

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Старостина Инна Анатольевна

Синтез и физико-химические свойства протонных проводников на основе
станната бария

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Медведев Дмитрий Андреевич, доктор химических наук.

Официальные оппоненты:

Красненко Татьяна Илларионовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем;

Шляхтина Анна Викторовна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (г. Москва), главный научный сотрудник отдела кинетики и катализа, лаборатория функциональных нанокompозитов;

Симоненко Николай Петрович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва), старший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров.

Защита состоится «14» декабря 2023 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5355>.

Автореферат разослан « » ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 с использованием 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 до средних, т.е. от 500 до 800 °C. 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 атмосферах, 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 $Ba(Ce,Zr)O_3$ [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 с точки зрения протонного транспорта. 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.

Задачи работы:

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 химической и термической 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 части 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.

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 $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ и $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ 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, указанных ниже, в Главе 2. 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: XXX Зимняя Школа по химии твердого тела (Екатеринбург, 2021 г.); Solid State Proton Conductors (Штудгарт, Германия, 2021 г.); V Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2021 г.); XXXII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (Екатеринбург, 2022 г.); IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2022 г.); 16th International meeting «Fundamental problems of solid state ionics» (Черноголовка, 2022 г.); IV Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, 2022 г.); Первый и второй Всероссийские семинары «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик, 2022 и 2023 г.); XIX Российская конференция "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов", посвященная 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (Екатеринбург, 2023 г.).

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 10 статьях в рецензируемых журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, и 1 патенте РФ.

Структура 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, отмечены степень разработанности темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, обоснованы цель и задачи исследования.

В **главе 1 «Литературный обзор»** 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.

В **главе 2 «Экспериментальные методы»** отражены экспериментальные методы получения порошковых и плотных керамических материалов, а также методики исследования их физико-химических свойств. Порошки на основе церата и цирконата бария с различным содержанием олова, $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, \text{ и } 0.2$) и $BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4 \text{ и } 0.5$), были получены с применением методов цитрат-нитратного сжигания и твердофазного синтеза соответственно. Для получения материалов на основе станната бария составов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ и $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) твердофазный метод синтеза был определен как оптимальный. Керамические образцы всех составов изготовлены с применением 0.5 масс.% CuO в качестве спекающей добавки. Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных керамических образцов исследовали на воздухе методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах D/MAX-2200VL/PC и Rigaku MiniFlex 600, высокотемпературный рентгенофазовый анализ был реализован на дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенный высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500 в диапазоне температур от комнатной до 1000 °C каждые 50 °C. 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. Микроструктура керамических материалов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Mira 3 LMU (Tescan s.r.o., Чешская Республика), оснащенного эмиссионным катодом Шоттки и детектором 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. Качественный и количественный элементный анализ полученных керамических материалов был проведен с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Термогравиметрический анализ был проведен с использованием термоанализатора Netzsch STA Jupiter 449 F3, оснащенного генератором водяного пара Adrop Asteam DV2МК при охлаждении от 1000 до 100 °C.

Термическое расширение керамических образцов исследовали методом дилатометрии (Netzsch DIL 402 PC) на воздухе в диапазоне температур от 100 до 1000 °C. Химическую устойчивость исследуемых материалов к углекислому газу исследовали путем определения фазового состава методом РФА после выдержки измельченной керамики в потоке чистого CO₂ при 800 °C в течение 10 ч. Химическую устойчивость к парам воды

исследовали аналогично после выдержки порошков в потоке воздуха при 700 °С, пропущенном через кипящую воду, в течение 10 ч.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) был использован для определения объемных и зернограничных компонентов в общей проводимости полученных материалов. Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц в сухой и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм) атмосферах воздуха с использованием потенциостата/гальваностата Amel 2550 (Италия), подключенного к анализатору частотных характеристик Materials M520 (Италия), при охлаждении от 600 до 250 °С. Общая электропроводность плотных керамических материалов была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе при охлаждении от 900 до 600 °С как в зависимости от парциального давления кислорода (p_{O_2}), так и в различных газовых атмосферах (воздух, азот, водород) с заданной влажностью ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$, 0.03 и 0.1 атм) при 500–900 °С.

В главе 3 «Модификация оловом материалов на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 » продемонстрировано влияние частичной модификации оловом на микроструктурные, 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 ($\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$).

Функциональные свойства материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5)

Полученные образцы являются однофазными, кристаллизуются в кубическую структуру перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Введение олова привело к уменьшению как параметров решетки (таблица 1), что связано с разницей между ионными радиусами олова ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.69$ Å) и церия ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.87$ Å). Кроме того, 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, указывая, что олово является аналогом циркония с точки зрения ингибирования спекания материалов на основе BaCeO_3 . Приемлемая химическая устойчивость всех исследуемых образцов в CO_2 - и H_2O -содержащих атмосферах была подтверждена методом РФА (рисунок 1), что качественно согласуется с толеранс-фактором Гольдшмитда (t), величина которого близка к единице.

Таблица 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 , Å | 4.302 | 4.279 | 4.252 | уменьшение |
| $V_{\text{общ.}}$, Å ³ | 79.64 | 78.40 | 76.77 | уменьшение |
| R_{wp} , % | 7.63 | 7.60 | 10.40 | – |
| R_{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 |
| $V_{\text{св.}}$, Å ³ | 26.51 | 25.41 | 23.92 | уменьшение |
| $V_{\text{св.}}$, % | 33.3 | 32.4 | 31.2 | уменьшение |

Электропроводность образцов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ была исследована во влажном воздухе, влажном азоте и влажном водороде ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ и 0.1 атм). Увеличение концентрации олова приводит к снижению общей электропроводности во всех газовых атмосферах. С учетом типа газовой атмосферы общая проводимость для всех трех образцов имеет тенденцию к уменьшению в последовательности воздух → азот → водород и к увеличению при увлажнении водорода (от $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм до $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ атм), рисунок 2.

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 р-типа. Другими словами, материалы $BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-\delta}$ являются смешанными ионно-электронными проводниками в окислительных условиях и преимущественно ионными – в восстановительных атмосферах при высоких температурах, в то же время при относительно низких температурах преобладает ионная проводимость во всем диапазоне p_{O_2} . Во влажном водороде проводимость увеличивается по мере увлажнения из-за роста концентрации протонных дефектов (рисунок 3). При этом проводимость во влажном водороде слабо изменяется в зависимости от температуры, проявляя практически нулевое значение кажущейся энергии активации. Это может быть связано с двумя конкурирующими эффектами: снижением протонной проводимости при постепенном увеличении температуры (рисунок 3) и соответствующим увеличением кислород-ионной проводимости.

