

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

На правах рукописи

Старостина Инна Анатольевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ
ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СТАННАТА БАРИЯ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Медведев Дмитрий Андреевич
доктор химических наук

Екатеринбург – 2023

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Литературный обзор.....	13
1.1 Твердооксидные электрохимические устройства	13
1.2 Функциональные свойства протонпроводящих электролитов	18
1.3 Квазихимическое описание протонпроводящих электролитных материалов	19
1.4 Основные представители протонпроводящих электролитов.....	22
1.5 Положение BaSnO ₃ среди других типов протонных проводников	25
1.6 Стратегии получения порошковых и плотных керамических материалов на основе BaSnO ₃	26
1.6.1 Метод твердофазного синтеза.....	27
1.6.2 Растворные методы синтеза	28
1.6.3 Подходы к спеканию керамических материалов	30
1.6.4 Применение спекающих добавок	31
1.7 Гидратационные свойства BaSnO ₃	33
1.8 Транспортные свойства BaSnO ₃	35
1.8.1 Общая электропроводность материалов на основе станната бария.....	35
1.8.2 Электропроводность BaSnO ₃ в зависимости от pO ₂	36
1.8.3 Объемный и зернограничный перенос.....	38
1.9 Обоснование выбора объектов исследования, постановка цели и задач.....	40
Глава 2 Экспериментальные методы.....	41
2.1 Получение порошковых и плотных керамических материалов	41
2.1.1 Материалы на основе цирконата бария	42
2.1.2 Материалы на основе церата бария	42
2.1.3 Материалы на основе станната бария	42
2.2 Методы аттестации порошковых и плотных керамических материалов.....	43
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	43
2.2.2 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ	43
2.2.3 Растровая электронная микроскопия	44
2.2.4 Анализ химического состава.....	44
2.2.5 Определение относительной плотности	44
2.2.6 Термогравиметрический анализ	45
2.3 Методы исследования керамических свойств материалов	45
2.3.1 Дилатометрические исследования.....	45

2.3.2	Определение химической устойчивости.....	46
2.4	Методы исследования транспортных свойств керамических материалов	46
2.4.1	Электрохимическая импедансная спектроскопия.....	46
2.4.2	Четырехзондовый метод измерения электропроводности на постоянном токе	47
Глава 3	Модификация оловом материалов на основе BaCeO_3 и BaZrO_3	49
3.1	Функциональные свойства материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	49
3.1.1	Фазовый состав и особенности микроструктуры.....	49
3.1.2	Химическая устойчивость в CO_2 - и H_2O -содержащих атмосферах	52
3.1.3	Транспортные свойства при высоких температурах	52
3.1.4	Транспортные свойства при низких температурах.....	59
3.2	Функциональные свойства материалов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	62
3.2.1	Фазовый состав и особенности микроструктуры.....	63
3.2.2	Гидратационные свойства	65
3.2.3	Транспортные свойства при высоких температурах	66
3.2.4	Транспортные свойства при низких температурах.....	69
3.2.5	Термическое расширение	71
3.3	Выводы к Главе 3.....	72
Глава 4	Физико-химические свойства Sc-допированного станната бария	74
4.1	Структурные и термомеханические свойства $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$	74
4.1.1	Фазовый состав при комнатной температуре.....	74
4.1.2	Высокотемпературный рентгенофазовый анализ	76
4.1.3	Нейтроннография	84
4.1.4	Дилатометрический анализ	86
4.2	Особенности микроструктуры плотной и пористой керамики состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$	88
4.3	Гидратационные свойства	90
4.4	Транспортные свойства пористых материалов	90
4.4.1	Окислительные условия	90
4.4.2	Восстановительные условия	93
4.4.3	Электропроводность пористых керамических материалов в зависимости от парциального давления кислорода.....	96
4.4.4	Электропроводность плотных керамических материалов в зависимости от парциального давления кислорода.....	98
4.5	Выводы к Главе 4.....	100
Глава 5	Физико-химические свойства Y-допированного станната бария	102
5.1	Структурные и термомеханические свойства $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$	102

5.1.1	Фазовый состав при комнатной температуре.....	102
5.1.2	Высокотемпературный рентгенофазовый анализ	104
5.1.3	Дилатометрический анализ	110
5.1.4	Химическая устойчивость	114
5.1.5	Микроструктура	117
5.2	Транспортные свойства $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$	118
5.2.1	Электропроводность $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода.....	118
5.2.2	Объемный и зернограничный транспорт	123
5.3	Выводы к Главе 5.....	127
Заключение.....		129
Список литературы		131
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....		148
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....		156
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....		163

Введение

Актуальность темы

Технологии водородной энергетики формируют важный современный вектор рационального перехода от неконтролируемого потребления ископаемых видов топлива к экологичной и устойчивой концепции преобразования химических энергоресурсов [1–3]. Последнее является необходимым условием поддержания экологической стабильности, а также смягчения последствий углеродных выбросов и соответствующих изменений климата. Водородная энергетика включает в себя ряд перспективных направлений, которые в настоящее время находятся на различных стадиях своего развития – от лабораторных исследований до ввода в эксплуатацию крупномасштабных промышленных процессов и технологий [4,5]. Среди них большое значение имеют технологии на основе твердооксидных топливных элементов и электролизеров, обладающие рядом ключевых преимуществ [6–8], включая очень высокую эффективность преобразования энергии, хорошие мощностные характеристики и эксплуатационную устойчивость по отношению к углеводородным газам.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой важный тип твердооксидных электрохимических устройств благодаря их способности обеспечивать прямое преобразование химической энергии различных видов топлива (водород, аммиак, легкие углеводороды, легкие спирты) в электрическую [9–11]. В силу отсутствия промежуточных этапов генерации тепла и механической работы КПД таких устройств выше по сравнению с большинством известных способов производства электроэнергии. Тем не менее, традиционные ТОТЭ требуют высоких рабочих температур (800–900°C), в пределах которых используемые электролиты (например, YSZ) обладают приемлемой ионной проводимостью [12–14]. Высокая рабочая температура накладывает серьезные ограничения на выбор материалов, предполагает технологически сложные процессы изготовления, приводит к удорожанию материалов, а также снижает срок службы топливных элементов из-за ускорения процессов, связанных с химическими взаимодействиями или микроструктурными изменениями [15,16].

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время ведутся активные исследования, направленные на снижение рабочих температур ТОТЭ до средних, т.е. от 500 до 800 °С. Было изучено множество семейств кислород-проводящих соединений, но лишь немногие из них обладают одновременно хорошими механическими свойствами, химической устойчивостью как в окислительной, так и в

восстановительной атмосфере, высокой ионной электропроводностью и малым уровнем электронной проводимости. Другое направление исследований сосредоточено на протонпроводящих материалах, поскольку перенос протонов, как правило, является процессом с низкой энергией активации. Это означает, что электропроводность протонпроводящих соединений в среднетемпературном диапазоне может быть выше, чем у традиционных кислород-ионных аналогов [17].

Основные представители протонпроводящих электролитов хорошо изучены. Например, наиболее привлекательными системами считаются цераты и цирконаты бария (BaCeO_3 и BaZrO_3) [18–20]. Однако материалы этих систем имеют недостатки, связанные с химической неустойчивостью цератов бария и недостаточной электропроводностью цирконатов бария. Одна из стратегий, используемых для преодоления этих недостатков, предполагает создание твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ [21,22]. Тем не менее, приемлемая химическая устойчивость достигается только при высоких концентрациях циркония в этих растворах, что неблагоприятно с точки зрения зернограничного переноса [14]. Другая стратегия заключается в поиске альтернативных перовскитных систем, которые демонстрируют протонный перенос. Согласно литературному анализу среди таких перовскитов можно отметить материалы на основе гафнатов, торатов, станнатов бария, информация по которым, тем не менее, представлена в литературе довольно фрагментарно. Среди обозначенных альтернативных систем станнаты бария (BaSnO_3) являются одними из наиболее перспективных протонных проводников. Настоящая диссертационная работа посвящена комплексному изучению функциональных свойств этих материалов, включая исследования влияния частичного замещения оловом известных протонных проводников на основе церата и цирконата бария, а также глубокое изучение физико-химических свойств станнатов бария в зависимости от типа и концентрации акцепторного допанта.

Цель работы – разработка новых подходов к химическому дизайну Sn-содержащих перовскитов (на примерах замещенных оловом церата и цирконата бария, а также станната бария), установление взаимосвязей между их составом, структурой и физико-химическими свойствами и определение наиболее перспективных материалов для применения в электрохимических устройствах.

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

1. Получить однофазные материалы составов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5) и $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2). Установить влияние изовалентного замещения оловом на химическую устойчивость и транспортные свойства полученных цератов и цирконатов бария;

2. Получить однофазные порошковые и плотные керамические материалы составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), изучить закономерности изменения их кристаллической структуры и дефектной структуры во взаимосвязи с некоторыми функциональными свойствами (химической устойчивостью и термическим расширением);

3. Определить закономерности изменения транспортных свойств керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от природы и концентрации акцепторного допанта в широких диапазонах экспериментальных условий, реализуемых в электрохимических устройствах, включая изменения температуры от 200 до 900 °С, парциального давления кислорода от 10^{-20} до 0.21 атм и парциального давления паров воды от 10^{-5} до 0.30 атм.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Впервые синтезированы твердые растворы $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5) и $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2). Показано, что в системе церата бария введение олова благоприятно с точки зрения повышения химической устойчивости при небольшом снижении уровня ионной проводимости. В системе цирконата бария введение небольшого количества олова способствует росту ионной проводимости за счет увеличения степени гидратации по сравнению с исходным сложным оксидом.

2. Впервые синтезированы твердые растворы $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентрации акцепторного допанта ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4) с использованием оксида меди в количестве 0.5 масс.%, достаточном для формирования плотной керамики при пониженных температурах спекания (на 100–150 °С по сравнению со спеканием без применения оксида меди). Впервые показано, что фаза CuO локализована на границах зерен керамики, при этом ее объемная концентрация невысока, что способствует формированию свободных или частично покрытых CuO границ зерен, не препятствующих протонному переносу.

3. Установлены закономерности между изменением коэффициента термического расширения и гидратационными свойствами для керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. Определены температурные зависимости как относительного изменения параметров элементарной ячейки, так и линейных размеров керамических образцов. Для данных зависимостей проведена дифференциация на химический и термический вклады в общее расширение.

4. Впервые исследована электропроводность $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в широком диапазоне изменения экспериментальных условий (температура, парциальные давления кислорода и паров воды). Установлено, что с ростом концентрации акцепторного допанта электролитическая область станнатов расширяется, а ионная проводимость монотонно

увеличивается и не имеет концентрационного максимума, характерного для других протонпроводящих материалов.

5. Впервые исследованы особенности объемного и зернограничного транспорта для материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. Показано постепенное увеличение объемной и зернограничной электропроводности с ростом концентрации допанта вплоть до 40 мол. %.

Практическая значимость работы:

1. Введение олова в состав материалов на основе церата и цирконата бария улучшает их функциональные характеристики, что является перспективным подходом для разработки новых протонпроводящих электролитов для высокотемпературных применений.

2. Совокупность высокой степени гидратации и соответствующего наличия протонной проводимости, а также химической устойчивости материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ во влажных атмосферах служит базисом для создания на их основе протонных электролитов для твердооксидных электрохимических устройств.

3. За счет выраженного электронного транспорта как n-, так и p-типа слабодопированные составы станнатов ($0 \leq x \leq 0.15$) могут быть использованы в качестве компонента электродных материалов (керметы) или кислород-/водород-/паропроницаемых мембран.

4. С помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа и дилатометрии получены сведения о термическом и химическом расширении материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, что является важным с точки зрения выбора механически совместимых электродных материалов.

Методология и методы исследования

В рамках настоящей работы для получения материалов использованы методы цитрат-нитратного сжигания и твердофазного синтеза. Исследование физико-химических свойств материалов проведено с помощью комплекса экспериментальных методов, включая: рентгенофазовый анализ (в том числе высокотемпературный), растровую электронную микроскопию (в том числе дифракцию обратно-отраженных электронов), оптическую эмиссионную спектроскопию, нейтронографию, термогравиметрию, дилатометрию, 4-х зондовый метод измерений на постоянном токе, импедансную спектроскопию на переменном токе.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния олова на микроструктурные, гидратационные и транспортные свойства материалов на основе церата и цирконата бария составов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5) и $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2).
2. Результаты исследования влияния концентрации акцепторного допанта в составах $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4) на кристаллическую структуру и микроструктурные характеристики.
3. Особенности гидратации и термического расширения порошковых и керамических материалов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$.
4. Результаты исследования электротранспортных свойств керамики составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в широком диапазоне температур, парциального давления кислорода и паров воды. Разделение общей электропроводности на парциальные составляющие.
5. Особенности объемного и зернограничного транспорта в зависимости от концентрации допанта в системах $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ во взаимосвязи с микроструктурой керамики.

Личный вклад автора

Автором лично либо при его непосредственном участии выполнены: анализ литературных данных, синтез материалов, проведение исследований физико-химических свойств, обработка результатов, выявление закономерностей. Постановка цели и задач, выбор объекта и методов исследования, формулирование основных выводов, подготовка научных статей для международных рецензируемых журналов реализованы совместно с научным руководителем зав. лабораторией, д.х.н. Медведевым Д.А.

Высокотемпературный рентгенофазовый анализ выполнен с.н.с. Института физики им. В.А. Фока СПбГУ Мурашкиной А.А., химический состав проанализирован с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» н.с. Молчановой Н.Г., растровая электронная микроскопия и дилатометрические исследования выполнены м.н.с. Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Старостиним Г.Н., термогравиметрические исследования проведены м.н.с. Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Тарутиным А.П., измерение электропроводности 4-х зондовым методом на постоянном токе в различных газовых атмосферах выполнено н.с. Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Вдовиным Г.К. Анализ и интерпретация полученных данных выполнены соискателем вместе с указанными исполнителями.

Степень достоверности и апробация работы

Результаты исследований были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: рентгеновские дифрактометры Rigaku MiniFlex 600 и Rigaku Ultima IV, оснащенный высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500 (Rigaku Co. Ltd., Япония), растровый электронный микроскоп Mira 3 LMU (Tescan s.r.o., Чешская Республика) с детектором Oxford Instruments INCA Synergy Premium Nordlyz II F+, дилатометр Netzsch DIL 402 PC (Германия), термоанализатор Netzsch STA Jupiter 449 F3 (Германия), оснащенного генератором водяного пара Adrop Asteam DV2МК, потенциостат/гальваностат Amel 2550 (Италия), подключенный к анализатору частотных характеристик Materials M520 (Италия). Экспериментальные данные обработаны с помощью лицензионного программного обеспечения с учетом погрешностей приборов.

Основные результаты работы представлены на ряде конференций, совещаниях, форумах российского и международного уровня, а также отражены в научных статьях в международных рецензируемых журналах.

1) Список основных научных мероприятий:

1. XXX Зимняя Школа по химии твердого тела, Екатеринбург, Россия, 9 – 10 февраля 2021 года.
2. Solid State Proton Conductors (SSPC-20). Max Planck Institute for Solid State Research Lund University, Штудгарт, Германия. 27 сентября – 1 октября 2021 года.
3. V Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2021), Екатеринбург, Россия. 8 – 12 ноября 2021 года.
4. XXXII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия. 19 – 22 апреля 2022 года.
5. IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2022), Екатеринбург, Россия. 16 – 20 мая 2022 года.
6. 16th International meeting «Fundamental problems of solid state ionics» (FPSS16), Черноголовка, Россия. 27 июня – 3 июля 2022 года.
7. IV Байкальский материаловедческий форум (БМФ-2022), Улан-Удэ, Россия. 1 – 7 июля 2022 года.
8. Первый и второй Всероссийские семинары «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», Нальчик, Россия. 18 – 22 сентября 2022 года и 26 – 29 июня 2023 года.

9. XIX Российская конференция "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов", посвященная 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия. 17 – 21 сентября 2023 года.

2) *Список основных опубликованных работ, в том числе*

статьи:

1. Mineev, A. M. Maintaining pronounced proton transportation of solid oxides prepared with a sintering additive / A. M. Mineev, I. A. Zvonareva (Starostina), D. A. Medvedev, Z. Shao // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9, № 25. – P. 14553–14565. <https://doi.org/10.1039/D1TA03399A>.

2. Zvonareva (Starostina), I. A. Heavily Sn-doped barium cerates $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: Correlations between composition and ionic transport / I. A. Zvonareva (Starostina), L. R. Tarutina, G. K. Vdovin, J. G. Lyagaeva, A. R. Akhmadeev, D. A. Medvedev // Ceramics International. – 2021. – V. 47, № 18. – P. 26391–26399. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.050>.

3. Zvonareva (Starostina), I. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes / I. Zvonareva (Starostina), X.-Z. Fu, D. Medvedev, Z. Shao // Energy & Environmental Science. – 2022. – V. 15, № 2. – P. 439–465. <https://doi.org/10.1039/D1EE03109K>.

4. Zvonareva (Starostina), I. A. Enhanced transport properties of Sn-substituted proton-conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic materials / I. A. Zvonareva (Starostina), A. V. Kasyanova, A. P. Tarutin, G. K. Vdovin, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev // Journal of the American Ceramic Society. – 2022. – V. 105, № 3. – P. 2105–2115. <https://doi.org/10.1111/jace.18224>.

5. Zvonareva (Starostina), I. A. High-temperature transport properties of $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramic materials as promising electrolytes for protonic ceramic fuel cells / I. A. Zvonareva (Starostina), A. M. Mineev, N. A. Tarasova, X.-Z. Fu, D. A. Medvedev // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – V. 11, № 7. – P. 1131–1143. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0599-x>.

6. Zvonareva (Starostina) I. A. $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{SnO}_{4+\delta}$ layered barium stannate materials: Synthesis, electronic transport, and chemical stability / I. A. Zvonareva (Starostina), G. N. Starostin, M. T. Akopian, N. A. Tarasova, D. A. Medvedev // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 928. – P. 167170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167170>.

7. Kasyanova, A. V. Electrolyte materials for protonic ceramic electrochemical cells: Main limitations and potential solutions / A. V. Kasyanova, I. A. Zvonareva (Starostina), N. A. Tarasova, L. Bi, D. A. Medvedev, Z. Shao // Materials Reports: Energy. – 2022. – V. 2, № 4. – P. 100158. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2022.100158>.

8. Zvonareva (Starostina), I. A. Proton-conducting barium stannate for high-temperature purposes: A brief review / I. A. Zvonareva (Starostina), D. A. Medvedev // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – V. 43. – P. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.049>.

9. Zvonareva (Starostina), I. A. Ionic and electronic transport of dense Y-doped barium stannate ceramics for high-temperature applications / I. A. Zvonareva (Starostina), G. N. Starostin, M. T. Akopian, G. K. Vdovin, X.-Z. Fu, D. A. Medvedev // Journal of Power Sources. – 2023. – V. 565. – 232883. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232883>.

10. Zvonareva (Starostina), I. A. Thermal and chemical expansion behavior of hydrated barium stannate materials / I. A. Zvonareva (Starostina), G. N. Starostin, M. T. Akopian, A. A. Murashkina, X.-Z. Fu, D. A. Medvedev // Ceramics International. – 2023. – V. 49, № 13. – 21923–21931. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.016>.

и патент:

11. Пат. RU 2 804 606 С1 Российская Федерация, МПК G01N 27/417 (2006.01), G01R 31/00 (2006.01). Способ исследования электролитических свойств материалов со смешанным типом проводимости при пониженных температурах и установка для его осуществления / Звонарева (Старостина) И.А., Старостин Г.Н., Акопян М.Т., Вдовин Г.К., Тарасова Н.А., Медведев Д.А.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. Заявл. 04.05.2023; опубл. 02.10.2023, Бюл. № 28.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Материал изложен на 147 страницах и включает 15 таблиц, 73 рисунка, список цитируемой литературы из 244 наименований.

Глава 1 Литературный обзор

В настоящем разделе проанализированы литературные данные по современным достижениям в области дизайна твердооксидных топливных элементов, обозначены требования к электролитным материалам, рассмотрены основные классы протонпроводящих материалов на предмет соответствия перечисленным требованиям. Акцепторно-допированный станнат бария предложен как перспективный электролитный материал: рассмотрены особенности получения порошков и плотной керамики, а также функциональные свойства в сравнении с наиболее изученными системами. На основе проведенного анализа обоснован выбор объектов исследования, поставлены цель и задачи.

1.1 Твердооксидные электрохимические устройства

Твердооксидные устройства представляют собой многокомпонентные системы, осуществляющие различные электрохимические процессы при повышенных температурах. Наиболее известными представителями среди них являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и твердооксидные электролизеры (ТОЭ).

Твердооксидный электролит представляет собой центральный плотный слой твердооксидных устройств, заключенный между двумя пористыми электродами, **рисунок 1.1**. В случае традиционных кислородпроводящих систем, электролит обеспечивает электрохимический перенос ионов кислорода от одной границы раздела электролит/электрод к другой [6,9]. Ионы кислорода (восстановленная форма кислорода) образуются в результате электрохимических реакций. В частности, молекулы кислорода достигают границы раздела электролит/кислородный электрод (катод) и затем взаимодействуют с электронами:



Образовавшиеся ионы кислорода поступают от границы раздела электролит/кислородный электрод к границе раздела электролит/топливный электрод (анод) под действием электрохимической разности потенциалов. Вторая полуреакция происходит на стороне анода, что приводит к электрохимическому окислению топлива: **уравнение (1.2)** при использовании водорода, **уравнение (1.3)** при использовании монооксида углерода.



Таким образом, керамический электролит обеспечивает перенос ионов кислорода, который компенсируется электронным током, реализующимся через внешнюю цепь, к которой подключают нагрузку.

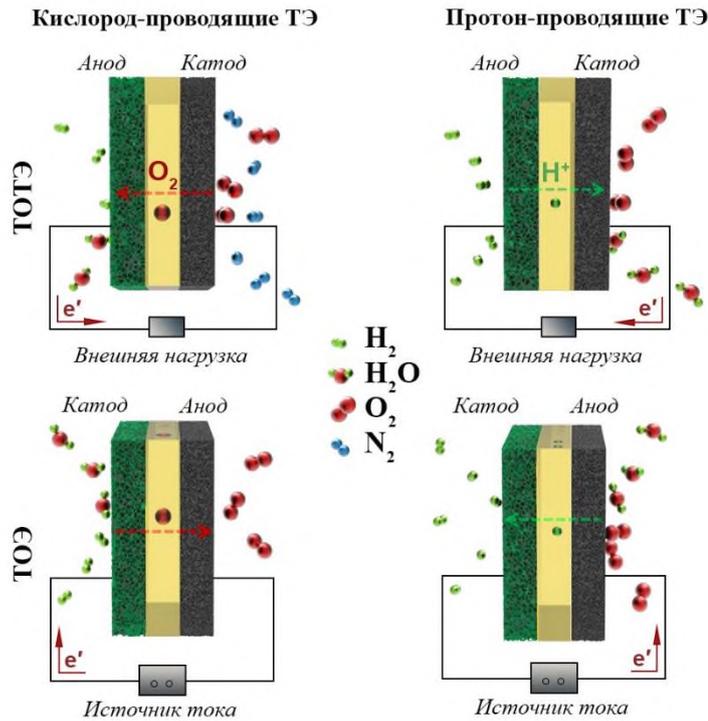
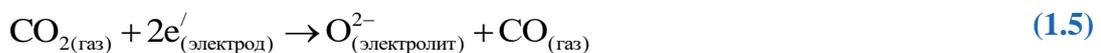
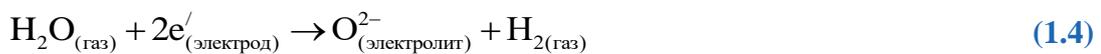


Рисунок 1.1 – Упрощенная схема работы ТОТЭ и ТОЭ на основе кислород-ионного и протонпроводящего электролитов

В ТОЭ на основе кислород-ионных электролитов [23,24], ионы кислорода образуются иначе. В этом случае в качестве источника кислорода выступают окисленные компоненты газовой атмосферы (H_2O или CO_2). При достижении границы раздела электролит/катод они электрохимически восстанавливаются (**уравнение (1.4)** – в случае воды, **уравнение (1.5)** – в случае углекислого газа) с образованием ионов кислорода.



Ионы кислорода переносятся на границу раздела электролит/анод с последующим образованием молекулярного кислорода посредством следующей полуреакции:

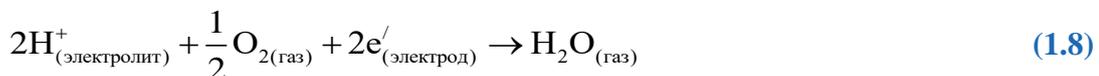


В этом режиме внешний ток, подаваемый на ТОЭ, преобразуется в соответствующий поток восстановленного продукта (H_2 и CO), который может быть использован для дальнейших практических приложений.

Помимо ТОТЭ и ТОЭ, основанных на кислород-ионных электролитах, значительный интерес вызывают протонпроводящие электролиты, и, соответственно, протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ) и протонно-керамические электролизеры (ПКЭ) [25,26]. Принципиальная особенность таких устройства заключается в транспортировке протонов в керамическом электролите. В ПКТЭ протоны образуются из водородсодержащей атмосферы следующим образом:



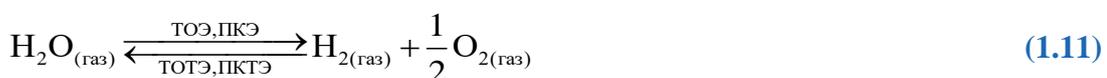
Затем данные носители заряда (H^+ в ионных- или OH° в квазихимических понятиях) перетекают с анода на катод, где происходит вторая полуреакция:



Аналогичным образом функционируют ПКЭ для электрохимического расщепления водяного пара на стороне кислородного электрода (**уравнение (1.9)**) с последующим получением водорода на стороне топливного электрода (**уравнение (1.10)**).



Как видно, работа ТОТЭ, ТОЭ, ПКТЭ и ПКЭ основана на общей реакции (**уравнение (1.11)**), направление которой зависит от режима работы и от типа используемых электролитов.



Несмотря на кажущуюся простоту работы твердооксидных топливных элементов и электролизеров, производительность и эффективность этих устройств находятся в тесной зависимости с функциональными свойствами составляющих их компонентов. Отклонение от заданного набора свойств является решающим фактором с точки зрения стабильности и долговечности этих устройств [27–29].

Использование протонпроводящих твердых электролитов считается рациональным способом снижения температуры работы электрохимических устройств благодаря возможности переноса протонов в сложных оксидах. В частности, малые масса/размер протонов, а также их высокая подвижность позволяют создавать низко- и среднетемпературные ПКТЭ/ПКЭ, диапазон рабочих температур которых смещается с 700–750 °С вплоть до 350–400 °С [30,31]. Первые работы, посвященные протонным керамическим электрохимическим ячейкам, были опубликованы Iwahara с соавт. в середине 1980-х годов [32–34]. За 2009–2011 гг. было опубликовано около 20 работ, в которых сообщалось об успешной аттестации единичных ПКТЭ [35]. Следующими ключевыми этапами модернизации таких топливных элементов стали: замена водорода на другие виды топлива (метан, этан), масштабирование установок ПКТЭ и ПКЭ, анализ их работы в обратимом формате, когда режим топливного элемента чередуется с режимом электролиза. Несмотря на многочисленные перспективные результаты (см. [таблицу 1.1](#)) [36–50], ПКТЭ и ПКЭ все еще далеки от коммерческого использования. Согласно исследованиям [51,52], традиционные ТОТЭ и ТОЭ уже прошли долговременные испытания в течение 10 000–100 000 ч. В то же самое время об изготовлении небольших стеков ПКТЭ/ПКЭ и результатах их испытаний в лабораторных масштабах сообщается лишь в нескольких недавних исследованиях [53,54].

Таблица 1.1 – Наиболее важные недавние работы по изготовлению и аттестации ПКТЭ

Составы электролита (Э) и катода (К) ^a	Удельная мощность	Особенности	Год	Источник
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ} (10 мкм) К: La _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.9} Mo _{0.1} O _{3-δ}	650 °С: 851 мВт см ⁻² 700 °С: 1174 мВт см ⁻²	Модификация La _{0.5} Sr _{0.5} FeO _{3-δ} молибденом	2021	[36]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ} (15 мкм) К: La _{0.5} Ca _{0.5} MnO _{3-δ}	600 °С: 486 мВт см ⁻² 650 °С: 701 мВт см ⁻² 700 °С: 1155 мВт см ⁻²	Модификация LaMnO ₃ кальцием	2021	[37]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (25 мкм) К: Ba(Co _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1}) _{0.95} Ni _{0.05} O _{3-δ}	500 °С: 270 мВт см ⁻² 550 °С: 450 мВт см ⁻² 600 °С: 660 мВт см ⁻²	Разработка нового тройного проводящего электрода с улучшенной электрохимической активностью и уменьшенным	2021	[38]

		термическим расширением		
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (24 мкм) К: La _{0.5} (Ba _{0.75} Ca _{0.25}) _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	600 °C: 311 мВт см ⁻² 650 °C: 489 мВт см ⁻² 700 °C: 716 мВт см ⁻²	Допирование кальцием La _{0.5} Ba _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} улучшает электрокаталитическую активность и уменьшает термическое расширение	2021	[39]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (30 мкм) К: La _{0.25} Sr _{2.75} FeNiO _{7-δ} -BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	500 °C: 95 мВт см ⁻² 550 °C: 187 мВт см ⁻² 600 °C: 334 мВт см ⁻²	Разработка нового электрода со структурой Раддлсдена-Поппера	2021	[40]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (14 мкм) К: La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} -BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	500 °C: 240 мВт см ⁻² 550 °C: 380 мВт см ⁻² 600 °C: 570 мВт см ⁻²	Введение пористого слоя BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} между Э и К	2021	[41]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (25 мкм) К: La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ} -BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	500 °C: 188 мВт см ⁻² 550 °C: 294 мВт см ⁻² 600 °C: 465 мВт см ⁻²	Трубчатый ПКТЭ с рабочей площадью электрода 2.3 см ²	2021	[42]
Э: BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (11 мкм) К: PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{1.5} Fe _{0.5} O _{5+δ}	500 °C: 420 мВт см ⁻² 550 °C: 625 мВт см ⁻² 600 °C: 815 мВт см ⁻²	Между Э и К вводится промежуточный слой Pd для улучшения электрохимических реакций на границе раздела фаз	2021	[43]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ} (42 мкм) К: BaCe _{0.2} Fe _{0.6} Pr _{0.2} O _{3-δ}	600 °C: 316 мВт см ⁻² 650 °C: 447 мВт см ⁻² 700 °C: 562 мВт см ⁻²	Допирование электрода BaCe _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ празеодимом для повышения его электрохимической активности	2021	[44]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ} (15 μm) К: BaFe _{0.8} Ce _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}	550 °C: 237 мВт см ⁻² 600 °C: 417 мВт см ⁻² 650 °C: 530 мВт см ⁻²	Предложен новый тройной проводящий электрод BaFe _{0.8} Ce _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}	2021	[45]
Э: BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (15.7 μm) К: PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{1.5} Fe _{0.5} O _{5+δ}	500 °C: 414 мВт см ⁻² 600 °C: 685 мВт см ⁻² 700 °C: 950 мВт см ⁻²	Данная работа подтверждает превосходные электрохимические свойства тройного проводящего материала PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{1.5} Fe _{0.5} O _{5+δ}	2021	[46]
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ} (15 μm) К: Sr ₂ Fe _{1.5} Mo _{0.25} Sc _{0.25} O _{6-δ}	600 °C: 545 мВт см ⁻² 650 °C: 965 мВт см ⁻²	В данной работе предлагается новый кислородный электрод с высокой электрохимической	2022	[47]

	700 °C: 1254 мВт см ⁻²	активностью и стабильностью по отношению к CO ₂		
Э: BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ} (8 μm) К: LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O _{3-δ} -Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	600 °C: 425 мВт см ⁻² 650 °C: 728 мВт см ⁻² 700 °C: 1427 мВт см ⁻²	Предложено новое сочетание перовскита и слоистых материалов для использования в качестве катода ПКТЭ	2022	[48]
Э: BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (15 μm) К: Ba _{0.95} (Co _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1}) _{0.95} Ni _{0.05} O _{3-δ}	500 °C: 262 мВт см ⁻² 550 °C: 450 мВт см ⁻² 600 °C: 672 мВт см ⁻²	Для улучшения функциональных свойств современного материала с тройной проводимостью BaCo _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ} была предложена комплексная модификация (Ва- дефицит и Ni- допирование).	2022	[49]
Э: BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} (15.7 μm) К: SrCo _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ} - BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	500 °C: 171 мВт см ⁻² 550 °C: 278 мВт см ⁻² 600 °C: 409 мВт см ⁻²	В данной работе сообщается об успешном применении электродов на основе SrCo _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}	2022	[50]

Примечание:

^a анодные материалы не детализированы по своему составу, поскольку они (в окисленных формах) состоят из NiO, смешанного с электролитом (Э).

1.2 Функциональные свойства протонпроводящих электролитов

Как видно из [рисунка 1.1](#), материал электролита взаимодействует одновременно с двумя различными атмосферами, выступая в то же время как ионно-проницаемая мембрана. Кроме того, электролит непосредственно контактирует с другими функциональными компонентами ПКТЭ/ПКЭ, включая катод, анод, интерконнектор, стеклогерметик. Поэтому электролиты должны отвечать следующим требованиям:

1) Газоплотность. Для исключения любого неэлектрохимического смешения анодных и катодных газов керамические электролиты должны быть сформированы в виде плотной мембраны при использовании относительно низких температур термообработки. Это становится критически важным фактором, особенно при совместном спекании двух (или более) различных функциональных материалов. Термообработка при высоких температурах может приводить к нежелательной миграции катионов из одной фазы в другую, испарению некоторых элементов (в виде их оксидов, например, BaO), спеканию электродов [55]. Для достижения требуемой плотности электролита при пониженных температурах спекания применяют различные методы

синтеза с применением наноразмерных порошков [56,57] или так называемых спекающих добавок [58,59].

2) Высокая ионная проводимость. Процессы преобразования энергии из химической в электрическую (или наоборот) основаны на электрохимических свойствах электролитов. В частности, производительность топливных и электролизных элементов зависит от омического сопротивления электролита. Последнее может быть минимизировано либо за счет уменьшения толщины электролита (так называемые тонкопленочные технологии), либо за счет использования высокопроводящих электролитов [60,61]. Поэтому для соответствия критерию высокой ионной проводимости рассматриваются как технологические, так и материаловедческие аспекты.

3) Низкая электронная проводимость. Электролитные материалы должны иметь широкую электролитическую область с незначительной электронной проводимостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Такая электронная проводимость инициирует соответствующий электронный ток, протекающий через электролит, что вызывает внутреннее короткое замыкание [11,62], приводя к значительному снижению эффективности даже тех устройств, которые имеют превосходные мощностные характеристики.

4) Термомеханическая совместимость. При повышении температуры линейные размеры любых материалов изменяются. В случае твердооксидных электрохимических систем обычно используются два температурных диапазона: 25–1500 °С для получения единичных ячеек и 25–1000 °С для тестирования единичных ячеек (стеков). Таким образом, являясь частью многослойной структуры, электролит должен быть термомеханически совместим с контактируемыми материалами (катод, анод, стеклянный герметик) в широком окне используемых температур [63,64].

1.3 Квазихимическое описание протонпроводящих электролитных материалов

В общем виде, протонпроводящие материалы не являются униполярными электролитами, поскольку наряду с протонным транспортом при определенных условиях может реализовываться как кислород-ионный, так и неионный (электронный) транспорт. Согласно номенклатуре Крегера-Винка [65], кислородная и протонная проводимости зависят от кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$), которые появляются в структуре в результате акцепторного замещения. Для материалов со структурой перовскита $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ такое замещение M^{3+} -элементом инициирует появление кислородных вакансий благодаря механизму компенсации заряда:



где M'_B – катион акцепторного допанта в В-подрешетке.

Миграция кислородных вакансий в структуре перовскита обуславливает кислород-ионный транспорт, который преобладает, например, в традиционных кислородно-ионных электролитах на основе ZrO_2 , Bi_2O_3 , CeO_2 , $LaAlO_3$, $LaGaO_3$ [66–68]. Однако протонный транспорт также может доминировать над другими носителями заряда из-за особенностей кристаллической структуры. В этом случае протоны образуются в результате диссоциативной адсорбции воды, что приводит к заполнению кислородных вакансий паром и последующему образованию протонов, локализованных на кислородных позициях [69]:



где K_w – константа равновесия образования протонов:

$$K_w = \frac{[OH_O^{\bullet}]^2}{[V_O^{\bullet\bullet}](pH_2O)} \quad (1.14)$$

Преобразуя **уравнение (1.13)**, можно выразить отношение между концентрацией протонных дефектов (и, соответственно, протонной проводимостью) и парциальным давлением паров воды в упрощенной форме:

$$[OH_O^{\bullet}] = (K_w [V_O^{\bullet\bullet}] pH_2O)^{1/2} \Rightarrow \sigma_H \sim (pH_2O)^{1/2}, \quad (1.15)$$

где σ_H – протонная проводимость.

Поскольку реакция (**уравнение (1.13)**) экзотермична по своей природе, протоны существуют в структуре в значительном количестве при относительно низких температурах. Дальнейшее нагревание гидратированного сложного оксида приводит к смещению равновесия реакции влево и, соответственно, к уменьшению концентрации протонов. Таким образом, согласно этому представлению, протонный транспорт для некоторых оксидных систем имеет место при относительно низких температурах и высоких концентрациях водяного пара в окружающей атмосфере, в то время как кислород-ионный транспорт начинает доминировать при более высоких температурах и более сухих условиях.

Наряду с ионной проводимостью, протонпроводящие электролитные материалы могут обладать электронной проводимостью n-типа и/или p-типа [70,71], которые зависят от парциального давления кислорода (pO_2). Электронная проводимость n-типа проявляется в

восстановительных атмосферах (например, во влажном H_2 , $\text{CO}+\text{CO}_2$, H_2/N_2), когда сложный оксид десорбирует кислород, находясь в равновесии с газовой фазой:

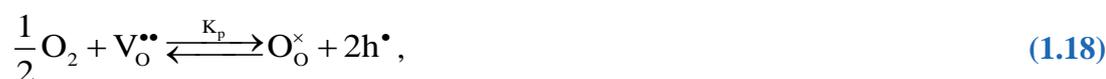


где K_n – константа равновесия при разупорядочивании электронов:

$$K_n = \frac{(p\text{O}_2)^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] n^2}{[\text{O}_\text{O}^\times]}, \quad (1.17)$$

где n – концентрация электронов ($n \equiv [e']$).

Важно отметить, что данные восстановительные условия действительно реализуются при работе электрохимических устройств: на анодной стороне в режиме ПКТЭ и на катодной стороне в режиме ПКЭ. Однако в экспериментальных условиях работы ПКТЭ и ПКЭ транспорт n-типа проявляется в ограниченном ряду протонпроводящих материалов (например, для допированного церата стронция). Напротив, естественным свойством большинства материалов является реализация транспорта p-типа в окислительных условиях из-за захвата кислорода кислородными вакансиями, что приводит к появлению электронных дырок (h^\bullet):



где K_p – константа равновесия образования электронных дырок.

Используя константу равновесия этой реакции, связь между концентрацией электронных дырок и $p\text{O}_2$ может быть выражена следующим образом:

$$p \equiv [h^\bullet] = (K_p)^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2} (p\text{O}_2)^{1/4}, \quad (1.19)$$

где p – концентрация дырок ($p \equiv [h^\bullet]$).

Согласно литературным данным, концентрация имеющихся в сложном оксиде дефектов зависит также от давления водяного пара ($p\text{H}_2\text{O}$) [69,72]. Принимая во внимание условие электронейтральности (см. [уравнение \(1.20\)](#)), в зависимости от внешних условий концентрации одних дефектов преобладают над концентрациями других дефектов, [таблица 1.2](#).

$$2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_\text{O}^\bullet] + p = [\text{M}'_\text{B}] + n \quad (1.20)$$

Таблица 1.2 – Условие электронейтральности протонпроводящих материалов со структурой перовскита в зависимости от температуры, парциальных давлений кислорода (p_{O_2}) и паров воды (p_{H_2O})

Внешние параметры	Низкие температуры		Высокие температуры ^a	
	Низкие значения p_{H_2O}	Высокие значения p_{H_2O}	Низкие значения p_{H_2O}	Высокие значения p_{H_2O}
Высокие значения p_{O_2}	$2[V_O^{**}] = [M'_B]$	$[OH_O^*] = [M'_B]$	$2[V_O^{**}] + p = [M'_B]$	$2[V_O^{**}] + [OH_O^*] + p = [M'_B]$
Низкие значения p_{O_2}	$2[V_O^{**}] = [M'_B]$	$[OH_O^*] = [M'_B]$	$2[V_O^{**}] = [M'_B] + n$	$2[V_O^{**}] + [OH_O^*] = [M'_B] + n$

Примечание:

^a при очень высоких температурах условие электронейтральности принимает значение $2[V_O^{**}] + p = [M'_B]$ для окислительной и $2[V_O^{**}] = [M'_B] + n$ для восстановительной атмосферы, не демонстрируя зависимости от изменения p_{H_2O} из-за очень низкой концентрации протонов в структуре.

1.4 Основные представители протонпроводящих электролитов

Протонпроводящие оксиды, которые, как правило, имеют структуру перовскита, представляют собой уникальный класс материалов [22,73]. Хотя, в отличие от низкотемпературных протонных проводников [74], такие оксидные материалы не имеют ионов водорода в своей исходной структуре, они обладают высокой протонной проводимостью при фазовом равновесии с водородсодержащими газами при повышенных температурах (300–1000 °С), что благоприятно для обсуждаемых низкотемпературных и среднетемпературных ТОТЭ. В настоящее время $BaCeO_3$, $BaZrO_3$ или их твердые растворы ($BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ или $Ba(Ce,Zr)O_3$) являются наиболее часто используемыми базовыми соединениями [58,75] для разработки электролитных мембран, применяемых как в ПКТЭ, ПКЭ, так и в других электрохимических устройствах (насосах, сенсорах, конвертерах). Тем не менее, эти системы имеют ряд недостатков, препятствующих их использованию, которые включают низкую химическую устойчивость цератов в CO_2 - и H_2O -содержащих газах, а также неудовлетворительную спекаемость цирконатов наряду с их высоким сопротивлением границ зерен [76].

Для преодоления существующих ограничений материалов на основе $BaCeO_3$ и $BaZrO_3$ был предложен ряд стратегий. Первая включает частичную модификацию (или допирование) основных оксидов примесными катионами [58,77], что частично позволяет преодолеть обозначенные недостатки. Несмотря на многообещающие результаты, эффект этой стратегии ограничен, поскольку целевые свойства определяются особенностями основных фаз, а степень замещения, как правило, ограничена невысокой растворимостью примесных катионов в

основной фазе. Вторая стратегия заключается в поиске новых представителей протонных проводников (электролитов). Перспективные классы протонных проводников, открытые в последние десятилетия, включают перовскиты на основе лантана (LaScO_3 [78,79], LaYO_3 [80]), фергусониты/шеелиты (LaNbO_4 [81,82]), фазы Раддлесдена-Поппера (LaBaInO_4 [83]), а также BaHfO_3 [84], BaThO_3 [85], BaSnO_3 [86].

В **таблице 1.3** перечислены основные структурные и физико-химические свойства перовскитов, допированные производные которых демонстрируют протонный транспорт [87]. Среди них BaSnO_3 вместе с BaZrO_3 и BaHfO_3 образует группу из трех соединений, которые, на основе понятия толеранс-фактора (являющегося индикатором стабильности и искажения кристаллических структур), могут рассматриваться как одни из наиболее H_2O - и CO_2 -устойчивых фаз среди Ba-содержащих протонпроводящих электролитов. Станнат бария (BaSnO_3) представляет собой сложный оксид со структурой типа перовскита кубического типа. Отсутствие фазовых переходов при рабочих температурах и приемлемое значение термического коэффициента линейного расширения делает BaSnO_3 привлекательной потенциальной системой для разработки новых протонных электролитов с улучшенными функциональными свойствами.

Таблица 1.3 – Структурные и физико-химические свойства протонпроводящих перовскитов

Свойства	Недопированные перовскиты как основа протонпроводящих материалов									
	CaZrO ₃	SrZrO ₃	BaZrO ₃	SrCeO ₃	BaCeO ₃	BaHfO ₃	BaThO ₃	LaScO ₃	LaYO ₃ / LaYbO ₃	BaSnO ₃
Ионный радиус по Шеннону r_A / r_B (Å)	1.12 / 0.72	1.44 / 0.72	1.61 / 0.72	1.44 / 0.87	1.61 / 0.87	1.61 / 0.71	1.61 / 0.94	1.36 / 0.745	1.36 / 0.9 1.36 / 0.868	1.61 / 0.69
Электроотрицательности по Полингу χ_A / χ_B	1.00 / 1.33	0.95 / 1.33	0.89 / 1.33	0.95 / 1.12	0.89 / 1.12	0.89 / 1.30	0.89 / 1.30	1.10 / 1.36	1.10 / 1.22 1.10 / 1.10	0.89 / 1.96
Симметрия при комнатной температуре	Орторомб.	Орторомб.	Кубич.	Орторомб.	Орторомб.	Кубич.	Орторомб.	Орторомб.	Орторомб. или монокл.	Кубич.
Толеранс-фактор Гольдшмидта (t)	0.84	0.95	1	0.89	0.94	1.01	0.91	0.91	0.85 / 0.86	1.02
Ширина запрещенной зоны (эВ)	5.7 (Орторомб.) 3.3 (Кубич.)	4.1	4.8	3.5	4.1 (Орторомб.) 2.2 (Кубич.)	3.1 3.6	4.9	4.5 (Орторомб.) 3.1 (Кубич.)	6.0	3.4
Фазовый переход в диапазоне рабочих температур (25 – 1000 °С)	Орторомб. → кубич. (1900 °С)	Орторомб. (Pnma) → орторомб. (Cmcm) → тетраг. (I4/mcm) → кубич. (Pm3m) 700, 830, и 1170 °С	–	–	Орторомб. → орторомб. (260 °С) → ромбоэдр. (400 °С) → кубич. (890 °С)	–	Орторомб. → Орторомб. (700 °С)	Орторомб. → Орторомб. (260 °С) → тетраг. (400 °С) → Кубич. (890 °С)	–	–
Термический коэффициент линейного расширения	8.0	9.7	7.5	11.1	10.6	6.9	11.1 10.4	8	11.1 8.95	9.3
Химическая устойчивость в атмосферах, содержащих CO ₂	+	+	+	–	–	+	+	+	+	+
Спекаемость при 1400 – 1500 °С без использования спекающих добавок	+	–	–	+	+	–	–	+	+	–

1.5 Положение BaSnO₃ среди других типов протонных проводников

Известный как перовскит кубического типа (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) при комнатной температуре, станнат бария содержит Ba-катионы в координационном состоянии XII и ионным радиусом $r_{Ba}^{2+} = 1.61 \text{ \AA}$ по углам куба, Sn-катионы (VI, $r_{Sn}^{4+} = 0.69 \text{ \AA}$) в его центре и кислород-анионы (IV, $r_{O}^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$ в середине граней куба [88]). Ширина запрещенной зоны данного оксида составляет 3.1–3.4 эВ, а структурная стабильность сохраняется до 2000 °С [89]. Кубическая структура номинально чистого BaSnO₃ обусловлена близким к идеальному сочетанием ионных радиусов, что подтверждается расчетами толеранс-фактора Гольдшмидта (t), который близок к единице:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1.21)$$

где r_A – ионный радиус катиона в А-позиции, r_B – ионный радиус катиона в В-позиции, r_O – ионный радиус кислорода.

С точки зрения транспортных свойств, недопированный BaSnO₃ обладает полупроводниковыми свойствами р- и n-типа, что поддерживает широкий спектр возможных применений данного материала, включая: сенсоры для определения аммиака, формальдегида, этанола и некоторых других газов [90,91]; катализаторы [92,93]; конденсаторы [94]; электроды для солнечных батарей [95]; пассивные или активные компоненты оптоэлектронных и электронных устройств [96]. В ряде работ сообщается о значительной протонной проводимости станната бария, допированного In³⁺, Y³⁺, Sc³⁺, что также предполагает пригодность этих материалов для применения в ПКТЭ. Для оценки перспективности использования акцепторно-допированного BaSnO₃ в качестве электролита ПКТЭ, рационально провести сравнение его ионной электропроводности с аналогичными значениями других протонпроводящих материалов. Из [рисунка 1.2](#) следует, что Y-допированный BaSnO₃ занимает промежуточное положение: уровень электропроводности находится ниже перовскитов на основе бария, но выше Ca-, Sr-содержащих аналогов и некоторых лантан-содержащих материалов.

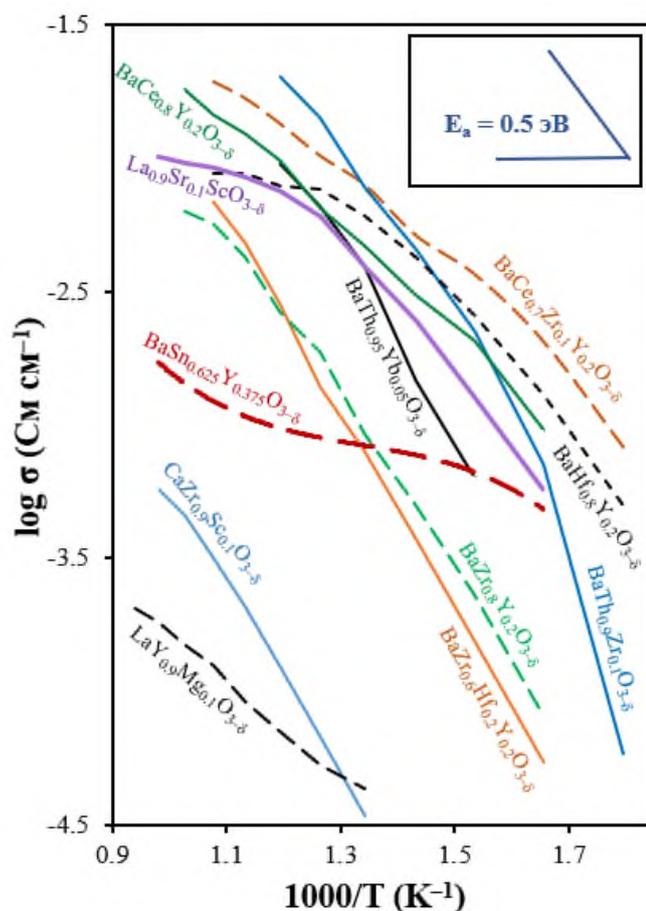


Рисунок 1.2 – Ионная (в основном, протонная) проводимость перовскитных материалов в увлажненной атмосфере H_2 от обратной температуры: $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [97], $\text{BaTh}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [98], $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [99], $\text{BaTh}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [100], $\text{BaHf}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [101], $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ [102], $\text{BaZr}_{0.6}\text{Hf}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [103], $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [99], $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [104], $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [104], $\text{BaSn}_{0.625}\text{Y}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$ [105], $\text{CaZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [106], $\text{LaY}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [107]

1.6 Стратегии получения порошковых и плотных керамических материалов на основе BaSnO_3

Выбор метода синтеза для получения материалов на основе станната бария зависит от области применения и целевых свойств, например, размера частиц, удельной поверхности, плотности и однородности. Метод синтеза также определяет необходимую температуру для получения однофазной керамики с целевыми свойствами. В случае изготовления электрохимических ячеек это наиболее существенный параметр, так как максимальная температура спекания ограничена требованиями к электродным материалам. Другими важными критериями при выборе метода синтеза являются простота и экономичность. В данном разделе

представлен сравнительный анализ методов синтеза, условий спекания и целевых свойств керамики на основе BaSnO_3 с точки зрения относительной плотности, необходимой для применения этих материалов в качестве электролитов ПКТЭ и ПКЭ.

1.6.1 Метод твердофазного синтеза

Метод твердофазного синтеза (ТФС) является одним из наиболее широко используемых для получения однофазных керамических материалов, характеризуется экономичностью, простотой и воспроизводимостью. Данный метод состоит из нескольких этапов: тщательное смешивание и измельчение стехиометрических количеств карбонатов или оксидов металлов (например, BaCO_3 , SnO или SnO_2 и M_2O_3 , где M – трехвалентный ион допанта) [108] с последующей температурной обработкой, прессованием и спеканием в керамику.

В [таблице 1.4](#) [109–114] приведены условия получения порошковых и керамических материалов на основе станната бария методом ТФС, а также относительная плотность спеченной керамики. Например, La^{3+} -допированные BaSnO_3 ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_{3-\delta}$) с относительной плотностью 60–70 % были получены при их спекании при 1300 °С в течение 10 ч с предварительным синтезом порошков при 1250 °С в течение 6 ч [112]. В более ранней работе [109] Kumar и Upadhyay получили $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_{3-\delta}$ при 1300 °С в течение 6 ч, при этом высушенные порошки были дважды прокалены при 1000 °С в течение 6 ч, что позволило увеличить относительную плотность образцов до 72–80 %. В следующей работе [110] сообщалось о $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученных двухстадийным спеканием: при 1200 °С в течение 72 ч и 1455 °С в течение 24 ч. Однако такое значительное увеличение времени спекания не оказало заметного влияния на относительную плотность образцов, которая составила около 70 %. Плотная (>93 %) керамика $\text{BaSn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Lu}, \text{Er}, \text{Y}$ и Gd) была получена Li и Nino за счет спекания при высоких температурах (1500 °С для In, 1600 °С для Lu, Er, Y и Gd) [113]. Аналогично, $\text{BaSn}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ был спечен при 1600 °С после изостатического прессования при 750 МПа в течение 10 мин; относительная плотность керамического материала достигла 94–97 % [114]. Таким образом, основными недостатками ТФ метода являются высокие температуры спекания (до 1600 °С), необходимые для получения плотных керамических образцов. Такое поведение связано с присутствием олова, которое обуславливает медленную кинетику спекания, аналогичную той, что наблюдается для цирконатов бария. Кроме того, барий имеет тенденцию испаряться при высоких температурах, что приводит к образованию примесных фаз, препятствующих протонному транспорту [114,115].

Таблица 1.4 – Условия синтеза и спекания для получения керамических материалов на основе BaSnO_3 методом твердофазного синтеза

Состав	Условия синтеза порошков (температура, °С)/ время, ч)	Условия спекания керамики (температура, °С/ время, ч)	Относительная плотность, %	Параметр решетки, Å	Источник
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_3$	1000/6 →1000/6	1300/6	72–80	4.0987 – 4.1168	[109]
$\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$	1000/8	1200/72 → 1455/24	72	4.1172 – 4.1367	[110]
$\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta} + 0.5$ масс.% CuO	1100/5	1500/5	92–97	4.1169 – 4.1442	[111]
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_3$ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_3 + 2$ масс% Bi_2O_3	1250/6	1300/10	60–70 90–95	4.1052 – 4.1209 4.1193 – 4.1238	[112]
$\text{BaSn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.95}$	1350/5	1500	> 93	4.1267	[113]
$\text{BaSn}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	1400/10	1300/12	73–75	4.1960	[114]
$\text{BaSn}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta} + 4$ мол.% ZnO $\text{BaSn}_{0.71}\text{Y}_{0.25}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ $\text{BaSn}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	1400/10	1600/12	96–98 97–99 94–97	4.1892 4.1978 4.1681	[114]
$\text{BaSn}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ $\text{BaSn}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ $\text{BaSn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ $\text{BaSn}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.95}$	1450/5	1600	> 93	4.1371 4.1419 4.1425 4.1453	[113]

1.6.2 Растворные методы синтеза

Для получения наноразмерных частиц, например, необходимых для уплотнения электролитного слоя в составе многослойных структур, могут быть использованы различные растворные методы синтеза, включая золь-гель, соосаждение и сжигание. Выбор метода зависит от природы вещества, требуемой чистоты продукта реакции, желаемого размера частиц, а также доступности соответствующих реагентов и оборудования. Процесс синтеза включает подготовку прекурсоров, а также стадии сушки и термообработки. В общем случае для получения соединений на основе станната бария растворными методами используют растворимые формы бария и олова, кислоты (азотную, лимонную), аммиак для регулирования уровня pH и дистиллированную воду в качестве растворителя. После термической обработки для образования сложных оксидов, полученные порошки снова измельчают, прессуют и спекают аналогично метода ТФС.

Экспериментальные данные по синтезу материалов на основе станната бария растворными методами представлены в [таблице 1.5](#) [105,116,117]. Wang с соавт. [116]

использовали метод гелевой полимеризации для синтеза порошка, а также изостатическое прессование для получения плотной керамики состава $\text{BaSn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$ и La) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Плотность керамических образцов варьировалась от 88 % до 98 % в зависимости от допанта (наименьшая для Sc; наибольшая для In и La). При синтезе иттрий-допированного станната бария аналогичным методом плотность спеченной при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ керамики значительно изменяется в зависимости от количества акцепторного допанта [105]. Так, было показано, что увеличение содержания иттрия приводит к лучшему уплотнению: от 88 % для $x = 0.05$ до 95 % для $x = 0.5$.

Таблица 1.5 – Условия синтеза и спекания для получения керамических материалов на основе BaSnO_3 растворными методами

Состав		Условия синтеза (температура, $^\circ\text{C}$)/ время, ч)	Условия спекания (температура, $^\circ\text{C}$)/ время, ч)	Относительная плотность, %	Параметр решетки, Å	Источник
$\text{BaSn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{M} =$	Sc	1200/4	1500/12	88	4.1454	[116]
	Y			89	4.1895	
	Gd			90	4.2061	
	In			98	4.1403	
	La			98	4.1982	
$\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x =$	0.05	1200/4	1600/12	88	4.1272	[105]
	0.125			91	4.1482	
	0.25			91	4.1782	
	0.375			94	4.1292	
	0.50			95	4.2412	
$\text{BaSn}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{M} =$	Sc	1200/4	1600/12	88	4.1288	[117]
	In			99	4.1279	
	Y			93	4.1417	
	Gd			98	4.1478	

Учитывая длительность и сложность растворных методов синтеза, целесообразность их использования может быть оценена с точки зрения электропроводности спеченной керамики на примере близких по составу образцов. Общая электропроводность керамики $\text{BaSn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ полученной методом ТФС, составила 0.03 мСм см^{-1} (0.9 мСм см^{-1} – объемная проводимость и 0.04 мСм см^{-1} – зернограничная) во влажной атмосфере 4% H_2/N_2 [113]. А общая электропроводность $\text{BaSn}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$, измеренная при $500\text{ }^\circ\text{C}$ во влажном Ar, достигла

0.19 мСм см⁻¹ (0.72 мСм см⁻¹ – объемная проводимость и 0.26 мСм см⁻¹ – зернограничная) при использовании растворного подхода [117]. Керамический образец, полученный из порошка, синтезированного растворным методом, демонстрирует несколько большие уровни как общей, так и зернограничной электропроводностей. Данная разница может быть связана с меньшим размером частиц используемого для изготовления керамики порошка и их более равномерным распределением по размерам.

1.6.3 Подходы к спеканию керамических материалов

Холодное или горячее изостатическое прессование используется для формирования из порошка образцов плотностью 65–70% в неспеченном виде. Основное преимущество такого прессования заключается в равномерном давлении на образец со всех сторон, в результате чего плотность спеченных материалов на основе BaSnO₃ может достигать более 90 %. В работах [105,113,116,117] изостатическое прессование под давлением 750 МПа в течение 10 мин приводило к получению образцов с относительной плотностью 88–99 % после спекания, независимо от природы допанта.

Метод искрового плазменного спекания (ИПС) может быть использован для быстрого (в течение нескольких минут) получения плотных керамических образцов при низких температурах [118]. В [таблице 1.6](#) [119–121] приведены условия синтеза порошка и спекания керамики с использованием метода ИПС. Было установлено, что наблюдаемая плотность полученных образцов близка к теоретической.

