

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institutas

Dovydas Jaruševičius

**BCY tipo protoninių laidininkų impedanso spektroskopiniai tyrimai**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Elektronikos ir telekomunikacijų technologijų studijų programa

Studentas

Dovydas Jaruševičius

Leista gintis

2023-05-24

Darbo vadovas

doc. dr. Tomas Šalkus

Instituto direktorius

prof. Robertas Grigalaitis

Vilnius 2023

# Turinys

<b>Įvadas</b>	<b>3</b>
<b>1 Literatūros apžvalga</b>	<b>5</b>
1.1 Perovskitinio oksido struktūra . . . . .	5
1.2 BCY ir jiems giminingų perovskitų laidumas . . . . .	7
<b>2 Tyrimų metodika</b>	<b>9</b>
2.1 Bandinių paruošimas . . . . .	9
2.2 Impedanso spektroskopija . . . . .	9
<b>3 Rezultatai ir jų aptarimas</b>	<b>13</b>
3.1 BCY laidumo impedanso spektrai . . . . .	13
3.2 Tirtos keramikos temperatūrinės priklausomybės . . . . .	17
<b>Išvados</b>	<b>24</b>
<b>Literatūra</b>	<b>25</b>

## Įvadas

Kietųjų oksidų kuro elementai yra pažangūs elektrocheminiai įrenginiai, kurie sulaukė didelio dėmesio kaip perspektyvus efektyvios ir aplinkai nekenksmingos energijos gamybos sprendimas. Kietojo oksido kuro elementai gali tiesiogiai paversti cheminę energiją į elektrinę energiją, deguoniui reaguojant su vandeniliu, kuris gali būti gaunamas elektrolizės būdu [1,2]. Tačiau tam, kad šie kuro elementai dirbtų efektyviai, reikia aukštos temperatūros bei brangių sandarinimo medžiagų ir jungčių, kurios atlaikytų aukštą darbinę temperatūrą [3]. Norint sumažinti kietųjų oksidų kuro elementų kainą, reikalingas tinkamas kietasis elektrolitas, kurio protoninis laidumas būtų pakankamai aukštas žemesnėje temperatūroje. Viena iš šiuo tikslu tiriamų medžiagų yra protoninį laidumą turintys perovskitiniai oksidai ( $ABO_3$ ).

Viena iš perspektyvių perovskitinių oksidų grupių yra  $Y_2O_3$  legiruoti bario cirkonatai  $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  arba ceratai  $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ , kur  $0 < x < 0,3$  [4]. Iš šių medžiagų, ceratas turi didesnį laidumą, nei cirkonatas, tačiau ceratas yra mažiau stabilus aplinkose, turinčiose  $CO_2$  ar  $H_2O$  [5–7]. Struktūrinis modifikavimas iš dalies pakeičiant  $ABO_3$  esantį A arba B joną kitais jonais, turinčiais skirtingą joninį spindulį, gali sumažinti cheminį cerato reaktyvumą su priemaišomis tokiomis kaip  $CO_2$  ir  $H_2O$  dujos. Be to galima tikėtis, kad pakeitimai padidins protoninį laidumą šiuose perovskituose. Nedidelis priedų kiekis gali sumažinti keramikos kepinimo temperatūrą, kuri yra svarbi tiek medžiagų gamybos ekonominiu požiūriu, tiek ir siekiant suderinti kietųjų elektrolitų ir kuro gardelėse naudojamų elektrodų, tokių kaip LSM arba LSCF kepinimo temperatūras. Katijoniniai pakeitimai A ir B pozicijose iki šiol nebuvo sistematiškai tyrinėti, yra išbandyti tik kai kurie pakeitimų variantai. Tad šiame darbe buvo tirti junginiai, kuriuose vykdomas dalinis  $Ba^{2+}$  pakeitimas  $Li^+$  katijonais ir  $Ce^{3+}$  dalinis pakeitimas  $Cu^+$  ir  $Mo^{6+}$  katijonais. Be kita ko, aliovalentiniai pakeitimai sąlygoja nestechiometrinių junginių susidarymą, kuriuose krūvio balansas yra išlaikomas dėl deguonies vakansijų susidarymo, kuris darbe žymimas nestechiometrijos parametru  $\delta$ .

Yra svarbu žinoti perovskito oksido laidumą. Pritaikymams kietųjų oksidų kuro elementams, perovskito oksido laidumas turi įtakos šių prietaisų efektyvumui ir veikimui. Pavyzdžiui, kietojo oksido kuro elementuose didelis perovskitinio oksido joninis laidumas leidžia greičiau transportuoti jonus ir pagerinti galią. Kietieji elektrolitai taip pat naudojami elektrocheminiuose jutikliuose, kurie naudojami aplinkos stebėjimui, biomedicinoje bei pramoninių procesų valdyme. Kietojo elektrolito laidumas turi įtakos jutiklio jautrumui, reakcijos laikui ir tikslumui [8,9]. Tikslios žinios apie laidumą leidžia sukurti optimalaus veikimo jutiklius.

Perovskito oksidai yra nevienalytės polikristalinės medžiagos, todėl yra svarbu žinoti kristalitinį ir tarpkristalitinį laidumus. Kristalitinį laidumą lemia cheminė sudėtis formulė. O žinoti kristalitinį laidumą yra svarbu, nes jis priklauso nuo keramikos pagaminimo būdo. Polikristalitinėse keramikose tarpkristalitinė terpė gali stipriai paveikti medžiagos laidumą, nes ši terpė dažnai turi skirtingą laidumą, palyginti su kristalistine terpe, kas turi įtakos bendram medžiagos laidumui. Žinant medžiagos laidumą galima pritaikyti medžiagą konkrečioms reikmėms.

Tam, kad pamatuoti perovskito oksido kristalitinės ir tarpkristalitinės terpių laidumus naudojamas impedanso spektroskopijos metodas. Leidžiant kintamą elektros srovę per perovskitinį oksidą,

jo kristalitinės terpės laidumas pasireiškia aukštesniuose kintamos srovės dažniuose, o tarpkristalitinės terpės pasireiškia žemesniuose kintamos srovės dažniuose. Ši priklausomybė nuo dažnio leidžia atskirti ir apibūdinti šias terpes. Todėl analizuojant impedanso spektrus plačiame dažnių diapazone, impedanso spektroskopijos metodas suteikia vertingos informacijos apie kristalitinį ir tarpkristalitinį laidumus.

Šio darbo tikslas yra ištirti  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) pagrindu pagamintų keramikų su Mo, Cu ir Li priemaišomis, elektrines savybes impedanso spektroskopijos metodais.

# 1 Literatūros apžvalga

## 1.1 Perovskitinio oksido struktūra

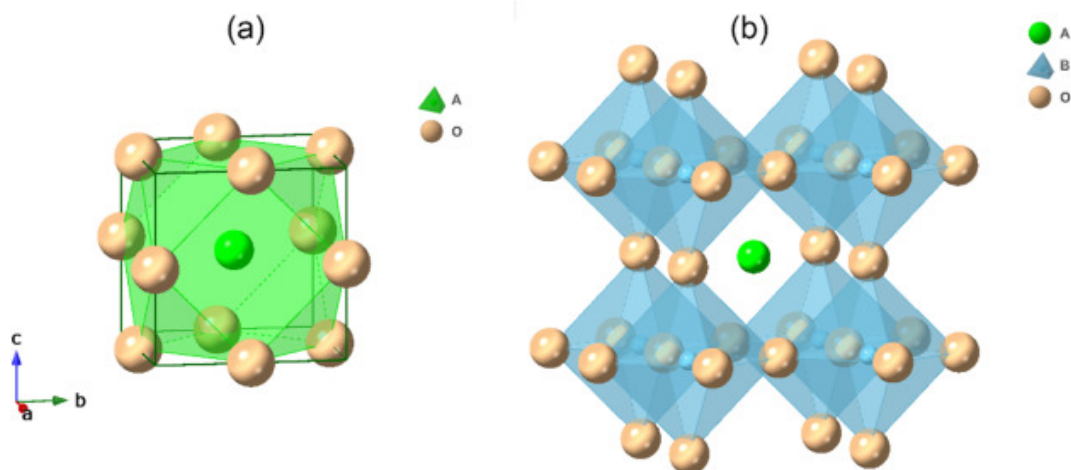
Idealus perovsktinis oksidas turi  $ABO_3$  stochiometrinę formulę ir sudaro kubinę kristalinę simetrijos gardelę, kur A katijonas užima vietą, kurios koordinacinis skaičius yra 12, ir B katijonas užima vietą, kurios koordinacinis skaičius yra 6 (1 pav.). A katijonas yra kubo centre, B katijonas yra visuose aštuoniose kubo kampuose ir O anijonas yra ant visų dvylikos kubo kraštinių centruose. Dažniausiai perovskitinį oksidą apibūdina kaip trijų dimensijų struktūrą kurios kampus dalijasi  $BO_6$  oktaedrai ir A katijonas užima ertmes tarp oktaedrų [10, 11]. Tačiau daugelis  $ABO_3$  perovskitų nukrypsta nuo kubinės singonijos.

Yra priimta matuoti perovskito nuokrypį naudojant Gold-schmidt koeficientą  $t$  [12]. Naudojant koeficientą  $t$ , galima nuspėti kristalinės gardelės nukrypimą bei stabilumą perovskitiniuose oksiduose. Koeficientas parodo, kaip gerai perovskito kristalinėje gardelėje jonų dydžiai atitinka kubinę singoniją. Gold-schmidt koeficientas  $t$  randamas naudojant formulę:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1)$$

čia  $r_A$  - A vietoje esančio katijono joninis spindulys,  $r_B$  - B vietoje esančio katijono joninis spindulys,  $r_O$  - deguonies anijono joninis spindulys. Kai koeficientas  $t = 1$ , perovsktinis oksidas sudaro idealią kubinę struktūrą apibūdinta skyriaus pradžioje. Kai koeficientas  $t > 1$ , gaunamas jei A katijonas yra didesnis ar B katijonas mažesnis, B vietoje esantys katijonai pastumiami  $BO_6$  oktaedruose ir toliau didėjant  $t$  koeficientui gali susiformuoti heksagoninė kristalo struktūra. Priešingu atveju,  $t < 1$ , perovskitinė struktūra prisitaiko pasukant oktaedrus taip, kad išlaikyti gardelės pasikartojimą bei B katijono padėtį gardelės kampuose ir įgauna rombinę singoniją [13–16].  $BaCeO_3$  perovsktinis oksidas (kurio legiruoti bandiniai tiriami šiame darbe) turi pastarąją minėtą nukrypimą nuo idealaus  $ABO_3$  perovskitinio oksido.

