310414 (9 p.).

17. Koryakov, A. D. Evaluation of electrode-oriented properties of $BaFe_{1-x}Ce_xO_{3-\delta}$ / A. D. Koryakov, O. V. Merkulov, I. A. Leonidov, A. A. Markov, O. N. Leonidova, M. V. Patrakeev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2024. – V. 28. – P. 1953–1961.

18. Wei, Z. A free-cobalt barium ferrite cathode with improved resistance against CO_2 and water vapor for protonic ceramic fuel cells / Z. Wei, Z. Li, Z. Wang, Y. Zhao, J. Wang, J. Chai // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – P. 13490–13501.

19. Lyagaeva, J. Designing a protonic ceramic fuel cell with novel electrochemically active oxygen electrodes based on doped Nd0.5Ba0.5FeO3−δ / J. Lyagaeva, N. Danilov, A. Tarutin, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Dalton Transactions. – 2018. – Vol. 47, iss. 24. – P. 8149–8157.

20. Cui, J. Low thermal expansion material $Bi_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ in application for proton-conducting ceramic fuel cells cathode / J. Cui, J. Wang, X. Zhang, G. Li, K. Wu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, iss. 38. – P. 21127–21135.

21. Oz, A. Evolutionary Programming Based Approach for SOFC Cathode Characterization: A Case Study on Co-Free Mixed Conducting Perovskites / A. Oz, D. Gelman, Y. Tsur, K. Singh, V. Thangadurai // ECS Transactions. – 2017. – V. 78. – P. 2099–2107.

22. Liu, J. A novel anions and cations co-doped strategy for developing high-performance cobalt-free cathode for intermediate-temperature proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Liu, Z. Jin, L. Miao, J. Ding, H. Tang, Z. Gong, R. Peng, W. Liu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 11079–11087.

23. Yang, Z. A novel cobalt-free $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$–$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\alpha}$ composite cathode for solid oxide fuel cells / Z. Yang, W. Wang, J. Xiao, H. Zhang, F. Zhang, G. Ma, Z. Zhou // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 204. – P. 89–93.

24. Wang, Z. $Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{0.8}Zn_{0.2}O_{3-\delta}$ cobalt-free perovskite as a triple-conducting cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Wang, P. Lv, L. Yang, R. Guan, J. Jiang, F. Jin, T. He // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 19139–19146.

25. Zhou, J. Evaluation of cobalt-free $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / J. Zhou, X. Jin, J. Wang, S. He // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 8795–8798.

26. Xia, Y. A novel cobalt-free cathode with triple-conduction for proton-conducting solid oxide fuel cells with unprecedented performance / Y. Xia, Z. Jin, H. Wang, Z. Gong, H. Lv, R. Peng, W. Liu, L. Bi // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7. – P. 16136–16148.

27. Ding, X. Electrode redox properties of $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ as cobalt free cathode materials for intermediate-temperature SOFCs / X. Ding, X. Gao, W. Zhu, J. Wang, J. Jiang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – P. 12092–12100.

28. Shi, H. Electrochemical Performance of Cobalt-free $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / H. Shi, Z. Ding, G. Ma // Fuel Cells. – 2016. – V. 16. – P. 258–262.

29. Yan, L. Investigation of cobalt-free perovskite $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Yan, H. Ding, Z. Zhu, X. Xue // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196, iss. 22. – P. 9352–9355.

30. Zhang, Y. Performance of Cobalt-free $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ Cathode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / Y. Zhang, Y. Yang, W. Wang // Fuel Cells. – 2012. – V. 12. – P. 749–753.

31. Yan, L. High performance $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Fe_{0.9-x}Sn_xY_{0.1}O_{3-\delta}$-SDC as cobalt-free cathode for intermediate-temperature proton-conducting solid oxide fuel cells with $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte / L. Yan, J. Liu, J. Wang, B. Lin // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 786. – P. 163–168.

32. Xia, Y. A novel $BaFe_{0.8}Zn_{0.1}Bi_{0.1}O_{3-\delta}$ cathode for proton conducting solid oxide fuel cells / Y. Xia, X. Xu, Y. Teng, H. Lv, Z. Jin, D. Wang, R. Peng, W. Liu // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 25453–25459.

33. Ling, Y. Potentiality of cobalt-free perovskite $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ as a single-phase cathode for intermediate-to-low-temperature solid oxide fuel cells / Y. Ling, Z. Wang, L. Zhang, B. Lin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 14323–14328.

