

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET



Aleksandar S. Malešević

**Svojstva visokotemperaturnih protonskih
provodnika na bazi
barijum-cerijum-indijum-oksida**

doktorska disertacija

Beograd, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Aleksandar S. Malešević

**Properties of high-temperature proton
conductors based on
barium cerium indium oxide**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

Komisija:

dr Tamara Todorović
redovni profesor Univerziteta u Beogradu – Hemijskog fakulteta (mentor)

dr Aleksandar Radojković
viši naučni saradnik Univerziteta u Beogradu – Instituta za multidisciplinarna istraživanja (mentor)

dr Božidar Čobeljić
vanredni profesor Univerziteta u Beogradu – Hemijskog fakulteta (član)

dr Milan Žunić
viši naučni saradnik Univerziteta u Beogradu – Instituta za multidisciplinarna istraživanja (član)

dr Sanja Perać
naučni saradnik Univerziteta u Beogradu – Instituta za multidisciplinarna istraživanja (član)

Datum odbrane: ____ . ____ . 2024. godine

Zahvalnica

Doktorska disertacija „Svojstva visokotemperaturnih protonskih provodnika na bazi barijum-cerijum-indijum-oksida” je realizovana kao rezultat timskog rada na Odseku za nauku o materijalima Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu.

Zahvaljujem se mentoru dr Aleksandru Radojkoviću, višem naučnom saradniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, za pomoć prilikom definisanja teme i izrade disertacije, kao i na nesebičnoj podršci, korisnim savetima i diskusijama u svim segmentima mog istraživačkog rada prilikom izrade doktorske disertacije.

Takođe, zahvalnost dugujem mentoru dr Tamari Todorović, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Božidaru Čobeljiću, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na korisnim sugestijama prilikom oblikovanja i pisanja doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Sanji Perać, naučnom saradniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, na pomoći u pisanju naučnih radova, kao i oblikovanju i pisanju doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Milanu Žuniću, višem naučnom saradniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu na smernicama i pomoći u eksperimentalnom radu, kao i dragocenim stručnim savetima tokom izrade ove disertacije i pisanja naučnih radova.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Goranu Brankoviću i dr Zorici Branković, naučnim savetnicima Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, čijom je pomoći i zalaganjima omogućena izrada ove doktorske disertacije.

Izražavam zahvalnost dr Slavici Savić Ružić, naučnom savetniku Instituta BioSense Univerziteta u Novom Sadu za pomoć u sprovođenju BET analize prahova i dr Aleksandri Dapčević, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu za interpretaciju rezultata rendgenske difrakcione analize.

Zahvaljujem se Nenadu Nikoliću, stručnom savetniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja za pomoć u tumačenju rezultata XRD analize.

Svim kolegama sa Odseka za nauku o materijalima Instituta za multidisciplinarna istraživanja se zahvaljujem za savete, diskutovanja i prijatnu radnu atmosferu, a posebno dragim kolegicama Jeleni M., Olji, Milici, Kaći, Jeli i Jeleni J.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porodici na podršci i razumevanju.

Lista skraćenica

AFC	Alkalna gorivna ćelija (engl. <i>Alkaline fuel cell</i>)
a. j.	Arbitrarna jedinica
BCI	Barijum-cerijum-indijum-oksidi
BET	Brunauer-Emet-Teller (<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>)
BJH	Baret-Džojner-Halenda (<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>)
BSE	Odbijeni elektroni (engl. <i>Back-scattered electrons</i>)
CPE	Element konstantne faze (engl. <i>Constant phase element</i>)
DFT	Teorija funkcionala gustine (engl. <i>Density functional theory</i>)
DSC	Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i>)
EIS	Elektrohemijska impedansna spektroskopija
EMS	Elektromotorna sila
EDSS	Metod uparavanja i razlaganja rastvora i suspenzije (engl. <i>Evaporation and decomposition of solutions and suspensions</i>)
FE-SEM	Skansirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije (engl. <i>Field emission scanning electron microscopy</i>)
IC	Infracrvena
IT	Srednje visok opseg temperatura (engl. <i>Intermediate temperature</i>)
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LSCF	Lantan-stroncijum-kobalt-gvožđe-oksidi ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$)
MCFC	Gorivna ćelija na bazi rastopa karbonata (engl. <i>Molten carbonate fuel cell</i>)
PAFC	Gorivna ćelija na bazi fosforne kiseline (engl. <i>Phosphoric acid fuel cell</i>)
PEMFC	Gorivna ćelija sa membranom od polimernog elektrolita (engl. <i>Polymer electrolyte membrane fuel cell</i>)
PVB	Polivinil-butiral
RSOC	Reverzibilna ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju (engl. <i>Reversible solid oxide cell</i>)
SAFC	Gorivna ćelija na bazi kiseline u čvrstom stanju (engl. <i>Solid acid fuel cell</i>)
SE	Sekundarni elektroni (engl. <i>Secondary electrons</i>)
SCL	Prostorno naelektrisani sloj (engl. <i>Space charge layer</i>)
SEM	Skansirajuća elektronska mikroskopija
SOFC	Gorivna ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju (engl. <i>Solid oxide fuel cell</i>)
SOEC	Elektrolitička ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju (engl. <i>Solid oxide electrolysis cell</i>)
TGA	Termogravimetrijska analiza (engl. <i>Thermogravimetric analysis</i>)
TPB	Trostruka granica faza (engl. <i>Triple phase boundary</i>)

XRD

Rendgenska difrakciona analiza (engl. *X-ray diffraction analysis*)

YSZ

Cirkonijum-oksid dopiran itrijumom (engl. *Yttrium stabilized zirconia*)

Svojstva visokotemperaturnih protonskih provodnika na bazi barijum-cerijum-indijum-oksida

SAŽETAK

U okviru ove doktorske disertacije je ispitan uticaj koncentracije dopanta na svojstva $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BCI, $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$ i $0,40$) kao protonskog provodnika. Struktura i fazni sastav sintetisanih prahova dobijenih metodom samosagorevanja su utvrđeni rendgenskom difrakcionom analizom, pri čemu je pokazano da prahovi sa ≥ 25 % (mol.) indijuma sadrže In_2O_3 kao sekundarnu fazu. Optimizacijom postupka sinterovanja je utvrđeno da je termički tretman na 1300 °C tokom 5 h optimalan za dobijanje guste neporozne keramike (98 % teorijske vrednosti). Mikrostruktura je analizirana skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Povećanje temperature sinterovanja dovodi do nastanka većih zrna, dok povećanje koncentracije indijuma do 25 % (mol.) dovodi do porasta zrna, a iznad te koncentracije nema daljeg uticaja na veličinu zrna. Izlaganjem sinterovanog uzorka atmosferi CO_2 tokom 5 h na 700 °C je pokazano da indijum u potpunosti suzbija degradaciju BaCeO_3 već u koncentraciji od 15 % (mol.). Električnim merenjima u atmosferi vlažnog vodonika je utvrđeno da maksimalna ukupna provodljivost iznosi $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ na 700 °C za uzorak $\text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ (BCI25), zbog čega je ovaj materijal odabran kao najbolji kandidat za elektrolit gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju. Dobijena gorivna ćelija $\text{Ni-BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{3-\delta} \parallel \text{BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{3-\delta} \parallel \text{LSCF-BaCe}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF = lantan-stroncijum-kobalt-gvožđe-oksid, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$) je pokazala maksimalnu gustinu izlazne snage od 264 mW cm^{-2} na 700 °C, koristeći vlažan vodonik kao gorivo. Ovakav rezultat ukazuje na stabilnost i funkcionalnost BCI25 kao elektrolita za gorivne ćelije.

Ispitivanjem električnih svojstava BCI25 u atmosferama različitog sastava je uočeno da dolazi do brze promene impedanse prilikom promene parcijalnog pritiska vodene pare, što čini ovaj materijal pogodnim za primenu kao visokotemperaturnog senzora vodene pare. Senzorska svojstva BCI25 u vidu poroznog filma i sinterovane keramike su ispitana u temperaturnom opsegu 250 °C – 700 °C. Film debljine $30 \mu\text{m}$, napravljen od praha kalcinisanog na 1050 °C, je pokazao osetljivost uporedivu sa osetljivošću sinterovanog uzorka, ali sa značajno kraćim vremenom odziva i oporavka. Pokazalo se da je najbolja osetljivost senzora na temperaturi od 500 °C. Osetljivost filma se postepeno smanjivala sa smanjenjem parcijalnog pritiska vodene pare $p_{\text{H}_2\text{O}}$, ali je bila značajna i pri parcijalnom pritisku vodene pare od 200 Pa. Pad provodljivosti je zavisio logaritamski od parcijalnog pritiska vodene pare sa nagibom od $0,52$ što je blisko tipičnoj vrednosti za protonski tip provođenja u tom temperaturnom opsegu. Posle nekoliko ciklusa, test ponovne upotrebe je pokazao skoro nepromenjen odnos između impedanse u suvoj i vlažnoj atmosferi ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,34 \text{ kPa}$), što je ukazalo na dobru stabilnost i osetljivost BCI25 kao potencijalnog visokotemperaturnog senzora vodene pare.

Ključne reči: protonska provodljivost; perovskit; BaCeO_3 ; gorivna ćelija; senzor

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Opšta i neorganska hemija

Properties of high-temperature proton conductors based on barium cerium indium oxide

ABSTRACT

The main goal of this doctoral dissertation was to investigate the influence of dopant concentration on properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BCI, $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35,$ and 0.40) as a proton conductor. The structure and phase composition of the synthesized powder, obtained by the auto-combustion method, were determined by the X-ray diffraction analysis. Powders containing ≥ 25 % (mol) indium, contain In_2O_3 as a secondary phase. The optimal sintering procedure to obtain dense nonporous (98 % of theoretical density) ceramics was determined to be 5 h at 1300 °C. Microstructure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Higher sintering temperature leads to the formation of larger grains, while an increase in indium concentration up to 25 % (mol) leads to an increase in the grain size with no further influence above that concentration. Exposure of the sintered sample to the CO_2 atmosphere for 5 h at 700 °C showed that indium completely suppressed the degradation of BaCeO_3 when its concentration reached 15 % (mol). The highest total conductivity is around $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ for $\text{BaCe}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (BCI25) was determined by electrical measurements in the wet hydrogen atmosphere at 700 °C, which made this material the best choice for the construction of the solid oxide fuel cell. The obtained fuel cell, $\text{Ni-BaCe}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{3-\delta} \parallel \text{BaCe}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{3-\delta} \parallel \text{LSCF-BaCe}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, (LSCF = lanthanum strontium cobalt iron oxide, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) exhibited a maximum output power density of 264 mW cm^{-2} at 700 °C, using hydrogen as a fuel. This result is an indication of the stability and functionality of this electrolyte and its versatility with respect to the type of fuel and performing environment.

During the investigation of the electrical characteristics of BCI25, under the atmospheres of various compositions, it was observed that the impedance of the sample changes rapidly upon the change in partial pressure of water vapor, which makes this material suitable for application as a high-temperature humidity sensor. The sensing characteristics of BCI25 were investigated in the 250 °C – 700 °C temperature range in the form of porous film and sintered ceramics. The $30 \mu\text{m}$ thick film obtained from the powder calcined at 1050 °C exhibited sensitivity comparable to that of the sintered sample with a significantly shorter response and recovery times. The sensor showed the best performance at 500 °C. While the sensitivity of the film gradually decreased with a decrease in partial pressure of water vapor ($p_{\text{H}_2\text{O}}$), a noticeable sensitivity was still observed at $p_{\text{H}_2\text{O}}$ of 200 Pa. Decrease in conductivity depended logarithmically on the partial pressure of water with the slope of 0.52 that is close to the typical value. After several cycles, the reusability test proved an almost unchanged ratio between the impedance value in the dry and the wet Ar atmosphere ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.34 \text{ kPa}$), which implied that BCI25, having good stability and sensitivity, is a promising high-temperature humidity sensor.

Keywords: proton conductivity; perovskite; BaCeO_3 ; fuel cell; sensors

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: General and Inorganic Chemistry

Sadržaj

1	UVOD.....	1
2	OPŠTI DEO.....	3
2.1	Struktura i svojstva perovskitnih oksida.....	3
2.2	Protonska provodljivost	6
2.2.1	Visokotemperaturni protonski provodnici	7
2.3	Struktura BaCeO ₃	10
2.3.1	Dopiranje i hemizam defekata	11
2.4	Električna svojstva protonskih provodnika	12
2.4.1	Uticaj temperature	12
2.4.2	Uticaj atmosfere.....	14
2.4.3	Uticaj vrste i koncentracije dopanta.....	17
2.4.4	Uticaj strukture (simetrija i zapremina jedinične ćelije).....	18
2.4.5	Uticaj mikrostrukture	19
2.5	Hemijska stabilnost	22
2.6	Termička stabilnost i sinterabilnost.....	23
2.7	Gorivne ćelije.....	23
2.7.1	Gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju	25
2.7.2	Primena dopiranog BaCeO ₃ u gorivnim ćelijama.....	27
2.7.3	Primena dopiranog BaCeO ₃ u uređajima za elektrolizu vode	29
2.8	Primena mešovitih oksida kao visokotemperaturnih senzora vodene pare	32
3	CILJEVI	34
4	EKSPERIMENTALNI DEO.....	35
4.1	Sinteza keramičkih prahova BaCe _{1-x} In _x O _{3-δ} metodom samosagorevanja ...	35
4.2	Karakterizacija keramičkih prahova	35
4.3	Procesiranje keramičkih prahova	35
4.4	Karakterizacija sinterovanih uzoraka	36
4.5	Karakterizacija materijala za senzore vlage.....	36
4.6	Dobijanje i karakterizacija debelih filmova.....	37
4.7	Gorivna ćelija	38

4.8	Ispitivanje senzorskih svojstava	38
5	REZULTATI I DISKUSIJA	40
5.1	Sinteza i karakterizacija prahova	40
5.1.1	Optimizacija uslova sinteze	40
5.1.2	XRD analiza keramičkih prahova	42
5.2	Dobijanje i karakterizacija elektrolita za primenu u gorivnim ćelijama	44
5.2.1	Optimizacija postupka dobijanja keramičkog materijala visoke gustine.....	44
5.2.2	Mikrostruktura sinterovanih uzoraka	47
5.2.3	Električna svojstva $BaCe_{1-x}In_xO_{3-\delta}$ kao elektrolita za gorivne ćelije	48
5.2.4	Hemijska stabilnost elektrolita.....	50
5.2.5	Testiranje gorivne ćelije.....	51
5.3	Svojstva BCI25 kao visokotemperaturnog senzora vodene pare.....	55
5.3.1	Struktura i mikrostruktura	55
5.3.2	BET analiza i poroznost sintetisanih prahova BCI25.....	56
5.3.3	Električna karakterizacija.....	57
5.3.4	Karakterizacija poroznih filmova za primenu u gasnim sensorima	59
5.3.5	Merenje senzorskih svojstava.....	61
6	ZAKLJUČAK	66
7	LITERATURA	68
8	BIOGRAFIJA	80

1 UVOD

Tokom proteklih nekoliko decenija, usled rasta svesti o neophodnosti napuštanja fosilnih goriva kao primarnih izvora energije, velika pažnja je posvećena istraživanjima usmerenim ka ekološki prihvatljivijim alternativama. Od alternativnih rešenja kao što su korišćenje solarne energije ili energije vetra, gorivne ćelije se odlikuju direktnim pretvaranjem hemijske energije u električnu bez gubitaka i sa sporednim proizvodima koji ne predstavljaju opasnost po životnu sredinu.

Gorivne ćelije se sastoje od elektrolita koji provodi jone, ali ne i elektrone, kao i elektroda na koje se dovode gasovi, a koje su mešoviti provodnici, elektronski i jonski. Na katodu se dovodi kiseonik iz vazduha, a na anodu najčešće vodonik kao gorivo, dok elektroni protiču kroz spoljašnje električno kolo. Do sada je razvijeno nekoliko tipova gorivnih ćelija među kojima se izdvajaju gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (engl. *solid oxide fuel cells*, SOFC). Pošto su prvo razvijene gorivne ćelije sa elektrolitom koji je provodnik kiseoničnih jona, za šta su potrebne visoke radne temperature (preko 800 °C), dalja istraživanja su usmerena ka konstrukciji gorivnih ćelija sa nižom radnom temperaturom. Jedan od načina da se to postigne je upotreba protonskih provodnika kao elektrolita koji bi radili u nižem temperaturnom opsegu (500 °C – 700 °C). Mešoviti oksid perovskitne strukture BaCeO₃ dopiran katjonima niže valence pokazao se kao jedan od najboljih protonskih provodnika. Njegov nedostatak je nedovoljna hemijska stabilnost u kontaktu sa gasovima kao što su CO₂ i H₂S (česti nusproizvodi prilikom upotrebe vodenog gasa ili ugljovodonika kao goriva), kao i visoka temperatura sinterovanja. Svojstva ovog materijala se mogu poboljšati pažljivim odabirom dopanta i određivanjem njegove optimalne koncentracije.

BaCeO₃ se može koristiti u uređajima za elektrolizu vode, u kojima se suprotno gorivnim ćelijama, na elektrode dovodi napon, pri čemu dolazi do razlaganja vodene pare i nastanka gasovitog vodonika i kiseonika.

Keramički materijali mogu imati senzorska svojstva i kao takvi se mogu koristiti u konstrukciji gasnih senzora, uključujući i senzore osetljive na prisustvo vodene pare. Međutim, veoma mali broj istraživanja je posvećen detekciji vodene pare na visokim temperaturama što može imati veliki značaj u industrijskim procesima. Protonski provodnici na bazi dopiranog BaCeO₃ su dobri kandidati za izradu visokotemperaturnih senzora vodene pare jer su osetljivi na prisustvo vodene pare u malim koncentracijama i lako se mogu procesirati u porozne filmove sa dobrim senzorskim karakteristikama.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza barijum-cerijum-oksida dopiranog indijumom u širokom rasponu koncentracija dopanta u cilju utvrđivanja optimalnog sastava za primenu u gorivnim ćelijama i visokotemperaturnim sensorima vodene pare.

Ovaj rad se nadalje sastoji iz pet delova:

- U **Opštem delu** dat je pregled literature u kome su opisane karakteristike materijala perovskitne strukture, sa akcentom na one materijale koji se odlikuju protonskom provodljivošću, kao i mehanizama transporta protona u protonskim provodnicima. Navedene su osnovne karakteristike gorivnih ćelija i materijala za njihovu izradu. Dat je pregled materijala na bazi dopiranog barijum-cerijum-oksida koji se koriste za izradu gorivnih ćelija i uređaja za elektrolizu vode, kao i keramičkih materijala za primenu u visokotemperaturnim sensorima vodene pare.
- U **Ciljevima** su navedeni najvažniji naučni ciljevi ove doktorske disertacije.

- U **Eksperimentalnom delu** su detaljno opisane metode sinteze, karakterizacije i procesiranja dobijenih prahova barijum-cerijum-oksida dopiranih različitim koncentracijama indijuma u cilju dobijanja guste keramike i debelih filmova, kao i tehnike za konstrukciju gorivnih ćelija i visokotemperaturnih senzora vodene pare.
- U okviru **Rezultata i diskusije** su prikazani rezultati strukturne, mikrostrukturne i električne karakterizacije prekursorskih prahova i keramičkih materijala, kao i karakterizacija gorivne ćelije i gasnog senzora na bazi dobijenih materijala. Opisana je i utvrđena korelacija između strukturnih i mikrostrukturnih svojstava s jedne strane, i električnih i senzorskih svojstava kao funkcionalnih karakteristika materijala s druge strane. Diskusija je dopunjena poređenjem rezultata sa dostupnim literaturnim podacima.
- U odeljku **Zaključci** je dat pregled najvažnijih rezultata iz ove doktorske disertacije.

2 OPŠTI DEO

Zamenom cerijuma elementom niže valence (kao što je indijum) dolazi do pojave strukturnih defekata u barijum-cerijum-oksidu, što za posledicu ima pojavu protonske provodljivosti na povišenim temperaturama u vlažnoj atmosferi. Budući da je barijum-cerijum-oksidi po sastavu mešoviti oksid perovskitne strukture, u narednom poglavlju će biti više reči o samoj perovskitnoj strukturi i njenoj značajnoj ulozi u mehanizmu provođenja protona.

2.1 Struktura i svojstva perovskitnih oksida

Perovskit je mineral, po hemijskom sastavu kalcijum-titan-oksidi (CaTiO_3), koji je otkrio nemački mineralog Gustav Roze (*Gustav Rose*) 1839. godine na Uralu i imenovao ga po ruskom grofu Lavu Aleksejeviču Perovskom (*Лев Алексеевич Перовский*). Kasnije je po njemu imenovana čitava klasa minerala, perovskiti, opšte formule ABX_3 , gde su A i B katjoni metala, a X anjon.

Perovskiti su veoma raznovrsni po hemijskom sastavu zahvaljujući tome što u strukturi obično sadrže dva katjona različite veličine i naelektrisanja, pri čemu je struktura tolerantna na ugradnju različitih katjona i formiranje vakansija i intersticijskih mesta. U najvećem broju slučajeva katjon A ima veliki jonski radijus, dok je jonski radijus katjona na poziciji B srednje veličine. Na Slici 1 je prikazan Periodni sistem elemenata sa naznačenim katjonima koji se mogu naći u perovskitnoj strukturi na pozicijama A i B, kao i oni koji u strukturi mogu zauzeti i jedan i drugi položaj. Pošto celokupna jonska struktura mora biti elektroneutralna onda je $q_A + q_B = -3q_X$, gde su q_A , q_B i q_X naelektrisanja jona A, B i X [1].

Kada je X jon kiseonika, opšta formula je ABO_3 , a naelektrisanje q_X iznosi -2 . Na poziciji A najčešće se nalazi katjon koji je jednovalentan (K^+ , Na^+ ...), dvovalentan (Ba^{2+} , Sr^{2+} ...) ili trovalentan (Y^{3+} , La^{3+} ...), a na poziciji B katjon koji je trovalentan (Al^{3+} , Ga^{3+} ...), četvorovalentan (Ce^{4+} , Ti^{4+} ...), ili petovalentan (Nb^{5+} , W^{5+} ...). Najčešće kombinacije naelektrisanja jona A i B kod perovskitnih oksida, kao i primeri njihovih hemijskih formula dati su u Tabeli 1.

Tabela 1. Najčešće kombinacije naelektrisanja jona A i B kod perovskitnih oksida kao i primeri njihovih hemijskih formula.

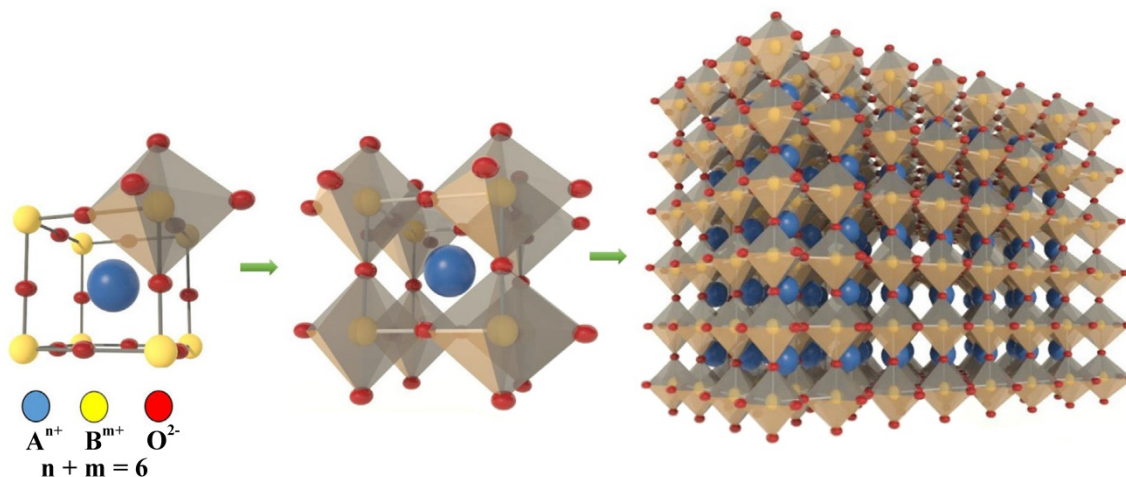
q_A	q_B	Formula
1	5	NaNbO_3
2	4	CaTiO_3 , BaCeO_3 , SrZrO_3
3	3	LaAlO_3 , LaGaO_3

Periodni sistem elemenata

1 H hydrogen (1.007; 1.008)																	18 He helium 4.003
3 Li lithium (6.939; 6.997)	4 Be beryllium 9.012											13 B boron (10.80; 10.83)	14 C carbon (12.00; 12.02)	15 N nitrogen (14.00; 14.01)	16 O oxygen (15.99; 16.00)	17 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31											13 Al aluminum 26.98	14 Si silicon (28.08; 28.09)	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur (32.05; 32.08)	17 Cl chlorine (35.44; 35.46)	18 Ar argon 39.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc (65.382)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 106.4	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.8	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium (204.3; 204.4)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.9	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium				116 Lv livermorium		
57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0			
89 Ac actinium 139.0	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium			

Slika 1. Elementi koji se javljaju u mešovitim oksidima perovskitne strukture [2].