Nelegiruoti  $ABO_3$  ( $A = Ca, Ba, Sr$ ;  $B = Ce, Zr$ ) perovskitai turi menką protoninį laidumą dėl mažos deguonies vakansijų koncentracijos. Šiuo atveju naudojant defektų inžineriją ir pakeičiant katijonus perovskito okside galima pagerinti protoninio transporto savybes [17]. Legiruojant mažesnio valentingumo katijonais atsiranda krūvio disbalansas. Todėl deguonies anijonų kiekis sumažėja, taip kompensuojamas krūvio disbalansas [18]. Šiame darbe tiriamų bandinių pagrindas:  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  yra legiruotas  $BaCeO_3$  perovskitas  $Y^{3+}$  katijonais, kurie dalinai pakeičia  $Ce^{4+}$  katijonus. Ir kompensuojant krūvio disbalansą atsiranda deguonies vakansijos.



1 pav.  $ABO_3$  perovskito struktūra [12]

Šiame darbe tiriamų medžiagų struktūra yra rombinė.

Kalbant apie defektus, juos galima apibūdinti naudojant Kröger–Vink žymėjimo sistemą. Šioje žymėjimo sistemoje pirmosios raidės nurodo atomą (Ce, Ba, Y, O ir t.t.) arba vakansiją (V), apatinis indeksas nurodo vietą kristalinėje gardelėje ir viršutinis indeksas nurodo krūvį gardelės atžvilgiu (X - nėra krūvio, / - neigiamas krūvis ir • - teigiamas krūvis). Pavyzdžiui,  $O_O^X$  yra  $O^{2-}$  atomas esantis  $O^{2-}$  vietoje su neutraliu krūviu gardelės atžvilgiu [19].

Protonai į perovskitinį oksidą patenka, kai jo struktūroje yra pakankamai deguonies vakansijų. Protonų atsiradimas perovskitiniame okside gali būti išreiškimas kaip vandens garų patekimas į oksidą užimant deguonies vakansijas. Naudojant Kröger–Vink žymėjimo sistemą dažniausiai vykstanti protoninio laidumo reakcija šiuose oksiduose gali būti išreikšta kaip:

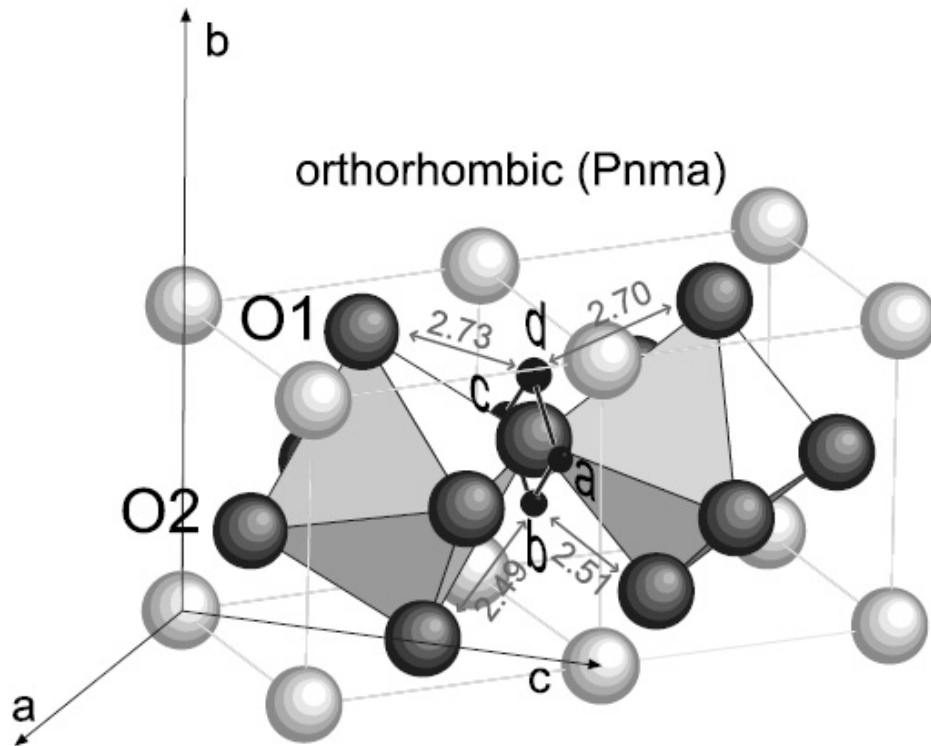


formulėje  $2 OH_O^{\bullet}$  yra protonas lokalizuotas prie deguonies jono, kuris suformuoja hidroksido joną [20–22]. Kai protonas patenka į medžiagos struktūrą toliau protoninis judėjimas vyksta protonui šokinėjant nuo vieno deguonies atomo prie kito, kai trumpam laikui atstumas tarp deguonies anijonų tampa pakankamai mažas. Protonas didžiąją laiko dalį praleidžia sukdamasis aplink deguonies anijoną sudarydamas laikiną vandenilinį ryšį su kaimyniniais deguonies anijonais [23, 24]. Dėl tokių judėjimo savybių protoninis judėjimas atmosferoje su vandens garais priklauso ne tik nuo deguonies jonų kiekio, bet ir deguonies vakansijų skaičiaus.

Šiame darbe tiriamų bandinių pagrindo ( $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ ) protoninis laidumas vyksta protonui šokinėjant aplink  $Y^{3+}$  priemaišą, nušokant toli nuo priemaišos ir kvantiškai tuneliuojant aplink deguonies anijoną. Pastarasis protoninio laidumo procesas gali būti paaiškinamas, jei perovskitinio oksido kristalinė gardelė būtų kubinė, tačiau  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  perovskito kristalinė gardelė yra rombinė [25].

2 pav. yra pavaizduota ortorombinės singonijos BCY perovskito kristalinė gardelė, kurioje pažymėtos galimos vandeninio jonų pozicijos. Teoriniai skaičiavimai rodo, kad nekubinėje gardelėje vandenilio jonų šuolių atstumai tarp kaimyninių deguonies jonų yra skirtingo ilgio, kas lemia nedidelę laidumo anizotropiją. Neutronų difrakcijos eksperimentai rodo, kad esant žemoms tempe-

ratūroms (4,2 K), vandenilio jonai yra lokalizuoti daugiausiai pozicijose, pažymėtose 2 pav. „d“, kurios atitinka ilgiausius galimus vandenilio šuolius.



2 pav. BCY perovskito struktūra. Čia Ba pažymėtas baltai, O – pilkai, H pozicijos – juodai, o Y/Ce užima oktaedrinės padėtis [25]

## 1.2 BCY ir jiems giminingų perovskitų laidumas

Krūvio pernešimas tiriamuose perovskitiniuose oksiduose vyksta per deguonies jonų bei protonų judėjimą.

Deguonies jonų laidumas įmanomas, kai  $ABO_3$  perovskitas legiruojamas akceptorinėmis priemaišomis. Dėl šių priemaišų susiformuoja deguonies vakansijos, per kurias vyksta deguonies jonų judėjimas. Taip pat priklausomai nuo dalinio deguonies slėgio, atmosferoje esantis deguonis gali būti inkorporuotas į perovskite esančias deguonies vakansijas [21].

1 lentelėje yra apibendrinti įvairių cheminių sudėčių  $BaCeO_3$  pagrindu pagamintų medžiagų laidumai. Iš 1 lentelės matome, kad legiruojant  $BaCeO_3$  Y medžiaga, laidumas pagerėja eile. Tai parodo, kad legiruojant Y, atsiranda deguonies vakansijų, kurios dalyvauja pernešant krūvį ir pagerina medžiagos laidumą. Tai atspindi nestechiometrinis žymėjimas  $\delta$ . Taip pat matome, kad legiruojant Nd, galima tikėtis laidumo pagerėjimo.

1 lentelē. BaCeO<sub>3</sub> pagrindu pagrīstos medžiagū laidumai

Keramika	Laidumas, <i>S/m</i> 873K temperatūroje	Literatūra
BaCeO <sub>3</sub>	0,04	[26]
BaCe <sub>0,95</sub> Y <sub>0,05</sub> O <sub>3-δ</sub>	0,473	[27]
BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub>	0,9	[28–30]
BaCe <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1,5	[30]
BaCe <sub>0,75</sub> Y <sub>0,25</sub> O <sub>3-δ</sub>	3	[30]
BaCe <sub>0,875</sub> Mo <sub>0,025</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub>	0,13 (Kristalītinis laidumas 980K temperatūroje)	[31]
BaCe <sub>0,7</sub> Zr <sub>0,1</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	0,072 (673K temperatūroje)	[32]
BaCe <sub>0,8</sub> Y <sub>0,1</sub> Nd <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub>	0,6	[33]



## 2 Tyrimų metodika

### 2.1 Bandinių paruošimas

Šiame darbe analizuojami bandiniai buvo matuojami dviejų elektrodų metodu. Visi bandiniai buvo pagaminti cilindro formos naudojimui impedanso spektrometro [34] matavime. Bandiniai ir jų fiziniai dydžiai aprašyti 2 ir 3 lentelėse.