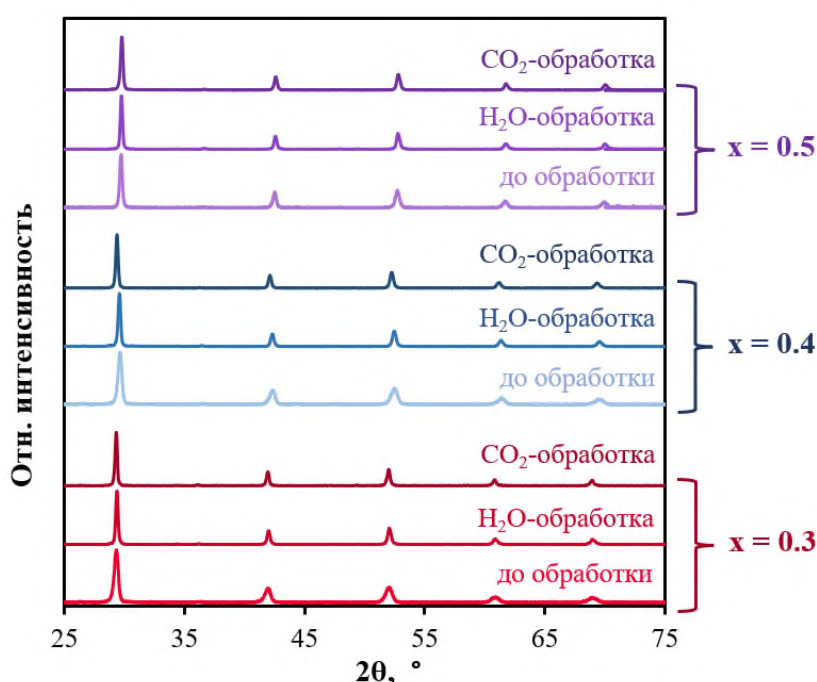


Рисунок 1 – Рентгенограммы керамических образцов $BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-\delta}$, до и после обработки в потоке CO_2/H_2O

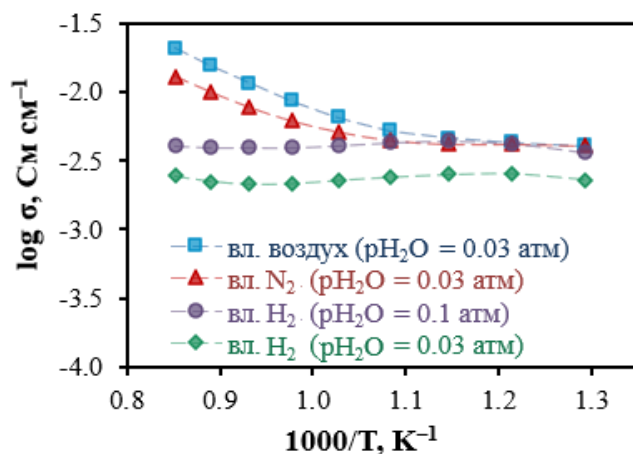


Рисунок 2 – Температурные зависимости общей электропроводности для керамического образца состава $BaCe_{0.5}Sn_{0.3}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ в атмосферах влажного воздуха, азота и водорода

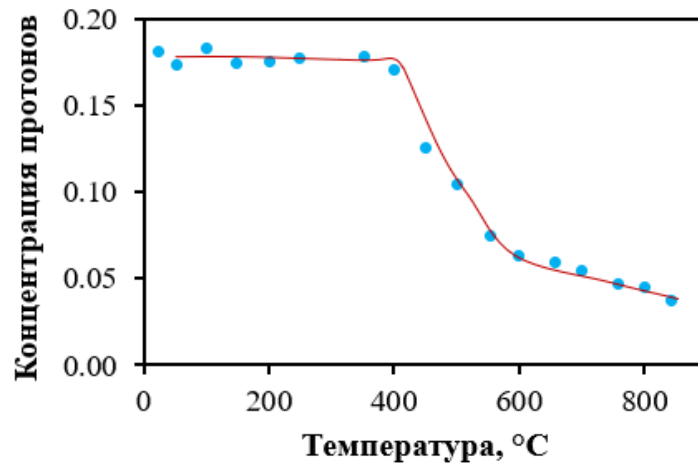


Рисунок 3 – Температурная зависимость концентрации протонов для $\text{BaCe}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном азоте ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм), полученная по данным термогравиметрии

В соответствии с результатами импедансной спектроскопии (рисунок 4), 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.

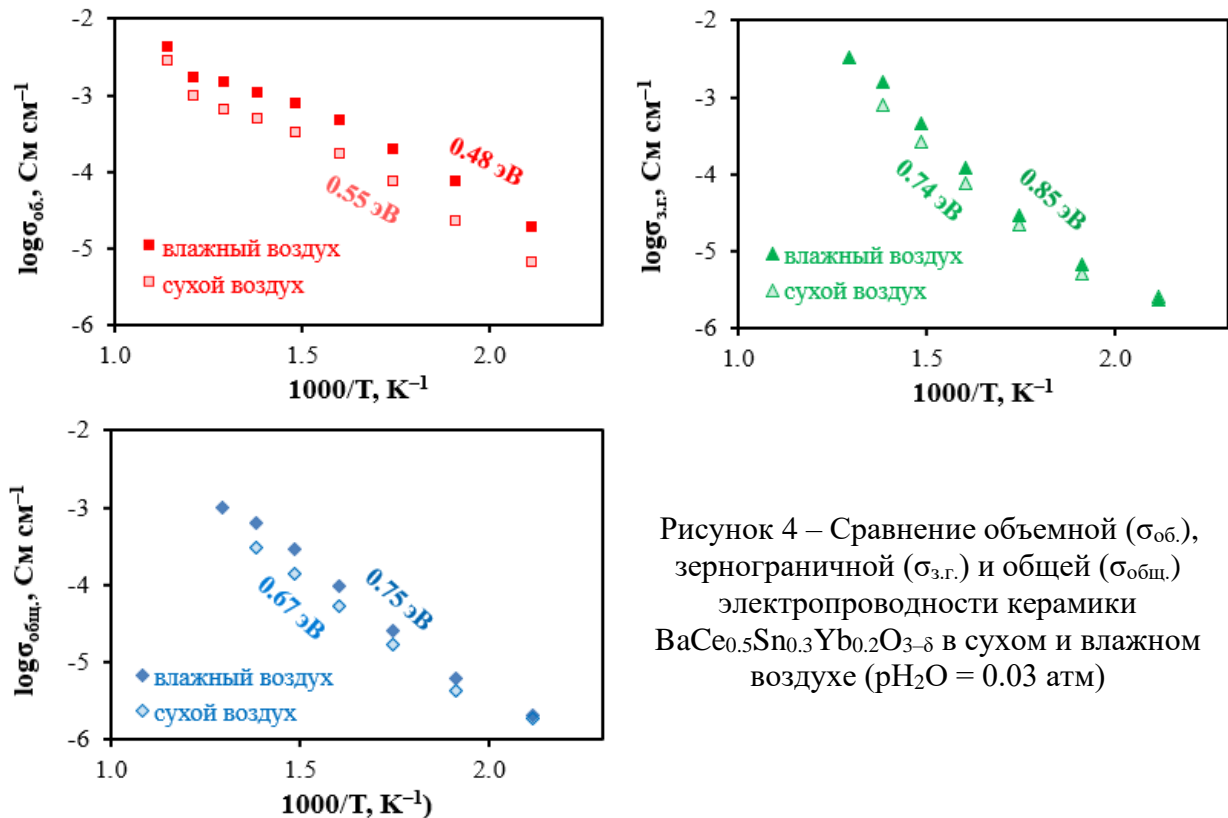


Рисунок 4 – Сравнение объемной ($\sigma_{\text{об}}$), зернограничной ($\sigma_{\text{з.г}}$) и общей ($\sigma_{\text{общ}}$) электропроводности керамики $\text{BaCe}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в сухом и влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм)

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.