34. Ding, H. Preparation and characterization of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$-$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / H. Ding, B. Xue // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 9830–9835.

35. Tao, Z. Novel cobalt-free cathode materials $BaCe_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Tao, L. Bi, Z. Zhu, W. Liu // Journal of Power Sources. – 2009. – V. 194. – P. 801–804.

36. Jing, J. $Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite as efficient cathode electrocatalysts for proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Jing, Z. Lei, Z. Wu, Z. Wang, H. Yu, Z. Yang, S. Peng // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – V. 42, №. 14. – P. 6566–6573.

37. Zhou, X. Enhanced oxygen reduction reaction activity of $BaCe_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells via Pr-doping / X. Zhou, N. Hou, T. Gan, L. Fan, Y. Zhang, J. Li, G. Gao, Y. Zhao, Y. Li // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 495. – P. 229776.

38. Wu, Y. High performance $BaCe_{0.5}Fe_{0.5-x}Bi_xO_{3-\delta}$ as cobalt-free cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Y. Wu, J. Hou, Z. Gong, L. Miao, H. Tang, C. Xia // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. — V. 790. – P. 251–259.

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

40. Zhao, L. Cobalt-free oxide $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cell cathode / L. Zhao, B. He, Y. Ling, Z. Xun, R. Peng, G. Meng, X. Liu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, №. 8. – P. 3769–3774.

41. Wang, Y. Structure and electrochemical properties of cobalt-free perovskite cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Y. Wang, T. Gan, N. Hou, J. Li, G. Gao, Y. Zhao, Y. Li // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 278. – P. 313–320.

42. Okiba, T. Preparation of $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (x = 0.1–0.6) with cubic perovskite phase and random distribution of oxide ion vacancy and their electrical conduction property and thermal expansion behavior / T. Okiba, T. Sato, F. Fujishiro, E. Niwa, T. Hashimoto // Solid State Ionics. – 2017. – V. 308. – P. 138–144.

43. Yang, X. Improving stability and electrochemical performance of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ electrode for symmetrical solid oxide fuel cells by Mo doping / X. Yang, R. Li, Y. Yang, G. Wen, D. Tian, X. Lu, Y. Ding, Y. Chen, B. Lin // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 831. – P. 154711.

44. Ling, Y. Potentiality of cobalt-free perovskite $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ as a single-phase cathode for intermediate-to-low-temperature solid oxide fuel cells / Y. Ling, X. Zhang, Z. Wang, S. Wang, L. Zhao, X. Liu, B. Lin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38, №. 33. – P. 14323–14328.

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

46. Wei, B. Synthesis, electrical and electrochemical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ perovskite oxide for IT-SOFC cathode / B. Wei, Z. Lü, X. Huang, M. Liu, N. Li, W. Su // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 176, №. 1. – P. 1–8.

47. Tarutina, L. R. Doped $(Nd,Ba)FeO_3$ oxides as potential electrodes for symmetrically designed protonic ceramic electrochemical cells / L. R. Tarutina, J. G. Lyagaeva, A. S. Farlenkov, A. I. Vylkov, G. K. Vdovin, A. A. Murashkina, A. K. Demin, D. A. Medvedev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. — V. 24, №. 7. – P. 1453–1462.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Особенности термомеханического поведения $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ и $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$

Для дилатометрических кривых, полученных на воздухе для $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ материалов (**рисунок Б1**), можно выделить два линейных участка, которые соответствую низко- и высокотемпературным областям. Изменение относительных размеров образца в области низких температур обусловлено только термическими эффектами (термическое расширение или усадка в зависимости от режима измерений). Изменение наклона кривой в области высоких температур связано с потерей кислорода решетки и образованием кислородных вакансий. Этот процесс также сопровождается частичным восстановлением ионов Fe^{4+} до Fe^{3+} (воздух, Ar) или до Fe^{2+} и даже Fe^0 (влажный H_2), что приводит к увеличению средних ионных радиусов Fe-ионов и, как следствие, к увеличению решетки (а также других размерных характеристик). В режиме охлаждения происходит обратный процесс окисления катионов Fe^{3+} до Fe^{4+}. Именно поэтому излом на дилатометрических кривых, снятых на воздухе, более выражен, тогда как зависимости, полученные при съемке в аргоне и водороде, не имеют столь сильного изгиба. Также следует отметить, что увеличение концентрации бария приводит к более выраженному увеличению линейных размеров образца во всех атмосферах. Этот процесс также можно объяснить увеличением параметра решетки, связанным с тем, что ионный радиус бария больше, чем у исследуемых лантаноидов.