Idealna struktura perovskita opšte formule ABO_3 je kubna, pri čemu se katjon B nalazi u oktaedru okružen sa šest O^{2-} anjona. Susedni BO_6 oktaedri su povezani zajedničkim rogljevima dajući trodimenzionalni skelet. Katjon A se nalazi u centru kuboktaedra koji formiraju osam susednih oktaedara i okružen je sa 12 O^{2-} anjona (Slika 2).



Slika 2. Struktura perovskitnih materijala [3].

Idealna kubna perovskitna struktura se može dobiti samo kada su jonski radijusi katjona na pozicijama A i B određene veličine. Kod mnogih perovskita dolazi do deformacije strukture zbog toga što radijusi katjona nisu odgovarajuće veličine da bi se uklopili u strukturu. Stabilnost perovskitne strukture je definisana Goldšmitovim (*Goldschmidt*) faktorom tolerancije t izraženim jednačinom 1, gde su r_A , r_B i r_O jonski radijusi katjona A i B i anjona kiseonika, redom [1].

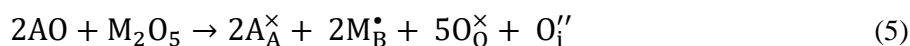
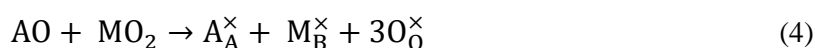
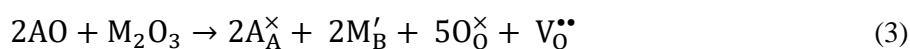
$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad (1)$$

U idealnom slučaju vrednost t iznosi 1,0, ali u praksi vrednosti od 0,9 do 1,0 se smatraju tipičnim za kubnu rešetku. Kada je $t > 1$ ili $0,85 < t < 0,9$ dolazi do značajnijih deformacija strukture, ali se ona i dalje može smatrati deformisanom perovskitnom strukturom. Vrednosti faktora tolerancije manje od 0,85 ukazuju na to da deformisana perovskitna struktura više nije stabilna. Deformisanjem, kubna struktura perovskita teži ka postizanju rombične, romboedarske ili tetragonalne strukture. Postoji nekoliko različitih mehanizama deformisanja strukture: deformacija BO_6 oktaedara, izmeštanje katjona A i B unutar kuboktaedarskog ili oktaedarskog okruženja ili iskošenje susednih oktaedara [4]. Poslednji mehanizam je karakterističan za strukture u kojima je katjon A previše mali za koordinacioni broj 12, kao što je slučaj kod $BaCeO_3$.

Pored toga što sadrži dva katjona različite veličine i naelektrisanja, hemijski sastav materijala perovskitne strukture se može menjati dopiranjem, tj. delimičnom zamenom katjona na poziciji A ili B katjonom različite veličine i/ili naelektrisanja, što dovodi do deformacije i nastanka defekata unutar kristalne rešetke. U tom slučaju se hemijski sastav materijala izražava kao $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, a Goldšmitov faktor tolerancije izračunava prema proširenoj formuli:

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}[(1-x)r_B+xr_M+r_O]} \quad (2)$$

Zbog raznovrsnosti hemijskog sastava materijali perovskitne strukture mogu imati širok spektar električnih svojstava kao što su: dielektrična [5], feroelektrična [6], piezoelektrična [7], mogu biti poluprovodnici [8], superprovodnici [9], jonski provodnici [10,11] itd. Za protonsku provodljivost, o kojoj će se detaljnije govoriti u narednim poglavljima, najznačajnije je prisustvo defekata koji nastaju dopiranjem. Delimičnom zamenom katjona B trovalentnim katjonom dolazi do nastanka kiseoničnih vakansija što se može prikazati jednačinom 3, koristeći Kreger-Finkovu notaciju (*Kröger-Vink*). Kada je dopant četorovalentan, jon se ugrađuje na mesto B bez nastanka defekata (jednačina 4), dok u slučaju petovalentnog dopanta dolazi do formiranja kiseoničnih defekata (jednačina 5).



Prema Kreger-Finkovoj notaciji, oznake u donjem desnom uglu pored simbola se odnose na mesta u ABO_3 kristalnoj rešetki koje zauzimaju atomi, vakansije (V), intersticije (i), elektroni (e) ili elektronske šupljine (h), dok oznake u gornjem desnom uglu predstavljaju naelektrisanje defekata: neutralno (\times), jednostruko pozitivno naelektrisanje (\bullet) i jednostruko negativno naelektrisanje ($'$) i analogno tome oznake za višestruko pozitivna ili negativna naelektrisanja.

2.2 Protonska provodljivost

Proton je pozitivno naelektrisana subatomska čestica koja zajedno sa neutronima čini jezgro atoma i označava se simbolom p . U hemiji se protonom naziva jon vodonika (H^+), jer kada atom vodonika otpusti elektron ostaje samo jezgro koje se sastoji od jednog protona. Slobodni protoni su reaktivni i veoma kratko mogu postojati kao takvi jer se vezuju za elektronski oblak bilo kog molekula. U vodenom rastvoru sa molekulima vode grade pozitivno naelektrisani hidronijum jon (H_3O^+) ili druge katjonske komplekse ($H_5O_2^+$, $H_4O_9^+$ itd.). Radijus H^+ jona je 64000 puta manji od radijusa atoma vodonika zbog odsustva elektronskog oblaka i njegova veličina omogućava transport protona kroz kristalnu rešetku sa mnogo manjom energijom aktivacije u odnosu na druge jone.

Čvrsti materijali raznovrsnih struktura, od organskih polimera na sobnoj temperaturi do neorganskih oksida na visokim temperaturama, mogu imati sposobnost provođenja protona. Iako je protonska provodljivost kristala leda bila poznata još od kraja 19. veka [12], istraživanja primene protonskih provodnika počinju tek od 60-ih godina prošlog veka. Prvi takav materijal, Nafion, perfluorovani sulfonovani organski polimer je korišćen kao membrana u gorivnim ćelijama u svemirskim programima Džemini (*Gemini*) i Apolo (*Apollo*) [13]. Tokom 70-ih i 80-ih dolazi do otkrivanja neorganskih protonskih provodnika kao što su $CsHSO_4$ [14] i cirkonijum-hidrogenfosfat [15]. Od početka 80-ih istraživana je protonska provodljivost perovskitnih oksida u vlažnoj ili atmosferi vodonika na temperaturama iznad $400\text{ }^\circ\text{C}$ [16–18]. Protonski provodnici se mogu primeniti kao senzori vodonika i vodene pare [19,20], membrane za separaciju vodonika [21], elektroliti u uređajima za elektrolizu vode [22], kao i u gorivnim ćelijama na niskim ili srednjim temperaturama [23].

Protonski provodnici se mogu klasifikovati na različite načine, na osnovu sadržaja vode i protona, hemijskog sastava i radne temperature [24]. Na osnovu sadržaja vode i protona mogu se podeliti u tri grupe:

1. **Materijali sa tečnim regijama ili slojevima vode** – Materijali koji se sastoje od čestica koje su prekrivene slojevima adsorbovane vode koja omogućava protonsku provodljivost, kao i fosfonati kod kojih se fosfatni slojevi mogu razmaknuti tako da omogućavaju apsorpciju vode.

2. **Materijali sa kristalografski fiksiranim protonima** – Organski i neorganski hidrati (čvrste kiseline, kisele soli, hidroksidi, oksihidroksidi, hidroksikarbonati...). Najpoznatiji predstavnik ove grupe je $CsHSO_4$.

3. **Materijali kod kojih protoni nisu sastavni deo nominalne strukture i stehiometrije** – Protoni su prisutni kao defekti koji su nastali tokom sinteze ili postoje u ravnoteži sa atmosferom. Dopiranjem se može povećati koncentracija protona u kompeticiji sa drugim pozitivno naelektrisanim defektima kao što su kiseonične vakansije. U ovu grupu pre svega spadaju oksidi, ali takođe i fosfati, sulfati, halidi, sulfidi itd.

Na osnovu radne temperature protonski provodnici se dele na [25]:

1. **Niskotemperaturni protonski provodnici** – U ovu grupu spadaju materijali koji sadrže vodu, hidratizane soli, kao i organska jedinjenja. Većina njih već na temperaturama ispod $100\text{ }^\circ\text{C}$ gubi svojstva zbog otparavanja vode, dok neke hidrogensulfatne i hidrogenfosfatne soli mogu da zadrže osobine i do oko $250\text{ }^\circ\text{C}$.

2. **Visokotemperaturni protonski provodnici** – U ovu grupu se svrstavaju oksidi koji ne sadrže protone u nominalnom sastavu i kojima njihova termička stabilnost omogućava primenu na znatno višim temperaturama.

Transport protona se može objasniti na dva načina. Prvi način je „mehanizam vozila” (engl. *vehicle mechanism*) koji podrazumeva transport protona zajedno sa molekulom ili jonom koji je nosilac protona (npr. H_3O^+ , NH_4^+ ...). Njime se može objasniti transport protona u tečnom agregatnom stanju, kao i kod čvrstih materijala kod kojih postoje velike šupljine koje omogućavaju prolazak nosilaca protona, ali ne i protonska provodljivost.

Drugi mehanizam je Grotusov (*Grotthuss*) mehanizam koji pretpostavlja da se proton kreće tako što prelazi sa jednog jona ili molekula na drugi, pri čemu se zbog velike brzine kretanja protona smatra da su ti joni ili molekuli stacionarni [24,26]. Detaljnu analizu Grotusovog mehanizma u vodenom rastvoru dao je Agmon (*Agmon*) [27]. Prema njegovom tumačenju hidronijum jon se sastoji od atoma kiseonika za koji su kovalentnim vezama vezana tri atoma vodonika, koji su vodoničnim vezama vezani za molekule vode čineći primarnu solvatacionu sferu. Transport protona se odvija preko raskidanja postojećih i formiranja novih vodoničnih veza, pri čemu se vodonične veze ispred protona koji se kreće raskidaju, a iza njega formiraju nove. Kod visokotemperaturnih protonskih provodnika mehanizam provođenja se može objasniti na sličan način o čemu će biti reči u narednom poglavlju.

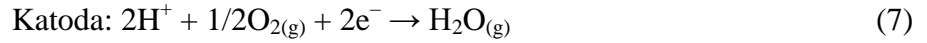
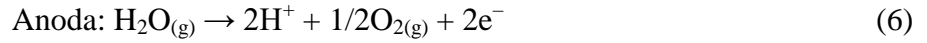
2.2.1 Visokotemperaturni protonski provodnici

Istraživanje protonske provodljivosti mešovitih oksida perovskitne strukture započeto je otkrićem da u atmosferi koja sadrži vodonik ili vodenu paru materijali dopirani aliovalentnim katjonima postaju provodni [17]. Sinterovani uzorci su imali opštu formulu $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ gde su kao dopant M korišćeni Yb, Mg, Y, In, Zn, Nd, Sm i Dy. Elektrohemijske ćelije su sastavljene od dobijenih materijala kao elektrolita i platinskih elektroda i merena je elektromotorna sila (EMS) koja se javlja kada se elektrode izlože atmosferama različitog sastava. Dopirani uzorci su dali značajno veću EMS nego nedopirani (Tabela 2).

Tabela 2. EMS različitih ćelija: gas I, Pt || uzorak oksida || Pt gas II [17].

Gas I	Gas II	EMS (mV)			
		$\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$		$\text{SrCe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	
		600 °C	800 °C	600 °C	800 °C
suv vazduh	suv O_2	0,50	1,0	0,10	-0,30
vlažan vazduh	vlažan O_2	25,0	14,0	16,0	12,0
vlažan vazduh	suv vazduh	59,0	30,0	39,0	17,0
vlažan vazduh	suv O_2	69,50	30,5	46,8	19,5
suv vazduh	vlažan O_2	-43,5	13,0	-25,0	-10,5

Objašnjenje pojave ove EMS moguće je samo pretpostavkom da dopiranjem SrCeO_3 dolazi do povećanja njegove protonske provodljivosti. U tom slučaju se može pretpostaviti da se na elektrodama odvijaju sledeće reakcije:



Kada atmosfera koja se nalazi na elektrodama sadrži različite parcijalne pritiske vodene pare ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) i kiseonika (p_{O_2}), EMS se može izraziti kao:

$$\text{EMS} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} \quad (8),$$

gde su E_{A} i E_{K} elektrodni potencijali anode i katode koji se mogu izraziti preko Nernstove jednačine (9 i 10), u kojoj je E^\ominus standardni elektrodni potencijal, R je univerzalna gasna konstanta, T je termodinamička temperatura, F je Faradejeva (*Faraday*) konstanta.

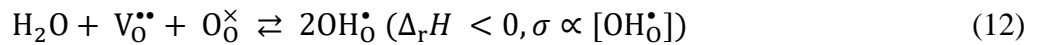
$$E_{\text{K}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{II})}{p_{\text{H}_2\text{O}} (\text{II})} \quad (9)$$

$$E_{\text{A}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{I})}{p_{\text{H}_2\text{O}} (\text{I})} \quad (10)$$

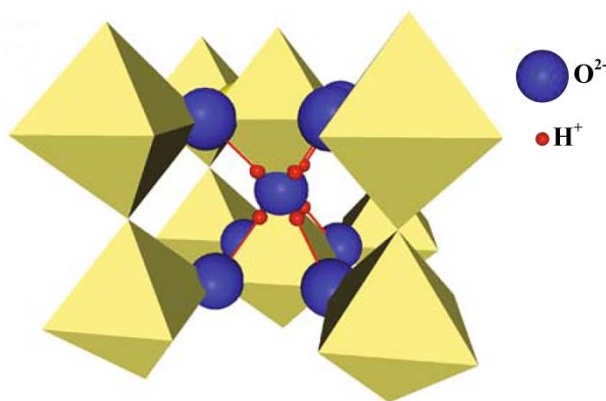
Pošto su obe elektrode od platine, standardni elektrodni potencijali su jednaki pa se EMS može izraziti kao:

$$\text{EMS} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} (\text{I})}{p_{\text{H}_2\text{O}} (\text{II})} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2} (\text{II})}{p_{\text{O}_2} (\text{I})} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Protonska provodljivost u uzorcima dopiranog SrCeO_3 se može objasniti nastankom kiseoničnih vakansija koje reaguju sa molekulima vode iz atmosfere dajući pozitivno naelektrisane protonske defekte $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ (jednačina 12). Mehanizam provođenja protona se može objasniti polazeći od toga da proton može da prelazi sa jednog kiseonika na susedni uz istovremeno formiranje novih i raskidanje postojećih vodoničnih veza.

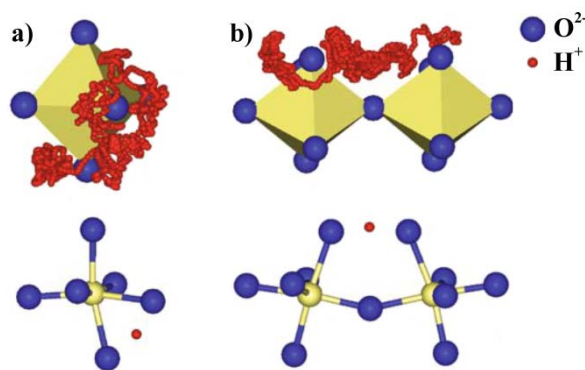


Da bi se detaljnije analizirao mehanizam protonske provodljivosti potrebno je prvo razmotriti položaj protona unutar perovskitne kristalne rešetke [28]. Položaj protona je određen njegovom interakcijom sa elektronskim oblakom valentnih elektrona kiseonikovog atoma koji delimično poprima H1s karakter. Orijentacija O–H veze je određena mogućnošću formiranja vodoničnih veza sa susednim jonima kiseonika, kao i odbojnim interakcijama između protona i katjona u strukturi. U kubnoj perovskitnoj kristalnoj rešetki sa velikom konstantom rešetke, kao što je BaCeO_3 , ima osam najbližih kiseonikovitih jona koji su povezani ivicama oktaedra (Slika 3). Proučavanjem protona unutar kristalne rešetke BaCeO_3 metodom kvantne molekulske dinamike došlo se do zaključka da se na temperaturi od 900 K proton nalazi unutar prostora oblika krofne u čijem centru se nalazi kiseonikov atom hidroksilne grupe [29], odnosno unutar prostora koji obuhvata ivice oktaedara u kojima su vodonične veze.



Slika 3. Ilustracija položaja protona prema molekulsko-dinamičkim simulacijama za perovskitne okside kubne strukture i sa velikim parametrima rešetke [28].

Savremeno shvatanje mehanizma protonske provodljivosti zasniva se na rezultatima kvantnih molekulsko-dinamičkih simulacija [30], kvazi-elastičnog neutronskeg rasejanja [31] i difrakcije sinhrotronskim zračenjem [32,33] kojima je nezavisno potvrđena rotaciona difuzija protona unutar „krofne” koja se nalazi oko kiseonikovog atoma za koji je proton kovalentno vezan. Tokom ovog procesa dolazi do formiranja i raskidanja vodoničnih veza što ne zahteva mnogo energije, dok kovalentna O–H veza ostaje nepromenjena. Mnogo veći uticaj na protonsku provodljivost ima raskidanje kovalentne O–H veze i prelazak protona na drugi kiseonikov jon. Transfer protona se može odigrati intraoktaedarski, pri čemu dolazi do izduživanja veze između jona metala u centru oktaedra i jona kiseonika, kao i kontrakcije O–HO veze (Slika 4a) ili interoktaedarski gde dolazi do iskošenja oktaedara (Slika 4b) [29,34].



Slika 4. Prikaz intraoktaedarskog (a) i interoktaedarskog (b) transfera protona dobijen molekulsko-dinamičkim simulacijama [28].

Pošto je udaljenost između susednih jona kiseonika (290 pm – 320 pm) veća nego udaljenost između atoma kiseonika u molekulima vode povezanim vodoničnim vezama, očekivalo bi se da dolazi do formiranja suviše slabih vodoničnih veza da bi bio moguć prelazak vodonika na drugi kiseonikov jon. Ipak, na osnovu položaja traka u infracrvenom (IC) spektru [35], potvrđeno je prisustvo veoma jakih vodoničnih veza. Za postojanje ovakvih veza zaslužan je prelazak protona na drugi kiseonikov jon jer utiče na smanjenje O–H \cdots O rastojanja, pa se energija koja se oslobodi za stvaranje vodonične veze kompenzuje energijom potrebnom za skraćivanje OH/O rastojanja. Ukoliko bi se radilo samo o linearnoj O–H \cdots O konfiguraciji energija aktivacije za prelazak protona

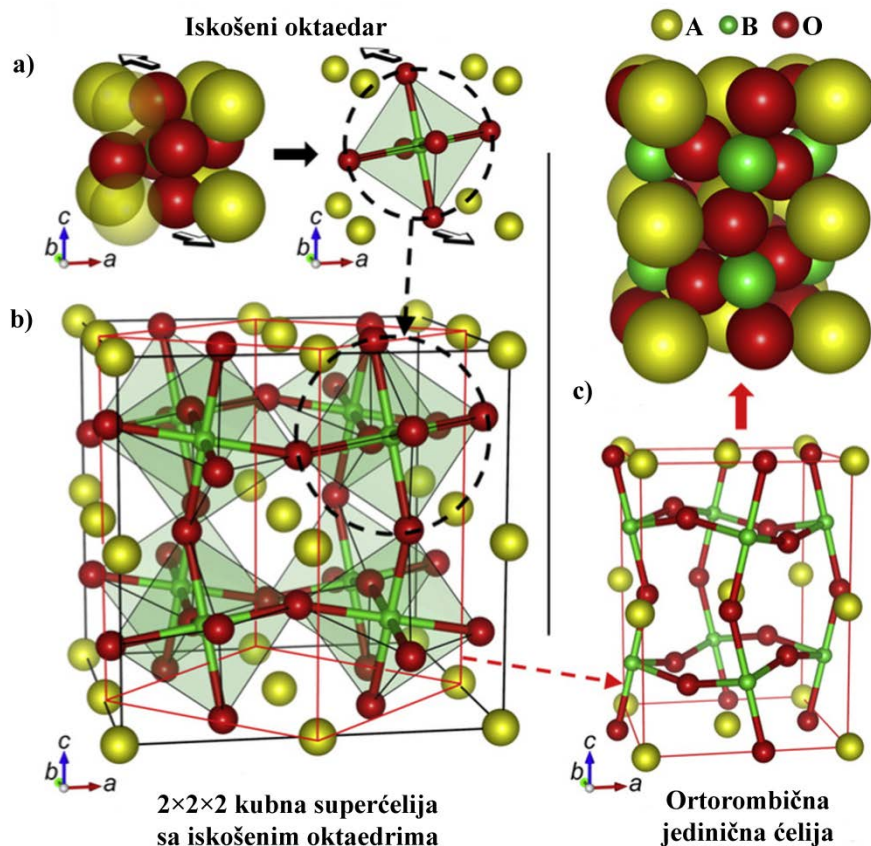
iznosila bi oko 0,15 eV što nije u saglasnosti sa eksperimentalno određenim energijama aktivacije za materijale sa kubnom perovskitnom rešetkom koje se kreću u intervalu od 0,4 eV do 0,6 eV [33]. Ova razlika se objašnjava time što su vodonične veze u izvesnoj meri ispupčene usled odbijanja protona i katjona na poziciji B u strukturi perovskita i potrebna je dodatna energija za izduženje O–B veze.

Rezultati proučavanja putanje kretanja protona u strukturi nedopiranog i itrijumom dopiranog BaCeO₃ metodom teorije funkcionala gustine (engl. *density functional theory*, DFT) ukazuju da na visinu energije aktivacije utiče prisustvo dopanta, kao i koncentracija protona [36]. Ekvivalentni položaj kiseoničnih jona u kubnoj perovskitnoj kristalnoj rešetki omogućava da se transport protona odvija bez dodatnog doprinosa energiji aktivacije koji bi nastao zbog težnje protona da se jače veže za jone kiseonika u određenim položajima.

2.3 Struktura BaCeO₃

Barijum-cerijum-oksidi i materijali dobijeni njegovim dopiranjem opšte formule BaCe_{1-x}M_xO_{3-δ} su intenzivno proučavani tokom prethodnih decenija zbog svoje visoke protonске provodljivosti [23,37]. U A položaju se nalazi Ba²⁺, kao katjon većeg jonskog radijusa (1,61 Å), okružen sa 12 O²⁻ anjona, dok se Ce⁴⁺ (0,87 Å) nalazi u položaju B okružen sa šest O²⁻ anjona. Struktura se može predstaviti kao trodimenzionalna mreža CeO₆ oktaedara sa zajedničkim rogljevima, dok su Ba²⁺ katjoni smešteni u šupljinama između njih. Kristalna rešetka BaCeO₃ odstupa od idealne kubne rešetke jer odnos veličine jona u rešetki ne omogućava najgušće pakovanje. Goldšmitov faktor tolerancije za BaCeO₃, izračunat na osnovu Šenonovih (*Shannon*) jonskih radijusa [38], iznosi oko 0,94 što ukazuje na to da dolazi do iskošenja CeO₆ oktaedara da bi se postiglo gusto pakovanje (Slika 5a i 5b). Ova struktura se može predstaviti 2×2×2 superćelijom, pri čemu je crvenom linijom uokviren deo koji predstavlja novu ortorombičnu jediničnu ćeliju (Slika 5c).

