

## Модифицирование $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ оксидом меди: влияние на структурные и транспортные свойства

© Ю.Г. Лягаева<sup>+</sup>, Г.К. Вдовин<sup>+</sup>, И.В. Николаенко<sup>\*‡</sup>, Д.А. Медведев<sup>+,\*</sup>, А.К. Демин<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, 620137 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup> Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>‡</sup> Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, Россия

E-mail: dmitrymedv@mail.ru

(Получена 3 ноября 2015 г. Принята к печати 18 ноября 2015 г.)

Исследовано влияние концентрации добавки  $\text{CuO}$  на спекаемость, фазовый состав, микроструктуру и электрические свойства протонпроводящего материала состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Керамические образцы были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза с добавлением оксида меди в массовом количестве 0, 0.25, 0.5 и 1%. Показано, что для образцов с 0.5 и 1%  $\text{CuO}$  их относительная плотность составляет > 94% при температуре спекания 1450°C, тогда как при меньшем содержании спекающей добавки она не превышает 85%. По результатам рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии установлено, что введение небольшого количества добавки  $\text{CuO}$  (0.25%) недостаточно для формирования однофазной и высокоплотной керамики. Данные электропроводности и растровой электронной микроскопии показывают, что образец состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5\% \text{CuO}$  обладает высокой общей и ионной проводимостью, а также устойчивостью после водородного восстановления керамики. Цитрат-нитратный метод, модифицированный введением небольшого количества оксида меди, может быть рекомендован для получения однофазных, газоплотных и высокопроводящих электролитов на основе как  $\text{BaCeO}_3$ , так и  $\text{BaZrO}_3$ .

### 1. Введение

Оксидные проводники на основе твердых растворов церата и цирконата бария ( $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ) интенсивно исследуются в последние десятилетия из-за их возможного применения в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1–4]. Эти системы наряду с кислород-ионной проводимостью, характерной для окислительных атмосфер, проявляют высокотемпературную протонную, которая возникает при контакте оксидов с водородсодержащими компонентами газовой атмосферы [5]. Ионная проводимость материалов на основе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  превышает такую для широко известных кислородпроводящих электролитов (допированные  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{LaGaO}_3$ ) [4,6] вследствие низкой энергии активации протонного переноса в интервале температур 400–700°C. Поэтому применение протонных электролитов в ТОТЭ может способствовать значительному снижению его рабочих температур, увеличению мощности, эффективности и срока службы.

Повышенный интерес к протонпроводящим материалам на основе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  обусловлен тем, что они соответствуют необходимым требованиям, которые предъявляются к электролитам [1,5,7]: 1) высокая ионная проводимость по сравнению, например, с другими протонными электролитами на основе  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{LaNbO}_4$ ; 2) более высокая термодинамическая и кинетическая стабильность в агрессивных средах, например, по сравнению с материалами на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ;

3) приемлемые характеристики линейного расширения и значения термического коэффициента расширения.

Наряду с отмеченными преимуществами система на основе церато-цирконата бария обладает некоторыми недостатками, заключающимися в использовании высоких температур, требуемых для формирования газоплотных керамических образцов. Например, согласно литературным данным, температуры спекания керамики на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  могут достигать соответственно 1675 [8] и 2200°C [9] в случае использования твердофазного метода синтеза. Столь высокие температуры сопряжены не только с большими энергозатратами, но и с негативными технологическими факторами, оказывающими значительное влияние на снижение ионной проводимости получаемой керамики. К таким факторам [2,10,11] относятся изменение стехиометрического состава за счет испарения  $\text{Ba}$  или  $\text{BaO}$ , нарушение однофазности из-за формирования микропримесей на границах зерен керамики и трудность формирования элементов ТОТЭ в условиях припекания функциональных материалов.

Применение растворных методов синтеза (золь-гель технология, соосаждение, сжигание нитратов с органическими прекурсорами) способствует некоторому снижению температур спекания церата бария, однако оказывает слабое влияние на уплотнение цирконатной керамики [12]. Существует альтернатива растворным технологиям, которая заключается во введении в материалы на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  спекающих добавок в небольших количествах. За счет этого удается снизить

технологические температуры синтеза и спекания на 100–400°C относительно твердофазного метода синтеза [12]. Однако в настоящее время в литературе не имеется единого мнения, касающегося выбора наиболее оптимальной спекающей добавки и ее концентрации.