2 lentelė.  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  bandinių parametrai

Bandinys	x	Kepinta, K	Aukštis, mm	Diametras, mm
$\text{BaCe}_{0,8}\text{Cu}_{0,075}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0	1473	0,5	2,1
$\text{BaCe}_{0,775}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,025	1473	1	2,3
$\text{BaCe}_{0,75}\text{Cu}_{0,025}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,05	1473	1	2,5
$\text{BaCe}_{0,8}\text{Cu}_{0,075}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0	1573	0,8	2,1
$\text{BaCe}_{0,775}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,025	1573	0,7	2,8
$\text{BaCe}_{0,75}\text{Cu}_{0,025}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,05	1573	0,8	2,6

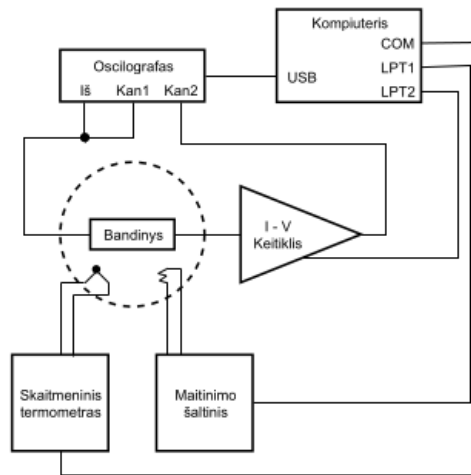
3 lentelė.  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  bandinių parametrai

Bandinys	x	Kepinta, K	Aukštis, mm	Diametras, mm
$\text{Ba}_{0,975}\text{Li}_{0,025}\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,025	1573	0,9	2,7
$\text{Ba}_{0,925}\text{Li}_{0,075}\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,075	1473	0,7	2,5
$\text{Ba}_{0,925}\text{Li}_{0,075}\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,075	1573	0,7	2,8

Visiems bandiniams elektrodai buvo pagaminti naudojant platinos pastą. Pasta užtepama ant bandinių apskritų apatinių ir viršutinių pagrindų. Užtepus platinos pastą bandiniai iškaitinami vandens pirtimi 570K temperatūroje ir 15 minučių 940K temperatūroje. Kaitinimo metu platinos pastoje esantys organiniai junginiai išdega, ko pasekoje lieka platinos elektrodas.

### 2.2 Impedanso spektroskopija

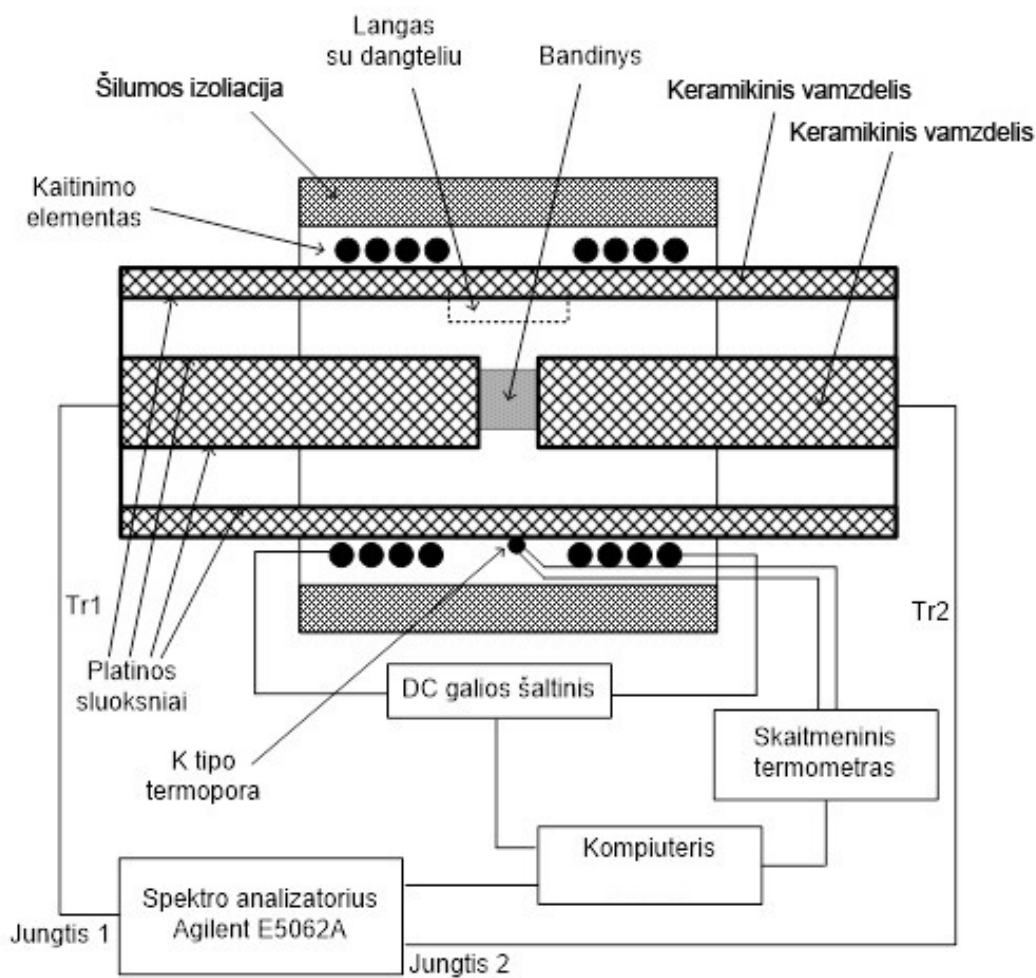
Impedanso spektrometras [34], matuojantis 1Hz - 2MHz dažnių diapazone, susidaro iš oscilografo, kaitinimo elemento, skaitmeninio termometro ir kelių kitų elektroninių elementų, kaip pateikta 3pav. schemoje. Elektriniai signalai yra matuojami oscilografo, taip pat oscilografas turi įmontuotą bangų generatorių, kurio išėjimas perleidžiamas per bandinį. Per bandinį tekanti srovė matuojama naudojant iš srovės į įtampą keitiklį, kurio išėjimas pateikiamas į pirmąjį oscilografo kanalą. Antrasis oscilografo kanalas pajungiamas į buferio išėjimą.



3 pav. Impedanso spektrometro schema pagal [34]

Bandinys įdedamas į pritaikytą laikiklį, kuriame yra skaitmeninis termometras ir kompiuteriu valdomas kaitinimo elementas. Termometras ir kaitinimo elementas naudojami kontroliuoti temperatūrą laikiklio viduje. Naudojant šiuos du prietaisus įmanoma atlikti impedanso spektro matavimus įvairiose temperatūrose.

Aukštuosiuose dažniuose, nuo 2 MHz iki 10 GHz, impedanso matavimams buvo naudojama bendraašė linija. Aukštadažnio matavimo metodika yra aprašyta publikacijoje [35]. Šiuo atveju grandinių analizatoriumi yra matuojami bendraašės linijos, kurios dalį sudaro tiriamasis bandinys, S-parametrai ir iš jų suskaičiuojamas bandinio impedansas. Principinė metodo schema yra pavaizduota 4 pav.



4 pav. Aukštadažnės impedanso matavimo linijos principinė schema [36]

Spektrometro valdymas ir logika, signalo apdorojimas, impedanso spektro rezultatų saugojimas bei apdorojimas yra atliekamas naudojant atskirą kompiuterį su MatLab programine įranga [34]. Zview programinė įranga buvo naudota analizuoti impedanso spektrus, sukurti ekvivalentines grandines, nekorektiškų duomenų šalinimui ir ekvivalentinės grandinės tapatinimui su rezultatais.

Impedanso spektrai išmatuojami dažnių diapazone nuo 1Hz iki 10GHz, keičiant temperatūrą nuo 300K iki 1000K, taip pat matuojama ir vėsinant.

Atlikus impedanso spektro matavimą dažnai gaunamas spektras su dvejais pusapskritimiais (kaip pavaizduota 5pav. pagal formulę:  $\tilde{Z} = Z' + iZ''$ , čia  $\tilde{Z}$ - kompleksinė varža,  $Z'$ - aktyvioji varža,  $Z''$ - reaktyvioji varža). Pavyzdyje esančio spektro analizavimui yra naudojama ekvivalentinė grandinė su dvejais kondensatoriais ir dvejomis varžomis išdėstytomis pagal 6pav. pateiktą schemą. Kristalitinį ir tarpkristalitinį keramikos laidumus galima nustatyti iš menamosios impedanso dalies priklausomybės nuo realiosios dalies grafiko: pusapskritimio aukštesniuosiuose dažniuose diametras yra lygus kristalitinei varžai, o pusapskritimio žemesniuosiuose dažniuose diametras atitinka tarpkristalitinės terpės laidumą. Pagal pusapskritimio diametrą galima nustatyti varžą. Laidumas randamas pagal formulę:

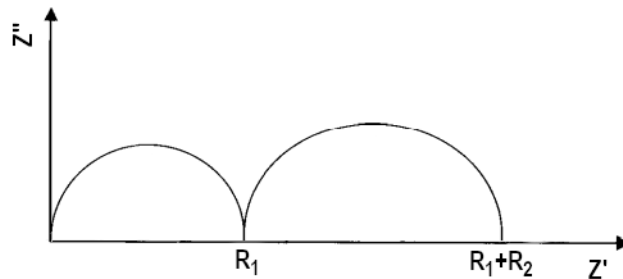
$$\sigma = \frac{l}{RS}, \quad (3)$$

čia  $\sigma$  - savitas laidumas,  $l$  - bandinio ilgis,  $R$  - varža,  $S$  - bandinio elektrodo plotas. Pagal pusap-

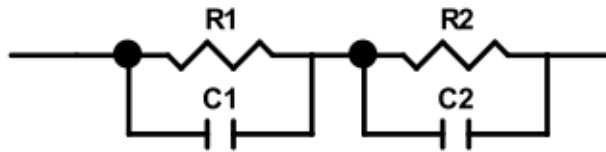
skritimo maksimumą galima nustatyti kondensatoriaus talpą naudojant formulę:

$$\omega\tau = 1, \quad (4)$$

čia  $\omega$  - kampinis dažnis ( $\omega = 2\pi f$ , čia  $f$  - dažnis pasirinktame taške),  $\tau$  - lygiagrečios grandinės sudarytos iš rezistoriaus ir kondensatoriaus laiko konstanta ( $\tau = RC$ , čia  $R$  - rezistoriaus varža,  $C$  - kondensatoriaus talpa). Nustačius talpą galima nustatyti ar pusapskritimis atitinka kristalitinį ar tarpkristalinę terpės laidumą. Todėl pagal pusapskritimio matmenis galima nustatyti laidumą perovskitinio oksido keramikos kristalituose ir tarpkristalinėje terpėje.