Таблица 1.6 – Условия получения керамических материалов на основе станната бария при использовании оборудования для искрового плазменного спекания

Состав		Условия синтеза (температура, °С)/ время, ч)	Условия спекания (температура, °С/ время, мин)	Относительная плотность, %	Параметр решетки, Å	Источник
Ba _{1-x} La _x SnO _{3-δ} , x =	0.002	900/3 → 1200/10	ИПС, 1000/10	96	4.1163	[119]
	0.005			94	4.1164	
	0.008			97	4.1168	
Ba _{1-x} La _x SnO _{3-δ} , x =	0.00	900/3 → 1200/10	ИПС, 1000/10	93	4.1157	[120]
	0.01			97	4.1164	
	0.03			96	4.1199	
	0.05			93	4.1204	
	0.07			95	4.1203	
Ba ₂ SnYO _{5.5}		1200/4	ИПС, 1150/1, 100 МПа	95	–	[121]

1.6.4 Применение спекающих добавок

Протонпроводящие материалы на основе церата, цирконата и станната бария представляют собой тугоплавкие материалы, уплотнение которых происходит при довольно высоких температурах спекания (от 1500 до 2200 °С) в случае применения твердофазного синтеза (таблица 1.7) [122–133]. Хотя этот метод подходит для получения отдельных (массивных) керамических образцов, изготовление многослойных структур требует снижения температуры спекания для устранения химической и механической несовместимости между функциональными компонентами, как было отмечено выше. Во многих случаях использование растворных методов синтеза (соосаждение, золь-гель, сжигание цитрата-нитрата) вместо твердофазного не приводит к уплотнению материалов, что особенно характерно для Zr-содержащих оксидов [134]. Поэтому необходимо использовать другие методы синтеза или спекания; среди них введение спекающих добавок в небольших количествах зарекомендовало себя как один из самых простых и эффективных способов достижения требуемой плотности цератных и цирконатных материалов при пониженных температурах спекания [58,59].

Таблица 1.7 – Режимы синтеза порошков и спекания керамики на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 , при использовании метода твердофазного синтеза: $T_{\text{син}}$ – температура синтеза, $T_{\text{спек}}$ – температура спекания, τ – время выдержки, ρ – относительная плотность

Состав	$T_{\text{син}}, ^\circ\text{C} / \tau, \text{ч}$	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C} / \tau, \text{ч}$	$\rho, \%$	Источник
Материалы на основе BaCeO_3				
$\text{Ba}(\text{Ce}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$	1200/24	1500/24	>90	[122]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1300/10	1550/10	92	[123]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	900/2	1600/10	97	[124]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1250/10	1650/10	92	[125]
$\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$	1250/10	1650/10	96	[126]
$\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	1500/10	1675/10	>90	[127]
Материалы на основе BaZrO_3				
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1150/5	1450/5	57	[128]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	-	1600/3	80	[129]
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	1300/2	1670/24	84	[130]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	-	1700/-	92	[131]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1250/10	1715/30	96	[122]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1200/-	1850/1	>99	[129]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1400/10	2200/-	98	[133]

Согласно результатам исследования [135], относительная плотность BaZrO_3 и BaCeO_3 после введения 0.5 масс.% CuO достигает 95% при 1300 °С. В тех же условиях, но без использования спекающей добавки относительная плотность керамики составила не более 60% и 90%, соответственно. Shimura с соавт. [136] изучали влияние допирования кобальтом, железом и марганца на электропроводность $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Несмотря на отсутствие непосредственного обсуждения процессов спекания церата в данной работе, температура спекания для получения газоплотной керамики была снижена с 1550 °С для $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ до 1300 °С для $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$. Vabilo и Haile [137] проанализировали влияние добавление переходных элементов в количестве 4 мол.% на спекание $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, и выявили, что относительная плотность 90% была достигнута после спекания материалов при 1300 °С при использовании таких добавок, как NiO , CuO и ZnO . Тао и Irvine [138] отметили значительное увеличение относительной плотности $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с 68% до 96% при спекании керамических материалов с добавкой ZnO при 1325 °С. Было установлено, что введение Zn является эффективной стратегией, поскольку аналогичная относительная плотность (выше 95%) может быть получена для цирконатов, не содержащих цинк, при очень высоких температурах спекания, ~1700 °С.

Высокая плотность керамических образцов при более низких температурах спекания связана с появлением легкоплавких фаз, которые способствуют процессам диффузии в гетерофазной системе "твердое тело-жидкость" [139]. Эти фазы могут представлять собой отдельные оксиды (например, Cu_2O ; $T_{\text{пл}} = 1125$ °С [140]), сложные оксиды (Ba_2CuO_3 ; $T_{\text{пл}} = 800$ °С [141]) или эвтектику ($\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$; $T_{\text{пл}} = 900$ °С [142]). Одна из отличительных особенностей этого подхода заключается в том, что жидкофазное спекание происходит с промежуточным состоянием раствор-восстановление, когда низкоплавкая фаза обволакивает зерна, образуя структуру типа ядро-оболочка [58].

Несмотря на положительный эффект введения спекающих добавок на плотность керамики, в ряде работ также отмечено их негативное влияние (в основном, никеля) на транспортные характеристики. Например, в работе [143] при изучении гидратационного поведения материалов $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x$ масс.% NiO ($x = 0$ и 1) с помощью метода релаксации электропроводности обнаружено, что протонная проводимость снижается с увеличением концентрации NiO . Наблюдаемые эффекты связаны с ухудшением кинетических параметров и снижением константы равновесия гидратации: оба эти фактора сужают границу электролитической области Ni -содержащего электролита.

Подходы к ослаблению негативных эффектов при введении спекающих добавок основаны либо на уменьшении их количества, либо на поиске более подходящих добавок. В подробном анализе, проведенном Nikodemski с соавт. [144], CuO идентифицирован как наиболее

подходящая спекающая добавка с точки зрения достижения наивысшей относительной плотности керамических материалов на основе цератов-цирконатов бария.

В литературе имеются сведения о получении газоплотной керамики на основе станната бария с применением таких спекающих добавок, как CuO, NiO, ZnO, Bi₂O₃. В упомянутой ранее работе [112] в Ba_{1-x}La_xSnO_{3-δ} после первоначального синтеза было добавлено 2 масс.% оксида висмута (Bi₂O₃), что позволило достичь относительной плотности керамики 90–95 % при температуре спекания 1300 °С. Wang с соавт. [114] добавляли 4 мол.% ZnO к BaSn_{0.75}Y_{0.25}O_{3-δ}; в результате этого уже при 1300 °С были получены керамические образцы с относительной плотностью 96–98 %. Таким образом, спекающие добавки могут быть эффективны как для предотвращения испарения бария, так и для производства многослойных структур при более низких температурах совместного обжига/спекания.

1.7 Гидратационные свойства BaSnO₃

В общем случае материалы на основе BaSnO₃ являются смешанными ионно-электронными проводниками, в которых в качестве носителей заряда выступают протоны, ионы кислорода, электроны и электронные дырки [145]. Как обсуждалось выше, наличие кислородных вакансий является необходимым условием для переноса протонов в оксидах: во влажной атмосфере происходит диссоциативное поглощение водяного пара из газовой атмосферы (**уравнение (1.13)**) кислородными вакансиями. На **рисунке 1.3** [86,105,117,146] представлены температурные зависимости концентрации протонов для станнатов бария с акцепторными допантами Sc³⁺, Y³⁺ и In³⁺. Данные зависимости имеют форму, характерную для протонных проводников, с участками выраженного роста (при охлаждении), начиная с ~500 °С, и выхода на плато при более низкой температуре, соответствующего максимальной концентрации протонов в оксиде. Из рисунка видно, что степень гидратации Sc-замещенных станнатов бария близка к номинальному содержанию допанта во всем диапазоне концентраций. Такое поведение нетипично для перовскита и перовскитоподобных оксидов, поскольку степень их гидратации значительно ниже уровня допирования (особенно при высокой концентрации допанта, см. **таблицу 1.8** [86,105,117,147–155]) из-за ряда кристаллохимических факторов. К таким факторам относятся нарушения кристаллической структуры, изменение химического состава границ зерен (по сравнению с объемом), локальное отклонение от номинального состава из-за испарения BaO, перераспределение допанта между А- и В-подрешетками ABO₃, когда более крупный (по ионному радиусу) катион замещает барий в А-позиции, например, гадолиний, или ассоциация дефектов [156,157].

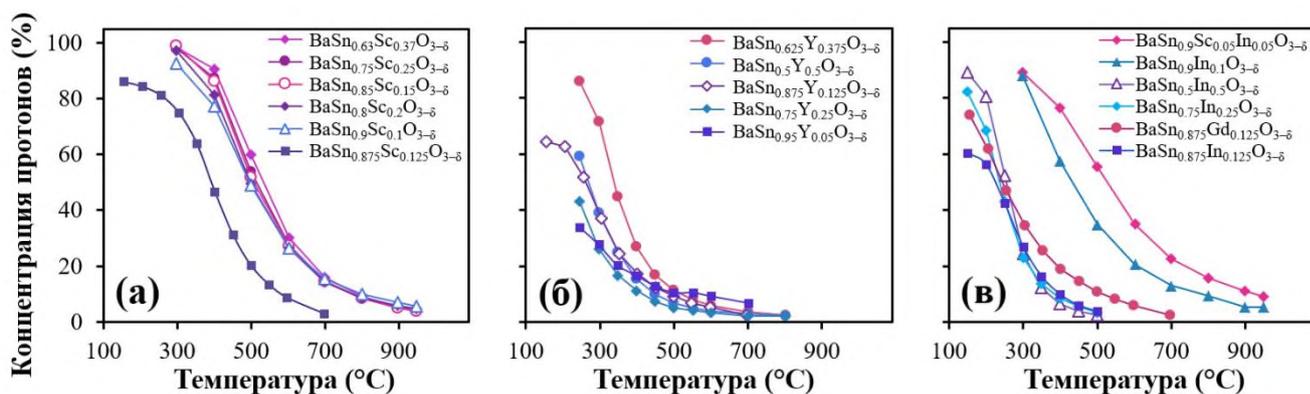


Рисунок 1.3 – Гидратация материалов на основе BaSnO_3 , допированных (а) скандием: $\text{BaSn}_{0.63}\text{Sc}_{0.37}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [86], $\text{BaSn}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ [117]; (б) иттрием: $\text{BaSn}_{0.625}\text{Y}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [105], $\text{BaSn}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ [117]; (в) другими допантами: $\text{BaSn}_{0.9}\text{Sc}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [86], $\text{BaSn}_{0.875}\text{Gd}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ [117], $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.875}\text{In}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ [146]

Таблица 1.8 – Степень гидратации наиболее изученных протонпроводящих материалов

Состав	pH_2O (атм)	Степень гидратации (%)	Источник
$\text{BaSn}_{0.63}\text{Sc}_{0.37}\text{O}_{3-\delta}$	0.24	99.9	[86]
$\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	0.24	99.9	[86]
$\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.24	97.8	[86]
$\text{BaSn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.24	96.9	[86]
$\text{SrSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.020	92.3	[147]
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.026	92.1	[148]
$\text{BaZr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	~0.02	90.5	[149]
$\text{BaZr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	~0.02	89.8	[149]
$\text{BaSn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.24	89.8	[86]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.019	89.3	[147]
$\text{BaSn}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$	0.021	85.3	[117]
$\text{BaSn}_{0.625}\text{Y}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$	0.024	84.4	[105]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.019	84.2	[147]
$\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9-\delta}$	0.040	80.6	[150]
$\text{SrCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.019	78.9	[151]
$\text{BaSn}_{0.875}\text{Gd}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$	0.021	73.3	[117]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$	0.019	71.3	[152]
$\text{BaSn}_{0.875}\text{In}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$	0.021	60.1	[117]

$\text{BaSn}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.024	58.3	[105]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$	0.019	55.2	[152]
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.019	44.8	[153]
$\text{BaSn}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	0.024	42.6	[105]
$\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.019	40.6	[147]
$\text{SrZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.040	38.0	[154]
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.019	32.9	[153]
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$	0.019	18.3	[155]
$\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.019	14.8	[147]

1.8 Транспортные свойства BaSnO_3

1.8.1 Общая электропроводность материалов на основе станната бария

Wang с соавт. [117] одни из первых изучали станнаты бария с точки зрения протонной проводимости. В своей первой экспериментальной работе они исследовали материалы системы $\text{BaSn}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}$ и Gd). При анализе объемного и зернограничного транспорта во влажной и сухой атмосфере аргона было обнаружено, что Sc-допированный образец BaSnO_3 демонстрирует наивысшие уровни электропроводности в обоих случаях. В частности, уровень общей проводимости при $600\text{ }^\circ\text{C}$ составил 1.15 мСм см^{-1} во влажной атмосфере по сравнению с 0.76 мСм см^{-1} в сухой атмосфере. В последующей работе при исследовании Y-допированного BaSnO_3 , авторами был расширен диапазон концентрации Y^{3+} до 50 мол.%. Установлено, что проводимость данных материалов постепенно увеличивается с повышением концентрации Y и достигает 1.66 мСм см^{-1} при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере влажного аргона. Однако данные по проводимости образца с максимальным содержанием допанта не были получены из-за его неудовлетворительной химической устойчивости [105]. Аналогичная зависимость роста общей проводимости от концентрации допанта наблюдалась для материалов из системы $\text{BaSn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$, составляя 2.1 мСм см^{-1} для образца с 50 мол. % In в тех же условиях [146].

В работе Li и Nino [113] были исследованы материалы на основе станната бария, допированные 10 мол.% In^{3+} , Lu^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} и Gd^{3+} . Выявлено, что образец, допированный индием, демонстрирует самый высокий уровень объемной и зернограничной проводимости. По мнению авторов, более высокие значения проводимости данных образцов могут быть обусловлены отсутствием примесной фазы BaCO_3 , обнаруженной в образцах предыдущих исследований. В обозначенном ряду допантов электропроводность уменьшалась с увеличением

ионных радиусов и разницы в электроотрицательности между ионами допанта и олова. При изучении переноса протонов в этих материалах обнаружено, что оптимальным допантом является Lu^{3+} , имеющий число переноса протонов (t_H) более 0.75 в окислительных условиях при температурах ниже $450\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как при более высоких температурах начинает преобладать проводимость р-типа. В восстановительных условиях t_H составляет около 0.71 при температурах $< 550\text{ }^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах $t_H = 0.42$, что свидетельствует о преобладании электронной проводимости n-типа.

1.8.2 Электропроводность BaSnO_3 в зависимости от $p\text{O}_2$

Электрохимические подходы, такие как измерения электродвижущей силы (ЭДС), а также измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода, используются для оценки вклада парциальных компонентов проводимости в общую [158]. При использовании данных подходов экспериментальные данные могут быть проанализированы в соответствии со следующим соотношением:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_n + \sigma_{\text{ион}} + \sigma_p = \sigma_{n,O} \cdot (p\text{O}_2)^{-1/4} + \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{p,O} \cdot (p\text{O}_2)^{1/4}, \quad (1.22)$$

где $\sigma_{\text{ион}}$ – ионная (кислород-ионная и протонная) проводимость; $\sigma_{n,O}$ и $\sigma_{p,O}$ – электронные проводимости n- и р-типа при $p\text{O}_2 = 1\text{ атм}$; σ_n и σ_p – значения электронных проводимостей n- и р-типа соответственно.

На [рисунке 1.4](#) [105,111,159–162] представлены экспериментальные данные по измерению проводимости в зависимости от $p\text{O}_2$ для материалов на основе BaCeO_3 , BaZrO_3 и BaSnO_3 . Для каждой группы соединений наблюдаются некоторые общие тенденции. Во-первых, все кривые имеют наклонный участок, согласно $1/4$ степенного закона в окислительной области (см. [уравнение \(1.19\)](#)); этот участок расширяется до $p\text{O}_2 \sim 10^{-5}$ и связан с электронной (дырочной) проводимостью р-типа. Затем общий уровень проводимости остается неизменным при дальнейшем снижении $p\text{O}_2$, что указывает на ионный характер проводимости. Таким образом, представленные данные подтверждают, что все рассмотренные материалы на основе бария являются смешанными ионно-электронными проводниками в окислительных условиях при повышенных температурах, но становятся преимущественно ионными проводниками в более восстановительных условиях.

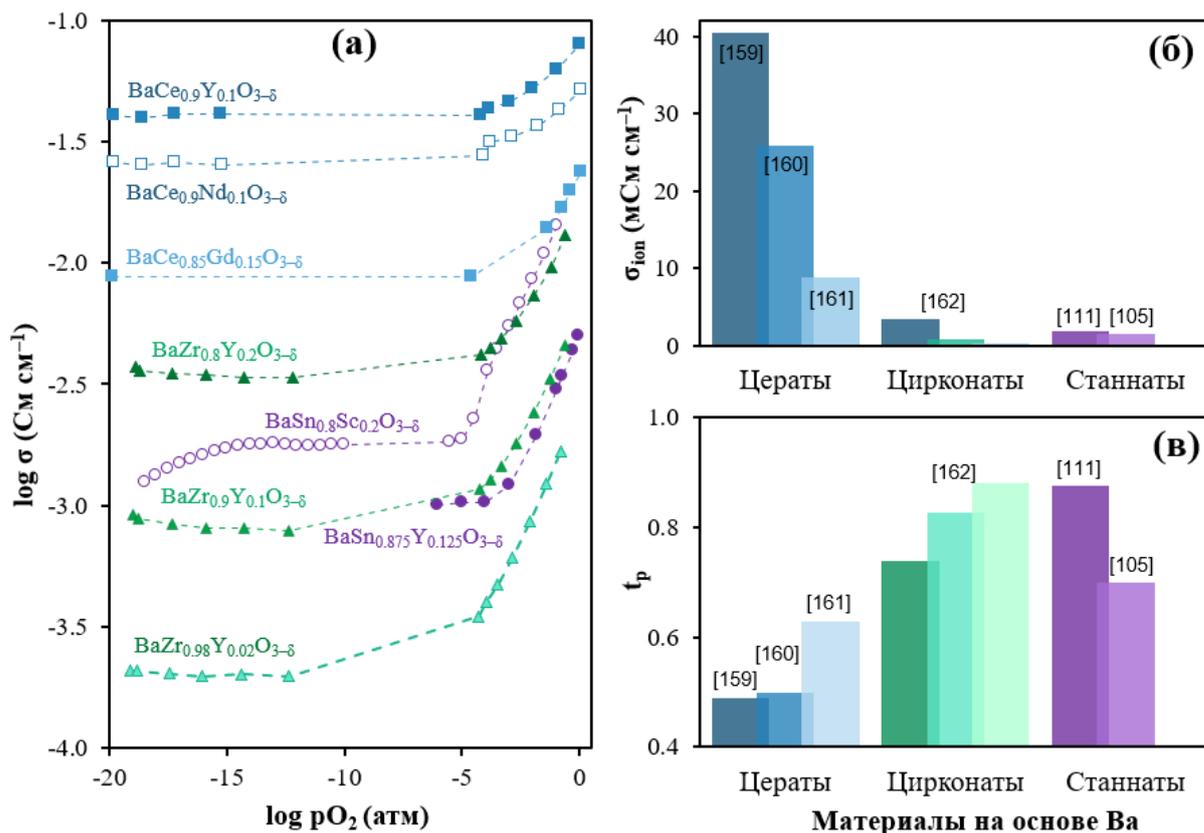


Рисунок 1.4 – Электропроводность перовскитных материалов на основе бария: (а) общая электропроводность в зависимости от p_{O_2} при 800 °С для $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [159], $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [160], $\text{BaCe}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [161], $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [111]; $\text{BaSn}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ [105]; $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.98}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ [162]; (б) ионная проводимость для цератов, цирконатов и станнатов бария; (в) сравнение числа переноса дырок материалов на воздухе

Сравнительный анализ зависимостей $\log \sigma - \log p_{\text{O}_2}$ позволяет сформулировать следующие выводы:

1) С точки зрения абсолютного уровня проводимости, материалы на основе церата бария доминируют над двумя другими группами, достигая 40 мСм см^{-1} при 800 °С, **рисунок 1.4б**. Интересно, что материалы на основе BaSnO_3 сопоставимы с аналогами на основе BaZrO_3 по ионной проводимости.

2) С точки зрения ширины электролитической области, материалы на основе BaSnO_3 все еще уступают цератам, но имеют улучшенные характеристики по сравнению с материалами на основе цирконата бария. Такой вывод следует из оценки чисел переноса дырок на воздухе (**рисунок 1.4в**), рассчитанных следующим образом:

$$t_p = \frac{\sigma_p}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (1.23)$$

Другими словами, BaZrO_3 -материалы являются более выраженными смешанными ионно-электронными проводниками, чем материалы на основе BaCeO_3 и BaSnO_3 , что согласуется с данными, полученными в ряде независимых исследований [163,164].

Как было обозначено в [разделе 1.2](#), важными требованиями, предъявляемыми к электролитным материалам, являются не только высокий уровень ионной проводимости, но и низкий вклад электронной проводимости. Несмотря на то, что ионная проводимость материалов на основе станната бария ниже, чем у цератов и цирконатов, BaSnO_3 занимает промежуточное положение по вкладу дырочной проводимости. С этой точки зрения, станнат бария представляет собой компромисс между уровнем ионной и дырочной проводимости.

1.8.3 Объемный и зернограничный перенос

В керамическом виде оксидные материалы представляют собой поликристаллические объекты. Поэтому общая электропроводность таких объектов может быть представлена в понятиях объемной и зернограничной составляющих. Зернограничная проводимость зависит в основном от микроструктурных особенностей материалов. Их можно регулировать как путем уменьшения площади границ зерен, так и путем улучшения качества: использование высокочистых реагентов или спекание без добавок приводит к уменьшению количества примесей на границах зерен, в результате чего ионная проводимость вдоль границ зерен достигает более высоких уровней. В то же время объемные свойства определяются химической природой оксидных фаз.

Объемная проводимость может регулироваться с помощью подходов, заключающихся в химической модификации структуры путем изменения ее дефектности; к ним относятся изменение катионной стехиометрии основных оксидов и хорошо известный подход акцепторного допирования. При введении допанта образуются кислородные вакансии за счет компенсационного эффекта, т.е. сочетание как катионных, так и анионных дефектов приводит к появлению дефектного разупорядочения, что, соответственно, влияет на объемные свойства керамики.

Поскольку площадь границы зерна связан с технологическими особенностями, в рамках данного обзора имеет смысл сравнить объемную проводимость известных протонпроводящих материалов. Широкий массив литературных данных по электропроводности цератов и цирконатов бария был сопоставлен с данными по станнатам ([рисунок 1.5](#) [101,105,113,116,117,165–169]). Вывод, который следует из этого анализа, заключается в том, что станнат бария вновь занимает промежуточное положение между цератами и цирконатами бария с точки зрения объемной проводимости. Как показано на [рисунке 1.2](#), данные по объемной

проводимости представляют собой общую электропроводность, где эта тенденция сохраняется в низкотемпературной области. С точки зрения литературных данных, среди материалов на основе BaSnO_3 скандий и иттрий считаются оптимальными допантами по сравнению с другими возможными катионами акцепторного типа; последние либо демонстрируют более низкие значения объемной проводимости, либо меньшую растворимость в подрешетке олова.

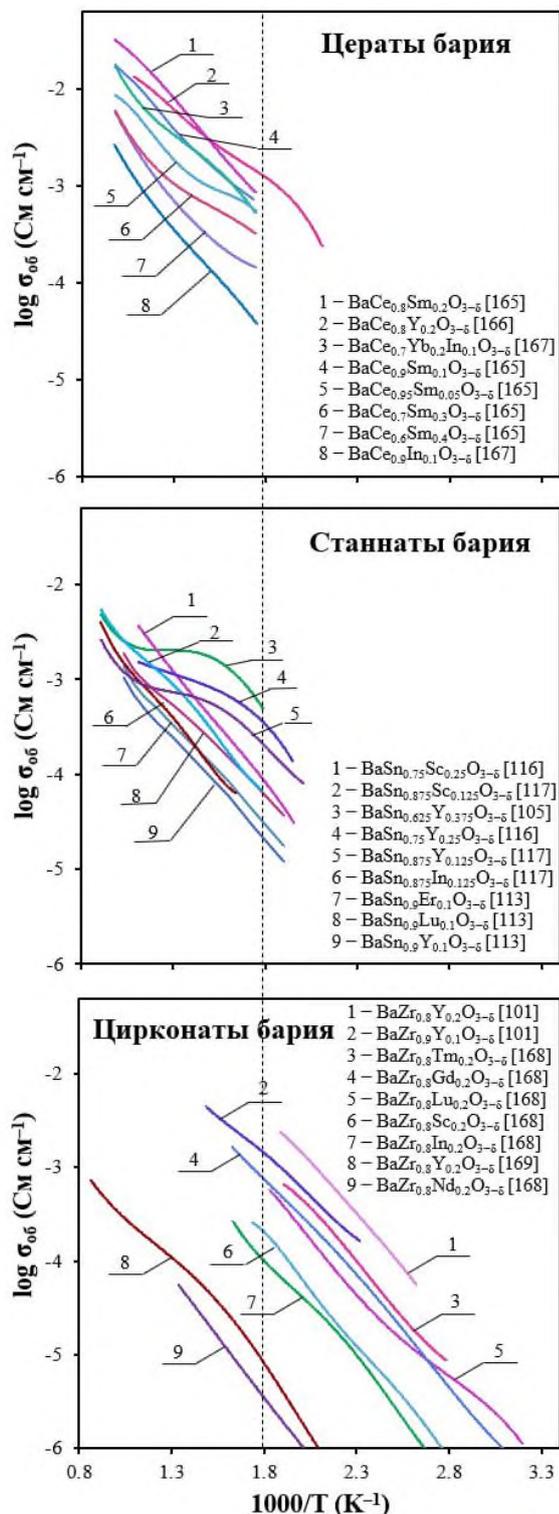


Рисунок 1.5 – Зависимость объемной электропроводности перовскитных материалов на основе бария от обратной температуры [101,105,113,116,117,165–169]

1.9 Обоснование выбора объектов исследования, постановка цели и задач

В представленном литературном обзоре рассматривается относительно новый класс протонпроводящих материалов на основе станната бария. По сравнению с другими широко известными протонными проводниками станнат бария занимает промежуточное положение по общей электропроводности в низкотемпературном диапазоне. С другой стороны, можно отметить ряд преимуществ, включая высокую степень гидратации, которая достигает теоретического максимума для Sc^{3+} , Y^{3+} и In^{3+} в качестве акцепторных допантов, а также более низкий уровень дырочной проводимости по сравнению, например, с цирконатами бария. Станнаты с небольшой концентрацией акцепторного допанта демонстрируют высокую электронную проводимость в восстановительных атмосферах, что позволяет рассматривать их в качестве компонентов топливных электродов ПКТЭ или кислород/водород-проницаемых мембран на основе смешанных ионно-электронных проводников [170,171]. В то же время сильнодопированные станнаты бария демонстрируют транспортное поведение, характерное для классических бариевых протонных проводников, и поэтому могут быть использованы в качестве электролитных материалов с улучшенным зернограничным транспортом, что является важным параметром при создании низко- и среднетемпературных ПКТЭ и ПКЭ. Благодаря кубической структуре перовскита толеранс-фактор Гольдшмидта приближается к единице, что является косвенным признаком возможности реализации высокой химической устойчивости станнатов в $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -содержащих атмосферах, поэтому станнат бария является перспективным материалом для твердооксидных применений. Тем не менее, недостаточная изученность керамических, гидратационных и транспортных свойств этого материала, по-прежнему ограничивает его применение в коммерческих электрохимических устройствах.

В рамках настоящей работы поставлена цель по систематическому изучению влияния олова на физико-химические свойства протонпроводящих материалов как в качестве стабилизирующего допанта в системах известных протонных проводников – цератов и цирконатов бария, – так и в виде отдельного класса материалов. Для достижения обозначенной цели выполнен комплекс исследований, включающий разработку методики получения плотных керамических материалов и выявление фундаментальных взаимосвязей между составом, структурой и целевыми свойствами материалов.

Глава 2 Экспериментальные методы

2.1 Получение порошковых и плотных керамических материалов

Для изучения влияния олова на физико-химические свойства протонных проводников на основе церата- и цирконата бария был получен ряд керамических образцов с различным содержанием олова в В-подрешетке сложных оксидов с применением методов цитрат-нитратного сжигания и твердофазного синтеза. Для получения материалов на основе станната бария твердофазный метод синтеза был определен как оптимальный. Процедура формирования керамики состояла из нескольких этапов, включая предварительную прокалку исходных реагентов для удаления адсорбированных газов и воды, взвешивание на лабораторных весах с точностью до $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г, получение порошков, их высокотемпературную обработку, механическую активацию в среде ацетона с добавлением 0.5 масс.% CuO в качестве спекающей добавки, одноосное прессование и спекание при 1450–1500 °С (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Условия получения оловосодержащих керамических материалов

	Состав			
	$BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$	$BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-\delta}$	$BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$	$BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$
Метод синтеза	Цитрат-нитратное сжигание	Твердофазный синтез		
Исходные реагенты	Ba(NO ₃) ₂ (99.3%, VWR Chemicals, США) ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O (99%, Sigma-Aldrich, США) Sc ₂ O ₃ и SnO ₂ (99.9%, Sigma-Aldrich, США) лимонная кислота (99.5%, Sigma-Aldrich, США) CuO (99.99%, Sigma-Aldrich, США)	BaCO ₃ (99.98% Sigma-Aldrich, США) SnO (99.9%, Alfa Aesar, США) CeO ₂ и Yb ₂ O ₃ (99.9%, Россия) CuO (99.99%, Sigma-Aldrich, США)	BaCO ₃ (99.98% Sigma-Aldrich, США) SnO ₂ (99.9% Sigma-Aldrich, США) Sc ₂ O ₃ (99.9% Sigma-Aldrich, США) CuO (99.99%, Sigma-Aldrich, США)	BaCO ₃ (99.98% Sigma-Aldrich, США) SnO ₂ (99.9% Sigma-Aldrich, США) Y ₂ O ₃ (99.9% Sigma-Aldrich, США) CuO (99.99%, Sigma-Aldrich, США)
Условия синтеза (температура, °С)/ время, ч)	+CuO 1050/5 → 1150/5	+CuO 1000/8 → 900/1	1100/5	1200/5
Условия спекания (температура, °С/ время, мин)	1450/5	1500/5	1500/5	1450/5 (x ≤ 0.2) 1500/5 (x = 0.3 и 0.4)

2.1.1 Материалы на основе цирконата бария

Для получения порошков составов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, \text{ и } 0.2$) исходные реагенты $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. В полученный раствор добавляли лимонную кислоту в качестве хелатирующего агента с молярным соотношением катионов металлов и лимонной кислоты равным 1:1.5. Такую смесь нагревали до $250\text{ }^\circ\text{C}$ для испарения избыточного количества растворителя и образования гелеобразной массы, потом проводили последующее нагревание до $380\text{ }^\circ\text{C}$, что инициировало самоподдерживающуюся реакцию горения с образованием высокодисперсного белого порошка. После смешивания полученного порошка с оксидами скандия и олова полученную смесь измельчали в агатовой ступке в течение 1 ч. Измельченные порошки подвергались термообработке при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч для удаления остатков органических соединений и образования целевой фазы. Далее в полученные порошки добавляли 0.5 масс.% CuO в качестве спекающей добавки, повторно механоактивировали и прокаливали при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Цилиндрические образцы формировали одноосным прессованием и спекали при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч.

2.1.2 Материалы на основе церата бария

Материалы $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (где $x = 0.3, 0.4 \text{ и } 0.5$) были получены с использованием высокочистых реагентов BaCO_3 , CeO_2 , SnO и Yb_2O_3 . Стехиометрические количества предварительно осушенных или прокаленных реагентов были смешаны и тщательно измельчены в агатовой ступке. После прокаливания при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч в муфельной печи к смеси также добавляли 0.5 масс.% CuO , после чего смесь гомогенизировали и прокаливали при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Далее полученные порошки повторно измельчали и формировали цилиндрические образцы с помощью одноосного прессования при 250 МПа, которые затем спекали при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч для получения керамики.

2.1.3 Материалы на основе станната бария

Для получения порошковых материалов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) стехиометрические количества осушенных реагентов смешивали с помощью планетарной мельницы (PULVERISETTE 7 premium line, Fritsch, Германия) в ацетоне при 700 об/мин в течение 20 мин. Смесь была высушена и затем прокалена при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Далее один набор образцов был приготовлен путем добавления спекающей добавки к синтезированным порошкам,

а второй набор был приготовлен без спекающих добавок. Затем порошки были спрессованы при давлении 140 МПа и спечены при температуре 1500 °С в течение 5 ч.

Составы $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) также были получены с использованием планетарной мельницы, где стехиометрические количества осушенных компонентов тщательно перемешивали в среде ацетона при 500 об/мин в течение 2 ч. Измельченные порошки высушивали и прокаливали при 1200 °С в течение 5 ч. Затем прокаленные порошки были смешаны со спекающей добавкой, спрессованы и спечены при 1500 °С (5 ч) для $x \leq 0.2$ или при 1450 °С (5 ч) для $x = 0.3$ и 0.4.

2.2 Методы аттестации порошковых и плотных керамических материалов

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных керамических образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах:

– D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Co. Ltd., Япония), с медным катодом с длиной волны характеристического излучения ($CuK\alpha$) $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ при комнатной температуре в окружающем воздухе в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ и скоростью сканирования $0.3^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$.

– Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku Co. Ltd., Япония) в $CuK\alpha$ -излучении при $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ со скоростью сканирования $0.3^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ и шагом 0.01° .

Фазовый состав был определен с использованием базы данных ICDD PDF-2 (США). Анализ кристаллической структуры был выполнен методом уточнения Ритвельда с помощью программного обеспечения для определения структурных параметров FullProf.

2.2.2 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ

Высокотемпературный рентгенофазовый анализ (ВТ-РФА) был реализован на дифрактометре Rigaku Ultima IV в $CoK\alpha$ излучении при $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$, оснащенном высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500. Измельченные керамические образцы были нанесены на платиновый нагреватель. Рентгенограммы получены в диапазоне $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ со скоростью сканирования $1^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ и шагом 0.02° на воздухе в диапазоне температур от комнатной до 1000 °С каждые 50 °С в режиме нагрева. Образцы уравнивались в течение 30 мин при каждой новой температуре. Наличие примесных фаз и параметры решетки были также оценены с помощью метода Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf.

2.2.3 Растровая электронная микроскопия

Микроструктура керамических материалов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Mira 3 LMU (Tescan s.r.o., Чешская Республика), оснащенного эмиссионным катодом Шоттки. Съемка была проведена в режимах обратно рассеянных (режим BSE) и вторичных (SE) электронов при ускоряющем напряжении 15 кэВ и токе 300 пА, а также с использованием метода дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD, детектор Oxford Instruments INCA Synergy Premium Nordlyz II F+ с программным обеспечением Oxford Instruments Aztec 3.1). Микроструктурные параметры были проанализированы с использованием программного пакета ImageJ.

2.2.4 Анализ химического состава

Качественный и количественный элементный анализ полученных керамических материалов был проведен с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) с пределами обнаружения в твёрдых объектах 10^{-1} – 10^{-5} мас.% и точностью определения до 0.5% от измеряемой величины. Измерение интенсивности аналитических линий в диапазоне 166–867 нм. Оптическое разрешение – 0.007 нм на длине волны 200 нм.

2.2.5 Определение относительной плотности

Относительная плотность ($\rho_{\text{отн}}$) полученных керамических образцов была определена геометрическим методом:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{геом}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где $\rho_{\text{геом}}$ – представляет собой отношение массы спеченного образца к его объему; $\rho_{\text{теор}}$ (г/см^3) – теоретическая (рентгенографическая) плотность, рассчитанная согласно следующему уравнению:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A}, \quad (2.2)$$

где V – объем единичной ячейки, M – молярная масса вещества, Z – число формульных единиц в элементарной ячейке перовскита, N_A – число Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

2.2.6 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ был проведен с использованием термоанализатора Netzsch STA Jupiter 449 F3, оснащенного генератором водяного пара Adrop Asteam DV2МК. Приблизительно 0.5 г каждого порошка были выдержаны при 1000 °С в течение 8 ч в сухом аргоне (чистота 99.998%) для уравнивания образцов с газовой фазой и удаления остаточной влаги и других газов с поверхности порошков перед измерениями. Бескислородная среда в качестве газа-носителя использовалась во избежание возможного окисления образцов. Затем газовый поток насыщался водяным паром ($p_{H_2O} = 0.2$ атм), после чего регистрировался прирост массы образцов при охлаждении от 1000 °С до 100 °С со скоростью 3 °С·мин⁻¹. Регистрация производилась каждые 100 °С при изотермической выдержке в течение 2 ч. Для устранения эффекта плавучести результаты измерений корректировались на результат холостого испытания без образца в тигле.

Температурный профиль концентрации протонных дефектов в исследуемых оксидах был рассчитан по формуле:

$$n_{OH^{\circ}} = \frac{2 \cdot \Delta m \cdot M_{окс}}{m_{окс} \cdot M_{H_2O}}, \quad (2.3)$$

где Δm – разница между весом образца при данной температуре и его весом после полной дегидратации; $m_{окс}$ – масса негидратированного образца; $M_{окс}$ и M_{H_2O} – молярная масса оксидной фазы и воды, соответственно.

2.3 Методы исследования керамических свойств материалов

2.3.1 Дилатометрические исследования

Термическое расширение керамических образцов исследовали методом дилатометрии (Netzsch DIL 402 РС, Германия) (i) на воздухе в диапазоне температур от 100 до 1000 °С при скорости нагрева/охлаждения 3 °С мин⁻¹; (ii) в потоке сухого аргона 50 мл мин⁻¹. Значения

термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) определяли на линейных участках дилатометрических кривых:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (2.4)$$

где L_0 – длина образца до измерений, ΔL – разница между длиной образца при текущей температуре и длиной до измерений, ΔT – разница между текущей и начальной температурами.

2.3.2 Определение химической устойчивости

Химическую устойчивость исследуемых материалов к углекислому газу исследовали методом РФА после выдержки измельченной керамики в потоке чистого CO_2 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Химическую устойчивость к парам воды исследовали аналогично после выдержки порошков в потоке воздуха при $700\text{ }^\circ\text{C}$, пропущенном через кипящую воду, в течение 10 ч.

2.4 Методы исследования транспортных свойств керамических материалов

2.4.1 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) был использован для определения объемных и зернограничных компонентов в общей проводимости полученных материалов. Полированные керамические образцы были покрыты с обеих сторон серебряной пастой, затем подвергнуты термообработке при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч для формирования симметричных электродов. Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц в сухой и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03\text{ атм}$) атмосферах воздуха с использованием потенциостата/гальваностата Amel 2550 (Италия), подключенного к анализатору частотных характеристик Materials M520 (Италия) при охлаждении от 600 до $250\text{ }^\circ\text{C}$. Данный температурный диапазон был определен как наиболее оптимальный для корректного разделения объемного и зернограничного сопротивления. Влажность газовой атмосферы регулировали пропусканием потока воздуха через водный барботер при $25\text{ }^\circ\text{C}$. Осушенный воздух подавался через цеолитовую колонку. Полученные данные были проанализированы методами эквивалентной электрической цепи с помощью программного обеспечения ZView (Scribner Associates Inc.) и распределения времен релаксации (DRT, DRTtools в Matlab).

2.4.2 Четырехзондовый метод измерения электропроводности на постоянном токе

Общая электропроводность плотных керамических материалов была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе при нескольких температурах как в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2}), так и в различных газовых атмосферах с заданной влажностью. Для измерений была использована специально сконструированная ячейка, **рисунок 2.1**. Электрохимический кислородный насос и датчик были реализованы в виде двух пар платиновых электродов, расположенных симметрично на внутренней и внешней поверхностях циркониевой ячейки. Автоматический микропроцессорный контроллер Zirconia-318 был подключен к электрохимической ячейке для регулировки температуры и p_{O_2} внутри ячейки, а также для одновременного измерения сопротивления образца. Температуру внутри печи регулировали с точностью ± 1 °C с помощью Pt-Pt/Rh термопары, помещенной рядом с образцом. Четыре платиновые проволоки, выполняющие роль потенциальных и токовых зондов, были закреплены на керамических образцах. Для улучшения контакта стык платиновых проволок был покрыт платиновой пастой. Образцы выдерживали в течение 1 ч на каждом шаге измерения для достижения равновесия.

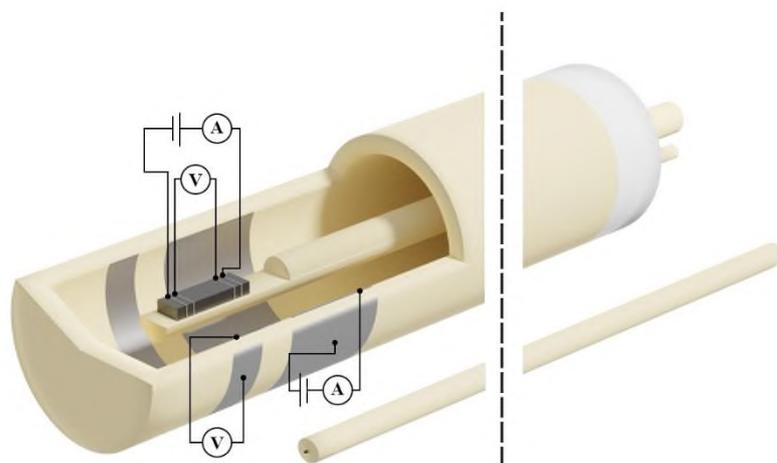


Рисунок 2.1 – Схема электрохимической ячейки для измерения общей электропроводности четырехзондовым методом

С помощью алундовой трубки во внутреннюю часть ячейки подавали следующие газы: влажный водород ($p_{H_2O} = 0.03$ и 0.1 атм), влажный азот ($p_{H_2O} = 0.03$ атм) и влажный воздух ($p_{H_2O} = 0.03$ атм) при $500\text{--}900$ °C. Влажная атмосфера была получена пропусканием соответствующих газов через водный барботер при 25 °C ($p_{H_2O} = 0.03$ атм) и при 46 °C ($p_{H_2O} = 0.1$ атм). Исследования транспортных свойств в зависимости от изменения парциального

давления кислорода выполнены в диапазоне p_{O_2} от 10^{-18} до 0.21 атм ($p_{H_2O} = 0.02$ атм) при охлаждении от 900 до 600 °С. Шаг изменения $\log p_{O_2}$ составлял 0.5. Общую (удельную) электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{ab}, \quad (2.5)$$

где L – расстояние между потенциальными зондами, размещенными на образце, a и b – толщина и ширина образца, R – сопротивление образца.

Глава 3 Модификация оловом материалов на основе BaCeO_3 и BaZrO_3

3.1 Функциональные свойства материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Как было продемонстрировано в [Главе 1](#), материалы на основе церата бария демонстрируют наивысшие достижимые уровни протонной проводимости при низких температурах, однако низкая химическая устойчивость в CO_2 - и H_2O -содержащих атмосферах ограничивает их применение в реальных устройствах. Известно, что образование твердых растворов между цератами и цирконатами бария ($\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$) является рациональным подходом для получения материалов с оптимизированными функциональными свойствами; тем не менее, другие возможные виды замещения церия изучены не столь широко.

В данной главе рассмотрены микроструктурные и транспортные свойства, а также химическая устойчивость электролитных материалов составов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5). Благодаря близкому ионному радиусу олова (Sn) к ионному радиусу циркония ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.69$ Å и $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72$ Å) по системе Шеннона, а также его большей электроотрицательности (χ) по шкале Полинга по сравнению с цирконием ($\chi_{\text{Sn}} = 1.96$ и $\chi_{\text{Zr}} = 1.33$), ожидается, что частичное замещение церия в BaCeO_3 на олово обеспечит аналогичную или улучшенную химическую стабилизацию цератов бария.

3.1.1 Фазовый состав и особенности микроструктуры

Керамические образцы составов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5) были получены твердофазным методом синтеза и последующим спеканием при 1500 °C в течение 5 ч. Согласно данным РФА ([рисунок 3.1](#)), все образцы являются однофазными, кристаллизуются в кубическую структуру перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Увеличение концентрации олова в концентрационном ряду приводит к смещению рефлексов рентгенограмм в сторону больших углов, что связано с разницей между ионными радиусами олова ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.69$ Å) и основного элемента ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.87$ Å). Для уточнения структурных параметров рентгенограммы были проанализированы по методу Ритвельда, [рисунок 3.2а–в](#). Как видно, параметры решетки монотонно уменьшаются с ростом концентрации олова ([рисунок 3.2г, таблица 3.1](#)) в соответствии с правилом Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов замещения

в этой системе. Стоит отметить, что увеличение содержания олова приводит к уменьшению свободного объема ячейки ($V_{\text{св.}}$) и его доли в общем объеме ($V_{\text{общ.}}$), рассчитанного следующим образом [172]:

$$V_{\text{св.}} = V_{\text{общ.}} - \frac{4}{3} \pi (r_{\text{Ba}}^3 + (0.8 - x)r_{\text{Ce}}^3 + xr_{\text{Sn}}^3 + 0.2r_{\text{Yb}}^3 + (3 - \delta)r_{\text{O}}^3) \quad (3.1)$$

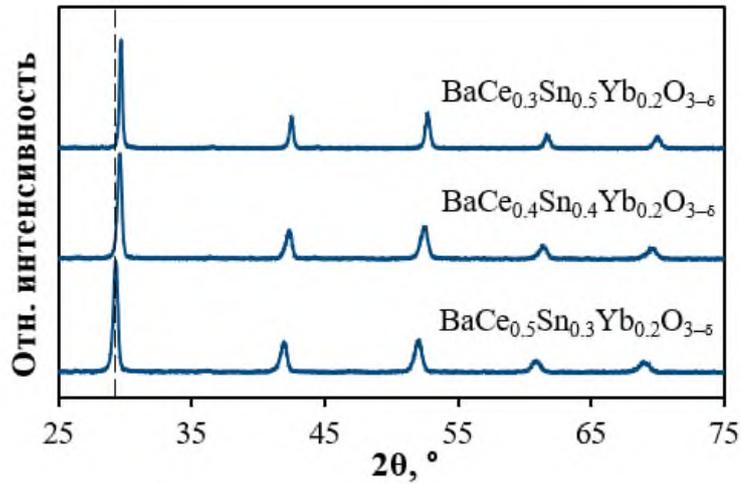


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы керамических образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

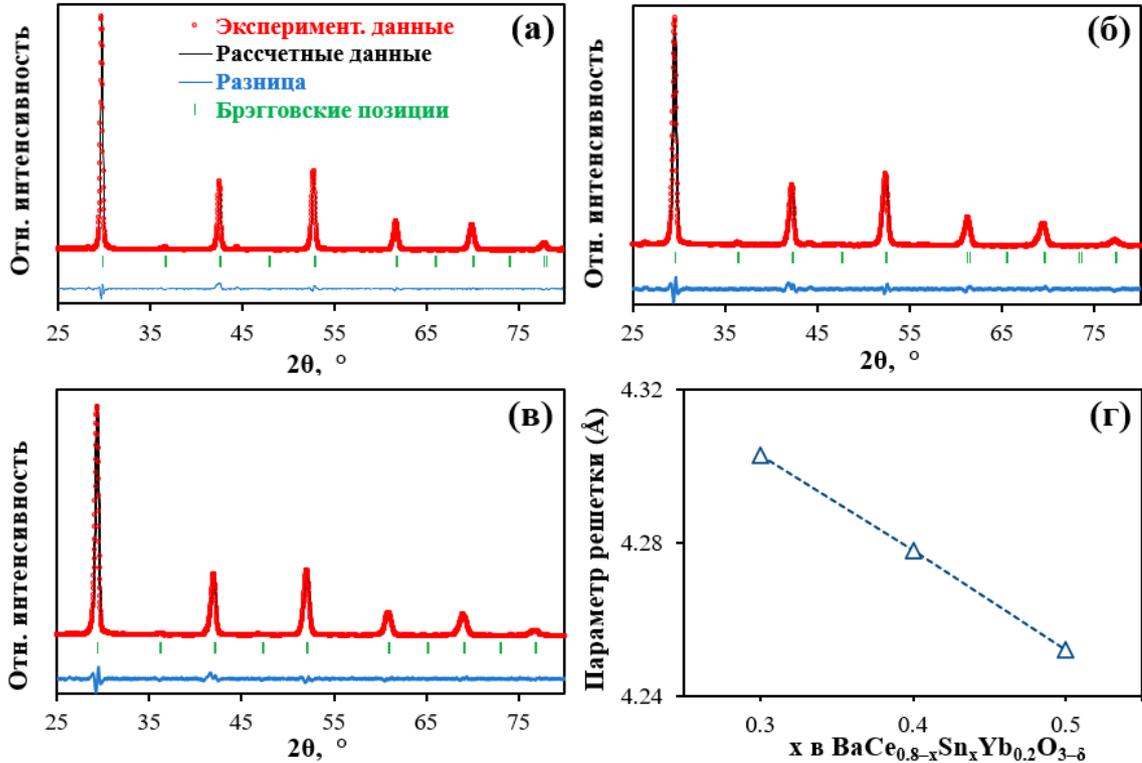


Рисунок 3.2 – Результаты уточнения рентгенограмм $\text{BaCe}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а), $\text{BaCe}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (б), $\text{BaCe}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (в) и концентрационная зависимость параметра решетки (г)

Таблица 3.1 – Структурные параметры керамических образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, уточненные методом Ритвельда

	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	Динамика
$a, \text{Å}$	4.302	4.279	4.252	уменьшение
$V_{\text{общ.}}, \text{Å}^3$	79.64	78.40	76.77	уменьшение
$R_{\text{wp}}, \%$	7.63	7.60	10.40	-
$R_{\text{exp}}, \%$	14.11	12.78	21.09	-
$R_p, \%$	5.83	5.85	7.02	-
R_{br}	1.98	1.70	2.78	-
χ^2	0.29	0.35	0.23	-
t	0.961	0.969	0.977	увеличение
$V_{\text{св.}}, \text{Å}^3$	26.51	25.41	23.92	уменьшение
$V_{\text{св.}}, \%$	33.3	32.4	31.2	уменьшение

Относительная плотность всей партии образцов примерно одинакова, и составляет около 85%. Это указывает на неполное уплотнение, что, вероятно, связано с более тугоплавкой природой оксида олова по сравнению с оксидом церия. В этом отношении олово демонстрирует такой же эффект уплотнения, как и цирконий. Согласно полученным РЭМ-изображениям (**рисунок 3.3**), с увеличением концентрации олова уменьшается как средний (с 2.6 до 2.0 мкм), так и медианный (с 2.4 до 1.8 мкм) размер зерен керамики.

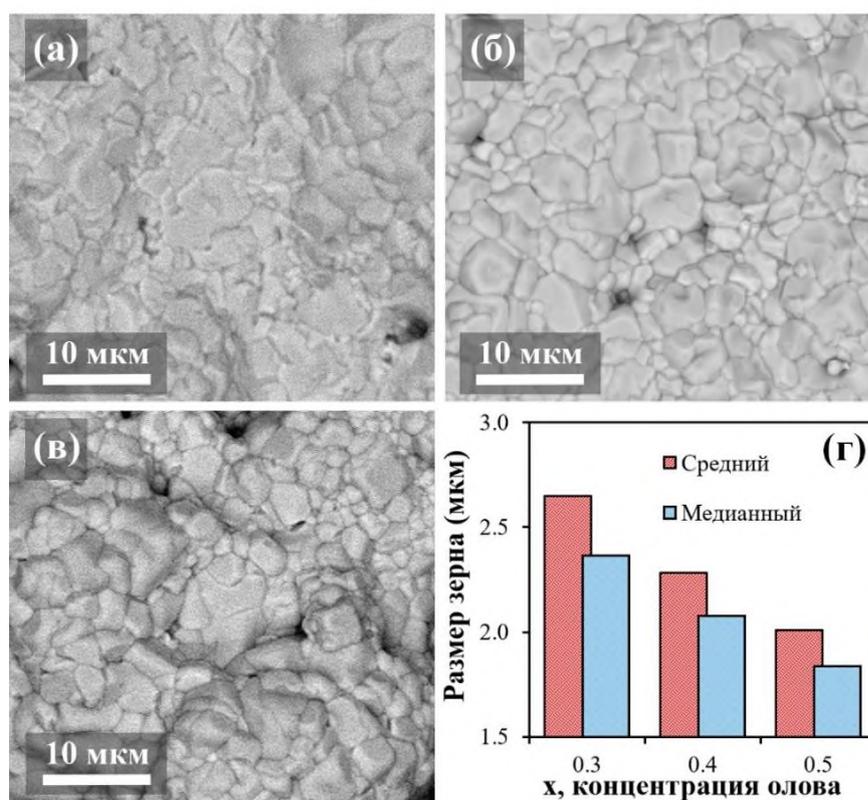


Рисунок 3.3 – Микрофотографии керамических образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при 1500 °С: $x = 0.3$ (а), $x = 0.4$ (б) и $x = 0.5$ (в), а также соответствующие средние и медианные размеры зерен (г)

3.1.2 Химическая устойчивость в CO₂- и H₂O-содержащих атмосферах

Приемлемая химическая устойчивость всех исследуемых оловодопированных образцов в CO₂- и H₂O-содержащих атмосферах была подтверждена методом РФА (рисунок 3.4), что качественно согласуется с толеранс-фактором Гольдшмитда (t), величина которого близка к единице. В то же время известно, что материалы на основе церата бария (BaCe_{1-x}M_xO_{3-δ}, не содержащие стабилизирующих катионов) полностью разлагаются в потоке CO₂ независимо от природы акцепторного допанта, например: M = Nd [173], Sm [174], Gd [134], Er [175], Y [99]. Таким образом, даже 30 мол.% олова в BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-δ} достаточно для стабилизации структуры.

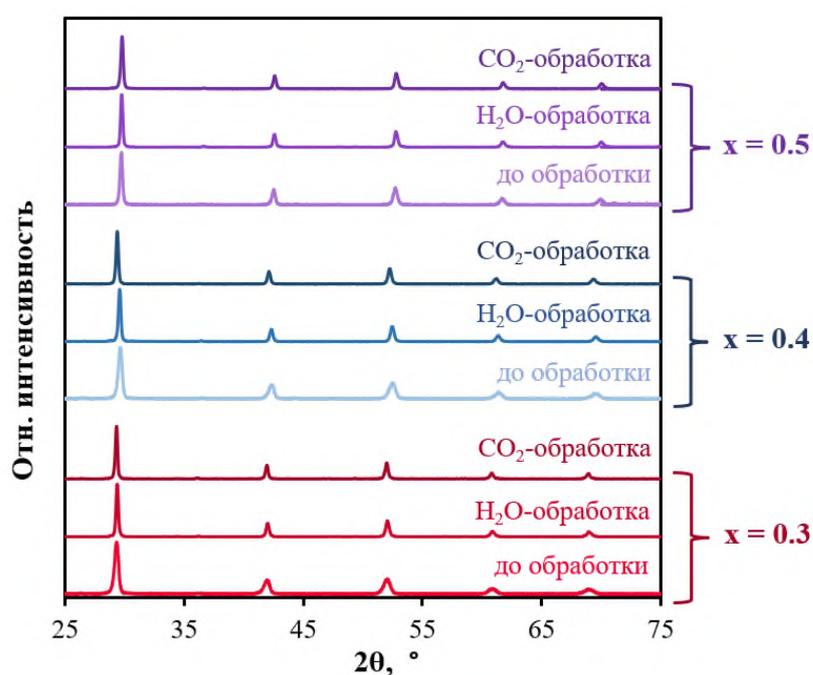


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы керамических образцов BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-δ}, до и после обработки в потоке CO₂/H₂O

3.1.3 Транспортные свойства при высоких температурах

В общем виде, станнат бария, как и родственные ему соединения (церат бария и цирконат бария), является смешанным проводником, демонстрирующий перенос по протонам, ионам кислорода и электронным дыркам [66,176]. Каждая парциальная проводимость (и, соответственно, уровень общей электропроводности) зависят от внешних условий (температура, парциальное давление кислорода (p_{O_2}) и водяного пара (p_{H_2O})), которые можно целенаправленно регулировать для достижения области, в которой одна парциальная проводимость будет преобладать над остальными.

Сравнительный анализ керамических материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ реализован путем измерения общей электропроводности образцов в атмосфере с различными уровнями $p\text{O}_2$ и $p\text{H}_2\text{O}$, **рисунок 3.5**. Видно, что введение олова приводит к снижению общей электропроводности независимо от состава подаваемого газа. Для наглядной демонстрации влияния допирования оловом, графики были перестроены, как показано на **рисунке 3.6**. Подобное поведение может быть связано с реализацией кристаллохимических факторов [177,178]: с одной стороны, замещение основных элементов (Ce^{4+}) катионами с меньшим ионным радиусом приводит к уменьшению свободного объема (**см. таблицу 3.1**), что затрудняет перенос кислорода [179,180]; с другой стороны, введение более электроотрицательных элементов снижает основность сложных оксидов, что приводит к уменьшению отрицательного значения энтальпии гидратации и, как следствие, к уменьшению концентрации протонов.

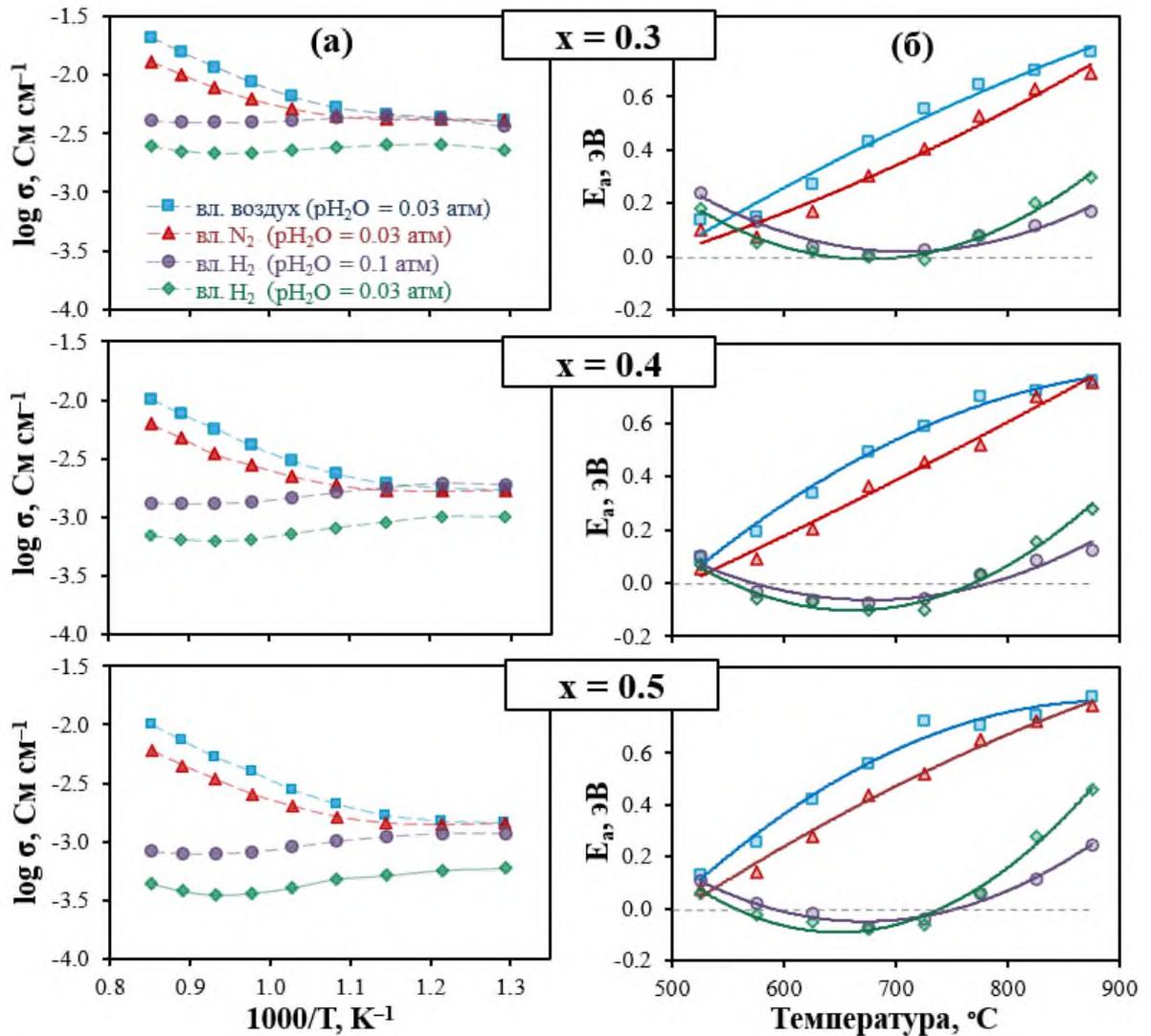


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости общей электропроводности (а) и кажущейся энергии активации (б) керамических материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосферах влажного воздуха, азота и водорода

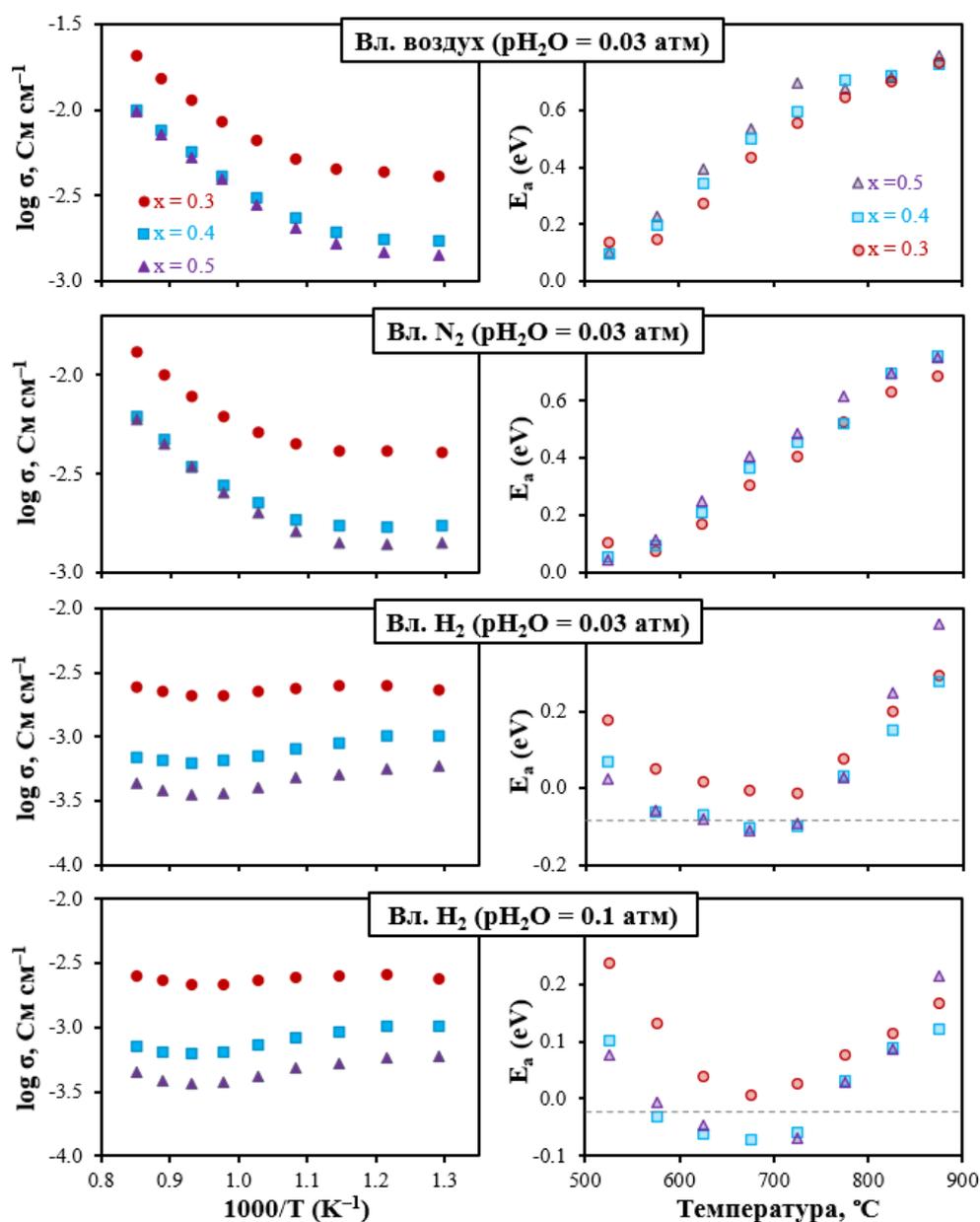


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости общей электропроводности (левые панели) и кажущихся энергий активации (правые панели) керамических материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосферах влажного воздуха, азота и водорода

С учетом типа газовой атмосферы общая проводимость для всех трех образцов имеет тенденцию к уменьшению в последовательности воздух \rightarrow азот \rightarrow водород и увеличению при увлажнении водорода (от $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм до $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ атм). Данные тенденции могут быть объяснены с использованием концепции образования и взаимодействия дефектов.