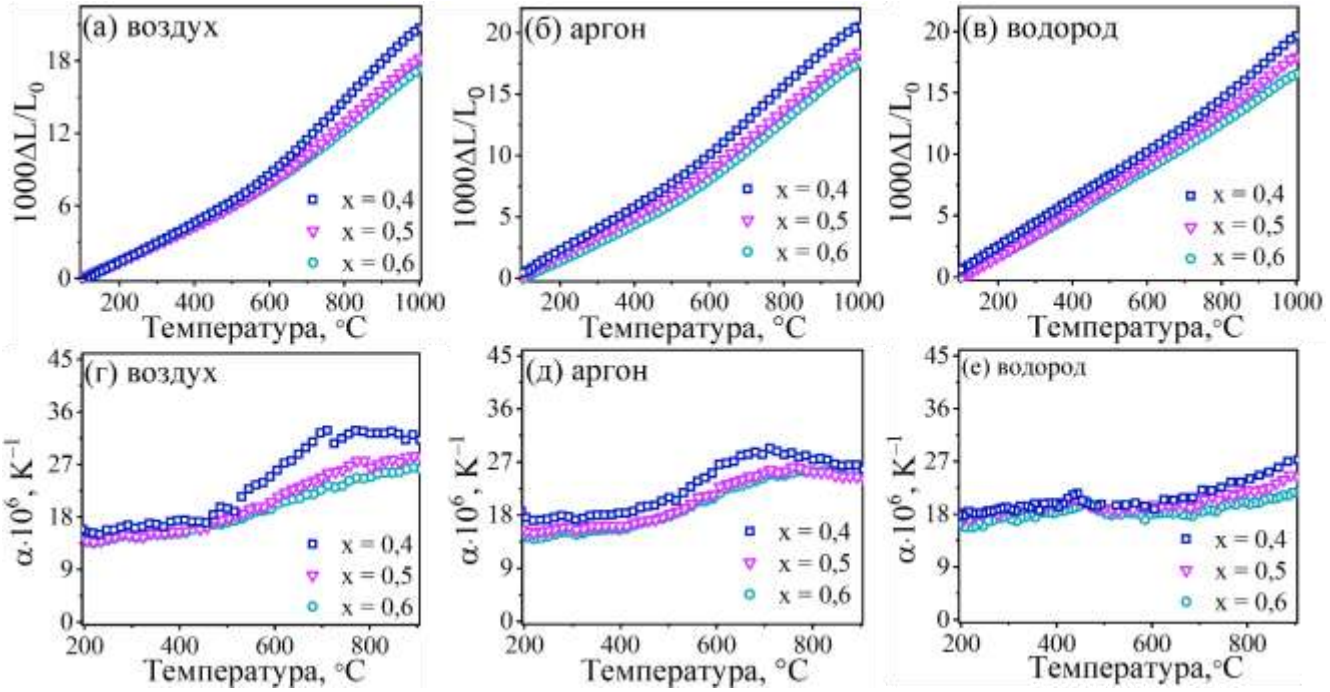


Рисунок Б1 – Сравнение дилатометрических кривых (а, б и в) и ТКЛР (г, д и е) для керамических материалов $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$, полученные в атмосфере воздуха, аргона и водорода в режиме охлаждения

На **рисунке Б2** приведены дилатометрические кривые керамического образца $Ba_{0,4}La_{0,6}FeO_{3-\delta}$ в качестве примера в различных атмосферах. В воздухе железо частично восстанавливается до Fe^{3+} в области высоких температур, но при охлаждении железо имеет тенденцию частично окисляться до Fe^{4+}, что объясняет практически идентичный характер кривых нагрева и охлаждения. В атмосфере аргона катионы железа также частично восстанавливаются, образуя окислительно-восстановительную пару Fe^{4+}/Fe^{3+}, соотношение которых зависит от температуры и pO_2. При охлаждении содержание кислорода в атмосфере Ar становится достаточным для окисления Fe^{3+} до Fe^{4+} и наблюдается химическое сжатие образца. Процессы, сопровождающие химическое расширение/сжатие, а именно окисление/восстановление редокс-пары Fe^{4+}/Fe^{3+}, являются частично обратимыми, о чем можно судить по характеру изменения кривых дилатометрии при нагревании и охлаждении.