На основе представленной информации была поставлена цель — изучить влияние спекающей добавки оксида меди на физико-химические и электрические свойства протонпроводящего материала состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , выбранного нами на основе ранних исследований [13,14]. Особое внимание в работе уделено обоснованию выбранной спекающей добавки, подбору ее оптимальной концентрации для достижения необходимых керамических, стабилизационных и электрических характеристик электролита.

## 2. Экспериментальная часть

Керамические образцы состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{CuO}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 1\%$ ) получали с применением цитрат-нитратного метода синтеза.<sup>1</sup> Прекурсоры  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в строго необходимых количествах растворяли в дистиллированной воде и затем добавляли лимонную кислоту в мольном соотношении 1:1 к суммарному количеству катионов металлов. Полученный раствор гомогенизировали на магнитной мешалке, одновременно нагревая его до 100°C. Затем раствор (после полного растворения солей) выпаривали при 250°C; в течение выпарки последовательно происходило удаление воды, образование вязкого раствора и самовоспламенение цитрат-нитратной смеси. Полученный продукт предварительно прокаливали при 1050°C для удаления органических остатков и угля и затем проводили его компактирование при 4 т/см<sup>2</sup>.

Спекаемость спрессованных материалов исследовали с помощью dilatометра (DIL 402C, NETZSCH, Germany) при нагреве от комнатной температуры до 1500°C, скорость нагрева составляла 3°C/мин. На основе анализа dilatометрических кривых проводился выбор температуры спекания.

Спеченные керамические образцы аттестовывали методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр D/MAX-2200, RIGAKU), растровой электронной микроскопией (РЭМ, JSM-5900 LV, Jeol) и методом гидростатического взвешивания. Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием микропроцессора ZIRCONIA-318 при 500–900°C в воздушной атмосфере, а также в широком интервале парциальных давлений кислорода ( $p_{\text{O}_2} = 10^{-20} - 0.21$  атм) при 900°C.

Стабильность медьсодержащей керамики проверяли путем ее обработки в потоке 98 об.%  $\text{H}_2 + 2$  об.%  $\text{H}_2\text{O}$

<sup>1</sup> Здесь и далее относительное содержание  $\text{CuO}$  в образцах приводится в массовых %.

(900°C, 5 ч) с последующим охлаждением в заданной атмосфере. Микроструктуру восстановленных таким образом образцов анализировали с помощью РЭМ и энергодисперсионного анализа (X-Act ADD).

## 3. Результаты и обсуждение

В настоящей работе исследовано влияние концентрации спекающей добавки оксида меди на целевые свойства керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Выбор  $\text{CuO}$  был обусловлен несколькими причинами [12]: во-первых, оксид меди оказывает значимый эффект на уплотнение керамики при достаточно низких концентрациях; во-вторых,  $\text{CuO}$  в процессе спекания растворяется в подрешетке церия/циркония и не образует низкопроводящих примесей; наконец, небольшие концентрации оксида меди не оказывают негативного влияния на транспортные свойства протонпроводящих электролитов.

Как видно из dilatометрических данных (рис. 1, таблица), использование цитрат-нитратного метода синтеза не приводит к значительному спеканию материала состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Так, усадка образца составила всего 4.9% при 1500°C. Этот параметр, однако, выше, чем в случае использования твердофазного метода синтеза (1.9% при аналогичной температуре). Введение даже небольшого количества оксида меди к прекурсорам способствует уплотнению керамики вследствие реализации жидкофазного спекания и связанных с ним интенсивных диффузионных процессов. Например, усадка прессовок с 0.25, 0.5 и 1%  $\text{CuO}$  при 1500°C достигает 10.1, 16.5 и 14.7% соответственно. Рост концентрации  $\text{CuO}$  в изучаемой системе приводит к сдвигу температур начала спекания и максимальной скорости спекания в низкотемпературную область (см. таблицу). Эти результаты также подтверждают интенсивное уплотнение  $\text{Cu}$ -содержащих образцов при сниженных технологических температурах.

Из прокаленных порошков проводили формирование керамических образцов путем их спекания в течение 3 ч

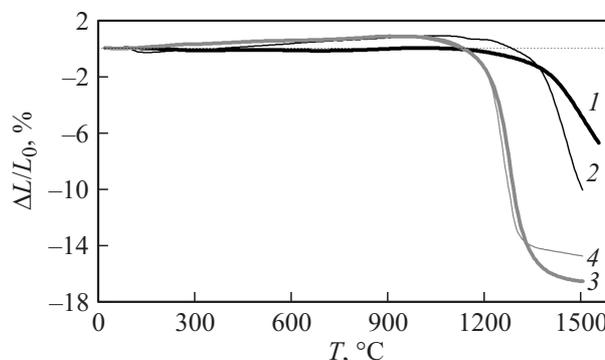


Рис. 1. Кривые спекания образцов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{CuO}$ :  $x = 0$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1% (4).  $L_0$  — размер образца при комнатной температуре  $L(T)$  — при температуре  $T$ ,  $\Delta L = L(T) - L_0$ .