U zavisnosti od temperature u perovskitnoj strukturi dolazi do faznih prelaza, odnosno strukturnih promena zbog kojih se menja kristalni sistem i prostorna grupa [39]. Nedopirani BaCeO₃ na sobnoj temperaturi kristališe u ortorombičnom kristalnom sistemu prostorne grupe *Pm**cn*. Zagrevanjem na 290 °C prelazi u *In**cn*, zatim na 400 °C prelazi iz ortorombične u romboedarsku strukturu prostorne grupe $F\bar{3}2/n$, dok na 900 °C prelazi u kubnu strukturu sa *Pm* $\bar{3}m$ prostornom grupom (Tabela 3).



Slika 5. Prelaz kubne perovskitne strukture u ortorombičnu. Iskošenje oktaedra kada je faktor tolerancije t manji od 1 (a), prikaz $2 \times 2 \times 2$ superćelije koja se sastoji od iskošenih oktaedara (b) i ortorombična jedinična ćelija (c) [40].

Tabela 3. Fazne transformacije BaCeO_3 od 473 K do 1223 K [39].

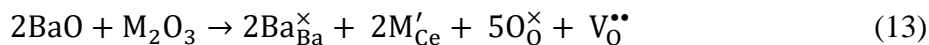
T (K)	Kristalni sistem	Prostorna grupa*	Parametri rešetke		
			a (Å)	b (Å)	c (Å)
473	Ortorombični	$Pm\bar{c}n$	8,79056(4)	6,25167(3)	6,22714(3)
573	Ortorombični	$Incn$	8,79532(4)	6,25224(3)	6,23342(3)
773	Trigonalni	$F\bar{3}2/n$	8,84150(4) $\alpha = 90,156(1)^\circ$	/	/
1223	Kubni	$Pm\bar{3}m$	4,44467(2)	/	/

*Prostorne grupe $Pm\bar{c}n$, $Incn$ i $F\bar{3}2/n$ koje je odredio Najt (*Knight*) [39] odgovaraju standardnim prostornim grupama $Pnma$, $Imma$ i $R\bar{3}c$, redom.

2.3.1 Dopiranje i hemizam defekata

Variranjem hemijskog sastava, dopiranjem aliovalentnim katjonima nastaju nespecifični defekti u strukturi kristala. Kada je dopant u nižem valentnom stanju od jona koji zamenjuje u strukturi, da bi struktura bila elektroneutralna, određeni broj mesta na kojima bi trebalo da budu anjoni ostaje upražnjen, odnosno dolazi do nastanka kiseoničnih vakansija. Dopiranje BaCeO_3

trovalentnim katjonom na mesto četverovalentnog cerijuma može se predstaviti koristeći Kreger-Finkovu notaciju:



Prisustvo kiseoničnih vakansija čini perovskitnu strukturu mešovitim provodnikom koji u zavisnosti od atmosfere i temperature može biti provodnik protona, kiseoničnih jona, elektrona e' ili elektronskih šupljina h^{\bullet} . Ukupna provodljivost se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\sigma_T = \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n q_i C_i B_i \quad (14)$$

gde je σ_T ukupna provodljivost, σ_i provodljivosti koje potiču od pojedinačnih vrsta nosilaca naelektrisanja, q_i , C_i i B_i su redom naelektrisanja, koncentracije i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja. Koncentracija nosilaca naelektrisanja C_i zavisi od atmosfere i hemijskog sastava, a pokretljivost B_i zavisi od temperature.

2.4 Električna svojstva protonskih provodnika

Električna provodljivost perovskitnih protonskih provodnika zavisi od niza faktora kao što su temperatura, sastav atmosfere, vrsta i koncentracija dopanata i defekata koji nastaju dopiranjem, struktura i mikrostruktura materijala. Uticaj pojedinačnih efekata će biti razmatran u narednim potpoglavljima.

2.4.1 Uticaj temperature

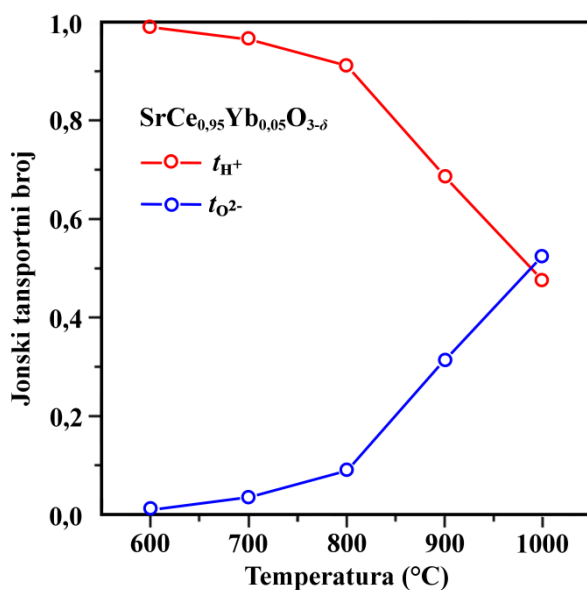
S obzirom na to da perovskitni protonski provodnici spadaju u visokotemperaturne protonske provodnike veoma je važno poznavati uticaj temperature na njihovu provodljivost. U opštem slučaju zavisnost jonske provodljivosti od temperature opisana je Arenijusovom (*Arrhenius*) jednačinom:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (15)$$

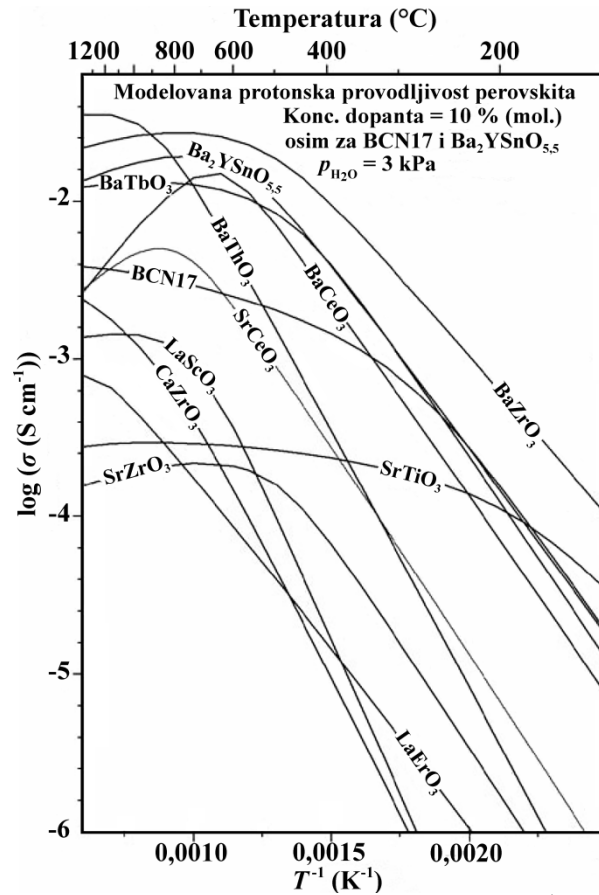
u kojoj je E_a energija aktivacije za jonsku provodljivost, A je konstanta koja je karakteristika materijala, k je Bolcmanova (*Boltzman*) konstanta, a T je termodinamička temperatura. Sa povećanjem temperature u opštem slučaju dolazi do povećanja jonske provodljivosti i smanjenja energije aktivacije. Međutim, reakcija između molekula vode i kiseonične vakansije (jednačina 12), koja je zaslužna za formiranje kiseoničnih defekata, je egzotermna ($\Delta_r H < 0$). To znači da se sa povećanjem temperature ravnoteža pomera u pravcu nastanka H_2O , odnosno smanjuje se broj protonskih defekata, a nastali molekuli vode isparavaju iz materijala. Kao posledica, na grafiku Arenijusove zavisnosti se obično uočava promena nagiba zavisnosti logaritma provodljivosti od temperature na oko 800 °C, odnosno dolazi do smanjenja protonske provodljivosti, a kiseonična

provodljivost postaje dominantna. Energija aktivacije za dopirani barijum-cerium-oksidi obično iznosi oko 0,4 eV [41–43] u oblasti u kojoj je protonska provodljivost dominantna.

Na Slici 6 je prikazana zavisnost transportnog broja protona (kao mere udela pojedinih nosilaca naelektrisanja u ukupnoj provodljivosti) i kiseoničnih jona od temperature za dopirani perovskit $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ dobijena pomoću elektrohemijjskih ćelija za merenje koncentracije vodonika i vodene pare [44]. U ovom slučaju protonska provodljivost je dominantna u oblasti od 600 °C do 700 °C i iznad te temperature naglo opada dok kiseonična provodljivost istovremeno raste. Parcijalne protonske provodljivosti za dopirane perovskite u zavisnosti od temperature su prikazane na Slici 7, a izračunate su na osnovu podataka o mobilnosti protona i termodinamike reakcije hidratacije [45]. Kod svih materijala protonska provodljivost raste sa porastom temperature i dostiže maksimum između 600 °C i 1000 °C, u slučaju barijum-cerijum-oksida maksimum se nalazi između 600 °C i 700 °C, a zatim opada na višim temperaturama.



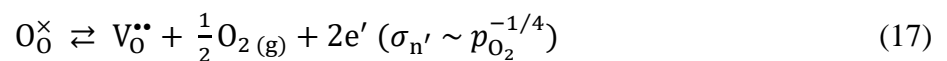
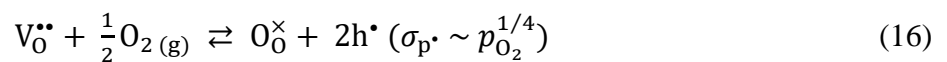
Slika 6. Zavisnost transportnog broja protona i oksidnih jona od temperature za $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ [44].

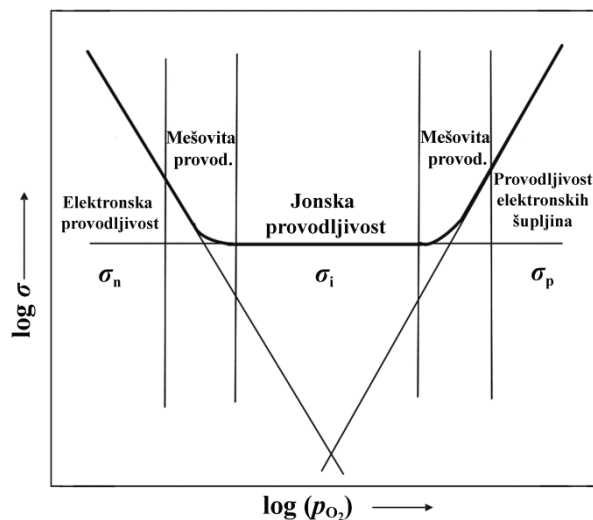


Slika 7. Parcijalna protonska provodljivost u zavisnosti od T^{-1} odabranih perovskita pri $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kPa}$, izračunata na osnovu mobilnosti protona i termodinamičkih parametara hidratacije [45]. Perovskit BCN17 je sastava $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,17}\text{Nb}_{1,83}\text{O}_{8,745}$ [45].

2.4.2 Uticaj atmosfere

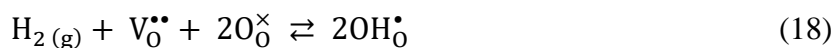
Atmosferski gasovi kojima je izložen jonski provodnik mogu uticati na njegova električna svojstva reagujući sa materijalom ili defektima. Veoma je značajan uticaj kiseonika koji u zavisnosti od koncentracije može dovesti do elektronske provodljivosti sa elektronima ili elektronskim šupljinama kao nosiocima naelektrisanja. Pri velikim parcijalnim pritiscima kiseonika dolazi do nastanka elektronskih šupljina prema jednačini 16, dok u redukcionoj atmosferi, pri niskim parcijalnim pritiscima kiseonika dolazi do oslobađanja elektrona (jednačina 17), gde su σ_n i σ_p provodljivosti koje potiču od elektrona i elektronskih šupljina, redom. Na Slici 8 je prikazana zavisnost provodljivosti od parcijalnog pritiska kiseonika gde se uočavaju oblasti sa različitim tipom provodljivosti: elektronska σ_n , jonska σ_i i provodljivost elektronskih šupljina σ_p . Između oblasti jonske i elektronske provodljivosti nalaze se oblasti mešovite provodljivosti [46].



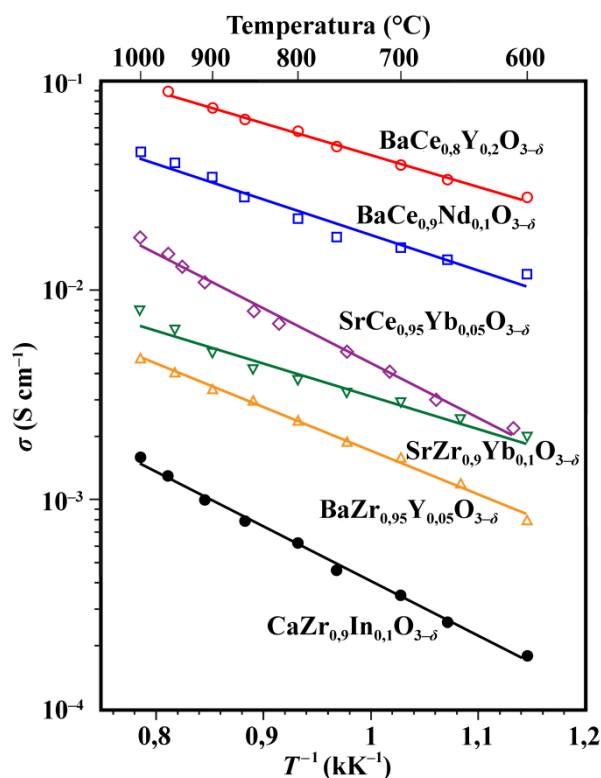


Slika 8. Zavisnost provodljivosti od parcijalnog pritiska kiseonika [46].

U atmosferi koja sadrži vodenu paru molekuli vode reaguju sa vakansijama dajući OH_0^\bullet defekte koji su neophodni za protonsku provodljivost (jednačina 12). Takođe, u atmosferi vodonika kiseonične vakansije mogu da reaguju sa molekulom vodonika i kiseoničnim jonom i kao proizvod takođe mogu dati OH_0^\bullet defekte (jednačina 18).

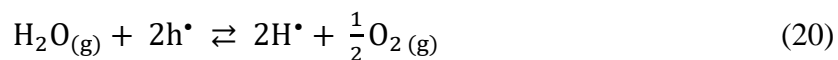
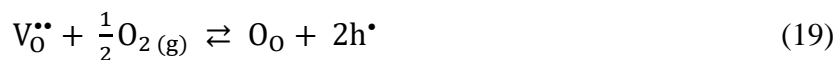


Pod ovakvim uslovima materijali na bazi barijum-cerijum-oksida ili stroncijum-cerijum-oksida dopiranog trovalentnim katjonom postaju skoro potpuno protonski provodnici sa provodljivostima reda veličine $10^{-1} \text{ S cm}^{-1} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ na temperaturama $600 \text{ }^\circ\text{C} - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Provodljivosti ovih materijala u zavisnosti od temperature date su na Slici 9 [46].



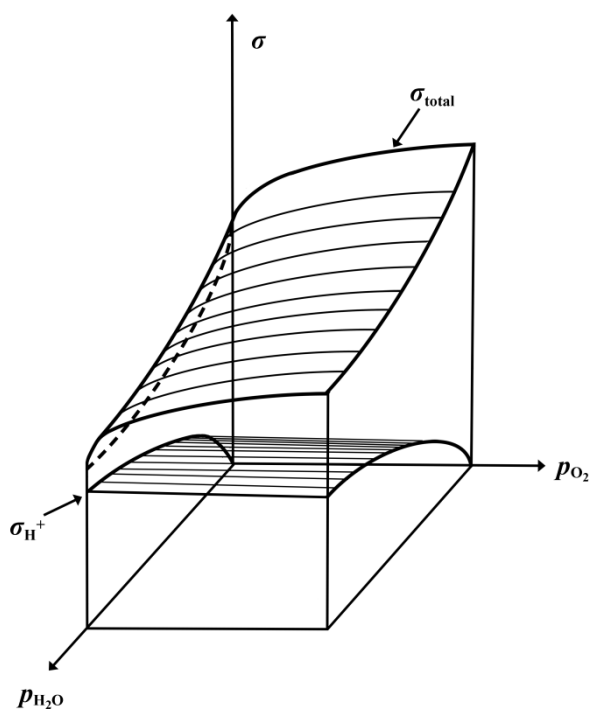
Slika 9. Provedljivost perovskitnih protonskih provodnika u atmosferi koja sadrži vodonik [46].

Uticao parcijalnog pritiska vodene pare i kiseonika na ukupnu provedljivost ispitan je na primeru stroncijum-cerijum-oksida dopiranog iterbijumom [47]. Povećanjem parcijalnog pritiska vodene pare ukupna provedljivost se smanjuje, a pri konstantnom parcijalnom pritisku vodene pare povećanjem parcijalnog pritiska kiseonika ukupna provedljivost se povećava. Ovo se objašnjava time što povećanjem koncentracije kiseonika nastaju elektronske šupljine (jednačina 19), dok molekuli vode reaguju sa šupljinama dajući protone prema jednačini 20. Iz ovoga se može zaključiti da je protonska provedljivost proporcionalna parcijalnom pritisku vodene pare (jednačina 21) i nezavisna od parcijalnog pritiska kiseonika, dok provedljivost koja potiče od elektronskih šupljina zavisi samo od parcijalnog pritiska kiseonika (jednačina 22). Trodimenzionalni prikaz zavisnosti ukupne provedljivosti i protonske provedljivosti od parcijalnih pritisaka vodene pare i kiseonika je dat na Slici 10.



$$\sigma_{\text{H}^\bullet} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (21)$$

$$\sigma_{\text{h}^\bullet} \propto p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (22)$$



Slika 10. Zavisnost ukupne provodljivosti i protonske provodljivosti od parcijalnih pritisaka vodene pare i kiseonika [47].

2.4.3 Uticaj vrste i koncentracije dopanta

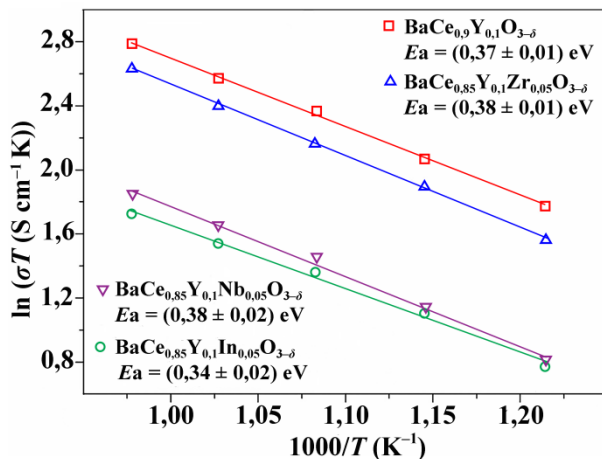
Izbor dopanta može značajno da utiče na karakteristike keramičkih protonskih provodnika. Nastanak protonskih defekata koji omogućavaju transport protona kroz kristalnu rešetku je egzoterman proces ($\Delta_r H < 0$) čija entalpija zavisi od elektronegativnosti dopanta [45,48]. Zavisnost entalpije ove reakcije od elektronegativnosti dopanta data je empirijskom jednačinom 23, gde je $\Delta\chi_{B-A}$ razlika u elektronegativnosti između katjona A i B u perovskitnoj rešetki opšte formule ABO_3 .

$$\Delta_r H = -173(9) + 370(42)\Delta\chi_{B-A} \quad (23)$$

Uvođenjem katjona veće elektronegativnosti, kao što su In^{3+} i Nb^{5+} , reakcija postaje manje egzotermna i maksimum koncentracije protonskih defekata se pomera ka višoj temperaturi. Ovakvo ponašanje je uočeno kod $BaCe_{0,9-x}Nb_xY_{0,1}O_{3-\delta}$ poređenjem provodljivosti za uzorke sa različitim koncentracijama niobijuma [42]. Iako trovalentni katjon kao što je In^{3+} doprinosi povećanju broja defekata, njegova elektronegativnost čini kiseonične jone manje baznim, samim tim bi oni manje učestvovali u transferu protona što bi dovelo do smanjenja protonske provodljivosti [49,50].

Radojković i saradnici su ispitivali osobine barijum-cerijum-itrijum-oksida ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$) kodopiranog sa 5 % (mol.) In^{3+} , Zr^{4+} i Nb^{5+} [51]. Na osnovu jonskog radijusa očekivao bi se sledeći redosled provodljivosti $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta} > BaCe_{0,85}Y_{0,1}In_{0,05}O_{3-\delta} > BaCe_{0,85}Y_{0,1}Zr_{0,05}O_{3-\delta} > BaCe_{0,85}Y_{0,1}Nb_{0,05}O_{3-\delta}$, jer manji radijus dopanta dovodi do smanjenja jedinične ćelije. Međutim, rezultati ovog istraživanja ukazuju na to da je provodljivost $BaCe_{0,85}Y_{0,1}In_{0,05}O_{3-\delta}$ niža od očekivane, što se objašnjava velikom elektronegativnošću atoma indijuma (Slika 11). S jedne strane veća elektronegativnost In i Nb dopanta dovodi do poboljšanja

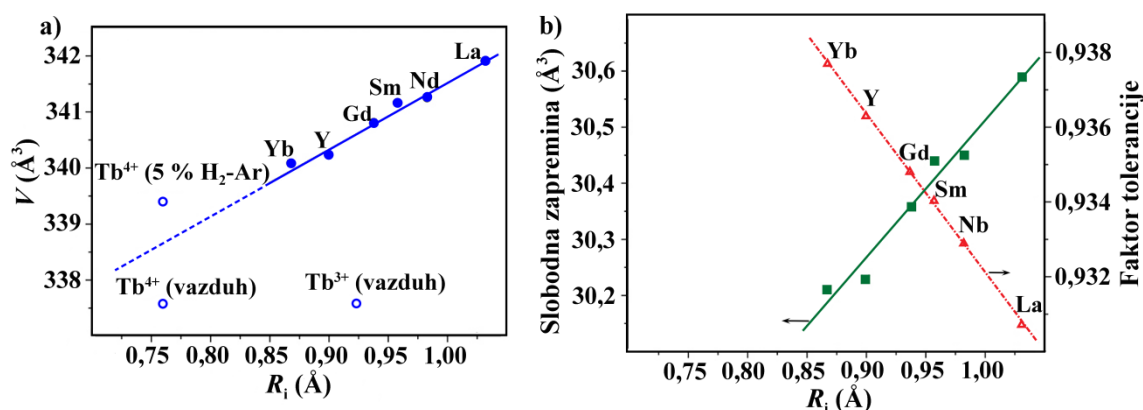
stabilnosti strukture u atmosferi koja sadrži CO₂, ali istovremeno dovodi i do smanjenja pokretljivosti protona. Pored elektronegativnosti, naelektrisanje dopanta takođe utiče na protonsku provodljivost. Kada je naelektrisanje katjona veće tada dolazi do jačih odbojnih interakcija između pozitivno naelektrisanih katjona i protona što dovodi do smanjenja protonske provodljivosti, čime se može objasniti niža provodljivost BaCe_{0,85}Y_{0,1}Nb_{0,05}O_{3-δ}.



Slika 11. Ukupne provodljivosti predstavljen u obliku Arenijusove zavisnosti [51].