Резкое изменение относительных линейных размеров в высокотемпературном интервале при нагревании во влажном H_2 связано с более глубоким восстановлением ионов железа. Практически линейный характер кривой охлаждения свидетельствует о том, что обратного процесса окисления железа не происходит и изменение относительных размеров образца связано в основном с термической усадкой. Для проверки данного утверждения экспериментальные данные были пересчитаны в температурные зависимости ТКЛР, (**рисунок Б2г, д и е**). Характер изменения ТКЛР в атмосферах воздуха и аргона обусловлен процессами окисления/восстановления ионов железа, которые зависят от режимов измерений. Значения ТКЛР в атмосфере аргона выше, чем в воздухе. Это также можно объяснить более глубокой степенью восстановления железа. В сильно восстановительных условиях (водород) резкое увеличение ТКЛР в диапазоне температур 700–900 °C при нагревании связано с химическим восстановлением $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Однако поведение ТКЛР при охлаждении во влажном водороде близко к линейной форме без видимых изгибов, что подтверждает чисто термическую усадку этих ферритов из-за отсутствия обратного процесса окисления Fe-ионов.

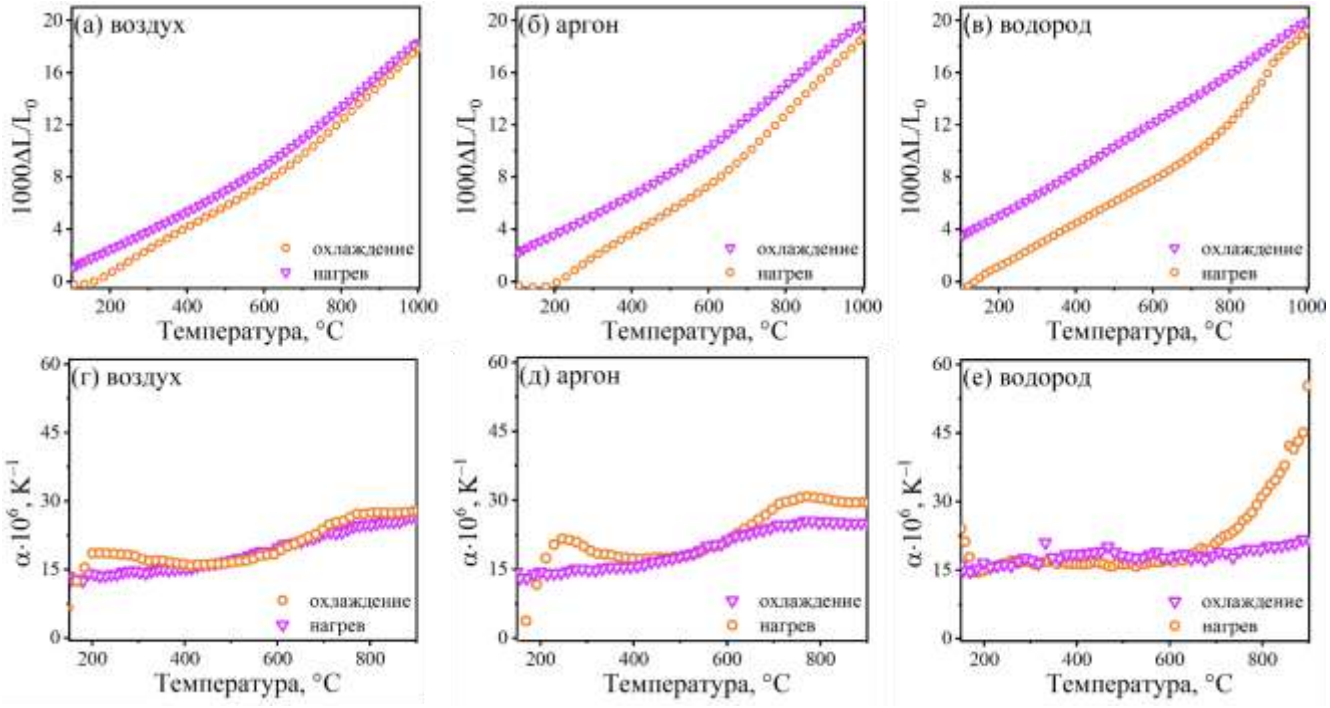


Рисунок Б2 – Дилатометрические кривые полученные в режиме охлаждения и нагрева для материалов $Ba_{0,4}La_{0,6}FeO_{3-\delta}$ в различных атмосферах

Термомеханическое поведение материалов $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ описывается теми же закономерностями, которые наблюдались для систем $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ (**см. раздел 3.2**) и $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ (**Приложение Б**). Так, расширение/усадка этих материалов при изменении внешних параметров (температуры, атмосферы) также регулируется процессами окисления и восстановления железа (Fe), а значения ТКЛР тем выше, чем больше концентрация бария в А-подрешетке (**Рисунок Б3**). Nd в качестве допанта в А-подрешётке обеспечивает меньшие ТКЛР, чем при введении La, но большие чем при использовании Pr.