5 pav. Impedanso spektras, pavaizduotas kompleksinėje plokštumoje



6 pav. Ekvivalentinė grandinė, atitinkanti impedanso spektrą 5pav.

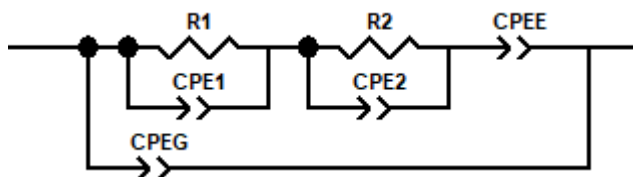
Atliekant impedanso spektrų analizę praktikoje spektrai neatitinka teorinės kreivės, todėl vietoje kondensatorių naudojami pastovios fazės elementai (CPE).  $\tilde{Z}_{CPE} = \frac{1}{(i\omega A)^n}$ , kai  $n = 1$ , pastovios fazės elementas atitinka kondensatorių, kai  $0,8 < n < 1$ , pastovios fazės elementas atitinka praktikoje gaunamus laidumų pusapskritimus, kai  $n < 0,8$ , pastovios fazės elementas neatitinka praktikoje gaunamus laidumų pusapskritimus.

### 3 Rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1 BCY laidumo impedanso spektrai

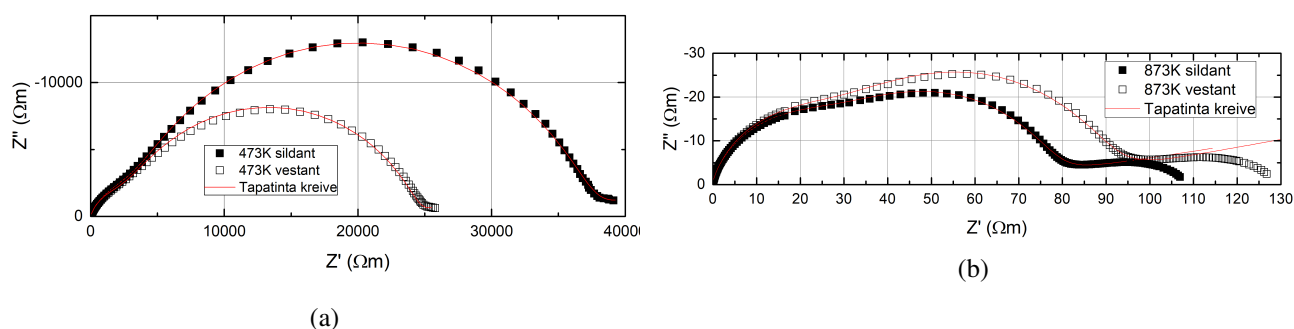
Analizuojant impedanso spektrus galima išskirti tris procesų grupes: kristalitinėje terpėje vykstančius procesus, tarpkristalitinėje terpėje vykstančius procesus ir keramikos bei elektrodo sandūroje vykstančius procesus. Dažniausiai šie procesai turi išskirtines savybes, kurių dėka, naudojant impedanso spektrus, galima atskirti vieną nuo kito. Aukštų dažnių impedanso spektro regione dominuoja pusapskritimio formos kristalitinės terpės laidumas. Vidutinių dažnių regione dominuoja pusapskritimio formos tarpkristalitinės terpės laidumas. Ir žemų dažnių regione dominuoja keramikos bei elektrodo sandūroje vykstančių procesų laidumas. Šie trys regionai ryškiai matosi 10b pav.

Tolimesni impedanso spektrai buvo analizuoti naudojant ekvivalentinę grandinę. Atliekant analizę buvo nustatyta 7pav. atvaizduota ekvivalentinė grandinė. Kiekviena rezistoriaus (paveikslėlyje  $R_n$ ) ir pastovios fazės elemento (paveikslėlyje  $CPE_n$ ) pora atitiko jonų relaksaciją kristalituose ir tarpkristalitinėse terpėse,  $CPEE$  elementas atitinka elektrodo poliarizaciją ir  $CPEG$  - geometrinę talpą.



7 pav. Ekvivalentinė grandinė naudota analizuoti dviejų elektrodų matavimus

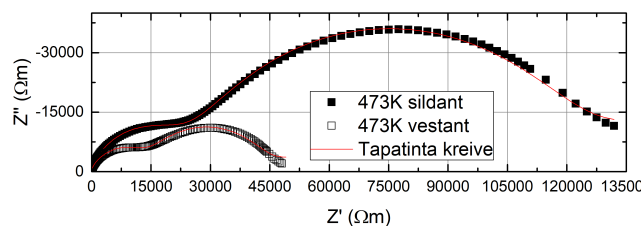
$BaCe_{0,8-x}Cu_{0,075-x}Mo_{0,025}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  bandinių impedanso spektrai kompleksinėje plokštumoje yra pavaizduoti 8, 9, 10, 11, 12 ir 13 pav.



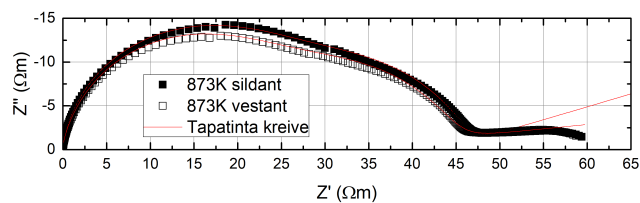
8 pav.  $BaCe_{0,8}Cu_{0,075}Mo_{0,025}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  keramikos iškepinos 1473K temperatūroje impedanso spektrai šildant ir vėstant temperatūrose a) 473K ir b) 873K

Šildant keramiką kristalitinės terpės, tarpkristalitinės terpės ir elektrodo bei keramikos sandūroje vykstančių procesų regionai stumiami į aukštus dažnius. Todėl gali pasitaikyti spektrai, kai žemesnėse temperatūrose nesimato elektrodo ir keramikos sandūroje vykstančių procesų (9a pav.), o

kaitinant bandinį regionai nustumiami į aukštesnius dažnius ir tampa matomi impedanso spektre (9b pav.).

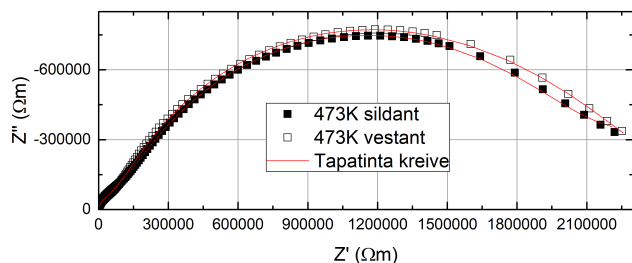


(a)

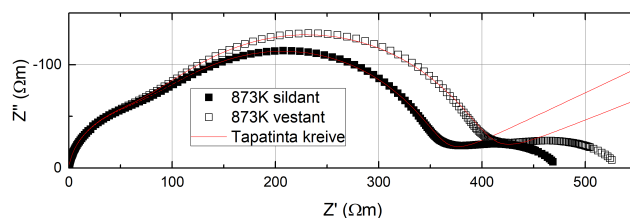


(b)

9 pav.  $\text{BaCe}_{0,775}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinus 1473K temperatūroje impedanso spektrai šildant ir vėstant temperatūrose a) 473K ir b) 873K



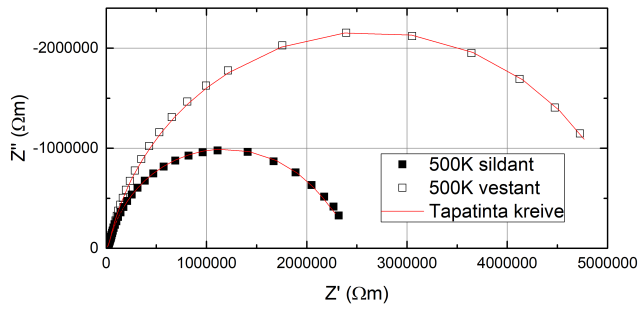
(a)



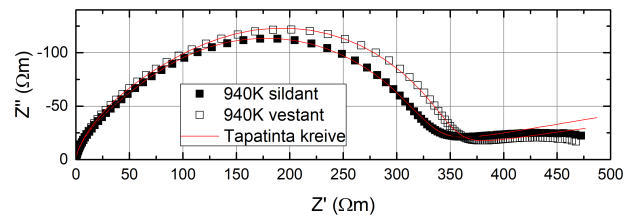
(b)

10 pav.  $\text{BaCe}_{0,75}\text{Cu}_{0,025}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinus 1473K temperatūroje impedanso spektrai šildant ir vėstant temperatūrose a) 473K ir b) 873K

Žiūrint į 11b pav. esantį impedanso spektrą galima teigti, kad spektre yra viena relaksacija arba dvi relaksacijos esančios arti viena kitos. Todėl darbo metu šis impedanso spektras buvo analizuotas naudojant vieną rezistoriaus ir pastovios fazės elemento porą vietoje dviejų. Tačiau pastovios fazės elemento eksponentinis parametras  $n$  tapatinimo metu neatitiko praktikoje gaunamo laidumo pusapskritimio ( $n < 0,8$ ). Tai parodė, kad šiame impedanso spektre yra dvi relaksacijos. Ir darbo metu buvo nuspręsta naudoti dvi rezistorių ir pastovios fazės elementų poras tapatinti impedanso spektrus su kuriais pastovių fazių elementų eksponentiniai parametrai  $n$  atitiko praktikoje gaunamo laidumo pusapskritimį.