2.4.4 Uticaj strukture (simetrija i zapremina jedinične ćelije)

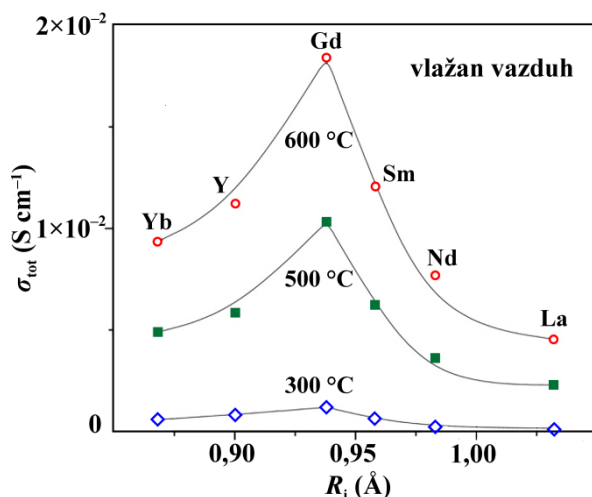
Jonski radijus dopanta može značajno uticati na mehanizam protonske provodljivosti. Dopiranje manjim katjonom na B-poziciji dovodi do smanjenja parametara jedinične ćelije i veće gustine pakovanja, ali i umanjenja mogućnosti ugradnje molekula vode. Amsif (*Amsif*) i saradnici su ispitivali osobine barijum-cerijum-oksida dopiranog lantanoidima (La, Nd, Sm, Gd, Yb, Tb i Y) u koncentraciji od 10 % (mol.) [52]. Na Slici 12 je predstavljena zavisnost zapremine jedinične ćelije od radijusa dopanta.



Slika 12. Zavisnost zapremine jedinične ćelije (a), slobodne zapremine i faktora tolerancije (b) od radijusa dopanta [52].

Zapremina jedinične ćelije linearno opada sa smanjenjem jonskog radijusa, osim u slučaju terbijuma koji se javlja u dva oksidaciona stanja tj. kao Tb³⁺ i Tb⁴⁺, pa se radijus ne može precizno utvrditi. Takođe, sa smanjenjem radijusa dolazi do povećanja Goldšmitovog faktora tolerancije i

njegovog približavanja jedinici, ali i do smanjenja slobodne zapremine u strukturi što za posledicu ima manju mogućnost ugradnje molekula vode unutar rešetke. Veći faktor tolerancije dovodi do manje distorzije rešetke što pogoduje protonskoj provodljivosti, dok manja slobodna zapremina dovodi do smanjenja pokretljivosti protona. Najveća provodljivost je izmerena kod uzorka dopiranog gadolinijumom što znači da gadolinijum ima optimalan jonski radijus koji obezbeđuje dovoljnu slobodnu zapreminu bez značajnije distorzije rešetke (Slika 13).



Slika 13. Zavisnost ukupne provodljivosti za $BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-\delta}$ od jonskog radijusa dopanta u vlažnoj atmosferi na 300 °C, 500 °C i 600 °C [52].

U slučaju kada se barijum-cerijum-oksidi i stroncijum-cerijum-oksidi dopiraju sa 10 % (mol.) itrijuma dolazi do narušavanja simetrije koje je znatno izraženije kod $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ jer Sr ima manji jonski radijus od barijuma, pa dopiranje itrijumom dovodi do veće distorzije rešetke [41]. Ekvivalentni položaji kiseonika u oktaedru se dele na dve grupe sa verovatnoćama 1/3 (O1) i 2/3 (O2), koji različito interaguju sa katjonima, odnosno imaju različitu elektronsku gustinu, a samim tim i različitu baznost. Kod $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ bazniji karakter imaju O1, dok kod $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ bazniji karakter imaju O2 joni kiseonika. Ovo dovodi do posledice da kod $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ postoji dvostruko više putanja za transport protona nego kod $SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, a samim tim $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ima veću provodljivost i nižu energiju aktivacije.

2.4.5 Uticaj mikrostrukture

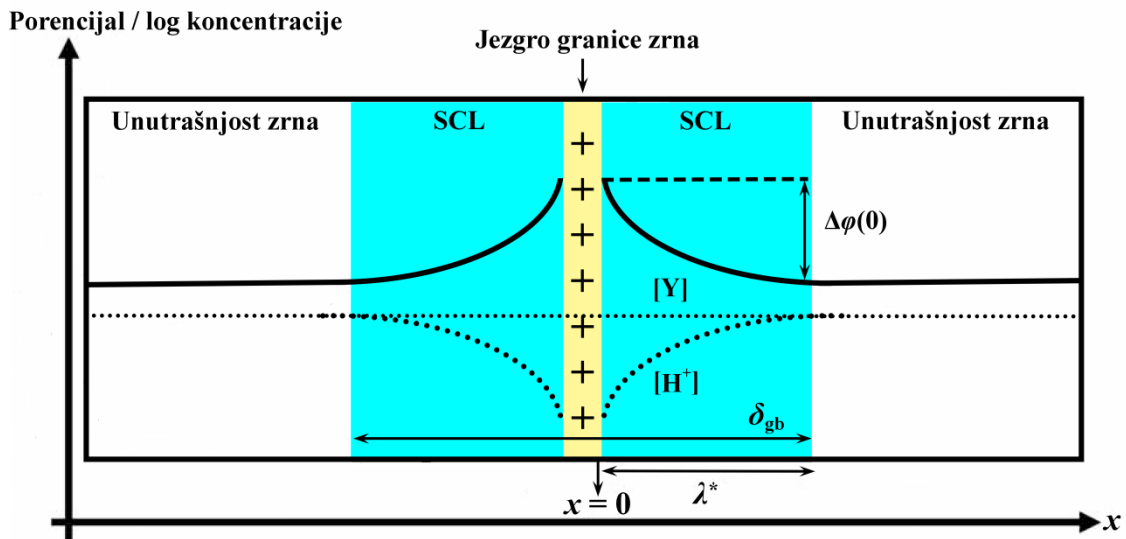
Sinterovani keramički materijali imaju polikristalnu strukturu što znači da se sastoje iz zrna čija unutrašnjost ima uređenu kristalnu strukturu. Dirne površine dva zrna se nazivaju granice zrna i u njima dolazi do narušavanja strukture zbog različitih orijentacija rešetke u susednim zrnima. Granice zrna su mesta na kojima dolazi do nagomilavanja tačkastih defekata (kiseoničnih vakansija) čime se kompenzuje višak površinske slobodne energije.

Kod protonskih provodnika dolazi do nagomilavanja pozitivno naelektrisanih defekata jer se protoni vezuju sa vakansijama u granici zrna [53]. Ovaj višak pozitivnog naelektrisanja dovodi do stvaranja gradijenta naelektrisanja u njegovoj okolini i smanjenja broja protona u toj oblasti, odnosno do smanjenja protonske provodljivosti. Ovaj model se naziva model prostorno

naelektrisanog sloja (engl. *space charge layer*, SCL) (Slika 14) i karakteriše ga dvostruka Šotkijeva (*Schottky*) barijera koja je uzrok velike otpornosti granice zrna i data je izrazom:

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_{gb}} = \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp\left(\frac{zF\Delta\varphi(0)}{RT}\right) dx_0 \cong \frac{\exp\left(\frac{zF\Delta\varphi(0)}{RT}\right)}{\frac{2zF\Delta\varphi(0)}{RT}} \quad (24),$$

gde σ_i i σ_{gb} predstavljaju provodljivosti unutrašnjosti zrna i granice zrna, λ^* je širina sloja u kojoj se javlja gradijent naelektrisanja $\Delta\varphi(0)$, z je naelektrisanje jona, R je univerzalna gasna konstanta i T je temperatura. Kod keramičkih protonskih provodnika kao što je BaCeO_3 prisustvo granica zrna smanjuje provodljivost jer predstavljaju prepreku za prolazak protona.



Slika 14. Shematski prikaz granice zrna koja se sastoji od pozitivno naelektrisanog jezgra kompenzovanog sa dva susedna SCL sloja. Isprekidana linija predstavlja koncentracioni profil protona i dopanta po Mot-Šotkijevoj (*Mott-Schottky*) aproksimaciji, dok puna linija predstavlja profil potencijala. Takođe, prikazana je i visina potencijalne razlike Šotkijeve barijere [53].

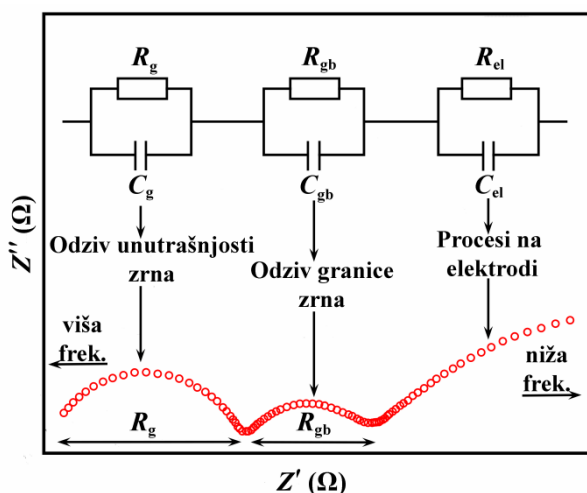
Za objašnjenje električnih svojstava keramičkih materijala najčešće se koristi model sloja opeke (engl. *brick layer model*) [53,54] kojim je mikrostruktura materijala predstavljena u vidu nizova zrna kockastog oblika međusobno povezanih ravnim granicama, poput slaganja opeke u zidu. U slučaju BaCeO_3 , kada je provodljivost zrna veća od provodljivosti granice zrna, proton se kreće kroz zrno i kroz granice zrna. Ukupna otpornost se može predstaviti zbirom pojedinačnih redno vezanih otpornosti zrna (R_g) i granica zrna (R_{gb}) kroz koje naelektrisana čestica prolazi. Odgovarajuće provodljivosti σ_g i σ_{gb} su date izrazima:

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \cdot \frac{n_i \delta_i}{S} \quad (25)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \cdot \frac{n_{gb} \delta_{gb}}{S} \quad (26),$$

gde S predstavlja površinu elektrode, n_i je broj zrna, n_{gb} je broj granica zrna ($n_g \approx n_{gb}$), dok je δ_i veličina zrna, a δ_{gb} širina granice zrna ($\delta_g \gg \delta_{gb}$).

Doprinosi zrna i granice zrna ukupnoj otpornosti se mogu odrediti elektrohemijskom impedansnom spektroskopijom. Impedansni spektri se obično predstavljaju Najkvistovim (*Nyquist*) dijagramom (Slika 15). Na x -osi su prikazane vrednosti za realnu komponentu impedanse Z' , a na y -osi vrednosti za imaginarnu komponentu impedanse Z'' . Na desnoj strani grafika se prikazuju vrednosti impedanse na nižim frekvencijama, a na levoj na višim frekvencijama. U idealnom slučaju bi trebalo da se na spektru uoče tri polukruga od kojih se svaki može predstaviti paralelno vezanim otpornikom i kondenzatorom. Polukrug na najvišim frekvencijama daje odziv unutrašnjosti zrna, gde su R_g i C_g otpornost i kapacitivnost unutrašnjosti zrna. Srednji polukrug daje odziv granice zrna, a R_{gb} i C_{gb} su otpornost i kapacitivnost granice zrna. Polukrug na niskim frekvencijama potiče od procesa na elektrodama koje karakterišu otpor R_{el} i kapacitivnost C_{el} .



Slika 15. Primer Najkvistovog dijagrama zavisnosti imaginarne od realne komponente impedanse sa ekvivalentnim električnim kolom.

Impedansni spektri retko imaju oblik idealnog polukruga već se obično dobija spuštenu polukrug čiji se centar nalazi ispod x -ose. Kapacitivnost se tada zamenjuje empirijskom funkcijom koja se zove element konstantne faze (engl. *constant phase element*, CPE). Impedansa ovog elementa je data izrazom:

$$Z(\omega) = Re + \frac{1}{(j\omega)^{\alpha Q}} \quad (27),$$

gde Q i α predstavljaju parametre CPE, Re je realni deo kompleksne funkcije, j je imaginarna jedinica, a ω je ugaona frekvencija. Parametar α predstavlja meru odstupanja sistema od idealnosti. Kada je $\alpha = 1$, CPE ima jedinicu kapacitivnosti i ekvivalentan je kondenzatoru.

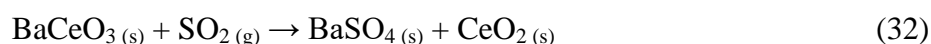
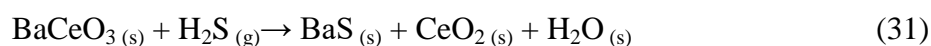
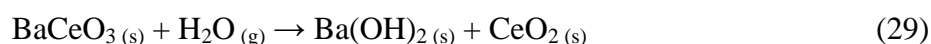
Oblik eksperimentalno dobijenih impedansnih spektara se može razlikovati od idealnog u zavisnosti od karakteristika materijala i elektroda. Da bi se iz impedansnog spektra dobile vrednosti otpornosti i kapacitivnosti zrna i granica zrna vrši se utučnjavanje pomoću ekvivalentnog električnog kola koje se bira na osnovu oblika spektra [55,56]. Iz ovih vrednosti se mogu dobiti parcijalne provodljivosti koje potiču od granica zrna i unutrašnjosti zrna, ukupna provodljivost, kao i njima odgovarajuće energije aktivacije, logaritmovanjem Arenijusove zavisnosti (jednačina 15):

$$\ln \sigma T = \ln A - \frac{E_a}{kT} \quad (28)$$

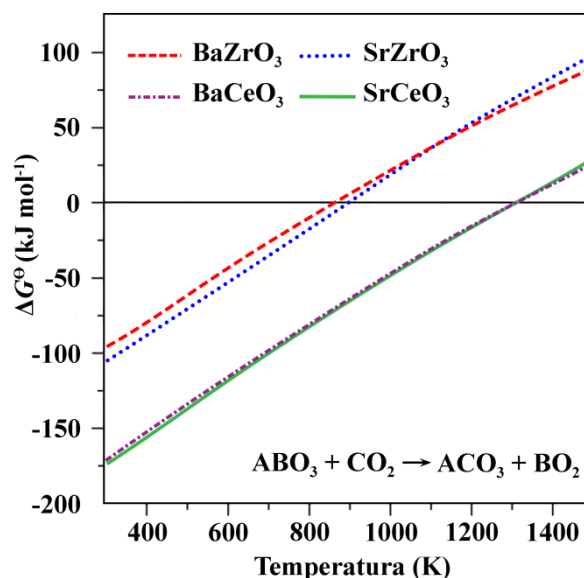
Na osnovu poslednje jednačine se može dobiti grafik Arenijusove zavisnosti $\ln(\sigma T)$ od T^{-1} . U linearnom delu grafik ima nagib koji iznosi E_a/k iz koga se izračunava energija aktivacije. Na osnovu vrednosti energije aktivacije dolazi se do zaključka o dominantnom tipu provodljivosti.

2.5 Hemijska stabilnost

Barijum-cerijum-oksidi su relativno nestabilni u atmosferi koja sadrži vodenu paru i kisele gasove kao što su CO_2 , H_2S i SO_2 (jednačine 29 – 32) što može da ograniči njegovu primenu. Uzrok ove hemijske nestabilnosti je u visokoj baznosti kristalne rešetke BaCeO_3 [23].



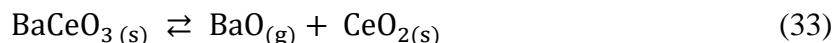
Na Slici 16 je prikazana zavisnost Gibsove (*Gibbs*) slobodne energije nastanka karbonata reakcijom CO_2 (100 kPa) sa mešovitim oksidima BaCeO_3 , BaZrO_3 , SrCeO_3 i SrZrO_3 [44]. Na osnovu ovog grafika je zaključeno da su mešoviti oksidi cerijuma, pod atmosferom koja sadrži CO_2 , stabilni iznad kritične temperature koja iznosi 1300 K što je previsoka temperatura za njihovu primenu kao protonskih provodnika. Hemijska stabilnost BaCeO_3 se može poboljšati izborom odgovarajućeg dopanta, kao što su Zr [57], In [43], Nb [58] i Y [59], koji bi umanjio baznost kristalne rešetke i na taj način je učinio manje reaktivnom. Opšte pravilo je da što je radijus dopanta manji to je temperatura na kojoj je BaCeO_3 stabilan niža [60,61]. Takođe, hemijska stabilnost se može poboljšati građenjem čvrstih rastvora oksida cerijuma i cirkonijuma [62–64]. U oba slučaja se postiže bolja hemijska stabilnost, ali u isto vreme promena hemijskog sastava dovodi do pogoršanja električnih svojstava BaCeO_3 , odnosno dolazi do smanjenja protonske provodljivosti.



Slika 16. Promena standardne Gibsove energije reakcije nastanka karbonata perovskitnih protonskih provodnika u zavisnosti od temperature [44].

2.6 Termička stabilnost i sinterabilnost

Keramički materijali su poznati po svojoj termičkoj stabilnosti što je njihova prednost u odnosu na druge klase materijala. Perovskitna kristalna rešetka BaCeO₃ je stabilna do 1500 °C kada dolazi do delimičnog razlaganja prema sledećoj reakciji:

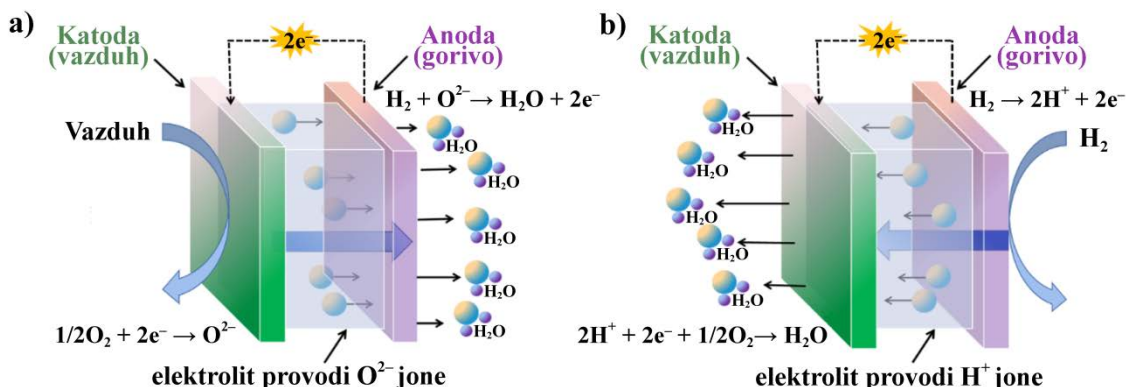


Temperature sinterovanja BaCeO₃ su obično veoma visoke i postoji opasnost da tokom sinterovanja dođe do narušavanja stehiometrije zbog otparavanja BaO. U tom slučaju može doći do ugradnje dopanta na mesto barijuma u strukturi što dovodi do smanjenja broja defekata i samim tim smanjenja provodljivosti. Ugradnja dopanta na mesto barijuma je favorizovana kod katjona čiji su jonski radijusi veći od neodima [65,66]. Da bi se izbeglo isparavanje BaO sinterovanje se vrši u zatvorenoj posudi u kojoj je pored uzorka koji se sinteruje dodat prah od istog materijala čijim se otparavanjem postiže atmosfera zasićena gasovitim BaO, a ravnoteža u gornjoj reakciji pomera ulevo. Drugi pristup bi bio izbor dopanta koji bi povećao sinterabilnost prahova BaCeO₃ čime bi se temperatura sinterovanja spustila ispod granice do koje je kristalna rešetka stabilna. Dopanti koji poboljšavaju sinterabilnost BaCeO₃, najčešće korišćeni u literaturi, su In³⁺ [65–68], Nd³⁺ [69] i Pr³⁺ [60,70].

2.7 Gorivne ćelije

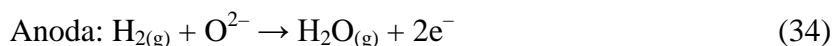
Gorivne ćelije su uređaji za konverziju hemijske energije u električnu reakcijom oksidacije goriva, bez direktnog sagorevanja. Sastoje se iz dve porozne elektrode (koje provode i jone i elektrone) na kojima se odvijaju polureakcije i elektrolita koji je isključivo jonski provodnik. Kao gorivo se može koristiti vodonik, ugljovodonici, amonijak itd., dok je oksidaciono sredstvo obično

kiseonik iz vazduha. Kroz elektrolit prolaze nosioci naelektrisanja, protoni (H^+) ili joni kiseonika (O^{2-}), a elektroni koji nastaju na anodi se kreću kroz spoljašnje kolo generišući električnu struju usled razlike elektrohemijskih potencijala elektroda (Slika 17).

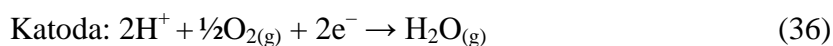
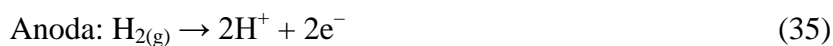


Slika 17. Shematski prikaz gorivne ćelije sa elektrolitom koji provodi jone kiseonika (a) i elektrolitom koji provodi protone (b) [71].

Ako je elektrolit provodnik jona kiseonika na elektrodama se odvijaju sledeće polureakcije:



U slučaju kada je elektrolit protonski provodnik:



Zbirna reakcija je u oba slučaja ista, odnosno kao proizvod nastaje voda.



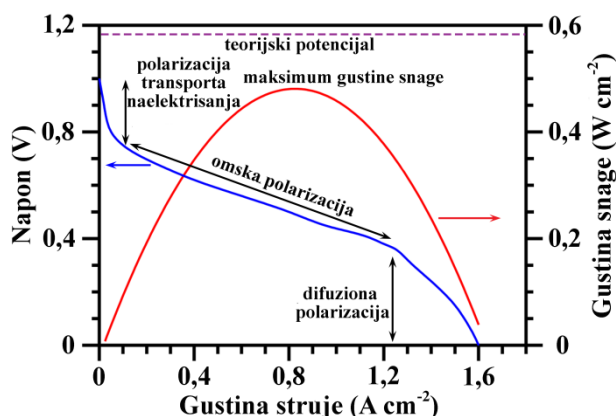
U idealnom slučaju izlazni napon ćelije bi trebalo da bude jednak ravnotežnom potencijalu E_{rav} koji se dobija iz Nernstove jednačine:

$$E_{rav.} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}^{1/2} p_{H_2}}{p_{H_2O}} \quad (38)$$

gde je E^\ominus razlika standardnih potencijala za polureakcije na anodi i katodi pri standardnom pritisku i temperaturi i iznosi $E^\ominus = 1,17$ V, p_{H_2O} i p_{O_2} parcijalni pritisci učesnika u elektrohemijskoj reakciji, R je univerzalna gasna konstanta, dok je F Faradejeva konstanta. Međutim, u praksi je izlazni napon uvek manji zbog pada potencijala usled gubitaka, prenapetosti usled sporih procesa na elektrodama i spore difuzije gasova na elektrodama, kao i zbog omske otpornosti čitave ćelije.

Važno svojstvo gorivne ćelije je njena strujno-naponska karakteristika, odnosno vrednost izlaznog napona u zavisnosti od struje koju generiše. Grafički se predstavlja kao zavisnost izlaznog

napona U od gustine struje j . Pored toga, ćelija se karakteriše i maksimalnom gustinom snage koja se očitava sa maksimuma krive zavisnosti gustine snage P od j (Slika 18).



Slika 18. Tipičan izgled zavisnosti napona i gustine snage od gustine struje za gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju [72].

Gorivne ćelije se obično kategorišu prema tipu materijala od kog je sačinjen elektrolit i dele se na [73]:

1. Gorivne ćelije sa membranom od polimernog elektrolita (engl. *polymer electrolyte membrane*, PEMFC). Elektrolit u ovim ćelijama je polupropustljiva membrana koja provodi samo protone i napravljena je od sulfonovanih organskih polimera. Nedostatak je uzak temperaturni opseg rada ($60\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) jer na višim temperaturama dolazi do razgradnje organskog elektrolita.

2. Gorivne ćelije na bazi rastopa karbonata (engl. *molten carbonate fuel cell*, MCFC). Kod ovog tipa gorivnih ćelija se kao elektrolit koriste alkalni karbonati u keramičkoj matrici LiAlO_2 . Radna temperatura je $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nedostatak su visoke radne temperature i korozivnost rastopa.