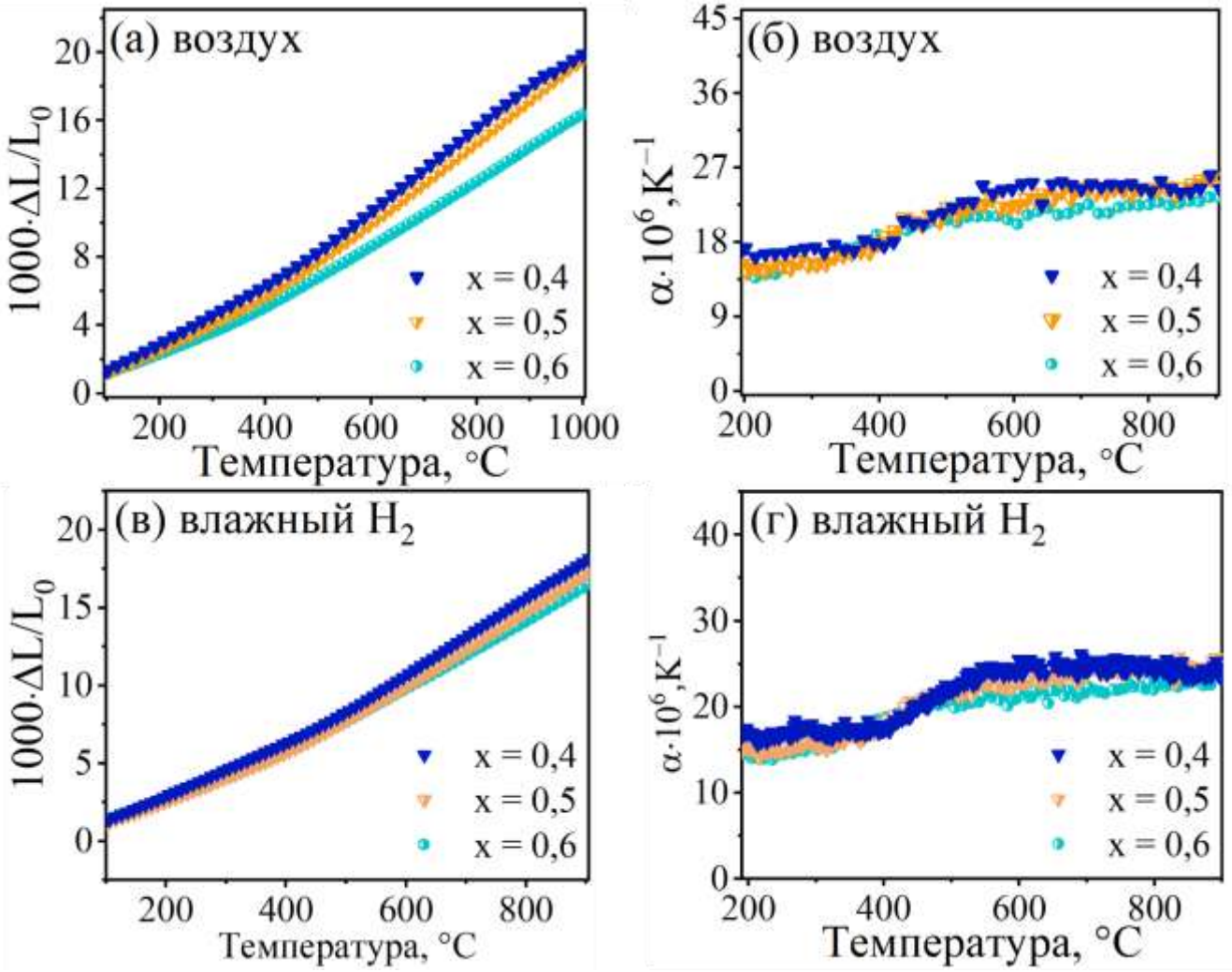


Рисунок Б3 – Сравнение дилатометрических кривых (а, в) и ТКЛР (б, г) для керамических материалов $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$, полученные в атмосфере воздуха и влажного водорода в режиме охлаждения

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Микроструктура медь-допированного $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$

Интересное явление наблюдалось при использовании меди в качестве допанта материалов на основе $Pr_{0,6}Ba_{0,4}FeO_{3-\delta}$. В окислительных условиях зафиксировано образование выраженных кубических (прямоугольных) зерен керамики с четкими вершинами, ребрами и гранями (**рисунок В1г**), в отличие от Ni- и Co-допированных образцов (**рисунок В1а**). Относительная плотность материалов, содержащих медь, тем не менее оказалась высокой, со значениями, превышающими 94 %.