Хорошо известно, что одним из основных условий образования электронных дырок и протонов в качестве носителей заряда является наличие кислородных вакансий [69]. В случае акцепторно-допированных оксидов они образуются при частичном замещении основных элементов катионами с более низкой степенью окисления, см. [уравнение \(1.12\)](#). Взаимодействие

кислорода и водяного пара с кислородными вакансиями приводит к появлению протонных дефектов (см. [уравнение \(1.13\)](#)) и электронных дырок (см. [уравнение \(1.18\)](#)), соответственно.

Для исследуемой системы концентрация протонных дефектов при низких температурах практически приближается к теоретическому значению (соответствующему номинальному содержанию допанта), как продемонстрировано на примере $\text{BaCe}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, [рисунок 3.7](#).

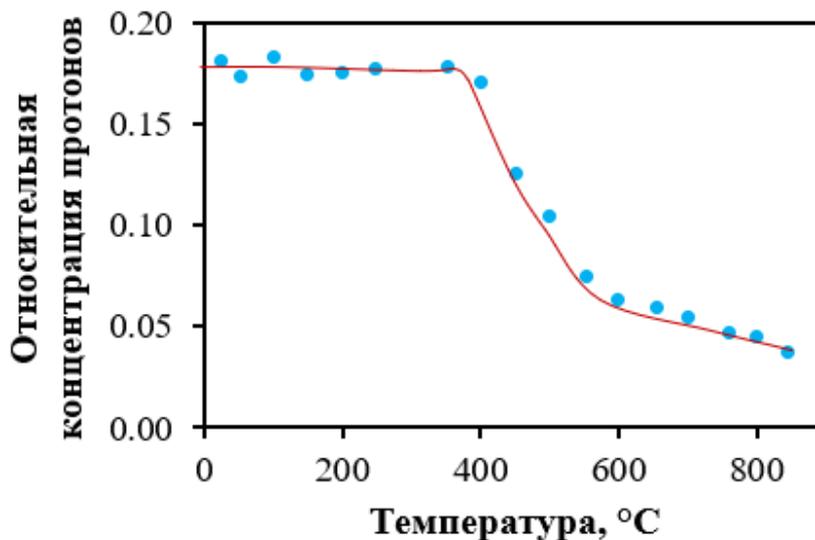


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость концентрации протонов для $\text{BaCe}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном азоте ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм), полученная по данным термогравиметрии

Сравнивая полученные данные для газов с различными значениями p_{O_2} , но с одинаковой влажностью, очевидно, что наблюдаемое снижение проводимости от влажного воздуха к влажному водороду связано с уменьшением электронной проводимости p-типа. Другими словами, материалы $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ являются смешанными ионно-электронными проводниками в окислительных условиях и преимущественно ионными – в восстановительных атмосферах. Значения электропроводности, измеренные для влажного воздуха и влажного водорода в области высоких температур, значительно отличаются из-за проводимости p-типа. Однако это различие становится менее выраженным при охлаждении, что указывает на то, что ионная проводимость начинает преобладать при относительно низких температурах независимо от газового состава окружающей атмосферы. При изменении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ подаваемого водорода от 0.03 до 0.1 атм наблюдается увеличение общей электропроводности. Как следует из [уравнения \(1.15\)](#), это связано с повышенной концентрацией протонных дефектов и, соответственно, с более высоким уровнем протонной проводимости.

Кажущиеся энергии активации (E_a) рассчитаны из температурных зависимостей общей электропроводности от обратной температуры и представлены на [рисунке 3.56](#) в

дифференциальной форме. На основании общепринятого соотношения $E_{a(H)} < E_{a(O)} < E_{a(p)}$, наблюдаемого для различных протонпроводящих электролитов на основе бария, можно сделать следующие выводы [181]:

1. Увеличение энергии активации во влажном воздухе при более высоких температурах связано с быстрым ростом абсолютных уровней (и вкладов) как кислород-ионной, так и электронной проводимости р-типа.

2. В атмосфере инертного газа (влажный азот) p_{O_2} значительно ниже, чем во влажном воздухе ($\sim 10^{-3}$ против 0.21 атм), поэтому уменьшение общей проводимости при более высоких температурах может быть связано с дырочной составляющей, при этом соответствующая кажущаяся энергия активации также становится меньше.

3. В водородсодержащих атмосферах с ростом температуры за начальным уменьшением кажущейся энергии активации следует ее увеличение, демонстрируя так называемую чашеобразную зависимость. Исходя из эмпирических данных, это объясняется конкурирующими эффектами: при нагревании кислород-ионная проводимость непрерывно увеличивается, в то же время протонная проводимость уменьшается из-за экзотермического характера реакции гидратации.

Следует отметить, что электропроводность, измеренная в восстановительной атмосфере (влажный водород), имеет слабую зависимость от температуры – или, другими словами, очень низкие значения энергии активации. Это может указывать на изменение доминирующих носителей заряда. Во влажном водороде при низких температурах проводимость имеет протонную природу. Далее, уменьшение концентрации протонов вследствие десорбции воды при повышении температуры приводит к снижению протонной проводимости. Из-за уменьшения концентрации протонов увеличивается концентрация кислородных вакансий (**уравнение (1.13)**) и, как следствие, происходит рост уровня кислород-ионной проводимости. Таким образом, общая ионная проводимость, являющаяся совокупностью протонной и кислород-ионной проводимостей, слабо изменяется в широком диапазоне температур и имеет тенденцию к увеличению только при высоких температурах.

Для разделения общей электропроводности на электронную, ионную и дырочную составляющие проведены измерения электропроводности в зависимости от p_{O_2} в окружающей атмосфере, **рисунок 3.8**. Следует отметить, что электрохимическая откачка кислорода осуществлялась из исходной воздушной атмосферы с $p_{H_2O} = 0.03$ атм.

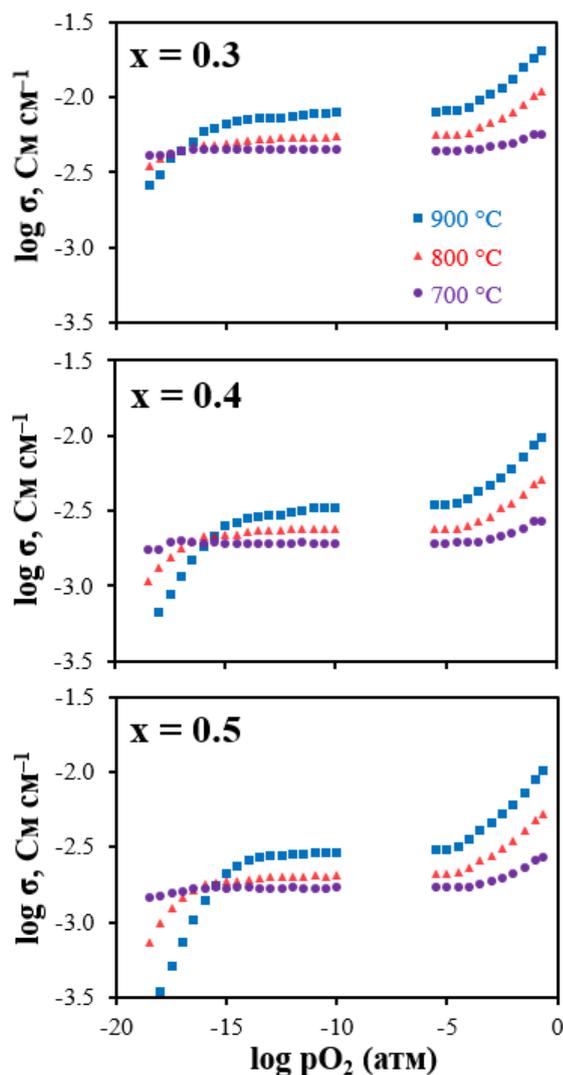


Рисунок 3.8 – Зависимости общей электропроводности керамических образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при 700, 800 и 900 °С

Снижение общей проводимости в области высоких значений $p\text{O}_2$ связано с уменьшением дырочной составляющей (уравнение (1.19), рисунок 3.9). Плато при промежуточных значениях $p\text{O}_2$ соответствует ионной проводимости, которая существенно не меняется при варьировании $p\text{O}_2$ (рисунок 3.8). Наконец, общая проводимость снова снижается в области низких значений $p\text{O}_2$. При этом условии значительное снижение $p\text{O}_2$ приводит к разложению водяного пара (уравнение (3.2), рисунок 3.9). Для всех парциальных проводимостей, включая ионную (рисунок 3.10), наблюдается значительное снижение с увеличением концентрации олова от $x = 0.3$ до 0.4. Хотя дальнейшее увеличение x до 0.5 также приводит к снижению парциальных проводимостей, это снижение менее значительно.



Значения $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в области промежуточных значений p_{O_2} соответствуют $p_{\text{H}_2\text{O}}$ исходного (влажного) воздуха. При достижении $p_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ – 10^{-17} атм, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ начинает снижаться, причем снижение происходит тем быстрее, чем выше температура (**рисунок 3.11**). Следовательно, наблюдаемое падение общей проводимости при очень низких значениях p_{O_2} происходит за счет протонной проводимости, уровень которой регулируется **уравнением (1.15)**.

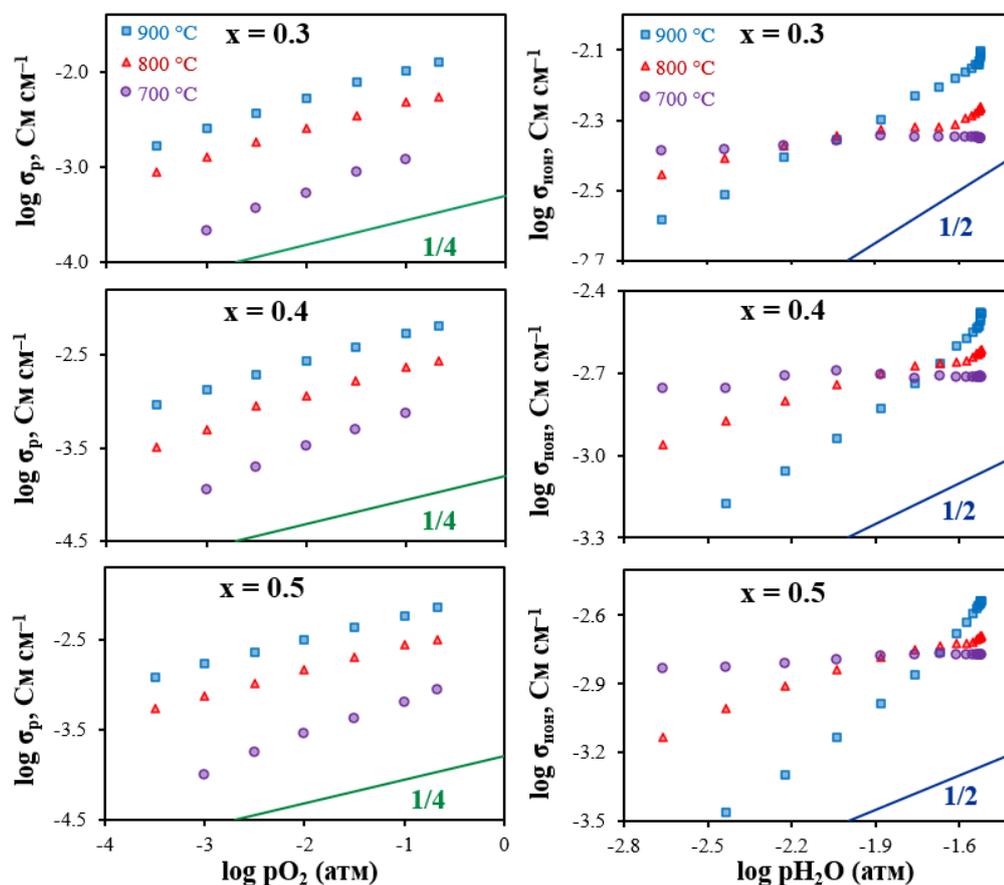


Рисунок 3.9 – Зависимости дырочной проводимости образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода (левые панели) и ионной проводимости от парциального давления паров воды (правые панели)

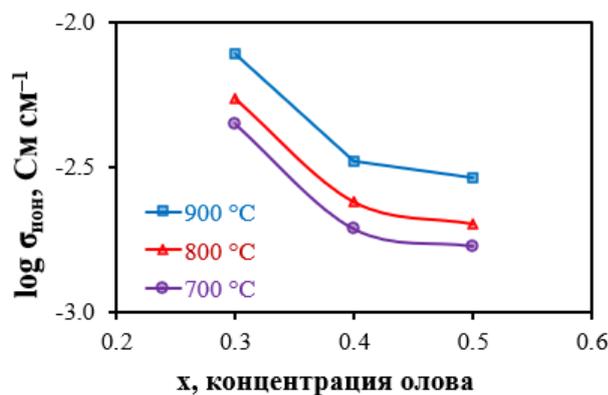


Рисунок 3.10 – Зависимость ионной проводимости керамических образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации олова при 700, 800 и 900 °C

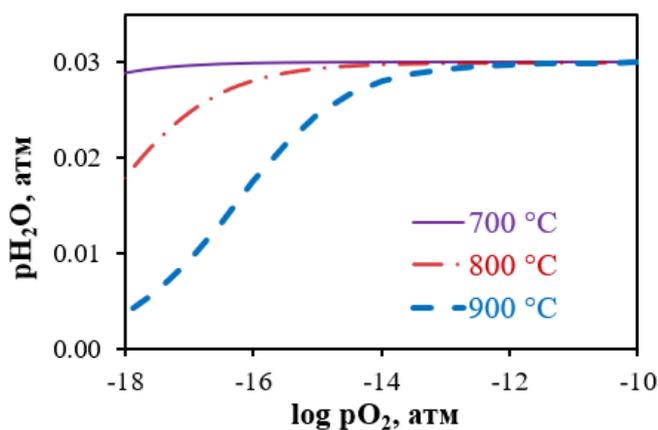


Рисунок 3.11 – Равновесное парциальное давление паров воды, соответствующее определенным значениям парциального давления кислорода при различных температурах в условиях электрохимической откачки кислорода из увлажненного воздуха

3.1.4 Транспортные свойства при низких температурах

Некоторые из многочисленных факторов, влияющих на транспортные свойства электролитных материалов (температура, парциальное давление кислорода и паров воды), были рассмотрены в предыдущем разделе. Однако микроструктурные параметры также играют значительную роль [182]. Для оценки их влияния в данном разделе обсуждается использование метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). ЭИС используется для определения объемного и зернограничного сопротивлений (и соответствующих проводимостей) при анализе полученных спектров на основе подходящих моделей эквивалентных схем.

В рамках настоящего исследования спектры импеданса регистрировались в широком диапазоне температур (200–600 °C) в воздушной атмосфере с различным увлажнением: сухой воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.001$ атм) и влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм), как показано на **рисунке 3.12**. Полученные спектры представлены в общей форме, состоящей из нескольких полуокружностей. Для сопоставления полуокружностей с соответствующими электрохимическими процессами, была применена эквивалентная схема $(R_1Q_1) - (R_2Q_2) - (R_3Q_3)$. Рассчитанные емкости $\sim 10^{-11} - 10^{-10}$ Ф см⁻¹ и максимальные частоты 0.5–0.9 МГц позволяют предположить, что первая полуокружность описывает объемный перенос. Вторая полуокружность характеризуется емкостью $(3-30) \cdot 10^{-9}$ Ф см⁻¹ и частотой $6 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ Гц в зависимости от температуры и соответствует зернограничному переносу. Остальные полуокружности могут быть связаны с электродными процессами, которые исключены из дальнейшего рассмотрения [183].

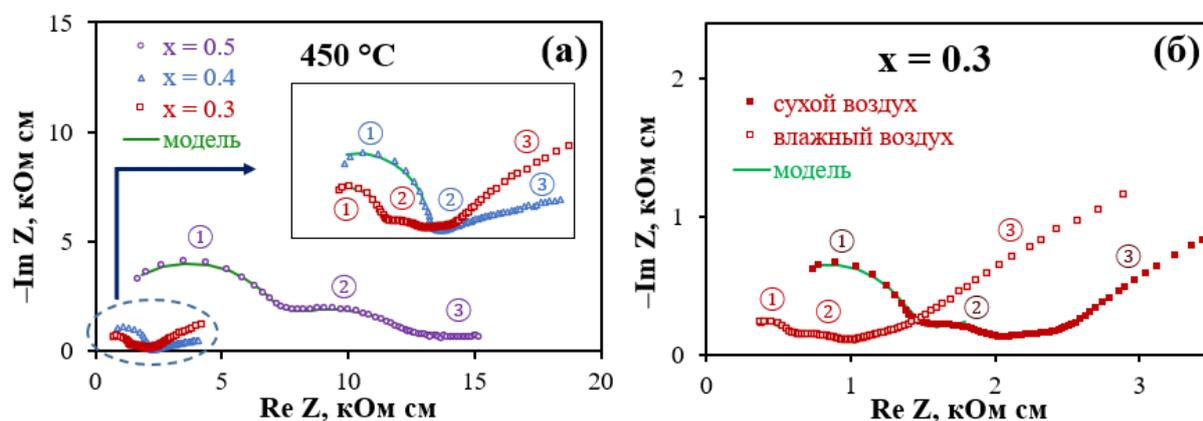


Рисунок 3.12 – Годографы импеданса образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в сухом воздухе (а) и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в сухом и влажном воздухе (б): ① – объемный, ② – зернограничный, ③ – электродный процессы

Анализ спектров в соответствии с предложенной моделью позволяет определить объемную, зернограничную и общую электропроводности, **рисунок 3.13**. Все перечисленные проводимости уменьшаются с увеличением концентрации олова в составе. Так как при высоких температурах общая проводимость определяется объемным переносом, а при более низких температурах преобладает зернограничный транспорт, изменение объемных свойств может быть связано с кристаллохимическими факторами. Что касается зернограничной электропроводности, то ее снижение с увеличением содержания олова можно объяснить более высокой относительной плотностью из-за уменьшения размера зерна, которое служит межзерненным барьером для ионного транспорта (см. **рисунок 3.3**).

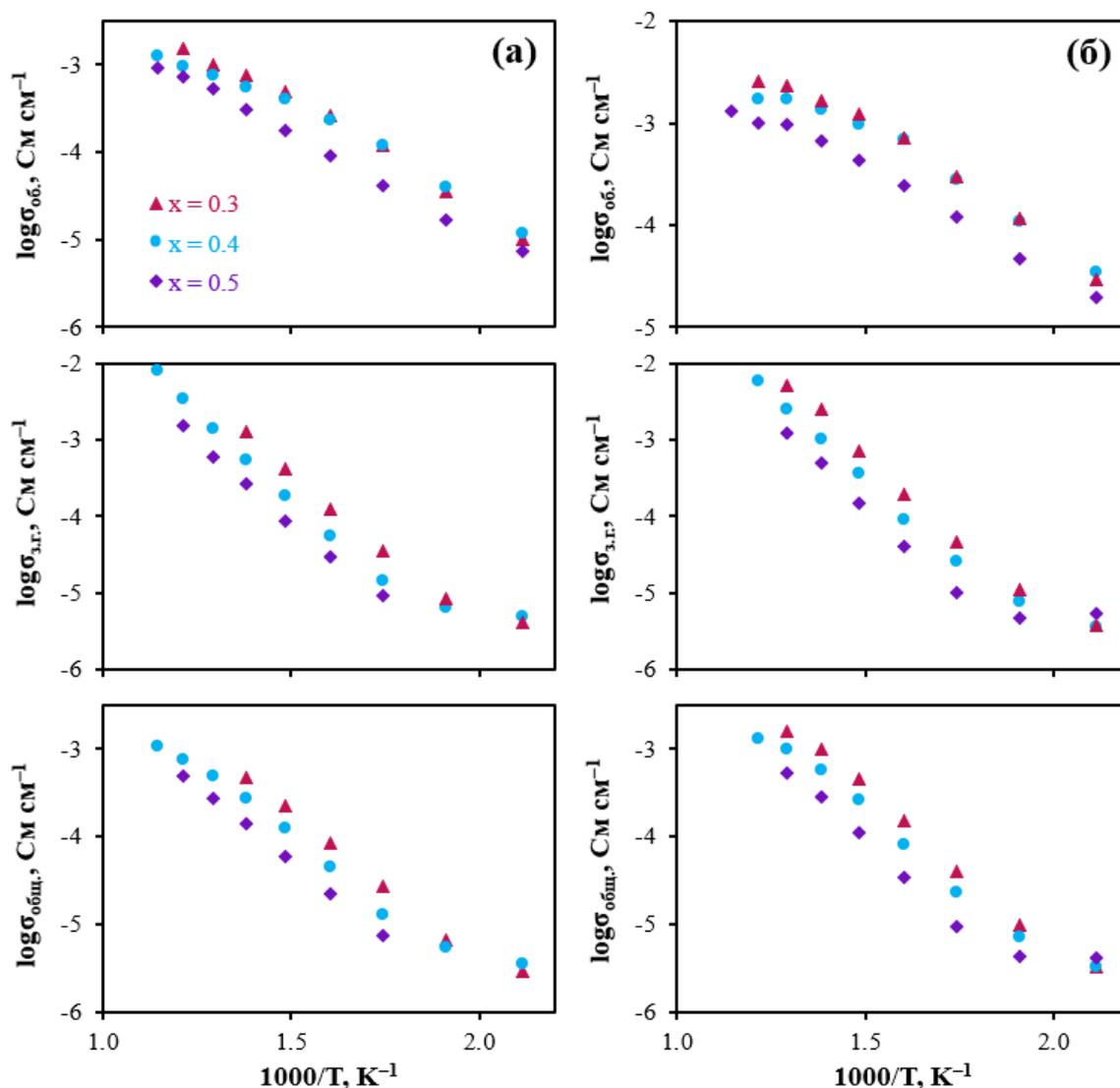


Рисунок 3.13 – Зависимости объемной ($\sigma_{об}$), зернограничной ($\sigma_{з.г.}$) и общей ($\sigma_{общ.}$) электропроводности керамики $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от обратной температуры в сухом воздухе (а) и влажном воздухе (б)

Хотя увлажнение воздуха не влияет на общие формы зависимостей в аррениусовских координатах (**рисунок 3.13б**), определенные различия могут быть выявлены из сравнительного анализа, представленного на **рисунке 3.14**. Наблюдаемое увеличение объемной проводимости при увлажнении воздуха связано с гидратацией материалов (**уравнение (1.13)**). И наоборот, проводимость по границам зерен не имеет значительного отклика на влажность атмосферы. Отсюда следует, что границы зерен блокируют перенос протонов (по крайней мере, при относительно низких температурах), что ранее подтверждалось теорией пространственного заряда протонпроводящих материалов [184,185]. Из-за упомянутого преобладания зернограничного транспорта при низких температурах и объемного транспорта при более высоких температурах (**рисунок 3.6**), общая электропроводность слабо зависит от pH_2O .

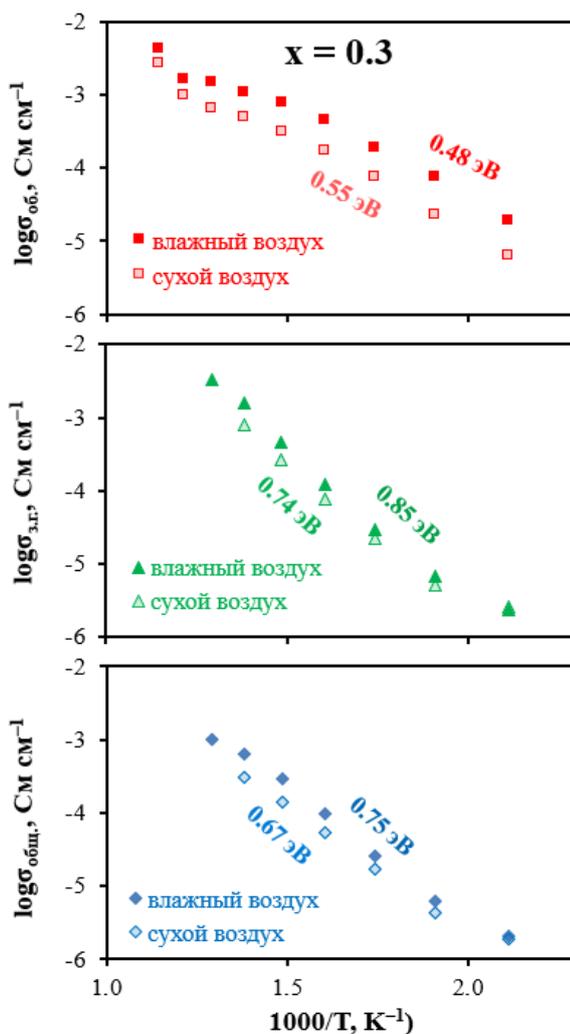


Рисунок 3.14 – Сравнение объемной ($\sigma_{об.}$), зернограничной ($\sigma_{з.г.}$) и общей ($\sigma_{общ.}$) электропроводности керамики $BaCe_{0.5}Sn_{0.3}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ в сухом и влажном воздухе ($p_{H_2O} = 0.03$ атм)

Таким образом, с помощью анализа данных подтвержден транспорт протонов для всех полученных керамических материалов составов $BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-\delta}$, а также определены более высокие значения объемной, зернограничной и общей электропроводностей для образцов с большей концентрацией церия, что обусловлено кристаллохимическими и микроструктурными факторами.

3.2 Функциональные свойства материалов $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$

Высокотемпературные протонные проводники на основе акцепторно-допированного цирконата бария демонстрируют повышенную химическую устойчивость в атмосферах, содержащих CO_2 или H_2O . Однако из-за своей тугоплавкой природы данные материалы имеют

низкую скорость роста зерен при высокотемпературном спекании, что отрицательно сказывается на общей электропроводности. Возможная стратегия повышения ионной проводимости цирконатов заключается в частичном замещении ионов циркония другими изовалентными катионами, например ионами олова. В настоящем разделе представлено комплексное исследование кристаллической структуры, микроструктуры, гидратационной способности, транспортных и термических свойств керамических материалов составов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2).

3.2.1 Фазовый состав и особенности микроструктуры

Уточненные по методу Ритвельда рентгенограммы образцов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученных методом цитрат-нитратного сжигания с последующим спеканием в керамику при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, представлены на [рисунке 3.15](#). Все соединения были идентифицированы как однофазные с кубической структурой перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Согласно результатам уточнения, параметры решетки незначительно уменьшаются с увеличением содержания олова из-за разницы в ионных радиусах: ионный радиус олова ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.69\text{ \AA}$) меньше ионного радиуса циркония ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72\text{ \AA}$). В целом, объемные транспортные свойства электролитов зависят от типа введенного допанта, в частности, от ее ионного радиуса и зарядового состояния. Согласно этой точке зрения, структурные параметры при замещении циркония на олово не должны оказывать существенного влияния на транспортные свойства керамических материалов.

На [рисунке 3.16](#) представлены микрофотографии керамических образцов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с относительной плотностью $\sim 91\%$, определенной геометрическим методом. На них видно образование плотных микроструктур с неравномерным распределением зерен по размерам. Увеличение концентрации олова с $x = 0$ до $x = 0.2$ приводит к соответствующему уменьшению медианного размера зерна с 0.97 до 0.39 мкм , что может негативно повлиять на электропроводность керамических образцов.

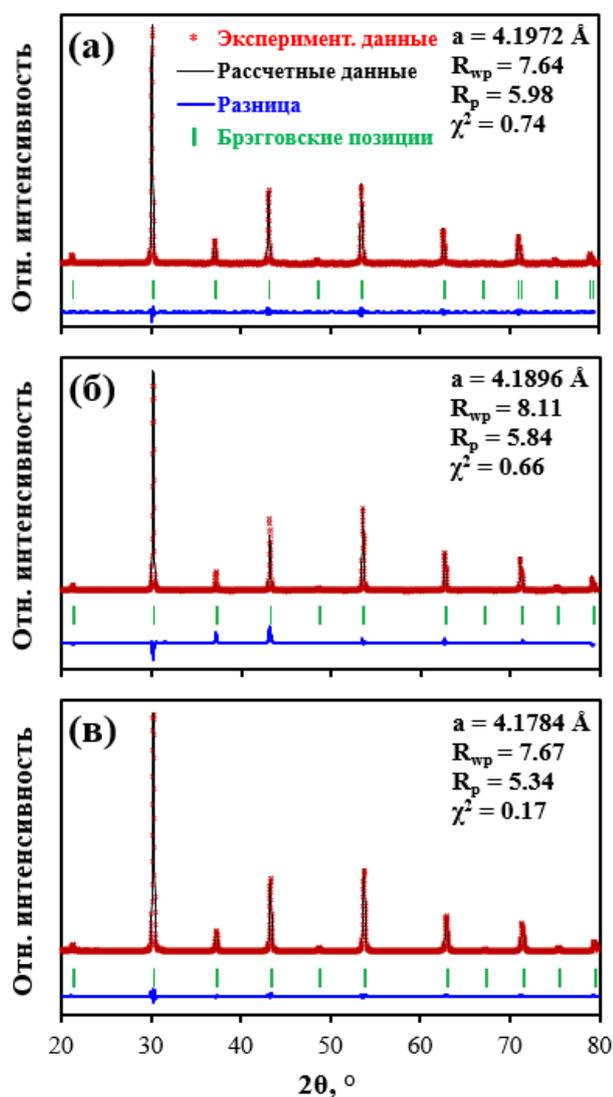


Рисунок 3.15 – Результаты уточнения рентгенограмм $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а), $\text{BaZr}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (б), $\text{BaZr}_{0.6}\text{Sn}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (в)

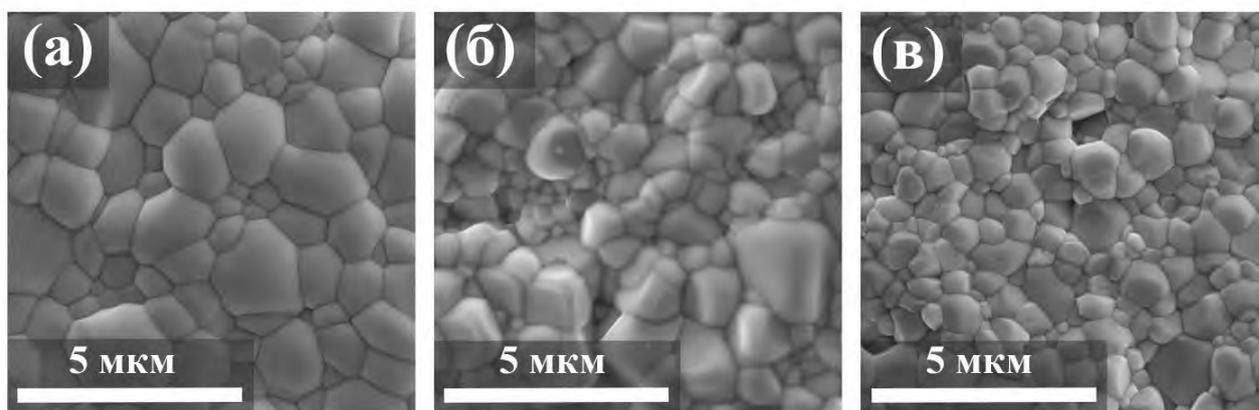


Рисунок 3.16 – Микрофотографии керамических образцов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при $1450 \text{ }^\circ\text{C}$: $x = 0$ (а), $x = 0.1$ (б) и $x = 0.2$ (в)

3.2.2 Гидратационные свойства

Гидратационные свойства измельченных керамических материалов изучались с помощью метода термогравиметрии. После 5-часовой выдержки при 1000 °С в атмосфере сухого аргона концентрация протонов в оксидах принята за близкую к нулю, **рисунок 3.17а**. В изотермических условиях при замене подаваемого газа с сухого аргона на увлажненный наблюдается резкое увеличение массы образца, что указывает на начало процесса гидратации (**уравнение (1.13)**).

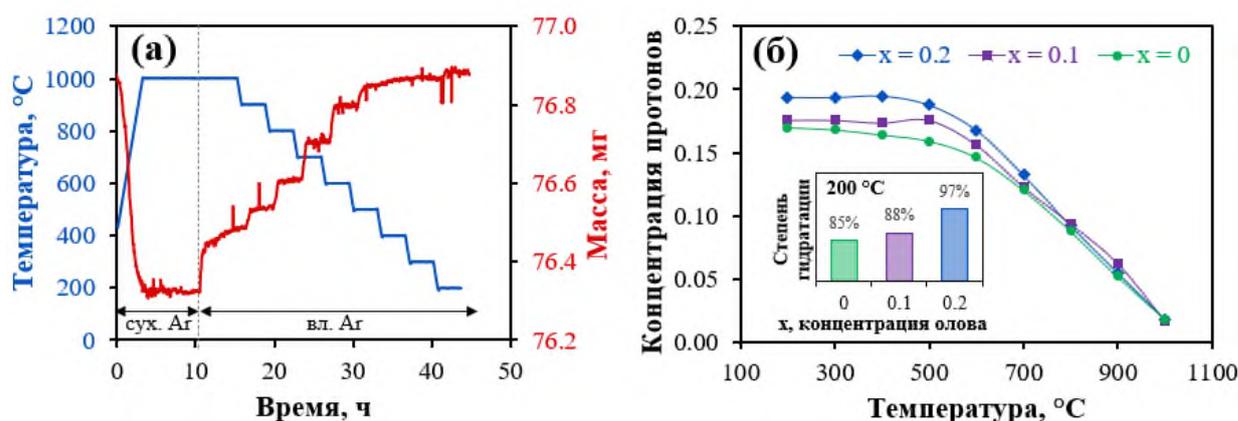


Рисунок 3.17 – Гидратация материалов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: термогравиметрические данные по поглощению воды для $x = 0.2$ (а), температурная зависимость концентрации протонов во влажном аргоне ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ атм) (б); степень гидратации при 200 °С (вставка (б))

Насыщение на первой стадии гидратации растягивается во времени примерно на 5 ч, а для последующих стадий с понижением температуры в изобарных условиях установлено, что 2 ч вполне достаточно для стабилизации массы образцов. На основе термогравиметрических данных был рассчитан температурный профиль концентрации протонных дефектов (**уравнение (2.3)**). Согласно **рисунку 3.17б**, наблюдается тенденция к увеличению концентрации протонов с понижением температуры, которая достигает приблизительно постоянного значения, соответствующего пределу гидратации для конкретного состава при 400 °С и ниже. Следует отметить, что степень гидратации также увеличивается с ростом концентрации олова, достигая практически теоретического уровня для $x = 0.2$ при низких температурах (вставка на **рисунке 3.17б**). Более высокие уровни гидратации оловосодержащих образцов могут быть связаны с ослаблением энергии связи $\text{Sn}(\text{Zr})\text{-O}$ и соответствующим увеличением основности сложного оксида. Стоит отметить, что высокая основность оксида благоприятствует образованию протонных дефектов [186].

3.2.3 Транспортные свойства при высоких температурах

Парциальные вклады электронной, ионной и дырочной проводимостей были определены по результатам измерений общей электропроводности, проведенных как в различных атмосферах, так и в широком диапазоне парциальных давлений кислорода (pO_2) с последующим анализом полученных зависимостей.

Увеличение общей электропроводности при нагревании во влажном воздухе и влажном водороде ($pH_2O = 0.03$ атм), указывает на активационный характер переноса, **рисунок 3.18а**. Общая проводимость во влажном водороде значительно ниже, чем во влажном воздухе при температурах выше 700 °С для всех исследованных материалов, что связано с отсутствием дырочной проводимости в условиях влажного водорода. При температурах ниже 700 °С общая электропроводность, измеренная во влажном воздухе также немного выше, чем во влажном водороде, при этом разница между значениями общей электропроводности, измеренных в обеих атмосферах уменьшается с дальнейшим охлаждением. Эти наблюдения можно объяснить преобладанием кислород-ионной проводимости в окислительной атмосфере, в то время как в восстановительной атмосфере преобладает со-ионная (кислородно-ионная и протонная) проводимость.

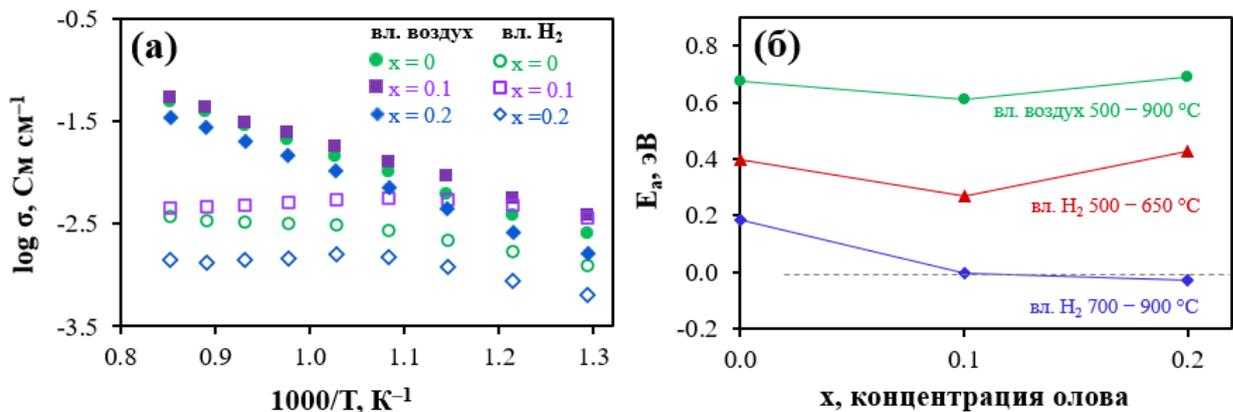


Рисунок 3.18 – Температурные зависимости, полученные в атмосферах влажного воздуха и влажного водорода ($pH_2O = 0.03$ атм) для керамических материалов $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$: общая электропроводность (а) и кажущиеся энергии активации как функция концентрации олова (б)

Для анализа транспортных свойств материалов $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$ были рассчитаны значения кажущейся энергии активации (E_a). В атмосфере влажного воздуха E_a достигает наиболее высоких значений: 0.68, 0.61 и 0.69 эВ для $x = 0, 0.1$ и 0.2 , соответственно, как показано на **рисунке 3.18б**. В то время как значения E_a во влажном водороде значительно ниже: 0.19, -0.01 и -0.03 эВ в диапазоне температур 700 – 900 °С; 0.4, 0.27 и 0.43 эВ при 500 – 650 °С для $x = 0, 0.1$ и 0.2 , соответственно. В общем виде более низкие значения E_a связаны с переносом протонов (до

0.5 эВ) по сравнению с более высокими значениями E_a , относимыми к переносу ионов кислорода, а дальнейшее увеличение E_a свидетельствует о переносе электронов в оксиде [181]. Исходя из этого соотношения, рассчитанные значения подтверждают смешанный ионно-электронный характер проводимости в окислительных атмосферах, в то время как в восстановительных атмосферах исследуемые материалы являются преимущественно протонными проводниками. Следует отметить, что практически отрицательные значения E_a связаны с проявлением конкурирующих эффектов, обусловленных уменьшением протонной проводимости с одновременным увеличением кислородно-ионной проводимости при нагревании, как обсуждалось выше для оловосодержащих цератов.

Общая электропроводность образца $BaZr_{0.7}Sn_{0.1}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ является наиболее высокой среди полученных керамических материалов, достигая при 700 °C 17.8 мСм см^{-1} во влажном воздухе и 5.4 мСм см^{-1} во влажном водороде. Как обсуждалось выше, $BaZr_{0.7}Sn_{0.1}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ способен инкорпорировать больше протонов по сравнению с $BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, что объясняет увеличение общей проводимости при допировании оловом из-за роста концентрации протонов. Тем не менее, введение большего количества олова ($x = 0.2$) привело к снижению проводимости до 10.5 мСм см^{-1} во влажном воздухе и 1.6 мСм см^{-1} во влажном водороде при 700 °C, что в 1.7 и 3.4 раза ниже, чем для $BaZr_{0.7}Sn_{0.1}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, соответственно.

На [рисунке 3.19а](#) представлена общая проводимость материалов $BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$, измеренная в зависимости от парциального давления кислорода для определения влияния концентрации олова на ионную проводимость. Полученные кривые для всех образцов имеют три четко выраженные области:

(i) уменьшение проводимости при высоких значениях p_{O_2} , связанное со снижением дырочной составляющей, рассчитанной как разность между общей и ионной проводимостью, реализованной на наблюдаемом "плато". Из [рисунка 3.19б](#) видно, что электронная проводимость р-типа уменьшается со снижением p_{O_2} с тангенсом угла наклона кривой 1/4, что соответствует [уравнению \(1.19\)](#);

(ii) область «ионного плато» с практически неизменным уровнем электропроводности при средних значениях p_{O_2} , связанная с ионной составляющей;

(iii) дальнейшее снижение электропроводности при низких значениях p_{O_2} из-за разложения остаточного водяного пара ($p_{H_2O} = 0.02 \text{ атм}$) и соответствующим уменьшением протонной проводимости ([уравнение \(3.2\)](#)), [рисунок 3.19в](#).

Промежуточные точки преобразованной зависимости из координат $\log \sigma - \log p_{O_2}$ в $\log \sigma - \log p_{H_2O}$ имеют тангенс угла наклона 1/2, соответствующий [уравнению \(1.15\)](#), и означающий, что ионная проводимость при средних значениях p_{O_2} является преимущественно протонной.

Подобные результаты для протонпроводящих материалов представлены и подробно обсуждены в работе [187].

Ионная проводимость определялась на горизонтальных участках зависимостей и достигает 5.1, 6.2 и 2.8 мСм см⁻¹ при 700 °С для $x = 0, 0.1$ и 0.2 , соответственно. Таким образом, введение олова в количестве 10 мол.% в $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к увеличению общей проводимости наряду с ионной, при этом увеличение концентрации олова имеет обратную тенденцию.

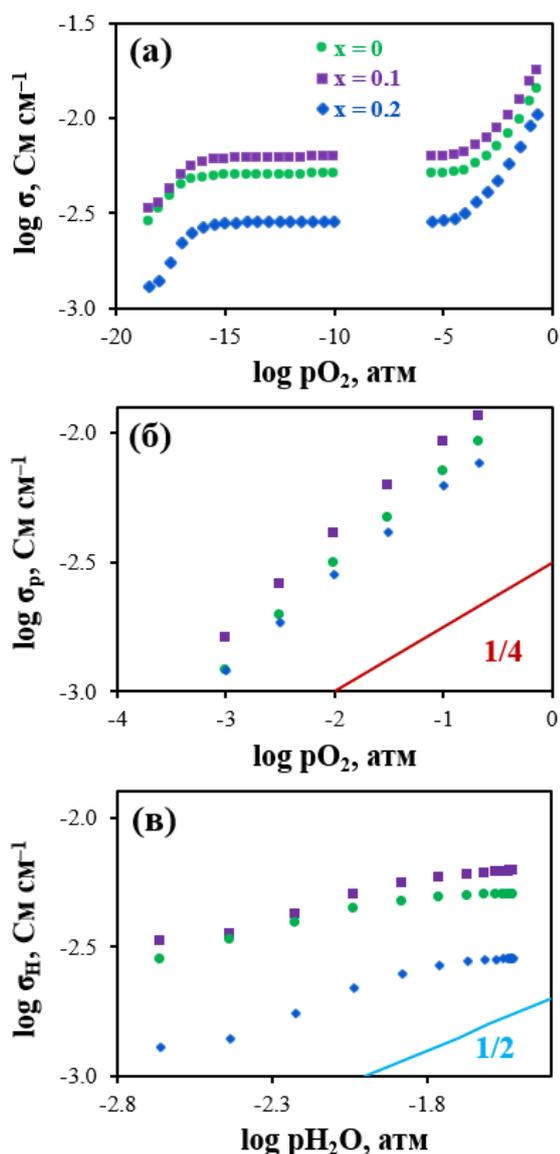


Рисунок 3.19 – Транспортные свойства керамических образцов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при 700 °С: зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода (а), зависимость расчетной дырочной проводимости от парциального давления кислорода (б) и зависимость расчетной протонной проводимости от парциального давления паров воды (в)

3.2.4 Транспортные свойства при низких температурах

Поскольку характерным недостатком цирконатов бария является их высокое зернограничное сопротивление, влияние допирования оловом на этот параметр было исследовано с помощью электрохимической импедансной спектроскопии. Анализ спектров ([рисунок 3.20а,б](#)), полученных во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм), позволяет выявить вклад объемной и зернограничной составляющих в общее сопротивление.

Целевые значения были определены путем фитинга полученных спектров с использованием эквивалентной схемы из трех RQ-элементов. На [рисунке 3.20в](#) представлен пример фитинга для керамического образца $\text{BaZr}_{0.6}\text{Sn}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при 200, 300 и 400 °С. Полуокружности, относящиеся к соответствующим процессам, хорошо различимы. При этом, исходя из определенных емкостей, первая полуокружность (в области высоких частот спектра) относится к объемному процессу, вторая – к зернограничному, а последующие – к электродным процессам.

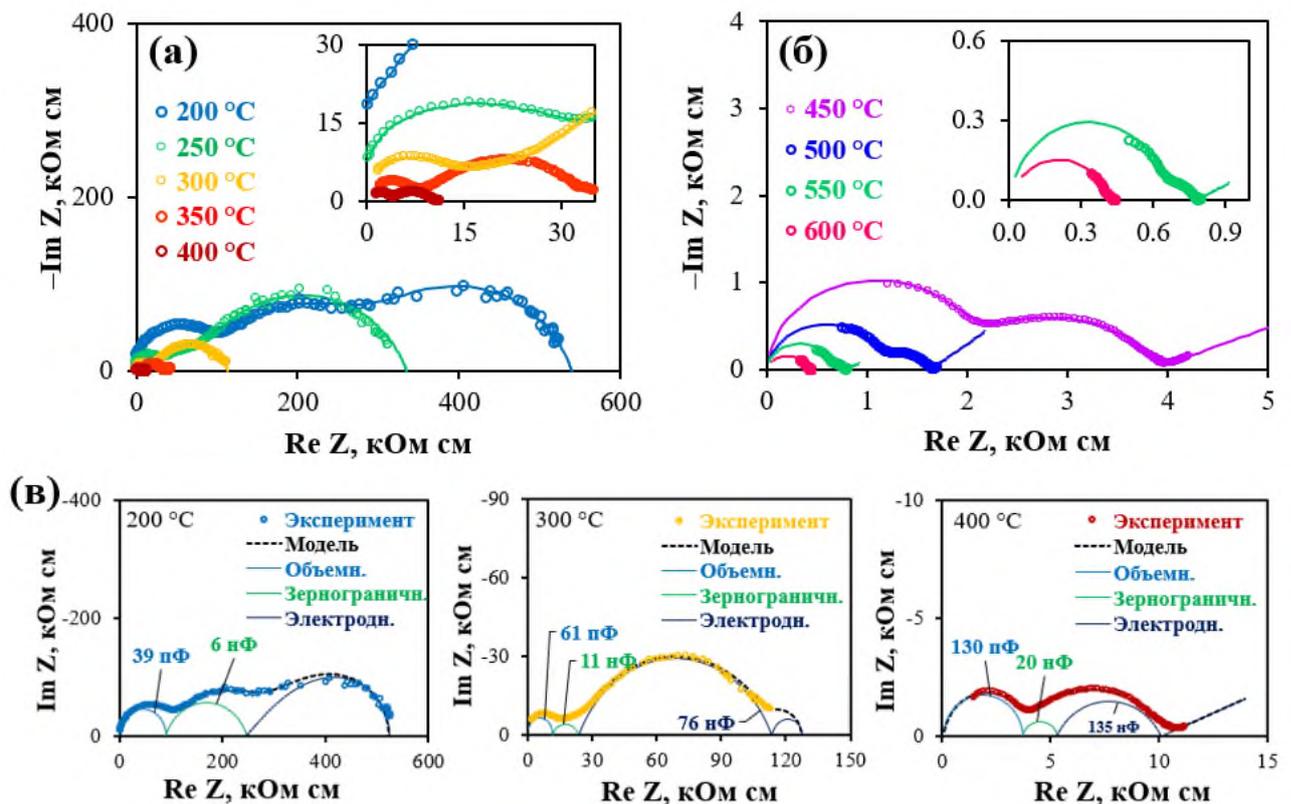


Рисунок 3.20 – Спектры импеданса и их увеличенные фрагменты для симметричной ячейки $\text{Ag}|\text{BaZr}_{0.6}\text{Sn}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}|\text{Ag}$ в условиях влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм) в диапазонах 200–400 °С (а) и 450–600 °С (б), а также примеры фитинга при 200, 300 и 400 °С (в)

На основе полученных данных построены температурные зависимости электропроводности, [рисунок 3.21а](#). Образец $\text{BaZr}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ демонстрирует наиболее

высокие значения общей электропроводности в исследуемом диапазоне температур от 200 до 600 °С, тогда как увеличение концентрации олова до $x = 0.2$ приводит к ее снижению (рисунок 3.21б), аналогично поведению в высокотемпературной области (см. раздел 3.2.3). Наблюдаемое снижение может быть связано с уменьшением среднего размера зерна после введения олова и соответствующим увеличением сопротивления границ зерен. В низкотемпературной области преобладает объемная проводимость, а при более высоких температурах основной вклад в электропроводность вносит зернограничный транспорт. Следует отметить, что переход от преобладающей объемной проводимости к зернограничной происходит для образца $\text{BaZr}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при температуре 300 °С, в $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.6}\text{Sn}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при 450–500 °С, соответственно.

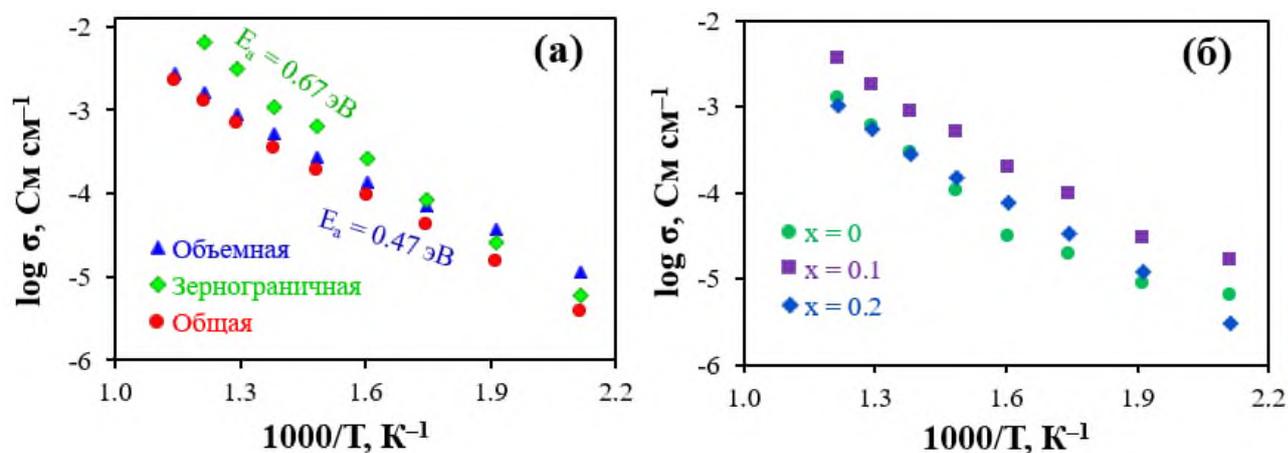


Рисунок 3.21 – Температурные зависимости электропроводности керамических образцов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученные во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 \text{ атм}$): общая, объемная и зернограничная для $x = 0.2$ (а), общая для $x = 0-0.2$ (б)

На рисунке 3.22 обобщены транспортные и керамические свойства материалов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Из данных гистограммы следует, что материалы с промежуточным уровнем замещения оловом ($x = 0.1$) демонстрируют наилучшие транспортные характеристики, как в низкотемпературном, так и в высокотемпературном диапазонах. Такое поведение связано с возможной реализацией конкурирующих эффектов. В частности, к ним можно отнести степень гидратации материалов, постепенно увеличивающуюся с ростом концентрации олова, а также одновременное уменьшение среднего размера зерен керамики. Таким образом, по сравнению с литературными данными [188,189], расширен диапазон концентраций соединений и продемонстрировано, что замещение олова в количестве 10 мол.% является перспективным подходом к модификации керамических материалов на основе BaZrO_3 .

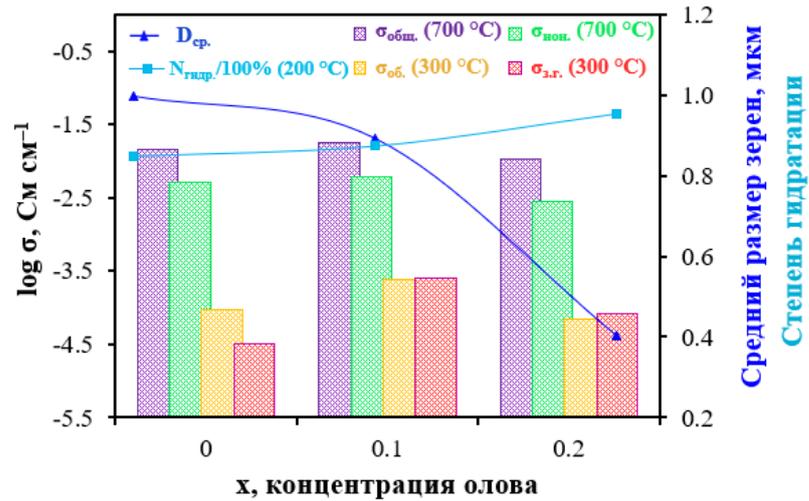


Рисунок 3.22 – Концентрационные зависимости морфологических и электротранспортных свойств керамических материалов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

3.2.5 Термическое расширение

Наряду с данными по электропроводности, свойства термического расширения имеют решающее значение для практического применения материалов в ТОТЭ/ПКТЭ, поэтому дополнительно были проведены dilatометрические исследования на воздухе. Согласно [рисунку 3.23](#), все dilatометрические кривые имеют изгиб, выраженность которого для материала с 10 мол.% олова больше по сравнению с исходным составом $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. В то же время температурный диапазон этого изгиба остается неизменным. Сложное поведение dilatометрических зависимостей может быть связано с суперпозицией двух деформационных эффектов: термического и химического.

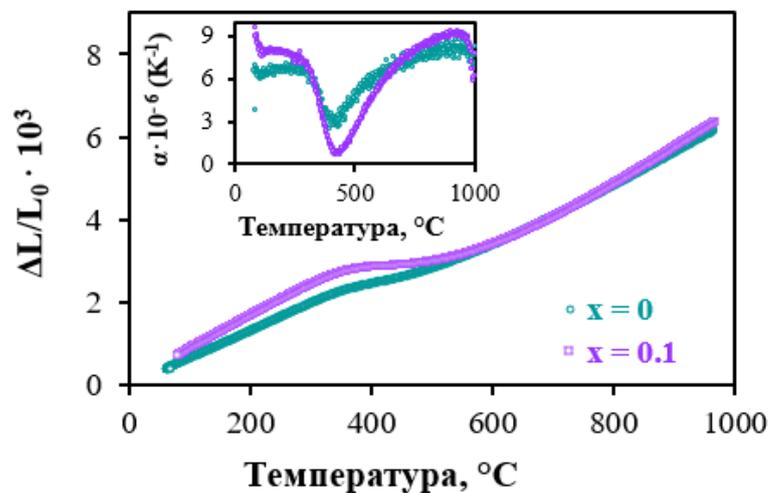


Рисунок 3.23 – Термическое расширение керамических материалов $\text{BaZr}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при охлаждении в окружающем воздухе

Как исходные, так и допированные оловом составы не проявляют фазовых переходов в исследованном диапазоне температур, имеют линейную дилатометрическую кривую со средним коэффициентом расширения $7.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [190]. Включение олова в структуру перовскита повышает степень гидратации, как было показано выше. Соответствующее заполнение кислородных вакансий парами воды происходит при охлаждении в диапазоне температур 300–500 °С (см. [рисунок 3.17](#)), что приводит к более выраженному химическому расширению кристаллической решетки и соответствующему изгибу дилатометрических кривых для оловосодержащего образца. Ранее аналогичные температурные зависимости были представлены в работах нескольких научных групп, где данное поведение также объяснялось способностью протонпроводящих оксидов к диссоциативной адсорбции воды при повышенных температурах [191,192]. Значения низкотемпературного и высокотемпературного ТКЛР, рассчитанные на линейных участках дилатометрических кривых, составили 7.7 и $6.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0$, а также 8.2 и $7.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.1$, соответственно.

3.3 Выводы к Главе 3

В настоящей главе продемонстрировано влияние частичной модификации оловом на морфологические, гидратационные и транспортные свойства протонпроводящих материалов на примере систем церата ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) и цирконата бария ($\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$).

Результаты исследования электропроводности образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, проведенные во влажном воздухе, влажном азоте и влажном водороде, были подтверждены с помощью четырехзондового метода измерений в атмосфере с переменным значением парциального давления кислорода. Было обнаружено, что, хотя данные материалы являются смешанными ионно-электронными проводниками в окислительных условиях, они становятся преимущественно ионными проводниками в восстановительных атмосферах при высоких температурах, в то же время при относительно низких температурах преобладает ионная проводимость во всем диапазоне $p\text{O}_2$. Во влажном водороде проводимость увеличивается по мере увлажнения из-за роста концентрации протонных дефектов. Расчет кажущихся энергий активации согласуется с установленными зависимостями. В соответствии с результатами импедансной спектроскопии, транспортные свойства $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при высоких температурах определяются объемным транспортом и увеличиваются с увлажнением воздуха. В низкотемпературном диапазоне транспортные свойства определяются границами зерен: в этом случае уровень электропроводности снижается с концентрацией олова из-за уменьшения размера зерен. Как следствие, общая проводимость также имеет тенденцию к снижению. Тем не менее,

приемлемый уровень ионной проводимости, а также химическая устойчивость к воздействию углекислого газа и паров воды позволяет рассматривать исследованные материалы в качестве протонпроводящих электролитов для ТОТЭ.