3. Gorivne ćelije na bazi kiseline u čvrstom stanju (engl. *solid acid fuel cell*, SAFC). Kao elektrolit se koriste čvrste kiseline odnosno kisele soli kao što je CsHSO_4 . Opseg radnih temperatura im je $200\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Gorivne ćelije na bazi fosforne kiseline (engl. *phosphoric acid fuel cell*, PAFC). Elektrolit je fosforna kiselina, a radna temperatura $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nedostatak je reaktivnost fosforne kiseline zbog čega je otežan izbor ostalih komponenti ćelije.

5. Alkalne gorivne ćelije (engl. *alkaline fuel cell*, AFC). Kao elektrolit koriste KOH, dok je radna temperatura do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ u zavisnosti od sadržaja KOH. Nedostatak je osetljivost na CO_2 koji reaguje sa KOH.

6. Gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC). Kao elektrolit imaju čvrst neporozni keramički materijal. Opseg radnih temperatura je $500\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

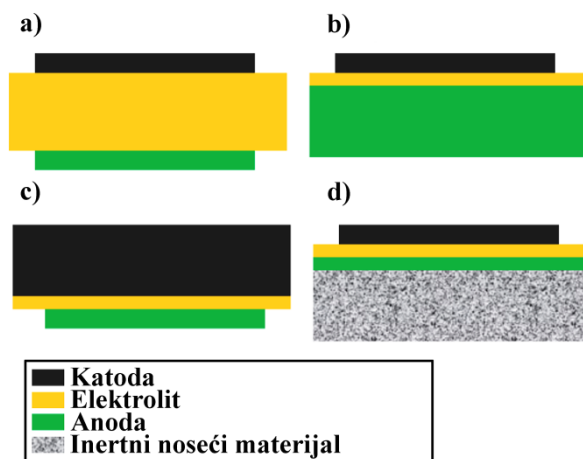
2.7.1 Gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju

U ovom poglavlju će detaljnije biti reči o gorivnim ćelijama na bazi oksida u čvrstom stanju za čiju izradu se koriste protonski provodnici perovskitne strukture, kao što je BaCeO_3 . Ove gorivne ćelije kao elektrolit imaju čvrst neporozni keramički materijal koji ima sposobnost da provodi jone kiseonika ili vodonika tj. protone. Pored toga što elektrolitni materijal mora biti neporozan da ne bi

došlo do prodiranja gasova, važan uslov je i da ne poseduje elektronsku provodljivost. U zavisnosti od načina izrade, odnosno na osnovu toga koji deo ćelije je noseći, postoje četiri tipa planarnih ćelija [74]. Noseći materijal može biti elektrolit i u tom slučaju se na čvrst uzorak elektrolita nanose tanji slojevi elektroda (Slika 19a). Kada je noseći sloj elektroda (anoda ili katoda) onda se na tu elektrodu nanosi tanji sloj elektrolita, a zatim preko njega druga elektroda (Slika 19b i 19c). Prednost drugog tipa je to što se dobija manja debljina elektrolita, što je poželjno, jer deblji elektrolit dovodi to povećanja omske otpornosti usled otežane pokretljivosti jona kroz čvrst elektrolit. Postoji i mogućnost da noseći materijal bude inertan i na njega bi se nanosile sve tri komponente (Slika 19d). Debljina nosećeg sloja obično iznosi nekoliko stotina mikrometara, a debljina nanetih slojeva nekoliko desetina mikrometara.

Materijali od kojih su izrađene elektrode moraju biti hemijski i termo-mehanički kompatibilni sa elektrolitom, odnosno ne sme doći do hemijske reakcije između sastavnih delova ćelije, kao ni pucanja usled različitih temperaturnih koeficijenata širenja. Katodni materijal treba da ispunjava sledeće uslove [75]:

- da materijal od kog je izrađena katoda bude provodnik mešovitoj tipa (jonskog i elektronskog);
- da elektronska provodljivost ne bude manja od $50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
- da ima poroznost oko 30 %;
- da bude hemijski stabilan u oksidacionoj sredini i na temperaturama do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$;
- da ispoljava veliku aktivnost prilikom redukcije kiseonika;
- da koeficijent toplotnog širenja bude blizak vrednostima za ostale komponente ćelije.



Slika 19. Četiri tipa gorivnih ćelija: ćelija sa nosećim elektrolitom (a), ćelija sa nosećom anodom (b), ćelija sa nosećom katodom (c) i ćelija sa inertnim nosećim materijalom (d) [74].

Kao katodni materijal za gorivne ćelije najčešće se koriste materijali koji su mešoviti jonski i elektronski provodnici kao što je $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [76,77].

Kao materijal za anodu najbolje se pokazao nikl koji ima katalitičku aktivnost u oksidaciji vodonika i koji je značajno pristupačniji od plemenitih metala. Anodni materijal se nanosi u vidu porozne smeše metalnog nikla i keramičkog elektrolitnog materijala koja se naziva „kermet” (engl. *cermet*, *ceramic+metal*) koja omogućava formiranje granice tri faze (engl. *triple phase boundary*, TPB), odnosno granice gde se spajaju tri faze: elektrolit, anoda i gas. Na mestima gde dolazi do kontakta tri faze odvija se složen mehanizam elektrodnih reakcija koji rezultuje oksidacijom vodonika do protona koji ulazi u elektrolit. Anodni materijal treba da ima sledeća svojstva [75]:

- da preovladava elektronski tip provođenja;
- da bude hemijski i termo-mehanički kompatibilan sa komponentama sa kojima je u kontaktu;
- da pokazuje što veću elektrokatalitičku aktivnost pri oksidaciji gasovitih goriva;
- da ima što veću sposobnost adsorpcije molekula vode u odnosu na elektrolitni supstrat;
- da poseduje kontinualne pore u obliku kanala koje obezbeđuju brz prenos reagujućih gasova;
- da ispoljava izuzetnu otpornost na procese karbonizacije i sulfidizacije;
- da pokazuje fleksibilnost u pogledu vrste goriva.

Nedostatak gorivnih ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju je to što se jonska provodljivost javlja na visokim temperaturama. Jedan od prvih materijala korišćenih za SOFC je cirkonijum-oksidi dopiran itrijumom (YSZ) koji provodi jone kiseonika u opsegu od 700 °C do 1000 °C. Ovako visoka radna temperatura dovodi do visokih troškova proizvodnje i održavanja zbog čega se teži dobijanju gorivnih ćelija koje bi radile na nižim temperaturama.

2.7.2 Primena dopiranog BaCeO₃ u gorivnim ćelijama

Čvrsti oksidi koji imaju sposobnost da provode protone pružaju mogućnost za dobijanje gorivnih ćelija koje bi funkcionisale u opsegu srednje visokih temperatura 400 °C – 700 °C (engl. *intermediate temperature*, IT). Kao elektroliti u gorivnim ćelijama, ovakvi materijali provode protone umesto jona kiseonika što omogućava veću ukupnu provodljivost jer proton kao manji jon ima veću pokretljivost od kiseonika. Najbolje su se pokazali mešoviti oksidi perovskitne strukture jer im je struktura stabilna što omogućuje formiranje vakansija. U literaturi je najveći broj radova posvećen materijalima na bazi barijum-cerijum-oksida (BaCeO₃) i stroncijum-cerijum-oksida (SrCeO₃), kao i barijum-cirkonijum-oksida (BaZrO₃) i stroncijum-cirkonijum-oksida (SrZrO₃), počevši od Iwahara (*Iwahara*) grupe s početka osamdesetih godina prošlog veka [16,17,78]. Od pomenutih materijala BaCeO₃ se pokazao kao najbolji jonski provodnik u srednje visokom temperaturnom opsegu (400 °C – 800 °C) [79,80]. Visoka jonska provodljivost BaCeO₃, u poređenju sa materijalima slične strukture, je posledica velikog jonskog radijusa Ba²⁺ jona, a samim tim i velikih parametara kristalne rešetke. Što su veći parametri kristalne rešetke, veća je i slobodna zapremina unutar rešetke koja je neophodna za transport protona kroz rešetku [81]. Pored toga veća provodljivost može biti posledica niže elektronegativnosti barijuma i manjeg uticaja otpornosti granica zrna na ukupnu otpornost BaCeO₃ [82].

U cilju poboljšanja provodnih karakteristika, BaCeO₃ je dopiran različitim trovalentnim katjonima. U literaturi je ispitano dopiranje svim katjonima lantanoida sem prometijuma koji je radioaktivan [83–94]. Provodljivost tih uzoraka raste sa molskim udelom dopanta sa maksimalnom vrednošću udela od 0,1 – 0,25 u zavisnosti od prirode lantanoida. Gadolinijum, kao srednji po veličini lantanoid, se pokazao kao najbolji dopant koji obezbeđuje kompromis između dva suprotstavljena efekta: distorzije jedinične ćelije do koje dolazi ugradnjom katjona većih jonskih radijusa i smanjenja slobodne zapremine, do čega dovodi prisustvo katjona malih jonskih radijusa. Pored lantanoida, ispitano je i dopiranje itrijumom i iterbijumom [95], gde je BaCeO₃ dopiran Y³⁺ jonom pokazao veću provodljivost u poređenju sa Yb³⁺ i Gd³⁺. Optimalan udeo Y³⁺ u BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} iznosi 0,15 jer obezbeđuje najvišu provodljivost u temperaturnom opsegu od 600 °C do 800 °C [96].

Pošto se pokazalo da dopiranje indijumom dovodi do poboljšanja termodinamičkih svojstava materijala [68,97], ali dovodi do smanjenja provodljivosti, poboljšanje karakteristika $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ je pokušano kodopiranjem indijumom i itrijumom [98]. Dobijeni $\text{BaCe}_{0,7}\text{In}_{0,3-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) se pokazao kao stabilan elektrolit. U slučaju kodopiranja indijumom i lantanoidima ($\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Ln}_{0,2}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$; Ln = Sm, Gd, Y, Nd) [99] dobijeno je da indijum dovodi do smanjenja provodljivosti zbog smanjenja zapremine jedinične ćelije. Kodopiranje je rađeno i sa drugim kombinacijama katjona kao što su: $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_x\text{Nd}_{0,2-x}\text{O}_{3-\delta}$ [100,101], $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Nb}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ [42], $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Nb}_x\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [102], $\text{BaCe}_{0,7}\text{Nb}_{0,1}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [103] i $\text{BaCe}_{0,7}\text{Sn}_{0,1}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [104]. U ovim slučajevima takođe je pokazano da kodopiranje dovodi do poboljšanja termodinamičke stabilnosti, ali i do smanjenja provodljivosti materijala.

Druga strategija za poboljšanje stabilnosti materijala je kombinovanje BaCeO_3 sa BaZrO_3 koji ima nižu provodljivost, ali znatno bolju termodinamičku stabilnost [64]. Ovakav BaCeO_3 - BaZrO_3 sistem dopiran je itrijumom [105], lantanoidima [63,105] i neodimom [106,107]. U svim slučajevima se pokazalo da dolazi do poboljšanja stabilnosti u odnosu na BaCeO_3 , ali sa povećanjem udela cirkonijuma dolazi do smanjenja provodljivosti i smanjenja sinterabilnosti dobijenih prahova.

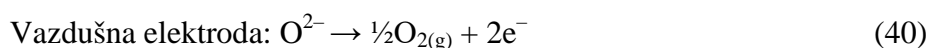
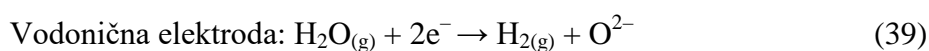
Mnogi materijali na bazi barijum-cerijum-oksida su ispitivani kao elektroliti za primenu u gorivnim ćelijama na bazi čvrstih oksida. Pregled hemijskog sastava materijala i maksimalnih gustina izlaznih snaga gorivnih ćelija izraženih u W cm^{-2} , kao njihove najvažnije karakteristike, je dat u Tabeli 4 [82]. Važno je napomenuti da maksimalna izlazna snaga ne zavisi samo od sastava i karakteristika elektrolita, već zavisi i od drugih faktora kao što su izbor vrste elektrodnih materijala i njihovih karakteristika, eksperimentalnih uslova itd.

Tabela 4. Primeri hemijskog sastava elektrolitnih, anodnih i katodnih materijala i maksimalnih gustina izlaznih snaga gorivnih ćelija na bazi dopiranog BaCeO₃ [82].

Elektrolit	Anoda	Katoda	P_{\max} (W cm ⁻²)
BaCe _{0,8} Ga _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCGa	LaSr ₃ Co _{1,5} Fe _{1,5} O _{10-δ} - BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	0,24
BaCe _{0,8} Gd _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCGO	LaSr _{0,5} Co _{0,5} O _{3-δ}	0,37
BaCe _{0,7} In _{0,3} O _{3-δ}	Ni-BCIn	LaSr ₃ Co _{1,5} Fe _{1,5} O _{10-δ}	0,34
BaCe _{0,7} In _{0,2} Y _{0,1} O _{3-δ}	Ni-BCIY	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	0,27
BaCe _{0,7} Ta _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCTY	LaSr _{0,7} Fe _{0,3} O _{3-δ}	0,20
BaCe _{0,6} Y _{0,3} Nb _{0,1} O _{3-δ}	Ni-BCYNb	NdSr _{0,7} Mn _{0,3} O _{3-δ}	0,35
BaCe _{0,7} Nb _{0,1} Sm _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCNbSm	NdSr _{0,7} Mn _{0,3} O _{3-δ}	0,25
BaCe _{0,8} Y _{0,2-<i>x</i>} Nd _{<i>x</i>} O _{3-δ}	BaCe _{0,8} Y _{0,15} Nd _{0,05} O _{3-δ}	SmBaCo ₂ O _{5+δ} (SBC) - Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{2-δ} (SDC)	0,66
BaCe _{0,8} Zr _{0,1} Y _{0,1} O _{3-δ}	Ni-BCZY	SmSr _{0,5} Co _{0,5} O _{3-δ} - BCZY	0,53
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCZY	PrBaCo ₂ O _{3-δ}	0,52
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCZY	BaCo _{0,7} Fe _{0,2} Nb _{0,1} O _{3-δ}	0,59
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCZY	Y _{0,8} Ca _{0,2} BaCo ₄ O _{7+δ}	0,47
BaCe _{0,6} Zr _{0,2} Y _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCZY	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	0,25
BaCe _{0,5} Zr _{0,35} Y _{0,15} O _{3-δ}	Ni-BCZY	La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} - BCZY	0,54
BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCZY	SrCo _{0,9} Nb _{0,1} O _{3-δ} - BCZY	0,49
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	NiO-BCZY	LSF-BCZY	0,838
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	NiO-BCZY	SmSr _{0,5} Co _{0,5} O _{3-δ} (SSC) - BZY	0,3
BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BZY	Pr ₂ NiO _{4+δ}	0,23
BaZr _{0,1} Ce _{0,66} Ni _{0,04} Y _{0,2} O _{3-δ}	NiO-BZCNY	SmSr _{0,5} Co _{0,5} O _{3-δ} (SSC) - BZCY	0,477
BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Dy _{0,2} O _{3-δ}	Ni-BCZDy	Sr ₃ Fe ₂ O _{7-δ}	0,29
BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	Ni-BCZYYb	Nd _{0,5} Ba _{0,5} Fe _{1,9} Cu _{0,1} O _{3-δ}	0,29
BaZr _{0,1} Ce _{0,7} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	Ni-BZCYYb	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} - BZCYYb	0,64
BaCe _{0,68} Zr _{0,1} Y _{0,1} Yb _{0,1} Co _{0,02} O _{3-δ}	Ni-BCZYYb	Pr ₂ BaCoO _{5+δ} - BCZYYb	0,67

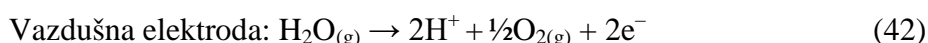
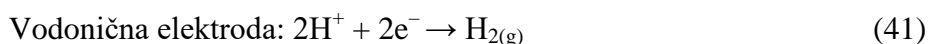
2.7.3 Primena dopiranog BaCeO₃ u uređajima za elektrolizu vode

Princip rada uređaja za elektrolizu vode na bazi oksida u čvrstom stanju (engl. *solid oxide electrolysis cell*, SOEC) se može smatrati obrnutim od načina rada gorivnih ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju. Uređaj se sastoji od dve elektrode i elektrolita koji je jonski provodnik (kiseonični ili protonski). Kada se na elektrode dovede napon, vodena para se redukuje na vodoničnoj elektrodi pri čemu nastaju joni kiseonika i vodonika. Kada je elektrolit kiseonični provodnik (Slika 20a) na elektrodama se dešavaju sledeće polureakcije:

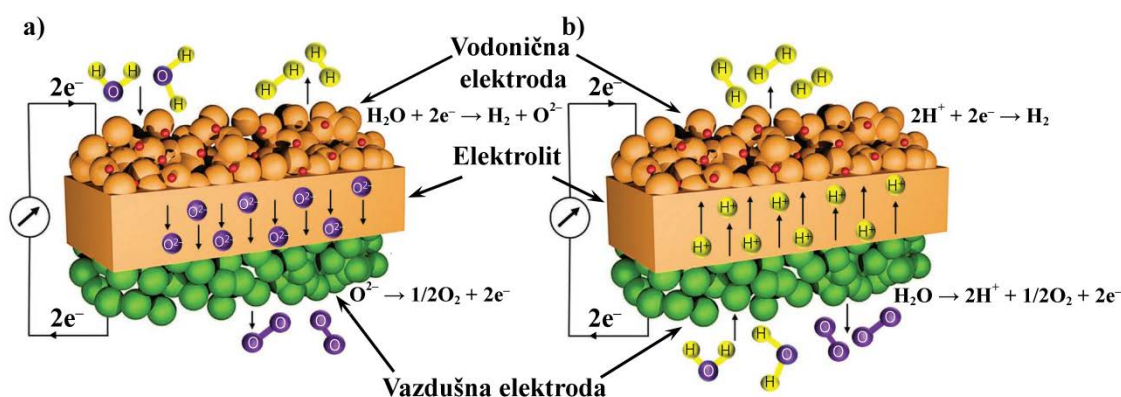


Na vodoničnoj elektrodi dolazi do redukcije vodonika iz vode uz izdvajanje gasovitog H₂. Kiseonični joni iz molekula vode prolaze kroz elektrolit i na drugoj elektrodi se redukuju do O₂ (jednačine 41 i 42).

Kao elektrolit se takođe mogu koristiti i protonski provodnici čija je prednost što mogu postići veću provodljivost na nižim temperaturama od kiseoničnih provodnika jer protoni imaju nižu energiju aktivacije [96]. Druga prednost je u tome što se vodena para dovodi na vazдушnu elektrodu gde se kiseonik izdvaja, a vodonični joni prolaze kroz elektrolit i na vodoničnoj elektrodi nastaje vodonik pri čemu ne postoji mogućnost mešanja dobijenog vodonika sa vazduhom. Shematski prikaz takve ćelije je dat na Slici 20b.



U oba slučaja ukupna reakcija je data sledećom jednačinom:



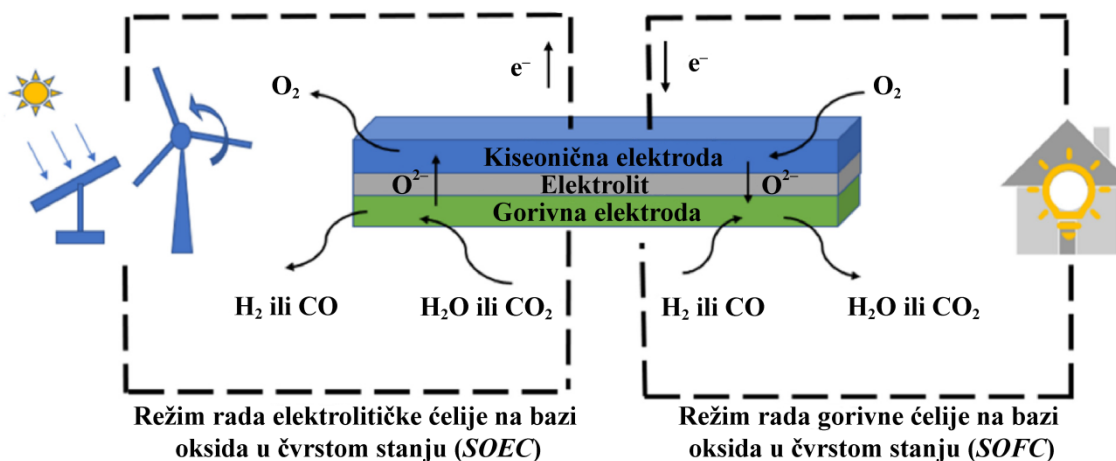
Slika 20. Elektrolitička ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju sa elektrolitom koji provodi jone kiseonika (a) i elektrolitom koji provodi protone (b) [108].

Primeri elektrolitičkih ćelija sa elektrolitima na bazi protonskih provodnika perovskitne strukture dati su u Tabeli 5 [108]. Ovakve ćelije, kao i gorivne ćelije, daju najbolje rezultate na oko 700 °C i karakterišu se maksimalnom gustinom struje izraženoj u A cm⁻².

Tabela 5. Primeri elektrolitičnih ćelija sa elektrolitom na bazi perovskitnih protonskih provodnika [108].

Elektrolit	Gorivna/vodonična elektroda	Vazdušna/kiseonična elektroda	Napon otvorenog kola (V)	Gustina struje ($A \cdot cm^{-2}$)	t ($^{\circ}C$)	Gorivo/vazduh
$BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ BZY, film, 15 μm	Porozni NiO-BZY	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF) / $BaZr_{0,9}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (BZY20)	0,86 0,73	0,0552 0,4372	600 700	Argon (96 %) vodonik (4 %) / vlažan vazduh (3 % H_2O)
$BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Ni-BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{3-δ} (BCY2)	$(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,98}MnO_3$ (LSM)	1,5	1,528	700	Voda (10 %) Vazduh (90 %)
Dvoslojni elektrolit BCY2 i BZY2						
$BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (BCZY)	Ni-BCZY	$Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (SSC-BCZY)	1,5	0,830	700	Vazduh (50 %) Voda (50 %)
$BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	Ni-BaZr _{0,1} Ce _{0,7} Y _{0,1} Yb _{0,1} O _{3-δ}	$NdBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5+\delta}$ – $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$	1,3	3,16	750	Vodonik (90 %) H_2O (10 %) / Vazduh (90 %)

Ćelije koje mogu da rade u oba režima rada nazivaju se reverzibilne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju (engl. *reversible solid oxide cell, RSOC*). Ovakve ćelije bi mogle naći primenu kao deo cirkularne vodonične ekonomije. Solarni paneli ili vetroelektrane proizvode električnu energiju koja se pomoću elektrolitičke ćelije, elektrolizom vode ili CO₂, može prevesti u vodonik ili CO. Ovakvo dobijeni gasovi se mogu skladištiti i naknadno koristiti kao gorivo za dobijanje električne energije pomoću gorivnih ćelija. Shematski prikaz primene reverzibilne ćelije je dat na Slici 21. Prednost ovakvih ćelija je i u tome što se naizmeničnim ciklusima rada, degradacija ćelije nastala u jednom režimu rada, može eliminisati tokom rada ćelije u drugom režimu, čime se obezbeđuje njena dugoročna upotreba [109].



Slika 21. Ilustracija reverzibilne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju u režimu rada elektrolitičke i gorivne ćelije [110].

2.8 Primena mešovitih oksida kao visokotemperaturnih senzora vodene pare

Visoka termička stabilnost kojom se odlikuju keramički materijali omogućava njihovu primenu na visokim temperaturama na kojima su drugi tipovi materijala neprimenjivi. Detekcija gasova u sistemu na visokim temperaturama može biti veoma značajna u industrijskim procesima [111,112].