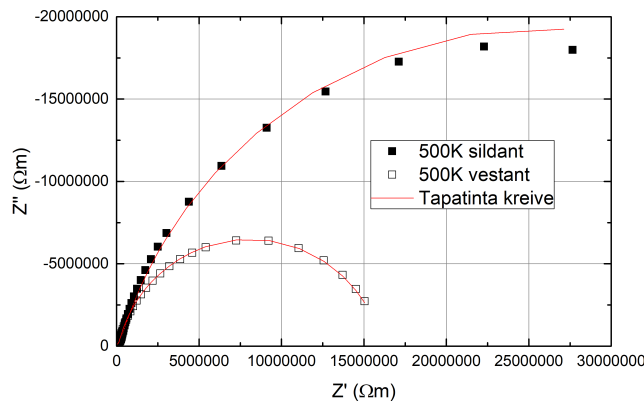


(a)

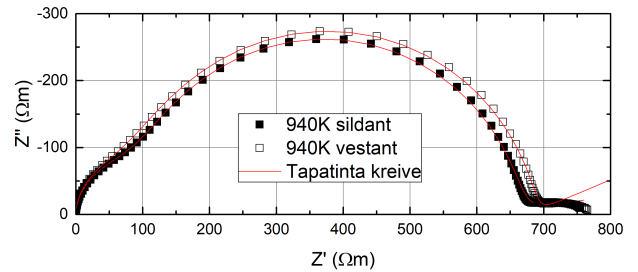


(b)

11 pav.  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Cu}_{0,075}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinatos 1573K temperatūroje impedanso spektrai šildant ir vėstant temperatūrose a) 500K ir b) 940K

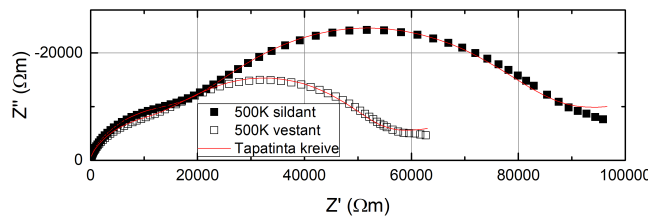


(a)

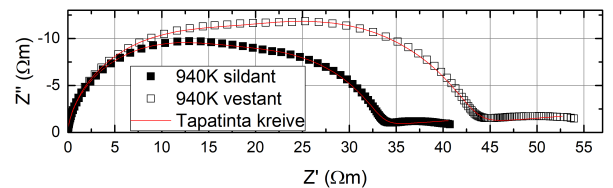


(b)

12 pav.  $\text{BaCe}_{0,775}\text{Cu}_{0,05}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinatos 1573K temperatūroje impedanso spektrai šildant ir vėstant temperatūrose a) 500K ir b) 940K



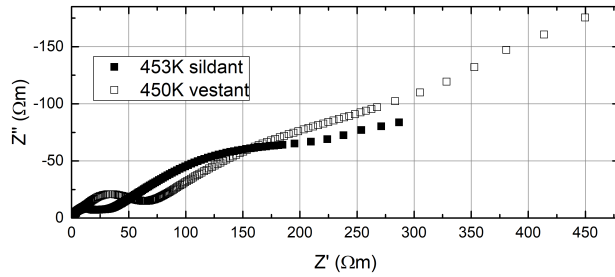
(a)



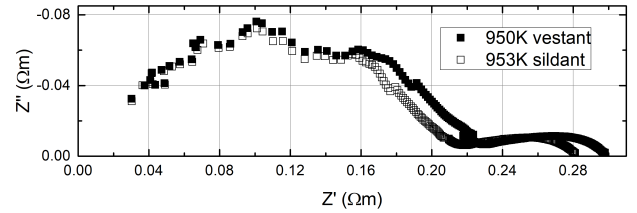
(b)

13 pav.  $\text{BaCe}_{0,75}\text{Cu}_{0,025}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinatos 1573K temperatūroje impedanso spektrai šildant ir vėstant temperatūrose a) 500K ir b) 940K

$\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  bandinių impedanso spektrai kompleksinėje plokštumoje yra pavaizduoti 14, 15 ir 16 pav. Matuojant šiuos bandinius aukštesnėse temperatūrose matavimai buvo netolygūs, kaip pavaizduota 14b, 15b ir 16b pav., todėl buvo tik apytikriai analizuotas aukštuose dažniuose esantis pusapskritimio diametras.



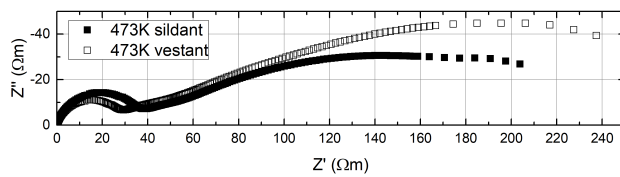
(a)



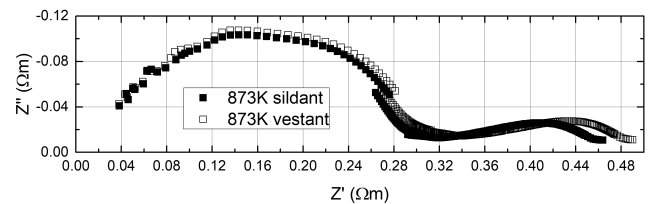
(b)

14 pav.  $Ba_{0,975}Li_{0,025}Ce_{0,8}Cu_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  keramikos impedanso spektrai temperatūrose a) 453K šildant, 450K vėstant ir b) 953K šildant, 950K vėstant

Tolimesniuose impedanso spektruose (15a ir 16a pav.) matome, kad nuo  $35\Omega m$  realios impedanso ašies dalies prasideda elektrodo ir keramikos sandūroje vykstantys procesai. Šiuos procesus šio darbo eigoje būtų sunku atpažinti ir naudojant ekvivalenčios grindinės elementus iširti. Kadangi darbo tikslas iširti kristalitinės ir tarpkristalitinės terpės laidumus buvo nuspręsta naudoti vieną pastovios fazės elementą (CPEE 7 pav.). Naudojant CPEE elementą gaunama pakankama aproksimacija tarp elektrodo ir keramikos vykstančių procesų, kad tinkamai išanalizuoti kristalitinės bei tarpkristalitinės terpių impedanso spektrus.

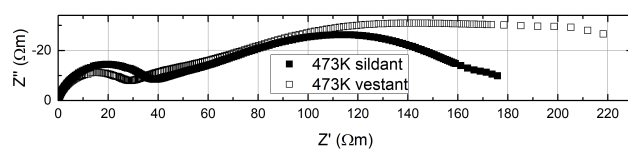


(a)

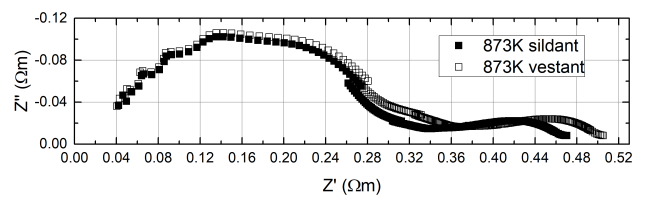


(b)

15 pav.  $Ba_{0,925}Li_{0,075}Ce_{0,8}Cu_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  keramikos iškepintos 1473K temperatūroje impedanso spektrai temperatūrose a) 473K ir b) 873K



(a)



(b)

16 pav.  $Ba_{0,925}Li_{0,075}Ce_{0,8}Cu_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  keramikos iškepintos 1573K temperatūroje impedanso spektrai temperatūrose a) 473K ir b) 873K

Po pašildymo bandinių impedanso spektrai gali pasikeisti, tai sąlygoja įvairūs procesai vykstantys bandinyje kaip vandens išgaravimas ar deguonies vakansijų padidėjimas. Tai gali pasireikšti kaip visų verčių sumažėjimas (9a pav.), kaip tarpkristalitinės terpės ir elektrodo bei keramikos sandūros procesų regionų sumažėjimu, bet nepakitusių kristalitinės terpės regionu (8a pav.) ar kaip tam tikrų regionų padidėjimu (13b pav.).

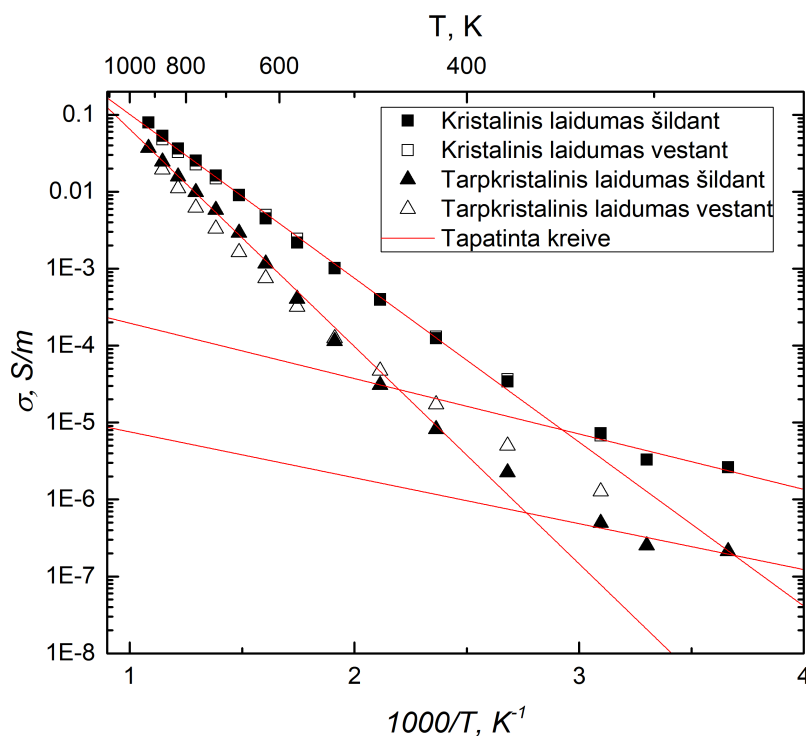


### 3.2 Tirtos keramikos temperatūrinės priklausomybės

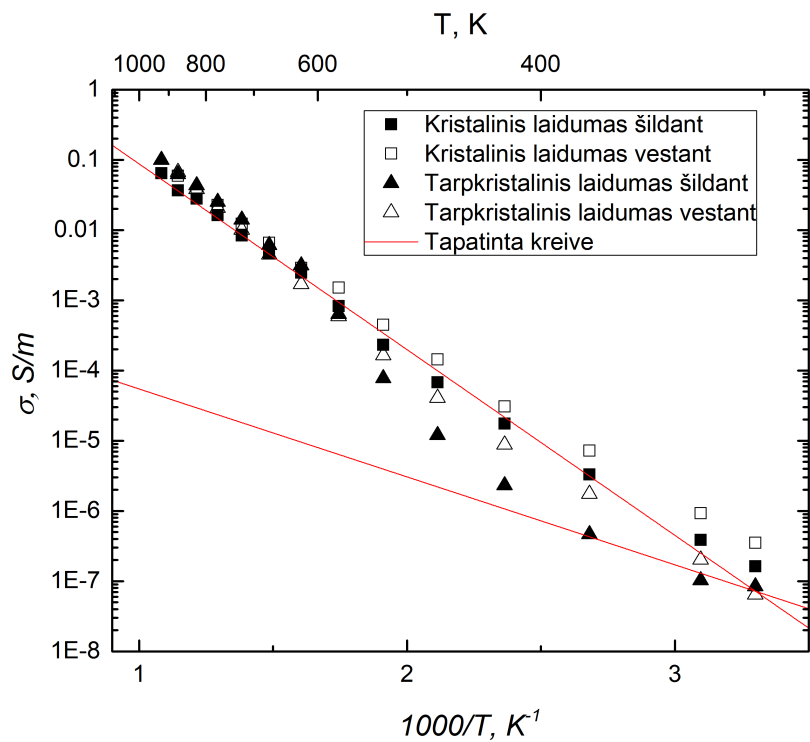
Nustačius pamatuotų keramikų laidumus, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 ir 24 pav., buvo naudojamas Arrhenius dėsnis nustatyti bandinių aktyvacijos energijas. Arrhenius dėsnis:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (5)$$