Функциональные свойства материалов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2)

Полученные материалы были идентифицированы как однофазные с кубической структурой перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Параметры решетки уменьшаются незначительно с увеличением концентрации олова из-за близких ионных радиусов олова ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.69 \text{ \AA}$) и циркония ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$). Согласно результатам растровой электронной микроскопии увеличение концентрации олова с $x = 0$ до $x = 0.2$ приводит к соответствующему уменьшению медианного размера зерна с 0.97 до 0.39 мкм .

С помощью термогравиметрических исследований выявлено, что концентрация протонов с постепенным понижением температуры увеличивается, достигая приблизительно постоянного значения, соответствующего пределу гидратации для конкретного состава при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, рисунок 5. При этом степень гидратации увеличивается с ростом концентрации олова, достигая практически теоретического уровня для $x = 0.2$ (вставка на рисунке 5). Полученные результаты могут быть связаны с более высоким уровнем электроотрицательности олова (1.96 против 1.33 у циркония), приводящему к ослаблению энергии связи $\text{Sn}(\text{Zr})\text{-O}$, в результате чего кислородные вакансии могут легче мигрировать и взаимодействовать с водяным паром.

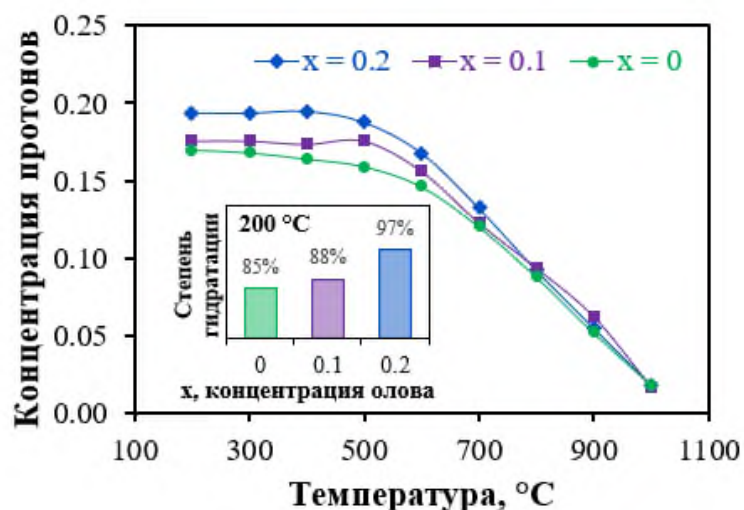


Рисунок 5 – Температурная зависимость концентрации протонов для $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном аргоне ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \text{ атм}$); степень гидратации при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (вставка)

При исследовании транспортных свойств материалов $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ выявлен смешанный ионно-электронный характер их проводимости в окислительных атмосферах, а также ионный – в восстановительных. Общая электропроводность образца $\text{BaZr}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ является наиболее высокой среди полученных керамических материалов, достигая при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 17.8 мСм см^{-1} во влажном воздухе и 5.4 мСм см^{-1} во влажном водороде. Кроме того, введение 10 мол.% олова приводит к росту ионной, объемной и зернограничной составляющих общей электропроводности (рисунок 6). Этот эффект достигается за счет увеличения способности материалов к гидратации. Однако дальнейшее увеличение концентрации олова (до 20 мол.%) приводит к уменьшению размеров зерен керамики, что затрудняет зернограничный перенос.

Таким образом, транспортные свойства определяются конкурирующими процессами: уменьшением среднего размера зерна и увеличением способности к гидратации. В этой связи, низкая степень замещения циркония оловом (10 мол.%) улучшает электропроводность материалов на основе цирконата бария, представляя собой перспективный подход для разработки новых протонпроводящих электролитов для высокотемпературных применений.

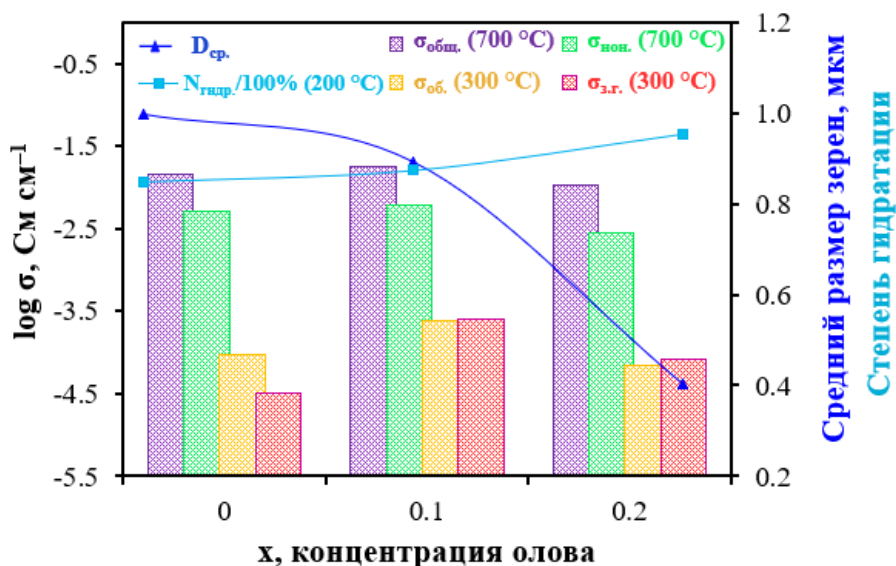


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости микроструктурных и электротранспортных свойств керамических материалов $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$

В главе 4 «Физико-химические свойства Sc-допированного станната бария» представлен комплексный анализ, связывающий влияние внешних факторов, реализуемых при работе протонно-керамических топливных элементов (температуры, состава атмосферы и парциального давления водяного пара), на термомеханические и транспортные свойства скандий-допированного станната бария в широком диапазоне концентрации допанта.

Структурные и термомеханические свойства $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$

При комнатной температуре полученные образцы ($0 \leq x \leq 0.4$) являются однофазными с кубической структурой перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Увеличение концентрации скандия приводит к небольшому росту параметра решетки, связанному с разницей между ионными радиусами ионов скандия и олова (0.745 и 0.690 Å, соответственно, в VI координационном окружении). Согласно данным высокотемпературного РФА при нагреве вплоть до 1000 °C фазовых переходов в $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$, а также дифракционных пиков примесных фаз не наблюдается. Стоит отметить различие между поведением температурных зависимостей параметра решетки станнатов (рисунок 7). Для образцов с низким содержанием скандия эти зависимости практически линейны при нагреве и охлаждении. При концентрации скандия более ~10 мол.% наблюдается отклонение зависимостей от линейности, наиболее выраженное для образца с максимальной концентрацией скандия (40 мол.%). Это связано со способностью некоторых сложных оксидов к гидратации по механизму диссоциативной адсорбции воды и/или дегидратации, представляющей собой обратимый процесс [22]. В таком процессе кислородные вакансии, образовавшиеся в результате акцепторного допирования, заполняются парами воды с образованием протонных дефектов. Последние вызывают локальное искажение структуры, называемое химической деформацией.