Для материалов составов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ установлено, что введение 10 мол.% олова приводит к росту общей, ионной, объемной и зернограничной составляющих общей электропроводности. Этот эффект достигается за счет увеличения способности материалов к гидратации. Однако дальнейшее увеличение концентрации олова (до 20 мол.%) приводит к уменьшению размеров зерен керамики, и соответствующему снижению зернограничной электропроводности. Таким образом, транспортные свойства определяются конкурирующими процессами: уменьшением среднего размера зерна и увеличением способности к гидратации. В этой связи низкая степень замещения циркония оловом улучшает транспортные свойства материалов на основе цирконата бария, представляя собой перспективный подход для разработки новых протонпроводящих электролитов для высокотемпературных применений.

Глава 4 Физико-химические свойства Sc-допированного станната бария

В предыдущей главе отмечены положительные изменения свойств наиболее изучаемых протонных проводников вследствие частичной модификации оловом, включающие повышение химической устойчивости электролитных материалов на основе BaCeO_3 при взаимодействии с углекислым газом и парами воды, несмотря на небольшое снижение ионной проводимости, а также увеличение степени гидратации и протонной проводимости цирконатов бария. Исходя из этого, представляет интерес детальное исследование использования оловосодержащих материалов в качестве протонпроводящих электролитов. Поэтому в рамках настоящей главы рассмотрены свойства материалов на основе станната бария (BaSnO_3).

В работах Wang с соавт. [116,117] скандий определен как наиболее подходящий допант, обеспечивающий достаточно высокую ионную проводимость по сравнению с In^{3+} , Y^{3+} и Gd^{3+} в качестве допантов в системах $\text{BaSn}_{0.875}\text{M}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. Аналогичные выводы о преимуществах скандия отражены в теоретическом исследовании Путилова с соавт. [86], в котором изучались материалы на основе станната бария с точки зрения гидратации и теории образования дефектов.

В настоящей главе представлен комплексный анализ, связывающий влияние внешних факторов, реализуемых при работе ПКТЭ (температуры, состава атмосферы и парциального давления водяного пара) на транспортные свойства скандий-допированного станната бария в широком диапазоне концентраций скандия.

4.1 Структурные и термомеханические свойства $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$

4.1.1 Фазовый состав при комнатной температуре

На [рисунке 4.1a](#) представлены рентгенограммы материалов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$. Согласно полученным данным, образцы ($0 \leq x \leq 0.37$) являются однофазными, имеющими кубическую структуру перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Увеличение концентрации скандия выше 37 мол.% приводит к образованию примесной фазы Sc_2O_3 в небольшом количестве. Параметры решетки были уточнены с помощью анализа методом Ритвельда, как показано на [рисунке 4.1б](#). Согласно этому уточнению, увеличение концентрации скандия приводит к небольшому росту параметра решетки ([рисунке 4.2](#)), связанному с разницей

между ионными радиусами ионов скандия и олова (0.745 и 0.690 Å, соответственно, в VI координационном окружении). Наблюдаемая зависимость имеет линейную форму, удовлетворяющую закону Vegarda, т.е. образованию непрерывных твердых растворов.

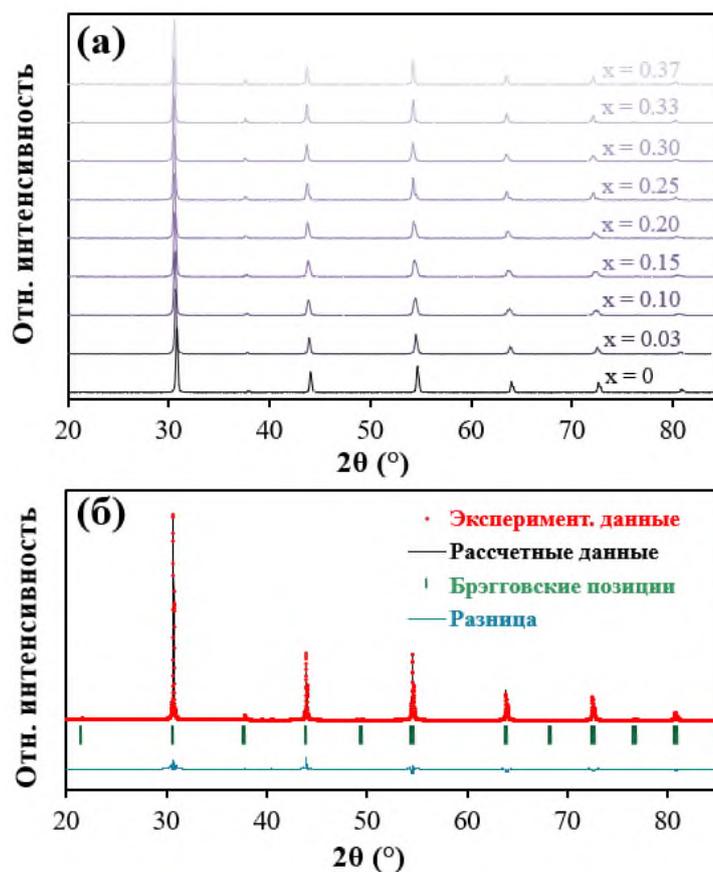


Рисунок 4.1 – Результаты рентгенофазового анализа: рентгенограммы материалов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ (а); уточнение рентгенограмм методом Ритвелда на примере образца состава BaSnO_3 (б)

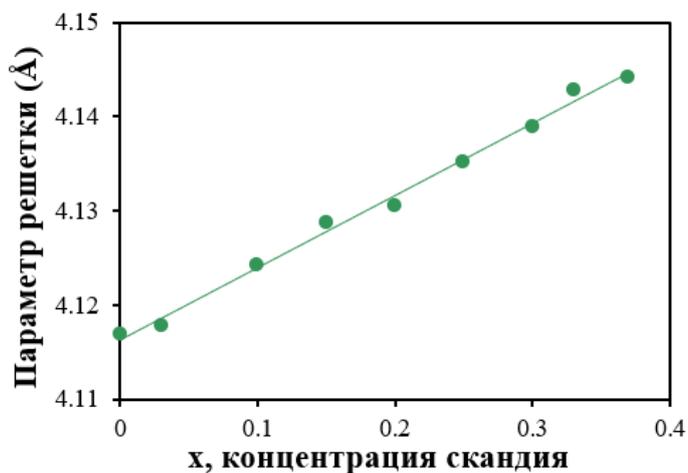


Рисунок 4.2 – Параметры решетки образцов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации скандия

4.1.2 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ

Режимы синтеза и спекания материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ были скорректированы следующим образом: температура синтеза порошков была увеличена с 1100 °С до 1200 °С, температура спекания спрессованных образцов составов ($0 \leq x \leq 0.2$) осталась неизменной – 1500 °С (5 ч), для составов $x = 0.3$ и 0.4 снижена с 1500 °С до 1450 °С (5 ч). Такой подход позволил получить серию образцов с концентрацией скандия вплоть до 40 мол.% для проведения исследований методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ-РФА). Исследования проводили в диапазоне температур от комнатной до 1000 °С в условиях увлажненного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм) как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. В обоих режимах для всех образцов была обнаружена одна кубическая перовскитная фаза (пространственная группа $Pm\bar{3}m$), дифракционных пиков примесных фаз и исходных реагентов не наблюдалось во всем исследованном диапазоне температур, как показано на [рисунке 4.3](#). Положения дифракционных пиков смещаются в сторону меньших углов, что особенно заметно для наиболее интенсивного пика (110): (i) незначительно при комнатной температуре с увеличением концентрации Sc из-за разницы между ионными радиусами Sc^{3+} (0.745 Å) и Sn^{4+} (0.69 Å) и (ii) более выражено с увеличением температуры для каждого состава, как показано на вставке [рисунка 4.3](#).

Как видно из [рисунка 4.4а](#), температурная зависимость параметра решетки при нагреве близка к линейной форме для образцов с низким содержанием скандия. При концентрации скандия более ~10 мол.% наблюдается отклонение от линейного тренда с участками резкого роста в диапазоне температур 200–400 °С и спада при 400–600 °С, наиболее выраженное для образца с максимальной концентрацией скандия (40 мол.%). При охлаждении для слабодопированных ($x \leq 0.1$) образцов также сохраняется линейность, а для сильнодопированных ($x \geq 0.2$) материалов изгиб приобретает несколько иной вид, [рисунок 4.4б](#). Поскольку кубическая структура сохраняется во всем диапазоне температур для всех образцов и, следовательно, нет признаков фазовых переходов, появление изгибов обусловлено другими факторами. В частности, наблюдаемые изгибы для зависимостей $a = f(T)$ связаны со способностью некоторых сложных оксидов к гидратации по механизму диссоциативной адсорбции воды и/или дегидратации, представляющей собой обратимый процесс [22]. При диссоциативной адсорбции кислородные вакансии, образовавшиеся в результате акцепторного допирования ([уравнение \(4.1\)](#)), заполняются парами воды с образованием протонных дефектов ([уравнение \(1.13\)](#)). Следовательно, теоретически достижимая концентрация протонных дефектов определяется концентрацией акцепторного допанта в случае, когда кислородные вакансии полностью заполнены молекулами воды ([уравнение \(4.2\)](#)):



$$[\text{Sc}'_{\text{Sn}}] = [\text{OH}_\text{O}^\bullet] = x \quad (4.2)$$

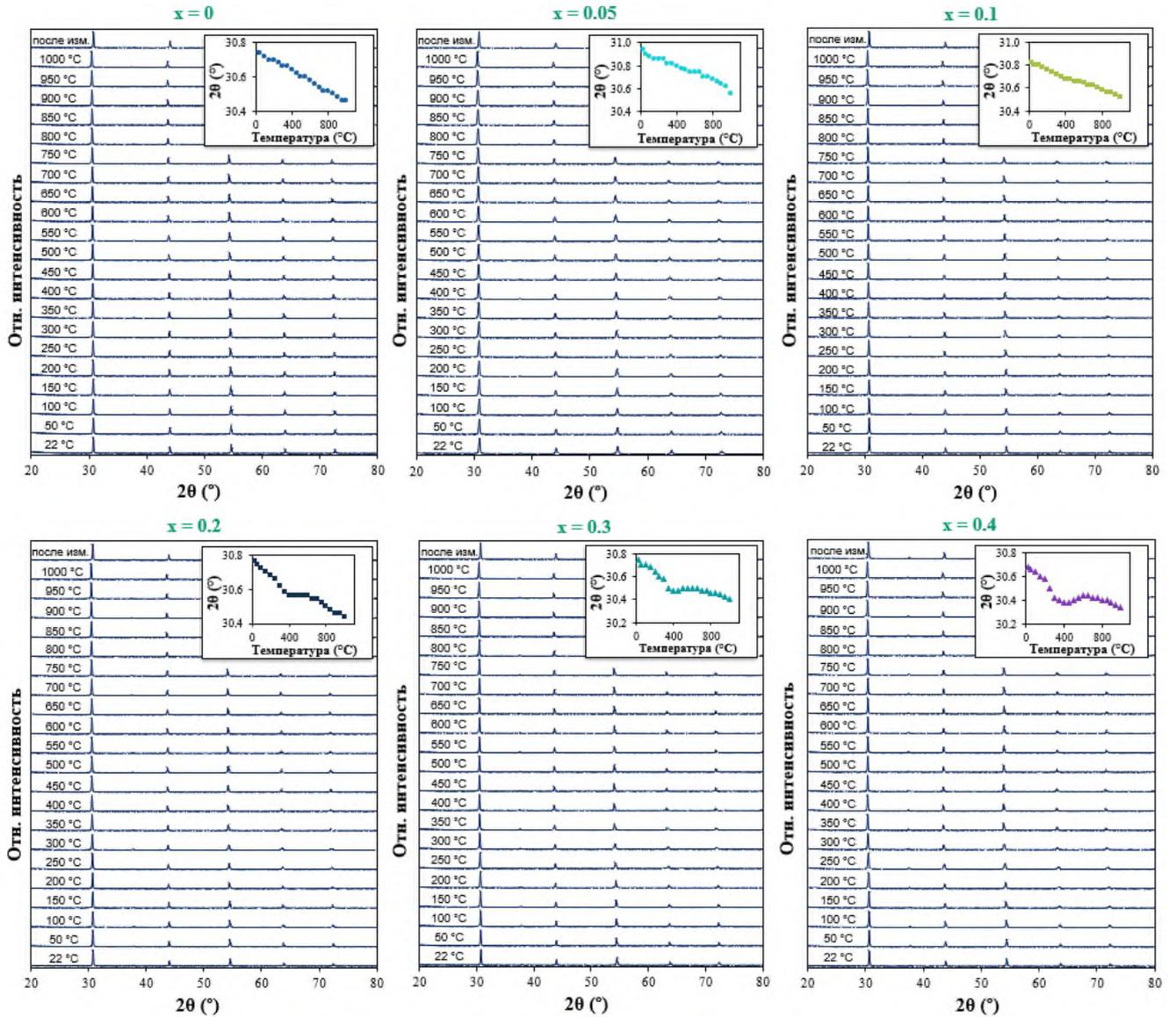


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы керамического порошка $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) при 22–1000 °C, а также положение наиболее интенсивного дифракционного пика (110) в зависимости от температуры (вставка)

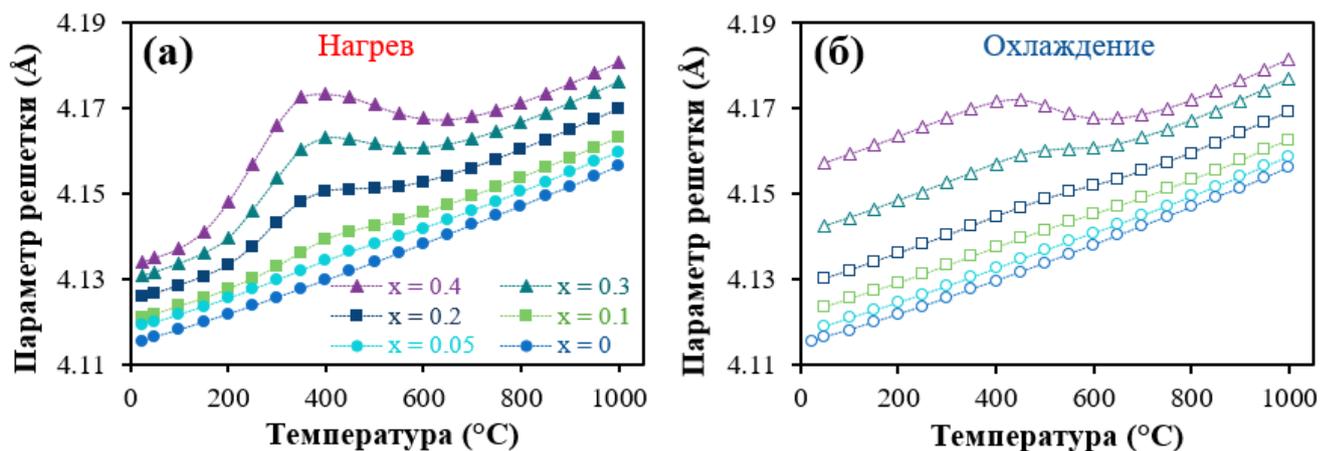


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость параметров решетки измельченной керамики составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), определенных методом ВТ-РФА в режимах нагрева (а) и охлаждения (б) в атмосфере увлажненного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм)

На практике, степень гидратации зависит от множества факторов, в том числе от природы основных оксидов и типа допанта. Установлено, что для ряда протонных проводников экспериментально определенная концентрация протонов значительно ниже теоретически прогнозируемой [111]. Напротив, станнаты бария, допированные скандием, демонстрируют близкую к теоретической степень гидратации, определенную с помощью термогравиметрических исследований [86]. На [рисунке 4.5а](#) представлен температурный профиль концентрации протонов для керамики состава $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. При высоких температурах концентрация протонных дефектов низкая, тогда как с понижением температуры наблюдается выраженная гидратация материала. При нагревании концентрация протонов начинает уменьшаться с определенной температуры (~200–300 °C) из-за экзотермичности реакции гидратации, что приводит к смещению равновесия реакции ([уравнение \(1.13\)](#)) влево [193]. Эти выводы подтверждаются литературными данными по протонной проводимости для некоторых представителей протонных проводников. Зависимости, представленные на [рисунке 4.5б](#), имеют куполообразную форму, с участками роста протонной проводимости при повышении температуры и последующим ее уменьшением при достижении высоких температур (700–800 °C). Такое поведение обусловлено двумя конкурирующими механизмами при нагреве: (i) уменьшением концентрации протонов и (ii) одновременным увеличением их подвижности.

Из этого анализа следует, что эффекты гидратации не должны влиять на изменение параметров решетки для слабодопированных материалов с низкой концентрацией кислородных вакансий или при измерении протонпроводящих материалов в сухой атмосфере. Действительно, как показано на [рисунке 4.5в](#), температурная зависимость изменения параметра решетки, построенная для $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере осушенного кислорода [194], демонстрирует

линейное увеличение с ростом температуры и не имеет обозначенного перегиба. Поскольку в рамках настоящего исследования измерения проводились в условиях окружающего воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм), деформация элементарной ячейки имеет смешанный характер, обусловленный как термическими, так и химическими эффектами из-за гидратации материалов.

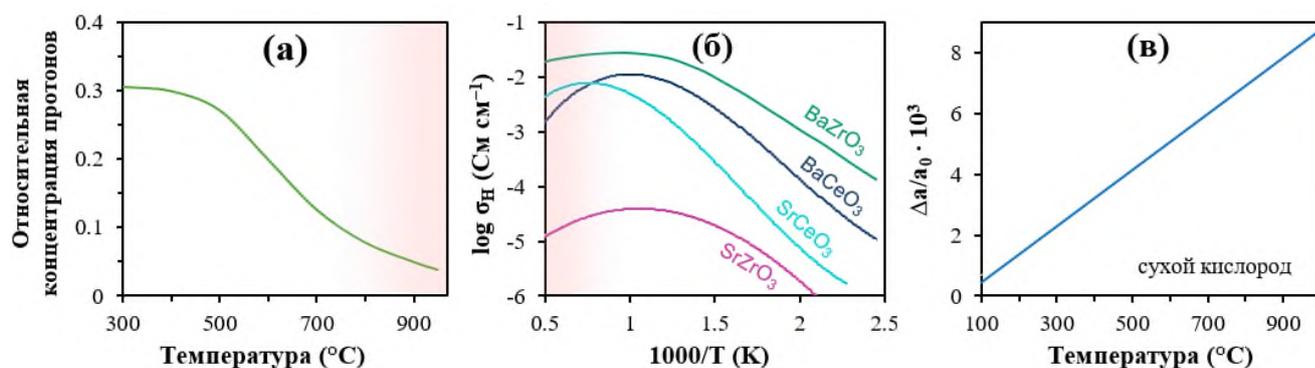


Рисунок 4.5 – Свойства протонпроводящих материалов, связанные с гидратацией: (а) температурный профиль концентрации протонов для $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ [86]; (б) куполообразный вид протонной проводимости в координатах Аррениуса [22]; (в) относительное изменение параметра решетки для $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере кислорода [194]

Для более детального анализа, общую термохимическую деформацию кристаллической решетки можно разделить на термическую и химическую составляющие. Как видно из **рисунка 4.5а**, концентрация протонов при высоких температурах (≥ 800 °C) крайне мала, поэтому изменение параметров решетки с ростом температуры в этой области можно отнести к чисто термическому расширению. Следовательно, данные по термическому расширению материалов в высокотемпературной области можно экстраполировать на весь температурный диапазон (см. **рисунка 4.6**). Полученные линейные зависимости (**рисунка 4.7а,б**) характеризуют изменение параметров решетки условно негидратированных материалов, что подтверждает тенденцию, наблюдаемую на **рисунке 4.5в**. Далее была определена химическая составляющая деформации решетки путем вычитания экстраполированных значений термического расширения из общего изменения параметров решетки, как показано на **рисунке 4.7в,г**. Рассчитанные зависимости для режима нагрева имеют области резкого роста, перегиба при ~ 400 °C и последующего снижения до близких к нулю значений. Наблюдаемый тренд согласуется с выводами о гидратационном поведении изученных станнатов бария. Следует отметить, что увеличение концентрации протонов с ростом содержания Sc (от 0 до 40 мол.%) приводит к более значительным эффектам химического расширения в низкотемпературном диапазоне и соответствующего химического сжатия при дальнейшем нагреве на воздухе. Подобное изменение параметра решетки, обусловленное гидратацией, отмечено и для ряда родственных

систем материалов: BaZrO₃ (с такими допантами, как Sc, Sm, Eu, Dy) [195], Y-допированного BaZrO₃ [194,196], BaCeO₃ [197], Y-допированного Ba(Ce,Zr)O₃ [198]. В режиме охлаждения температурная зависимость химического вклада резко возрастает от 800 до ~400 °С, затем, не выходя на плато, демонстрирует незначительный рост, что, возможно, связано с недостаточным для полной гидратации временем изотермической выдержки при проведении ВТ-РФА исследований (30 мин).

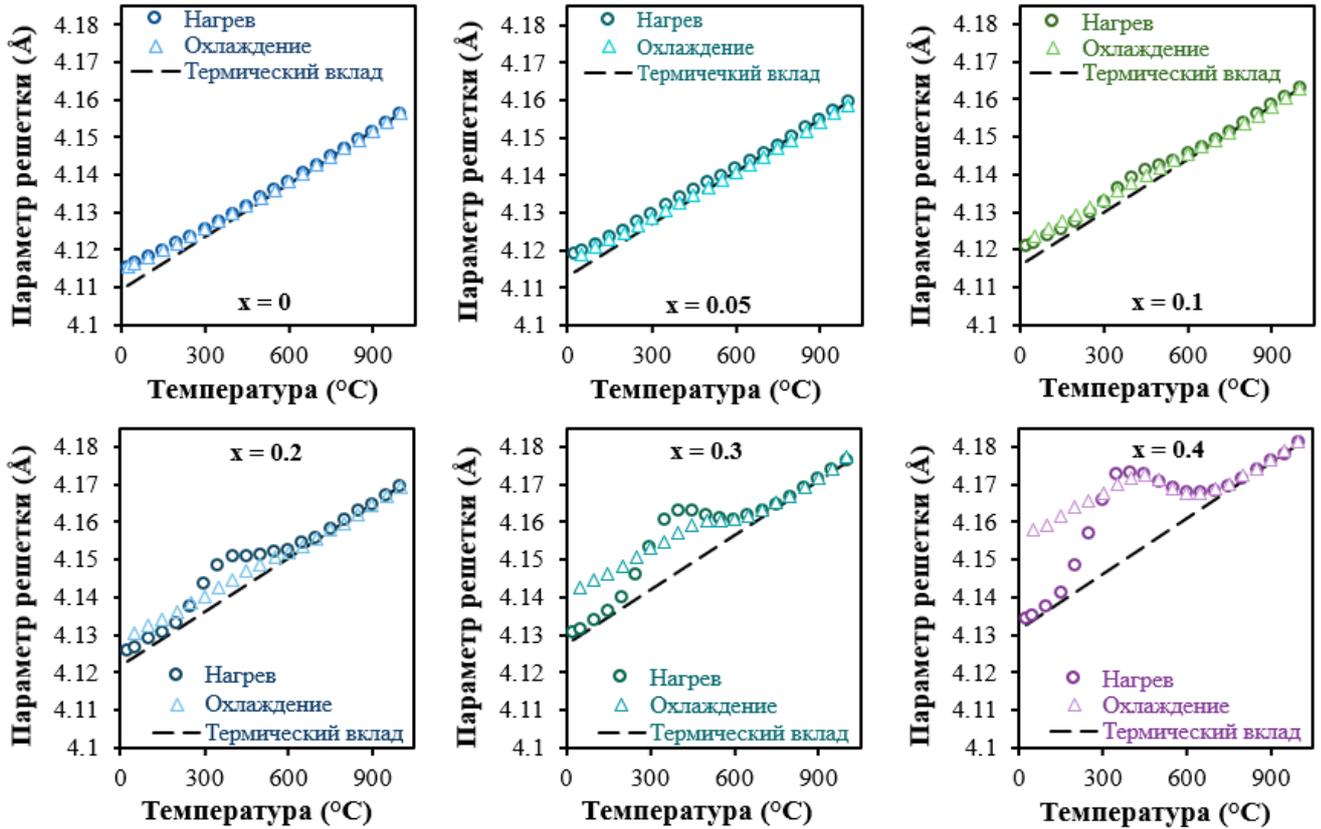


Рисунок 4.6 – Изменение параметра решетки материалов составов BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-δ} в режимах нагрева и охлаждения, а также линейная часть кривой, экстраполированная из высокотемпературной области, относящаяся к термическому вкладу в общее изменение параметра решетки от температуры

Значения относительного изменения параметра решетки $\Delta a/a_0$ были использованы для расчета коэффициентов термического расширения (КТР, α) [199] для материалов составов BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-δ} как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, **рисунок 4.8**:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \approx \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \approx \frac{1}{a_0} \frac{\Delta a}{\Delta T}, \quad (4.3)$$

где L_0 – начальный линейный размер образца, dl/dT – его изменение при варьировании температуры, которое можно представить как отношение разности линейных размеров (ΔL) к разности температур (ΔT). Эти основные определения относятся к так называемым линейным КТР, то есть определенным на линейных участках зависимостей $\Delta a/a_0 = f(T)$ или $\Delta L/L_0 = f(T)$.

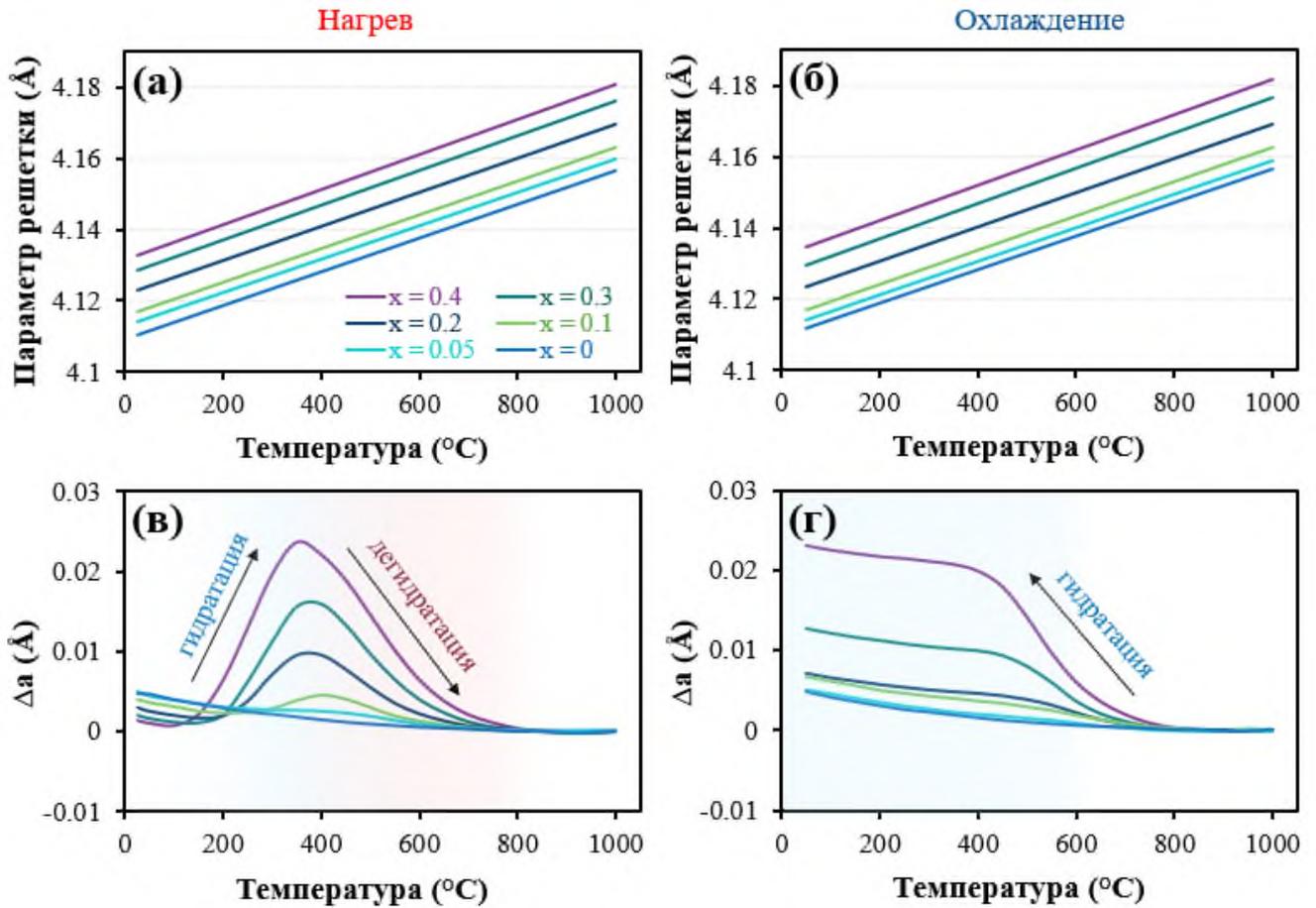


Рисунок 4.7 – Общее изменение параметра решетки материалов составов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$, разделенное на составляющие: (а,б) термическое расширение, определенное с помощью экстраполяции (в,г) химическое расширение/сжатие в режимах нагрева и охлаждения соответственно

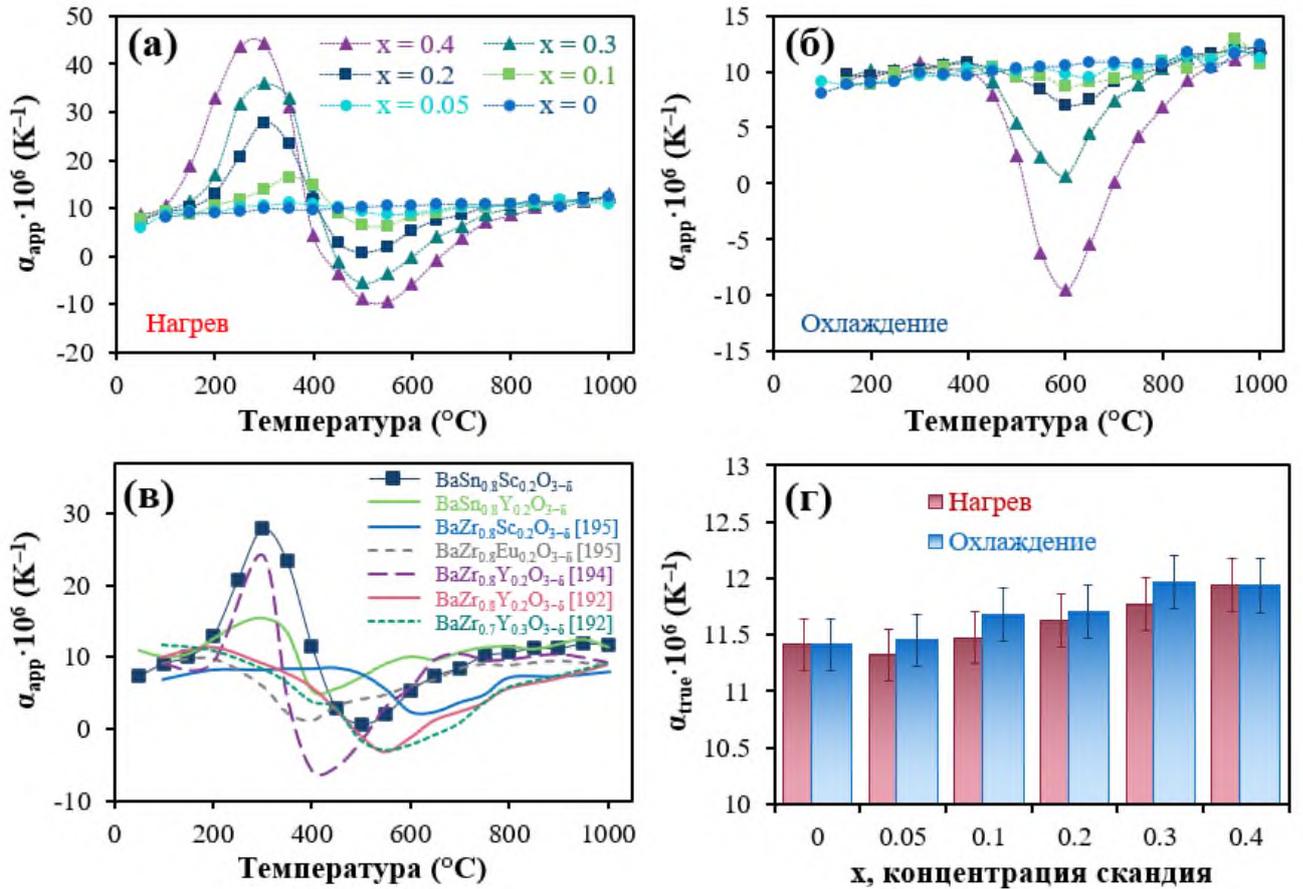


Рисунок 4.8 – Коэффициенты термического расширения керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$): (а) кажущиеся КТР при нагреве; (б) кажущиеся КТР при охлаждении; (в) сравнение кажущихся КТР для $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с литературными данными [192,194,195]; (г) линейные или "истинные" КТР в зависимости от концентрации скандия в режимах нагрева и охлаждения. Предел погрешности определен как 2%

Поскольку общее расширение протонпроводящих материалов представляет собой комбинацию химического и термического вкладов, использование термина «линейный» КТР является некорректным. Тем не менее, для описания экспериментальных зависимостей, представленных на [рисунке 4.8а,б](#), можно использовать [уравнение \(4.3\)](#), приняв α за «кажущийся» КТР. Температурные зависимости кажущихся КТР чистых или слабодопированных станнатов бария имеют близкий к линейному вид из-за низкой концентрации протонных дефектов в структуре и постепенно искривляются с увеличением концентрации скандия. При нагреве на каждой зависимости наблюдаются три области: термическое расширение при низких температурах; термическое расширение при высоких температурах; область химического расширения/сжатия, обусловленная эффектами гидратации/дегидратации, соответственно. Кажущиеся значения КТР увеличиваются при гидратации и уменьшаются при дегидратации, в том числе попадают в область отрицательных значений, что подробно

представлено для образца состава $\text{BaSn}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ на [рисунке 4.9](#). В режиме охлаждения реализуется только эффект гидратации, обуславливающий единственный перегиб зависимости $\alpha_{\text{каж}} = f(T)$ в области отрицательных значений. По сравнению с цирконатами бария и другими перовскитными материалами, допированные станнаты бария являются более выраженными протонными проводниками. Иными словами, протоны, которые встраиваются в структуру Sc-допированного BaSnO_3 , оказывают более серьезное влияние на все функциональные свойства керамики, в том числе и на параметры решетки. Это видно по динамике роста кажущихся КТР, которые для $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ достигают $\sim 28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в области 300–350 °C и затем спадают до $\sim 0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 500 °C ([рисунк 4.8в](#)) [192,194,195].

Значения КТР, рассчитанные по линейным зависимостям, относящимся к термическому вкладу в общее изменение параметра решетки ([рисунк 4.7а,б](#)), представлены на [рисунке 4.8г](#). Значения КТР составляют $(11.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, несколько увеличиваясь с ростом концентрации скандия, что связано с соответствующим увеличением объема перовскитной структуры за счет разницы между ионными радиусами скандия и олова. КТР в режимах нагрева и охлаждения имеют практически одинаковые значения, находящиеся в пределах погрешности в 2%.

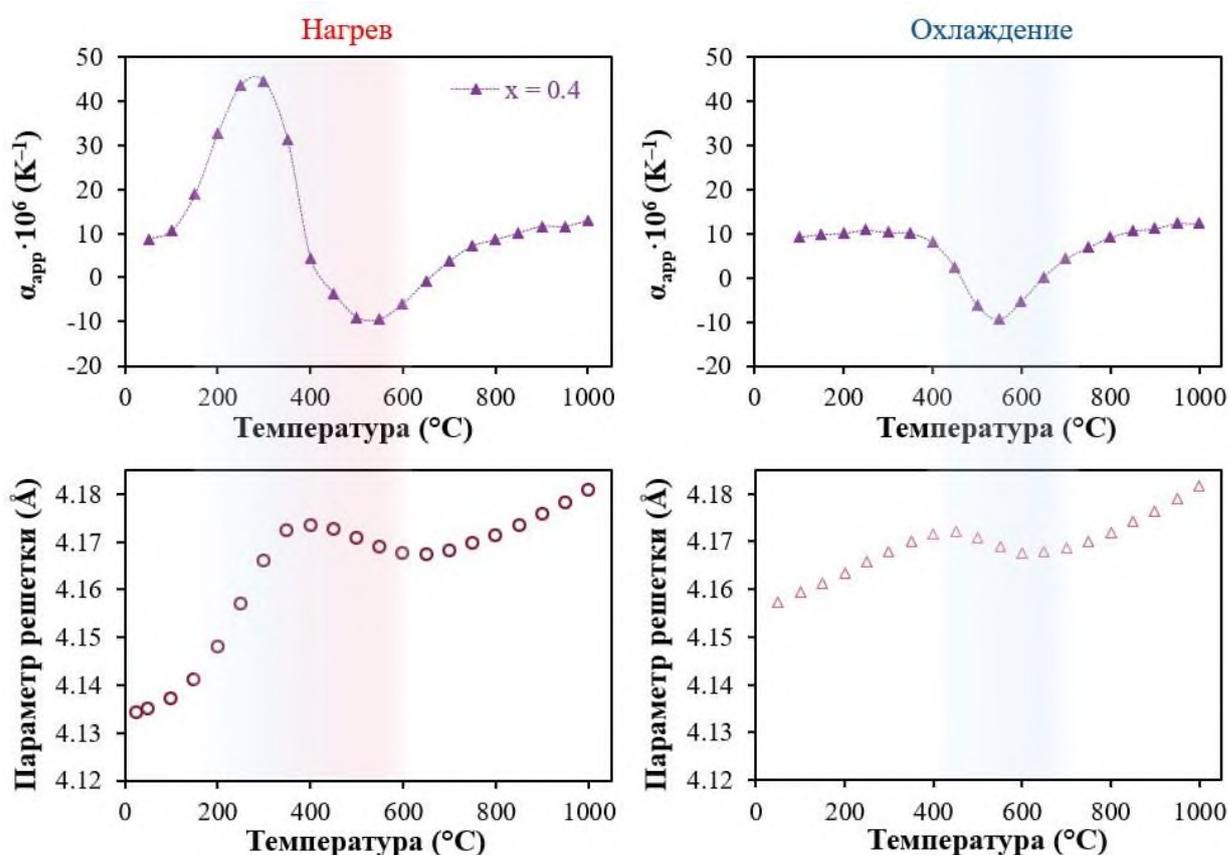


Рисунок 4.9 – Корреляция между изменением кажущего КТР и параметра решетки в режимах нагрева и охлаждения для керамики состава $\text{BaSn}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

4.1.3 Нейтронография

Уточнение кристаллической структуры с учетом легких атомов, например, кислорода, возможно с помощью нейтронографических исследований. Измерения образца акцепторно-допированного $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ в виде измельченной до порошка керамики были проведены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре высокого разрешения Д-7а (15 МВт реактор ИВВ-2М, г. Заречный) в диапазоне $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$, с шагом 0.1° , статистикой 170000 имп./точку на образец и длиной волны нейтронов $\lambda = 1.53469 \text{ \AA}$. Выдержанный в течение длительного времени (1 месяц) в условиях увлажненного воздуха образец помещался в тонкостенный ванадиевый контейнер диаметром 7.2 мм и высотой 60 мм. Для аттестации установки было выполнено нейтронографическое измерение стандартного образца CeO_2 в тонкостенном ванадиевом контейнере диаметром 10 мм. В результате описания нейтронограммы эталонного образца CeO_2 и уточнения параметров функции разрешения дифрактометра были определены параметры функции Каглиоти, уточненные полуширинные (*FWHM*) параметры: $U = 0.274469 \pm 0.06822$, $V = -0.23110 \pm 0.10120$, $W = 0.34566 \pm 0.03307$. Факторы расхождения данных: профиля $R_f = 1.9\%$, положения рефлексов $R_{Br} = 3.3\%$ и суммарный фактор $\chi^2 = 3.0\%$.

Нейтронограммы были проанализированы методом Ритвельда ([рисунок 4.10](#)) и сопоставлены с данными рентгенографического анализа ([рисунок 4.11](#)). Значения кристаллических параметров, рассчитанные на основе нейтрографических исследований несколько выше данных РФА, однако, в целом, близки к заданным при получении материалов ([таблица 4.1](#)). При этом уточненное содержание кислорода (~ 3) превышает заданное стехиометрическое значение для акцепторно-допированного $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ($3-\delta = 2.85$), что может свидетельствовать о полной гидратации материала, когда все имеющиеся кислородные вакансии заполнены парами воды. Таким образом, полученный материал имеет состав $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_3\text{H}_{0.3}$, что находится в соответствии с данными термогравиметрии, которые подтверждают полную гидратацию материала [86].

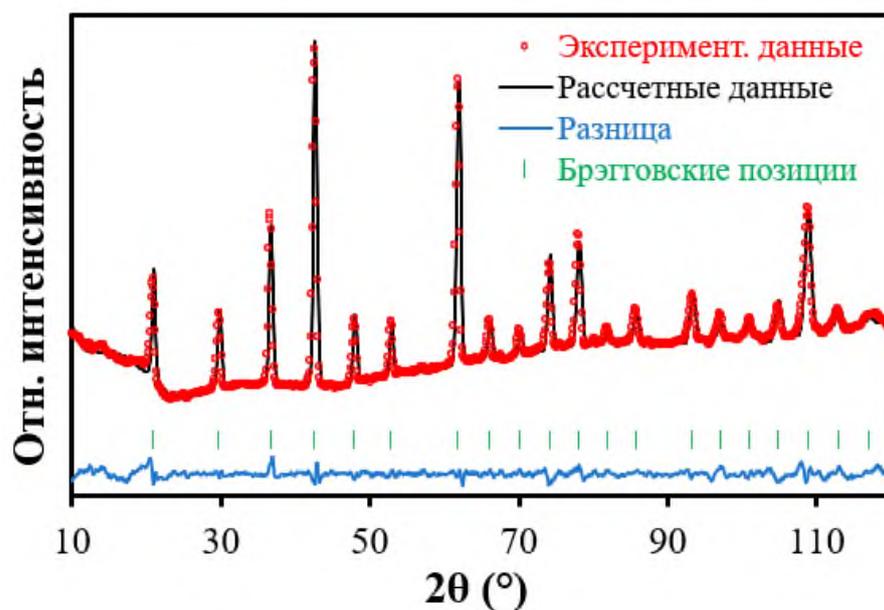


Рисунок 4.10 – Нейтронограмма измельченного керамического образца $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, уточненная методом Ритвельда

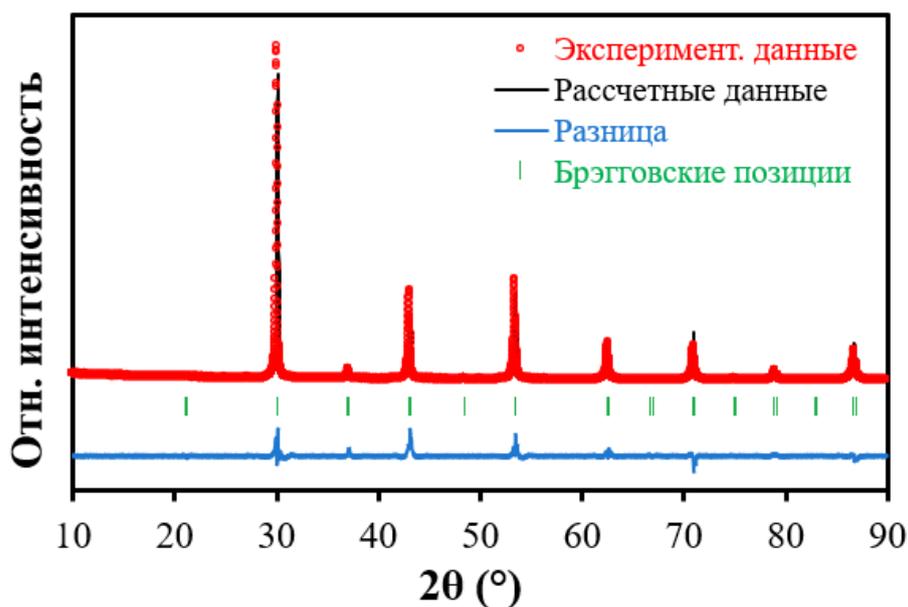


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма измельченного керамического образца $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, уточненная методом Ритвельда

Таблица 4.1 – Структурные параметры измельченного керамического образца $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, уточненные методом Ритвельда по данным рентгенографических и нейтронографических исследований

Параметр уточнения		Нейтронографический анализ	Рентгенофазовый анализ
a, Å		4.219	4.198
V, Å		75.097	73.954
Ba	x	0.5	0.5
	y	0.5	0.5
	z	0.5	0.5
	Occ	1.032	0.982

Sn	x	0	0
	y	0	0
	z	0	0
	Occ	0.710	0.755
Sc	x	0	0
	y	0	0
	z	0	0
	Occ	0.275	0.309
O	x	0.5	0.5
	y	0	0
	z	0	0
	Occ	3.036	3.080
R_{wp}, %		13.2	24.1
R_{exp}, %		11.12	11.27
R_p, %		24.1	24.4
R_{br}		4.05	12.4
χ²		1.13	4.59

4.1.4 Дилатометрический анализ

При исследовании термического расширения акцепторно-допированных станнатов бария методом ВТ-РФА в атмосфере увлажненного воздуха выявлено, что общее изменение их параметров решетки вызвано как термическими эффектами, так и химическими, которые связаны с локальными структурными изменениями в процессе гидратации/дегидратации сложных оксидов. В качестве дополнительного метода исследования были выполнены дилатометрические измерения, которые проводили в сухом аргоне для оценки расширения, обусловленного исключительно термическими эффектами.

Керамические образцы могли быть гидратированы в течение их хранения на воздухе, поэтому дилатометрические измерения были произведены с использованием двух циклов: первый цикл включал нагрев до высоких температур, в процессе которого материалы полностью дегидратировались в атмосфере сухого аргона, с последующим охлаждением, а затем второй цикл нагрева и охлаждения был использован для оценки воспроизводимости этих данных ([рисунок 4.12](#)). В указанных условиях не реализуется гидратация образцов, поэтому ожидается, что дилатометрические кривые будут близки к линейному виду. Действительно, построенные зависимости практически линейны, за исключением сильнодопированных материалов, для которых наблюдается небольшое различие кривых нагрева, что может быть связано с дегидратацией образцов в течение первого цикла. В режиме охлаждения все дилатометрические кривые совпадают в обоих циклах, что свидетельствует об отсутствии обратимых процессов, вызванных химической деформацией.

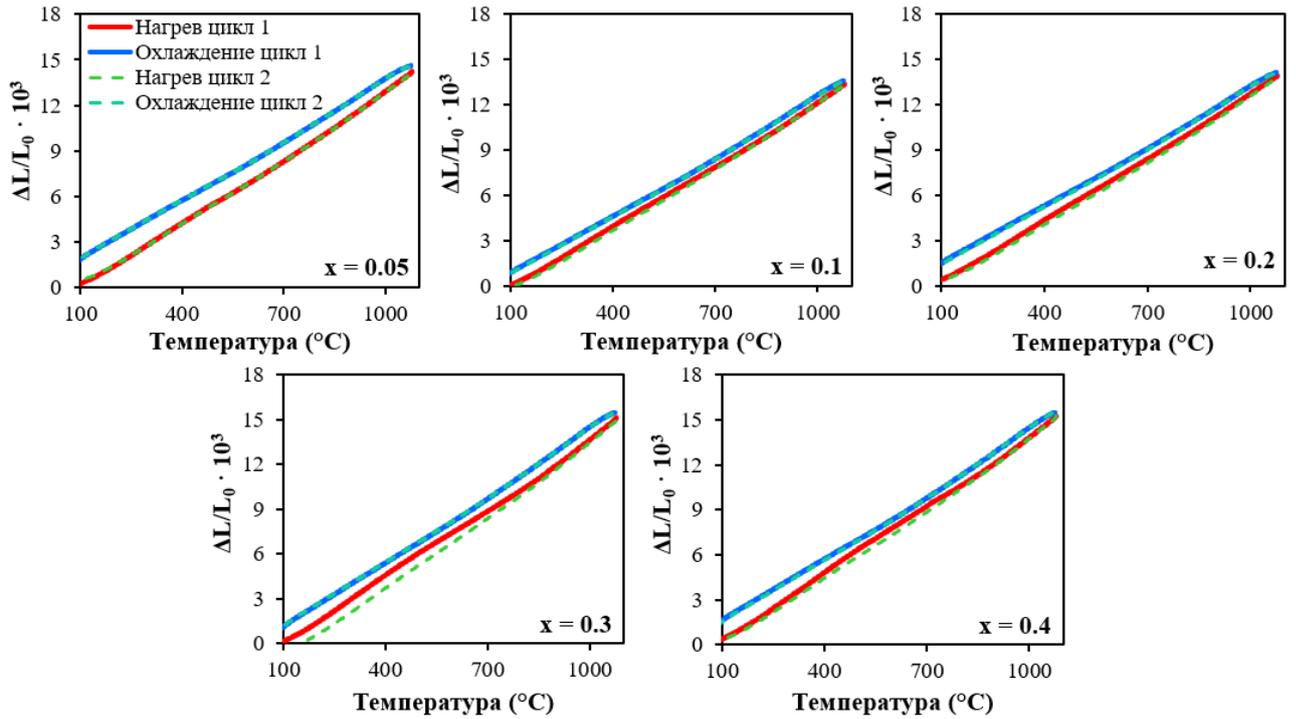


Рисунок 4.12 – Дилатометрические зависимости для материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученные в двух циклах нагрева и охлаждения

На **рисунке 4.13** представлены средние значения ТКЛР, которые очень близки для слабодопированных составов как при нагреве, так и при охлаждении в обоих циклах, но несколько отличаются при нагреве для образцов с 30 и 40 мол.% скандия и составляют около $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Стоит отметить, что ТКЛР, рассчитанные по данным ВТ-РФА несколько ниже и варьируются от 11 до $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Такое расхождение обусловлено различными параметрами измерений: исследования ВТ-РФА проводились на порошковых материалах в условиях, близких к равновесным, а дилатометрические измерения выполнены в динамических условиях на керамических образцах, более инертных к изменению газовой атмосферы.

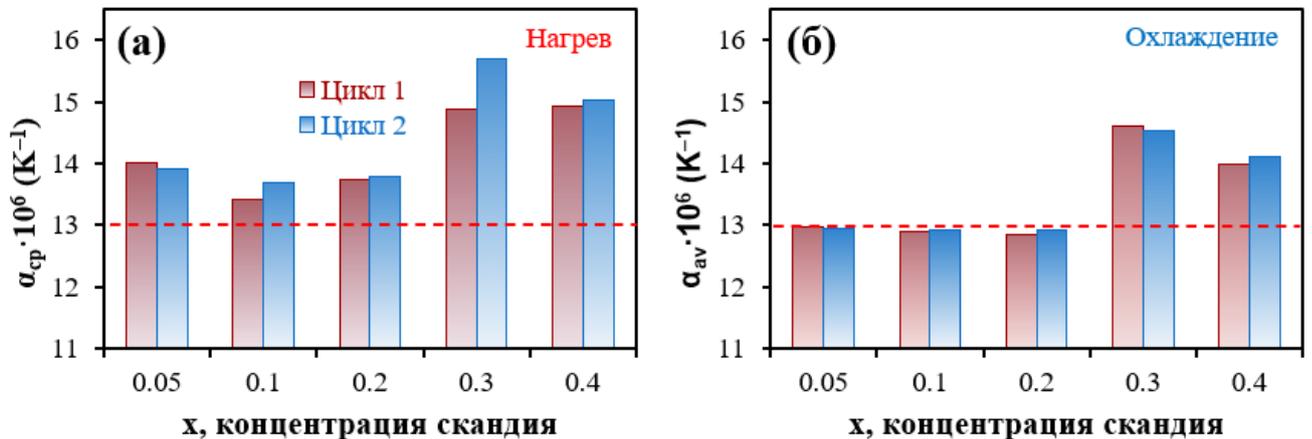


Рисунок 4.13 – Дилатометрические зависимости для материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученные в двух циклах нагрева и охлаждения

Тем не менее, и те, и другие результаты имеют большую значимость. Так, рентгенографические данные позволяют определять истинные ТКЛР полученных фаз и регистрировать эффекты, связанные с химической деформацией, что важно для понимания того, как появляющиеся протоны влияют на локальную структуру сложнооксидных соединений. В то же время дилатометрические данные являются техническими характеристиками, которые необходимо учитывать при разработке технологий создания многослойных электрохимических устройств с использованием рассматриваемых функциональных материалов.

4.2 Особенности микроструктуры плотной и пористой керамики состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$

Для получения плотных образцов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ применяли 0.5 масс% оксида меди (CuO). Этот подход, заключающийся в введении небольших количеств спекающих добавок, считается одним из наиболее удобных подходов для уплотнения протонпроводящих материалов на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 (см. [раздел 1.6.4](#)). На [рисунке 4.14](#) показано значительное увеличение относительной плотности керамических образцов с ~70% до ~93% после добавления CuO. Интересно отметить, что хотя такое явление было обнаружено для некоторых концентрационных систем: $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ [200], $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ [201] и $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_{0.2}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ [202], для станната бария, полученного без использования спекающих добавок, не наблюдается улучшения относительной плотности при увеличении концентрации акцепторного допанта (скандия). Последнее реализуется за счет образования кислородных вакансий как дефектов структуры, которые в определенной степени способствуют спекаемости. Напротив, для содержащих CuO образцов, увеличение концентрации скандия является дополнительным фактором, способствующим достижению 97% от максимальной теоретической плотности.

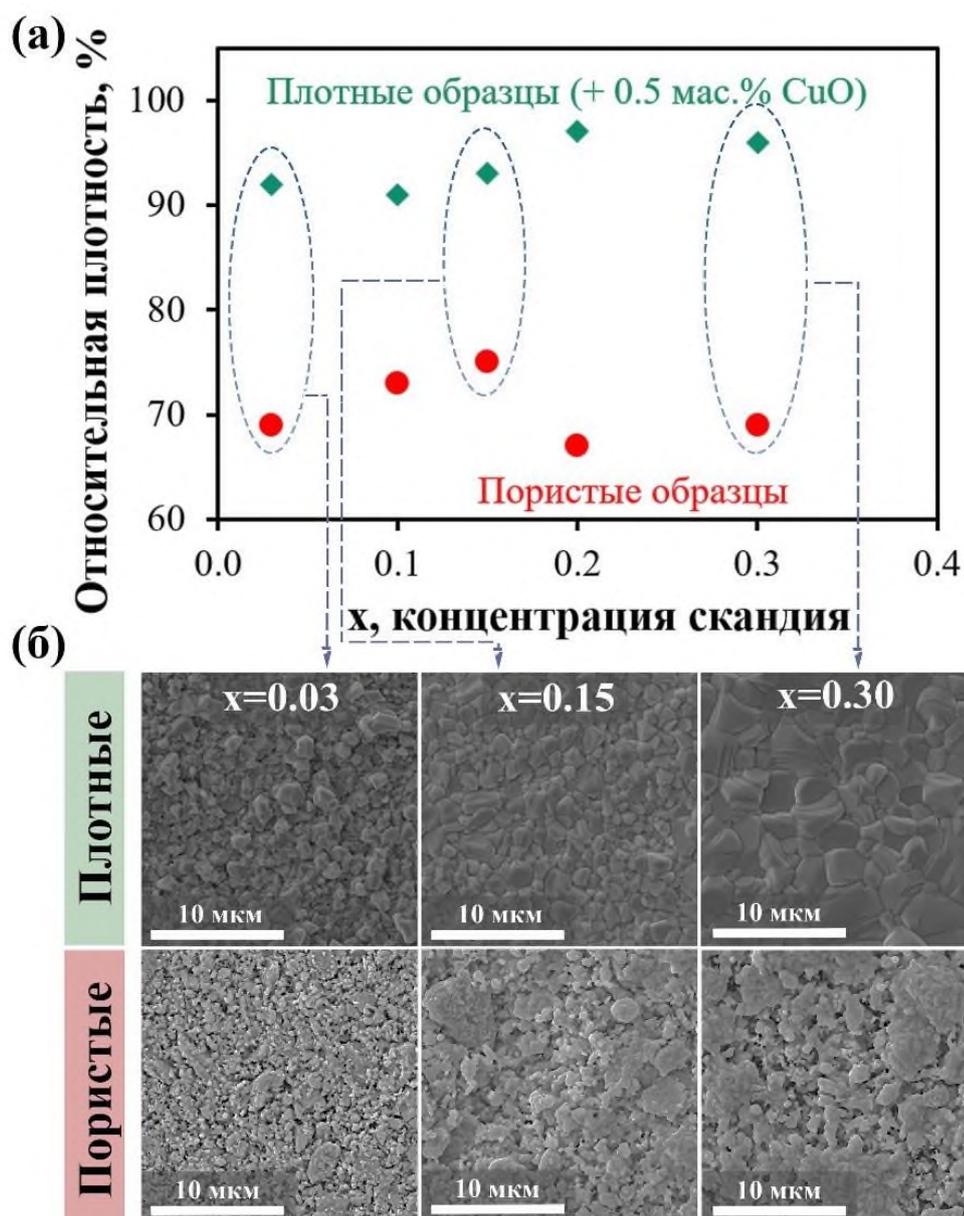


Рисунок 4.14 – Относительные плотности (а) и соответствующие микрофотографии (б) плотных (с добавлением 0.5 масс.% CuO) и пористых керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ для $x = 0.03, 0.15$ и 0.30

Согласно [рисунку 4.14](#), образцы, полученные с использованием CuO, имеют достаточно плотную микроструктуру без видимых пор, особенно в случае сильнодопированных станнатов. Рост размера зерен, наблюдаемый при увеличении концентрации скандия, подтверждает, что улучшение спекаемости происходит не только за счет спекающей добавки CuO, но и за счет дополнительных кислородных вакансий, образующихся при введении акцепторного допанта.

Влияние этого типа спекающей добавки на фазовый состав, гидратационные и низкотемпературные транспортные свойства скандий-допированного станната бария подробно представлено в [Приложении А](#).

4.3 Гидратационные свойства

Гидратационные свойства порошковых материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ были ранее исследованы методом термогравиметрии Путиловым с соавт. [86]. Показано, что степени гидратации исследованных фаз близки к номинальному содержанию допанта во всем диапазоне концентраций ($0.1 \leq x \leq 0.37$), **рисунок 4.15**. Такое поведение нетипично для перовскитов и перовскитоподобных оксидов, поскольку степень их гидратации значительно ниже уровня допирования (особенно при высокой концентрации акцепторного допанта, см. **таблицу 1.8**) из-за ряда кристаллохимических факторов [156,157].

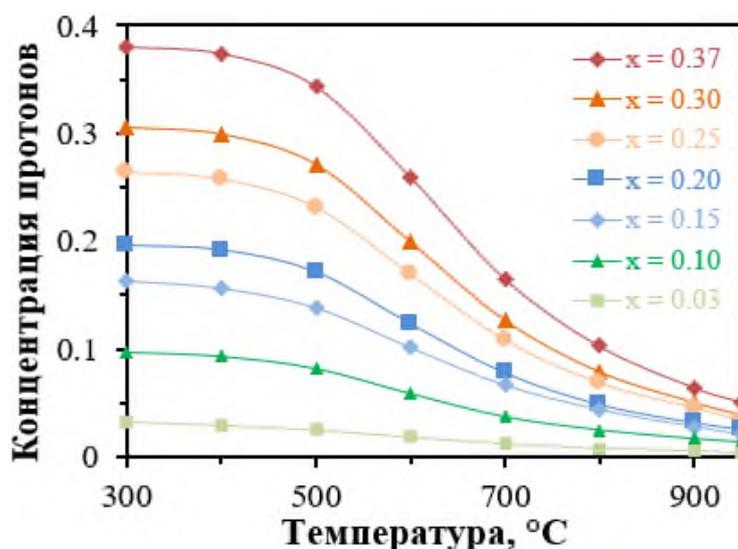


Рисунок 4.15 – Температурная зависимость концентрации протонов для материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$, рассчитанная на основе экспериментальных данных при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.24$ атм, приведенных в работе [86]

4.4 Транспортные свойства пористых материалов

4.4.1 Окислительные условия

На **рисунке 4.16** представлена температурная зависимость электропроводности, полученная для $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.001$ атм). Исследуемые материалы демонстрируют преимущественно дырочный и кислород-ионный перенос в сухих окислительных условиях; при относительно низких температурах преобладает ионный транспорт, а электронный – при более высоких. С увеличением концентрации скандия общая электропроводность керамических материалов постепенно растет как в низкотемпературном, так

и в высокотемпературном диапазоне. Это указывает на то, что увеличиваются уровни и кислород-ионной, и электронной проводимости. Образец с $x = 0.37$ демонстрирует наиболее высокий уровень электропроводности: 4.9, 10.4 и 17.5 мСм см⁻¹ при 700, 800 и 900 °С, что в ~90, 40 и 15 раз выше, чем у недопированного BaSnO₃, соответственно.