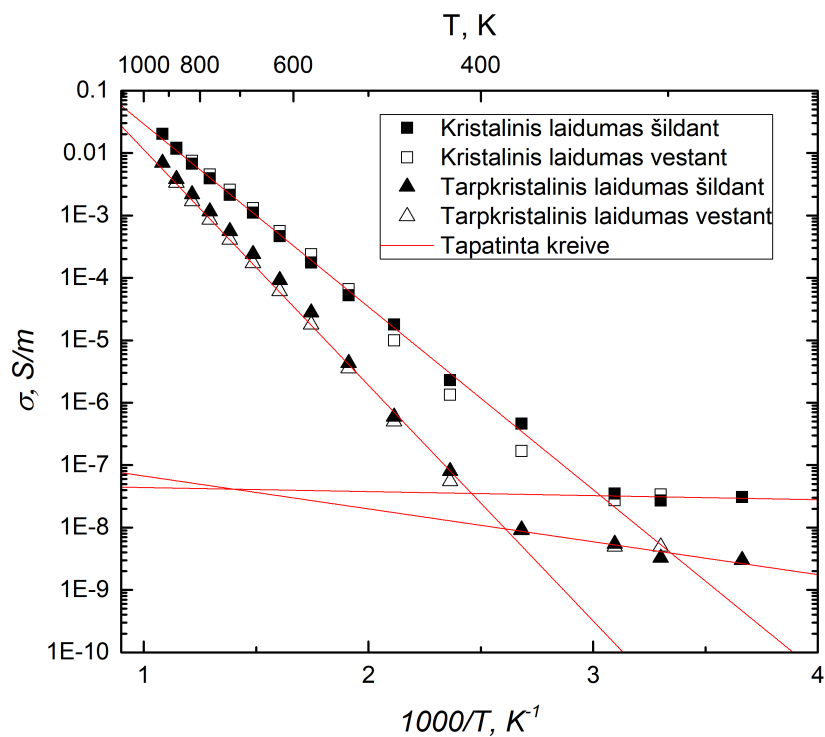
čia  $\sigma$  - laidumas,  $\sigma_0$  - prieš eksponentinis faktorius,  $\Delta E$  - laidumo aktyvacijos energija,  $k_B$  - Boltzmann konstanta,  $T$  - absoliutinė temperatūra.



17 pav.  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Cu}_{0,075}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepintos 1473K temperatūroje laidumai paskaičiuoti iš matavimų



18 pav.  $\text{BaCe}_{0.775}\text{Cu}_{0.05}\text{Mo}_{0.025}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinos 1473K temperatūroje laidumai paskaičiuoti iš matavimų

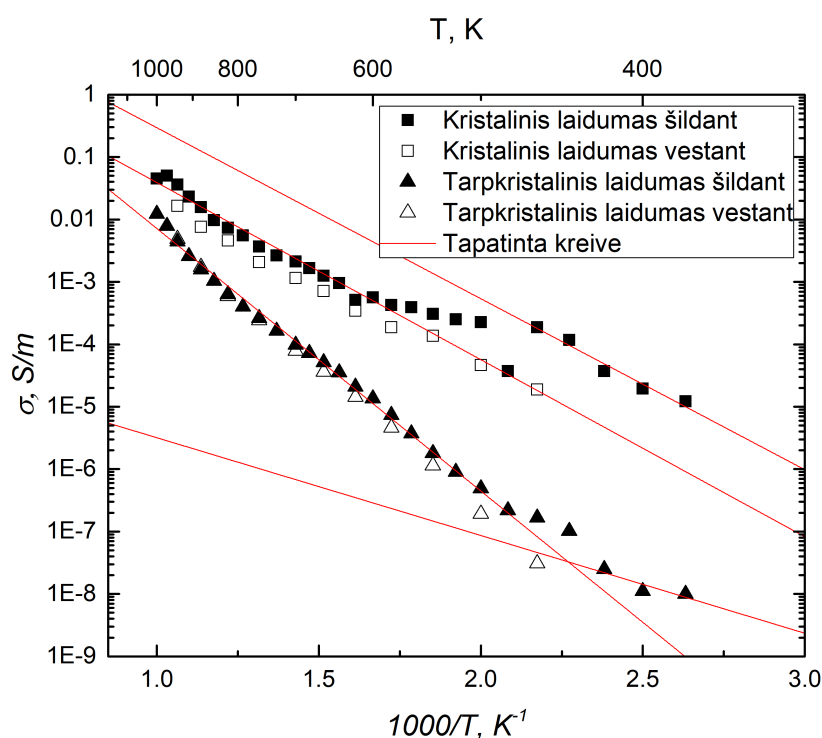


19 pav.  $\text{BaCe}_{0.75}\text{Cu}_{0.025}\text{Mo}_{0.025}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinos 1473K temperatūroje laidumai paskaičiuoti iš matavimų

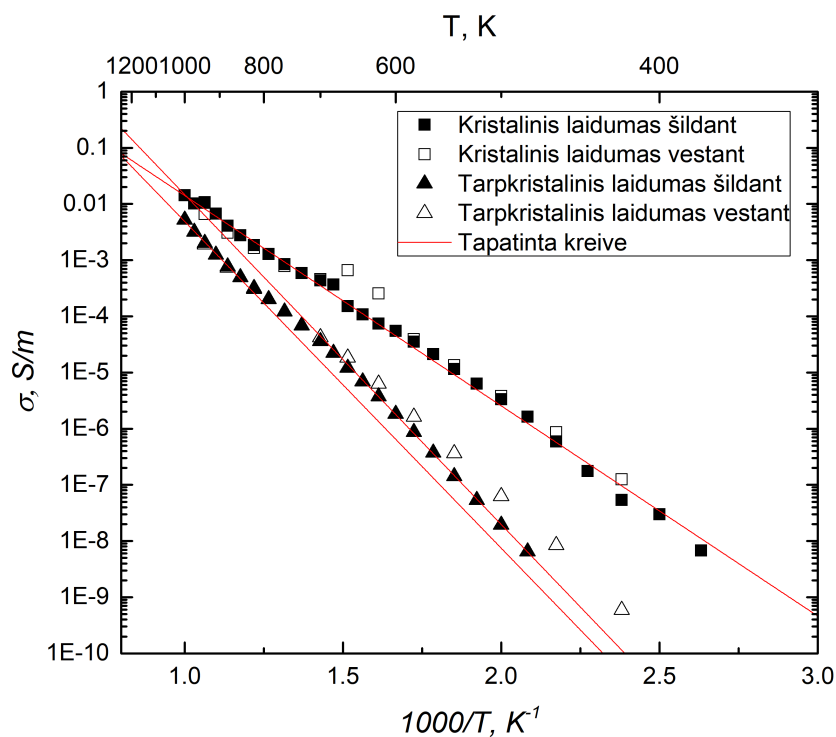
Temperatūrinėse laidumo priklausomybėse galima pastebėti, kad 1473K temperatūroje kepin-

tos  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos turi aukštesnį protoninį kristalitinį ir tarpkristalitinį laidumus, palyginti su 1573K kepinimo medžiagomis (pavyzdžiui, kristalitinės terpės laidumas  $3,4\text{E-}5\text{S/m}$  ir tarpkristalitinės terpės laidumas  $2,3\text{E-}6\text{S/m}$  373K temperatūroje iš 17 pav. ir kristalitinės terpės laidumas  $1,2\text{E-}5\text{S/m}$  ir tarpkristalitinės terpės laidumas  $1\text{E-}8\text{S/m}$  380K temperatūroje iš 20). Tai galima paaiškinti 1473K temperatūros kepinimo bandinių didesniu porėtumu, nei 1573K temperatūros kepinimo. Esant didesniai porėtumui, vanduo esantis porose greičiau gali patekti į terpes ir dalyvauti laidume.