Теоретически достижимая концентрация протонных дефектов определяется концентрацией акцепторного допанта в случае, когда кислородные вакансии полностью заполнены молекулами воды. В отличие от ряда протонных проводников, для которых экспериментально определенная концентрация протонов значительно ниже теоретически прогнозируемой, для материалов составов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ показано достижение близкой к теоретическому уровню концентрации протонов при температурах ниже 400 °C [23].

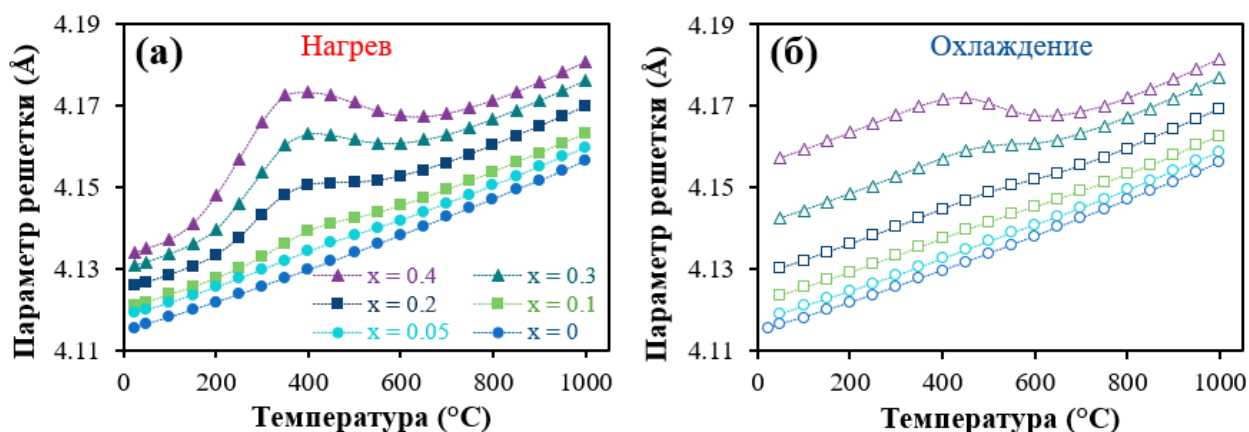


Рисунок 7 – Температурная зависимость параметров решетки измельченной керамики составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), определенных методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ-РФА) в режимах нагрева (а) и охлаждения (б) в атмосфере увлажненного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм)

Значения относительного изменения параметра решетки $\Delta a/a_0$ использованы для расчета дифференциальных или «кажущихся» коэффициентов термического расширения (КТР, рисунок 8а), поскольку общее расширение протонпроводящих материалов представляет собой комбинацию химического и термического вкладов. Локальные изменения «кажущихся» КТР составляют от $45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $-10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в узком диапазоне температур (250–450 °С) для $\text{BaSn}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Значения КТР, рассчитанные по линейным зависимостям, относящимся к термическому вкладу в общее изменение параметра решетки, представлены на рисунке 8б и составляют $(11.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, несколько увеличиваясь с ростом концентрации скандия, что может быть связано с соответствующим увеличением объема структуры перовскита.

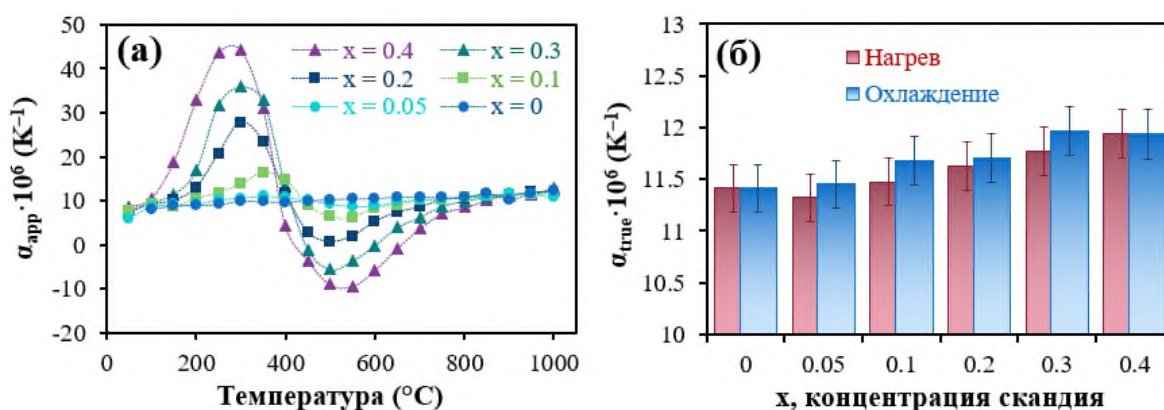


Рисунок 8 – Коэффициенты термического расширения керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$): кажущиеся КТР при нагреве (а); линейные КТР в зависимости от концентрации скандия в режимах нагрева и охлаждения (б). Предел погрешности определен как 2%

Средние значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), определенные по данным dilatометрических исследований, составляют $\sim 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что несколько ниже значений ТКЛР, рассчитанных по данным ВТ-РФА ($(11-12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), и связано с различными условиями измерений. Результаты обоих исследований значимы, поскольку рентгенографические данные позволяют определять истинные ТКЛР и регистрировать эффекты, связанные с химической деформацией, а dilatометрические данные являются техническими характеристиками, которые необходимо учитывать при

разработке технологий создания многослойных электрохимических устройств с использованием рассматриваемых функциональных материалов.

Электротранспортные свойства $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.37$)

В сухих окислительных условиях ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.001$ атм) исследуемые материалы демонстрируют преимущественно дырочный и кислород-ионный перенос: 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 диапазонах. Это указывает на то, что увеличиваются уровни и ионной, и электронной проводимостей. Керамический образец с $x = 0.37$ в атмосфере сухого воздуха демонстрирует наиболее высокий уровень электропроводности: 4.9, 10.4 и 17.5 мСм см⁻¹ при 700, 800 и 900 °С. Разница в значениях общей электропроводности, полученных для сухой и увлажненной окислительной атмосферы, незначительна для слабодопированных составов и увеличивается при более высоких концентрациях допанта, указывая на увеличение протонной составляющей проводимости.

В восстановительной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм), наоборот, увеличение концентрации допанта приводит к снижению общей электропроводности (рисунок 9а,б). Частичное восстановление ионов олова до двухвалентного состояния в номинально чистом BaSnO_3 и производных с низкой концентрацией допанта обуславливает высокое значение электронной проводимости n-типа. Такое предположение подтверждается результатами термогравиметрического анализа, свидетельствующими о небольшой потере массы (около 0.8% при нагревании до 900 °С) образца BaSnO_3 в чистом водороде с образованием небольшого количества восстановленных ионов олова (~3 ат%), выступающих в качестве локализованных носителей электронного заряда. Вероятно, постепенное введение скандия стабилизирует структуру перовскита BaSnO_3 , в результате чего при высоких температурах (700–900 °С) общая электропроводность снижается из-за резкого уменьшения электронной составляющей и более плавного увеличения ионной (рисунок 9в); при 500 °С температурная зависимость общей электропроводности от концентрации допанта проходит через минимум, который может быть связан с конкурирующими эффектами: уменьшением электронной и соответствующим увеличением протонной составляющих.