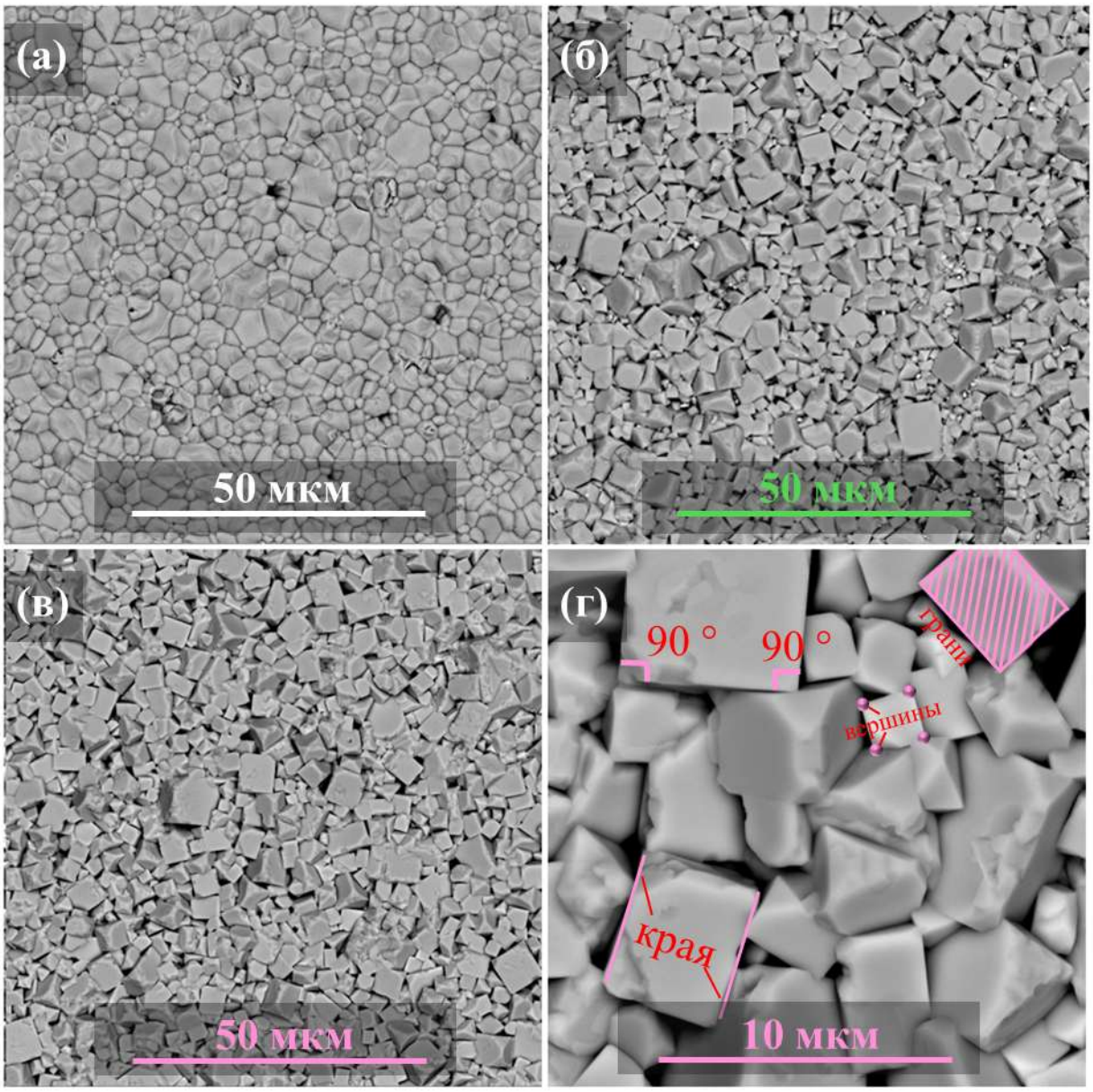


Рисунок В1 - Микроструктура образцов спеченной керамики: PBFN (а), PBFCu-0,91 (б) и PBFCu (в, г). Панель (г) представляет собой увеличенный участок панели (в)