Дилатометрические данные и керамические свойства спеченных образцов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{CuO}$ 

$x$	Параметры спекания по данным дилатометрии			Параметры керамики, спеченной при 1450°C	
	$T_s$ , °C	$T_m$ , °C	$l$ , %	$l_m$ , %	$\rho_{\text{rel}}$ , %
0	1370	1500	3.2	9.3	76.9
0.25	1240	1450	6.6	12.9	83.2
0.5	1140	1275	16.3	18.1	95.1
1	1160	1250	14.5	16.4	94.8

Примечание.  $T_s$  — температура начала спекания,  $T_m$  — температура максимальной скорости спекания,  $l = \Delta L(1450^\circ\text{C})/L_0$  — усадка прессовок при 1450°C,  $l_m$  — максимальная усадка керамики, определенная из размеров образца до и после спекания,  $\rho_{\text{rel}}$  — относительная плотность

при температуре 1450°, выбранной на основе дилатометрических данных. По результатам гиростатического взвешивания (см. таблицу) установлено, что относительная плотность керамики меньше 80% для базового состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , составляет ~83% при добавлении 0.25% CuO и превышает 94% в случае модифицирования материала оксидом меди в количестве 0.5 и 1%. При этом усадка спеченной керамики при комнатной температуре ( $l_m$ ) возрастает практически в 2 раза с ростом  $x$  от 0 до 1%. Очевидно, что результаты кинетики спекания и гидростатического взвешивания качественно согласуются между собой.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2), керамический образец состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  не получен в однофазном виде: примеси  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  сосуществуют наряду с основной перовскитной фазой. Этот факт можно объяснить главным образом низкой активностью  $\text{BaZrO}_3$  к формированию твердого раствора с  $\text{BaCeO}_3$ , что находит отражение в ранее опубликованных работах [15,16]. Введение даже небольшого количества оксида меди (0.25%) интенсифицирует процесс формирования твердого раствора на основе  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ ; тем не менее примесная фаза  $\text{Y}_2\text{O}_3$  все еще присутствует в следовых количествах. Образцы состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{CuO}$  ( $x = 0.5$  и 1%) являются однофазными и характеризуются близкими значениями параметров решетки (пространственная группа  $Pm3m$ ,  $a = 4.3468$  и  $4.3462 \text{ \AA}$ ).

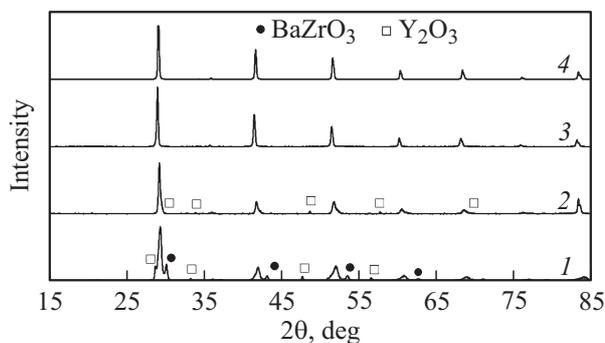


Рис. 2. РФА керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{CuO}$ , спеченной при 1450°C:  $x = 0$  (1),  $x = 0.25$  (2),  $x = 0.5$  (3), 1% (4).