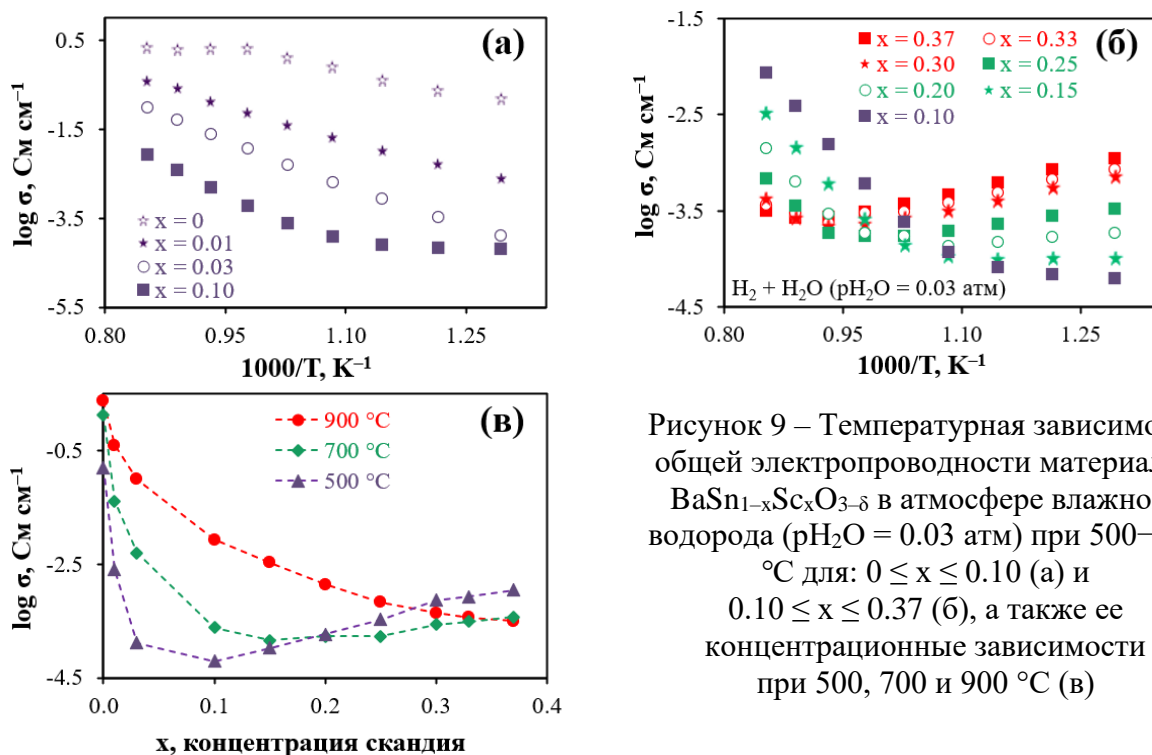


Рисунок 9 – Температурная зависимость общей электропроводности материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере влажного водорода ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм) при 500–900 °С для: $0 \leq x \leq 0.10$ (а) и $0.10 \leq x \leq 0.37$ (б), а также ее концентрационные зависимости при 500, 700 и 900 °С (в)

Общая электропроводность плотных (полученных с использованием спекающей добавки 0.5 масс.% CuO) и пористых (без спекающей добавки) материалов исследована в зависимости от pO_2 при 600–900 °С. Зависимости для плотных и пористых образцов имеют аналогичный вид, однако плотные образцы демонстрируют более высокие значения электропроводности (рисунок 10), что, по-видимому, связано с лучшей упаковкой зерен. Ионная проводимость плотного образца состава $BaSn_{0.7}Sc_{0.3}O_{3-\delta}$ составляет 1.4, 1.86, 2.8 и 5.1 мСм $см^{-1}$ при 600, 700, 800 и 900 °С соответственно.

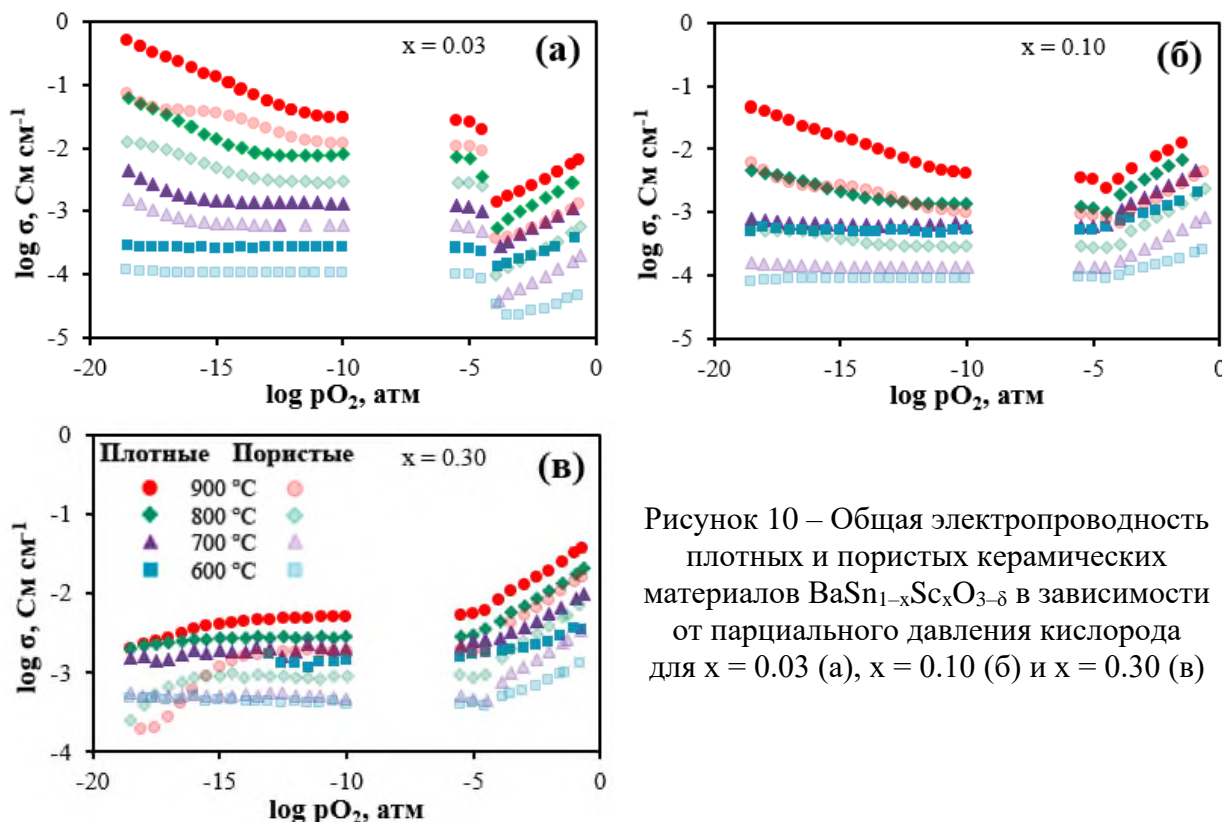


Рисунок 10 – Общая электропроводность плотных и пористых керамических материалов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода для $x = 0.03$ (а), $x = 0.10$ (б) и $x = 0.30$ (в)

Таким образом, для материалов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ показано, что увеличение содержания скандия приводит к выраженной гидратации/дегидратации, что оказывает влияние на термомеханические и транспортные свойства. Для стannата бария с низкой ($x \leq 0.10$) концентрацией скандия и, соответственно, протонных дефектов, определены высокие уровни электронной проводимости n-типа. Введение допанта в большей концентрации способствует снижению ее вклада, а также увеличению уровня ионной проводимости и расширению электролитической области; при этом наблюдаемое увеличение ионной проводимости не имеет концентрационного максимума, характерного для большинства родственных протонпроводящих систем.