Sposobnost mešovitih oksida perovskitne strukture dopiranih aliovalentnim katjonima da apsorbuju molekule vode može biti primenjena u sensorima osetljivim na prisustvo molekula vode na visokim temperaturama. Model senzorskog mehanizma predložio je Vang (*Wang*) [19], prema kome je promena provodljivosti proporcionalna stepenu parcijalnog pritiska vode:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^x \quad (44),$$

gde je $C_{\text{H}_2\text{O}}$ koncentracija molekula vode apsorbovanih unutar keramičkog materijala, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ parcijalni pritisak vode u atmosferi u kojoj se nalazi senzor, a vrednost stepena x je $0 < x < 1$, ali obično iznosi $\sim 0,5$.

U literaturi je do sada opisano nekoliko pokušaja konstruisanja visokotemperaturnih senzora vodene pare na bazi dopiranih perovskitnih materijala. Senzor konstruisan na bazi SrCeO₃ dopiran

neodimom i iterbijumom je pokazao maksimalnu osetljivost na prisustvo vodene pare na 300 °C što je ispod temperature na kojoj protonska provodljivost postaje značajan činilac u ukupnoj provodljivosti [113]. Stoga se pretpostavlja da je senzorski mehanizam zasnovan na promenama koje potiču od promene koncentracije kiseoničnih vakansija, do koje dolazi zbog apsorpcije molekula vode.

Senzor na bazi $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\delta}$, u obliku guste i porozne keramike, je pokazao povećanje provodljivosti sa porastom parcijalnog pritiska vodene pare u temperaturnom opsegu 500 °C – 700 °C i maksimalnu osetljivost na 500 °C [19]. Kod $\text{CaZr}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$, pored pada impedanse prouzrokovane prisustvom vodene pare na temperaturi od 700 °C, dolazi do pada impedanse sa porastom koncentracije O_2 od 0 % (mol.) do 21 % (mol.), a do daljeg pada dolazi povećanjem koncentracije H_2 od 0 % (mol.) do 1 % (mol.), što ovakav senzor čini primenjivim u atmosferi u kojoj su koncentracije tih gasova konstantne [114]. Čen (*Chen*) i saradnici su ispitivali primenjivost senzora na bazi BaZrO_3 dopiranog itrijumom izrađenih u vidu tankih filmova nanetih raspršivanjem (engl. *sputtering*) [115] i metodom pulsne laserske depozicije (engl. *pulsed laser deposition*) [116]. Pored osetljivosti na prisustvo vodene pare ovi filmovi nisu pokazali odziv na NO_2 , NH_3 i O_2 .

3 CILJEVI

Pregledom literature u prethodnom poglavlju, pokazano je da je barijum-cerijum-oksidi visokotemperaturni protonski provodnik, za šta su zaslužni tačkasti defekti u perovskitnoj kristalnoj rešetki. Karakteristike BaCeO_3 se mogu modifikovati izborom odgovarajućeg katjona kao dopanta.

Cilj ove disertacije je ispitivanje uticaja indijuma, kao dopanta na mestu cerijuma u širokom opsegu koncentracija, na strukturu, mikrostrukturu i električna svojstva BaCeO_3 , kao i mogućnost njihove primene kao materijala za konstrukciju gorivnih ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju i visokotemperaturnih senzora vodene pare. Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji podeljena su u više faza sa posebno definisanim ciljevima:

- Sinteza prahova barijum-cerijum-indijum-oksida sa različitim udelima indijuma na mestu cerijuma [5 % (mol.) – 40 % (mol.)] i njihova karakterizacija, a pre svega utvrđivanje strukture i faznog sastava rendgenskom difrakcionom analizom, kao i ispitivanje uticaja sadržaja indijuma na strukturu i fazni sastav.

- Optimizacija uslova sinterovanja ispresaka sintetisanih prahova u cilju dobijanja guste i neporozne keramike. Ispitivanje uticaja temperature sinterovanja i sadržaja indijuma na mikrostrukturu dobijenih keramičkih materijala.

- Ispitivanje uticaja sadržaja indijuma na hemijsku stabilnost sinterovanog materijala u atmosferi koja sadrži CO_2 .

- Električna karakterizacija sinterovanih keramičkih uzoraka elektrohemijском impedansnom spektroskopijom pod uticajem različitih temperatura i atmosfera. Utvrđivanje optimalnog sadržaja dopanta u materijalu za primenu u gorivnim ćelijama i sensorima vodene pare, na osnovu rezultata električnih merenja, odnosno odabir materijala sa najvećom ukupnom provodljivošću u temperaturnom opsegu $500\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C}$.

- Konstrukcija gorivne ćelije sa odabranim materijalom kao elektrolitom. Testiranje dobijene ćelije na $700\text{ }^\circ\text{C}$ koristeći vodonik kao gorivo i njena karakterizacija, odnosno određivanje napona otvorenog kola, strujno-naponske karakteristike i maksimalne gustine izlazne snage ćelije. Analiza korišćene gorivne ćelije pomoću skanirajuće elektronske mikroskopije.

- Izrada poroznog filma na bazi barijum-cerijum-indijum-oksida i njegovo testiranje kao senzora vodene pare na visokim temperaturama u atmosferama suvog i vlažnog argona. Određivanje brzine odziva, osetljivosti i oporavka, kao i stabilnosti posle nekoliko ciklusa naizmjeničnog izlaganja suvom i vlažnom argonu.

4 EKSPERIMENTALNI DEO

4.1 Sinteza keramičkih prahova $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ metodom samosagorevanja

Prahovi $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$ i $0,40$) su sintetisani metodom samosagorevanja i označeni kao BCI5, BCI10, BCI15, BCI20, BCI25, BCI30, BCI35 i BCI40, redom. Kao početni reagensi u sintezi korišćeni su barijum(II)-nitrat (Fluka, min. 99,0 %), cerijum(III)-nitrat heksahidrat (Fluka, min. 99,0 %), indijum(III)-nitrat pentahidrat (Aldrich, 99,99 %) i limunska kiselina monohidrat (Fluka, 99 %). Vodeni rastvor limunske kiseline je dodat u balon sa stehiometrijskim količinama metalnih soli rastvorenih u destilovanoj vodi. Količina limunske kiseline je preračunata koristeći molski odnos (limunska kiselina)/(metalni joni) 2 : 1. Balon je zatim prenet u uljano kupatilo i ukapan je 25 % (mas.) vodeni rastvor amonijaka (oko 15 ml) do postizanja pH vrednosti ~ 7 . Reakciona smeša je zagrevana na 80°C uz mešanje dok nije postala viskozna zbog isparavanja vode, a zatim je balon sa reakcionom smešom prenet u grejnu kalotu. Temperatura grejne kalote je podizana postepeno tako što se posle svakog povećanja temperatura zadrži dok ne prestane izdvajanje mehurova vodene pare. Sa odlaskom vode iz reakcione smeše u balonu ostaje smolasti ostatak. Na temperaturama iznad 200°C reakcija samosagorevanja je inicirana i voluminozni prekursorski pepeo je nastao kao proizvod sagorevanja. Ova procedura je ponovljena za svaku koncentraciju dopanta. Kalcinacija prekursorskih prahova, u cilju dobijanja jednofaznog praha, je izvršena termičkim tretmanom na 1050°C tokom 5 h u vazduhu.

4.2 Karakterizacija keramičkih prahova

Rendgenska difrakciona analiza

Fazni sastav dobijenih prahova je proveren rendgenskom difrakcionom analizom (XRD; *Rigaku DMax 2500 PC*) koristeći Cu $K\alpha$ zračenje ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$) od 20° do $90^\circ 2\theta$ i brzini snimanja od 1° min^{-1} .

4.3 Procesiranje keramičkih prahova

Presovanje

Sintetisani prahovi su presovani uniaksijalno pod pritiskom od 150 MPa u cilindričnom kalupu prečnika 8 mm. Presovanjem su dobijeni uzorci polaznih gustina oko 65 % od teorijske gustine (ρ_t).

Sinterovanje

Ispresovani uzorci su preneti u posudu od aluminijum-oksida i sinterovani u komornoj peći u vazduhu tokom 5 h na 1100°C , 1200°C , 1300°C i 1400°C . Posuda u kojoj su sinterovani uzorci

je posuta prahom istog sastava, dok su ispod i iznad tableta stavljene tablete istog sastava. Relativne gustine sinterovanih uzoraka su utvrđene Arhimedovom (*Archimedes*) metodom.

Dilatometrija

Ponašanje uzorka ispresovanog praha tokom sinterovanja testirano je dilatometrijskim merenjima od sobne temperature do 1350 °C pri brzini od 5 °C min⁻¹.

4.4 Karakterizacija sinterovanih uzoraka

Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakciona analiza (XRD) sinterovanih uzoraka BCI5, BCI25 i BCI40 je izvršena u opsegu od 20° do 90° 2θ brzinom od 0,02° min⁻¹ i vremenom zadržavanja od 3 s. Utačnjavanje je vršeno u programu Powder Cell u cilju utvrđivanja faznog sastava. Parametri jedinične ćelije su računati programom *LSUCRI*.

Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija i poprečni preseki sinterovanih uzoraka su ispitani skanirajućim elektronskim mikroskopom *Jeol JSM 6330F*. Za ispitivanje prisustva sekundarnih faza u uzorcima korišćen je i detektor odbijenih elektrona (BSE). Distribucija veličine čestica je utvrđena analizom SEM mikrografije površine uzorka pomoću *ImageJ* softvera.

Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS)

Električna karakterizacija sinterovanih uzoraka je izvršena na Pt||BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ}||Pt ćelijama pomoću *FRA Solartron 1260* analizatora impedanse. Merenja su izvršena u frekventnom opsegu od 1 MHz do 10 Hz u opsegu temperatura 400 °C – 700 °C, u atmosferi vlažnog vodonika [3 % (mol.) H₂O]. Vlažni vodonik je obezbeđen propuštanjem vodonika kroz ispiralicu ispunjenu destilovanom vodom. Tokom merenja protok gasa od 50 cm³ min⁻¹ je održavan konstantnim pomoću digitalnog regulatora i merača protoka (MKS PR 4000B-F).

Hemijska stabilnost u atmosferi CO₂

Hemijska stabilnost sinterovanih uzoraka BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ} je ispitana njihovim izlaganjem atmosferi čistog CO₂ tokom 5 h na 700 °C. Protok CO₂ je održavan konstantnim na 50 cm³ min⁻¹ pomoću digitalnog regulatora i merača protoka. Posle izlaganja tablete su ispitane XRD analizom da bi se utvrdile moguće promene u sastavu.

4.5 Karakterizacija materijala za senzore vlage

Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakciona analiza kalciniranih prahova i sprasanih sinterovanih uzoraka je izvršena na *RIGAKU Ultima IV* difraktometru X-zraka koristeći CuKα zračenje

($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$). Podaci su prikupljeni od 20° do $90^\circ 2\theta$ sa korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja 3 s. Vrednosti parametara jedinične ćelije su procenjeni metodom probe i greške pomoću *Dicvol* [117] programa za indeksiranje difraktograma praha. Najbolje vrednosti su dalje testirane i parametri jedinične ćelije utučnjeni Le Belovom (*Le Bail*) metodom [118] pomoću programskog paketa *FullProf* [119].

Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS)

Električna karakterizacija sinterovanog BCI25 uzorka u atmosferi vlažnog i suvog argona je ispitana *HIOKI IM3536* analizatorom impedanse u frekventnom opsegu od 5 MHz do 10 Hz u opsegu temperatura $250 \text{ }^\circ\text{C} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Atmosfera vlažnog argona [3 % (mol.) H_2O] je obezbeđena provođenjem gasa kroz ispiralicu ispunjenu destilovanom vodom na sobnoj temperaturi. Protok argona kroz sistem je održavan na $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pomoću digitalnog regulatora i merača protoka. Impedansni spektri su utučnjeni pomoću programa *ZView*[®] za *Windows* (Version 3.2b).

Brunauer-Emet-Telerova (Brunauer-Emmett-Teller, BET) analiza

Specifična površina, zapremina pora i distribucija veličine pora su utvrđene merenjem adsorpcione/desorpcione izoterme za N_2 na 77 K pomoću *NOVA 600BET* analizatora površine i poroznosti (*Anton Paar*, Austria). Pre merenja uzorci su tretirani na $250 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 5 h u vakuumu u cilju uklanjanja vlage i fizisorbovanih gasova. Specifična površina je izračunata pomoću BET jednačine, a zapremina i distribucija veličine pora sa prosečnom vrednošću veličine pora su procenjene Baret-Džojner-Halenda (*Barrett-Joyner-Halenda*, BJH) metodom iz desorpcionog dela izoterme [120].

Termička analiza

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija / termogravimetrijska analiza (DSC/TGA) paste BCI25 je izvršena pomoću simultanog termalnog analizatora (*Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000, Perkin Elmer*) u atmosferi argona, pri brzini protoka od 20 ml min^{-1} . Uzorak paste je analiziran u temperaturnom opsegu od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ do $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sa brzinom zagrevanja od $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.6 Dobijanje i karakterizacija debelih filmova

Debeli filmovi BCI25 pripremljeni su nanošenjem BCI25 paste od praha kalcinisanog na $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Radi poređenja jedan film je izrađen od BCI25 praha sinterovanog na $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Paste su pripremljene mešanjem BCI25 prahova sa 5 % (mas.) rastvorom polivinil-butirala (PVB) u terpineolu u masenom odnosu 1 : 1. Pasta je naneta metodom nanošenja paste sečivom (engl. *doctor blade*) na supstrate od alumine sa prethodno nanetim Pd/Ag elektrodama. Porozni filmovi su dobijeni posle termičkog tretmana u komornoj peći na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 5 h.

Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija i fazni sastav uzoraka su analizirani skanirajućim elektronskim mikroskopom *TESCAN Vega TS5130MM* pomoću detektora odbijenih elektrona (BSE). Veličina zrna poroznog filma je analizirana pomoću skanirajućeg elektronskog mikroskopa visoke rezolucije *Jeol 6300*.

4.7 Gorivna ćelija

Anoda

Kompozitni prahovi NiO-BCI25 (maseni odnos 1 : 1) su pripremljeni metodom uparavanja i razlaganja rastvora i suspenzije (engl. *evaporation and decomposition of solutions and suspensions*, EDSS) [121]. Za pripremu kompozita korišćeni nikel(II)-nitrat heksahidrat (Aldrich, 99,99 %) i BCI25 prah. Rezultujuća smeša je sprášena u ahatnom avanu i termički tretirana na 1000 °C tokom 5 h.

Anoda / Elektrolit polućelija

NiO-BCI25 || BCI25 polućelija je dobijena metodom kopresovanja. Prvo su NiO-BCI25 prahovi uniaksijalno presovani na 70 MPa, a zatim je 10 mg BCI25 praha ravnomerno nanoseno na površinu anodne tablete. Na ovaj način je, kopresovanjem na 150 MPa i kosinterovanjem na 1300 °C tokom 5 h, dobijena NiO-BCI25 || BCI25 polu-ćelija.

Katoda

Kao katodni materijal korišćen je komercijalni proizvod $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (LSCF; Sigma-Aldrich) sa 10 % (mas.) BCI25. Katodni kompozitni prah je pomešan sa šamparskim uljem da bi se dobila pasta koja je četkicom nanosena na elektrolitnu stranu NiO-BCI25 || BCI25 polućelije i zatim zagrejana na 1100 °C tokom 2 h.

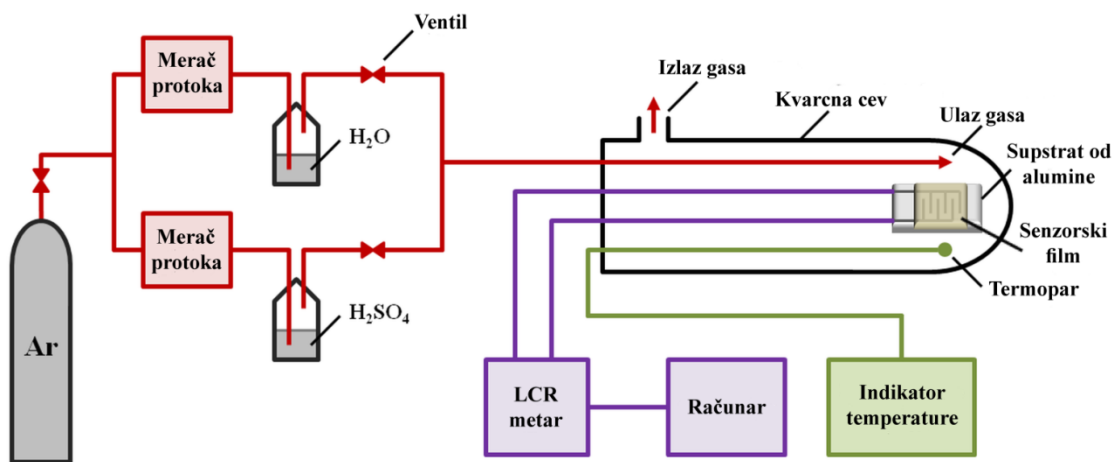
Karakterizacija gorivne ćelije

Karakterizacija gorivne ćelije je izvršena za BCI25 elektrolit. Testiranje gorivne ćelije je izvođeno u temperaturnom opsegu od 550 °C do 700 °C koristeći *Autolab PGSTAT302N (Eco Chemie BV)*. Anoda je izložena vlažnom vodoniku [~ 3 % (mol.) H_2O], dok je katoda izložena vazduhu. Ćelija je ekvilibrisana u otvorenom kolu oko 10 min pre elektrohemijskih merenja.

4.8 Ispitivanje senzorskih svojstava

Osetljivost BCI25 na prisustvo vodene pare je ispitana pomoću aparature koja se sastoji od kvarcne cevi postavljene u cevnu peć. Protokom od $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argon je propuštan kroz vodeno kupatilo na 25 °C pre nego što je uveden u kvarcnu cev u kojoj je senzor u obliku BCI25 debelog filma. Različite koncentracije H_2O su obezbeđene mešanjem vlažnog i suvog Ar u odgovarajućem zapreminskom odnosu.

Impedansa uzoraka je merena pomoću *Hioki IM3536* analizatora impedanse na frekvenciji od 100 Hz. Mogućnost ponovne upotrebe (engl. *reusability*) odabranog filma je testirana alternativnim propuštanjem suvog argona i argona zasićenog vodenom parom ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,34 \text{ kPa}$) na 500 °C. Ovaj proces je ponovljen nekoliko puta da bi se ispitalo ponašanje senzora. Shematski prikaz aparature za merenje senzorskih svojstava je dat na Slici 22.



Slika 22. Shematski prikaz aparature za analizu senzorskih svojstava.

5 REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 Sinteza i karakterizacija prahova

5.1.1 Optimizacija uslova sinteze

Odabir odgovarajuće metode sinteze je od velikog značaja za dobijanje materijala odgovarajuće strukture, sastava i osobina. Postoje različite metode sinteze prahova, kao što su: reakcija u čvrstom stanju, metoda hemijske koprecipitacije, sol-gel metoda, hidrotetalna metoda, sprej piroliza, metoda samosagorevanja itd. Za sintezu materijala u ovom istraživanju je odabrana metoda samosagorevanja, koja se izdvaja kao jednostavan, efikasan i ekonomičan način za dobijanje prahova oksidnih materijala visoke čistoće, homogenosti i velike specifične površine.

Metoda samosagorevanja se zasniva na reakciji između dve komponente: oksidaciono sredstvo (nitratni, karbonatni ili sulfatni joni) i gorivo, odnosno organsko jedinjenje (limunska kiselina, glicin, urea, sirćetna kiselina, hidrazin...) koje sagoreva u reakciji sa oksidacionim sredstvom. Izborom odgovarajućeg goriva određuje se temperatura paljenja smeše, a količinom goriva se može uticati na karakteristike proizvoda (morfologija, veličina čestica, specifična površina). Odnos oksidacionog sredstva i goriva je dat izrazom:

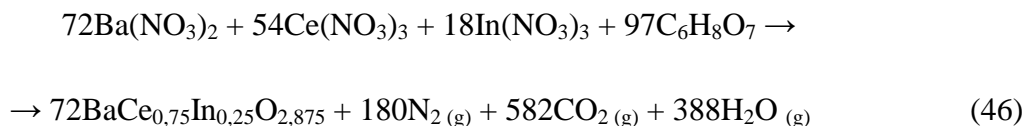
$$\Phi = \frac{\text{ukupna valenca goriva}}{\text{ukupna valenca oksidacionog sredstva}} \quad (45)$$

gde odnos može biti stehiometrijski ($\Phi = 1$), može biti višak oksidacionog sredstva u sistemu ($\Phi < 1$) ili višak goriva ($\Phi > 1$). U slučaju kada je $\Phi > 1$ reakcija se odvija sporo i bez plamena, a kada je $\Phi < 1$ reakcija se odvija eksplozivno ili kao lokalno započeta reakcija koja se širi kroz reakcionu smešu.

U ovom istraživanju je za sintezu primenjen citratno-nitratni postupak u kome ulogu oksidacionog sredstva imaju nitratni joni iz soli metala, dok je kao gorivo korišćena limunska kiselina. Količina limunske kiseline u reakcionoj smeši je određena molskim odnosom 2 : 1 prema količini metalnih jona. Na taj način je obezbeđeno da gorivo bude u višku, što dovodi do postepenog sagorevanja.

Limunska kiselina je organska kiselina koja sadrži jednu hidroksilnu i tri karboksilne grupe čije konstante kiselosti, K_{a1} , K_{a2} i K_{a3} , iznose redom 3,04; 4,24 i 5,39 [122]. Ovakva struktura omogućava gradnju kompleksa njenih anjona, citrata, sa jonima metala. Citrati se kao ligandi mogu koordinovati na različite načine, najčešće bidentatno ili tridentatno uz formiranje helatnih prstenova, pri čemu se ostale grupe mogu vezati za drugi jon metala i tako graditi dimere ili polimerne strukture [123–125]. Način koordinacije zavisi od više faktora, kao što su odnos koncentracija citrata i jona metala, pH vrednost, koordinacioni broj jona metala itd. Da bi došlo do formiranja koordinacionih veza, neophodno je da karboksilne grupe budu deprotonovane, što se postiže dodatkom amonijaka u reakcionu smešu dok pH vrednost ne dostigne ~7. Uloga limunske kiseline, pored toga što služi kao gorivo, u ovom postupku je i da gradnjom kompleksa jona metala obezbedi njihovu homogenu raspodelu u reakcionoj smeši, a time i u prekursorskom prahu koji nastaje njenim sagorevanjem.

Tokom procesa oksidacije limunske kiseline nitratim jonima dolazi i do oksidacije cerijuma iz oksidacionog stanja +3 u oksidaciono stanje +4. Ukupna reakcija oksidacije i dobijanja materijala željenog sastava je prikazana jednačinom 46, prema Pedersonovom (*Pederson*) modelu [126–128]. Kao primer uzet je materijal BCI25 gde kao proizvodi reakcije nastaju gasoviti ugljenik(IV)-oksid, voda i azot. Ovakva reakcija je samo termodinamički model. U zavisnosti od koncentracija reaktanata i reakcionih uslova proizvodi reakcije se mogu razlikovati zbog nepotpunog sagorevanja.

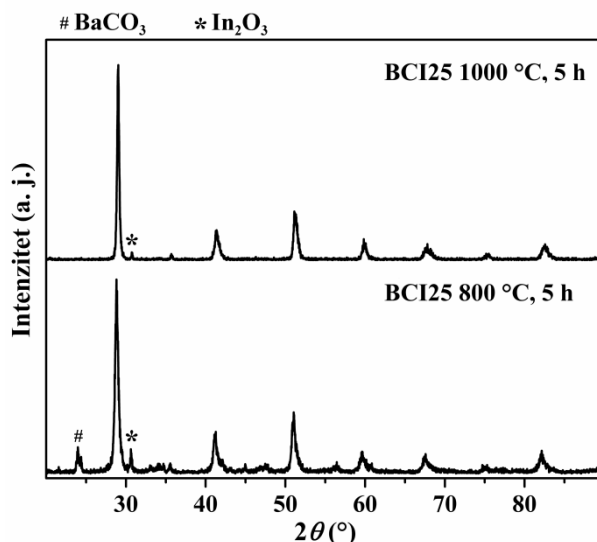


Kao proizvod reakcije samosagorevanja dobijaju se voluminozni prekursorski prahovi koji se zatim kalcinišu, odnosno termički tretiraju na visokim temperaturama, radi dobijanja prahova željenog sastava i strukture. Tokom procesa kalcinacije dolazi do uklanjanja ostataka ugljenika i ugljeničnih jedinjenja pri čemu u smeši preostaju oksidi metala koji reaguju dajući perovskitnu strukturu opšte formule $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$. Reakcija nastanka perovskitne faze od metalnih oksida se može prikazati jednačinom 47, gde δ predstavlja umanjene broja atoma kiseonika u strukturi kao posledica dopiranja trovalentnim indijumom i u idealnom slučaju iznosi $x/2$.