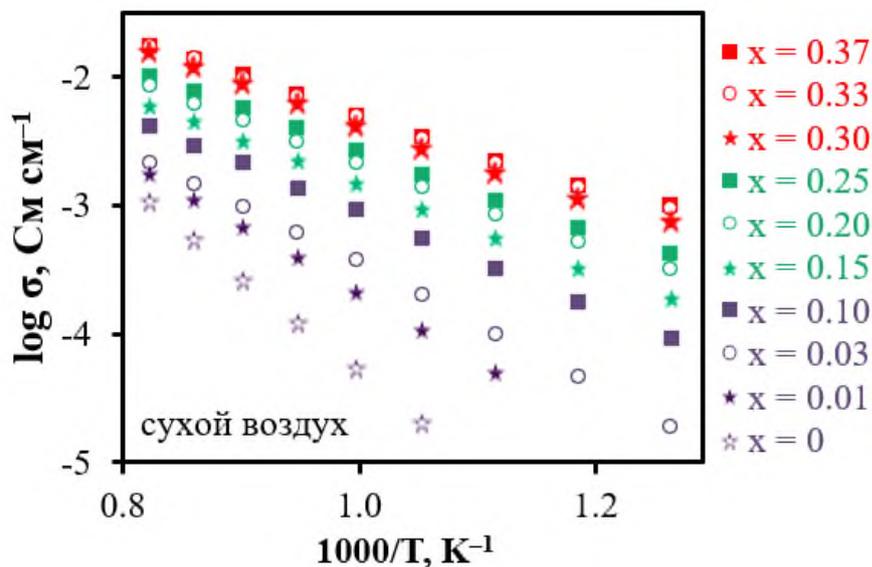
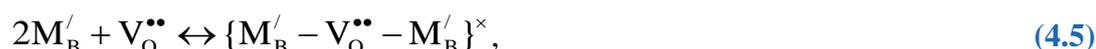


Рисунок 4.16 – Температурные зависимости общей электропроводности керамических материалов BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-δ} в атмосфере сухого воздуха

Интересно, что концентрационная зависимость общей электропроводности не имеет максимума, характерного для родственных протонпроводящих перовскитных систем. Например, подобный максимум для материалов BaCeO₃ и BaZrO₃ лежит в диапазоне 15–20 мол.% концентрации акцепторного допанта, затем электропроводность уменьшается с дальнейшим увеличением концентрации. В целом, наиболее часто наблюдаемые максимумы связаны с взаимодействием дефектов, которое возникает, когда избыток кислородных вакансий захватывается акцепторными допантами. Такой захват приводит к образованию ассоциатов, неактивных в отношении транспортных процессов:



где M'_B – примесный дефект в В-подрешетке перовскита ABO₃.

Увлажнение окислительной атмосферы является благоприятным фактором для увеличения ионной проводимости станнатов за счет появления протонной компоненты. В целом, соответствующие зависимости общей электропроводности приобретают аналогичный вид,

наблюдаемый для сухого воздуха (**рисунок 4.17а**). Однако при сравнении полученных кривых можно выделить некоторые особенности. Как показано на **рисунке 4.17б** на примере образца с $x = 0.30$, увлажнение от $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.001$ до 0.3 атм приводит к значительному увеличению общей проводимости в области низких температур, в то время как этот положительный эффект уменьшается для более высоких температур. Очевидно, это происходит из-за особенностей протонной проводимости:

(i) при высоких температурах, когда концентрация протонных дефектов в структурах перовскита низка [86], увлажнение воздуха практически не оказывает влияния на общую электропроводность (**рисунок 4.17в**);

(ii) наоборот, при низких температурах общая электропроводность исследуемых оксидов увеличивается с повышением $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (**рисунок 4.17г**), за счет реализации механизма гидратации. Разница в значениях общей электропроводности, полученных для сухой и увлажненной атмосферы, незначительна для слабодопированных составов и увеличивается при более высоких концентрациях допанта, что коррелирует с исходной концентрацией кислородных вакансий в структуре.

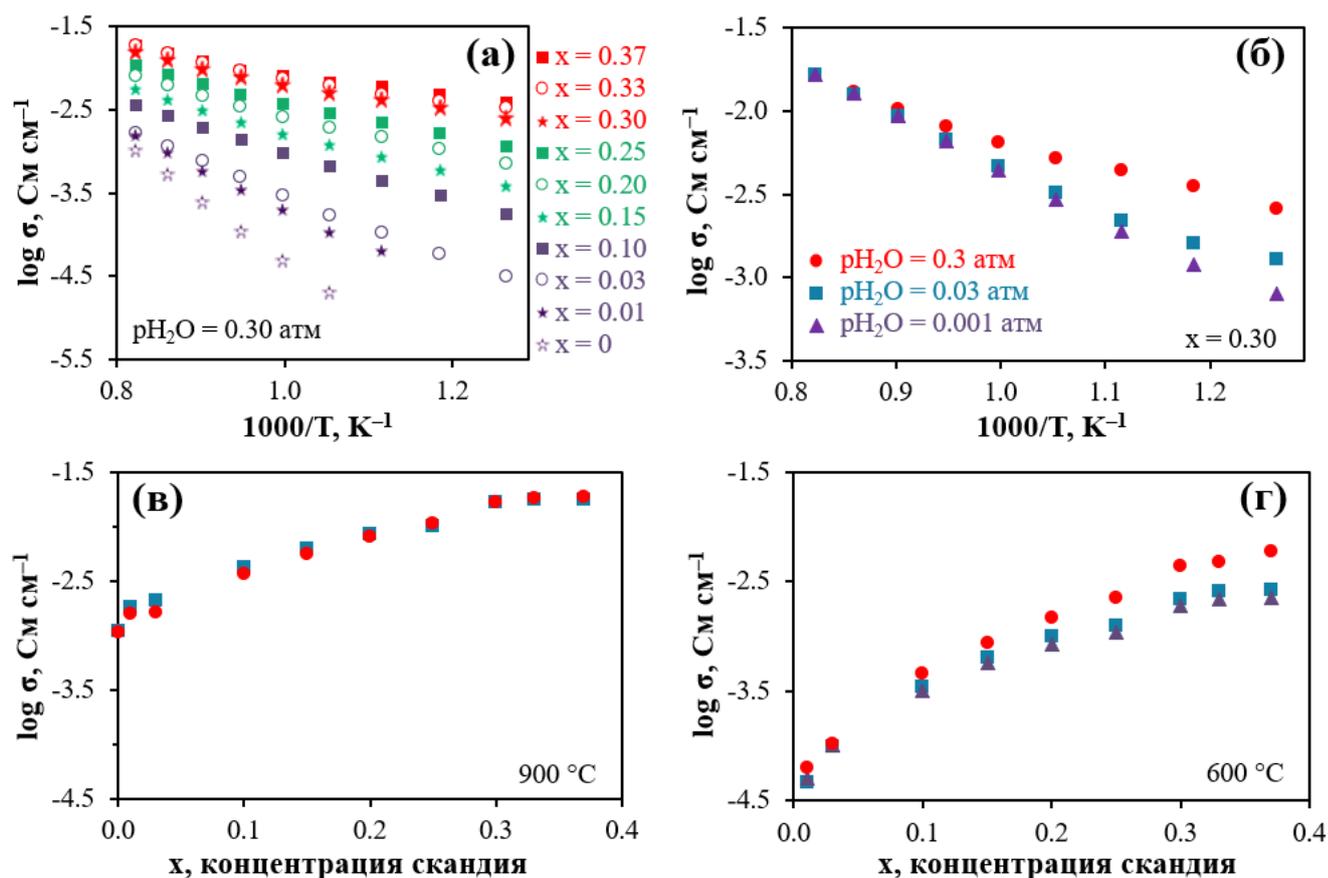


Рисунок 4.17 – Общая электропроводность керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$: зависимость от температуры при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$ атм (а); зависимость от температуры для $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ при различных уровнях увлажнения (б); концентрационные зависимости общей электропроводности при различных уровнях увлажнения при 900 °C (в) и 600 °C (г)

На **рисунке 4.18** приведены значения кажущихся энергий активации, рассчитанных при рассмотрении общей электропроводности исследованных керамических материалов, что представляет собой важную информацию об особенностях переноса на качественном уровне. Из данных **рисунка 4.18а** могут быть сформулированы две тенденции: (i) значение E_a уменьшается с ростом концентрации допанта; (ii) значение E_a уменьшается при переходе от высоко- к низкотемпературному диапазону (наблюдается для сильнодопированных образцов). Обе эти тенденции указывают на то, что расширению границ электролитической области станнатов бария способствует увеличение концентрации акцепторного допанта и снижение температуры. Некоторое уменьшение E_a также происходит при увлажнении воздуха (**рисунки 4.18б и 4.18в**) в результате увеличения вклада протонной проводимости, которая для подобных перовскитов характеризуется более низким энергетическим барьером по сравнению с кислород-ионным или дырочным транспортом, как обсуждалось в **разделе 3.1.3**.

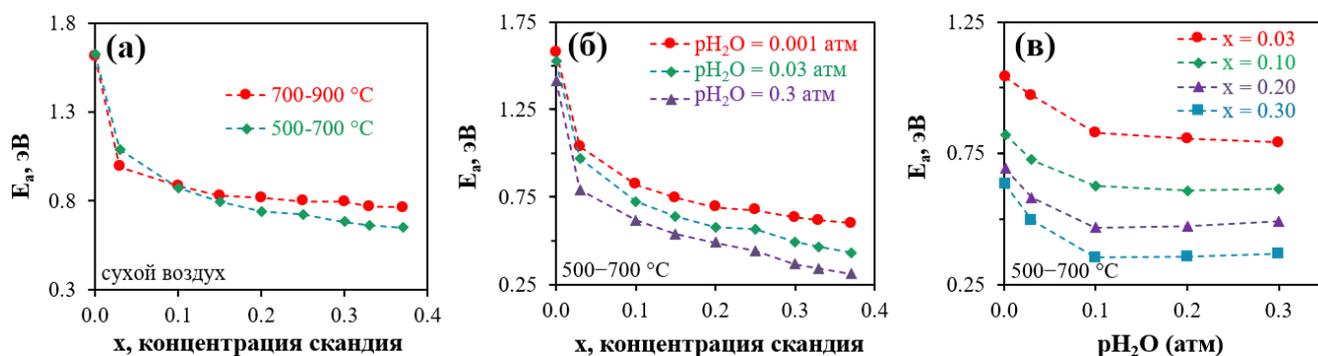


Рисунок 4.18 – Зависимости кажущейся энергии активации для материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в окислительных условиях: (а) концентрационные зависимости для низко- и высокотемпературных диапазонов; (б) концентрационные зависимости при различных уровнях увлажнения; (в) зависимости от влажности для различной концентрации скандия в составе

4.4.2 Восстановительные условия

Транспортные свойства акцепторно-допированных станнатов бария были также изучены в восстановительных условиях, представляющих собой смеси водорода (H_2) и водяного пара (H_2O) в различных соотношениях.

На **рисунке 4.19** представлены температурные зависимости общей электропроводности материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере состава $0.97\text{H}_2+0.03\text{H}_2\text{O}$. В отличие от окислительной атмосферы, транспортные свойства станнатов изменяются по-разному: концентрационная зависимость общей электропроводности монотонно уменьшается при высоких температурах, в

то время как при низких температурах она проходит через минимум (**рисунок 4.19в**). Высокий уровень общей электропроводности недопированного BaSnO_3 (0.46 См см^{-1} при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и 2.29 См см^{-1} при $900 \text{ }^\circ\text{C}$) обусловлен электронной составляющей [97,99]. Проводимость n-типа может быть представлена в терминах переноса локализованных электронов, согласно уравнению:



Акцепторное допирование приводит к появлению кислородных вакансий (**уравнение (4.1)**), которые способствуют ионному транспорту и препятствуют глубокому восстановлению ионов олова, при этом электроны остаются преобладающими носителями заряда. В результате общая электропроводность постепенно уменьшается с ростом концентрации допанта при высоких температурах. Поскольку вклад электронной компоненты n-типа уменьшается в низкотемпературных условиях, концентрационная зависимость общей электропроводности сначала также уменьшается, затем начинает преобладать ионная проводимость, что приводит к росту общей электропроводности.

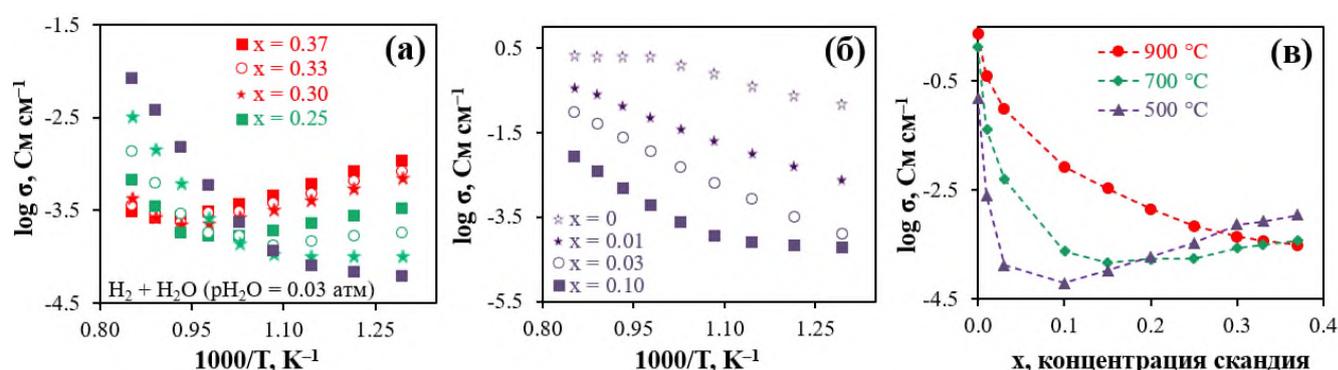


Рисунок 4.19 – Температурная зависимость общей электропроводности материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере влажного водорода ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 \text{ атм}$) при $500\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ для: $0 \leq x \leq 0.10$ (а) и $0.10 \leq x \leq 0.37$ (б), а также ее концентрационные зависимости при $500, 700$ и $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (в)

Более высокая электропроводность материалов с низкой концентрацией допанта в отличие от сильнодопированных образцов может быть связана с частичным восстановлением ионов олова до двухвалентного состояния в условиях увлажненного водорода, что приводит к высокому значению электронной проводимости. Это предположение подтверждается результатами термогравиметрического анализа (**рисунок 4.20**), свидетельствующими о небольшой потере массы (около 0.8% при нагревании до $900 \text{ }^\circ\text{C}$) образца BaSnO_3 в чистом водороде. Тем не менее, даже небольшого количества восстановленных ионов олова ($\sim 3 \text{ ат}\%$),

действующих как локализованные носители электронного заряда, достаточно для реализации высокого значения общей электропроводности, который на несколько порядков выше, чем ионная проводимость сильнодопированных станнатов. Постепенное введение скандия приводит к расширению области кислородной устойчивости перовскитной фазы и стабилизации степени окисления олова до Sn^{4+} в восстановительных условиях, в результате чего общая электропроводность снижается из-за уменьшения электронной составляющей.

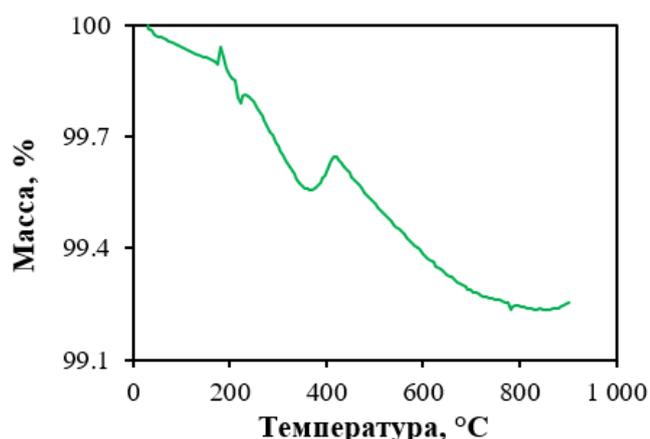


Рисунок 4.20 – Потеря массы образца BaSnO_3 при нагревании в атмосфере чистого водорода

Интересно отметить, что керамические образцы $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $0.15 \leq x \leq 0.37$ демонстрируют минимум в температурной зависимости общей (ионной) проводимости. Этот минимум может быть связан с двумя конкурирующими эффектами: с постепенным повышением температуры протонная проводимость снижается из-за дегидратации, в то время как кислород-ионная проводимость увеличивается (**рисунок 4.21**).

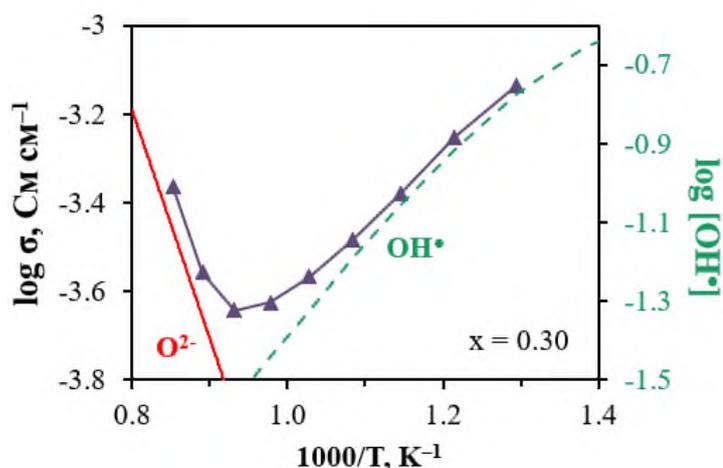


Рисунок 4.21 – Температурная зависимость общей электропроводности керамического образца $\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ в увлажненном водороде (левая ось) и соответствующие концентрации протонов при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм (правая ось)

Общая электропроводность исследуемых материалов в восстановительных условиях также измерялась в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды. При низких температурах (**рисунок 4.22а**) изменение $p_{\text{H}_2\text{O}}$ оказывает значительное влияние на общую электропроводность сильнодопированных соединений ($0.10 \leq x \leq 0.37$), что указывает на преобладание протонного транспорта. Общая электропроводность образцов с меньшей концентрацией допанта практически не изменяется из-за преобладания электронного транспорта. При высоких температурах (**рисунок 4.22б**) концентрация протонных дефектов очень низкая: до 5% при 900 °С ($0.10 \leq x \leq 0.25$) и до 10% ($0.30 \leq x \leq 0.37$) (см. **рисунок 4.15**). Таким образом, изменение $p_{\text{H}_2\text{O}}$ демонстрирует незначительное влияние на общую электропроводность составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ с концентрацией акцепторного допанта менее 25 мол.% и, напротив, заметные различия зафиксированы лишь для образцов с $0.25 \leq x \leq 0.37$.

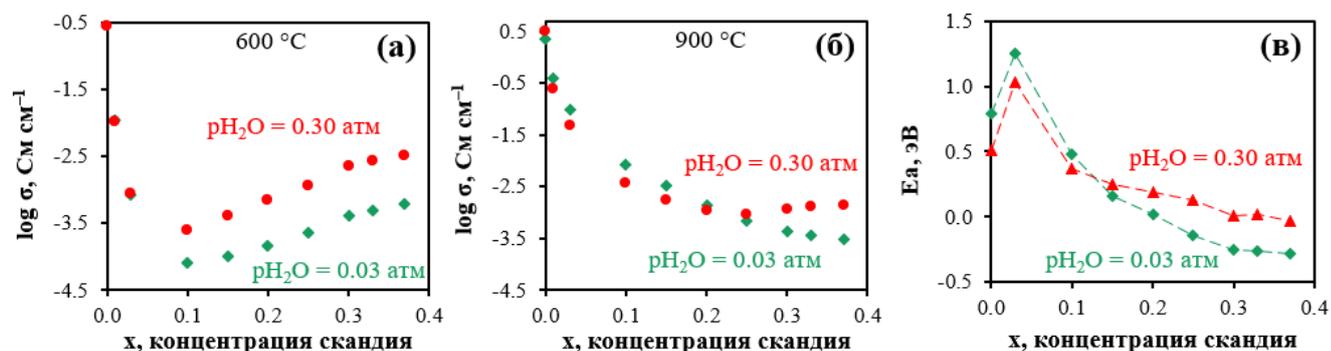


Рисунок 4.22 – Концентрационные зависимости общей электропроводности керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ при различных $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в водороде в низкотемпературном (а) и высокотемпературном (б) диапазонах; соответствующие значения кажущейся энергии активации в диапазоне температур 500–700 °С

Значения E_a (**рисунок 4.22в**) подтверждают преобладание электронной компоненты проводимости n-типа для слабодопированных соединений, а также последующее преобладание ионной при увеличении концентрации скандия и увлажнении водородной атмосферы.

4.4.3 Электропроводность пористых керамических материалов в зависимости от парциального давления кислорода

Как и многие другие протонные проводники, станнаты бария обычно демонстрируют как ионную, так и электронную проводимость. Существует несколько подходов для определения ионной проводимости на фоне электронной [158]. Среди этих методов наиболее простым и эффективным является исследование общей электропроводности как функции p_{O_2} в

изотермических условиях. Согласно принципам дефектообразования, изменение потенциал-определяющего компонента в газовой фазе приводит к немедленной реакции соответствующих дефектов в твердом теле. Поскольку в изотермических условиях электропроводность тесно связана с концентрацией дефектов, она также варьируется при изменении pO_2 . Анализ зависимостей $\log \sigma - \log pO_2$ позволяет выделить области, соответствующие ионной, а также электронной проводимости n- или p-типа.

Экспериментальные зависимости для некоторых представителей системы $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ представлены на [рисунке 4.23](#). Как видно, для всех рассмотренных случаев при откачке кислорода из атмосферы окружающего воздуха (т.е. при уменьшении pO_2) могут быть выделены три четких области. В случае номинально недопированного станната бария ([рисунк 4.23а](#)), область I соответствует уменьшению общей электропроводности за счет электронной компоненты p-типа. Значительное увеличение общей электропроводности в области II, вероятно, связано с частичным восстановлением ионов олова ($Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$, [уравнение \(4.6\)](#)). Из-за их низкой разупорядоченности появление в $BaSnO_3$ даже незначительного количества восстановленных ионов Sn^{2+} и кислородных вакансий может привести к резкому росту общей электропроводности. В области III общая электропроводность постепенно увеличивается за счет последующего восстановления ионов олова.

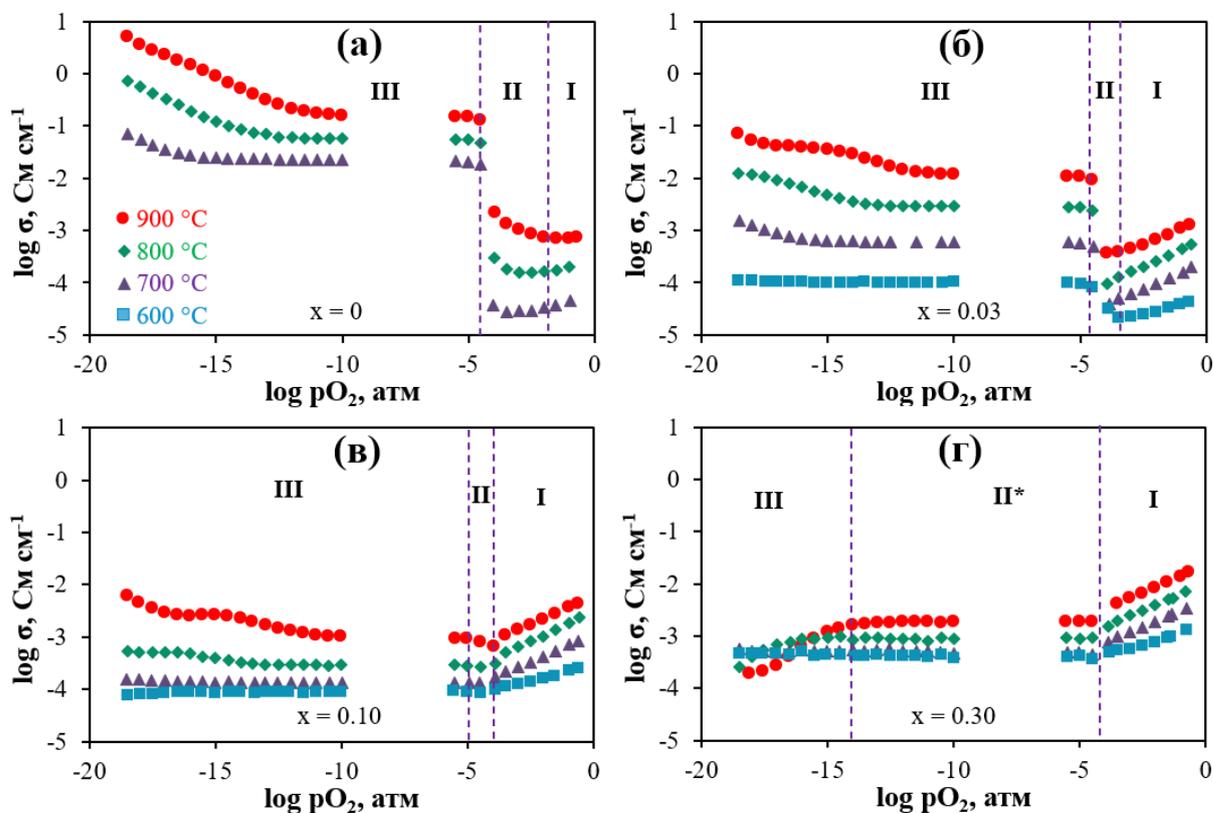


Рисунок 4.23 – Общая электропроводность керамических материалов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода для $x = 0$ (а), $x = 0.03$ (б), $x = 0.10$ (в) и $x = 0.30$ (г)

Для слабодопированных станнатов ([рисунок 4.23б](#)) наблюдаются аналогичные тенденции с тем отличием, что увеличение общей электропроводности, вызванное восстановлением олова, значительно меньше. Такое поведение объясняется наличием примесных дефектов, вносимых при акцепторном допировании.

На [рисунке 4.23в](#) представлены экспериментальные зависимости для материала состава $\text{BaSn}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Этот образец содержит большее количество кислородных вакансий, которые, очевидно, ингибируют восстановление олова в области II, а также в области III (при низких температурах). В результате наблюдается так называемое "ионное плато" в восстановительных условиях при 600 и 700 °С, при этом в окислительных условиях для материала характерна смешанная ионно-электронная проводимость.

Для сильнодопированного станната бария ($x = 0.30$, [рисунок 4.23г](#)) зависимость $\log \sigma - \log p_{\text{O}_2}$ приобретает классический вид, характерный для протонпроводящих материалов BaCeO_3 и BaZrO_3 (см. [рисунки 3.8](#) и [3.19](#)): при постепенном снижении p_{O_2} общая электропроводность сначала уменьшается (за счет дырочной компоненты), достигает плато, соответствующее в основном протонной составляющей (область II*), затем снова немного уменьшается (за счет протонной компоненты) из-за снижения равновесного $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [187].

4.4.4 Электропроводность плотных керамических материалов в зависимости от парциального давления кислорода

Для оценки влияния эффекта уплотнения, была измерена общая электропроводность плотных материалов в зависимости от p_{O_2} . Полученные значения сопоставлены с данными для пористых образцов ([рисунок 4.24](#)).

Из данных рисунка видно, что зависимости для плотных и пористых образцов имеют аналогичный вид, однако плотные образцы демонстрируют более высокие значения электропроводности, обусловленные лучшей упаковкой зерен. Поскольку область II (см. [рисунок 4.23а–в](#)) также наблюдается для более плотных образцов, ее нельзя отнести к артефактам, связанным с высокой пористостью. Это подтверждает предположение, что данная область связана с частичным восстановлением олова, приводящим к импульсному увеличению электронной и ионной проводимости. Если ионную проводимость сильнодопированных образцов можно оценить по "плато" (1.41, 1.86, 2.81 и 5.12 мСм см⁻¹ при 600, 700, 800 и 900 °С, соответственно; $x = 0.3$), то определить ее для слабодопированных составов сложно из-за упомянутых импульсных изменений проводимости в области II. Очевидно, что ионная проводимость таких образцов должна быть ниже минимального уровня общей

электропроводности в области I (т.е. ниже 0.13, 0.28, 0.52 и 1.38 мСм см⁻¹ при 600, 700, 800 и 900 °С, соответственно; для $x = 0.03$).

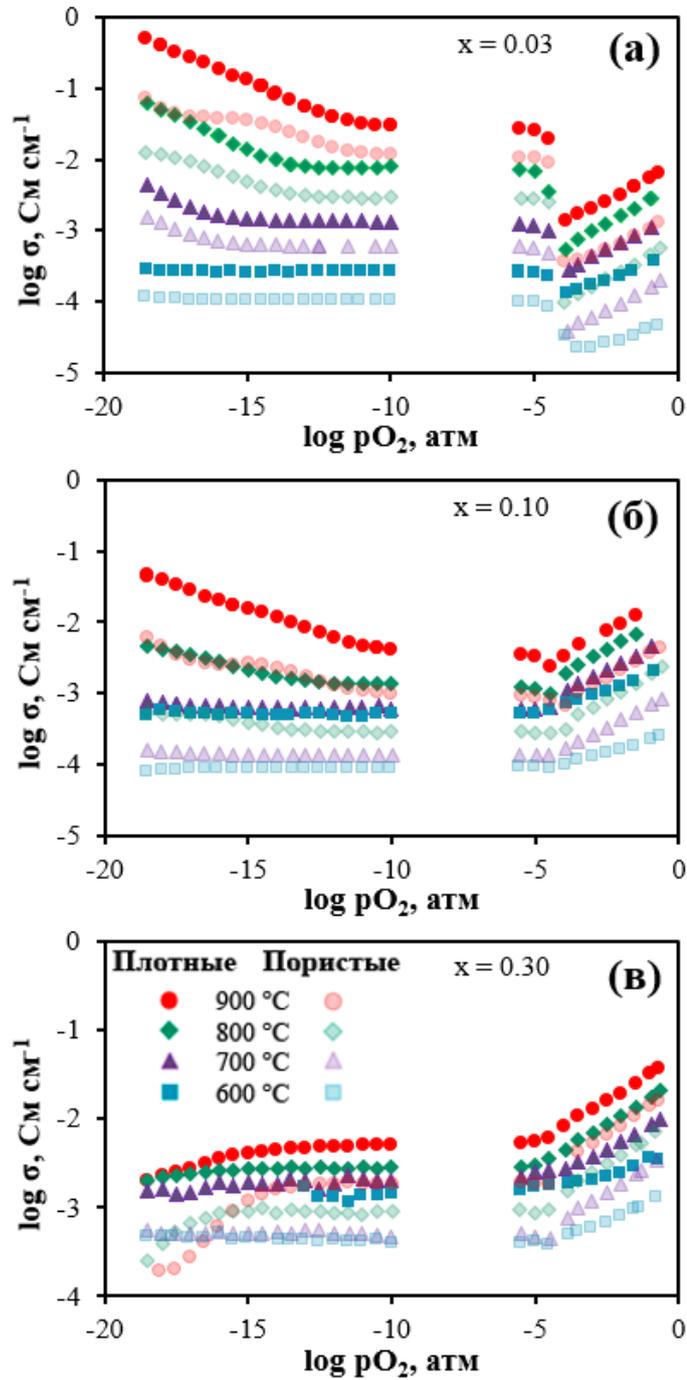


Рисунок 4.24 – Общая электропроводность плотных и пористых керамических материалов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода для $x = 0.03$ (а), $x = 0.10$ (б) и $x = 0.30$ (в)

Наконец, немаловажно сравнить общую электропроводность наиболее проводящего материала состава $BaSn_{0.7}Sc_{0.3}O_{3-\delta}$ с соответствующими значениями других протонпроводящих представителей. Из [таблицы 4.2](#) [155,187,203–213] следует, что электролиты на основе $BaCeO_3$

и BaZrO_3 остаются наиболее выраженными протонными электролитами, ионная проводимость которых на 1–2 порядка выше, чем у других систем. Исследуемый в рамках настоящей работы станнат бария занимает промежуточное место в обсуждаемой градации уровней проводимости.

Таблица 4.2 – Ионная (преимущественно протонная) электропроводность протон-проводящих материалов, определенная в электролитической области экспериментальных зависимостей $\log \sigma - \log p\text{O}_2$

Состав	σ (600 °C), См см ⁻¹	σ (700 °C), См см ⁻¹	Источник
$\text{BaSn}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	1.4	1.9	Полученные данные
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.6	1.1	[203]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	5.8	–	[187]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	6.0	–	[204]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	9.0	15.2	[205]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	–	11.0	[206]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	–	11.4	[207]
$\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	0.30	1.14	[208]
$\text{CaHf}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.1	0.4	[209]
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$	–	3.1	[155]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	–	0.3	[210]
$\text{Ba}_2\text{In}_{0.68}\text{Al}_{0.32}\text{O}_5$	–	0.2	[211]
$\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{4-\delta}$	0.1	0.2	[212]
$\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$	–	0.3	[213]

4.5 Выводы к Главе 4

В настоящей главе рассмотрены структурные и термомеханические свойства сложных оксидов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентрации скандия в качестве акцепторного допанта (от 0 до 40 мол.%). При комнатной температуре полученные материалы кристаллизуются в кубическую структуру перовскита (пр.гр. $Pm\bar{3}m$). При нагреве вплоть до 1000 °C фазовый состав и структура сохраняются.

Показано, что увеличение содержания скандия приводит к выраженной гидратации/дегидратации $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ из-за более высокой концентрации кислородных вакансий, которые могут быть заполнены водяным паром. В результате, относительные изменения параметров решетки или линейных размеров для сильнодопированных станнатов имеют немонотонное поведение при нагревании, что указывает на сочетание химических эффектов наряду с термическими. Напротив, слабодопированные станнаты ($x = 0$ и 0.05)

практически не проявляют химических эффектов, линейно расширяясь во всем исследованном диапазоне температур (от комнатной до 1000 °С).

Транспортные свойства материалов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ исследованы при варьировании температуры, $p\text{O}_2$ и $p\text{H}_2\text{O}$ в качестве внешних параметров. В сухих окислительных условиях ионная и электронная проводимости увеличиваются с ростом концентрации допанта. Полученные концентрационные зависимости общей электропроводности имеют линейный вид, не демонстрируя максимумов, характерных для подобных перовскитных систем. Значительное увеличение общей электропроводности при низких температурах происходит при увлажнении газа (до $p\text{H}_2\text{O} = 0.3$ атм). В то же время в высокотемпературном диапазоне такое поведение не наблюдается из-за природы протонной проводимости. В атмосфере увлажненного водорода для недопированного BaSnO_3 вследствие частичного восстановления олова до двухвалентного состояния обнаружен значительный вклад проводимости n-типа, достигающий 0.46 См см^{-1} при 600 °С и 2.29 См см^{-1} при 900 °С. Зависимости общей электропроводности от $p\text{O}_2$ коррелируют с данными измерений в вышеуказанных условиях. Резкое увеличение проводимости, связанное с восстановлением олова, также наблюдается при $\log p\text{O}_2 \approx -4$. Транспортные свойства пористых и плотных (с добавлением 0.5 масс.% CuO) образцов сравнивались в рамках измерений от $p\text{O}_2$. Для плотных образцов полученные кривые имеют схожий с пористыми наклон, при этом уровень общей электропроводности выше примерно на порядок величины. Таким образом, станнат бария оказывается преимущественно ионным или электронным проводником, в зависимости от количества допанта, что открывает широкие перспективы для его использования в качестве как электролитного, так и электродного материала для электрохимических устройств.

Глава 5 Физико-химические свойства Y-допированного станната бария

В предыдущей главе подробно рассмотрены керамические, гидратационные и транспортные свойства допированного скандием станната бария, и подтверждена их перспективность в качестве протонпроводящих фаз. В рамках поиска наиболее проводящих материалов на основе станната бария в литературе представлены результаты теоретических исследований, где предложены, в том числе, и другие элементы в качестве акцепторных допантов. Например, Wang с соавт. [214], используя два подхода, такие как атомистическое полуэмпирическое моделирование и DFT-расчеты, проанализировали структурные особенности чистого и допированного станната бария. Среди проанализированных акцепторных допантов (Sc^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+}) самая высокая подвижность кислородных вакансий была обнаружена для In- и Y-допированного BaSnO_3 , поэтому их можно считать наиболее подходящими для достижения высокой ионной (кислородно-ионной и протонной) проводимости. Эти результаты согласуются с теоретическим исследованием, проведенным Путиловым и Цидильковским [215], которые использовали основное уравнение для протонного перескока и приближение эффективной среды для описания дефектной структуры и транспортных свойств материалов на основе BaSnO_3 . Их результаты показали, что станнат бария, допированный скандием, иттрием или гадолинием, может достигать высоких значений протонной проводимости, в отличие от образцов, допированных индием. Таким образом, учитывая упомянутые теоретические выводы, иттрий также может быть использован для создания высокопроводящих электролитных материалов, поэтому целесообразно проанализировать физико-химические свойства Y-допированного BaSnO_3 в широком диапазоне концентрации допанта от 0 до 40 мол.%.

5.1 Структурные и термомеханические свойства $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

5.1.1 Фазовый состав при комнатной температуре

Керамические образцы $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) спекали при 1500 °C в течение 5 ч. Спекание образцов с $x = 0.3$ и 0.4 при той же температуре привело к образованию небольшого

количества тетрагональной примесной фазы $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ (рисунок 5.1а). Для подавления нежелательного фазообразования температура была снижена до $1450\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего были получены однофазные образцы для всего исследуемого концентрационного ряда иттрия (рисунок 5.1б).

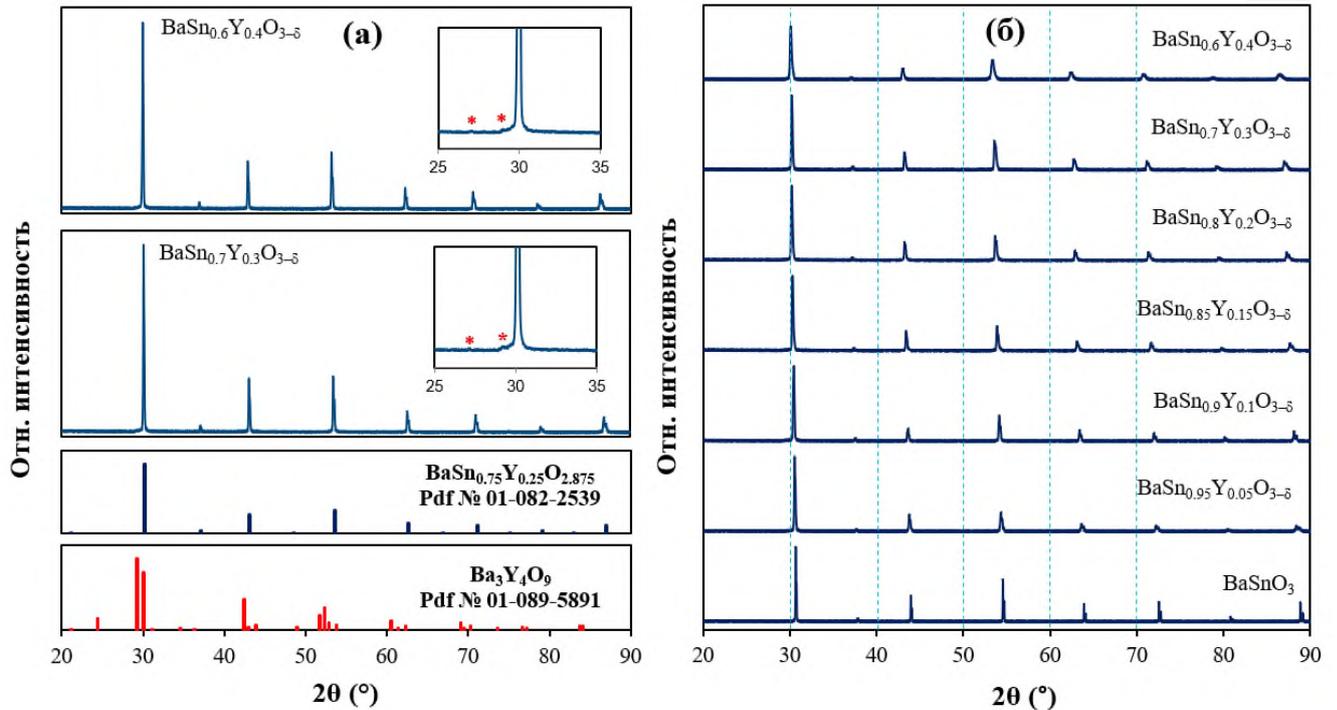


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$: образцы с $x = 0.3$ и 0.4 , спеченные при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ с обнаруженной примесной фазой $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ (а); однофазные образцы, спеченные при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0.3$ и 0.4)

Согласно результатам уточнения по методу Ритвельда, образцы составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ кристаллизуются в кубическую структуру перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) с параметрами решетки $4.115, 4.129, 4.144, 4.173, 4.198$ и 4.233 \AA для $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 , соответственно. Образование высокосимметричной структуры обусловлено соответствующим сочетанием размеров ионов, когда толеранс-фактор Гольдшмидта близок к единице как в случае недопированных ($t = 1.02$ для $x = 0$), так и сильнодопированных ($t = 0.98$ для $x = 0.4$) станнатов. Рост параметров решетки с увеличением концентрации иттрия регулируется различием ионных радиусов между основным ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.69\text{ \AA}$) и акцепторным ($r_{\text{Y}^{3+}} = 0.90\text{ \AA}$) катионами. Смещение рефлексов рентгенограммы в сторону меньших углов подтверждает обсуждаемые размерные эффекты.

5.1.2 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ

В ряде работ [194–196] фазовое соотношение протонпроводящих материалов при высоких температурах изучалось в газовых атмосферах с определенным давлением водяного пара ($p_{\text{H}_2\text{O}}$): например, сухой кислород, влажный кислород, низкий вакуум, сухой аргон и др. для оценки эффектов химического расширения/сжатия и отделения их от общего (хемотермического) механического отклика материалов. В частности, такой анализ позволяет точно определить истинные коэффициенты термического и обусловленного гидратацией химического расширения. Однако с практической точки зрения, электрохимические ячейки нагреваются до рабочих температур в условиях окружающей среды. В связи с этим в настоящем разделе также представлен высокотемпературный рентгенофазовый анализ (ВТ-РФА) материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в условиях окружающего воздуха.

На [рисунке 5.2](#) продемонстрирована серия рентгенограмм на примере образца состава $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, для остальных образцов рентгенограммы имеют аналогичный вид. Как видно, материал сохраняет свою кубическую структуру перовскита во всем исследованном диапазоне температур, разложения фазы и образования примесей не зафиксировано, в том числе и при высоких температурах. Для качественной оценки эффектов, связанных с введением допанта и температурой, на [рисунке 5.3](#) представлено положение наиболее интенсивного (110) рефлекса для всего концентрационного ряда. Увеличение концентрации допанта и температуры привело к смещению этого рефлекса в сторону меньших углов, что указывает на соответствующее увеличение параметров решетки.

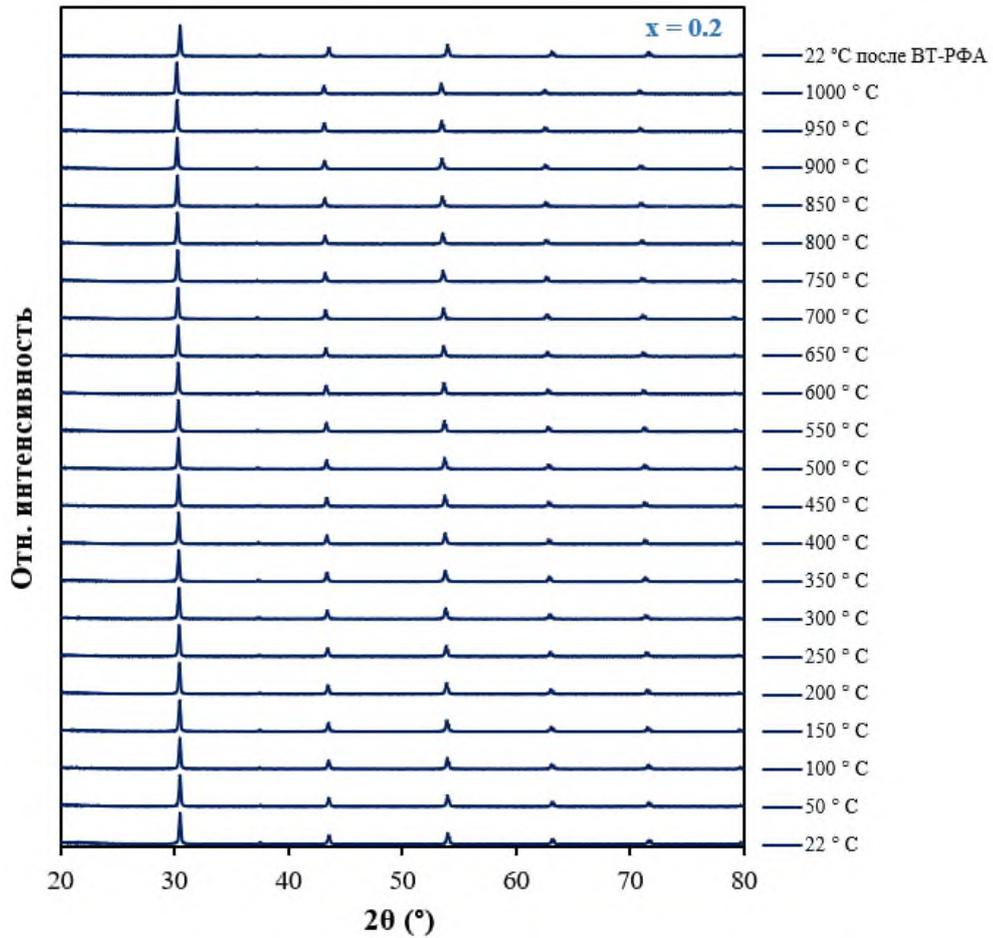


Рисунок 5.2 – Серия рентгенограмм, полученных при 22–1000 °C для измельченной керамики состава $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

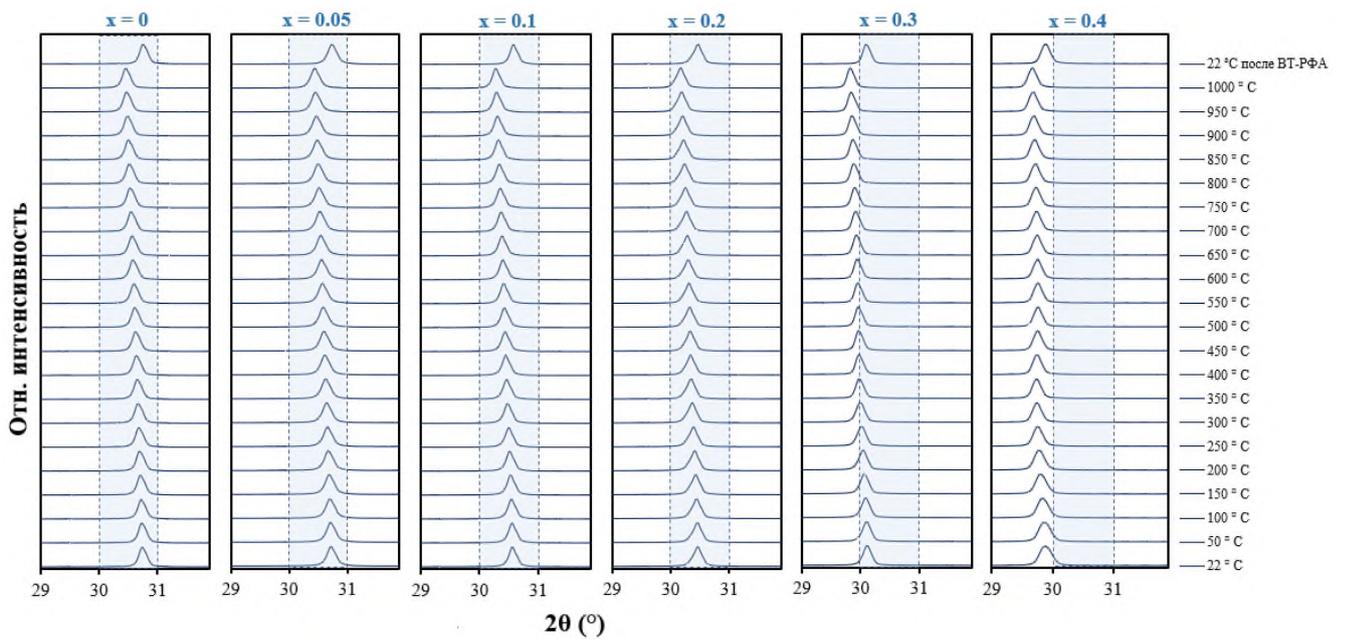


Рисунок 5.3 – Положение основного рефлекса (110) в серии рентгенограмм, полученных при 22–1000 °C для измельченной керамики $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

Полученные рентгенограммы были также уточнены по методу Ритвельда. На [рисунке 5.4а](#) представлена концентрационная зависимость параметров решетки, подчиняющаяся правилу Vegard в силу своей линейности, что еще раз подтверждает образование широкого диапазона твердых растворов в системе $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ без образования примесных фаз. Температурные зависимости параметров решетки демонстрируют различное поведение в соответствии с содержанием иттрия ([рисунк 5.4б](#)): зависимости практически линейны при низких концентрациях допанта и имеют изгиб при более высоких. Наблюдаемое немонотонное изменение параметров решетки при 200–400 °С обусловлено эффектом химической деформации, когда при нагревании происходит постепенная дегидратация соединений $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (обратная реакция [уравнения \(1.13\)](#)). Очевидно, что химическая деформация незначительна для слабодопированных соединений, в то время как с увеличением концентрации акцепторного допанта она становится более выраженной (с точки зрения кривизны). Эти наблюдения можно объяснить наличием протонов в полностью гидратированных станнатах, концентрация которых коррелирует с концентрацией акцепторного допанта (иттрия), что подтверждается термогравиметрическими исследованиями ([рисунк 5.5](#)):

$$[\text{Y}'_{\text{Sn}}] = [\text{OH}'_{\text{O}}] = x \quad (5.1)$$

Соответственно, фазы, содержащие больше протонов, дегидратируются в большей степени.

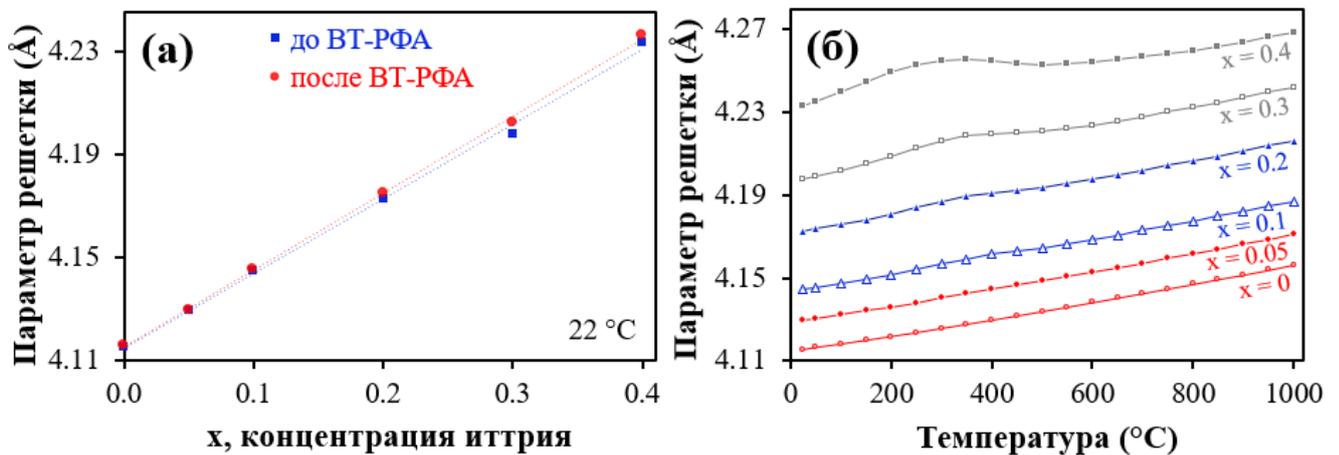


Рисунок 5.4 – Параметры решетки образцов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации иттрия (а) и температуры (б)

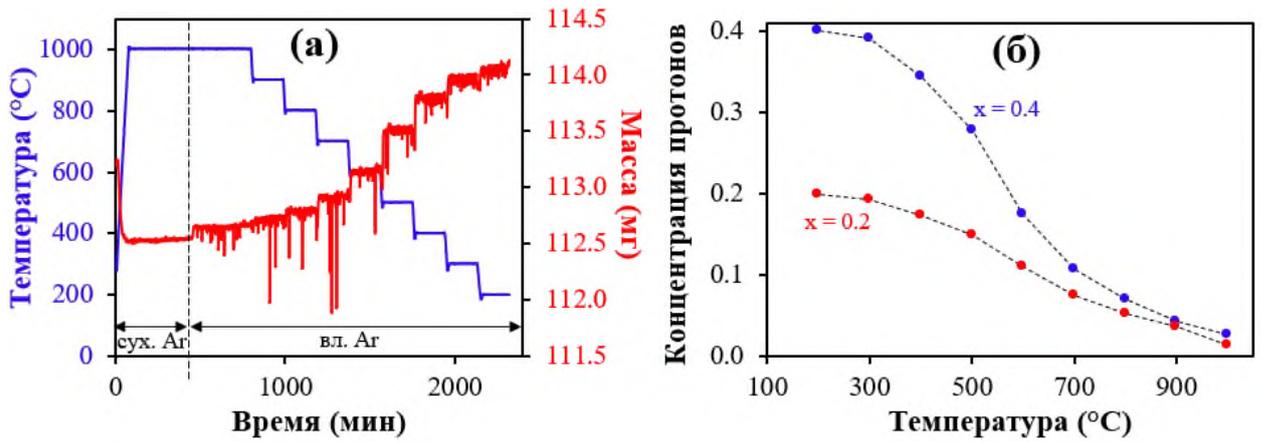


Рисунок 5.5 – Гидратация материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при охлаждении во влажном Ar ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.19$ атм): термогравиметрические данные по поглощению воды для $x = 0.40$ (а); температурные зависимости концентрации протонов (б)

Хорошо видно, что высокотемпературная область этих зависимостей (выше 800 °C) приобретает линейную форму без видимых изгибов. Следовательно, параметры решетки $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ увеличиваются от 800 до 1000 °C за счет доминирующих эффектов термического расширения. Этот факт позволяет экстраполировать термическое расширение, наблюдаемое при 800 – 1000 °C, на более низкие температуры (22 – 800 °C) для оценки параметров решетки негидратированных соединений (**рисунок 5.6а,б**), как это было реализовано для материалов предыдущей системы (см. **раздел 4.1.2**). В частности, оценочные параметры решетки номинально сухих материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при комнатной температуре должны составлять 4.110 , 4.126 , 4.141 , 4.168 , 4.194 и 4.227 Å для $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 , соответственно. Однако после высокотемпературных измерений экспериментально получены более высокие значения (см. **рисунок 5.4а**): 4.116 , 4.130 , 4.145 , 4.175 , 4.202 и 4.236 Å, соответственно, что указывает на возможную гидратацию материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ во время охлаждения в окружающем воздухе.

Другое преимущество настоящего анализа состоит в том, что общие изменения параметров решетки могут быть разделены на термическую и химическую составляющие, как показано на **рисунке 5.6**. Более подробно, химический вклад рассчитывался как разница между общим изменением параметров решетки и термической частью, найденной с помощью процедуры экстраполяции, **рисунок 5.6в**. Из рисунка видно, что кривая химического вклада проходит через максимум: сначала параметры решетки увеличиваются до 250 – 350 °C (в зависимости от состава), а затем уменьшаются до нуля при очень высоких температурах. Скорее всего, наблюдаемый рост также регулируется температурой, как это происходит для части чистого термического расширения (**рисунок 5.6б**), поскольку концентрация протонов практически не меняется в этом диапазоне (см. **рисунок 5.5**). При более высоких температурах происходит дегидратация $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, вызывающая соответствующее сжатие ячеек.

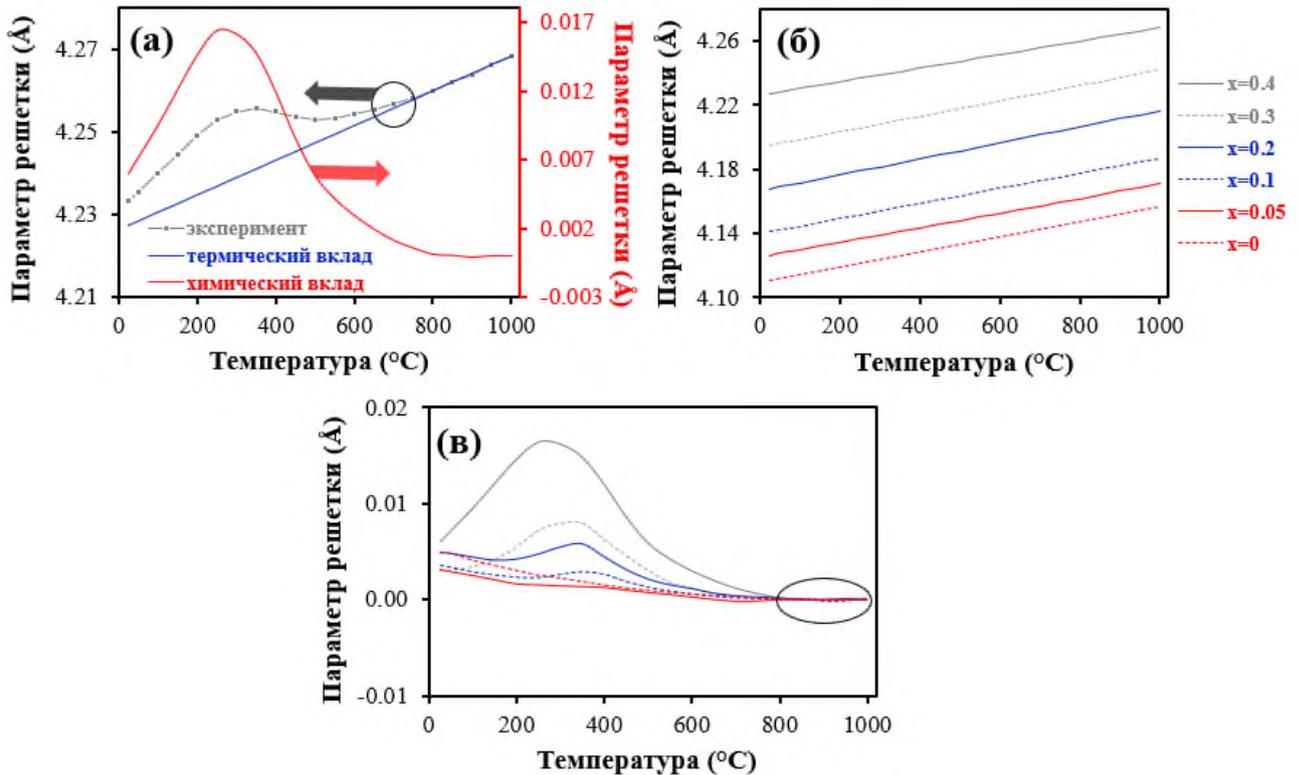


Рисунок 5.6 – Изменение параметров материалов составов BaSn_{1-x}Y_xO_{3-δ} за счет термических и химических эффектов: разделение данных эффектов на примере образца с $x = 0.4$ (а); изменение параметров решетки за счет чистого термического расширения (б); изменение параметров решетки за счет чистого химического расширения/сжатия (в)

Данные ВТ-РФА были использованы для расчета коэффициентов термического расширения исследуемых станнатов бария, **рисунок 5.7**. Сначала были определены относительные изменения параметров решетки при нагревании. Согласно этим данным (**рисунок 5.7а**), слабодопированные станнаты ($x = 0$ и 0.05) демонстрируют близкую к линейной зависимость, что указывает на их незначительную способность к гидратации из-за низкой концентрации кислородных вакансий, которые могут быть заполнены молекулами воды (**уравнение (1.13)**). При постепенном акцепторном допировании изгиб, упомянутый для зависимости $a = f(T)$ (см. **рисунок 5.4б**), появляется и для зависимости $\Delta a/a_0 = f(T)$, становясь более выраженным с увеличением концентрации иттрия. Образец состава BaSn_{0.6}Y_{0.4}O_{3-δ} отличается от других исследованных материалов тем, что его дегидратация приводит к заметному сжатию ячейки при 350–500 °С, что проявляется в отрицательных значениях термического расширения. Согласно данным ТГ (**рисунок 5.5б**), этот образец теряет половину протонов в том же температурном диапазоне, что вызывает значительное химическое сжатие. Выше 500 °С температурный фактор начинает преобладать над химическим, что приводит к последующему увеличению размерных характеристик.