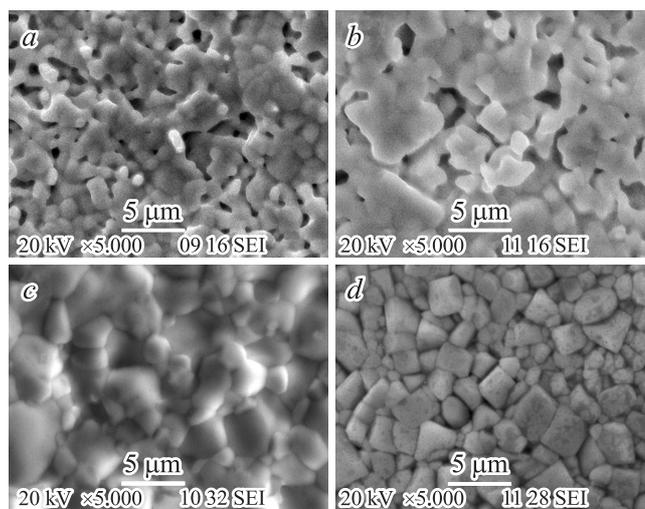
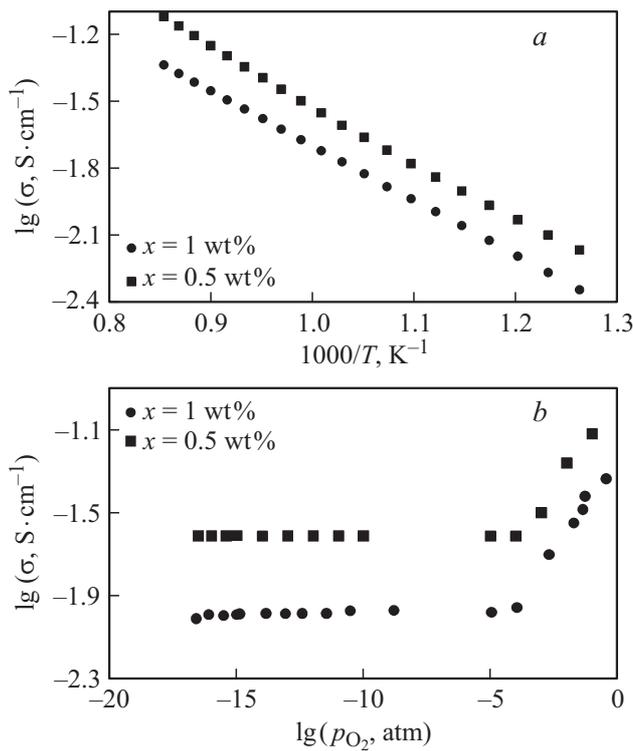


Рис. 3. Микроструктура керамических образцов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{CuO}$ :  $x = 0$  (a), 0.25 (b), 0.5 (c), 1% (d).

Методом РЭМ также было подтверждено более интенсивное спекание образцов на основе цератозирконата бария с введением CuO (рис. 3). Видно, что размер зерен керамики увеличивается, а количество и размер пор уменьшается с ростом концентрации оксида меди. Исключением является лишь образец с 1% CuO, для которого конечная усадка, относительная плотность и размеры зерен несколько меньше, чем для образца, содержащего 0.5% CuO.

Таким образом, анализ керамических свойств показывает, что введение относительно малого количества CuO (0.25%) не способствует формированию однофазной и высокоплотной керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , тогда как относительно большая концентрация оксида (1%) не приводит к последующему увеличению плотности. Для изучения электрических и стабилизационных свойств электролита были выбраны однофазные образцы с высокой плотностью.

Из рис. 4, а видно, что образец состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5\% \text{CuO}$  характеризуется более высокой проводимостью  $\sigma$ , чем  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1\% \text{CuO}$ . Например, при 600, 700 и 800°C она



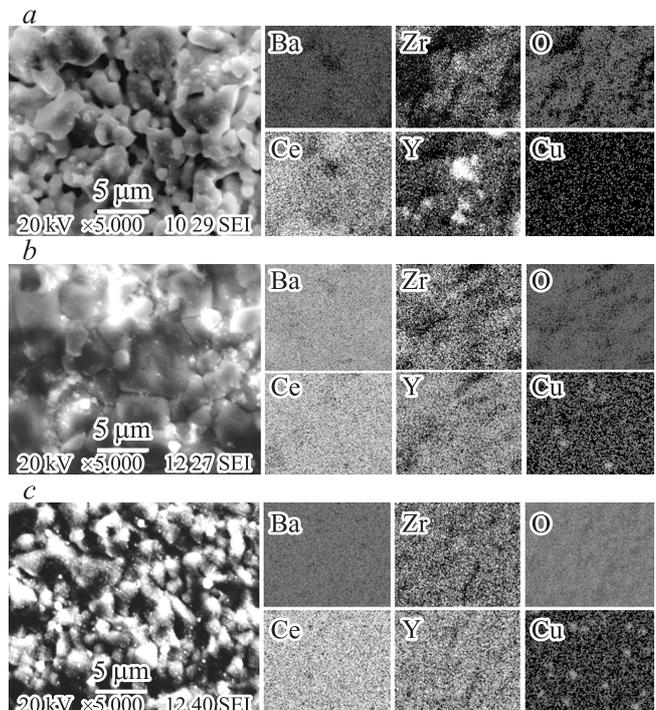
**Рис. 4.** Зависимости проводимости  $\sigma$  материалов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{CuO}$  от температуры во влажном воздухе (a) и от парциального давления кислорода при  $900^\circ\text{C}$  (b).