В главе 5 «Физико-химические свойства Y-допированного стannата бария» представлены результаты исследования функциональных свойств материалов на основе стannата бария, соответствующих составам $Sr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Структурные и термомеханические свойства $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$

Образцы составов $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ кристаллизуются в кубическую структуру перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) при комнатной температуре. Аналогично данным для системы $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ при нагревании до 1000 °С не зафиксировано наличие фазовых переходов, а также образования примесных фаз. Анализ данных высокотемпературного РФА показывает, что химическая деформация $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$

незначительна для слабодопированных соединений, в то время как с увеличением концентрации допанта она становится более выраженной (рисунок 11а) и обусловлена наличием протонов в гидратированных станнатах, концентрация которых коррелирует с концентрацией акцепторного допанта (иттрия), что подтверждается термогравиметрическими исследованиями (рисунок 11б).

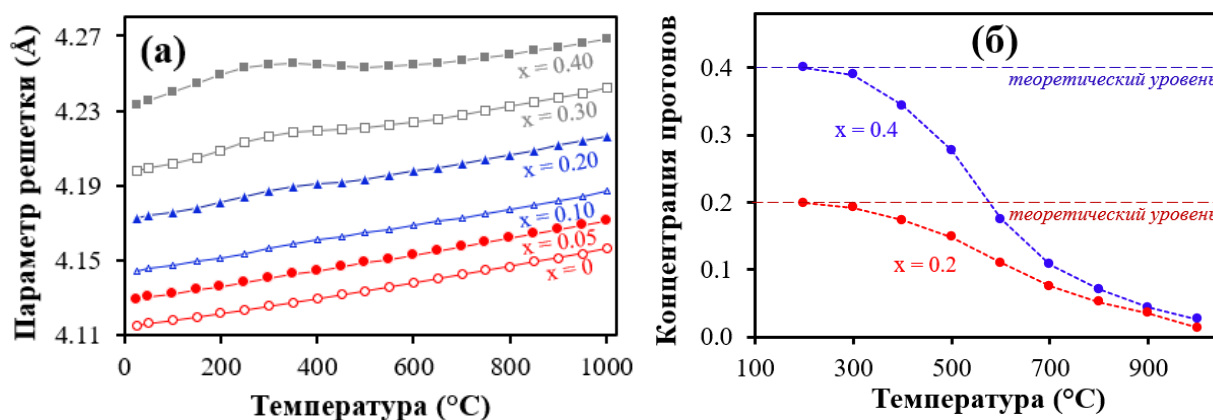


Рисунок 11 – Температурные зависимости параметра решетки образцов составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при нагреве (а) и концентрации протонов для составов $\text{BaSn}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (б)

На основе данных об изменении параметра решетки с ростом температуры были рассчитаны кажущиеся КТР. Из-за низкой гидратационной способности материалы составов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ с концентрацией допанта менее 10 мол.% имеют практически неизменные значения кажущихся КТР во всем температурном диапазоне: $(10.2 \pm 2.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0$ и $(10.3 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.05$. Станнаты бария с большей концентрацией иттрия демонстрируют выраженное изменение кажущихся КТР в узком температурном диапазоне (200–450 °C), как это было показано ранее для Sc-содержащих станнатов (рисунок 8а). Для образца с $x = 0.1$ разница в величинах КТР составляет $5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тогда как для $x = 0.4$ такая разница больше и составляет $27.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Настолько резкие изменения КТР при термоциклировании характерны для многих протонпроводящих материалов (включая цераты и цирконаты бария), являясь одной из важных проблем при разработке на их основе электрохимических устройств, поскольку большинство электродных материалов не демонстрируют подобные изменения КТР.

Химическая устойчивость материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ 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 12).

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

Общая электропроводность керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ исследована 4-зондовым методом измерений на постоянном токе в диапазоне $-18 \leq \log p\text{O}_2/\text{атм} \leq -0.67$ при 700–900 °C, рисунок 13. В окислительной области общая электропроводность как слабодопированных ($x \leq 0.1$), так и сильнодопированных ($x \geq 0.2$) образцов снижается с уменьшением $p\text{O}_2$, что связано с реализацией электронной проводимости p-типа. В области промежуточных значений $p\text{O}_2$ ($-12 \leq \log p\text{O}_2 \leq -6$) зависимость имеет широкое плато, соответствующее ионной проводимости ($\sigma_{\text{ион}}$). В восстановительных условиях ($\log p\text{O}_2 \leq -12$) для $\text{BaSn}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при 800–900 °C наблюдается рост проводимости с уменьшением $p\text{O}_2$, связанного с доминированием электронной проводимости n-типа. Для образца $\text{BaSn}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ электронной проводимости

p-типа не зафиксировано даже при 900 °С и восстановительных условиях ($pO_2 = 10^{-18}$ атм), что свидетельствует о преобладании ионного транспорта при низких и промежуточных значениях pO_2 . 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 $x = 0.1$), что может указывать как на то, что протонная составляющая электропроводности определяет ионную проводимость сильнодопированных образцов, так и на то, что увеличение концентрации иттрия в станнате бария улучшает электролитические свойства. Последнее подтверждается рассчитанными числами переноса ионов, электронов и дырок (таблица 2).

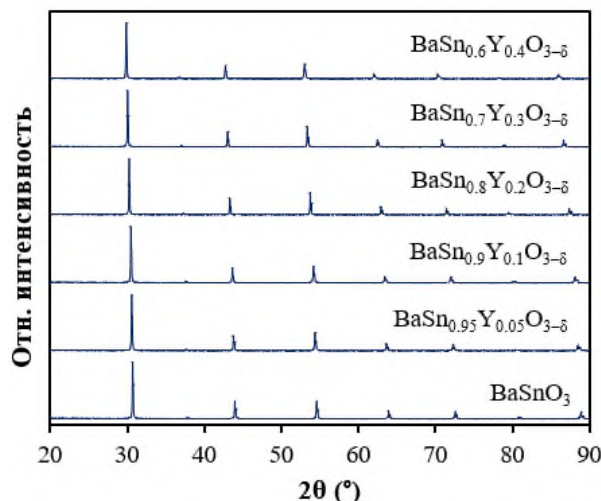


Рисунок 12 – Рентгенограммы керамических образцов $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ после обработки в потоке CO_2 при 800 °С в течение 10 ч