Наличие прямоугольных зерен является аномальным явлением, поскольку такие зерна нетипичны для поликристаллических сложных оксидных материалов, предназначенных для использования в высокотемпературных установках. Наш анализ не выявил подобных микроструктурных особенностей в материалах электролита или электродов ТОТЭ. Однако имеется несколько сообщений о диэлектрических (и часто композитных) материалах с аналогичными квазикубическими зернами [1–4]. Такая необычная форма зерен может объясняться небольшой атомной диффузией во время спекания материала или неоднородными движущими силами роста зерен. Помимо этого, образование подобных зерен может определяться механизмом спекания в жидкой фазе. Как можно видеть, природа допанта (никель и медь) в исследуемых ферритах различна. Жидкая фаза может образовываться в обоих случаях для керамики, содержащей барий. Однако температуры ликвидуса равны 1150 °C для системы BaO–NiO [5] и около 900 °C для BaO–CuO [6]. Образование зерен прямоугольной формы можно объяснить более низкими температурами, при которых может появляться жидкая фаза во время спекания керамики, что изменяет механизм роста зерен.

Кроме того, после высокотемпературной обработки материалов в атмосфере влажного водорода на поверхности керамических зерен наблюдалось появление наночастиц железа/меди для PBFCu и PBFCu-0,91 материалов (**рисунок В2**). СЭМ-анализ Cu-допированных образцов, проведенный в режиме обратно рассеянных электронов, выявил образование частиц со структурой «ядро-оболочка» (**рисунок В2б–г**). Различный состав ядра и оболочки является характерной особенностью таких частиц [7–9]. Их образование можно объяснить более высокой восстановительной способностью меди, которая выделяется из решетки перовскита раньше железа (или при более низкой температуре). В результате для железа, выделенного из структуры, энергетически более выгодно восстанавливаться на уже сформировавшихся частицах металлической меди, а не на поверхности оксида. Восстановление железа на частицах меди из-за их металлического сродства, что приводит к образованию двухслойных частиц типа «ядро-оболочка».