составляет 12.6, 24.8,  $45.2 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $x = 0.5\%$  и 8.8, 17.0,  $29.2 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $x = 1\%$ . При этом энергия активации проводимости двух образцов близка и составляет  $(0.56 \pm 0.05) \text{ эВ}$ , что указывает на одинаковый характер электропереноса в этих системах.

Известно, что в воздушной атмосфере материалы на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  [17–19] обладают смешанной ионно-дырочной проводимостью. Для того чтобы выявить влияние добавки оксида меди на ионную проводимость изучаемых образцов, была измерена их общая проводимость от парциального давления кислорода (рис. 4, b). Полученные зависимости электропроводности являются классическими: с постепенным снижением  $p_{\text{O}_2}$  происходит сначала снижение общей проводимости за счет дырочной составляющей, а затем выход ее на „плато“, характеризующее ионную проводимость, оценочное значение которой равно 24.7 и  $10.4 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $900^\circ\text{C}$  для  $x = 0.5$  и 1% соответственно. Более высокую проводимость керамики  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5\% \text{ CuO}$  можно объяснить ее лучшими керамическими свойствами по сравнению с  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1\% \text{ CuO}$ .

Для образцов, содержащих оксид меди, было проведено исследование устойчивости во влажном водороде при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч с последующим охлаждением в заданной атмосфере. После этого для каждого состава

было проведено картирование методом энергодисперсионного микроанализа, которое дает визуальное представление о распределении химических элементов по площади поверхности керамики. На рис. 5 представлены карты распределения химических элементов, входящих в состав материалов. Видно, что для образцов с 0.5 и 1%  $\text{CuO}$  распределение основных элементов ( $\text{Ba}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Y}$ ) является однородным по поверхности керамики. Для образца с 0.25%  $\text{CuO}$  можно выделить области, обогащенные иттрием и обедненные цирконием, что качественно согласуется с результатами РФА, представленными на рис. 2. Кроме этого показана концентрационная картина распределения меди: в случае низкого содержания  $\text{Cu}$  она статистически распределена по всей поверхности керамики, тогда как при большем содержании образуются  $\text{Cu}$ -содержащие агломераты с размерами  $0.5\text{--}1 \text{ мкм}$ , которые локально сегрегируются по объему керамики. С этой точки зрения,  $\text{CuO}$  имеет неоспоримое преимущество по сравнению со спекающей добавкой  $\text{NiO}$ . Так, высокотемпературное восстановление  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1\% \text{ NiO}$  приводит к локализации никеля по границам зерен керамики [20], что оказывает негативный эффект на кислород-ионную и протонную проводимость материала. Поэтому локальный характер распределения меди для восстановленного образца  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5\% \text{ CuO}$  не должен существенно влиять на электроперенос в материале по границам зерен.



**Рис. 5.** Морфология поверхности и карты распределения элементов для керамики состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{CuO}$  после ее восстановления во влажном  $\text{H}_2$  при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 ч:  $x = 0.25$  (a), 0.5 (b), 1% (c).

#### 4. Заключение

По результатам настоящего исследования установлено влияние концентрации CuO на структурные и транспортные свойства материала  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Выявлено, что при температуре спекания  $1450^\circ\text{C}$  (3 ч) происходит формирование однофазной керамики хорошей микроструктурой (высокая усадка, высокая относительная плотность, отсутствие микропор) при добавлении 0.5 и 1% CuO. Этот факт объясняется интенсивными диффузионными процессами, обусловленными реализацией жидкофазного механизма спекания.

По данным измерения общей проводимости в зависимости от температуры и парциального давления кислорода при  $900^\circ\text{C}$  установлено, что при увеличении концентрации CuO от 0.5 до 1% происходит: 1) уменьшение общей проводимости во влажном воздухе с 68.5 до 45.1 мСм·см<sup>-1</sup>, 2) снижение ионной проводимости с 22.2 до 10.2 мСм·см<sup>-1</sup>.

Сравнительный анализ восстановленных образцов с 0.5 и 1% CuO показывает, что образец с меньшим содержанием спекающей добавки характеризуется более высокой устойчивостью.