Tokom reakcije samosagorevanja kao proizvod nastaje ugljenik(IV)-oksid koji može uticati na formiranje nepoželjne karbonatne faze BaCO_3 koja je stabilna i na visokim temperaturama. U cilju određivanja optimalne temperature kalcinacije uzorak prekursorskog praha BCI25 je tretiran na $800\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 5 h. Na osnovu difraktograma ovako dobijenog praha (Slika 23) zaključeno je da je temperatura od $800\text{ }^\circ\text{C}$ nedovoljno visoka jer difrakcioni maksimum na $\sim 23,9^\circ$ ukazuje na prisustvo značajne količine karbonatne faze. Pored toga, na $30,5^\circ$ je prisutan maksimum koji potiče od indijum-oksida. Povećanjem temperature kalcinacije na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do skoro potpune razgradnje karbonatne faze, koja je i dalje primetna u tragovima, kao i smanjenja maksimuma koji potiče od indijum-oksida jer dolazi do ugradnje BaO i In_2O_3 u perovskitnu $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ fazu. Na osnovu ovih rezultata, za kalcinaciju je odabrana temperatura od $1050\text{ }^\circ\text{C}$ kao optimalna jer obezbeđuje potpunu razgradnju karbonatne faze, a značajno je ispod temperature sinterovanja materijala koja bi dovela do aglomeracije i rasta čestica. Kod svih uzoraka je tokom kalcinacije došlo do gubitka oko 15 % mase prekursorskog praha. Takođe, ova temperatura je u skladu sa temperaturama kalcinacije materijala sličnog sastava koje se mogu naći pregledom literature [51,129,130].

Ovim postupkom je sintetisano osam prahova sa različitim sadržajem indijuma opšte formule $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ gde je $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$ i $0,40$ koji su u daljem tekstu označeni kao BCI5, BCI10, BCI15, BCI20, BCI25, BCI30, BCI35 i BCI40, redom.

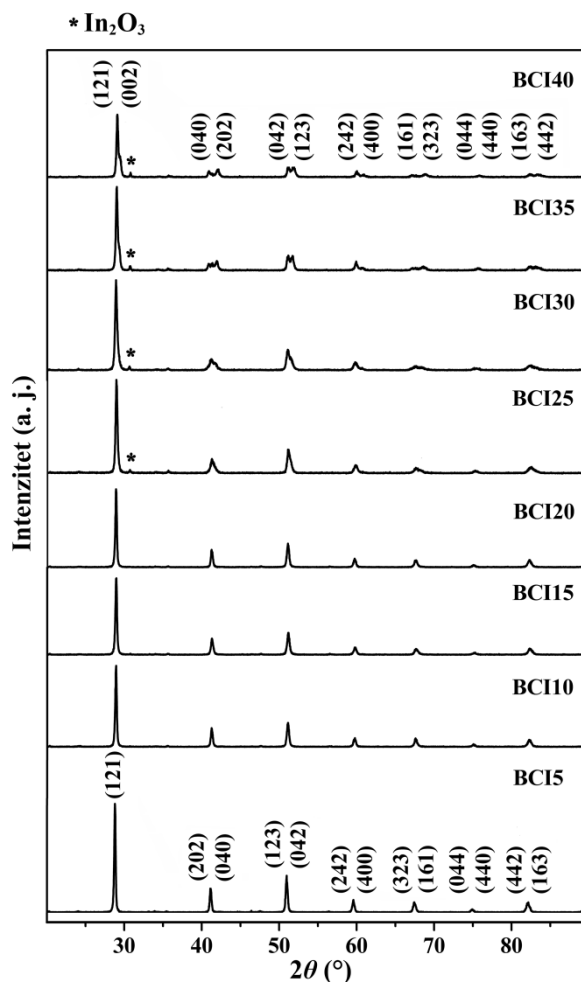


Slika 23. Difraktogrami uzorka BCI25 kalcinisanog 5 h na 800 °C i 1000 °C.

5.1.2 XRD analiza keramičkih prahova

Difraktogrami svih osam $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ uzoraka različitog sastava, kalciniranih na 1050 °C tokom 5h, su prikazani na Slici 24. Difrakcioni maksimumi su pripisani perovskitnoj strukturi sa ortorombičnom simetrijom, prostorne grupe $Pnma$ i označeni pomoću Milerovih (*Miller*) indeksa. Pored, toga kod uzoraka dopiranih sa više od 20 % (mol.) indijuma javlja se refleksija na 30,5° koja se može pripisati sekundarnoj fazi, indijum-oksidu (In_2O_3). Sadržaj In_2O_3 se povećava sa povećanjem koncentracije dopanta od 3,3 % (mas.) za BCI25 do 4,7 % (mas.) za BCI40 (Tabela 6). Na 23,9° se uočava maksimum niskog intenziteta koji ukazuje na prisustvo tragova BaCO_3 faze kod svih uzoraka. Kod uzoraka koji sadrže preko 25 % (mol.) indijuma primećuje se da dolazi do cepanja difrakcionih maksimuma.

Parametri jedinične ćelije su dati u Tabeli 6. Zapremina jedinične ćelije BaCeO_3 se smanjuje dopiranjem indijumom, što je očekivano jer je jonski radijus In^{3+} (0,80 Å) manji nego jonski radijus Ce^{4+} (0,87 Å) u oktaedarskom okruženju. Ovakvo smanjenje jedinične ćelije može negativno uticati na karakteristike protonskih provodnika [52,58,131]. Razlog za to je deformacija kristalne rešetke, zbog koje na nekim mestima veza između kiseonika i protona može biti izolovana od uticaja drugih jona kiseonika, tako da ta mesta predstavljaju u izvesnom smislu „klopku” za protone [28,41]. U takvoj strukturi za protok protona postoji manji broj energetski dostupnih putanja, što za krajnji ishod ima umanjenu pokretljivost protona, odnosno smanjenje protonske provodljivosti.



Slika 24. Difraktogrami prahova BaCeO₃ dopiranog indijumom kalciniranih 5 h na 1050 °C.

Parametri jedinične ćelije, a , b i c , se ne menjaju proporcionalno u celom opsegu koncentracija (Tabela 6). Sa povećanjem koncentracije indijuma od BCI15 do BCI25 dolazi do očekivanog smanjenja parametara a i b zbog razlike u veličini In³⁺ i Ce⁴⁺ jona. Međutim, kod uzoraka BCI25 – BCI40 dolazi do smanjenja parametara a i c , ali i povećanja parametra b u poređenju sa BCI25. Ovo ukazuje na to da je BCI25 na granici da zadrži početnu srazmeru parametara jedinične ćelije, dok kod koncentracija iznad 25 % (mol.) In, koji deli 4b Vikofov (Wyckoff) položaj (0, 0, ½) sa Ce⁴⁺, dovodi do dodatnog smanjenja ćelije duž a i c -ose. Zbog nepromenjenog sadržaja Ba²⁺, koji zauzima 4c Vikofov položaj (x , ¼, z), jedinična ćelija reaguje na smanjenje izduženjem duž b -ose. Cepanje difrakcionih maksimuma i njihovo pomeranje je direktna posledica promene proporcije jedinične ćelije.

Veličina kristalita je određena pomoću Šererove (Scherrer) jednačine:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (48)$$

gde K predstavlja bezdimenzionalni faktor oblika (najčešće se uzima vrednost od 0,9), λ je talasna dužina rendgenskog zračenja, β je širina na polovini visine difrakcionog maksimuma izražena u radijanima, a θ je Bragov (Bragg) ugao. Dobijene vrednosti d predstavljaju srednju vrednost veličine kristaliničnih domena i mogu biti manje ili jednake veličini zrna. Iako se ovako dobijene vrednosti ne mogu smatrati precizno određenim jer u proračunu nije uzet u obzir doprinos

eksperimentalnih uslova širenju pikova, jasno je da se veličina kristalita ne menja značajno sa koncentracijom In i da su sve vrednosti u opsegu od 33 nm do 44 nm (Tabela 6).

Tabela 6. Parametri jedinične ćelije, fazni sastav i veličina kristalita za prahove BCI5 – BCI40.

Uzorak	Parametri jedinične ćelije				In ₂ O ₃ % (mas.)	<i>d</i> (nm)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)		
BCI5	6,197(4)	8,778(6)	6,237(6)	339,4(3)	-	44
BCI10	6,190(8)	8,760(10)	6,219(11)	337,1(6)	-	40
BCI15	6,180(4)	8,741(5)	6,206(6)	335,2(3)	-	40
BCI20	6,178(6)	8,753(8)	6,223(8)	336,5(4)	-	39
BCI25	6,170(5)	8,730(7)	6,214(7)	334,8(4)	3,3	35
BCI30	6,109(10)	8,781(11)	6,149(12)	329,8(7)	3,7	33
BCI35	6,100(5)	8,829(6)	6,112(6)	329,2(3)	4,7	37
BCI40	6,084(5)	8,841(7)	6,091(6)	327,6(4)	4,5	38

5.2 Dobijanje i karakterizacija elektrolita za primenu u gorivnim ćelijama

U ovom odeljku je opisano dobijanje sinterovanih keramičkih materijala visoke gustine od sintetisanih prahova, njihova strukturna, mikrostrukturna i električna karakterizacija, kao i ispitivanje primene dobijenih materijala kao elektrolita u gorivnim ćelijama na bazi oksida u čvrstom stanju.

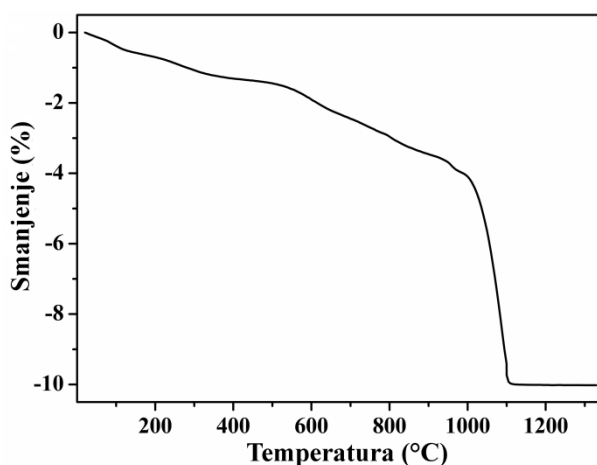
5.2.1 Optimizacija postupka dobijanja keramičkog materijala visoke gustine

Čvrsti keramički materijali se dobijaju postupkom sinterovanja koji podrazumeva termički tretman praha ili ispreska tokom čega dolazi do sjedinjavanja čestica. Temperatura sinterovanja mora biti visoka, ali ispod tačke topljenja materijala jer bi se topljenjem narušila kristalna struktura i materijal bi postao amorfan. Tokom sinterovanja dolazi do uređenja zrna, odnosno njihovog rasta i promene orijentacije i oblika, što rezultuje smanjenjem pora i povećanjem gustine materijala. Pre sinterovanja se vrši kompaktiranje prahova u cilju stvaranja što boljeg kontakta između čestica praha. Kompaktiranje podrazumeva presovanje praha u odgovarajućem kalupu i dobijanje uzorka određenog oblika. Ispresci se karakterišu početnom relativnom gustinom koju uzorci imaju nakon presovanja i izražava se u procentima u odnosu na teorijski izračunatu vrednost (ρ_t). Keramički prahovi se obično presuju pritiscima do 200 MPa [43,63,78,132–135], a po potrebi se mogu primeniti i veći pritisci. Za uzorke BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ} primenjen je pritisak od 150 MPa kojim su dobijeni ispresci gustine od 60 % ρ_t – 70 % ρ_t .

Pre sinterovanja keramičkih materijala je potrebno utvrditi optimalnu temperaturu sinterovanja koja, uz režim zagrevanja i vreme trajanja sinterovanja, najviše utiče na mikrostrukturu (veličinu zrna i poroznost) i gustinu sinterovanog materijala. Temperatura sinterovanja treba da omogući odvijanje procesa difuzije tokom koga dolazi do srastanja zrna i zatvaranja pora što rezultuje smanjenjem ukupne poroznosti materijala. U slučaju da temperatura sinterovanja nije

dovoljno visoka ne može se postići zadovoljavajuća gustina, dok previše visoka temperatura može dovesti do razlaganja samog materijala. Temperature sinterovanja keramike na bazi dopiranog BaCeO_3 su veoma visoke i često prelaze $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [43,62,136–138].

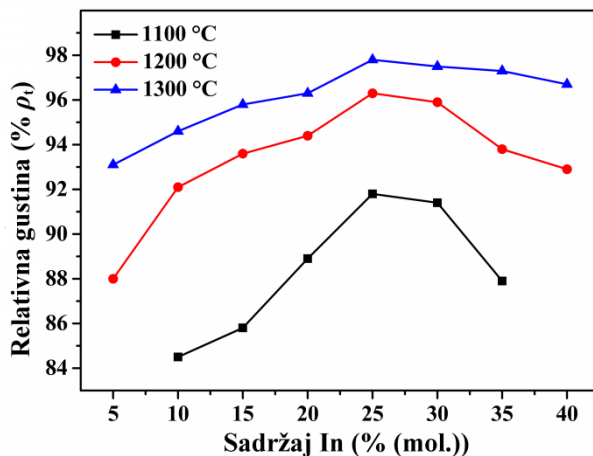
Ponašanje materijala tokom sinterovanja je ispitano dilatometrijskom analizom, odnosno proučavanjem promena dimenzija uzorka kompaktnog praha tokom izlaganja visokim temperaturama. Analiza je izvršena na uzorku BCI20 jer se ne očekuje značajna razlika u ponašanju uzoraka različitog sastava. Na osnovu dilatometrijske krive (Slika 25) se može zaključiti da sa povećanjem temperature do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do postepenog smanjenja dužine uzorka od $\sim 4\%$. Potom, između $1000\text{ }^\circ\text{C}$ i $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do naglog smanjenja od $\sim 6\%$, što znači da se u tom temperaturnom intervalu odvija proces sinterovanja. Dalje povećanje temperature nije dovelo do dodatnog smanjenja što ukazuje na to da je sinterovanje završeno na oko $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Ukupno relativno smanjenje je iznosilo $\sim 10\%$.



Slika 25. Dilatometrijska kriva za uzorak BCI20.

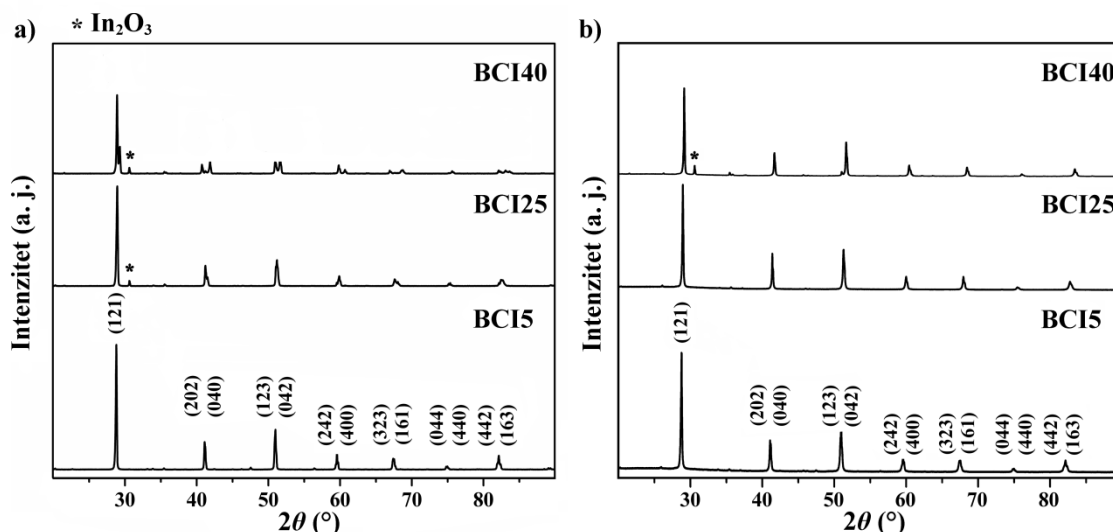
Uticaj temperature sinterovanja na gustinu dobijene $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ keramike je ispitan termičkim tretmanom uzoraka dobijenih uniaksijalnim presovanjem odgovarajućeg praha, čime su dobijene tablete sa početnom relativnom gustinom (tzv. zelenom gustinom) od $\sim 65\% \rho_t$. Iako se iz rezultata dilatometrijske analize može zaključiti da je temperatura od $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dovoljna za postizanje maksimalnog smanjenja uzorka, gustine od $90\% \rho_t$ su postignute samo za uzorke BCI20, BCI25 i BCI30, dok su vrednosti za BCI5 i BCI40 bile veoma niske, ispod $70\% \rho_t$ (Slika 26). Da bi se postigla što veća gustina uzoraka sinterovanje je izvršeno na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ i $1300\text{ }^\circ\text{C}$ što je dovelo do povećanja gustine sinterovane keramike do $\sim 94\% \rho_t$ na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ i $\sim 96\% \rho_t$ na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ za uzorak BCI20. Gustine uzoraka sinterovanih na istoj temperaturi su pokazale porast sa povećanjem sadržaja indijuma od 5% (mol.) do 25% (mol.), a zatim blagi pad od 25% (mol.) do 40% (mol.). Temperatura od $1200\text{ }^\circ\text{C}$ je i dalje bila nedovoljna za postizanje visoke gustine uzorka BCI5 ($88\% \rho_t$), dok su na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ postignute gustine iznad $90\% \rho_t$ za sve uzorke. Na svakoj temperaturi sinterovanja uzorak BCI25 je postigao najveću gustinu u poređenju sa ostalim uzorcima: $91\% \rho_t$ na $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $96\% \rho_t$ na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ i $98\% \rho_t$ na $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Ove temperature su značajno niže od temperatura potrebnih za dobijanje gusto sinterovanog BaCeO_3 dopiranog sa Nb, Ta, Zr, Y i Eu [42,121,139–142], koje su često više od $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Mala razlika između izmerene i teorijske gustine uzorka ukazuje na postojanje određene poroznosti koja se može pripisati zatvorenim porama koje ne bi trebalo da značajno umanje kvalitet materijala za primenu u gorivnim ćelijama.

Dalji uticaj temperature sinterovanja na karakteristike materijala je ispitan sinterovanjem uzorka BCI25 na 1400 °C tokom 5 h, iako se sinterovanjem na 1300 °C dostiže relativna gustina bliska teorijskoj (98 % ρ_t). Gustina dobijenog sinterovanog uzorka se ne razlikuje od uzorka sinterovanog na 1300 °C, što znači da se za ovaj uzorak ne može postići dalje povećanje gustine povećavanjem temperature sinterovanja.



Slika 26. Relativne gustine uzorka sinterovanih na 1100 °C, 1200 °C i 1300 °C.

Na sinterovanim uzorcima su urađene dve rendgenske difrakcione analize, jedna na površini tablete (Slika 27a), a druga na sprašenim tabletama (Slika 27b). Intenziteti i prisustvo pojedinih pikova su se promenili pri čemu se može smatrati da su difraktogrami na uzorcima sprašenih tableta merodavniji za stvaran prikaz. S toga, kod uzorka BCI25 se ne uočava pik koji odgovara indijum-oksidu. Snimanje površine uzorka može dovesti do pogrešne interpretacije strukturnih svojstava celokupnog uzorka jer se na površini mogu javiti efekti kao što su preferentna orijentacija kristalita [143–145], uticaj medijuma, nečistoća i dr.

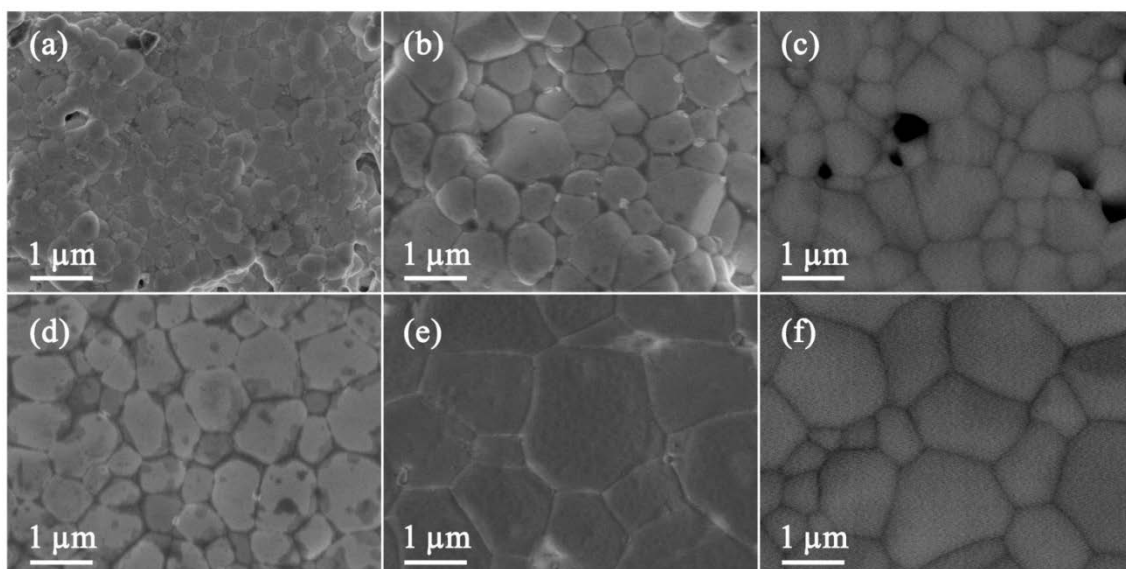


Slika 27. Difraktogrami sinterovanih uzorka BCI5, BCI25 i BCI40 snimljeni na površini tablete (a) i sprašenim tabletama (b).

5.2.2 Mikrostruktura sinterovanih uzoraka

Mikrostruktura materijala, uključujući defekte, poroznost i granice zrna, utiče na električna svojstva materijala tako što utiče na mehanizam transporta nosilaca naelektrisanja [43,53,100,131,135,146–148]. Analizom površine sinterovanih uzoraka pomoću skanirajuće elektronske mikroskopije korišćenjem detektora sekundarnih elektrona (SE) i detektora odbijenih elektrona (BSE) dobijaju se informacije o granicama zrna, veličini i raspodeli veličine zrna, kao i o prisustvu sekundarne faze. BSE detektorom se mogu uočiti promene u hemijskom sastavu materijala jer se njime dobija slika formirana na osnovu energije odbijenih elektrona koja je funkcija atomskog broja datog elementa. Prisustvo težih atoma se uočava kao svetlija oblast na slici jer oni jače odbijaju elektrone.