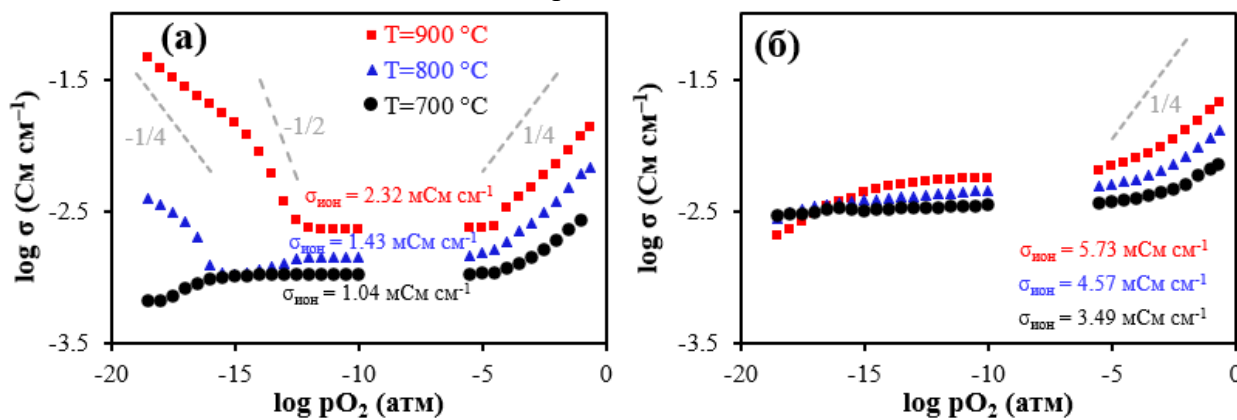


Рисунок 13 – Зависимости общей электропроводности керамических материалов $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода для $x = 0.1$ (а) и $x = 0.4$ (б).

Таблица 2 – Числа переноса ионов ($t_{ион}$), электронов (t_n) и дырок (t_p), оцененные на основе данных по электропроводности керамики $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) в зависимости от pO_2 . Значения t_p определены при $pO_2 = 0.21$ атм, значения t_n – при $pO_2 = 10^{-18}$ атм

| Состав | $t_{ион}$ | | | t_p | | | t_n | | |
|-----------------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 900 °С | 800 °С | 700 °С | 900 °С | 800 °С | 700 °С | 900 °С | 800 °С | 700 °С |
| $BaSn_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ | 0.21 | 0.22 | – | 0.80 | 0.77 | – | 1.00 | 0.98 | – |
| $BaSn_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ | 0.17 | 0.21 | 0.39 | 0.83 | 0.79 | 0.61 | 0.95 | 0.63 | – |
| $BaSn_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ | 0.29 | 0.33 | 0.45 | 0.71 | 0.67 | 0.54 | – | – | – |
| $BaSn_{0.7}Y_{0.3}O_{3-\delta}$ | 0.31 | 0.37 | 0.40 | 0.69 | 0.63 | 0.60 | – | – | – |
| $BaSn_{0.6}Y_{0.4}O_{3-\delta}$ | 0.27 | 0.35 | 0.49 | 0.73 | 0.65 | 0.51 | – | – | – |

Общая электропроводность керамических образцов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ была также разделена на объемную и зернограничную составляющие методом электрохимической импедансной спектроскопии. Объемная проводимость (рисунок 14а) увеличивается практически линейно с ростом температуры с кажущейся энергией активации 0.55 ± 0.06 эВ, указывая на то, что вероятными носителями заряда являются протоны с классической энергией активации около 0.5 эВ [22]. Кроме того, объемная проводимость, определяемая химической природой исследуемых материалов, возрастает с увеличением концентрации допанта, также не достигая максимума в отличие от широкого ряда кислородионных и протонпроводящих электролитов, демонстрирующих максимальные значения проводимости при более низких концентрациях допанта (как правило, 15–25 мол.%).

Изменение зернограничной проводимости с ростом концентрации иттрия достигает от 1 до 2,5 порядков величины в зависимости от температуры (рисунок 13б). Энергии активации находятся в диапазоне 0.97 ± 0.07 эВ – в ~ 2 раза выше, чем для объемной проводимости, что свидетельствует о затрудненном переносе протонов по границам зерен. Общая электропроводность также увеличивается с ростом концентрации допанта (рисунок 14в). При этом для слабодопированных станнатов ($x \leq 0.10$) отмечается более высокий вклад границ зерен в общее сопротивление образца во всем исследованном диапазоне температур. Напротив, для материалов с большей концентрацией акцепторного допанта вклад сопротивления границ зерен значительно снижается.

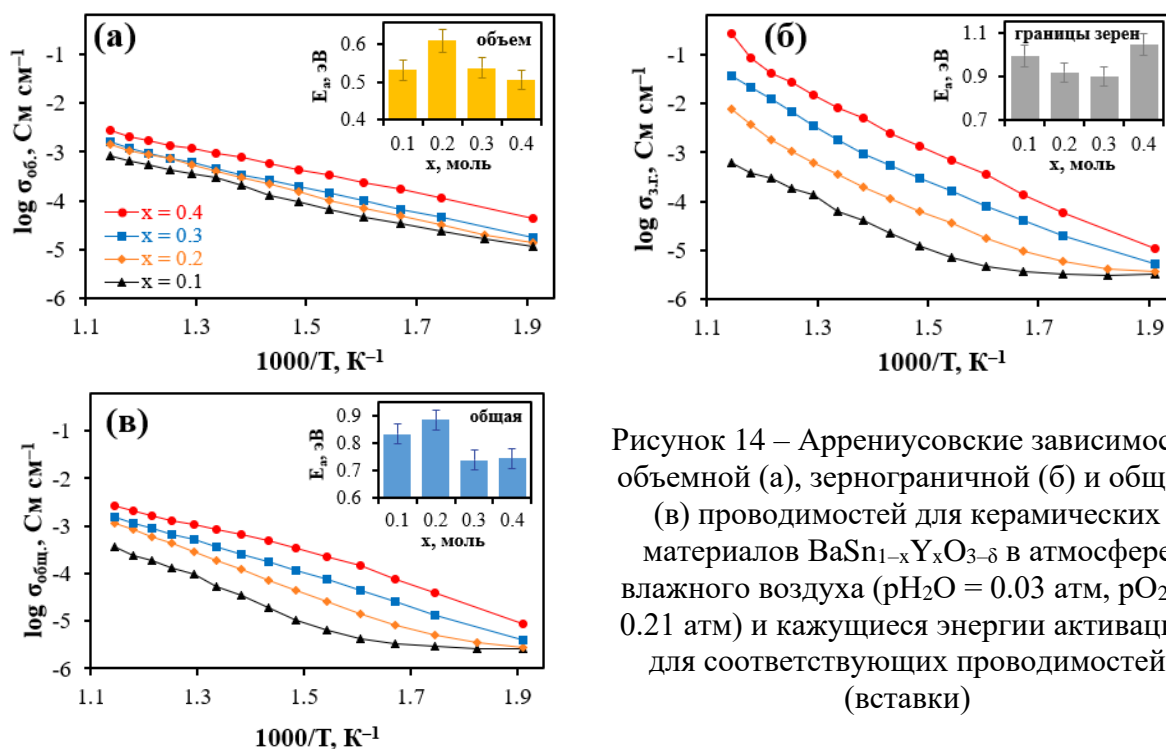


Рисунок 14 – Аррениусовские зависимости объемной (а), зернограничной (б) и общей (в) проводимостей для керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм, $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) и кажущиеся энергии активации для соответствующих проводимостей (вставки)