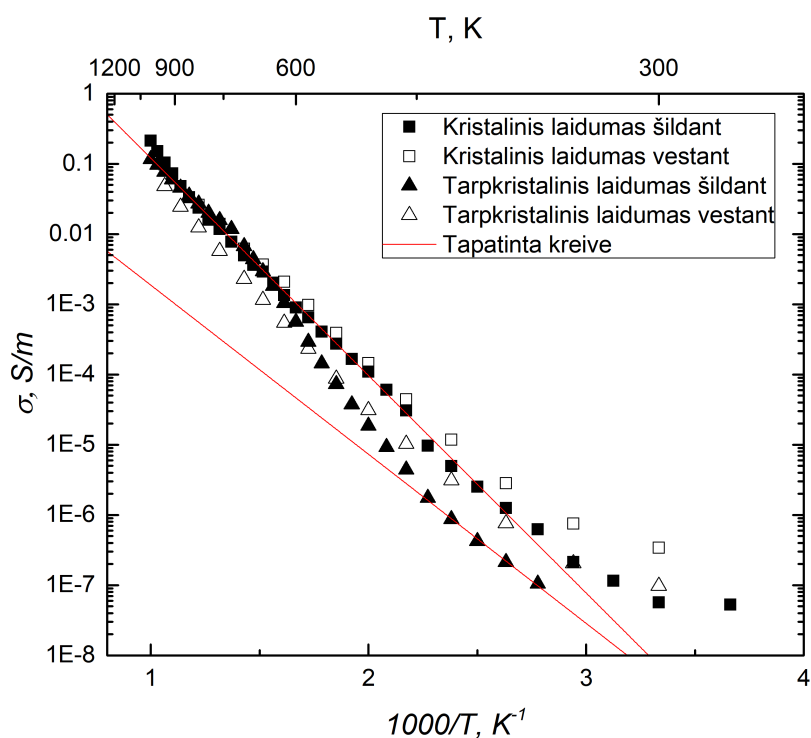
Taip pat matome, kad  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikų, kepintų 1573K temperatūroje, 500-600K temperatūrų intervale stebimas joninio laidumo pasikeitimas (20, 21 ir 22 pav.). Šis joninio laidumo mechanizmo pasikeitimas vyksta medžiagų kristalitinėse terpėse ir gali būti paaiškintas iš protoninio ir deguonies jonų laidumo pokyčiu į grynai deguonies joninį laidumą.



20 pav.  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Cu}_{0,075}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinamos 1573K temperatūroje laidumai paskaičiuoti iš matavimų



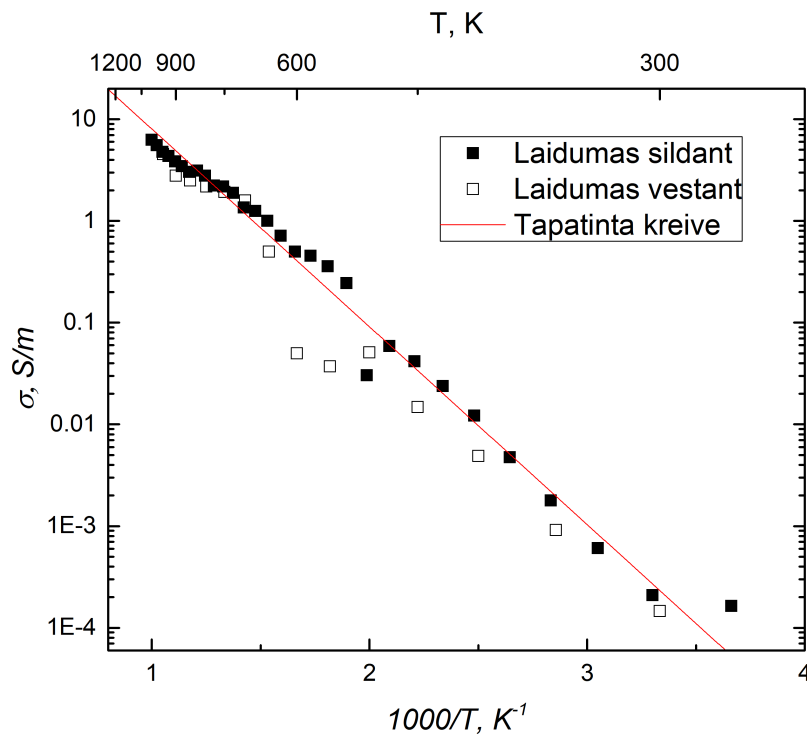
21 pav.  $\text{BaCe}_{0.775}\text{Cu}_{0.05}\text{Mo}_{0.025}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinos 1573K temperatūroje laidumai paskaičiuoti iš matavimų



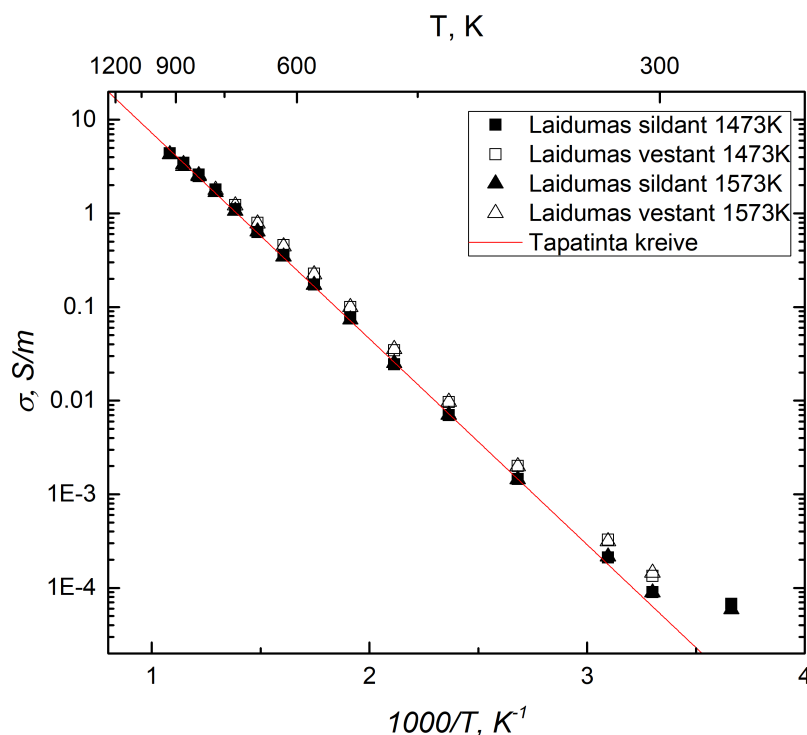
22 pav.  $\text{BaCe}_{0.75}\text{Cu}_{0.025}\text{Mo}_{0.025}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos iškepinos 1573K temperatūroje laidumai paskaičiuoti iš matavimų

$\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  pagrįsti bandiniai turi aukštą laidumą palyginus su

$\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikomis (pavyzdžiui,  $2,4\text{E-}2\text{S/m}$   $473\text{K}$  temperatūroje iš 24 pav. ir  $4,02\text{E-}4\text{S/m}$   $473\text{K}$  temperatūroje iš 17 pav.). Bandiniai buvo pamatuoti naudojant pastovų lauką. Matavimai parodė, kad bandiniai yra laidūs pastoviam lauke, kas sąlygoja elektroninį laidumą. Tai galima paaiškinti tuo, kad dalinai pakeitus Ba ličiu susidaro donorinės priemaišos, kurios lemia aukštą elektroninį laidumą. Šis elektroninis laidumas dominuoja laidumo grafikuose, ką matome iš 23 ir 24 pav. Dėka aukšto elektroninio laidumo  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  pagrįsti bandiniai gali būti perspektyvi medžiaga kietųjų oksidų kuro elemento elektrodų panaudojime. Kadangi tinkamas kietųjų oksidų kuro elemento elektrodas turi turėti aukštą elektroninį laidumą, joninį laidumą, porėtumą ir pakankamas katalizatoriaus savybes [37, 38].



23 pav.  $\text{Ba}_{0,975}\text{Li}_{0,025}\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikos laidumai paskaičiuoti iš matavimų



24 pav.  $\text{Ba}_{0,925}\text{Li}_{0,075}\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikų, iškepinutų 1473K ir 1573K temperatūrose, laidumai paskaičiuoti iš matavimų

Sudarius keramikų laidumų priklausomybes nuo atvirkštinės temperatūros buvo nustatytos aktyvacijos energijos pavaizduotos 4 ir 5 lentelėse. Iš 4 lentelės matome, kad  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  bandiniai turi žemas aktyvacijos energijas temperatūros ruožuose iki 400K (Pavyzdžiui, 0,14eV, 0,12eV, 0,25eV 4 lentelė). Tai gali būti paaiškinta vandens išgaravimu iš porų.

4 lentelė.  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikų aktyvacijos energijos

x	Kepinimas, K	Krist. t. aktyvacijos energijos, eV	Tarpkrist. t. aktyvacijos energijos, eV
0	1473	273-323K: 0,14; 373-923K: 0,42	273-323K: 0,12; 473-923K: 0,56
0,025	1473	323-923K: 0,52	303-373K: 0,25; 573-923K: 0,52
0,05	1473	273-323K: 0,012; 373-923K: 0,58	273-373K: 0,1; 373-923K: 0,75
0	1573	380-460K: 0,54; 580-1000K: 0,56	380-420K: 0,31; 480-1000K: 0,84
0,025	1573	380-1000K: 0,74	480-640K: 1,17; 850-1000K: 1,16
0,05	1573	360-1000K: 0,61	360-440K: 0,48; 640-1000K: 0,61

5 lentelė.  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikų aktyvacijos energijos

x	Kepinimas, K	aktyvacijos energija, eV
0,025	1573	303-1000K: 0,38
0,075	1473	323-923K: 0,43
0,075	1573	323-923K: 0,43

Atlikus matavimų analizę buvo palygintos  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  su

$\text{BaCe}_{0,875}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  kristalitinis laidumas bei aktyvacijos energijos.  $\text{BaCe}_{0,875}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  kristalitinis laidumas 980K temperatūroje buvo 0,13S/m, kristalitinio laidumo aktyvacijos energija buvo 0,75eV ir tarpkristalitinės terpės aktyvacijos energijos buvo 0,43eV ruože 300-450K bei 0,85eV ruože 500-1000K [31]. Darbe tirta  $\text{BaCe}_{0,75}\text{Cu}_{0,025}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  bandinio, kepinato 1573K temperatūroje, kristalitinis laidumas 970K temperatūroje buvo 0,15S/m 13, kristalitinio laidumo aktyvacijos energija buvo 0,61eV ir tarpkristalitinės terpės aktyvacijos energijos buvo 0,48eV ruože 360-440K bei 0,61eV ruože 640-1000K 4. Atlikus medžiagų palyginimus galima teigti, kad Cu priemaišų pridėjimas, pagerino bandinio savybes.