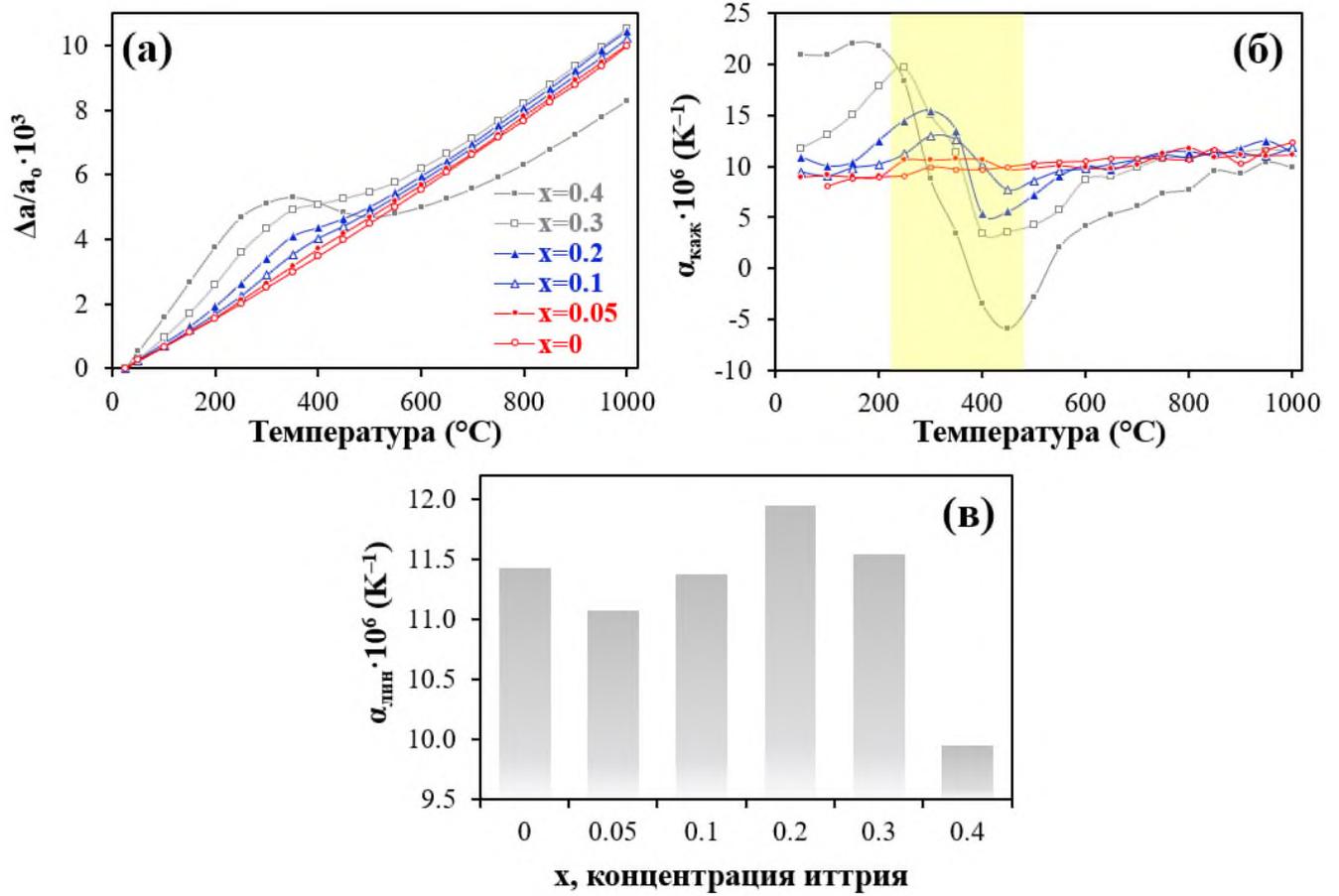


Рисунок 5.7 – Результаты ВТ-РФА материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$: относительные изменения параметров решетки (а), кажущиеся коэффициенты термического расширения (б) и линейные коэффициенты термического расширения, рассчитанные на основе данных о термическом вкладе в изменение параметров решетки во всем диапазоне температур (или ТКЛР для сухих соединений $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$) (в)

Полученные зависимости $\Delta a/a_0 = f(T)$ были использованы для расчета кажущихся КТР с использованием [уравнения \(4.3\)](#) [199], [рисунок 5.7б](#). Эта функция является монотонной для слабодопированных станнатов бария из-за их низкой гидратационной способности, как показано выше. В этом случае значения кажущихся КТР составляют $(10.2 \pm 2.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0$ и $(10.3 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.05$. Кажущиеся КТР для других материалов имеют волнообразную форму, включающую несколько стадий: увеличение КТР (термическое расширение), уменьшение из-за химического сжатия и последующее увеличение (термическое расширение) до постоянных значений при очень высоких температурах. Важно отметить, что сильнодопированные станнаты претерпевают резкое изменение кажущихся КТР в относительно узком диапазоне температур (200–450 °C): от $13.0 \cdot 10^{-6}$ до $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.1$ ($\Delta_{\text{КТР}} = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), от $15.4 \cdot 10^{-6}$ до $5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.2$ ($\Delta_{\text{КТР}} = 10.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), от $19.7 \cdot 10^{-6}$ до $3.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.3$ ($\Delta_{\text{КТР}} = 16.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), и, наконец, от $21.8 \cdot 10^{-6}$ до $-5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

для $x = 0.4$ ($\Delta_{\text{КТР}} = 27.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Указанные значения получены для измельченной керамики станнатов бария, которые были естественным образом гидратированы из водяного пара окружающей воздушной атмосферы во время их хранения при комнатной температуре в течение одной недели. Такие высокие видимые различия КТР ($\Delta_{\text{КТР}}$) для ярко выраженных протонпроводящих электролитов (включая цераты и цирконаты бария) являются одной из важных проблем при изготовлении долговечных и надежных электрохимических устройств, поскольку большинство электродных материалов не демонстрируют подобные изменения КТР. Соответственно, важной и сложной задачей является оптимизация механической совместимости пар электролит/катод, электролит/анод и электролит/стекло, для сохранения качественного контакта во время запуска, термоциклирования и охлаждения.

При обсуждении термической части в общих изменениях параметров решетки (**рисунок 5.6б**) можно найти истинные (линейные) КТР, **рисунок 5.7в**. Обработка этих данных, аналогично **рисунок 5.6а**, позволяет определить термический вклад. Соответственно, линейные КТР составляют $(11.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для всего концентрационного ряда образцов, за исключением $\text{BaSn}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, указывая на то, что эти соединения одинаково расширяются при нагревании. Более низкое значение линейного КТР для $\text{BaSn}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ связано с его вероятной недооценкой при процедуре экстраполяции, поскольку химически обусловленное расширение все еще происходит при 800–1000 °С (см. отсутствие горизонтальной части для $x = 0.4$ на **рисунок 5.7б**).

5.1.3 Дилатометрический анализ

Данные ВТ-РФА позволяют определить истинные линейные КТР, поскольку рентгенограммы обычно регистрируются после полного уравнивания сложного оксида с газовой фазой. В качестве альтернативы можно рассматривать методы дилатометрии для измерения линейных размеров образцов при заданных скоростях нагрева/охлаждения. Такие динамические измерения не предполагают уравнивания, однако они более приближены к реальным рабочим условиям, относящимся к нагреву/охлаждению твердооксидных электрохимических ячеек. В этом контексте данные дилатометрии имеют ключевое значение при выборе механически совместимых функциональных материалов.

Дилатометрические исследования керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ были проведены в режимах нагрева и охлаждения в условиях окружающего воздуха с целью установления влияния влажности атмосферы на характер получаемых зависимостей (**рисунок 5.8**). На **рисунок 5.8а,б** зависимости были сдвинуты друг относительно друга для наглядности. При их сравнении с данными, представленными на **рисунок 5.7а**, видно,

что зависимости $\Delta L/L_0 = f(T)$ более гладкие, без четко выраженных изгибов. Это объясняется динамическим характером dilatометрических измерений. Однако, при рассмотрении температурных зависимостей КТР (рисунок 5.8в) заметно, что для сильнодопированных образцов при нагревании снова появляется вышеупомянутая волнообразная форма (увеличение – уменьшение – увеличение). Таким образом, химически обусловленное сжатие происходит наряду с термическим расширением и для керамических образцов. Разница КТР ($\Delta_{КТР}$) между максимумами и минимумами намного меньше, чем та, которая была определена из данных ВТ-РФА. Тем не менее, значение $\Delta_{КТР}$ для $\text{BaSn}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ остается высоким с прикладной точки зрения ($5.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Интересно отметить, что кривые dilatометрии несколько отличаются в режимах охлаждения, рисунок 5.8б,г. Для температурных зависимостей КТР не наблюдается волнообразного поведения: при высоких температурах КТР одинаковы для исследуемого ряда образцов ($\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и увеличиваются в низкотемпературном диапазоне, что может быть связано с частичной гидратацией керамики, так как степень изменения КТР выше с увеличением содержания иттрия.

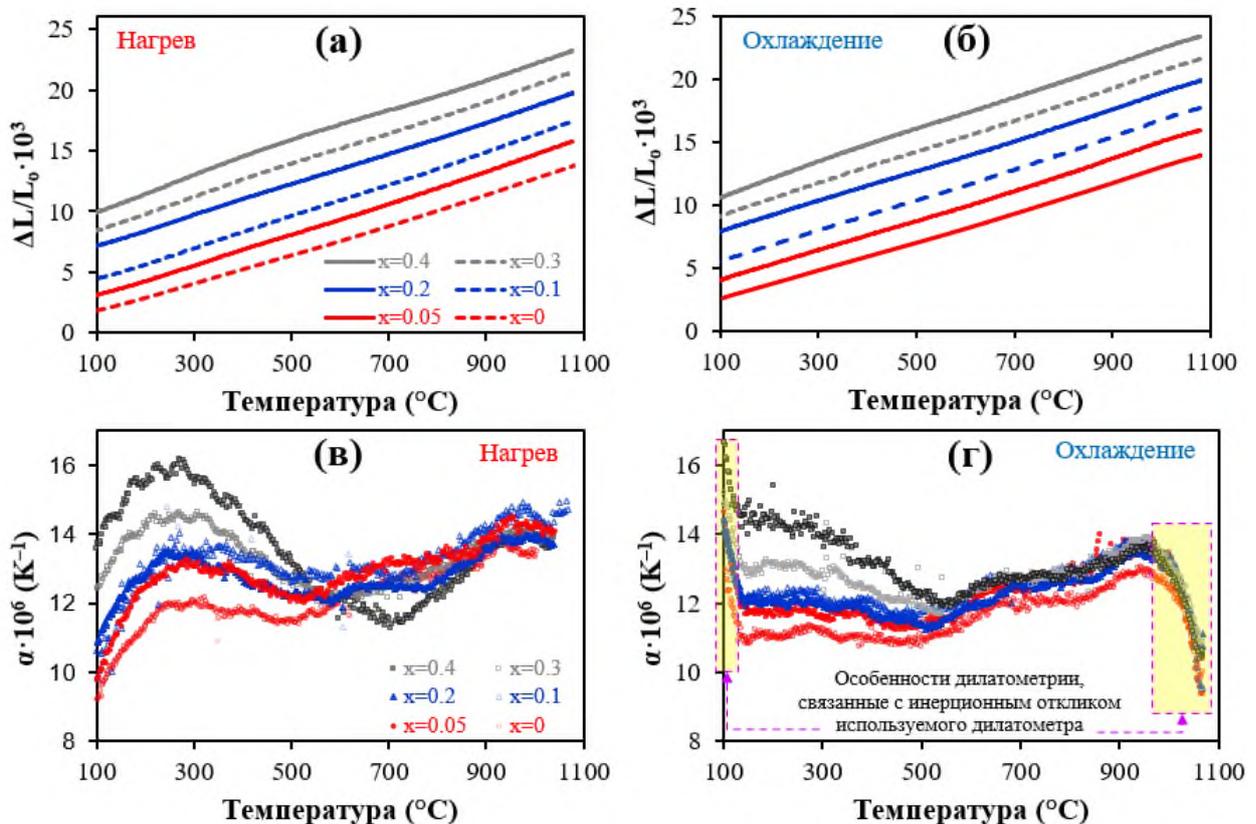


Рисунок 5.8 – Термические свойства материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при нагреве/охлаждении в атмосфере окружающего воздуха: кривые dilatометрии (а,б); температурные зависимости коэффициентов термического расширения (в,г)

На [рисунке 5.9](#) представлены средние значения КТР, определенные либо во всем исследованном диапазоне температур (за исключением желтых фрагментов на [рисунке 5.8г](#), связанных с инерционным откликом используемого дилатометра), либо в двух линейных интервалах, границы (T^*) которых были найдены как максимальная разница между экспериментальными данными $\Delta L/L_0 = f(T)$ и линейным трендом, аппроксимирующим эти данные [216]. Для керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ значение T^* равно 510, 520, 530, 565, 630 и 710 °C для $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 , соответственно. Для сильнодопированных образцов ($x = 0.3$ и 0.4), КТР в низкотемпературной области выше, чем в высокотемпературной, что согласуется с [рисунками 5.8в,г](#).

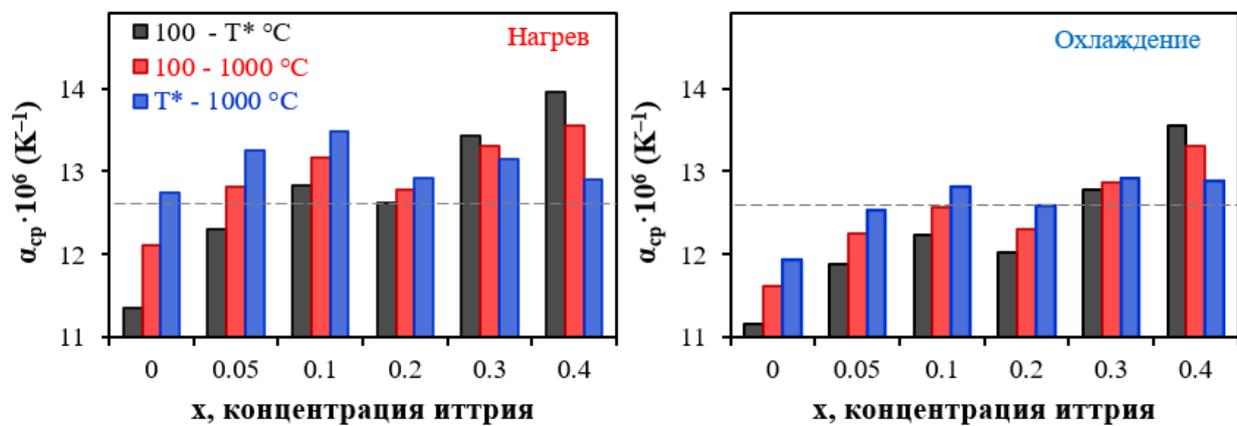


Рисунок 5.9 – Концентрационные зависимости КТР для керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в режимах нагрева/охлаждения, определяемые по следующим отрезкам: от 100 °C до точки перегиба кривой дилатометрии (T^*), от T^* до 1000 °C и во всем исследованном диапазоне температур (100–1000 °C)

С точки зрения концентрационных эффектов, средние значения КТР имеют тенденцию к увеличению с ростом концентрации иттрия, что связано с более интенсивным расширением ячеек, имеющих больший объем, по сравнению со скандий-допированными станнатами бария. Однако наблюдаемые тенденции отличаются от тех, что представлены на [рисунке 5.7в](#). Такое расхождение вызвано химическими факторами (расширение при гидратации материала и сжатие при дегидратации), влияющими на общее механическое поведение.

С точки зрения режима измерения, КТР при нагревании выше значений КТР при охлаждении из-за замедленной реакции керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ на внешние параметры вследствие динамически изменяющейся температуры. Такое различие также следует учитывать при выборе подходящих электродных материалов и соответствующих режимов работы электрохимических ячеек.

Данные дилатометрии и ВТ-РФА различных протонпроводящих материалов могут существенно отличаться в зависимости не только от состава материалов, но и от условий измерения. Это связано с тем, что термомеханические и химико-механические свойства обратимо гидратируемых оксидов определяются режимом измерения (охлаждение, нагрев, скорость нагрева/охлаждения, равновесие), значением $p\text{H}_2\text{O}$ в газовой атмосфере (сухая/влажная) и исходным состоянием образцов (гидратированный/осушенный). Поэтому в большинстве случаев построенные зависимости изменений параметров решетки или линейных размеров имеют изгибы, которые не связаны с фазовыми переходами, а возникают вследствие химически обусловленных процессов (гидратации/дегидратации). При этом влияние последних может быть сильнее, чем влияние фазовых переходов. В связи с отмеченным немонотонным поведением, КТР обычно определяются в пределах линейных областей. В [таблице 5.1](#) представлена подробная информация о средних значениях КТР современных протонпроводящих электролитов на основе BaCeO_3 , BaZrO_3 или $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$. Как видно, эти значения могут варьироваться в широком диапазоне даже для одного и того же состава (например, от $5.8 \cdot 10^{-6}$ до $8.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и от $8.3 \cdot 10^{-6}$ до $11.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$). Следует отметить, что средние значения КТР для перечисленных материалов ниже $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, за некоторыми исключениями. Значения КТР исследованных станнатов (см. [рисунки 5.7–5.9](#)) несколько выше, поэтому они могут быть более совместимы с различными электродными материалами, ТКЛР которых значительно выше, чем $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [231,232].

Таблица 5.1 – Значения ТКЛР протонпроводящих материалов на основе бария

Состав	Метод измерений	Температурный диапазон (°C)	Газовая атмосфера	$\alpha_{\text{ав}} \cdot 10^6$ (K^{-1})	Источник
BaZrO_3	Дилатометрия	22–700	Восстановительная атмосфера	7.1	[190]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	ВТ-РФА	100–850	Синтетический воздух для увлажненных образцов	7.4	[196]
		22–800	Вакуум для осушенных образцов	8.8	
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	Дилатометрия	50–900	Сухой воздух	8.8	[217]
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	ВТ-РФА	25–350	Сухой воздух	7.3	[218]
		400–600		5.8	
		650–1000	8.5		
		25–350	Влажный воздух	7.3	
400–600	6.1				
650–1000	7.3				
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	Дилатометрия	100–900	Воздух	8.2	[216]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	ВТ-РФА	100–850	Синтетический воздух для увлажненных образцов	8.0	[196]

		22–800	Вакуум для осушенных образцов	9.7	
$BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	50–350 400–1000	Воздух	8.2 7.4	[219]
$BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	ВТ-РФА	25–350 400–600 650–1000 25–350 400–600 650–1000	Сухой воздух Влажный воздух	9.6 5.8 10.2 9.6 5.6 7.8	[218]
$Ba_{0.85}Sr_{0.15}Zr_{0.7}Ce_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	ВТ-РФА	30–450 600–1150	Сухой синтетический воздух	10.1 10.1	[191]
$Ba_{0.85}Sr_{0.15}Zr_{0.7}Ce_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta} + NiO$	ВТ-РФА	30–450 600–1150	Сухой синтетический воздух	9.7 9.7	[191]
$BaCeO_3$	Дилатометрия	22–700	Восстановительная атмосфера	10.1	[190]
$BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	ВТ-РФА Дилатометрия	20–300 20–600 20–300 20–600	Воздух	11.6 8.0 11.2 7.5	[220]
$BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	100–590 590–900	Воздух	10.9 8.5	[216]
$BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	100–900	Влажный воздух Влажный водород	10.6 10.2	[221]
$BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	200–600 600–800 200–800	–	12.5 5.6 10.3	[222]
$BaCe_{0.54}Zr_{0.36}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	30–1000	–	8.5	[223]
$BaCe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	200–1000	Воздух	9.6	[224]
$BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	50–900	Воздух	10.2	[225]
$BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	50–1000	Воздух	10.1	[226]
$BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	100–500 600–700 800–1100 100–500 600–650 720–1100	Воздух Аргон	14.1 5.5 11.6 12.0 2.4 9.1	[227]
$BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	ВТ-РФА	25–200 700–900	Сухой азот	9.7 10.7	[228]
$BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	40–800	Воздух	10.8	[229]
$BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	25–750 750–1400	Воздух	11.8 8.6	[230]
$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Дилатометрия	100–620 620–900	Воздух	11.6 8.3	[216]

5.1.4 Химическая устойчивость

При обсуждении химической устойчивости станната бария целесообразно упомянуть его родственную систему – церат бария ($BaCeO_3$). Известно, что допированные цераты бария также относятся к перовскитам ABO_3 и демонстрируют наиболее высокий уровень протонной проводимости. Однако они отличаются неудовлетворительной химической устойчивостью в H_2O и CO_2 содержащих атмосферах, при этом происходит разложение структуры перовскита с

образованием примесных фаз, которые легко фиксируются рентгенографическим методом. Одной из перспективных стратегий для преодоления этого недостатка является введение в основной состав BaCeO_3 так называемых «стабилизирующих» допантов. Частичное замещение ионов Ce^{4+} на Zr^{4+} широко используется для достижения компромисса между химической устойчивостью, обусловленной ионами Zr^{4+} , и высокой протонной проводимостью, присущей ионам Ce^{4+} . Помимо циркония, In^{3+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} и Sn^{4+} также считаются стабилизирующими допантами (таблица 5.2): их введение в подрешетку церия приводит к увеличению толеранс-фактора Гольдшмидта, повышению симметрии решетки перовскита, сокращению длины связей М–О в сочетании с повышением их прочности и изменению свойств оксида от основных до кислотных. Стоит отметить, что некоторые стабилизирующие допанты при полном замещении церия образуют другие классы протонпроводящих материалов, например, BaZrO_3 , BaTiO_3 и BaSnO_3 . Поэтому последний из перечисленных сложных оксидов, станнат бария, должен характеризоваться достаточной химической устойчивостью, что подтверждалось ранее экспериментально для системы $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (см. раздел 3.1.2).

Таблица 5.2 – Химическая устойчивость протонпроводящих оксидных материалов после обработки в потоке CO_2 при повышенных температурах

Состав	Условия обработки	Толеранс-фактор	Химическая устойчивость	Источник
$\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 800 °С, 10 ч	0.98–1.02	Стабилен	Настоящая работа
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 900 °С, 2 ч	0.94	Полное разложение на BaCO_3 и $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	[233]
$\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 900 °С, 2 ч	0.97	Стабилен	[233]
$\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 900 °С, 2 ч	0.97	Стабилен	[233]
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 900 °С, 3 ч	0.94–0.96	Разложение на BaCO_3 и CeO_2 при $0 \leq x \leq 0.3$	[99]
		0.97–0.99	Стабилен при $0.5 \leq x \leq 0.8$	
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Nb}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	CO_2 , 700 °С, 3 ч	0.94	Разложение на BaCO_3 и CeO_2 при $0.03 \leq x \leq 0.06$	[234]
		0.94–0.95	Стабилен при $0.09 \leq x \leq 0.12$	
$\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	CO_2 , 900 °С, 2 ч	0.96–0.97	Стабилен при $0.4 \leq x \leq 0.6$	[235]
$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 800 °С, 10 ч	0.96–0.98	Стабилен при $0.3 \leq x \leq 0.5$	[236]

$\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 700 °C, 10 ч	0.94–0.95	Разложение на BaCO_3 и CeO_2 при $0 \leq x \leq 0.2$	[237]
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	CO_2 , 600 °C, 16 ч	0.93–0.96	Стабилен при $0.2 \leq x \leq 0.8$	[238]

Химическая устойчивость материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ также оценивалась методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре после выдержки измельченной керамики в потоке чистого CO_2 при 800 °C в течение 10 ч. Независимо от концентрации акцепторного допанта, признаков образования примесных фаз или изменений параметров кристаллической решетки не зафиксировано (**рисунок 5.10**). Таким образом, как базовый оксид BaSnO_3 , так и его допированные производные демонстрируют химическую устойчивость к образованию BaCO_3 . Эти выводы согласуются с литературными данными: в работе [105] подтверждена химическая устойчивость итрий-допированных станнатов бария как в CO_2 -, так и в H_2O -содержащих атмосферах.

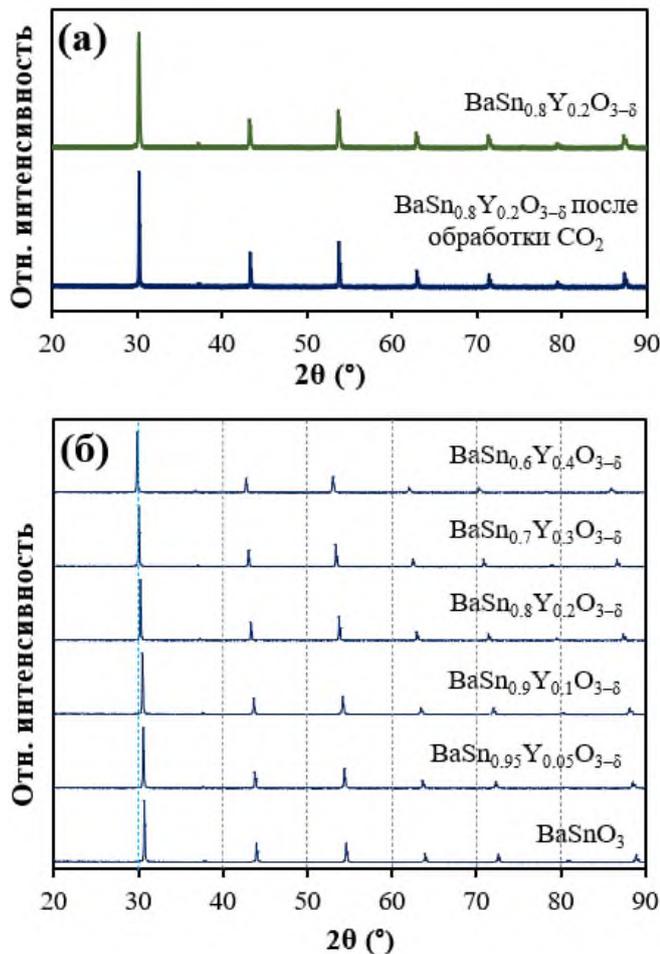


Рисунок 5.10 – Рентгенограммы керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$: до и после обработки в потоке CO_2 для образца $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а); после обработки в потоке CO_2 при 800 °C в течение 10 ч для всех образцов

5.1.5 Микроструктура

Микрофотографии керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ представлены на **рисунке 5.11**. Введение иттрия подавляет рост зерен, что приводит к уменьшению среднего размера зерна ($D_{\text{ср}}$) с 7.1 мкм для недопированного образца BaSnO_3 до 1.1 мкм для $x = 0.4$ (**рисунок 5.12**). Кроме того, для слабодопированных образцов ($0 \leq x \leq 0.05$) наблюдается неравномерное распределение размеров зерен, в отличие от сильнодопированных материалов, распределение которых близко к гауссовой функции.

Кинетика спекания недопированного и слабодопированного стannата бария может быть обусловлена присутствием легкоплавких фаз (эвтектика BaO-SnO), которые локализуются на границах зерен и таким образом способствуют значительному и неравномерному росту зерен. Относительная плотность всех исследованных керамических материалов более 93%, что свидетельствует о том, что использованный метод синтеза подходит для изготовления газоплотной керамики как в объемной, так и в тонкопленочной форме.

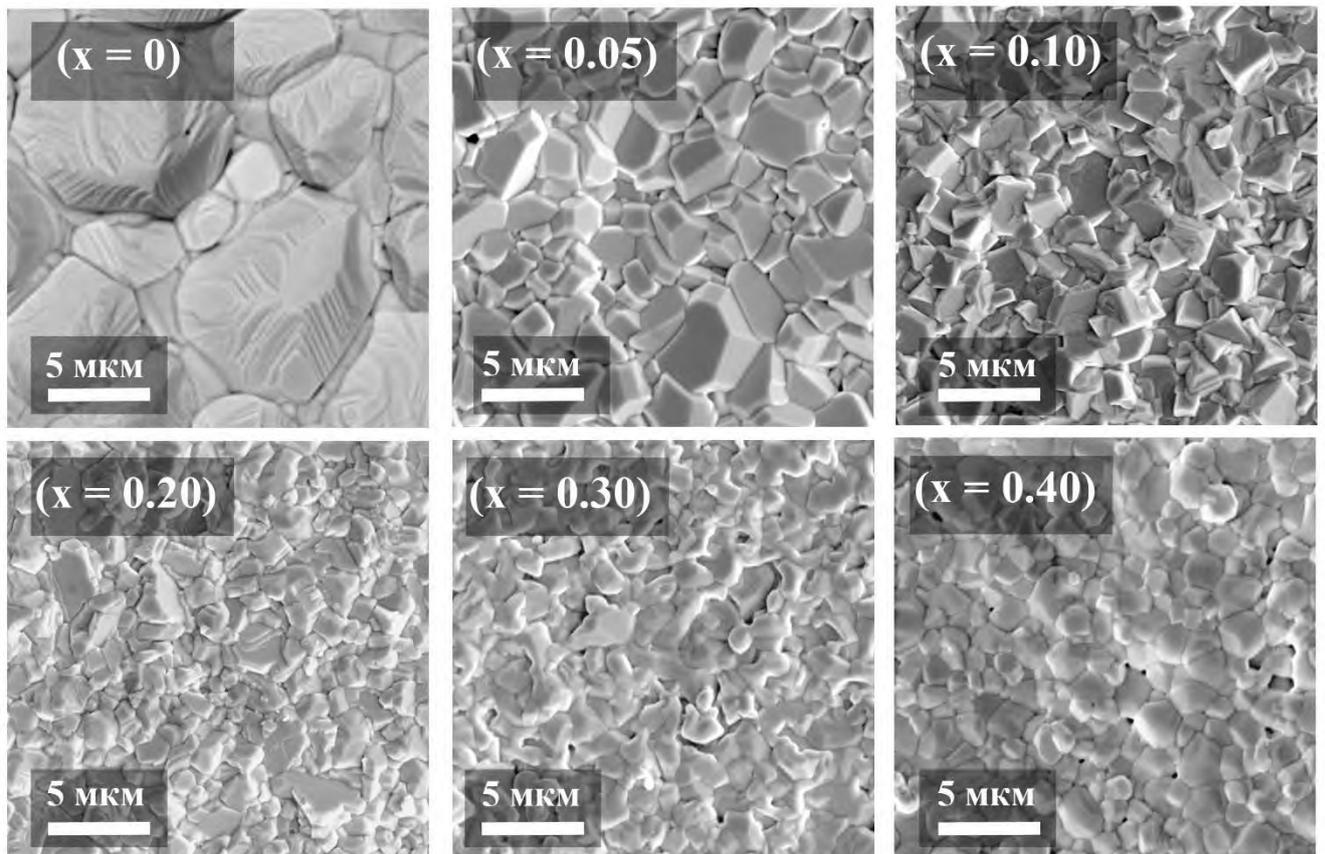


Рисунок 5.11 – Микрофотографии керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученных при 1500 °C ($0 \leq x \leq 0.2$) и 1450 °C ($x = 0.3, 0.4$) в течение 5 ч

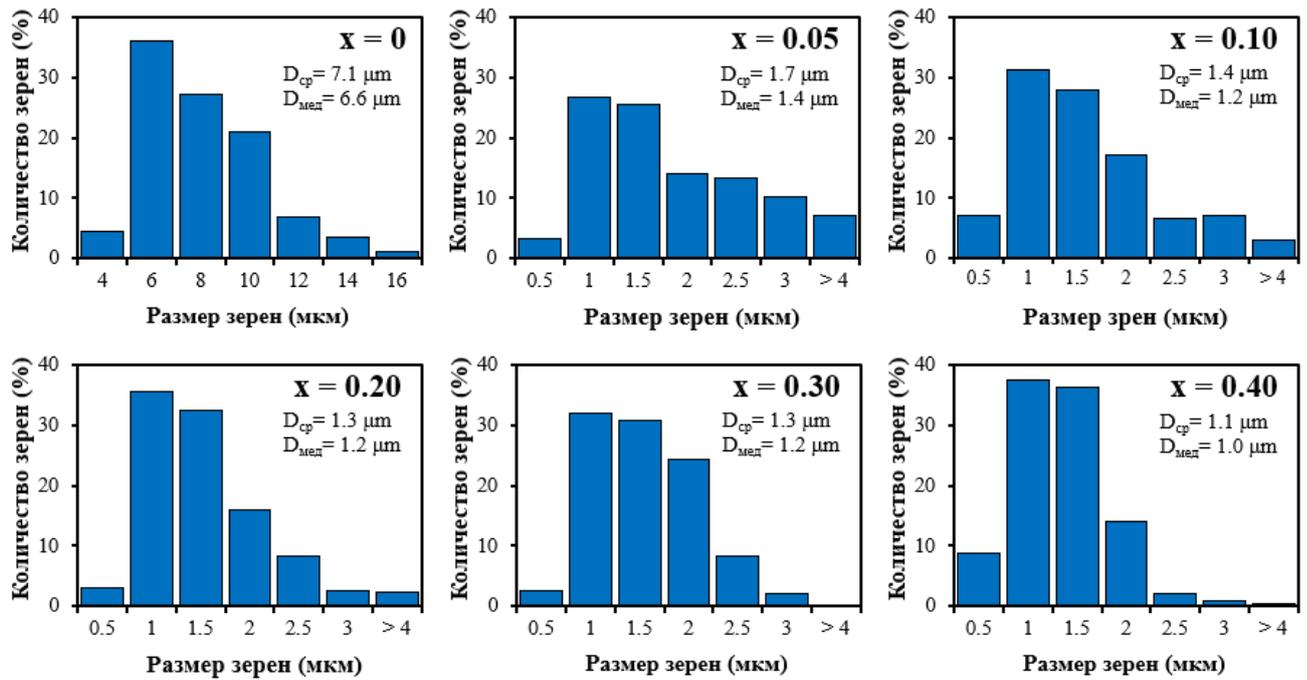


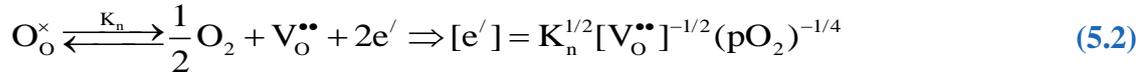
Рисунок 5.12 – Распределение размеров зерен керамики $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ с соответствующими средними ($D_{ср}$) и медианными ($D_{мед}$) размерами зерен

5.2 Транспортные свойства $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

5.2.1 Электропроводность $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода

Значения общей электропроводности керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ были получены с помощью 4-зондового метода измерений на постоянном токе в зависимости от $p\text{O}_2$ в диапазоне $-18 \leq \log p\text{O}_2 \leq -0.67$ при 700, 800 и 900 °С, (**рисунки 5.13а,б**). Как видно, в окислительной области общая электропроводность как слабодопированных ($x = 0.1$), так и сильнодопированных ($x = 0.4$) образцов снижается с уменьшением $p\text{O}_2$. Такое поведение с характерным наклоном $1/4$ указывает на реализацию доминирующей проводимости p-типа (дырочной) в соответствии с **уравнением (1.19)**. В области промежуточных значений $p\text{O}_2$ ($-12 \leq \log p\text{O}_2 \leq -6$) зависимость имеет широкое плато, значение которого соответствует ионной проводимости ($\sigma_{ион}$). В восстановительных условиях ($\log p\text{O}_2 \leq -12$) материалы демонстрируют различное поведение: для слабодопированного образца ($x = 0.1$) в высокотемпературном диапазоне 800–900 °С наблюдается рост проводимости с уменьшением $p\text{O}_2$ (в отличие от образца ($x = 0.4$), для которого аналогичного роста не наблюдается). Такое поведение указывает на

реализацию доминирующей проводимости n-типа (электронной) при низком pO_2 в соответствии со следующими уравнениями:



$$\sigma_n \sim [e'] \sim (pO_2)^{-1/4} \quad (5.3)$$

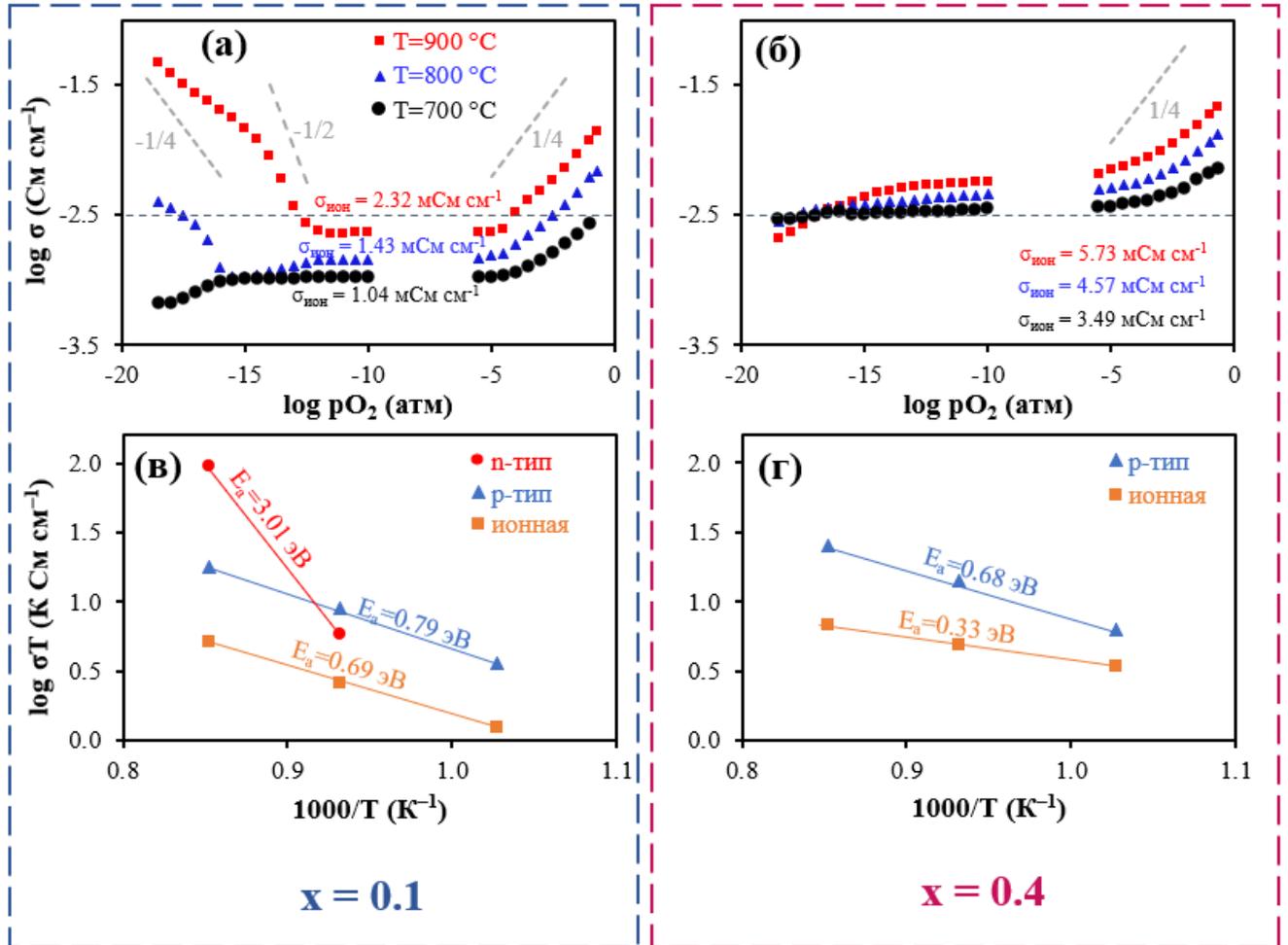
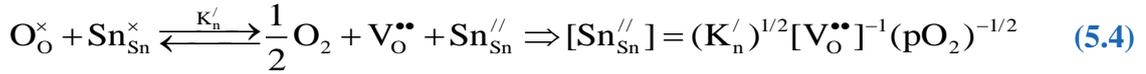


Рисунок 5.13 – Электротранспортные свойства керамических материалов $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$: зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $x = 0.1$ (а) и $x = 0.4$ (б); температурные зависимости ионной, электронной проводимости n- и p-типа в Аррениусовских координатах при $pO_2 = 10^{-10}$, 10^{-18} и 10^{-1} атм соответственно (в,г)

Наиболее вероятно, что в Y-допированных станнатах бария имеются не только свободные, но и локализованные электроны, аналогично рассмотренным Sc-допированным составам (см. [раздел 4.4.2](#)) поскольку процесс десорбции кислорода может происходить при участии катионов олова, когда происходит восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} :



$$\sigma_n \sim [\text{Sn}_{\text{Sn}}^{//}] \sim (\text{pO}_2)^{-1/2} \quad (5.5)$$

В этом случае зависимости $\log \sigma - \log \text{pO}_2$ в восстановительной области характеризуются разными наклонами (т.е. $-1/4$ и $-1/2$), как обозначено на **рисунке 5.13а**.

Электронные проводимости n- и p-типа определяли как разницу между общей электропроводностью при заданных значениях pO_2 и ионной проводимостью. Чтобы выявить влияние температурного фактора, были определены соответствующие энергии активации (**рисунки 5.13в,г**), рассчитанные при $\log \text{pO}_2 = -18, -10$ и -1 для электронной, ионной и дырочной составляющих общей электропроводности, соответственно.

Для слабодопированных образцов (**рисунок 5.13в**) энергии активации возможно определить для всех трех парциальных проводимостей: полученные значения $\sim 3.0, 0.8$ и 0.7 эВ соответствуют электронной проводимости n-типа, p-типа и ионной. Электронный транспорт действительно может характеризоваться высокими значениями энергии активации. Например, Somekawa с соавт. [239] исследовали парциальные составляющие электропроводности материалов $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (где X = Ga, Sc, In, Yb и Gd) на основе измерений общей электропроводности как функции pO_2 в диапазоне температур от 600 до 900 °С. Полученные зависимости были проанализированы с помощью эмпирического **уравнения (1.21)**. Выявлено, что энергия активации для электронной проводимости n-типа выше на 1.5 эВ для всех составов. В работе [240] исследована общая электропроводность $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в номинально сухих восстановительных условиях (чистый H_2 с $\text{pH}_2\text{O} \sim 0.0001$ атм), при этом величина энергии активации для электронной проводимости n-типа составила ~ 2.6 эВ. Относительно высокая энергия активации для ионной проводимости (0.7 эВ) указывает на то, что она определяется кислород-ионной компонентой, энергия активации которой в 1.5-2 раза выше, чем для протонной составляющей [241].

Для сильнодопированного образца (**рисунок 5.13г**) электронной проводимости n-типа не зафиксировано даже при очень высоких температурах (900 °С) и восстановительных условиях ($\text{pO}_2 = 10^{-18}$ атм), что свидетельствует о преобладании ионного транспорта при низких и промежуточных значениях pO_2 . В окислительных условиях электронная проводимость p-типа сосуществует с ионной. Энергия активации дырочной проводимости сопоставима со значением E_a для слабодопированных образцов, при этом E_a ионной проводимости различаются в два раза (0.33 эВ для $x = 0.4$ против 0.69 эВ для $x = 0.1$). Это может указывать на то, что протонная

составляющая электропроводности определяет ионную проводимость сильнодопированных образцов.

Следует отметить, что для сильнодопированных станнатов наблюдается небольшое снижение общей проводимости в восстановительных областях ($-18 \leq \log pO_2 \leq -15$), **рисунок 5.13б**. Такое поведение является типичным для протонпроводящих оксидов, поскольку водяной пар, присутствующий в атмосфере, начинает разлагаться ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) с уменьшением pO_2 по равновесным причинам. В результате общая электропроводность протонпроводящих материалов имеет тенденцию к снижению из-за уменьшения протонной составляющей (**см. уравнение (1.15)**).

Аналогичные исследования были проведены для всего концентрационного ряда акцепторного допанта в $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (**рисунок 5.14**). С ростом как концентрации допанта, так и температуры общая электропроводность увеличивается области высоких и промежуточных значений pO_2 . Иными словами, эти факторы приводят к увеличению как электронной проводимости р-типа (**рисунок 5.15а**), так и ионной проводимости (**рисунок 5.15б**). Интересно, что не сильно выраженный максимум для обеих концентрационных зависимостей наблюдается при $900\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как при более низких температурах происходит постепенное увеличение с ростом концентрации иттрия в составе. Для классических протонпроводящих материалов максимум ионной проводимости, как упоминалось ранее, наблюдается при более низких концентрациях допанта: при $x = 0.2$ для $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ [165], $x = 0.15$ для $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ [242], $x = 0.2$ для $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ [243]. Очевидно, что Y-допированные материалы на основе $BaSnO_3$, а также Sc-допированные [86,215] и In-допированные [146] проявляют по крайней мере два уникальных свойства, заключающиеся в (i) существовании широких диапазонов твердых растворов (до 40–50 мол.% акцепторного допанта) и (ii) регулярном увеличении ионной проводимости в этих диапазонах, несмотря на возможную высокую концентрацию захваченных (ассоциированных) дефектов.

В восстановительной области для слабодопированных образцов ($x = 0$ и 0.05) при 800 и $900\text{ }^\circ\text{C}$ появляется характерный наклон $-1/4$ или $-1/2$, аналогичный тенденциям, рассмотренным для образца с $x = 0.1$ (**см. рисунок 5.13а**), что типично для электронной проводимости n-типа. Для сильнодопированных образцов ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) зависимость общей электропроводности приобретает характерный для протонпроводящих материалов вид, т.е. наблюдается плато ионной проводимости при промежуточных значениях pO_2 и смешанная ионно-электронная проводимость при высоких значениях pO_2 . Энергии активации уменьшаются как для электронной р-типа, так и для ионной проводимости с увеличением концентрации иттрия (**рисунок 5.15в**), что указывает на улучшение электролитических свойств. Последнее подтверждается рассчитанными числами переноса ионов, электронов и дырок (**таблица 5.3**).

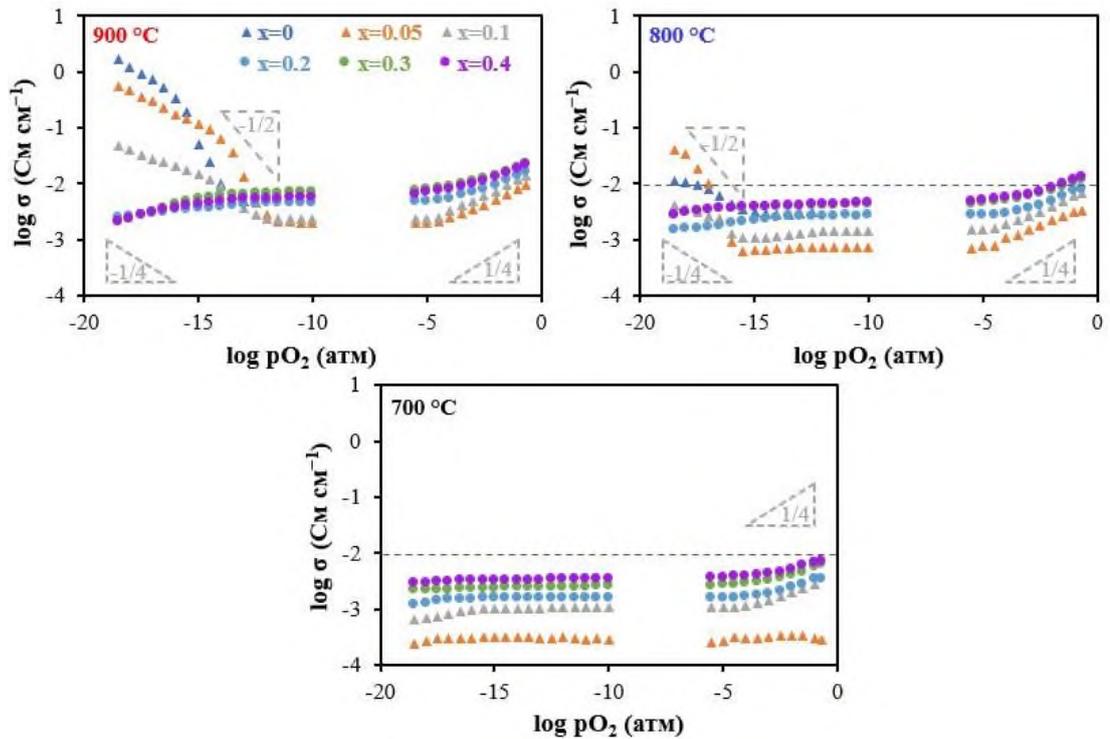


Рисунок 5.14 – Общая электропроводность керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от $p\text{O}_2$ при 700, 800 и 900 °С

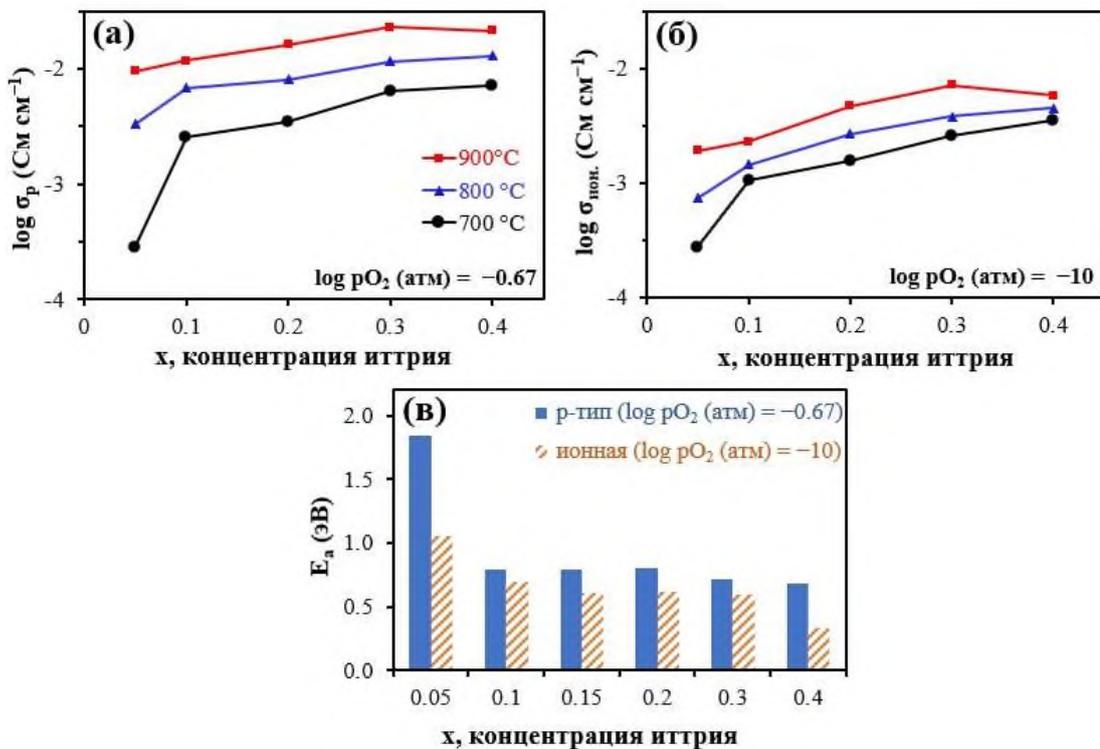


Рисунок 5.15 – Анализ общей электропроводности керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$: концентрационные зависимости электронной проводимости р-типа при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм (а); концентрационные зависимости ионной проводимости при $p\text{O}_2 = 10^{-10}$ атм (б); концентрационные зависимости энергий активации дырочной и ионной проводимостей (в)

Таблица 5.3 – Числа переноса ионов ($t_{\text{ион}}$), электронов (t_n) и дырок (t_p), оцененные на основе данных, представленных на рисунке 5.14. Значения t_p определены при $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм, значения t_n – при $p_{\text{O}_2} = 10^{-18}$ атм

Состав	$t_{\text{ион}}$			t_p			t_n		
	900 °C	800 °C	700 °C	900 °C	800 °C	700 °C	900 °C	800 °C	700 °C
BaSn _{0.95} Y _{0.05} O _{3-δ}	0.21	0.22	-	0.80	0.77	-	1.00	0.98	-
BaSn _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ}	0.17	0.21	0.39	0.83	0.79	0.61	0.95	0.63	-
BaSn _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	0.29	0.33	0.45	0.71	0.67	0.54	-	-	-
BaSn _{0.7} Y _{0.3} O _{3-δ}	0.31	0.37	0.40	0.69	0.63	0.60	-	-	-
BaSn _{0.6} Y _{0.4} O _{3-δ}	0.27	0.35	0.49	0.73	0.65	0.51	-	-	-

5.2.2 Объемный и зернограничный транспорт

Электрохимическая импедансная спектроскопия является удобным методом определения объемной и зернограничной составляющих общего сопротивления, что в свою очередь отражает влияние микроструктурных факторов в случае исследования поликристаллических керамических материалов. Спектры импеданса были получены для керамических материалов BaSn_{1-x}Y_xO_{3-δ} в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм) при 200–600 °C. Типичные спектры импеданса продемонстрированы на [рисунке 5.16](#) для BaSn_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} при всех исследованных температурах и на [рисунке 5.17](#) для составов с $0.1 \leq x \leq 0.4$ при 450 °C.

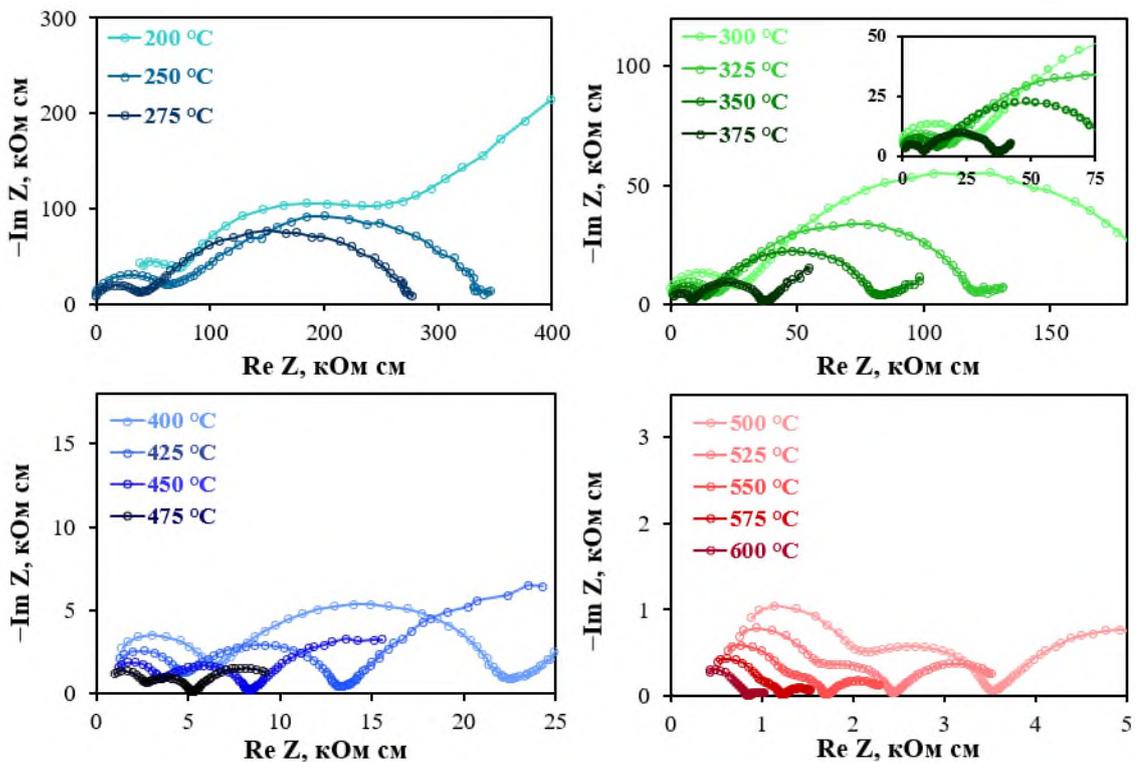


Рисунок 5.16 – Годографы импеданса симметричной ячейки Ag|BaSn_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}|Ag при 200–600 °C

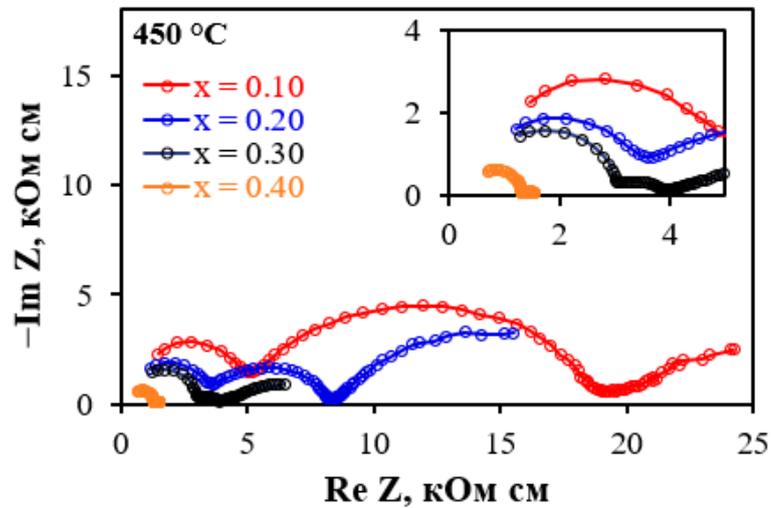


Рисунок 5.17 – Годографы импеданса керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при $450\text{ }^\circ\text{C}$

Тенденции, обсуждаемые ниже, являются общими для всех полученных спектров. Как показано на [рисунке 5.18](#), эти спектры состоят из нескольких четко различимых полуокружностей, которые могут быть проанализированы с помощью эквивалентной схемы с несколькими RQ-элементами. В представленной эквивалентной схеме R_1 , R_2 и R_3 – объемное, зернограничное и электродное сопротивления; Q_1 , Q_2 и Q_3 – элементы постоянной фазы соответствующих процессов. Рассчитанные емкости ($\sim 10^{-12}$ – 10^{-10} Ф см⁻¹) и максимальные частоты (0.6–1.1 МГц) для всех указанных температур позволяют отнести первую полуокружность к процессу объемного транспорта электролитного материала. Для следующей полуокружности расчетные значения емкости имеют порядок 10^{-9} – 10^{-8} Ф см⁻¹ в среднечастотном диапазоне, что может соответствовать зернограничной составляющей. Последняя полуокружность определяет свойства электрода, не требующие дальнейшего анализа в рамках настоящего исследования. Следует отметить, что дополнительный процесс (R_1') появляется при низких температурах с довольно малым сопротивлением. Природа этого процесса была изучена в рамках отдельного исследования, основные положения представлены в [Приложении Б](#).