Таким образом, в системе  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{CuO}$  оптимальное содержание оксида меди для выбранного технологического режима получения керамики составляет  $x = 0.5\%$ .

Аттестация материалов проведена в Центре коллективного пользования „Состав вещества“ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН [21].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 14.Z50.31.0001) и Совета по грантам Президента РФ (СП-1885.2015.1).

#### Список литературы

- [1] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Podias, A. Demin, P. Tsiakaras. *Prog. Mater. Sci.*, **60**, 72 (2014).
- [2] D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras. *Prog. Mater. Sci.*, **75**, 38 (2016).
- [3] L. Bi, E. Traversa. *J. Mater. Res.*, **29**, 1 (2014).
- [4] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa. *Adv. Mater.*, **24** (2), 195 (2012).
- [5] K.D. Kreuer. *Ann. Rev. Mater. Res.*, **33** (1), 333 (2003).
- [6] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu. *Science*, **326** (5949), 126 (2009).
- [7] L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam. *Chem. Soc. Rev.*, **39** (11), 4370 (2010).
- [8] A. Tomita, T. Hibino, M. Suzuki, M. Sano. *J. Mater. Sci.*, **39** (7), 2493 (2004).
- [9] S.B.C. Duval, P. Holtappels, U.F. Vogt, E. Pomjakushina, K. Conder, U. Stimming, T. Graule. *Solid State Ionics*, **178** (25), 1437 (2007).
- [10] S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu. *J. Mater. Sci.*, **36** (5), 1149 (2001).

- [11] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile. *J. Mater. Chem.*, **20** (37), 8158 (2010).
- [12] Д.А. Медведев, А.А. Мурашкина, А.К. Демин. *Обзорный журн. по химии*, **5** (3), 221 (2015) [*Rev. J. Chem.*, **5** (3), 193 (2015)].
- [13] D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras. *J. Power Sources*, **273**, 716 (2015).
- [14] Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин, П. Циакарас, О.Г. Резницких. *ФТТ*, **57** (2), 272 (2015). [*Phys. Solid State*, **57**(2), 285 (2015)].
- [15] Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин, Т.В. Ярославцева, С.В. Плаксин, Н.М. Поротникова. *ФТП*, **48** (10), 1388 (2014) [*Semiconductors*, **48** (10), 1353 (2014)].
- [16] S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre. *Solid State Ionics*, **253**, 201 (2013).
- [17] S.J. Song, E.D. Wachsman, S.E. Dorris, U. Balachandran. *Solid State Ionics*, **149** (1), 1 (2002).
- [18] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada. *Solid State Ionics*, **179** (39), 2240 (2008).
- [19] H.I. Ji, B.K. Kim, J.H. Yu, S.M. Choi, H.R. Kim, J.W. Son, J.H. Lee. *Solid State Ionics*, **203** (1), 9 (2011).
- [20] J. Tong, D. Clark, L. Bernau, A. Subramanian, R. O'Hayre. *Solid State Ionics*, **181** (33–34), 1486 (2010).
- [21] [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=228](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=228).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Modification of $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by copper oxide: influence on structural and transport properties

Ju.G. Lyagaeva<sup>+</sup>, G.K. Vdovin<sup>+</sup>, I.V. Nikolaenko<sup>\*‡</sup>, D.A. Medvedev<sup>+\*</sup>, A.K. Demin<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Institute of High Temperature Electrochemistry, 620137 Yekaterinburg, Russia

<sup>\*</sup> Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russia

<sup>‡</sup> Institute of Solid State Chemistry, 620990 Yekaterinburg, Russia

**Abstract** In the present work the influence of CuO sintering aid concentration on the densification behavior, phase composition, microstructure and electrical properties of the proton-conducting  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  material have been investigated. Ceramic samples were obtained by citrate-nitrate synthesis method with CuO addition in an amount of 0, 0.25, 0.5 and 1 wt%. It was shown that the relative density of the samples with 0.5 and 1 wt% CuO is higher than 94% after sintering at  $1450^\circ\text{C}$  for 3 h, whereas at lower CuO content it does not exceed 85%. The X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy demonstrate that the addition of small amount of CuO (0.25 wt%) is insufficient for the formation of single-phase and highly dense ceramics. On the base of conductivity and SEM data, the  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5\text{ wt\% CuO}$  sample has high total and ionic conductivity, as well as stability after high temperature  $\text{H}_2$ -reduction. The citrate-nitrate method modified by CuO addition can be recommended for the preparation of single-phase, gas-tight and highly conductive electrolytes based on both  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$  systems.