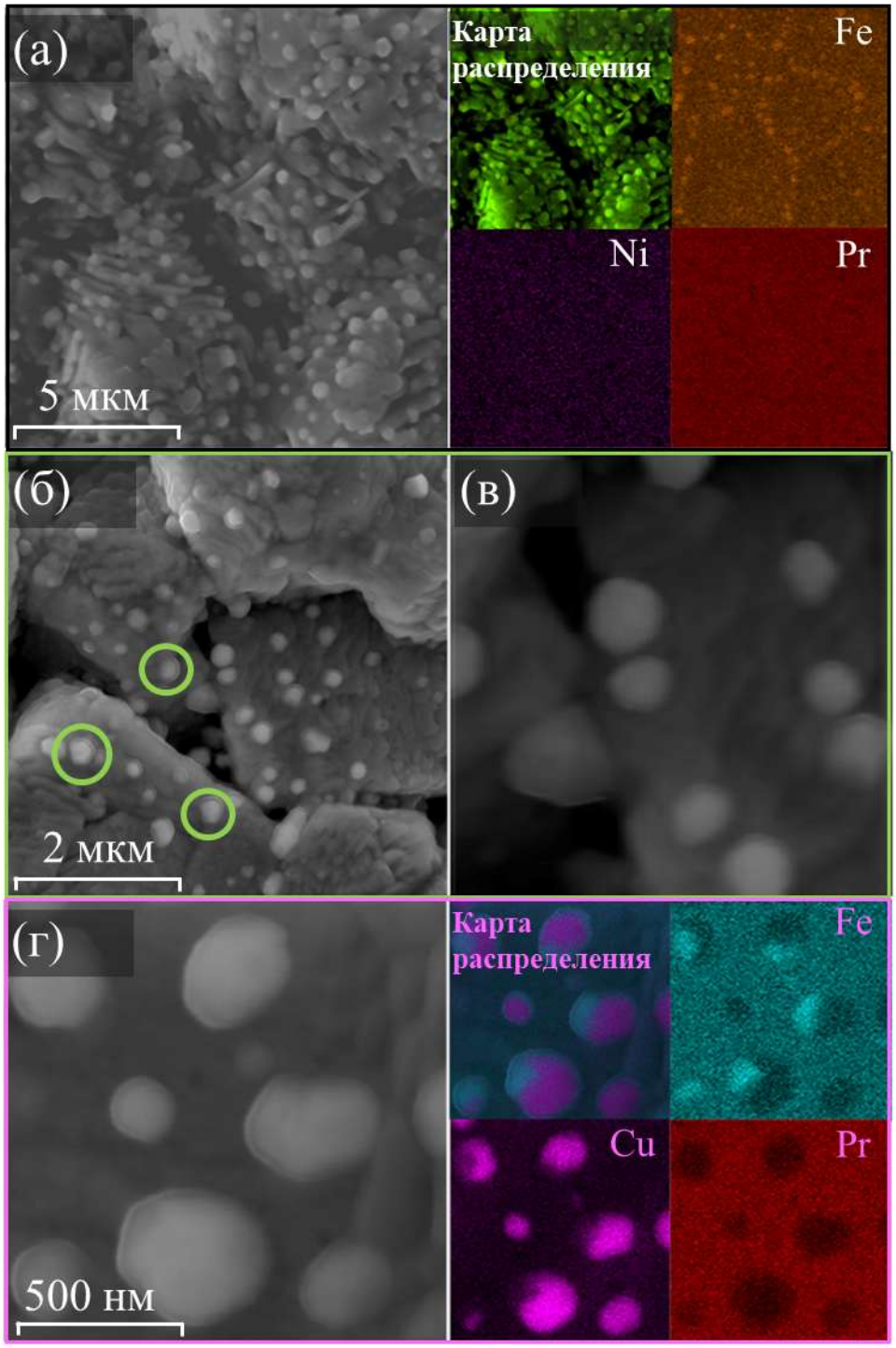


Рисунок В2 - Микроструктура образцов керамики после восстановительного обжига при 900 °C: PBFN (а), PBFCu-0,91 (б и в) и PBFCu (г), а также соответствующие карты распределения элементов

Список использованных источников к Приложению В

1. Sumang, R. Next-generation hybrid nanogenerators using giant piezoelectric lead-free KNNS composites for sustainable self-powered electronics / R. Sumang, T. Charoonsuk, T. Bongkarn,

T.-W. Chiu, N. Vittayakorn, Ph. Panpho // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – V. 1010. – P. 177681.

2. Kumar, A. Synthesis, phase confirmation and electrical properties of (1 − x)KNNS−xBNZSH lead-free ceramics / A. Kumar, S. Kumari, V. Kumar, P. Kumar, V. N. Thakur, A. Kumar, P. K. Goyal, A. Arya, A. L. Sharma // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2022. – V. 33. – P. 6240–6252.

3. Zhang, J. High strain response and low hysteresis in $BaZrO_3$-modified KNN-based lead-free relaxor ceramics / J. Zhang, Z. Liu, T. Zhang, R. Sun, X. Zhao, B. Yang, J. Ding // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – V. 32. – P. 16715–16725.

4. Gaur, A. Analysis of structural, dielectric and conduction mechanism of $Ba(Mn_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ electroceramic / A. Gaur, S. Singh, Sunny, A. Debnath // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2024. – V. 35. – P. 865.

5. Lander, J. J. The Phase System BaO-NiO / J. J. Lander // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – V. 73. – P. 2450–2452.

6. Wang, M. The Exsolution of Cu Particles from Doped Barium Cerate Zirconate via Barium Cuprate Intermediate Phases / M. Wang, E. I. Papaioannou, I. S. Metcalfe, A. Naden, C. D. Savaniu, J. T. S. Irvine // Advanced Functional Materials. – 2023. – V. 33. – P. 2302102.

7. Wang, R.-T. An Overview on the Novel Core-Shell Electrodes for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Using Polymeric Methodology / R.-T. Wang, H.-Y. Chang, J.-C. Wang // Polymers. – 2021. – V. 13. – P. 2774.

8. Ruh, T. Exsolution on perovskite oxides: morphology and anchorage of nanoparticles / T. Ruh, D. Berkovec, F. Schrenk, C. Rameshan // Chemical Communications. – 2023. – V. 59. – P. 3948–3956.

9. Liu, S. The effects of nano-socketed metal particles over perovskite surfaces on the electrochemical synthesis of high-value fuels / S. Liu, L.-B. Liu, Y.-F. Tang, Q.-L. Pan, Y. Sun, X.-Z. Fu, J.-L. Luo, S. Liu // Journal of Power Sources. – 2024. – V. 621. – P. 235339.