Таким образом, станнаты бария с низкой концентрацией иттрия в качестве акцепторного допанта ($0 \leq x \leq 0.15$) являются смешанными ионно-электронными (или материалами с тройной проводимостью) и могут быть использованы в качестве части 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, что важно для создания низко и среднетемпературных протонных керамических топливных или электролизных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Проведено частичное изовалентное замещение базовых катионов в цератах и 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 $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Sc}$ 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 $R\bar{3}m$. 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 всесторонне исследование транспортных свойств керамики $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, на основе чего получено несколько несвойственных 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 ($0.2 \leq x \leq 0.4$) электролитическая область материалов расширяется, в виду чего электронная проводимость n-типа не обнаруживается, 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 применением:

(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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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. Nanning, 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. Putilov, L. Hydration of acceptor-doped BaSnO₃: 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

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. 1.28 п.л./ 0.32 п.л. (Scopus, Web of Science).
2. **Zvonareva (Starostina), I. A.** Heavily Sn-doped barium cerates BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-δ}: 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. 0.97 п.л./ 0.25 п.л. (Scopus, Web of Science).
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. 2.79 п.л./ 0.7 п.л. (Scopus, Web of Science).

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. 1.98 п.л./ 0.16 п.л. (Scopus, Web of Science).

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. 1.21 п.л./ 0.3 п.л. (Scopus, Web of Science).

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. – 167170. 0.74 п.л./ 0.15 п.л. (Scopus, Web of Science).

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. – 100158. 2.65 п.л./ 0.44 п.л. (Scopus).

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. 1.51 п.л./ 0.75 п.л. (Scopus, Web of Science).

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. 1.34 п.л./ 0.22 п.л. (Scopus, Web of Science).

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. – P. 21923–21931. 1.02 п.л./ 0.17 п.л. (Scopus).

Патент:

1. Пат. RU 2 804 606 C1 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; опублик. 02.10.2023, Бюл. № 28.

Тезисы докладов:

1. **Звонарева (Старостина) И. А.**, Касьянова А. В., Медведев Д. А. Условия формирования газоплотной керамики на основе $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ и ее структурные и электротранспортные свойства // XXX Зимняя Школа по химии твердого тела. – Екатеринбург, Россия. – 2021. – С. 79–82. 0.25 п.л./ 0.08 п.л.

2. **Звонарева (Старостина) И. А.**, Минеев А. М., Медведев Д. А. Синтез и получение протонпроводящей керамики на основе станната бария с использованием спекающих добавок // V международная конференция "Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов". – Екатеринбург, Россия. – 2021. – С. 110. 0.125 п.л./ 0.04 п.л.

3. **Zvonareva (Starostina) I. A.**, Tarutina L. R., Vdovin G. K., Lyagaeva J. G., Akhmadeev A. R., Medvedev D. A. Heavily Sn-doped barium cerates $BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-\delta}$: correlations between composition and ionic transport // Solid State Proton Conductors. – Stuttgart, Germany. – 2021. – P. 33. 0.125 п.л./ 0.04 п.л.

4. Старостин Г. Н., **Звонарева (Старостина) И. А.**, Акопян М. Т., Медведев Д. А. Транспортные характеристики твердооксидных электролитов на основе Y-допированного станната бария // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер. – Екатеринбург, Россия. – 2022. – С. 220. 0.19 п.л./ 0.05 п.л.

5. Акопян М. Т., **Звонарева (Старостина) И. А.**, Медведев Д. А. Синтез и получение газоплотных материалов на основе станнатов щелочноземельных металлов твердофазным методом синтеза // Физика. Технологии. Инновации. IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина. – Екатеринбург, Россия. – 2022. – С. 673–674. 0.125 п.л./ 0.04 п.л.

6. **Звонарева (Старостина) И. А.**, Минеев А. М., Медведев Д. А. Ионный и электронный транспорт перовскитов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ // 16-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». Черноголовка, Россия. – 2022. – С. 79–81. 0.25 п.л./ 0.08 п.л.

7. **Звонарева (Старостина) И. А.**, Касьянова А. В., Тарутин А. П., Вдовин Г. К., Лягаева Ю. Г., Медведев Д. А. Увеличение проводимости электролитных материалов на основе цирконата бария за счет допирования оловом // IV Байкальский материаловедческий форум. – Улан-Удэ, Россия. – 2022. – С. 288–289. 0.31 п.л./ 0.05 п.л.

8. Старостин Г. Н., **Звонарева (Старостина) И. А.**, Тарутин А. П., Медведев Д. А. Корреляция между электропроводностью и коэффициентами Зеебека в иттрий-допированных станнатах бария // IV Байкальский материаловедческий форум. – Улан-Удэ, Россия. – 2022. – С. 153–154. 0.25 п.л./ 0.06 п.л.

9. **Звонарева (Старостина) И. А.**, Старостин Г. Н., Акопян М. Т., Медведев Д. А. Ионная и электронная проводимость иттрий-допированного станната бария // Первый Всероссийский семинар "Электрохимия в распределенной и атомной энергетике". – Нальчик, Россия. – 2022. – С. 28–31. 0.19 п.л./ 0.05 п.л.

10. Старостин Г. Н., **Звонарева (Старостина) И. А.**, Акопян М. Т., Медведев Д. А. Термическое расширение перовскитов $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ // Первый Всероссийский семинар "Электрохимия в распределенной и атомной энергетике". – Нальчик, Россия. – 2022. – С. 104–107. 0.19 п.л./ 0.05 п.л.

11. Старостин Г. Н., **Звонарева (Старостина) И. А.**, Акопян М. Т., Медведев Д. А. Ионный, электронный и дырочный перенос в иттрий-допированном станнате бария // Водородная энергетика сегодня. Тезисы докладов первой молодежной научной конференции. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 104–106. 0.19 п.л./ 0.05 п.л.

12. Старостин Г. Н., **Звонарева (Старостина) И. А.**, Акопян М. Т., Медведев Д. А. Объемный и зернограничный транспорт в твердом электролите $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ // Второй Всероссийский семинар "Электрохимия в распределенной и атомной энергетике". – Нальчик, Россия. – 2023. – С. 212–216. 0.31 п.л./ 0.08 п.л.

13. **Звонарева (Старостина) И. А.**, Старостин Г. Н., Акопян М. Т., Мурашкина А. А., Медведев Д. А. Химическое и термическое расширение гидратированного станната бария // Второй Всероссийский семинар "Электрохимия в распределенной и атомной энергетике". – Нальчик, Россия. – 2023. – С. 226–229. 0.38 п.л./ 0.08 п.л.

14. Старостин Г. Н., **Старостина И. А.**, Акопян М. Т., Медведев Д. А. Транспортные свойства индий-допированного станната бария // XIX Российская конференция "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов", посвященная 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 240–244. 0.38 п.л./ 0.09 п.л.

15. Старостина И. А., Старостин Г. Н., Акопян М. Т., Мурашкина А. А., Медведев Д. А. Термическое поведение скандий- и индий-допированных станнатов бария // XIX Российская конференция "Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов", посвященная 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 245–248. 0.31 п.л./ 0.07 п.л.