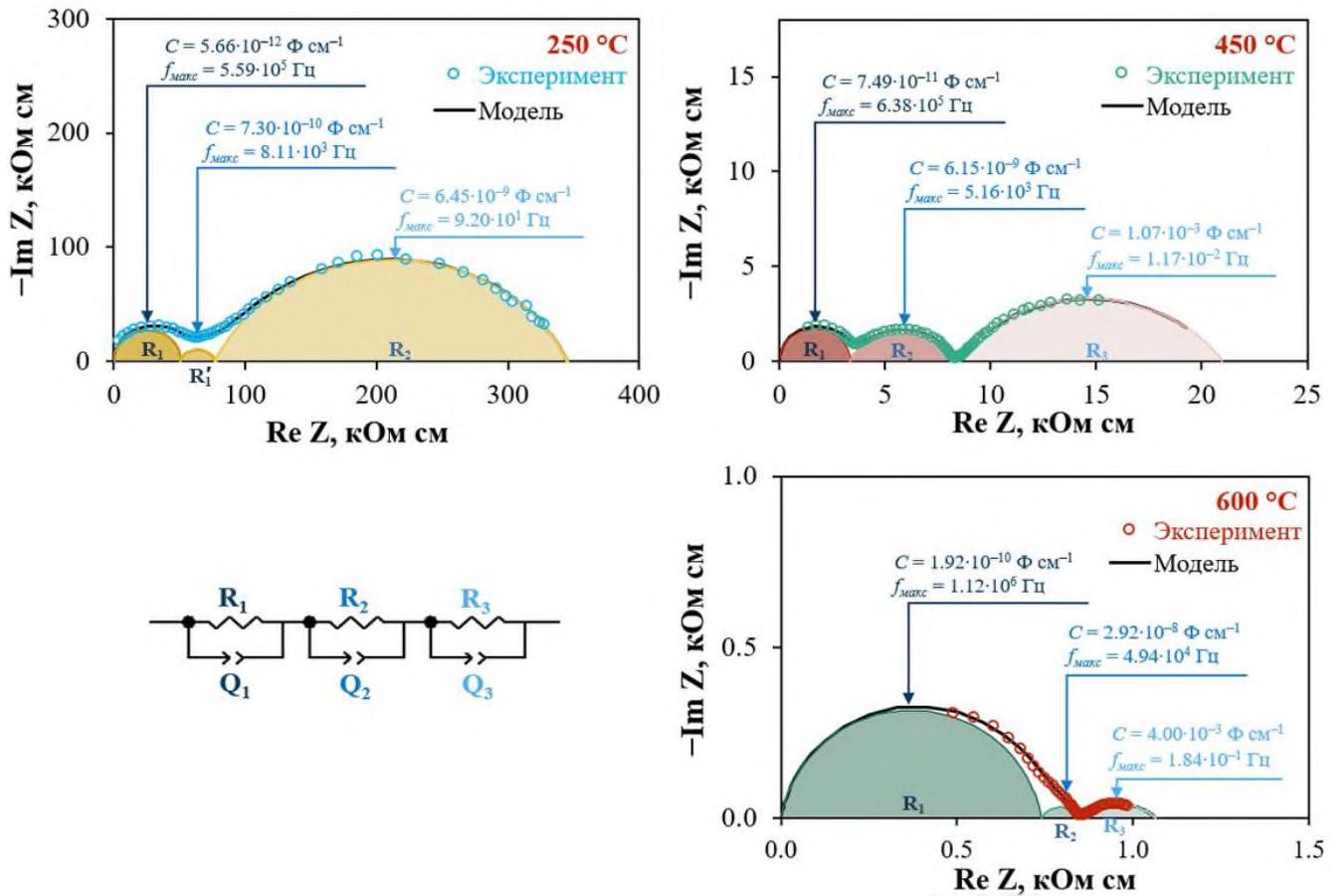


Рисунок 5.18 – Примеры фитинга спектров импеданса для керамики $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при различных температурах

На **рисунке 5.19** представлены расчетные значения объемной, зернограничной и общей проводимостей керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. Объемная проводимость (**рисунке 5.19а**) увеличивается практически линейно с ростом температуры с кажущейся энергией активации 0.55 ± 0.06 эВ. Такие значения указывают на то, что наиболее вероятными носителями заряда в рамках ионной проводимости в рассматриваемом диапазоне температур являются протоны с энергией активации около 0.5 эВ [22]. Кроме того, объемная проводимость, определяемая химической природой исследуемых материалов, возрастает с увеличением концентрации допанта, не достигая заметного максимума, что имеет место для широкого диапазона кислород-ионных и протон-проводящих электролитов при более низких концентрациях допанта (примеры приведены в **разделе 5.2.1**). Как правило, такой максимум при введении акцепторного допанта объясняется двумя конкурирующими эффектами [19,244]: увеличением концентрации носителей заряда и одновременным уменьшением их подвижности вследствие ассоциации дефектов и искажения решетки. Очевидно, что для Y-допированного BaSnO_3 влияние первого фактора выше, чем второго, не только при высоких (**рисунке 5.15а**), но даже при относительно низких температурах (200–500 °С).

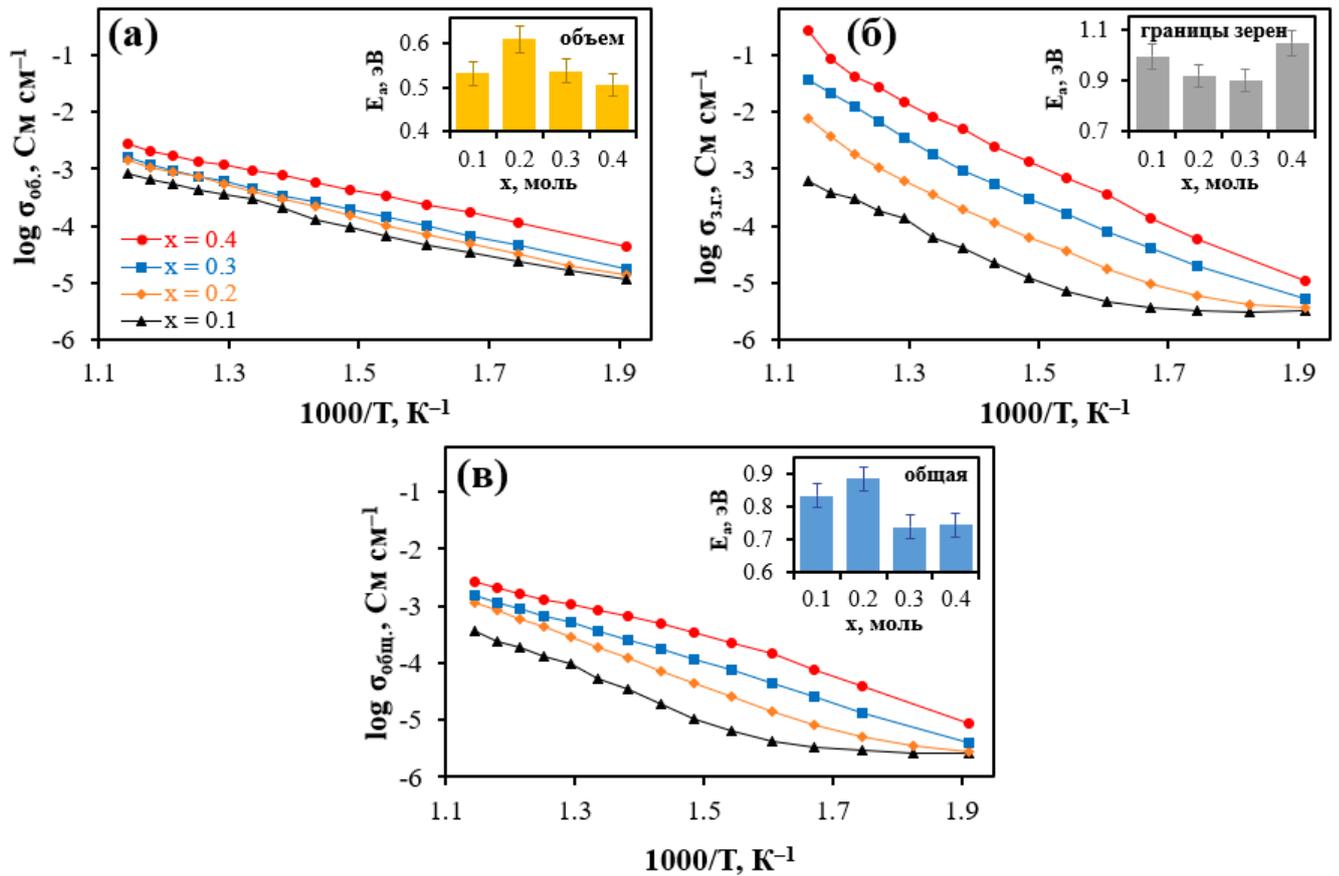


Рисунок 5.19 – Аррениусовские зависимости объемной (а), зернограничной (б) и общей (в) проводимостей для керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм, $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) и кажущиеся энергии активации для соответствующих проводимостей (вставки)

Зернограничная проводимость также увеличивается с ростом концентрации иттрия (**рисунок 5.19б**); в то же время это изменение достигает от 1 до 2,5 порядков величины в зависимости от температуры. Энергии активации находятся в диапазоне 0.97 ± 0.07 эВ, что в ~ 2 раза выше, чем для объемной проводимости. Корреляция зернограничного переноса с микроструктурными свойствами керамических материалов обнаруживает необычное поведение (**рисунок 5.20**): удельная площадь контакта зерен увеличивается, при этом зернограничное сопротивление уменьшается. Из этого следует, что границы зерен сильнодопированных станнатов бария являются более проводящими несмотря на то, что они имеют более мелкие зерна.

Увеличение общей электропроводности (**рисунок 5.19в**) с ростом концентрации допанта является промежуточным по сравнению с наблюдаемым для объемной и зернограничной проводимостей. Энергии активации общей проводимости для образцов с $x = 0.3$ и 0.4 ниже на $0.10\text{--}0.14$ эВ, чем для образцов с $x = 0.1$ и 0.2 , что еще раз подтверждает облегчение ионного

транспорта. Интересно отметить, что границы зерен определяют общую электропроводность слабодопированных образцов, в то же время при постепенном допировании вклад сопротивления границ зерен (как часть общего сопротивления) быстро снижается. В результате для образца с $x = 0.4$ объемный транспорт начинает доминировать при температурах выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ в отличие от образца с $x = 0.1$, для которого высокотемпературный транспорт (по крайней мере, при $600\text{ }^\circ\text{C}$) по-прежнему регулируется границами зерен.

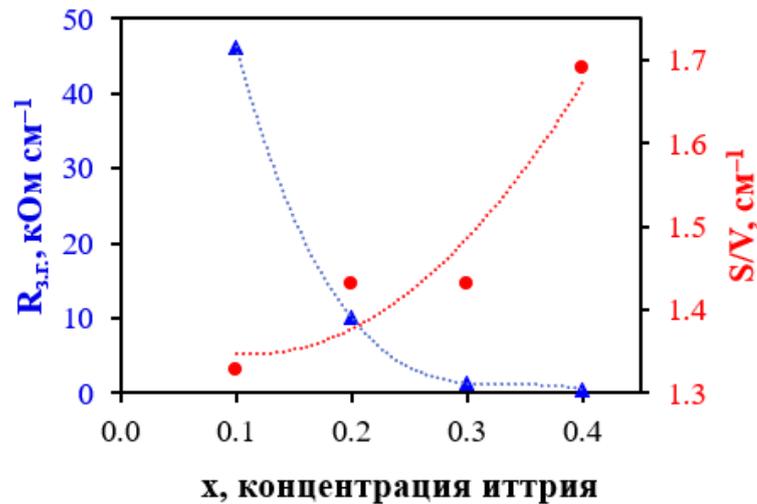


Рисунок 5.20 – Концентрационные зависимости удельной площади контакта зерен и зернограничного сопротивления, измеренные при $400\text{ }^\circ\text{C}$ для керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$

5.3 Выводы к Главе 5

В настоящей главе представлены результаты исследования функциональных свойств материалов на основе станната бария составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). Проведено тщательное исследование их поведения при увеличении температуры как для порошков, так и для керамики, с использованием методов рентгеновской дифракции и дилатометрии.

Выявлено, что рост концентрации иттрия вызывает выраженные эффекты гидратации/дегидратации $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ из-за увеличения количества кислородных вакансий, аналогично скандий-допированным станнатам бария. Соответственно, образцы с низкой концентрацией акцепторного допанта ($x = 0$ и 0.05) монотонно расширяются при нагреве вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и не демонстрируют эффектов химического расширения или сжатия. Полученные высокотемпературные данные были проанализированы в терминах истинных (линейных) или средних коэффициентов термического расширения. Было установлено, что они изменяются в

диапазоне $(10-14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в зависимости от состава и режима измерения. Изменение ТКЛР при увеличении концентрации иттрия выражено более значительно, по сравнению со Sc-содержащими станнатами, поскольку разница между ионными радиусами иттрия ($r_Y^{3+} = 0.9 \text{ \AA}$) и олова ($r_{Sn}^{4+} = 0.69 \text{ \AA}$) больше, чем скандия ($r_{Sc}^{3+} = 0.745 \text{ \AA}$) и олова.

Сравнивая поведение термического расширения $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ с допированными цератами, цирконатами или их твердыми растворами, можно сделать вывод, что станнаты демонстрируют более высокие кажущиеся КТР, что может быть полезно с точки зрения выбора механически совместимых электродных материалов.

Транспортные свойства материалов на основе BaSnO_3 также значительно отличаются от BaCeO_3 и BaZrO_3 , что связано с уникальными особенностями ионов олова. Во-первых, в зависимости от состава наблюдается либо выраженный электронный транспорт n- и p-типа (при низких концентрациях допанта), либо ионный транспорт (при высоких концентрациях). Другими словами, введение иттрия улучшает ионный транспорт, включая более высокую ионную проводимость и более широкую электролитическую область. Во-вторых, в концентрационных зависимостях ионной проводимости для керамики $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в широком диапазоне температур (от 200 до 900 °C) не наблюдается максимумов. В частности, ионная проводимость постепенно увеличивается до 3.5 мСм см^{-1} (при 700 °C) для состава с $x = 0.4$ в отличие от других акцепторно-допированных систем (CeO_2 , BaCeO_3 , BaZrO_3), которые имеют максимум около 15–25 мол.% допанта. Это свидетельствует о том, что фактор, связанный с образованием дополнительных носителей заряда (при введении допанта), доминирует над фактором, связанным с захватом (или ассоциацией) подвижных дефектов. В-третьих, с ростом концентрации иттрия увеличивается как объемная, так и зернограничная проводимость (достигая 1.2 и 14.8 мСм см^{-1} при 500 °C, соответственно), хотя средний размер зерна керамических материалов несколько уменьшается (с 1.7 мкм для $x = 0.05$ до 1.1 мкм для $x = 0.4$). Подобные результаты могут быть также обусловлены увеличением количества носителей заряда и их слабым захватом акцепторными дефектами или границами зерен.

Таким образом, станнаты бария с низкой концентрацией иттрия в качестве акцепторного допанта ($0 \leq x \leq 0.15$) являются смешанными ионно-электронными или тройными проводящими материалами и могут быть использованы в качестве компонента электродных материалов или кислород-/водород-/паропроницаемых мембран. Напротив, сильнодопированные станнаты ($0.2 \leq x \leq 0.4$) могут быть использованы в качестве протонпроводящих электролитов с улучшенным зернограничным транспортом (пример дизайна полуэлемента ТОТЭ представлен в **приложении В**), что очень важно для создания низко и среднетемпературных протонных керамических топливных или электролизных элементов.

Заключение

По результатам диссертационной работы сформулированы следующие выводы:

1. Проведено частичное изовалентное замещение базовых катионов – Ce^{4+} в цератах и Zr^{4+} в цирконатах бария на олово и получены однофазные керамические материалы на основе $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5) и $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2). Показано, что изовалентное замещение способствует улучшению функциональных свойств исследуемых материалов, включая повышение химической устойчивости цератов бария и более высокую (близкую к теоретической) степень гидратации цирконатов бария. Показано, что небольшое содержание олова в таких перовскитах ($x = 0.3$ для церата и $x = 0.1$ для цирконата) является оптимальным с точки зрения достижения компромисса между улучшенными свойствами и ионной проводимостью керамических образцов.

2. Получены однофазные порошковые и керамические материалы на основе $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sc}$ или Y) при варьировании концентрации акцепторного допанта в широком диапазоне ($0 \leq x \leq 0.4$). Показано, что в рамках исследуемого концентрационного диапазона происходит формирование непрерывного ряда твердых растворов с кубической структурой перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Разработаны подходы к получению газоплотных керамических образцов для всех вариаций типа и концентрации акцепторного допанта с применением спекающей добавки оксида меди в количестве 0.5 масс. %.

3. С применением подходов высокотемпературного рентгенофазового анализа и дилатометрии получены данные по изменению параметров решетки (для порошков $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$) и линейных размеров (для соответствующей керамики) в широком температурном диапазоне (от ~ 25 до 1000 °C) при различных условиях измерений (нагрев/охлаждение, влажный воздух, аргон). На основе этих данных проведена дифференциация экспериментальных зависимостей на термические и химические компоненты расширения. Установлено, что результаты двух подходов являются взаимосогласованными и указывают на увеличение эффектов химического расширения/сжатия с ростом концентрации акцепторного допанта, что находится в соответствии с температурным профилем концентрации протонов в $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$. При этом сопоставительный анализ полученных и литературных данных показывает, что исследуемые станнаты обладают более выраженными эффектами химического расширения по сравнению, например, с широко изучаемыми цератами и цирконатами.

4. Проведено исследование транспортных свойств керамики $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, на основе чего получено несколько нетипичных для известных протонпроводящих оксидов результатов: (1) станнаты с малым уровнем допирования ($0 \leq x \leq 0.15$) характеризуются выраженным электронным переносом как p-, так и n-типа (последний связан с частичным восстановлением $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$); при последующем росте концентрации акцепторного допанта ($0.2 \leq x \leq 0.4$) ширина их электролитической области расширяется, в виду чего электронная проводимость n-типа не реализуется, по крайней мере при $p\text{O}_2 = 10^{-20}$ – 10^{-18} атм и $T = 700$ – 900 °C; (2) ионная проводимость станнатов непрерывно увеличивается с ростом концентрации как иттрия, так и скандия, не достигая концентрационного максимума, характерного для большого класса акцепторно-допированных кислород-ионных и протонпроводящих соединений; (3) на примере керамики $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученной с применением 0.5 масс.% CuO как спекающей добавки, показано, что оксид меди имеет локальное (а не сплошное или непрерывное) распределение по границам зерен, ввиду чего протонный перенос через такие границы зерен не блокируется.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие разработки в рамках темы настоящей диссертационной работы могут быть связаны как с теоретическими исследованиями, так и с практическим приложением:

- (i) теоретические включают в себя более глубокое изучение физико-химических и транспортных свойств станнатов бария, полученных с применением как оксида меди в концентрациях, отличных от 0.5 масс.%, так и других оксидов переходных элементов в качестве спекающих добавок. Кроме того, отдельный интерес представляют исследования физико-химических свойств протонпроводящей керамики на основе станната бария, допированных другими трехвалентными ионами, включая In^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , а также крупными катионами из ряда лантанидов (например, La^{3+} , Nd^{3+}).
- (ii) исследованные материалы на основе станната бария с низкой концентрацией акцепторного допанта (до 15 мол.%) могут являться перспективными для использования в качестве части электродных материалов или безэлектродных кислород-/водород-/паропроницаемых мембран; с более высокой концентрацией акцепторного допанта (от 20 мол.%) – в качестве протонпроводящих электролитов для низко- и среднетемпературных ТОТЭ и ТОЭ, изготавливаемых, например, методом каландрования (что было частично реализовано и представлено в Приложении В), при решении проблем, связанных с недостаточной спекаемостью электролитного слоя.

Список литературы

1. Yue, M. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges / M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – V. 146. – P. 111180.
2. Thomas, J.M. Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells / J. M. Thomas, P. P. Edwards, P. J. Dobson, G. P. Owen // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. V. – 51. – P. 405–415.
3. Filippov, S.P. Hydrogen energy: development prospects and materials / S. P. Filippov, A. B. Yaroslavtsev // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – V. 60, № 6. – P. 627–643.
4. Fan, Z. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review / Z. Fan, W. Weng, J. Zhou, D. Gu, W. Xiao // *Journal of Energy Chemistry*. – 2021. – V. 58. – P. 415–430.
5. Wang, C. Recent developments of nanocatalyzed liquid-phase hydrogen generation / C. Wang, D. Astruc // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – V. 50, № 5. – P. 3437–3484.
6. Mahato N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 72. – P. 141–337.
7. Sazali, N. New perspectives on fuel cell technology: A brief review / N. Sazali, W. N. W. Salleh, A. S. Jamaludin, M. N. M. Razali // *Membranes*. – 2020. – V. 10, № 5. – P. 99.
8. Sun, C., Recent advances in perovskite-type oxides for energy conversion and storage applications / C. Sun, J. A. Alonso, J. Bian // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – V. 11, № 2. – P. 2000459.
9. Gao, Z. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller, J. G. Railsback, S. A. Barnett // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9, № 5. – P. 1602–1644.
10. Choudhury, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review / A. Choudhury, H. Chandra, A. Arora // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – V. 20. – P. 430–442.
11. Pikalova, E. Yu. Solid oxide fuel cells based on ceramic membranes with mixed conductivity: improving efficiency / E. Y. Pikalova, E. G. Kalinina // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – V. 90. – P. 703.
12. Kilner, J. A. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells / J. A. Kilner, M. Burriel // *Annual Reviews*. – 2014. – V. 44. – P. 365–393.
13. Prakash, B.S. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review / B. S. Prakash, S. S. Kumar, S. T. Aruna // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – V. 36. – P. 149–179.
14. Istomin, S. Ya. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells / S. Y. Istomin, N. V. Lyskov, G. N. Mazo, E. V. Antipov // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – V. 90, № 6. – P. 644–676.
15. Zhang, Y. Recent progress on advanced materials for solid-oxide fuel cells operating below 500 °C / Y. Zhang, R. Knibbe, J. Sunarso, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao, Z. Zhu // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29, № 48. – P. 1700132.
16. Moçoteguy, P. A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells / P. Moçoteguy, A. Brisse // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, № 36. – P. 15887–15902.

17. Duan, C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre // *Science*. – 2015. – V. 349, № 6254. – P. 1321–1326.
18. Wu, J. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies / J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 184, № 1. – P. 104–119.
19. Schmitt, R. A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions / R. Schmitt, A. Nenning, O. Kraynis, R. Korobko, A. I. Frenkel, I. Lubomirsky, S. M. Haile, J. L. M. Rupp // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – V. 49, № 2. – P. 554–592.
20. Medvedev, D. A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes / D. Medvedev, J. Lyagaeva, E. Gorbova, A. Demin, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 75. – P. 38–79.
21. Hossain, S. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells / S. Hossain, A. M. Abdalla, S. N. B. Jamain, J. H. Zaini, A. K. Azad // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 79. – P. 750–764.
22. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides / K. Kreuer // *Annual Reviews*. – 2003. – V. 33. – P. 333–359.
23. Kuterbekov, K.A. Classification of solid oxide fuel cells / K. A. Kuterbekov, A. V. Nikonov, K. Z. Bekmyrza, N. B. Pavzderin, A. M. Kabyshev, M. M. Kubenova, G. D. Kabdrakhimova N. Aidarbekov // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, № 7. – P. 1059.
24. Zheng, Y. A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology / Y. Zheng, J. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Chen, J. Qiao, J. Zhang // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – V. 46, № 5. – P. 1427–1463.
25. Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage / C. Duan, J. Huang, N. Sullivan, R. O'Hayre // *Applied Physics Reviews*. – 2020. – V. 7. – P. 011314.
26. Medvedev D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells / D. Medvedev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, № 49. – P. 26711–26740.
27. Sumi, H. Degradation evaluation by distribution of relaxation times analysis for microtubular solid oxide fuel cells / H. Sumi, H. Shimada, Y. Yamaguchi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 339. – P. 135913.
28. Wang, Y. Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review / Y. Wang, W. Li, L. Ma, W. Li, X. Liu // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2020. – V. 55. – P. 35–55.
29. Reiser, M. Solid oxide electrochemical systems: Material degradation processes and novel mitigation approaches / M. Reiser, A. Aphale, P. Singh // *Materials*. – 2018. – V. 11, № 11. – P. 2169.
30. Song, J. Recent progress in the structure optimization and development of proton-conducting electrolyte materials for low-temperature solid oxide cells / J. Song, Y. Y. Birdja, D. Pan, Z. Chen, J. Vaes // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2022. – V. 29. – P. 848–869.
31. Cao, J. Perovskites for protonic ceramic fuel cells: a review / J. Cao, Y. Ji, Z. Shao // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – V. 15, № 6. – P. 2200–2232.

32. Iwahara, H. High temperature type proton conductor based on SrCeO₃ and its application to solid electrolyte fuel cells / H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9–10. – P. 1021–1025.
33. Iwahara, H. High temperature-type proton conductive solid oxide fuel cells using various fuels / H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1986. – V. 16. – P. 663–668.
34. Iwahara, H. I. High-temperature steam electrolysis using SrCeO₃-based proton conductive solid electrolyte / H. Iwahara, H. Uchida, I. Yamasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1987. – V. 12, № 2. – P. 73–77.
35. Medvedev, D. BaCeO₃: Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 60. – P. 72–129.
36. Xu, X. Tailoring electronic structure of perovskite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells with high performance / X. Xu, Y. Xu, J. Ma, Y. Yin, M. Fronzi, X. Wang, L. Bi // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 489. – P. 229486.
37. Dai H. Tailoring a LaMnO₃ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells: integration of high performance and excellent stability / H. Dai, X. Xu, C. Liu, C. Ma, Q. Zhang, L. Bi // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9, № 21. – P. 12553–12559.
38. Liang, M. Nickel-doped BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} as a new high-performance cathode for both oxygen-ion and proton conducting fuel cells / M. Liang, F. He, C. Zhou, Y. Chen, R. Ran, G. Yang, W. Zhou, Z. Shao // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 420. – P. 127717.
39. Xie, D. High-performance La_{0.5}(Ba_{0.75}Ca_{0.25})_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / D. Xie, K. Li, J. Yang, D. Yan, L. Jia, B. Chi, J. Pu, J. Li // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46, № 15. – P. 10007–10014.
40. Ling, Y., Feng P. New two-layer Ruddlesden–Popper cathode materials for protonic ceramics fuel cells / Y. Ling, T. Guo, Y. Guo, Y. Yang, Y. Tian, X. Wang, X. Ou, P. Feng // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2021. – V. 10. – P. 1052–1060.
41. Shimada, H. Enhanced La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-based cathode performance by modification of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} electrolyte surface in protonic ceramic fuel cells / H. Shimada, Y. Yamaguchi, H. Sumi, Y. Mizutani // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 11. – P. 16358–16362.
42. Cao, D. High performance low-temperature tubular protonic ceramic fuel cells based on barium cerate-zirconate electrolyte / D. Cao, M. Zhou, X. Yan, Z. Liu, J. Liu // *Electrochemistry Communications*. – 2021. – V. 125. – P. 106986.
43. Park, J. S. High-performance protonic ceramic fuel cells with a PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} cathode with palladium-rich interface coating / J. S. Park, H. J. Choi, G. D. Han, J. Koo, E. H. Kang, D. H. Kim, K. Bae, J. H. Shim // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 482. – P. 229043.
44. Zhou, X. Enhanced oxygen reduction reaction activity of BaCe_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 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.
45. Wei, Z. Study on Ce and Y co-doped BaFeO_{3-δ} cubic perovskite as free-cobalt cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Wei, J. Wang, X. Yu, Z. Li, Y. Zhao, J. Chai // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46, № 46. – P. 23868–23878.

46. Seong, A. Electrokinetic proton transport in triple ($H^+/O^{2-}/e^-$) conducting oxides as a key descriptor for highly efficient protonic ceramic fuel cells / A. Seong, J. Kim, D. Jeong, S. Sengodan, M. Liu, S. Choi, G. Kim // *Advanced Science*. – 2021. – V. 8. – P. 2004099.
47. Zhang, L. Tailoring $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ with Sc as a new single-phase cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Zhang, Y. Yin, Y. Xu, S. Yu, L. Bi // *Science China Materials*. – 2022. – V. 65. – P. 1485–1494.
48. Fu, M. Fabrication and study of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ and $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / M. Fu, K. Li, Y. Yang, Q. Zeng, L. Zeng, Z. Tao // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – V. 287. – P. 120581.
49. Liang, M. A new durable surface nanoparticles-modified perovskite cathode for protonic ceramic fuel cells from selective cation exsolution under oxidizing atmosphere / M. Liang, Y. Zhu, Y. Song, D. Guan, Z. Luo, G. Yang, S. P. Jiang, W. Zhou, R. Ran, Z. Shao // *Advanced Materials*. – 2022. – V. 34, № 10. – P. 2106379.
50. Lv, X. $SrCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, A new CO_2 tolerant cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / X. Lv, H. Chen, W. Zhou, S. Li, F. Cheng, Z. Shao // *Renewable Energy*. – 2022. – V. 185. – P. 8–16.
51. Groß-barsnick, S. M. Post-test characterization of metallic materials and adjacent components in an SOFC stack after 34,000 h operation at 700 °C / S. M. Groß-barsnick, Q. Fang, P. Batfalsky, L. Niewolak, L. Blum, W. J. Quadackers // *Fuel Cells*. – 2018. – V. 19, № 1. – P. 84–95.
52. Fang, Q. Electrochemical performance and degradation analysis of an SOFC short stack for operation of more than 100,000 hours / Q. Fang, L. Blum, D. Stolten // *ECS Transactions*. – 2019. – V. 91. – P. 687–696.
53. Le, L. Q. Proton-conducting ceramic fuel cells: Scale up and stack integration / L. Q. Le, C. H. Hernandez, M. H. Rodriguez, L. Zhu, C. Duan, H. Ding, R. P. O'Hayre, N. P. Sullivan // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 482. – P. 228868.
54. Le, L. Q. Performance degradation in proton-conducting ceramic fuel cell and electrolyzer stacks / L. Q. Le, C. Meisel, C. H. Hernandez, J. Huang, Y. Kim, R. O'Hayre, N. P. Sullivan // *Journal of Power Sources*. – 2022. – V. 537. – P. 231356.
55. He, S. Electrode/electrolyte interface and interface reactions of solid oxide cells: Recent development and advances / S. He, S. P. Jiang // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2021. – V. 31, № 3. – P. 341–372.
56. Carneiro J. Nanoengineering of solid oxide electrochemical cell technologies: An outlook / J. Carneiro, E. Nikolla // *Nano Research*. – 2019. – V. 12. – P. 2081–2092.
57. Fan, L. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities / L. Fan, B. Zhu, P. Su, C. He // *Nano Energy*. – 2018. – V. 45. – P. 148–176.
58. Loureiro, F. J. A review on sintering technology of proton conducting $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells / F. J. Loureiro, N. Nasani, G. S. Reddy, N. Munirathnam, D. P. Fagg // *Journal of Power Sources*. – 2019. – V. 438. – P. 226991.
59. Li, J. Sintering aids for proton-conducting oxides – A double-edged sword? A mini review / J. Li, C. Wang, X. Wang, L. Bi // *Electrochemistry Communications*. – 2020. – V. 112. – P. 106672.
60. Kalinina, E. Opportunities, challenges and prospects for electrodeposition of thin-film functional layers in solid oxide fuel cell technology / E. Kalinina, E. Pikalova // *Materials*. – 2021. – V. 14, № 19. – P. 5584.

61. Zhang, J. Advanced materials for thin-film solid oxide fuel cells: Recent progress and challenges in boosting the device performance at low temperatures / J. Zhang, S. Ricote, P. V. Hendriksen, Y. Chen // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – V. 32, № 22. – P. 2111205.
62. Huang, Y. Review: Measurement of partial electrical conductivities and transport numbers of mixed ionic-electronic conducting oxides / Y. Huang, R. Qiu, W. Lian, L. Lei, T. Liu, J. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Huang, F. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2022. – V. 528. – P. 231201.
63. Wang, M. Composite cathodes for protonic ceramic fuel cells: Rationales and materials / M. Wang, C. Su, Z. Zhu, H. Wang, L. Ge // *Composites Part B: Engineering*. – 2022. – V. 238. – P. 109881.
64. Khan, M. Air electrodes and related degradation mechanisms in solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells / M. Khan, X. Xu, R. Knibbe, Z. Zhu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – V. 143. – P. 110918.
65. Kröger, F.A. The chemistry of imperfect crystals / F. A. Kröger. – Amsterdam, North-Holland Pub. Co.; New York, Interscience Publishers (Wiley), 1964. – 1039 p.
66. Singh, B. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review / B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 339. – P. 103–135.
67. Shi, H. Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / H. Shi, C. Su, R. Ran, J. Cao, Z. Shao // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – V. 30, № 6. – P. 764–774.
68. Wang, F. The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature: review / F. Wang, Y. Lyu, D. Chu, Z. Jin, G. Zhang, D. Wang // *Materials Science and Technology*. – 2019. – V. 35, № 13. – P. 1551–1562.
69. Kreuer, K. Proton and oxygen diffusion in BaCeO₃ based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study / K. Kreuer, E. Schonherr, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 70–71. – P. 278–284.
70. Choi, S. M. Determination of proton transference number of Ba(Zr_{0.84}Y_{0.15}Cu_{0.01})O_{3-δ} via electrochemical concentration cell test / S. M. Choi, J. Lee, H. I. Ji, K. J. Yoon, J. Son, B. Kim, H. J. Je, H. Lee, J. Lee // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2013. – V. 17. – P. 2833–2838.
71. Poetzsch, D. Investigation of oxygen exchange kinetics in proton-conducting ceramic fuel cells: Effect of electronic leakage current using symmetric cells / D. Poetzsch, R. Merkle, J. Maier // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 242. – P. 784–789.
72. Lim, D. Experimental evidence of hydrogen–oxygen decoupled diffusion into BaZr_{0.6}Ce_{0.25}Y_{0.15}O_{3-δ} / D. Lim, H. Im, S. Jeon, J. Park, S. Song // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61, № 4. – P. 1274–1283.
73. Malavasi, L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features / L. Malavasi, C. A. J. Fisher, M. S. Islam // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39, № 11. – P. 4370–4387.
74. Kochetova, N. Composite proton-conducting electrolytes in the Ba₂In₂O₅–Ba₂InTaO₆ system / N. Kochetova, I. Alyabysheva, I. Animitsa // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 118–125.
75. Hossain, M. K. Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: A review / M. K. Hossain, R. Chanda, A. El-denglawey, T. Emrose, M. T. Rahman, M. C. Biswas, K. Hashizume // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 17. – P. 23725–23748.

76. Pergolesi, D. High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition / D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'epifanio, E. Di bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licocchia, G. Balestrino, E. Traversa // *Nature Materials*. – 2010. – V. 9. – P. 846–852.
77. Barison, S. High conductivity and chemical stability of $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors prepared by a sol–gel method / S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, S. Boldrini, L. Malavasi, R. Gerbasi // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – V. 18. – P. 5120–5128.
78. Kuzmin, A. LaScO_3 -based electrolyte for protonic ceramic fuel cells: Influence of sintering additives on the transport properties and electrochemical performance / A. Kuzmin, A. Lesnichyova, E. Tropin, A. Y. Stroeva, V. Vorotnikov, D. Solodyankina, S. Belyakov, M. Plekhanov, A. Farlenkov, D. Osinkin, S. Beresnev, M. Ananyev // *Journal of Power Sources*. – 2020. – V. 466. – P. 228255.
79. Nomura, K. Proton conduction in doped LaScO_3 perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175, № 1–4. – P. 553–555.
80. Kalyakin, A. Characterization of proton-conducting electrolyte based on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ and its application in a hydrogen amperometric sensor / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 225. – P. 446–452.
81. Magrasó, A. Cathode compatibility, operation, and stability of LaNbO_4 -based proton conducting fuel cells / A. Magrasó, M. Fontaine, R. Bredesen, R. Haugrud, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 382–387.
82. Norby, T. On the development of proton ceramic fuel cells based on Ca-doped LaNbO_4 as electrolyte / T. Norby, A. Magrasó // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 282. – P. 28–33.
83. Tarasova, N. Effect of acceptor and donor doping on the state of protons in block-layered structures based on BaLaInO_4 / N. Tarasova, A. Galisheva, I. Animitsa // *Solid State Communications*. – 2021. – V. 323. – P. 114093.
84. Kang, S. G. Characterizing chemical stability and proton conductivity of B-site doped barium hafnate (BaHfO_3) and barium stannate (BaSnO_3) with first principles modeling / S. G. Kang, D. S. Sholl // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 693. – P. 738–743.
85. Furoy, K. Role of protons in the electrical conductivity of acceptor-doped BaPrO_3 , BaTbO_3 , and BaThO_3 / K. Furoy, R. Haugrud, M. Hansel, A. Magraso, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, № 7–10. – P. 461–467.
86. Putilov, L. Hydration of acceptor-doped BaSnO_3 : Implications of the bound states of ionic defects / L. Putilov, N. Shevyrev, A. Mineev, A. Farlenkov, D. Medvedev, V. Tsidilkovski // *Acta Materialia*. – 2020. – V. 190. – P. 70–80.
87. Zvonareva, I. A. Proton-conducting barium stannate for high-temperature purposes: A brief review / I. A. Zvonareva, D. A. Medvedev // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – V. 43, № 2. – P. 198–207.
88. Bouhemadou, A. Structural, elastic, electronic and thermal properties of the cubic perovskite-type BaSnO_3 / A. Bouhemadou, K. Haddadi // *Solid State Sciences*. – 2010. – V. 12, № 4. – P. 630–636.
89. Ayvacıklı, M. Radioluminescence and photoluminescence characterization of Eu and Tb doped barium stannate phosphor ceramics / M. Ayvacıklı, A. Canimoglu, Y. Karabulut, Z. Kotan, L. Herval, M. De godoy, Y. Galvão gobato, M. Henini, N. Can // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 590. – P. 417–423.

90. Manjunath, G. Room-temperature detection of ammonia and formaldehyde gases by $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_{3-\delta}$ ($x = 0$ and 0.05) screen printed sensors: effect of ceria and ruthenate sensitization / G. Manjunath, R. V. Vardhan, L. L. Praveen, P. Nagaraju, S. Mandal // *Applied Physics A*. – 2021. – V. 127. – P. 116.
91. Bhattacharya, A. Ethanol sensor based on microrod-like La-doped barium stannate / A. Bhattacharya, Y. Zhang, H. Wu, X. Chu, Y. Dong, S. Liang, J. Xu, A. K. Chakraborty // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – V. 31. – P. 17461–17473.
92. Roy, T. A clean approach of biodiesel production from waste cooking oil by using single phase BaSnO_3 as solid base catalyst: Mechanism, kinetics & E-study / T. Roy, S. Sahani, D. Madhu, Y. C. Sharma // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 265. – P. 121440.
93. Kocemba, I. CO and H_2 oxidation over Pt/BaSnO_3 catalysts / I. Kocemba, J. Długołęcka, M. Wróbel-jędrzejewska, J. Rogowski, I. Dobrosz-gómez, J. Rynkowski // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2017. – V. 123. – P. 659–677.
94. Li, Q. Enhanced temperature stable dielectric properties and energy-storage density of BaSnO_3 -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics / Q. Li, M. Li, C. Wang, M. Zhang, H. Fan // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 16. – P. 19822–19828.
95. Chung, J. Impact of electrode materials on process environmental stability of efficient perovskite solar cells / J. Chung, S. S. Shin, G. Kim, N. J. Jeon, T. Yang, J. H. Noh, J. Seo // *Joule*. – 2019. – V. 3, № 8. – P. 1977–1985.
96. Lee, W. Transparent perovskite barium stannate with high electron mobility and thermal stability / W. Lee, H. J. Kim, J. Kang, D. H. Jang, T. H. Kim, J. H. Lee, K. H. Kim // *Annual Review of Materials Research*. – 2017. – V. 47. – P. 391–423.
97. Zuo, C. $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells / C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, № 24. – P. 3318–3320.
98. Bootharajan, M. Electrical conductivity and chemical stability of pure and Zr substituted BaThO_3 / M. Bootharajan, R. Kumar, V. Jayaraman // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, № 16. – P. 20192–20198.
99. Fabbri, E. Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) / E. Fabbri, A. Depifanio, E. Dibartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179, № 15–16. – P. 558–564.
100. Bootharajan, M. Synthesis, characterization and electrical conductivity of $\text{BaTh}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-x/2}$ / M. Bootharajan, R. Kumar, V. Jayaraman // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, № 10. – P. 11172–11179.
101. Kato, K. Transport properties of proton conductive Y-doped BaHfO_3 and Ca or Sr-substituted Y-doped BaZrO_3 / K. Kato, D. Han, T. Uda // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – V. 102, № 3. – P. 1201–1210.
102. Lesnichyova, A. Proton conductivity and mobility in Sr-doped LaScO_3 perovskites / A. Lesnichyova, S. Belyakov, A. Y. Stroeva, A. Kuzmin // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 5. – P. 6105–6113.
103. Yang, W. Properties of Hf doped $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductor / W. Yang, L. Wang, Y. Li, H. Zhou, Z. He, C. Han, L. Dai // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 7. – P. 9273–9286.
104. Hibino, T. Evaluation of proton conductivity in SrCeO_3 , BaCeO_3 , CaZrO_3 and SrZrO_3 by temperature programmed desorption method / T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 57, № 3–4. – P. 303–306.

105. Wang, Y. Properties of Y-doped BaSnO₃ proton conductors / Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevillon, G. Dezanneau // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 214. – P. 45–55.
106. Ding, Y. Influence of grain interior and grain boundaries on transport properties of scandium-doped calcium zirconate / Y. Ding, Y. Li, W. Huang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – V. 103. – P. 2653–2662.
107. Kas'yanova, A. V. Ceramic and transport characteristics of electrolytes based on Mg-doped LaYO₃ / A. V. Kas'yanova, Y. G. Lyagaeva, N. A. Danilov, S. V. Plaksin, A. S. Farlenkov, D. A. Medvedev, A. K. Demin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – V. 91. – P. 770–777.
108. Rasaki, S. A. A review of current performance of rare earth metal-doped barium zirconate perovskite: The promising electrode and electrolyte material for the protonic ceramic fuel cells / S. A. Rasaki, C. Liu, C. Lao, Z. Chen // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2021. – V. 63. – P. 100325.
109. Ansaree, M. J. Electrical characterization of porous La-doped BaSnO₃ using impedance spectroscopy / M. J. Ansaree, S. Upadhyay // *Ionics*. – 2015. – V. 21. – P. 2825–2838.
110. Kinyanjui, F. G. Crystal structure and proton conductivity of BaSn_{0.6}Sc_{0.4}O_{3-δ}: insights from neutron powder diffraction and solid-state NMR spectroscopy / F. G. Kinyanjui, S. T. Norberg, C. S. Knee, I. Ahmed, S. Hull, L. Buannic, I. Hung, Z. Gan, F. Blanc, C. P. Grey, S. G. Eriksson // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4, № 14. – P. 5088–5101.
111. Zvonareva, I. A. High-temperature transport properties of BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-δ} ceramic materials as promising electrolytes for protonic ceramic fuel cells / I. A. Zvonareva, A. M. Mineev, N. A. Tarasova, X. Fu, D. A. Medvedev // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – V. 11. – P. 1131–1143.
112. Bajpai, S. Local Symmetry Reduction in Lanthanum Substituted Barium Stannate Ceramics Densified Using Bi₂O₃ Sintering Aids / S. Bajpai, P. K. Bajpai // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – V. 48. – P. 6306–6318.
113. Li, L. Proton-conducting barium stannates: Doping strategies and transport properties / L. Li, J. C. Nino // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, № 3. – P. 1598–1606.
114. Wang, Y. Influence of ZnO additive on the properties of Y-doped BaSnO₃ proton conductor / Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevillon, J. Yang, G. Dezanneau // *Materials Science and Engineering: B*. – 2011. – V. 176, № 15. – P. 1178–1183.
115. Magrez, A. Preparation, sintering, and water incorporation of proton conducting Ba_{0.99}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}: comparison between three different synthesis techniques / A. Magrez, T. Schober // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175, № 1–4. – P. 585–588.
116. Wang, Y. Effects of Sn substitution on structural and electrical properties of BaSn_{0.75}M_{0.25}O_{3-δ} (M=Sc, In, Y, Gd, Nd...) / Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bévillon, J. Xiong, J. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 555. – P. 395–401.
117. Wang, Y. Synthesis, structure and protonic conduction of BaSn_{0.875}M_{0.125}O_{3-δ} (M = Sc, Y, In and Gd) / Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevillon, J. Yang, G. Dezanneau // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, № 13. – P. 7688–7695.
118. Suri, A. K. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. S. R. C. Murthy // *International Materials Reviews*. – 2010. – V. 55, № 1. – P. 4–40.
119. Yasukawa, M. Thermoelectric properties and figure of merit of perovskite-type Ba_{1-x}La_xSnO₃ with x=0.002–0.008 / M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, S. Wng kim, H. Hosono // *Solid State Communications*. – 2013. – V. 172. – P. 49–53.

120. Yasukawa, M. High-temperature thermoelectric properties of La-doped BaSnO₃ ceramics / M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, H. Hosono // *Materials Science and Engineering: B*. – 2010. – V. 173, № 1–3. – P. 29–32.
121. Wang, Y. Synthesis and electrical properties of nanostructured Ba₂SnYO_{5.5} proton conductor / Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevillon, G. Dezanneau, J. Yang // *Ceramics International*. – 2011. – V. 37, № 8. – P. 3351–3355.
122. Pasierb, P. Electrochemical impedance spectroscopy of BaCeO₃ modified by Ti and Y / P. Pasierb, M. Wierzbička, S. Komornicki, M. Rekas // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194, № 1. – P. 31–37.
123. Coors, W. G. Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy / W. G. Coors, D. W. Readey // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – V. 85, № 11. – P. 2637–2640.
124. Wang, J. Structure, thermal expansion and transport properties of BaCe_{1-x}Eu_xO_{3-δ} oxides / J. Wang, L. Li, B. J. Campbell, Z. Lv, Y. Ji, Y. Xue, W. Su // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 86, № 1. – P. 150–155.
125. Qiu, L. Properties and Application of Ceramic BaCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-α} / L. Qiu, G. Ma, D. Wen // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2005. – V. 23, № 12. – P. 1641–1645.
126. Taniguchi, N. Proton conductive properties of gadolinium-doped barium cerates at high temperatures / N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 53–56. – P. 998–1003.
127. Hibino, T. Proton Conduction at the Surface of Y-Doped BaCeO₃ / T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, M. Sano // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, № 46. – P. 11399–11401.
128. Lyagaeva, Y. G. Specific features of preparation of dense ceramic based on barium zirconate / Y. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev, A. K. Demin, T. V. Yaroslavtseva, S. V. Plaksin, N. M. Porotnikova // *Semiconductors*. – 2014. – V. 48. – P. 1353–1358.
129. Gorelov, V. P. Synthesis and properties of high-density protonic solid electrolyte BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α} / V. P. Gorelov, V. B. Balakireva // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – P. 476–482.
130. Park, K. Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells / K. Park, Y. Seo, K. B. Kim, S. Song, B. Park, J. Park // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 639. – P. 435–444.
131. Kreuer, K. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145, № 1–4. – P. 295–306.
132. Schober, T. Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} / T. Schober, H. G. Bohn // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 127, № 3–4. – P. 351–360.
133. Duval, S. Electrical conductivity of the proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} obtained by high temperature annealing / S. Duval, P. Holtappels, U. Vogt, E. Pomjakushina, K. Conder, U. Stimming, T. Graule // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, № 25–26. – P. 1437–1441.
134. Ryu, K. H. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions / K. H. Ryu, S. M. Haile // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125, № 1–4. – P. 355–367.

135. Orlov, A. V. Low-temperature sintering of BaZrO₃ and BaCeO₃ barrier materials / A. V. Orlov, A. L. Vinokurov, O. A. Shlyakhtin, Y. D. Tretyakov // *Mendeleev Communications*. – 2004. – V. 14, № 4. – P. 163–165.
136. Shimura, T. Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO₃-based protonic conductor / T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176, № 39–40. – P. 2945–2950.
137. Babilo, P. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO / P. Babilo, S. M. Haile // *Journal of American Ceramic Society*. – 2005. – V. 88, № 9. – P. 2362–2368.
138. Tao, S. W. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers / S. W. Tao, J. T. S. Irvine // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, № 12. – P. 1581–1584.
139. German, R. M. Review: liquid phase sintering / R. M. German, P. Suri, S. J. Park // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. – P. 1–39.
140. Yang, C. Grain growth for CuO-BaO mixtures added BaTi_{1+x}O_{3+2x} ceramics / C. Yang, S. Lo // *Materials Research Bulletin*. – 1997. – V. 32, № 12. – P. 1713–1722.
141. Klinkova, L. A. New phases in the barium-rich region of the BaO-BaCuO₂ system / L. A. Klinkova, V. I. Nikolaichik, N. V. Barkovskii, V. K. Fedotov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2009. – V. 73. – P. 1104–1106.
142. Klinkova, L. On the existence of a homologous series of Ba_mCu_{m+n}O_y oxides with the cubic structure of the BaCuO₂ oxide / L. Klinkova, V. Nikolaichik, N. Barkovskii, V. Fedotov // *Physica C: Superconductivity*. – 2010. – V. 470, № 22. – P. 2067–2071.
143. Kim, E. Effect of NiO sintering-aid on hydration kinetics and defect-chemical parameters of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-Δ} / E. Kim, Y. Yamazaki, S. Haile, H. Yoo // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 23–28.
144. Nikodemski, S. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics / S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 253. – P. 201–210.
145. Han, D. Transport properties of acceptor-doped barium zirconate by electromotive force measurements / D. Han, Y. Noda, T. Onishi, N. Hatada, M. Majima, T. Uda // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41, № 33. – P. 14897–14908.
146. Wang, Y. Preparation and characterization of In-substituted BaSnO₃ compounds / Wang, A. Chesnaud, E. Bevilion, J. Huang, J. Yang // *Functional Materials Letters*. – 2013. – V. 6, № 4. – P. 1350041.
147. Hyodo, J. accelerated discovery of proton-conducting perovskite oxide by capturing physicochemical fundamentals of hydration / J. Hyodo, K. Tsujikawa, M. Shiga, Y. Okuyama, Y. Yamazaki // *ACS Energy Letters*. – 2021. – V. 6, № 8. – P. 2985–2992.
148. Dayaghi, A. M. Effects of sintering additives on defect chemistry and hydration of BaZr_{0.4}Ce_{0.4}(Y, Yb)_{0.2}O_{3-δ} proton conducting electrolytes / A. M. Dayaghi, J. M. Polfus, R. Strandbakke, A. Pokle, L. Almar, S. Escolastico, E. Vøllestad, J. M. Serra, R. Haugrud, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2023. – V. 401. – P. 116355.
149. Yamazaki, Y. Defect chemistry of yttrium-doped barium zirconate: A thermodynamic analysis of water uptake / Y. Yamazaki, P. Babilo, S. M. Haile // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 6352–6357.
150. Kleinlogel, C. M. Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide / C. M. Kleinlogel, L. J. Gauckler // *Journal of Electroceramics*. – 2000. – V. 5. – P. 231–243.

151. Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in $\text{SrCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / Y. Okuyama, K. Isa, Y. S. Lee, T. Sakai, H. Matsumoto // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 275. – P. 35–38.
152. Okuyama, Y. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 (M=Al, Sc, In, Yb, Y) / Y. Okuyama, T. Kozai, S. Ikeda, M. Matsuka, T. Sakai, H. Matsumoto // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 443–449.
153. Okuyama, Y. Proton conduction and incorporation into $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ / Y. Okuyama, T. Ymaguchi, N. Matsunaga, G. Sakai // *Materials Transactions*. – 2018. – V. 59, № 1. – P. 14–18.
154. Krug, F. The high-temperature proton conductor strontium zirconate: thermogravimetry of water uptake / F. Krug, T. Schober // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80, № 3. – P. 794–796.
155. Okuyama, Y. Proton transport properties of $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{YbO}_{3-\delta}$ (M= Ba, Sr, Ca, Mg) / Y. Okuyama, T. Kozai, T. Sakai, M. Matsuka, H. Matsumoto // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 95. – P. 54–59.
156. Løken, A. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting $\text{BaCe}_{0.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (X = Sc, Ga, Y, In, Gd and Er) / A. Løken, T. S. Bjørheim, R. Haugrud // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 23289–23298.
157. Wu, J. Atomistic study of doped BaCeO_3 : Dopant site-selectivity and cation nonstoichiometry / J. Wu, R. A. Davies, M. S. Islam, S. M. Haile // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, № 4. – P. 846–851.
158. Zvonareva, I. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes / I. Zvonareva, X. Fu, D. Medvedev, Z. Shao // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – V. 15, № 2. – P. 439–465.
159. Oishi, M. Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO_3 : Part 2: The electrical conductivity and diffusion coefficient of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179, № 39. – P. 2240–2247.
160. Oishi, M. Defect structure analysis of proton-oxide ion mixed conductor $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181, № 29–30. – P. 1336–1343.
161. He, T. Impedance spectroscopic study of thermodynamics and kinetics of a Gd-doped BaCeO_3 single crystal / T. He, K. D. Kreuer, Yu. M. Baikov, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 95, № 3–4. – P. 301–308.
162. Kuz'min, A. V. Total and hole conductivity in the $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ system ($x = 0.02\text{--}0.20$) in oxidizing atmosphere / A. V. Kuz'min, V. B. Balakireva, S. V. Plaksin, V. P. Gorelov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – V. 45. – P. 1351–1357.
163. Lagaeva, J. Insights on thermal and transport features of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting materials / J. Lagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 278. – P. 436–444.
164. Han, D. Yttrium-doped barium zirconate-cerate solid solution as proton conducting electrolyte: Why higher cerium concentration leads to better performance for fuel cells and electrolysis cells / D. Han, X. Liu, T. S. Bjørheim, T. Uda // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – V. 11, № 8. – P. 2003149.

165. Zhang, C. Electrical conduction behavior of proton conductor $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ in the intermediate temperature range / C. Zhang, H. Zhao, S. Zhai // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, № 5. – P. 3649–3657.
166. Subramaniyan, A. Sintering studies on 20 mol% yttrium-doped barium cerate / A. Subramaniyan, J. Tong, R. P. O'Hayre, N. M. Sammes // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94, № 94. – P. 1800–1804.
167. Zhang, C. Influence of In content on the electrical conduction behavior of Sm- and In-codoped proton conductor $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ / C. Zhang, H. Zhao // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 206. – P. 17–21.
168. Gilardi, E. Effect of dopant–host ionic radii mismatch on acceptor-doped barium zirconate microstructure and proton conductivity / E. Gilardi, E. Fabbri, L. Bi, J. L. M. Rupp, T. Lippert, D. Pergolesi, E. Traversa // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 9739–9747.
169. Tao, S. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO_3 sintered at 1325°C / S. Tao, J. T. Irvine // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180, № 12. – P. 3493–3503.
170. Han, N. Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons / N. Han, Z. Shen, X. Zhao, R. Chen, V. K. Thakur // *Science of The Total Environment*. – 2022. – V. 806. – P. 151213.
171. Plazaola, A. A. Mixed ionic-electronic conducting membranes (MIEC) for their application in membrane reactors: A review / A. A. Plazaola, A. C. Labella, Y. Liu, N. B. Porras, D. Tanaka, M. Annaland, F. Gallucci // *Processes*. – 2019. – V. 7, № 3. – P. 128.
172. Wang, S. Further optimization of barium cerate properties via co-doping strategy for potential application as proton-conducting solid oxide fuel cell electrolyte / S. Wang, J. Shen, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Cao, X. Guan, Y. Wang, Z. Wei, M. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 387. – P. 24–32.
173. Zhan, S. J. Stability and transport conductivity of perovskite type $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / S. J. Zhan, X. F. Zhu, W. P. Wang, W. S. Yang // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 554–556. – P. 404–407.
174. Kannan, R. $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 < x < 0.3$) (BCZS): Effect of Zr content in BCZS on chemical stability in CO_2 and H_2O vapor, and proton conductivity / R. Kannan, S. Gill, N. Maffei, V. Thangadurai // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160. – P. F18.
175. Yin, J. Ionic conduction in $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Er}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure / J. Yin, X. Wang, J. Xu, H. Wang, F. Zhang, G. Ma // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 185, № 1. – P. 6–10.
176. Bohn, H. G. Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ / H. G. Bohn, T. Schober // *Journal of American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83, № 4. – P. 768–772.
177. Rajendran, S. Y, Gd, and Pr tri-doped perovskite-type proton conducting electrolytes with improved sinterability and chemical stability / S. Rajendran, N. K. Thangavel, S. Alkatie, Y. Ding, L. M. R. Arava // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 870. – P. 159431.
178. Yang, W. An easily sintered, chemically stable indium and tin co-doped barium hafnate electrolyte for hydrogen separation / W. Yang, L. Wang, Y. Li, H. Zhou, Z. He, C. Han, L. Dai // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 868. – P. 159117.
179. Boubchir, M. Materials genome project: Mining the ionic conductivity in oxide perovskites / M. Boubchir, H. Aourag // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – V. 267. – P. 114984.

180. Zając, W. Nd-doped Ba(Ce,Zr)O_{3-δ} proton conductors for application in conversion of CO₂ into liquid fuels / W. Zając, E. Hanc, A. Gorzkowska-sobas, K. Świerczek, J. Molenda // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 297–303.
181. Schober, T. Criteria for the application of high temperature proton conductors in SOFCs / T. Schober, F. Krug, W. Schilling // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97, № 1–4. – P. 369–373.
182. Kharton, V. Mixed ionic–electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties / V. Kharton, F. Marques // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2002. – V. 6, № 3. – P. 261–269.
183. Lyagaeva, J. G. Distinguishing bulk and grain boundary transport of a proton-conducting electrolyte by combining equivalent circuit scheme and distribution of relaxation times analyses / J. G. Lyagaeva, G. K. Vdovin, D. A. Medvedev // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – P. 21993–21997.
184. Kjølseth, C. Space–charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} / C. Kjølseth, H. Fjeld, Ø. Prytz, P. I. Dahl, C. Estournès, R. Haugrud, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181, № 5–7. – P. 268–275.
185. Chiara, A. Solid–solid interfaces in protonic ceramic devices: A critical review / A. Chiara, F. Giannici, C. Pipitone, A. Longo, C. Aliotta, M. Gambino, A. Martorana // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12, № 50. – P. 55537–55553.
186. Sun, W. Chemically stable yttrium and tin co-doped barium zirconate electrolyte for next generation high performance proton-conducting solid oxide fuel cells / W. Sun, M. Liu, W. Liu // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – V. 3, № 8. – P. 1041–1050.
187. Medvedev, D. Conductivity of Gd-doped BaCeO₃ protonic conductor in H₂–H₂O–O₂ atmospheres / D. Medvedev, E. Gorbova, A. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, № 36. – P. 21547–21552.
188. Sun, W. Chemically stable yttrium and tin co-doped barium zirconate electrolyte for next generation high performance proton-conducting solid oxide fuel cells / W. Sun, M. Liu, W. Liu // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – V. 3, № 8. – P. 1041–1050.
189. Dawson, J. A. Proton trapping in Y and Sn Co-doped BaZrO₃ / J. A. Dawson, I. Tanaka // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3, № 18. – P. 10045–10051.
190. Yamanaka, S. Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃ / S. Yamanaka, M. Fujikane, T. Hamaguchi, H. Muta, T. Oyama, T. Matsuda, S. Kobayashi, K. Kurosaki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 359, № 1–2. – P. 109–113.
191. Dayaghi, A. M. Increasing the thermal expansion of proton conducting Y-doped BaZrO₃ by Sr and Ce substitution / A. M. Dayaghi, R. Haugrud, M. Stange, Y. Larring, R. Strandbakke, T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2021. – V. 359. – P. 115534.
192. Han, D. Chemical expansion of yttrium-doped barium zirconate and correlation with proton concentration and conductivity / D. Han, N. Hatada, T. Uda // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – V. 99, № 11. – P. 3745–3753.
193. Kreuer, K. Proton Conductivity: Materials and Applications / K. Kreuer // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8, № 3. – P. 610–641.
194. Hiraiwa, C. Chemical expansion and change in lattice constant of Y-Doped BaZrO₃ by hydration/dehydration reaction and final heat-treating temperature / C. Hiraiwa, D. Han, A. Kuramitsu, A. Kuwabara, H. Takeuchi, M. Majima, T. Uda // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – V. 96, № 3. – P. 879–884.