## Išvados

Atlikus šį darbą buvo padarytos tokios išvados:

1. Dalinis Cu pakeitimas  $\text{BaCe}_{0,875}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikoje padidino joninį laidumą ir sumažino aktyvacijos energiją.
2. 1473K temperatūroje kepintos keramikos didelis porėtumas lemia aukštesnį protoninį kristalitinį ir tarpkristalitinį laidumus, palyginus su didesnio tankio (kepintų 1573K temperatūroje) tos pačios sudėties keramikomis. Maža laidumų aktyvacijos energija iki 400K temperatūros gali būti paaiškinta vandens išgaravimu iš porų.
3. Temperatūrinėse  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  keramikų, kepintų 1573K temperatūroje, kristalitinio laidumo priklausomybėse 500-600K temperatūrų intervale yra stebimas joninio laidumo mechanizmo pasikeitimas – iš protoninio ir deguonies jonų į grynai deguonies joninį.
4. Bario dalinis pakeitimas ličiu  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  junginiuose lemia donorinių priemaišų susidarymą ir aukštas elektroninio laidumo vertes. Šios medžiagos yra perspektyvios kaip kietųjų oksidų kuro elemento elektrodai.



## Literatūra

- [1] T. Norby, The promise of protonics, *Nature*, 2001, **410**, 877–878.
- [2] B. Li, S. Liu, X. Liu, S. Qi, J. Yu, H. Wang, and W. Su, Electrical properties of SDC–BCY composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *International journal of hydrogen energy*, 2014, **39**, 14376–14380.
- [3] G. Chen, X. Zhang, Y. Luo, *et al.*, Ionic conduction mechanism of a nanostructured BCY electrolyte for low-temperature SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**, 24108–24115.
- [4] M. Dudek, B. Lis, R. Lach, *et al.*, Samples of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $0 < x < 0.1$ , with improved chemical stability in  $\text{CO}_2\text{-H}_2$  gas-involving atmospheres as potential electrolytes for a proton ceramic fuel cell, *Materials*, 2020, **13**, 1874.
- [5] K. Bae, D. Y. Jang, H. J. Jung, J. W. Kim, J.-W. Son, and J. H. Shim, Micro ceramic fuel cells with multilayered yttrium-doped barium cerate and zirconate thin film electrolytes, *Journal of Power Sources*, 2014, **248**, 1163–1169.
- [6] M. Dudek, B. Lis, R. Lach, *et al.*,  $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  as an electrolyte for proton-conducting ceramic fuel cells, *Electrochimica Acta*, 2019, **304**, 70–79.
- [7] S. Y. Bae, J.-Y. Park, and H.-T. Lim, Investigation of electronic transport property and durability of BCY-BZY electrolyte cells using embedded probes, *Electrochimica Acta*, 2017, **236**, 399–407.
- [8] J. He, X. Xu, M. Li, S. Zhou, and W. Zhou, Recent advances in perovskite oxides for non-enzymatic electrochemical sensors: A review, *Analytica Chimica Acta*, 2023, **1251**, 341007.
- [9] V. V. Halali, C. Sanjayan, V. Suvina, M. Sakar, R. G. Balakrishna, *et al.*, Perovskite nano-materials as optical and electrochemical sensors, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, **7**, 2702–2725.
- [10] H. Zhang, N. Li, K. Li, and D. Xue, Structural stability and formability of  $\text{ABO}_3$ -type perovskite compounds, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2007, **63**, 812–818.
- [11] Q. Ji, L. Bi, J. Zhang, H. Cao, and X. S. Zhao, The role of oxygen vacancies of  $\text{ABO}_3$  perovskite oxides in the oxygen reduction reaction, *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**, 1408–1428.
- [12] S. Li and J. T. Irvine, Non-stoichiometry, structure and properties of proton-conducting perovskite oxides, *Solid State Ionics*, 2021, **361**, 115571.
- [13] J. Irvine and D. Neagu, Perovskite defect chemistry as exemplified by strontium titanate, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, 397–415, 2013.

- [14] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. J. Bouwmeester, and T. Grande, Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2008, **178**, 1787–1791.
- [15] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, *et al.*, A new class of high-entropy perovskite oxides, *Scripta Materialia*, 2018, **142**, 116–120.
- [16] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, and M. Scheffler, New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, *Science advances*, 2019, **5**, eaav0693.
- [17] X. Tan, X. Tan, N. Yang, B. Meng, K. Zhang, and S. Liu, High performance  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) hollow fibre membranes for hydrogen permeation, *Ceramics International*, 2014, **40**, 3131–3138.
- [18] R.-A. Eichel, Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides—analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 368–384.
- [19] H. L. Tuller and S. R. Bishop, Point defects in oxides: tailoring materials through defect engineering, *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41**, 369–398.
- [20] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, and P. Tsiakaras,  $\text{BaCeO}_3$ : Materials development, properties and application, *Progress in materials science*, 2014, **60**, 72–129.
- [21] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, and T. Kawada, Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide  $\text{BaCeO}_3$ : Part 2: The electrical conductivity and diffusion coefficient of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 2240–2247.
- [22] B. Sneha and V. Thangadurai, Synthesis of nano-sized crystalline oxide ion conducting fluorite-type  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  using perovskite-like  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  (BCY) and study of  $\text{CO}_2$  capture properties of BCY, *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180**, 2661–2669.
- [23] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, and Y. Larring, Hydrogen in oxides, *Dalton transactions*, 2004, 3012–3018.
- [24] I.-M. Hung, H.-W. Peng, S.-L. Zheng, C.-P. Lin, and J.-S. Wu, Phase stability and conductivity of  $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid oxide fuel cell electrolyte, *Journal of Power Sources*, 2009, **193**, 155–159.
- [25] F. Cordero, F. Craciun, F. Deganello, V. La Parola, E. Roncari, and A. Sanson, Hydrogen tunneling in the perovskite ionic conductor  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , *Physical Review B*, 2008, **78**, 054108.
- [26] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, and P. Tsiakaras, Investigation of the protonic conduction in Sm doped  $\text{BaCeO}_3$ , *Journal of Power Sources*, 2008, **181**, 207–213.

- [27] J. Guan, S. Dorris, U. Balachandran, and M. Liu, Transport properties of  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  mixed conductors for hydrogen separation, *Solid State Ionics*, 1997, **100**, 45–52.
- [28] M. Caldes, K. Kravchyk, M. Benamira, N. Besnard, V. Gunes, O. Bohnke, and O. Joubert, Metallic nanoparticles and proton conductivity: improving proton conductivity of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  using a catalytic approach, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 4641–4646.
- [29] W. Suksamai and I. Metcalfe, Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  SOFC, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 627–634.
- [30] A. Tomita, T. Hibino, M. Suzuki, and M. Sano, Proton conduction at the surface of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  and its application to an air/fuel sensor, *Journal of materials science*, 2004, **39**, 2493–2497.
- [31] M. B. Hanif, S. Rauf, M. Mosialek, *et al.*, Mo-doped  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton-conducting electrolyte at intermediate temperature SOFCs. Part I: Microstructure and electrochemical properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
- [32] S. Dubal, A. Jamale, C. Bhosale, and L. Jadhav, Proton conducting  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  thin films by spray deposition for solid oxide fuel cell, *Applied Surface Science*, 2015, **324**, 871–876.
- [33] S. Wang, J. Shen, Z. Zhu, *et al.*, Further optimization of barium cerate properties via co-doping strategy for potential application as proton-conducting solid oxide fuel cell electrolyte, *Journal of Power Sources*, 2018, **387**, 24–32.
- [34] A. Kežionis, P. Butvilas, T. Šalkus, *et al.*, Four-electrode impedance spectrometer for investigation of solid ion conductors, *Review of Scientific Instruments*, 2013, **84**, 013902.
- [35] A. Kežionis, S. Kazlauskas, D. Petrulionis, and A. F. Orliukas, Broadband method for the determination of small sample's electrical and dielectric properties at high temperatures, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2014, **62**, 2456–2461.
- [36] A. Kežionis and S. Kazlauskas, High temperature ultrabroadband impedance spectrometer, in *International Workshop on Impedance Spectroscopy*, 32–33, 2013.
- [37] P. Shearing, D. Brett, and N. Brandon, Towards intelligent engineering of SOFC electrodes: a review of advanced microstructural characterisation techniques, *International Materials Reviews*, 2010, **55**, 347–363.
- [38] P. A. Connor, X. Yue, C. D. Savaniu, *et al.*, Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance, *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**, 1800120.

# Impedance Spectroscopy Study of BCY-Type Proton Conductors

Dovydas Jaruševičius

## Summary

The aim of this work is to study materials based on  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) ceramic with partial substitutions of Mo, Cu and Li by impedance spectroscopy methods. In this work  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.25, 0.75$ , sintered at 1473K and 1573K temperatures) and  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.025$  sintered at 1573K temperature and  $x=0.075$  sintered at 1473K and 1573K temperatures) materials were analyzed using impedance spectra. Measurements of these materials were done in frequency range from 1Hz to 10GHz. For every sample multiple impedance spectra were made in different temperatures (300K-1000K). After analysis of impedance spectra, activation energy was calculated. Calculated activation energies for  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  sintered in 1473K temperature are  $x=0$  273-323K: 0,14eV and 373-923K: 0,42eV for bulk and 273-323K: 0,12 and 473-923K: 0,56 for grain boundary,  $x=0,025$  323-923K: 0,52eV for bulk and 303-373K: 0,25 and 573-923K: 0,52 for grain boundary,  $x=0,05$  273-323K: 0,012eV and 373-923K: 0,58eV for bulk and 273-373K: 0,1 and 373-923K: 0,75 for grain boundary. Calculated activation energies for  $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Cu}_{0,075-x}\text{Mo}_{0,025}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  sintered in 1573K temperature are  $x=0$  380-460K: 0,54eV and 580-1000K: 0,56eV for bulk and 380-420K: 0,31eV and 480-1000K: 0,84eV for grain boundary,  $x=0,025$  380-1000K: 0,74eV for bulk and 480-640K: 1,17eV and 850-1000K: 1,16eV for grain boundary,  $x=0,05$  360-1000K: 0,61eV for bulk and 360-440K: 0,48eV and 640-1000K: 0,61eV for grain boundary. Calculated activation energies for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  are  $x=0,025$  0,38eV,  $x=0,075$  0,43eV for both sintering temperatures.