195. Han, D. Dopant site occupancy and chemical expansion in rare earth-doped barium zirconate / D. Han, K. Shinoda, T. Uda // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – V. 97, № 2. – P. 643–650.
196. Andersson, A. K. E. Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics / A. K. E. Andersson, S. M. Selbach, C. S. Knee, T. Grande // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97, № 8. – P. 2654–2661.
197. Løken, A. Unravelling the fundamentals of thermal and chemical expansion of BaCeO₃ from first principles phonon calculations / A. Løken, R. Haugrud, T. S. Bjørheim // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18, № 45. – P. 31296–31303.
198. Mather, G. C. Phase transitions, chemical expansion, and deuteron sites in the BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} Proton Conductor / G. C. Mather, G. Heras-juaristi, C. Ritter, R. O. Fuentes, A. L. Chinelatto, D. Pérez-coll, U. Amador // *Chemistry of Materials*. – 2016. – V. 28, № 12. – P. 4292–4299.
199. Drebuschak, V. A. Thermal expansion of solids: review on theories / V. A. Drebuschak // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – V. 142. – P. 1097–1113.
200. Malešević, A. Evaluation of stability and functionality of BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ} electrolyte in a wider range of indium concentration / A. Malešević, A. Radojković, M. Žunić, A. Dapčević, S. Perac, Z. Branković, G. Branković // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – V. 11. – P. 443–453.
201. Fabbri, E. Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} fuel cell electrolytes? / E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licoccia, E. Traversa // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181, № 21–22. – P. 1043–1051.
202. Yang, S. Performance and stability of BaCe_{0.8-x}Zr_{0.2}In_xO_{3-δ}-based materials and reversible solid oxide cells working at intermediate temperature / S. Yang, Y. Wen, S. Zhang, S. Gu, Z. Wen, X. Ye // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42, № 47. – P. 28549–28558.
203. Triviño-peláez, Á. Electrical properties of proton-conducting BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} and the effects of bromine addition / Á. Triviño-peláez, D. Pérez-coll, G. C. Mather // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 167. – P. 12–22.
204. Kim, I. Determination of partial conductivities and computational analysis of the theoretical power density of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb1711) electrolyte under various PCFC conditions / I. Kim, D. Lim, H. Bae, A. Bhardwaj, J. Park, S. Song // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 37. – P. 21321–21328.
205. Danilov, N. The effect of oxygen and water vapor partial pressures on the total conductivity of BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} / N. Danilov, J. Lyagaeva, A. Kasyanova, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Ionics*. – 2017. – V. 23. – P. 795–801.
206. Kuroha, T. Optimum dopant of barium zirconate electrolyte for manufacturing of protonic ceramic fuel cells / T. Kuroha, Y. Niina, M. Shudo, G. Sakai, N. Matsunaga, T. Goto, K. Yamauchi, Y. Mikami, Y. Okuyama // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 506. – P. 230134.
207. Han, D. Protonated BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}: Impact of hydration on electrochemical conductivity and local crystal structure / D. Han, K. Toyoura, T. Uda // *ACS Applied Energy Materials*. – 2021. – V. 4, № 2. – P. 1666–1676.
208. Lyagaeva, J. Improved ceramic and electrical properties of CaZrO₃-based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method / J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demin, I. Animitsa, P. Tsiakaras // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43, № 9. – P. 7184–7192.

209. Ding, Y. Effect of grain interior and grain boundaries on transport properties of Sc-doped CaHfO_3 / Y. Ding, Y. Li, C. Zhang, W. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 834. – P. 155126.
210. Kasyanova, A. Thermal and electrical properties of highly dense ceramic materials based on Co-doped LaYO_3 / A. Kasyanova, L. Tarutina, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin // *JOM*. – 2019. – V. 71. – P. 3789–3795.
211. Kochetova, N. A. Electrical properties of $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ solid solutions / N. A. Kochetova, I. V. Spesivtseva, I. E. Animitsa // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – V. 49. – P. 176–180.
212. Tarasova, N. Electrical properties of new protonic conductors $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ with Ruddlesden-Popper structure / N. Tarasova, I. Animitsa, A. Galisheva // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2020. – V. 24. – P. 1497–1508.
213. Tarasova, N. simultaneous hetero- and isovalent doping as the strategy for improving transport properties of proton conductors based on BaLaInO_4 / N. Tarasova, A. Galisheva, I. Animitsa, K. Belova // *Materials*. – 2021. – V. 14, № 21. – P. 6240.
214. Wang, Y. Z. Atomistic Simulation of Pure and Doped BaSnO_3 / Y. Z. Wang, E. Bevilion, A. Chesnaud, G. Geneste, G. Dezaneeu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 20486–20492.
215. Putilov, L. Proton Conduction in Acceptor-Doped BaSnO_3 : The impact of the interaction between ionic defects and acceptor impurities / L. Putilov, V. Tsidilkovski // *Materials*. – 2022. – V. 15, № 14. P. 4795.
216. Lyagaeva, Y. G. Thermal expansion of materials in the barium cerate-zirconate system / Y. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev, A. K. Demin, P. Tsiakaras, O. G. Reznitskikh // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – P. 285–289.
217. Tsidilkovski, V. H/D isotope effect for hydrogen solubility in $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: Chemical expansion studies / V. Tsidilkovski, A. Kuzmin, L. Putilov, V. Balakireva // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 301. – P. 170–175.
218. Hudish, G. Chemical expansion in $\text{BaZr}_{0.9-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0$ and 0.2) upon hydration determined by high-temperature X-ray diffraction / G. Hudish, A. Manerbino, W. G. Coors, S. Ricote // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – V. 101, № 3. – P. 1298–1309.
219. Zvonareva, I. A. Enhanced transport properties of Sn-substituted proton-conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic materials / I. A. Zvonareva, A. V. Kasyanova, A. P. Tarutin, G. K. Vdovin, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – V. 105, № 3. – P. 2105–2115.
220. Basbus, J. A high temperature study on thermodynamic, thermal expansion and electrical properties of $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductor / J. Basbus, M. Arce, F. Prado, A. Caneiro, L. Moggi // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 329. – P. 262–267.
221. Medvedev, D. A tape calendring method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 210. – P. 681–688.
222. Zhu, Z. High performance and stability enabled by tuning the component thermal expansion coefficients of a proton-conducting solid oxide cell operating at high steam concentration / Z. Zhu, M. Zhou, K. Tan, Z. Fan, D. Cao, Z. Liu, M. Chen, Y. Chen, M. Chen, J. Liu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2023. – V. 15, № 11. – P. 14457–14469.

223. Mazlan, N. W. Thermal expansion and lattice parameter of solid electrolyte based on cerate-zirconate ceramics / N. W. Mazlan, N. Osman, O. H. Hassan // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2031, № 1. – P. 020014.
224. Li, Z. Minimized thermal expansion mismatch of cobalt-based perovskite air electrodes for solid oxide cells / Z. Li, M. Peng, Y. Zhao, J. Li, Y. Sun // *Nanoscale*. – 2021. – V. 13, № 47. – P. 20299–20308.
225. Zhu, Z. Investigation of $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ double-perovskite as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Zhu, Z. Tao, L. Bi, W. Liu // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – V. 45, № 11. – P. 1771–1774.
226. Zhu, Z. High-performance anode-supported solid oxide fuel cells based on nickel-based cathode and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte / Z. Zhu, J. Qian, Z. Wang, J. Dang, W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 581. – P. 832–835.
227. Zhou, X. Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process / X. Zhou, L. Liu, J. Zhen, S. Zhu, B. Li, K. Sun, P. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196, № 11. – P. 5000–5006.
228. Nomura, K. Phase transitions, thermal expansions, chemical expansions, and CO_2 resistances of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$) perovskite-type proton conductors / K. Nomura, H. Shimada, Y. Yamaguchi, W. Shin, Y. Okuyama, Y. Mizutani // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2022. – V. 169. – P. 024516.
229. Chen, J. A novel layered perovskite $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / J. Chen, J. Li, L. Jia, I. Moussa, B. Chi, J. Pu, J. Li // *Journal of Power Sources*. – 2019. – V. 428. – P. 13–19.
230. Huang, Z. Large-area anode-supported protonic ceramic fuel cells combining with multilayer-tape casting and hot-pressing lamination technology / Z. Huang, Y. Yang, H. Lv, C. Shi, T. Li, Y. Ling, T. Chen, S. Wang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – V. 43, № 2. – P. 428–437.
231. Lyagaeva, J. A detailed analysis of thermal and chemical compatibility of cathode materials suitable for $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton electrolytes for solid oxide fuel cell application / J. Lyagaeva, D. Medvedev, E. Pikalova, S. Plaksin, A. Brouzgou, A. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42, № 3. – P. 1715–1723.
232. Kumar, R. V. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature-solid oxide fuel cells / R. Vinoth kumar, A. Khandale // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – V. 156. – P. 111985.
233. Lü, J. Chemical stability of doped BaCeO_3 - BaZrO_3 solid solutions in different atmospheres / J. Lü, L. Wang, L. Fan, Y. Li, L. Dai, H. Guo // *Journal of Rare Earths*. – 2008. – V. 26, № 4. – P. 505–510.
234. Di Bartolomeo, E. Structural analysis, phase stability and electrochemical characterization of Nb doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ electrolyte for IT-SOFCs / E. Di bartolomeo, A. D'epifanio, C. Pugnolini, F. Giannici, A. Longo, A. Martorana, S. Licoccia // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 199. – P. 201–206.
235. Zhong Z. Stability and conductivity study of the $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ systems / Z. Zhong // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, № 3–4. – P. 213–220.

236. Zvonareva, I. A. Heavily Sn-doped barium cerates $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: Correlations between composition and ionic transport / I. A. Zvonareva, L. R. Tarutina, G. K. Vdovin, J. G. Lyagaeva, A. R. Akhmadeev, D. A. Medvedev // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 18. – P. 26391–26399.
237. Medvedev, D. Sulfur and carbon tolerance of $\text{BaCeO}_3\text{–BaZrO}_3$ proton-conducting materials / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 716–723.
238. Lee, S. Synthesis and characterization of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting oxides for use as fuel cell electrolyte / S. Lee, C. Tseng, J. Chang, K. Lee, C. Chen, I. Hung, S. Lee, J. Lin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 586. – P. S506–S510.
239. Somekawa, T. Physicochemical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ce})\text{O}_{3-\delta}$ -based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance / T. Somekawa, Y. Matsuzaki, M. Sugahara, Y. Tachikawa, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42, № 26. – P. 16722–16730.
240. Loureiro, F. J. A. Proton conductivity in yttrium-doped barium cerate under nominally dry reducing conditions for application in chemical synthesis / F. J. A. Loureiro, D. Pérez-coll, V. C. D. Graça, S. M. Mikhalev, A. F. G. Ribeiro, A. Mendes, D. P. Fagg // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 30. – P. 18135–18142.
241. Loureiro, F. J. Underscoring the transport properties of yttrium-doped barium cerate in nominally dry oxidising conditions / F. J. Loureiro, D. Ramasamy, A. F. Ribeiro, A. Mendes, D. P. Fagg // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 334. – P. 135625.
242. Chen, C. Proton conduction in $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure / C. Chen, G. Ma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 485, № 1–2. – P. 69–72.
243. Han, D. The best composition of an Y-doped BaZrO_3 electrolyte: selection criteria from transport properties, microstructure, and phase behavior / D. Han, T. Uda // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6, № 38. – P. 18571–18582.
244. Uritsky, M. Z. Role of an acceptor impurity in the proton transfer in proton-conducting oxides / M. Z. Uritsky, V. I. Tsidilkovski // *Physics of the Solid State*. – 2014. – V. 56. – P. 2173–2180.

Использование спекающих добавок для уплотнения керамических материалов на основе станната бария

В настоящем приложении представлена общая стратегия эффективного спекания тугоплавких протонпроводящих материалов с использованием $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в качестве модельного соединения благодаря его высокому уровню гидратации даже при значительных уровнях акцепторного замещения. Эта стратегия, как показано во всестороннем анализе соответствующих экспериментальных результатов, предлагает введение спекающей добавки CuO в малых количествах, достаточных для достижения плотного состояния без негативного влияния на протонную проводимость. Полученные результаты могут быть использованы для масштабирования получения газонепроницаемых протонпроводящих электролитных материалов при пониженных температурах спекания для различных электрохимических приложений.

Оксид меди добавляли в $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в концентрации (0.5 масс.%) ниже той, которая может быть обнаружена обычными аналитическими методами, включая РФА и РЭМ. Из идентичных рентгенограмм материалов, спеченных без добавок и с 0.5 масс.% CuO (**рисунок А.1**) следует, что оба материала являются однофазными и кристаллизуются в кубической структуре перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Согласно уточнению по методу Ритвельда, параметры решетки практически одинаковы ($4.132 \pm 0.001 \text{ \AA}$), поскольку столь низкое содержание CuO не может привести к значимому изменению параметров решетки, даже если его растворение происходит в Sn-подрешетке $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Согласно литературным данным [1–3], материалы на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 способны растворять максимум 2–7 ат.% меди, однако при более высоком содержании CuO вблизи границ зерен обнаруживаются примесные фазы.

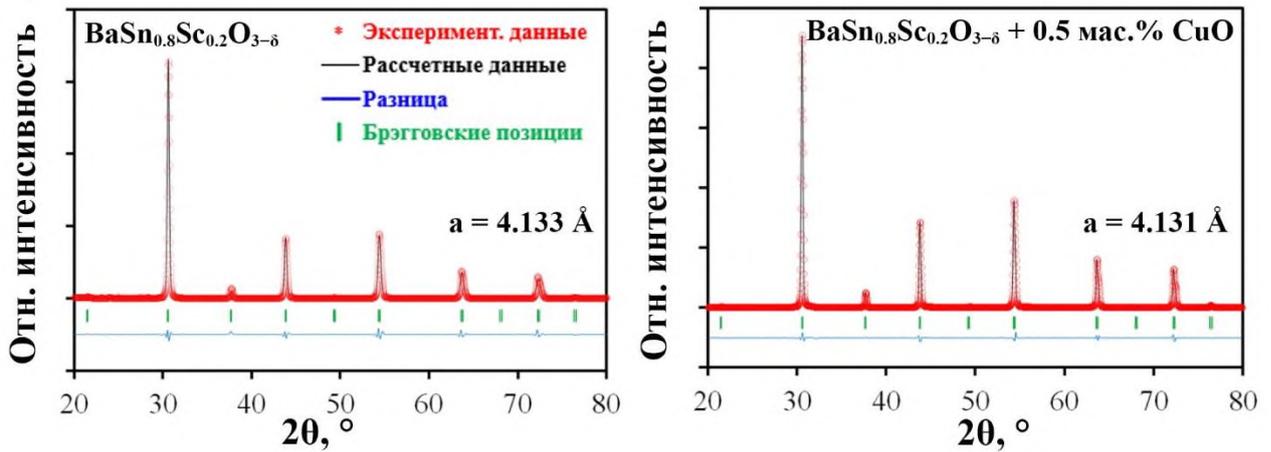


Рисунок А.1 – Рентгенограммы керамических образцов $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученных без добавок и с 0.5 масс.% CuO

Отличительной характеристикой любого протонного проводника является его способность растворять значительное количество протонов при повышенных температурах (см. [уравнение \(1.13\)](#)). Как показано на [рисунке А.2а](#), изменение массы исследуемых порошковых материалов имеет тенденцию к увеличению во всем диапазоне температур, несмотря на наличие или отсутствие спекающей добавки CuO . Хотя при очень низких температурах можно обнаружить небольшое отклонение этих кривых, оно находится в допустимых пределах.

Пересчет этих данных позволяет построить температурную зависимость концентрации протонов, как показано на [рисунке А.2б](#). Эти зависимости основаны на экспериментальных данных при $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.24$ атм и расчетных данных, полученных для $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.03$ атм. Обе экспериментальные зависимости, полученные для $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}+0.5$ масс.% CuO , имеют схожие тенденции, начиная со значительного увеличения содержания протонов при охлаждении и заканчивая выходом на постоянное значение при низких температурах. Область неизменных значений, называемая плато, соответствует полному насыщению кислородных вакансий, сформированных в процессе акцепторного допирования, парами воды. Из рисунка видно, что гидратация обоих образцов достигает теоретического максимума, в том числе при высокой концентрации акцепторного допанта (скандия), даже в присутствии CuO . Полученный результат имеет большое значение в связи с чрезвычайной чувствительностью гидратации сложных оксидов к ряду факторов. Теоретический уровень насыщения обычно достигается в протонных проводниках с малым количеством допанта(ов), в то время как в случае сильно допированных оксидов эта способность часто ниже прогнозируемой (см. [таблицу 1.8](#)).

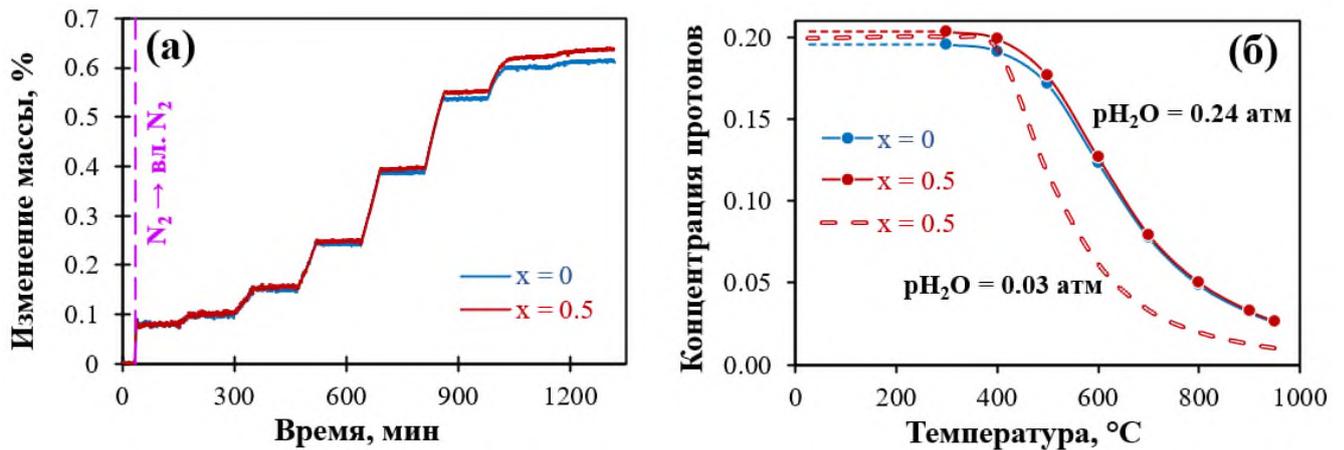


Рисунок А.2 – Гидратация материалов $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x$ масс.% CuO термогравиметрические данные по поглощению воды (а), температурная зависимость концентрации протонов при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.24$ атм (экспериментальные данные) и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм (расчетные данные) (б)

Как было сказано в [разделе 1.6.4](#), при введении спекающей добавки могут образовываться структуры типа ядро(зерно)–оболочка(эвтектика), которые препятствуют транспорту протонов. Однако на примере исследуемых станнатов бария, при добавлении CuO снижения электропроводности не наблюдается. Для понимания природы наблюдаемых противоречий между литературными и полученными результатами, были изучены микроструктурные особенности образца Cu -содержащей керамики с помощью комбинации методов РЭМ и дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD, детектор Oxford Instruments INCA Synergy Premium Nordlyz II F+ с программным обеспечением Oxford Instruments Aztec 3.1).

При использовании предложенного подхода для проведения фазового разделения образец спеченной керамики был тщательно отполирован для устранения морфологического контраста между зёрнами ([рисунок А.3а](#)). Получены две карты линий Кикучи ([рисунок А.3б](#)), соответствующие основному оксиду $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и оксиду меди, на основании которых построена карта распределения фаз, представленная на [рисунке А.3в](#). Показано, что фаза CuO распределена по границам зёрен исследуемого оксида, при этом объемная концентрация этой фазы не превышает 3%, что достаточно для формирования свободных (или не полностью покрытых CuO) границ зёрен, не препятствующих транспорту протонов от одного зёрна к другому. Более высокая концентрация CuO (например, 1 масс. %), вероятно, приведет к ухудшению ионного транспорта из-за полного покрытия зёрен фазой CuO , как показано на примере спекающей добавки NiO [4].

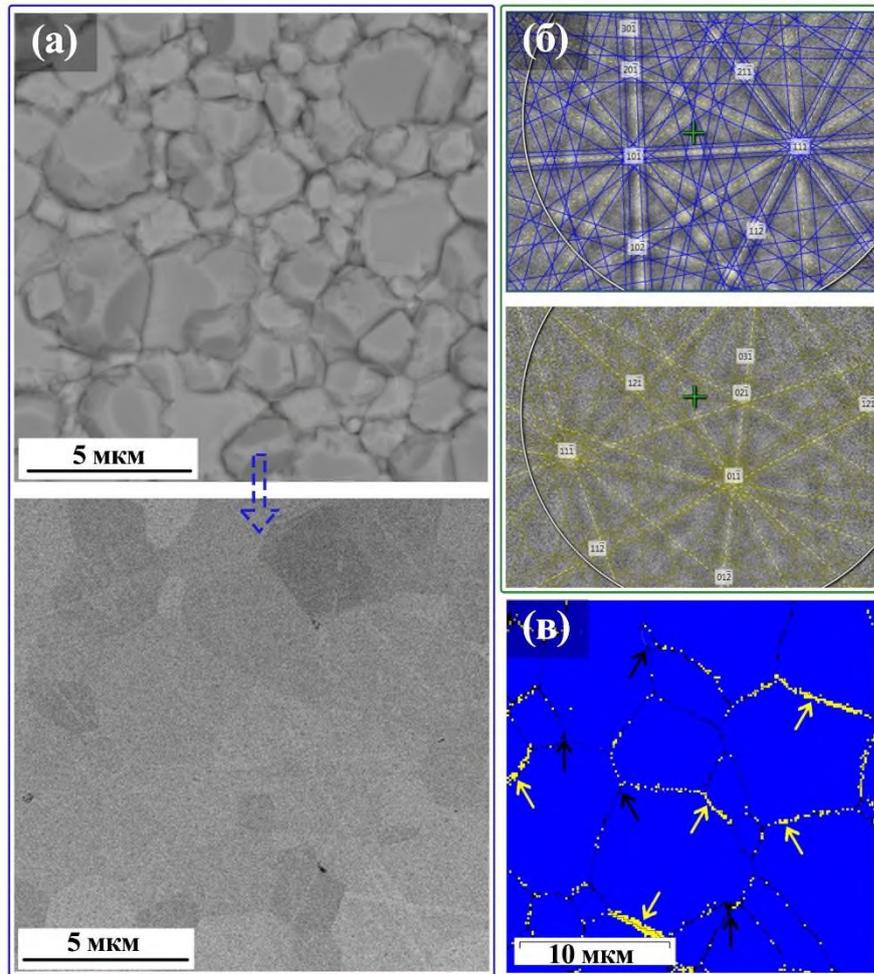


Рисунок А.3 – Обнаружение примесных фаз CuO по границам зерен керамики $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5$ масс.% CuO керамики с использованием методов РЭМ и EBSD: поверхность необработанной и отшлифованной керамики (а); линии Кикучи, соответствующие фазам $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и CuO (б); итоговое изображение распределения фаз: черные стрелки указывают на поры, желтые – на CuO (в)

Введение спекающей добавки CuO привело к существенному изменению микроструктуры, включая изменение размера зерна, площади контакта зерен и увеличения относительной плотности с 60 до 92%. Для оценки этих эффектов по сравнению с образцом, полученным без добавок, был использован метод импедансной спектроскопии, **рисунок А.4**. Как плотный, так и пористый материалы имеют близкие уровни объемной проводимости, что указывает на слабую связь между внутриверенным транспортом и микроструктурными изменениями. И наоборот, наблюдается существенная разница в зернограничной проводимости, влияющая также на общую электропроводность. Двумя основными факторами, ответственными за наблюдаемые тенденции, являются различная площадь контакта зерен и наличие/отсутствие наночастиц CuO на границах зерен.

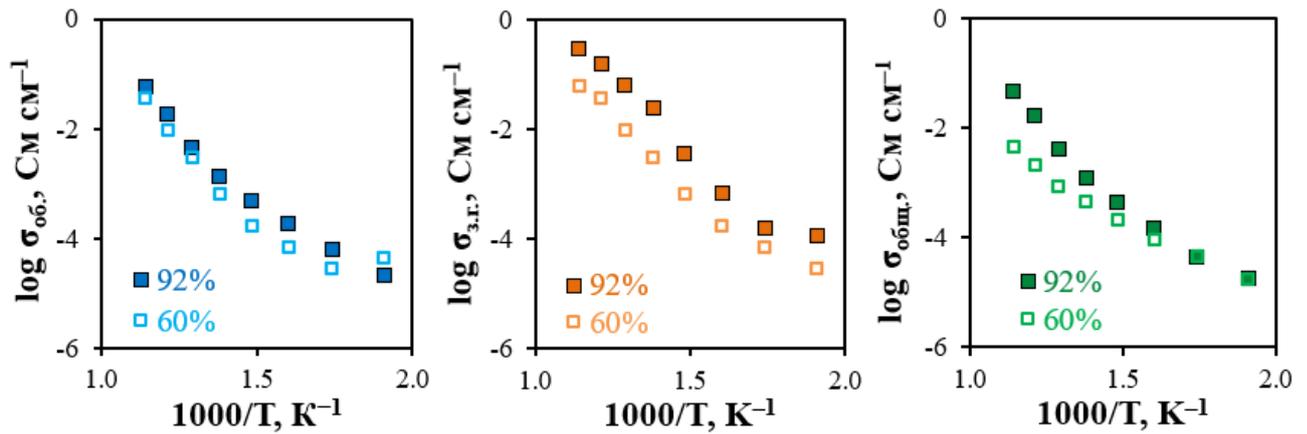


Рисунок А.4 – Зависимости объемной, зернограничной и общей проводимостей для керамических материалов $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученных без добавок (относительная плотность 60%) и с 0.5 мас.% CuO (относительная плотность 92%) в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм, $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм)

Транспортные свойства керамических материалов $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0,5$ масс.% CuO были также оценены в высокотемпературном диапазоне с использованием газовой атмосферы с различными парциальными давлениями кислорода (p_{O_2}) и паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}$). В окислительных условиях зависимость электропроводности пористого образца (без добавления CuO) от обратной температуры приобретает линейный вид, **рисунок А.5а**. При высоких температурах (750–900 °С) увлажнение воздуха не влияет на изменение проводимости, тогда как при более низких температурах наблюдаются заметные различия. Такое поведение можно объяснить с точки зрения особенностей химии дефектов и наличия областей, где одна парциальная проводимость преобладает над другими. В частности, нагрев приводит к увеличению электронной проводимости (при $p_{\text{O}_2} = \text{const.}$) и изменению протонной проводимости (при $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const.}$) за счет двух конкурирующих эффектов: увеличения подвижности протонов и уменьшения их концентрации (см. **рисунок А.2б**). Таким образом, независимость общей проводимости (в высокотемпературном диапазоне) от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ обусловлена преобладающей дырочной составляющей. При охлаждении вклад дырочной проводимости постепенно снижается. Как следствие, результирующая общая электропроводность становится чувствительной к изменению $p_{\text{H}_2\text{O}}$ из-за соответствующего изменения протонной составляющей. Эти наблюдения подтверждаются снижением средних значений энергии активации с 0.73 до 0.55 эВ при увеличении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в соответствии с эмпирическим соотношением $E_{a(\text{H})} < E_{a(\text{O})} < E_{a(\text{p})}$, обнаруженным для различных Ва-содержащих оксидов [5].

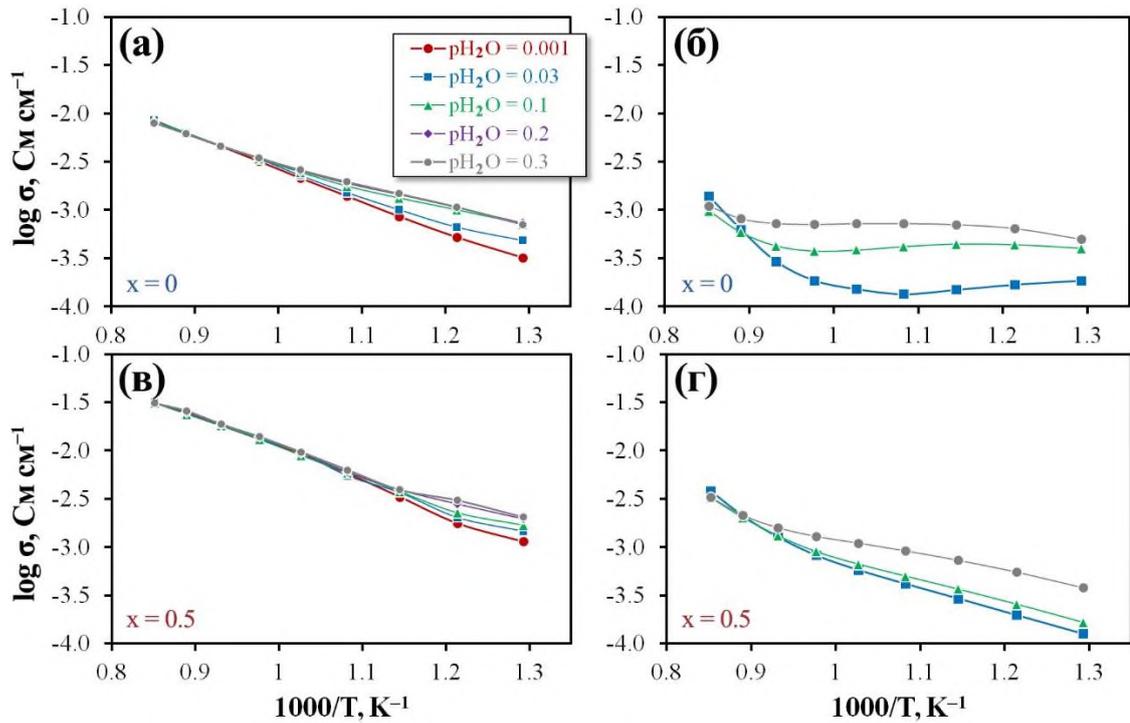


Рисунок А.5 – Общая электропроводность керамики $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x$ масс.% CuO как функция обратной температуры в окислительной (а и в) и восстановительной (б и г) атмосферах с различным парциальным давлением водяного пара

Интересные результаты были получены для восстановительных атмосфер (**рисунок А.5б**). Соответствующие зависимости имеют широкое температурное окно, в котором проводимость изменяется незначительно; только при температурах более $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводимость имеет тенденцию к увеличению. Чтобы понять возможную причину полученных результатов, была также измерена общая электропроводность плотного образца, содержащего CuO , (**рисунок А.5в,г**). Плотный образец демонстрирует более высокую проводимость в окислительных условиях (см. **рисунок А.6а**) с аналогичными изменениями при увлажнении воздуха. Однако при сравнении восстановительных атмосфер (**рисунок А.6б–г**) появляется область очень низких температур, в пределах которой проводимость пористого образца все еще выше, чем у плотного материала.

Как правило, уменьшение относительной плотности приводит к соответствующему ухудшению общей (и парциальной) проводимости. Это следует из асимметричной модели Брюггемана [6], описывающей образование композитоподобной системы, состоящей из основного керамического материала в качестве твердой фазы и пористого материала в качестве газовой фазы. Поэтому описанная тенденция, возникающая в окислительных атмосферах, ожидаема. Несмотря на то, что более высокая проводимость пористой керамики по сравнению с плотной при некоторых условиях не вполне согласуется с композитной теорией, вероятно, это

связано с выраженным поверхностным переносом протонов, наблюдаемым для различных пористых материалов [7,8].

Зависимость общей электропроводности плотного образца в восстановительной атмосфере приобретает линейную форму с кажущимися значениями энергии активации от 0.57 эВ для 3 об.% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ до 0.42 эВ для 30 об.% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (при 500–700 °С). Такие значения указывают на то, что протонная проводимость, демонстрируемая Cu-содержащим станнатом бария, улучшается при увлажнении водородной атмосферы. В высокотемпературном диапазоне (700–900 °С) кажущаяся энергия активации увеличивается в ~ 2 раза при доминировании кислород-ионной проводимости.

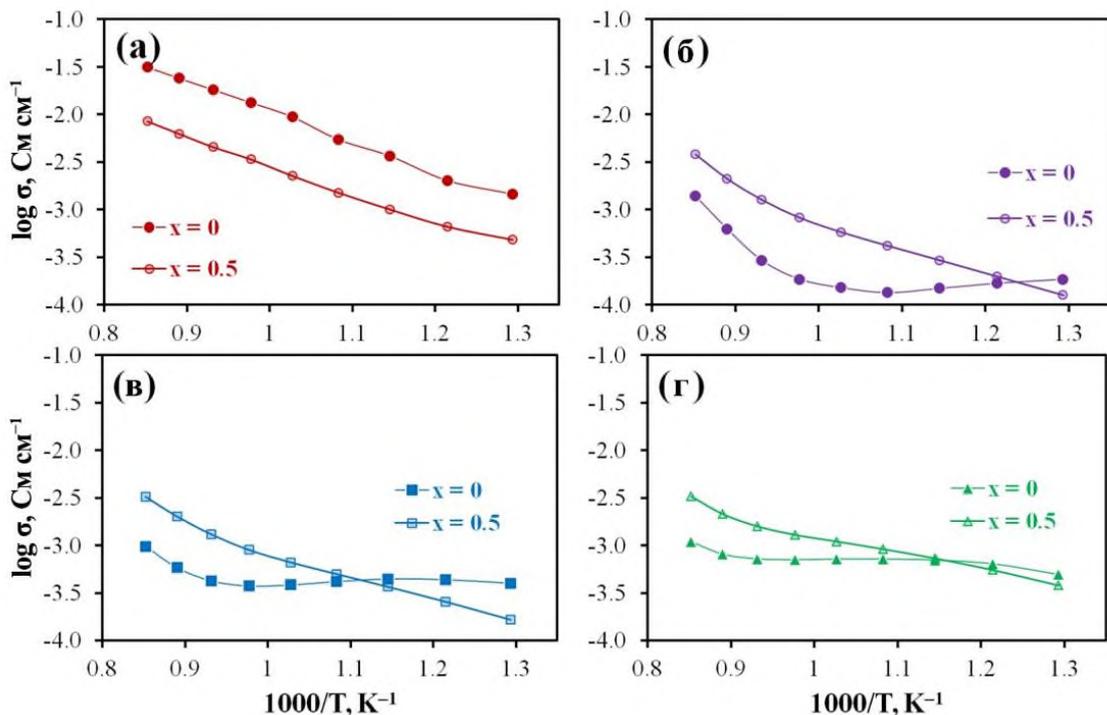


Рисунок А.6 – Сравнительный анализ транспортных свойств для $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x$ мас.% CuO: 3 об.% $\text{H}_2\text{O}/\text{воздух}$ (а), 3 об.% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (б), 10 об.% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (в) и 30 об.% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (г)

Исследования общей электропроводности при изменении парциального давления кислорода в широком диапазоне от 0.21 атм (влажный воздух) до 10^{-18} атм (сильно восстановительная атмосфера), представленные в [разделе 4.4.4](#) подтверждают выводы относительно транспортного поведения материалов.

Список литературы к Приложению А

1. Gorbova, E. Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 181, № 2. – P. 292–296.

2. Park, I. Enhanced sintering behavior mechanism of nanocrystalline $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by Cu doping / I. Park, J. Kim, J. Choi, H. Lee, J. Park, D. Shin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, № 18. – P. 7423–7429.
3. Gao, D. Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of CuO / D. Gao, R. Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 493, № 1–2. – P. 288–293.
4. Han, D. Detrimental effect of sintering additives on conducting ceramics: yttrium-doped barium zirconate / D. Han, S. Uemura, C. Hiraiwa, M. Majima, T. Uda // *ChemSusChem*. – 2018. – V. 11, № 23. – P. 4102–4113.
5. Schober, T. Criteria for the application of high temperature proton conductors in SOFCs / T. Schober, F. Krug, W. Schilling // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97, № 1–4. – P. 369–373.
6. Bruggeman, D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. A. G. Bruggeman // *Annalen der Physik*. – 1935. – V. 416. – P. 636–664.
7. Stub, S. Ø. Protonic surface conduction controlled by space charge of intersecting grain boundaries in porous ceramics / S. Ø. Stub, E. Vøllestad, T. Norby // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6, № 18. – P. 8265–8270.
8. Stub, S. Ø. Mechanisms of protonic surface transport in porous oxides: example of YSZ / S. Ø. Stub, E. Vøllestad, T. Norby // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 12817–12825.

Дополнительные материалы к Главе 5

Объемный и зернограничный транспорт образцов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ был исследован методом импедансной спектроскопии (см. [раздел 5.2.2](#)). Полученные спектры для всех образцов имеют несколько четко различимых полуокружностей, анализ которых методом эквивалентных электрических цепей позволяет отнести первую полуокружность к процессу объемного транспорта электролитного материала, следующую - к зернограничной составляющей и последнюю к свойствам электрода. При этом отмечено появление дополнительного процесса с малым значением сопротивления (см. [рисунок 5.18](#)), вклад которого не превышает 10% от общего сопротивления.

Природа этого процесса была дополнительно исследована на примере керамики состава $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5$ масс.% CuO методом электрохимической импедансной спектроскопии в широком диапазоне экспериментальных условий, включающем температуры 400–550 °С, парциальные давления кислорода 10^{-22} –0.21 атм и парциальные давления паров воды 10^{-5} и 0.03 атм с помощью специально сконструированной установки (получен патент № RU 2 804 606 C1), [рисунок Б.1](#). Также был использован метод распределения времен релаксации (DRT) для оценки вклада каждого из электролитных процессов, путем определения их сопротивления, емкости и частотной характеристики.

Дополнительный процесс характеризуется промежуточными значениями емкостей (от $1.3 \cdot 10^{-8}$ до $6.1 \cdot 10^{-8}$ Ф см⁻¹) и частот (от $2.0 \cdot 10^2$ до $3.6 \cdot 10^4$ Гц), находясь между значениями объемного и зернограничного процессов ([рисунок Б.2](#)). Электропроводность изменяется в диапазоне 0.7–3.6 мСм см⁻¹ и 1.2–10.7 мСм см⁻¹ для сухой и влажной атмосферы соответственно (см. [рисунок Б.2а](#)). Следует отметить, что в этом процессе проявляется ряд общих тенденций, связанных с объемными свойствами. К ним относятся более высокая ионная проводимость во влажной атмосфере (т.е. положительный отклик на увлажнение), а также энергии активации порядка 0.5–0.6 эВ для промежуточных значений $p\text{O}_2$ (т.е. в пределах электролитической области), что характерно для классических протонных проводников.

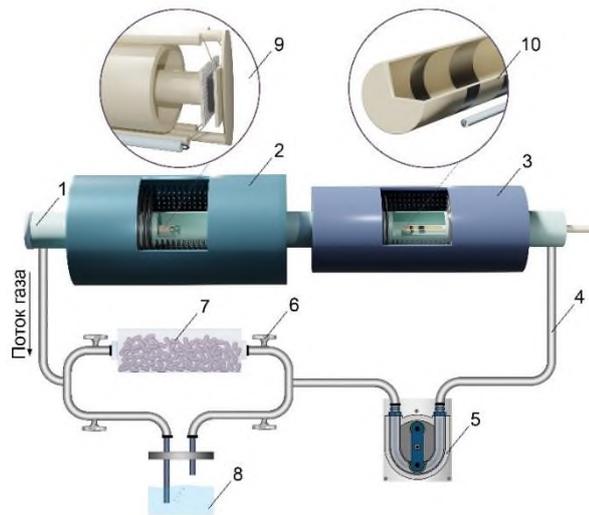


Рисунок Б.1 – Упрощенная схема экспериментальной установки для исследования транспортных свойств протонпроводящего электролита $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ масс.}\% \text{ CuO}$: 1 – общая труба, соединяющая две печи; 2 – низкотемпературная печь для измерений ЭИС; 3 – высокотемпературная печь для установки и регулирования $p\text{O}_2$; 4 – система рециркуляции газа, состоящая из рециркуляционного насоса (5), клапанов (6), цеолитовой колонки (7) и термостатируемого барботера с водой (8). Исследуемая электрохимическая ячейка (9) подключена к потенциостату/гальваностату и анализатору частот, а система регулирования $p\text{O}_2$ (10) – к микропроцессору Zirconia-318

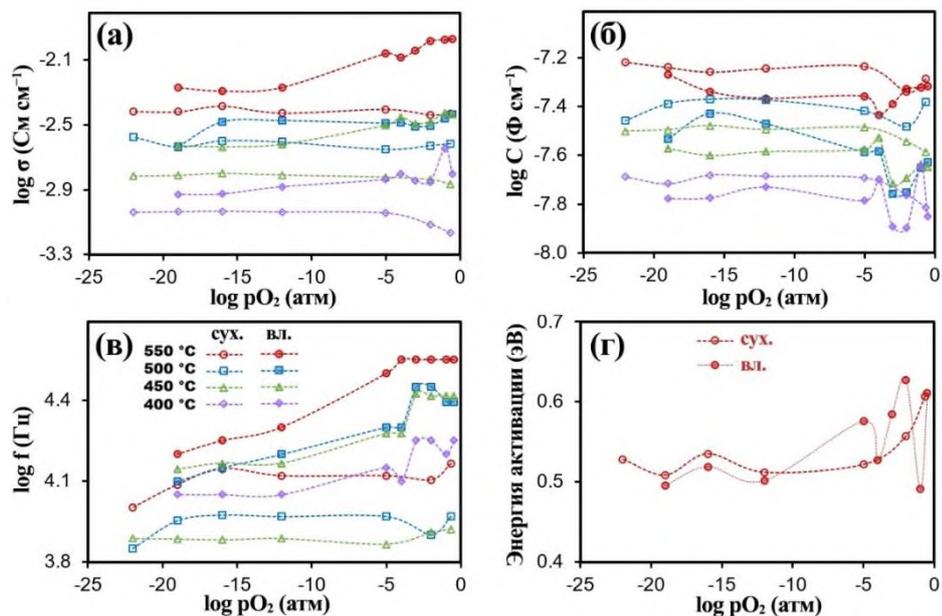


Рисунок Б.2 – Результаты DRT-анализа дополнительного процесса для керамического материала $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ масс.}\% \text{ CuO}$ при различных температурах и $p\text{O}_2$ в сухой ($p\text{H}_2\text{O} = 10^{-5} \text{ атм}$) и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03 \text{ атм}$) атмосферах: зависимости электропроводности (а), емкости (б), частоты (в) и энергии активации (г)

Как было подробно представлено в **Приложении А**, при введении 0.5 масс.% спекающей добавки CuO часть границ зерен остается чистой, а часть покрыта CuO. Если предположить, что микроструктурные особенности $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0,5 \text{ мас. \% CuO}$ аналогичны, то зернограничный процесс может быть связан с тем, что границы зерен постоянно покрыты фазой оксида меди, поскольку она не обладает признаками протонной проводимости, что приводит к отрицательному отклику ионной проводимости при увлажнении и неожиданно высоким кажущимся энергиям активации во влажных условиях (**рисунок Б.3**). Напротив, дополнительный процесс может быть связан с чистыми (не покрытыми CuO или частично покрытыми) границами зерен, которые допускают транспорт протонов, что соответствует традиционным тенденциям, наблюдаемым для протонпроводящих оксидов.

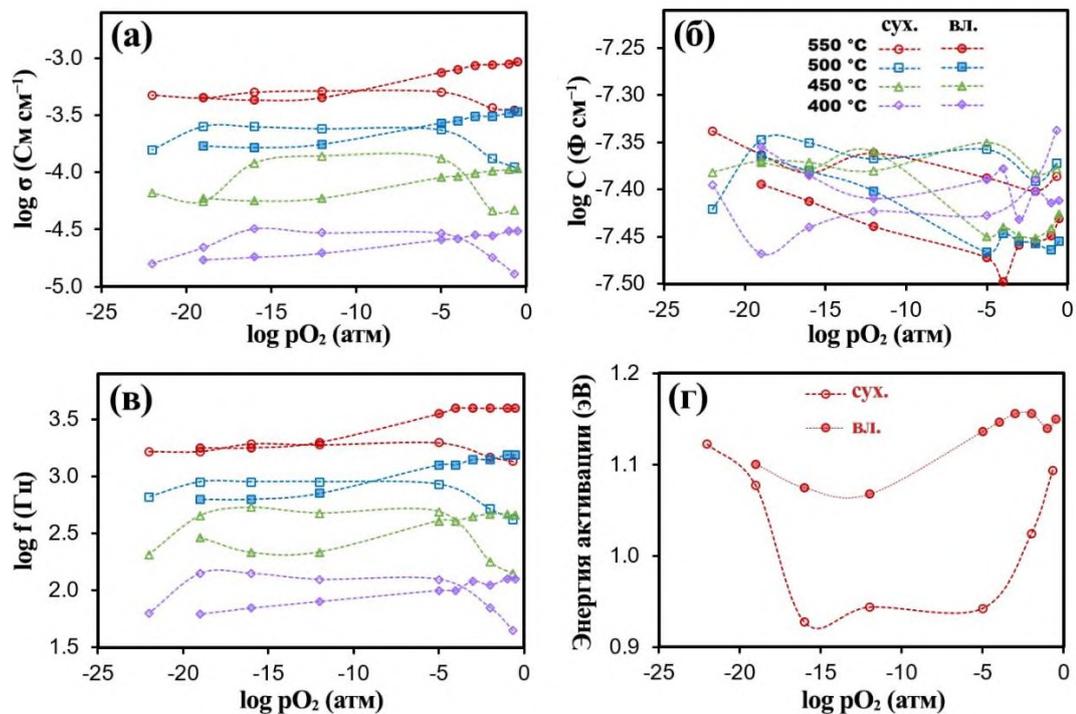


Рисунок Б.3 – Результаты DRT-анализа зернограничного процесса для керамического материала $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ масс.\% CuO}$ при различных температурах и $p\text{O}_2$ в сухой ($p\text{H}_2\text{O} = 10^{-5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$ атм) атмосферах: зависимости электропроводности (а), емкости (б), частоты (в) и энергии активации (г)

Известно, что введение небольшого количества спекающих добавок благоприятно сказывается на уплотнении керамики и улучшает зернограничную проводимость по сравнению с таковой для пористых керамических материалов (см. I часть **таблицы Б.1**) [1–9]. Однако в рамках данного исследования впервые были обнаружены два типа границ зерен, один из которых показал более высокую проводимость в отсутствие спекающих добавок. Такой вывод согласуется

с другими экспериментальными данными, свидетельствующими о негативном влиянии спекающих добавок на зернограничный транспорт, когда сравнение проводится для образцов плотной керамики, см. II часть **таблицы Б.1** [10–14].

Несмотря на то, что результаты, полученные в ходе данного исследования, позволяют сделать важные выводы, стоит отметить, что рассмотренные экспериментальные данные были получены для одного состава $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ масс.}\% \text{ CuO}$. Для понимания закономерностей низкотемпературных транспортных свойств протонпроводящих оксидов необходимо проанализировать аналогичные материалы как со спекающими добавками, так и без них, используя аналогичные методики электрохимических измерений.

Таблица Б.1 – Сравнение зернограничных (удельных зернограничных) проводимостей для образцов протонпроводящей керамики, полученных без и с использованием спекающих добавок: ρ – относительная плотность; D – (средний) размер зерна; T – температура; p_{H_2O} – парциальное давление паров воды; $\sigma_{з.г.}$ – зернограничная проводимость; $\sigma_{з.г.(уд)}$ – удельная зернограничная проводимость

Состав	x	ρ (%)	D (мкм)	T (°C)	Атмосфера	p_{H_2O} (атм)	$\sigma_{з.г.}$ (См см ⁻¹)	$\sigma_{з.г.(уд)}$ (См см ⁻¹)	Источник
I Сравнение пористых и плотных керамических материалов									
BaZr _{0.5} Ce _{0.3} Y _{0.2-x} Cu _x O _{3-δ}	0	89	0.9	300	H ₂	0.03	4.01·10 ⁻⁴	–	[1]
	0.05	96.6	3.3				1.20·10 ⁻²	–	
	0.1	95.5	3				9.00·10 ⁻⁴	–	
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	0	–	–	300	H ₂	dry	–	1.83·10 ⁻¹²	[2]
BaZr _{0.8} Y _{0.2-x} Ni _x O _{3-δ}	0.05	98	0.09				–	1.27·10 ⁻¹⁰	
BaZr _{0.8} Y _{0.2-x} Co _x O _{3-δ}	0.05	96	0.05				–	4.52·10 ⁻¹¹	
BaZr _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} + x масс.% NiO	0	91	0.4		1:19 (H ₂ :Ar)	0.027	5.44·10 ⁻⁵	–	[3]
	0.2	95	0.7				4.82·10 ⁻⁴	–	
BaCe _{0.3} Zr _{0.55} Y _{0.15} O _{3-δ} + x масс.% ZnO	0	86.6	–	300	Вл. H ₂	0.03	1.91·10 ⁻⁴	–	[4]
	1	97.6	–				3.49·10 ⁻⁴	–	
BaSn _{0.8} Sc _{0.2} O _{3-δ} + x масс.% CuO	0	70	0.05–1.5	300	Вл. воздух	0.03	7.12·10 ⁻⁵	–	[5]
	0.5	97	1.6				1.57·10 ⁻⁴	–	
BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-δ}	0	90	1.0	310	Вл. N ₂	0.026	7.59·10 ⁻⁵	–	[6]
BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-δ} + x mol% NiO	4	>95	1.11				1.32·10 ⁻⁴	–	
BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-δ} + x мол.% BaNiO	4	>95	1.83				1.78·10 ⁻⁴	–	
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} + x масс.% ZnO	0	68	–	300	Вл. 5% H ₂	0.03	8.57·10 ⁻⁶	–	[7]
	1	96	–				7.62·10 ⁻⁵	–	
BaCe _{0.35} Zr _{0.5} Y _{0.15} O _{3-δ} + x масс.% ZnO	0	95	–	300	4% H ₂ /Ar	0.01	1.61·10 ⁻⁴	–	[8]
BaCe _{0.5} Zr _{0.3} Y _{0.2} O _{2.9} + x масс.% ZnO	2	99	–				2.01·10 ⁻⁴	–	
BaCe _{0.85} Y _{0.15} O _{2.925} + x мол.% CuO	0	96	0.5–1.5	400	5% H ₂ /Ar	0.03	2.15·10 ⁻³	–	[9]
	0.75	97	–				1.01·10 ⁻⁴	–	
	1.5	98	–				4.51·10 ⁻³	–	
II Сравнение плотных керамических материалов									
BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-δ} + x мол.% CuO	0	>97	1.05	300	Вл. Ar	0.03	9.68·10 ⁻⁴	–	[10]
	1	>97	1.24				7.00·10 ⁻⁵	–	
BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-δ} + x мол.% ZnO	0	>97	1.05	300	Вл. Ar	0.03	9.68·10 ⁻⁴	–	[10]
	4	>97	0.67				9.76·10 ⁻⁵	–	
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} + x мол.% NiO	0	Высокая*	–	300	H ₂	0.05	2.60·10 ⁻³	–	[11]
	1	Высокая*	–				2.74·10 ⁻⁴	–	
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} + x мол.% CuO	0	Высокая*	–	300	H ₂	0.05	2.60·10 ⁻³	–	[11]
	1	Высокая*	–				1.10·10 ⁻³	–	
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} + x масс.% ZnO	0	Высокая*	–	300	H ₂	0.05	2.60·10 ⁻³	–	[11]

	1	Высокая*	–				$5.91 \cdot 10^{-4}$		
BaCe _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-δ} + x мол.% ZnO	0	Высокая*	1.3	300	5% H ₂ /Ar	0.025	–	$2.36 \cdot 10^{-6}$	[12]
	5	Высокая*	~6.2				–	$3.72 \cdot 10^{-8}$	
BaCe _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-δ} + x мол.% MnO ₂	0	Высокая*	1.3	300	5% H ₂ /Ar	0.025	–	$2.36 \cdot 10^{-6}$	[12]
	5	Высокая*	~3.3				–	$2.11 \cdot 10^{-8}$	
BaCe _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-δ} + x мол.% Fe ₂ O ₃	0	Высокая*	1.3	300	5% H ₂ /Ar	0.025	–	$2.36 \cdot 10^{-6}$	[12]
	5	Высокая*	3.3				–	$1.72 \cdot 10^{-7}$	
BaSn _{0.75} Y _{0.25} O _{3-δ} + x мол.% ZnO	0	~95	1–2	300	Вл. воздух	0.021	$3.64 \cdot 10^{-4}$	–	[13]
	4	~97	1–2				$3.90 \cdot 10^{-4}$	–	
Ba _{1.015} Zr _{0.664} Ce _{0.2} Y _{0.136} O _{3-δ} + x масс.% NiO	0	~95	0.5	200	3% H ₂ /Ar	0.02	–	$1.09 \cdot 10^{-9}$	[14]
	1	~95	4–5				–	$9.66 \cdot 10^{-10}$	

Примечание:

* оценка произведена по микрофотографиям.

Список литературы к Приложению Б

1. Guo, R. Enhanced sintering and electrical properties of proton-conducting electrolytes through Cu doping in $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / R. Guo, L. Yang, Y. Wang, Y. Xiao, R. Guan, M. Wang, T. He // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48, № 8. – P. 11793–11804.
2. Aarathi, U. Grain boundary space charge modulation in $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ with transition metal (M= Ni, Co, Fe, and Zn) co-doping / U. Aarathi, K. S. Babu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, № 53. – P. 29356–29366.
3. Chen, M. Densification and electrical conducting behavior of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting ceramics with NiO additive / M. Chen, D. Chen, K. Wang, Q. Xu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 781. – P. 857–865.
4. Nasani, N. Exploring the impact of sintering additives on the densification and conductivity of $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for protonic ceramic fuel cells / N. Nasani, Z. Shakel, F. J. Loureiro, B. B. Panigrahi, B. B. Kale, D. P. Fagg // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 862. – P. 158640.
5. Mineev, A. M. Maintaining pronounced proton transportation of solid oxides prepared with a sintering additive / A. M. Mineev, I. A. Zvonareva, D. A. Medvedev, Z. Shao // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9, № 25. – P. 14553–14565.
6. Nasani, N. Conductivity recovery by redox cycling of yttrium doped barium zirconate proton conductors and exsolution of Ni-based sintering additives / N. Nasani, D. Pukazhselvan, A. V. Kovalevsky, A. L. Shaula, D. P. Fagg // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 339. – P. 93–102.
7. Tao, S. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO_3 sintered at 1325°C / S. Tao, J. T. Irvine // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180, № 12. – P. 3493–3503.
8. Baral, A. K. Reduction in sintering temperature of stable proton conductor $\text{BaCe}_{0.35}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by sol–gel method and its transport properties / A. K. Baral // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 272. – P. 107–111.
9. Presto, S. Effect of CuO on microstructure and conductivity of Y-doped BaCeO_3 / S. Presto, M. Viviani // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 295. – P. 111–116.
10. Ji, H. Influence of sintering activators on electrical property of $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte / H. Ji, B. Kim, J. Son, K. J. Yoon, J. Lee // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 507. – P. 230296.
11. Han, D. Detrimental effect of sintering additives on conducting ceramics: yttrium-doped barium zirconate / D. Han, S. Uemura, C. Hiraiwa, M. Majima, T. Uda // *ChemSusChem*. – 2018. – V. 11, № 23. – P. 4102–4113.
12. Nikodemski, S. Ionic transport modification in proton conducting $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with transition metal oxide dopants / S. Nikodemski, J. Tong, C. Duan, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 294. – P. 37–42.
13. Wang, Y. Influence of ZnO additive on the properties of Y-doped BaSnO_3 proton conductor / Y. Wang, A. Chesnaud, E. Bevillon, J. Yang, G. Dezanneau // *Materials Science and Engineering: B*. – 2011. – V. 176, № 15. – P. 1178–1183.
14. Huang, Y. Effect of Ni on electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ce,Y})\text{O}_{3-\delta}$ as electrolyte for protonic ceramic fuel cells / Y. Huang, R. Merkle, D. Zhou, W. Sigle, P. A. Van aken, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2023. – V. 390. – P. 116113.

Изготовление полуэлементов ТОТЭ планарной конструкции методом каландрования

Полуэлементы ТОТЭ планарной конструкции могут быть получены методом каландрования (прокатки), отличающимся простотой, доступностью материалов и оборудования, возможностью контроля толщины слоев [1,2]. Конструкция полуэлемента ТОТЭ включает слои электролита, функционального и несущего анода, совместно пропущенные между вращающимися валками с регулируемой толщиной зазора. Отдельно слои, состоящие из керамического порошка, связующего (каучуковый клей: каучук, растворенный в смеси ацетона и нефтяного растворителя), пластификатора (дибутилфталат), растворителя (ацетон) и порообразователя (картофельный крахмал) в разных соотношениях получали также путем прокатки.

Для изготовления полуэлементов ТОТЭ с использованием материалов на основе станната бария формировали слои следующих составов:

1. Электролит: керамический порошок $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ + 0.5 масс.% CuO, каучуковый клей, дибутилфталат, ацетон;
2. Функциональный анод: смесь керамических порошков BaSnO_3 и NiO в массовом соотношении 40:60, каучуковый клей, дибутилфталат, ацетон, картофельный крахмал (20 масс.%);
3. Несущий анод: смесь керамических порошков BaSnO_3 и NiO в массовом соотношении 30:70, каучуковый клей, дибутилфталат, ацетон, картофельный крахмал (20 масс.%).

Полуэлементы спекали при температуре 1500 °С в течение 15 ч.

На [рисунке В.1](#) представлена микрофотография спеченного полуэлемента и данные элементного анализа. Несмотря на высокую температуру спекания и длительное время выдержки фазового взаимодействия между слоями не наблюдается. Кроме того, для полученного образца отмечена хорошая адгезия между функциональными слоями, отсутствие трещин и развитая пористость. Толщина электролита составила 25 мкм ([рисунком В.2](#)), что находится в рамках оптимальных значений (см. [таблицу 1.1](#)). Тем не менее, электролитный слой имеет открытую пористость, которая наблюдалась также для образцов, полученных при варьировании количества связующего, температуры спекания и времени выдержки. Таким образом, предложенный метод может быть использован для изготовления полуэлементов ТОТЭ на основе станната бария при решении проблем, связанных с недостаточным уплотнением электролита.

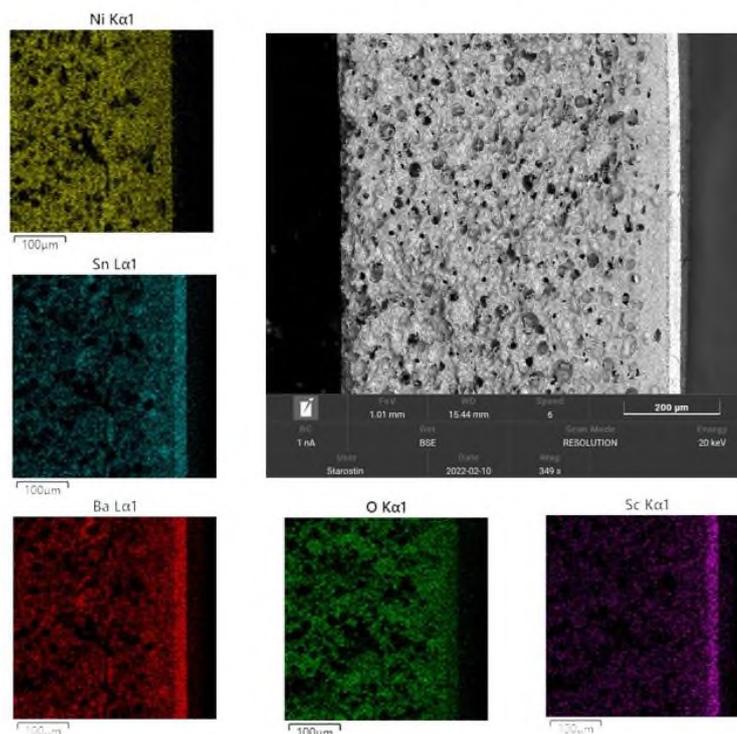


Рисунок В.1 – Микрофотография спеченного полуэлемента на основе $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5$ масс.% CuO в качестве электролита и никель-кермета состава $\text{BaSnO}_3 + \text{NiO}$ в качестве анода, а также данные элементного анализа

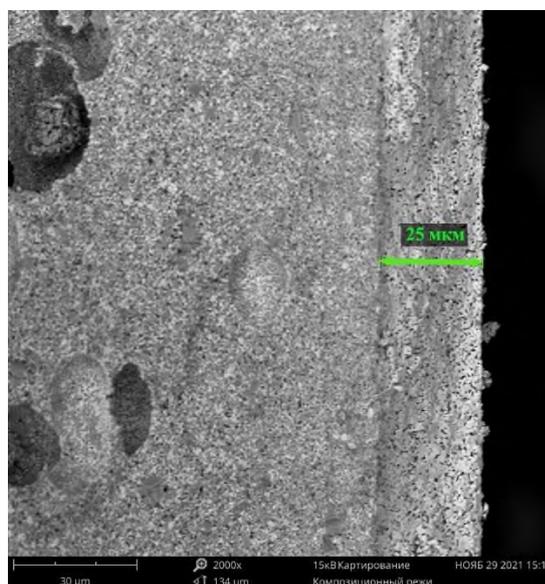


Рисунок В.2 – Микрофотография фрагмента спеченного полуэлемента на основе $\text{BaSn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5$ масс.% CuO в качестве электролита и никель-кермета состава $\text{BaSnO}_3 + \text{NiO}$ в качестве анода

Список литературы к Приложению В

- [1] Kim, J. Enhanced sinterability and electrochemical performance of solid oxide fuel cells via a roll calendaring process / J. Kim // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7, № 16. – P. 9958–9967.

[2] Medvedev, D. A tape calendring method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 210. P. 681–688.