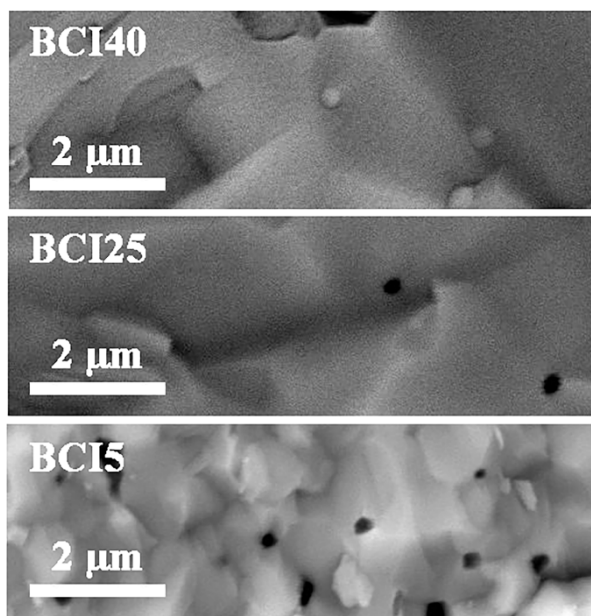
Mikrostruktura uzoraka BCI5, BCI25 i BCI40 sinterovanih na 1200 °C i 1300 °C (Slika 28) je ispitana skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) korišćenjem BSE detektora da bi se utvrdio uticaj temperature sinterovanja. Na mikrografijama se uočava da veličina zrna ima multimodalnu distribuciju kod svih uzoraka. Povećanje koncentracije dopanta od 5 % (mol.) do 25 % (mol.) dovodi do povećanja srednje vrednosti veličine zrna za uzorke sinterovane na 1200 °C (od 0,3 μm za BCI5 do 0,5 μm za BCI25), bez daljeg povećanja sa povećanjem koncentracije indijuma. Takođe, povećanje temperature sinterovanja dovodi do porasta veličine zrna koja za uzorke sinterovane na 1300 °C iznose 0,8 μm za BCI5 i 1,4 μm za BCI25 i BCI40. Povećanje veličine zrna sa povećanjem koncentracije indijuma je očekivano jer dopiranje indijumom poboljšava sinterabilnost [67,68] i pospešuje rast zrna na nižim temperaturama [121,149], dok povećanje koncentracije indijuma iznad 25 % (mol.) nema efekat na veličinu zrna i mikrostrukturu.



Slika 28. BSE mikrografije površina uzoraka BCI5 (a), BCI25 (b) i BCI40 (c) sinterovanih na 1200 °C i BCI5 (d), BCI25 (e) i BCI40 (f) sinterovanih na 1300 °C.

Na BSE mikrografijama poprečnih preseka sinterovanih uzoraka nije moguće uočiti sekundarnu fazu In_2O_3 (Slika 29). Prisustvo In_2O_3 faze je potvrđeno XRD analizom uzoraka sinterovanih na 1300 °C. Sa difraktograma se vidi da su tragovi BaCO_3 faze nestali tokom sinterovanja, što ipak nije dovelo do javljanja novih difrakcionih maksimuma koji potiču od BaO faze. Na osnovu toga se može zaključiti da je došlo do inkorporacije barijuma nastalog razgradnjom

BaCO₃ u perovskitnu rešetku BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ}. Minimalna poroznost u vidu zatvorenih pora je prisutna kod uzoraka BCI25 i BCI40, dok je kod uzorka BCI5 poroznost nešto više zastupljena što je saglasno sa izračunatim relativnim gustinama ovih uzoraka. Iako poroznost može da umanjuje provodljivost materijala, mala količina zatvorenih pora ne bi trebalo da značajno utiče, za razliku od slučaja kada su prisutne otvorene pore koje omogućuju difuziju gasovitih reaktanata, što bi kod gorivnih ćelija neminovno dovelo do pada razlike elektrodnih potencijala ćelije.



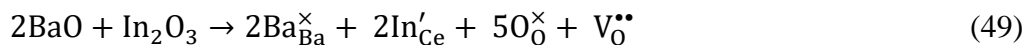
Slika 29. BSE mikrografije poprečnih preseka sinterovanih uzoraka BCI5, BCI25 i BCI40.

5.2.3 Električna svojstva BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ} kao elektrolita za gorivne ćelije

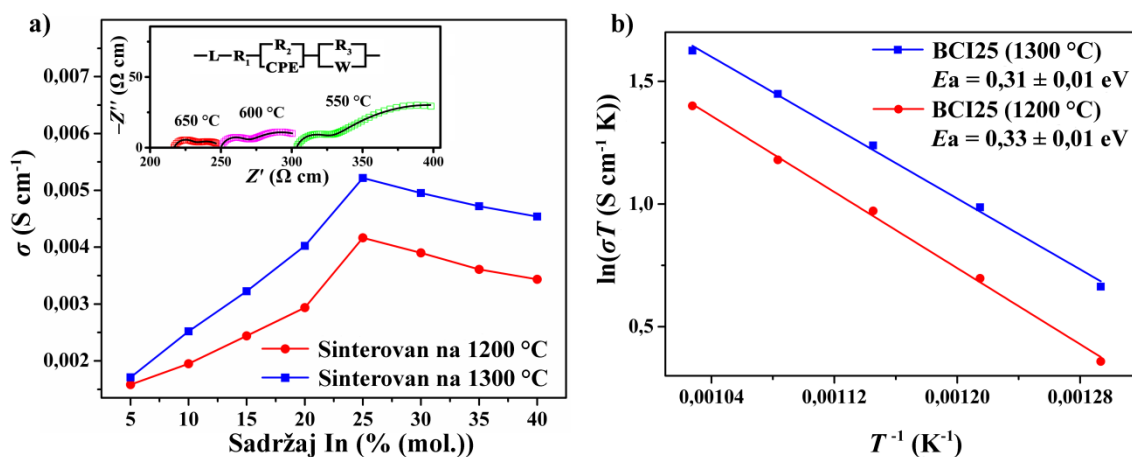
U cilju boljeg razumevanja električnih svojstava sinterovanih uzoraka BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ} i uticaja strukturnih defekata i mikrostrukture primenjena je elektrohemijska impedansna spektroskopija. Merenja impedanse su vršena na Pt||BaCe_{1-x}In_xO_{3-δ}||Pt ćelijama u atmosferi vlažnog vodonika. Impedansni spektri su utičnjavani pomoću ekvivalentnog električnog kola, tj. električnog kola koje opisuje električne karakteristike materijala, korišćenjem softvera „*EIS Spectrum Analyzer*”.

Ukupna provodljivost, σ , se povećava sa povećanjem temperature od 400 °C do 700 °C za sve uzorke, što ukazuje na to da je jonski tip provodljivosti dominantan. Poređenja radi, vrednosti provodljivosti na 700 °C za sve uzorke BCI5 – BCI40 sinterovane na 1200 °C i 1300 °C su date na Slici 30a. Provodljivosti uzoraka sinterovanih na 1300 °C su veće od provodljivosti uzoraka sinterovanih na 1200 °C za sve koncentracije dopanta. Ova razlika u provodljivosti se može objasniti razlikama u mikrostrukтури i većim relativnim gustinama što je posledica više temperature sinterovanja. Kada se porede provodljivosti uzoraka različitog sastava sinterovanih na jednoj temperaturi isti trend postoji u obe grupe uzoraka. Najveće vrednosti provodljivosti od 0,0042 S cm⁻¹ i 0,0052 S cm⁻¹ su dobijene na 700 °C za uzorke BCI25 sinterovane na 1200 °C i 1300 °C, redom. Ove vrednosti su nešto niže od literaturnih za protonske provodnike, koje često dostižu 10⁻² S cm⁻¹ [51,139,150,151]. Povećanje ukupne provodljivosti sa povećanjem

koncentracije indijuma do 25 % (mol.) se može objasniti mehanizmom izraženim jednačinama 12 i 49 pomoću Kreger-Finkove notacije.



Impedansni spektri su utačnjavani pomoću ekvivalentnog električnog kola koje se sastoji od parazitske induktivnosti (L), otpornika (R_1 , R_2 i R_3), elementa konstantne faze (CPE) i Warburgovog ($Warburg$) elementa (W) (Slika 30a). Efektivne kapacitivnosti su izračunate pomoću formule $C = (Q \cdot R)^{(1/n)}/R$, gde Q i n predstavljaju parametre elementa konstantne faze. Vrednosti za efektivne kapacitivnosti su bile reda veličine 10^{-6} F cm^{-1} u temperaturnom opsegu od 500 °C do 700 °C što je karakteristično za procese na površini elektrode [42,131]. Warburgov element u ekvivalentnom kolu se odnosi na pojave vezane za transfer mase na površini elektroda [152,153]. Doprinosi otpornosti zrna i granice zrna u temperaturnom opsegu od 500 °C do 700 °C se nisu mogli razdvojiti tako da je razmatrana samo vrednost ukupne otpornosti.



Slika 30. Ukupne provodljivosti na 700 °C uzoraka BCI5 – BCI40 sinterovanih na 1200 °C i 1300 °C (a) sa primerima impedansnih spektara za uzorak BCI25 i ekvivalentnim električnim kolom (umetak) i Arenijusova zavisnost ukupne specifične provodljivosti od temperature za BCI25 u atmosferi vlažnog vodonika (b).

Za uzorke BCI25 sinterovane na 1200 °C i 1300 °C Arenijusove zavisnosti u temperaturnom opsegu 550 °C – 700 °C su predstavljene na Slici 30b. Ovaj opseg temperatura je odabran jer odgovara temperaturnom opsegu rada gorivnih ćelija sa elektrolitom na bazi dopiranog barijum-cerijum-oksida [37]. Pokazalo se da ukupna provodljivost raste sa porastom temperature. Pored toga, uzorak BCI25 sinterovan na 1300 °C je pokazao veće vrednosti ukupne provodljivosti nego BCI25 sinterovan na 1200 °C u celom opsegu u kome su merenja vršena. Ova razlika u provodljivosti uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama se može objasniti razlikama u mikrostrukturi, odnosno veličinom zrna koja je veća za uzorak sinterovan na višoj temperaturi što znači da je smanjen uticaj granica zrna koje predstavljaju energetska prepreku prolasku naelektrisanih čestica. Takođe, uzorak sinterovan na nižoj temperaturi se odlikuje manjom relativnom gustinom što se može negativno odraziti na provodljivost uzorka. Energije aktivacije izračunate iz nagiba grafika iznose 0,31 eV i 0,33 eV za uzorke sinterovane na 1200 °C i 1300 °C, redom, što je blisko i nešto niže od literaturnih vrednosti dobijenih u atmosferi vlažnog argona i u opsegu su za protonske provodnike na bazi dopiranog BaCeO_3 [139,154]. Vrednosti energije

aktivacije oko i ispod 0,3 eV mogu se očekivati kada je moguć mehanizam protonskog provođenja rotacijom veza, a ne savijanjem istih [40].

Provodljivosti uzoraka sa koncentracijom indijuma većom od 25 % (mol.) zavise od dva suprotna efekta: smanjenje jedinične ćelije i povećanje koncentracije defekata. Uticaj smanjenja jedinične ćelije se pokazao kao dominantan jer je došlo do blagog smanjenja ukupne provodljivosti sa povećanjem koncentracije indijuma od 25 % (mol.) do 40 % (mol.). Pored toga smanjenju ukupne provodljivosti takođe mogu doprineti: formiranje klastera defekata [64,149], smanjenje simetrije, na šta ukazuju vrednosti parametara jedinične ćelije i cepanje difrakcionih maksimuma [42,52,131], malo manje vrednosti relativne gustine i formiranje In_2O_3 sekundarne faze koja nema sposobnost provođenja protona. Ovaj pad provodljivosti nije veliki i uzorci BCI30, BCI35 i BCI40 imaju veću provodljivost od uzorka BCI20. U literaturi su proučavana svojstva BaCeO_3 dopiranog indijumom gde je nađeno da uzorak sa 30 % (mol.) indijuma ima najveću provodljivost u poređenju sa uzorcima sa 10 % (mol.) i 20 % (mol.) In [68]. U ovom istraživanju je pokazano da se maksimalna vrednost provodljivosti dostiže oko koncentracije od 25 % (mol.) In. U poređenju sa drugim trovalentnim dopantima, kao što su Y^{3+} i katjoni elemenata retkih zemalja [42,51,52,121,131,139,141,155], dopiranje indijumom dovodi do primetnog pada provodljivosti, čak i do jednog reda veličine. Ovaj pad provodljivosti se može pripisati relativno visokoj elektronegativnosti indijuma (1,78) u poređenju sa pomenutim katjonima.

5.2.4 Hemijska stabilnost elektrolita

Najznačajniji nedostatak BaCeO_3 je njegova nedovoljna hemijska stabilnost u prisustvu ugljenik(IV)-oksida [42,64,150]. U prisustvu CO_2 dolazi do razlaganja BaCeO_3 i nastanka barijum-karbonata i cerijum-oksida prema sledećoj jednačini:



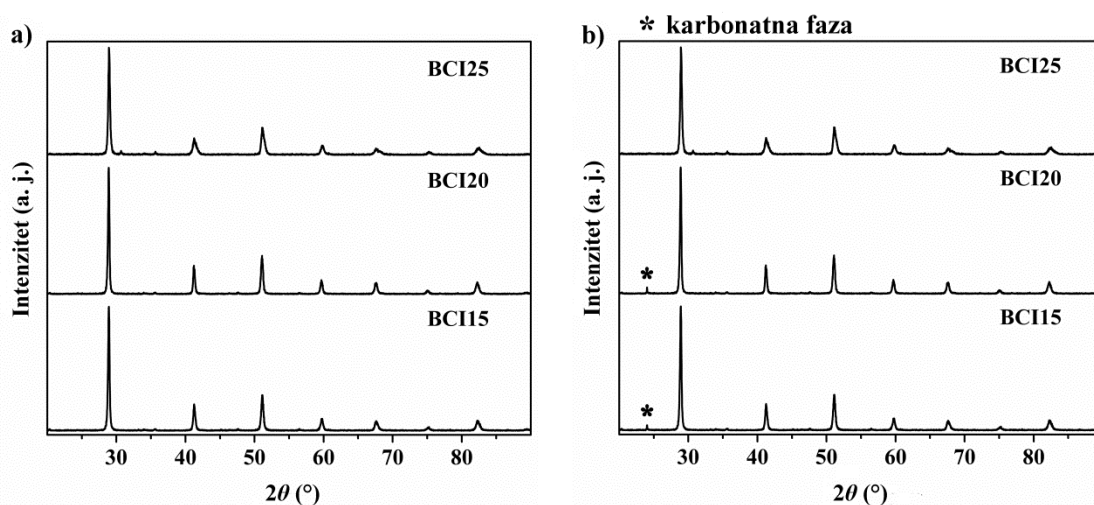
Prema Luks-Flodovoj (*Lux-Flood*) teoriji kiselina i baza ova reakcija se može smatrati reakcijom neutralizacije [156,157], u kojoj je baza (BaCeO_3) donor, a kiselina (CO_2) akceptor kiseoničnih jona. S obzirom na to da je CO_2 uvek prisutan u atmosferi, kao i da može nastati u gorivnim ćelijama kada se kao gorivo koriste ugljovodonici, neophodno je da materijal bude hemijski postojan. To se može postići odabirom dopanta kojim bi se povećala kiselost perovskitne strukture.

Uticaj indijuma na hemijsku stabilnost BaCeO_3 ispitan je na uzorcima BCI15, BCI20 i BCI25 sinterovanim na 1300 °C. Uzorci su izloženi atmosferi čistog CO_2 na 700 °C tokom 6 h. Poređenjem difraktograma pre i posle izlaganja atmosferi CO_2 (Slika 31) uočavaju se mali difrakcioni maksimumi na oko $24^\circ 2\theta$, koji ukazuju na prisustvo tragova BaCO_3 faze kod uzoraka BCI15 i BCI20. Kod uzorka BCI25 nema znakova nastanka karbonatne faze.

Povećanje hemijske stabilnosti kod uzoraka dopiranih indijumom može se objasniti pomoću Goldšmitovog faktora tolerancije za $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$, gde je r jonski radijus, rimski brojevi u donjem desnom uglu označavaju koordinacioni broj [23,51,158]:

$$t = \frac{r_{\text{Ba}_{\text{XII}}^{2+}} + r_{\text{O}_{\text{VI}}^{2-}}}{\sqrt{2}[(1-x) \cdot r_{\text{Ce}_{\text{VI}}^{4+}} + x \cdot r_{\text{In}_{\text{VI}}^{3+}} + r_{\text{O}_{\text{VI}}^{2-}}]} \quad (51)$$

Izračunate vrednosti t se povećavaju sa povećanjem koncentracije indijuma. Kada se vrednost približava jedinici stabilnost perovskitne rešetke se povećava, što znači da se zamenom cerijuma indijumom poboljšava hemijska stabilnost BaCeO_3 [149]. Pored toga, dopiranje indijumom povećava stabilnost rešetke povećavajući njenu kiselost zbog veće elektronegativnosti indijuma (1,78) u poređenju sa cerijumom (1,12) [121,159]. Prednost indijuma u odnosu na druge dopante sa većom vrednošću elektronegativnosti, kao što su Nb^{5+} , Ta^{5+} i Zr^{4+} , je što In^{3+} kao trovalentni jon omogućava formiranje kiseoničnih vakansija. Takođe, bliske vrednosti jonskih radijusa Ce^{4+} i In^{3+} omogućavaju inkorporaciju indijuma u kristalnu rešetku BaCeO_3 u velikom procentu. Iako povećanjem kiselosti rešetke dolazi do poboljšanja njene hemijske stabilnosti, baznost rešetke je od vitalnog značaja za mehanizam protonске provodljivosti [49] što je čini osetljivom na prisustvo CO_2 .



Slika 31. Difraktogrami površine tableta BCI25 sinterovanih na 1300 °C pre (a) i posle (b) izlaganja atmosferi CO_2 tokom 5 h na 600 °C.

U ispitivanoj seriji uzoraka BCI25 se izdvaja zbog svojih optimalnih strukturnih, mikrostrukturnih i električnih svojstava. U ovom uzorku je postignuta optimalna koncentracija indijuma, što se ogleda u najvećoj gustini i najvišoj vrednosti električne provodljivosti. Uzorci materijala sa nižom koncentracijom dopanta nemaju dobru mikrostrukturu, a oni sa višom imaju veći sadržaj sekundarnih faza i manju zapreminu jedinične ćelije. Takođe, ovaj uzorak je pokazao i najbolju hemijsku stabilnost u atmosferi koja sadrži CO_2 . Zbog svojih karakteristika BCI25 je odabran za dalja ispitivanja i određivanja funkcionalnih karakteristika kao elektrolita u gorivnim ćelijama.

5.2.5 Testiranje gorivne ćelije

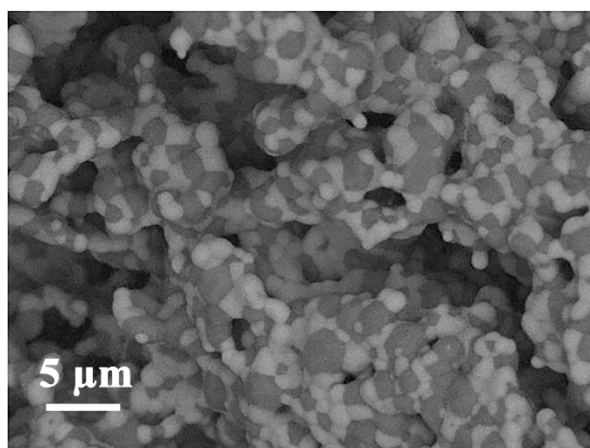
Na osnovu rezultata karakterizacije sinterovanih uzoraka dopiranih različitim udelom indijuma, BCI25 je zbog optimalnih svojstava odabran kao materijal za izradu komponenti (elektrolit i elektrode) gorivne ćelije na bazi oksida u čvrstom stanju.

Poželjno je da elektrolit kod gorivnih ćelija na bazi oksida u čvrstom stanju bude što tanji jer deblji elektrolit dovodi do povećanja električne otpornosti same ćelije. S druge strane, tanji

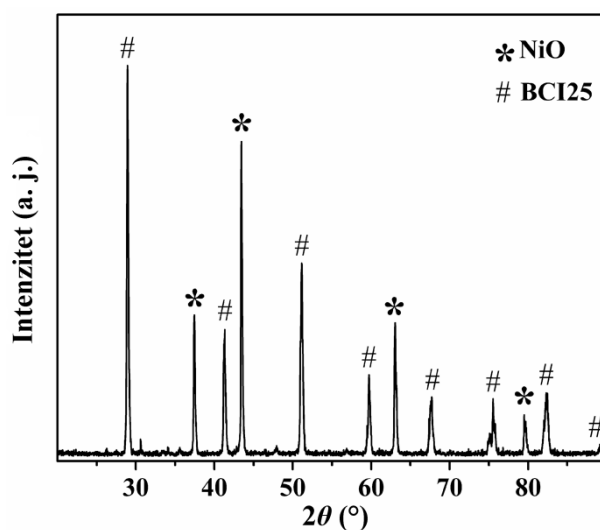
elektrolit je teže dobiti, a da pri tome bude dovoljno gust i kompaktan, bez pora i pukotina koje bi dovele do prodora vodonika kroz ćeliju. U cilju dobijanja što tanjeg elektrolita odabrana je konfiguracija ćelije sa nosećom anodom, koja je dobijena postupkom kopresovanja/kosinterovanja elektrolita i anode.

Kao katoda je upotrebljen komercijalni katodni prah LSCF u smeši sa 10 % (mas.) BCI25. Kao anoda je upotrebljen Ni-BCI25 kermet. Kao prekursor za anodu korišćena je smeša NiO-BCI25 u masenom odnosu 1 : 1, presovana i sinterovana zajedno sa elektrolitom. Kada takva anoda dođe u dodir sa vodonikom, NiO se redukuje u metalni nikl, ostavljajući pore kroz koje vodonik prodire kroz celu zapreminu anode. Uloga BCI25 praha u anodi je da obezbedi veliku dodirnu površinu između elektrolita i metalnog nikla. Ovakav materijal, sačinjen od čestica metalnog nikla koji je elektronski provodnik, elektrolita BCI25 koji je jonski provodnik i pora koje omogućavaju difuziju vodonika odlikuje se trostrukom granicom faza, koja ima važnu ulogu u funkcionisanju gorivne ćelije. Naime, trostruka granica faza je mesto na kome dolazi do oksidacije molekula vodonika pri čemu elektroni odlaze kroz nikl, a protoni kroz protonski provodnik BCI25. Analogno, smeša BCI25 i LSCF se posle nanošenja na elektrolit sinteruje na znatno nižoj temperaturi u odnosu na sinterovanje BCI25. Na taj način se postiže poroznost katode kako bi se omogućio prenos elektrona i protona, kao i difuzija kiseonika koji reaguje sa njima. Poroznost katode treba da omogući i nesmetanu difuziju novonastalih molekula vodene pare sa površine katode. Brzina ukupne elektrohemijske reakcije zavisi od pomenutih stupnjeva. Zato je sastavljanje komponenti gorivne ćelije izuzetno zahtevan proces, pri čemu se svaka nepravilnost u mikrostrukturi može negativno odraziti kako na prenos naelektrisanja kroz elektrolit i elektrode, tako i na difuziju gasovitih komponenti, što za posledicu može imati pad napona otvorenog kola i malu izlaznu snagu gorivne ćelije.

BSE mikrografija površine anode, Ni-BCI25 tablete sinterovane na 1300 °C, je prikazana na Slici 32. Mikrostruktura anode se može opisati kao veoma porozna sa ravnomernom distribucijom NiO i BCI25 zrna. Takva mikrostruktura omogućava formiranje trostruke granice faza koja je kontinualna kroz celu zapreminu anode omogućujući efikasnu oksidaciju vodonika i transport protona. Hemijska kompatibilnost dve komponente anode je ispitana rendgenskom difrakcionom analizom. Difraktogram anodne tablete (Slika 33) sadrži samo difrakcione maksimume koji pripadaju NiO i BCI25 fazama ukazujući na to da su dve komponente hemijski kompatibilne tokom sinterovanja na 1300 °C, odnosno da ne dolazi do hemijske reakcije i nastanka novih faza. Međutim, poređenjem vrednosti parametara jedinične ćelije dobijenih na osnovu difraktograma čistog praha BCI25 i NiO-BCI25 kompozita uočava se malo smanjenje zapremine jedinične ćelije ($0,6 \text{ \AA}^3$). Ovakva promena se može objasniti time da tokom sinterovanja u manjoj meri dolazi do ugradnje jona nikla, koji ima manji jonski radijus, u perovskitnu strukturu BCI25 [154,160,161]. Pošto promene u dimenzijama jedinične ćelije mogu uticati na provodljivost, naročito protonsku provodljivost koja se smanjuje sa smanjenjem jedinične ćelije, ugradnja nikla je nepoželjna jer može dovesti do smanjenja jonskog dela provodljivosti, a samim tim i efikasnosti anode. U ovom slučaju je ta razlika mala, pa se može smatrati da nije dovela do značajnog pada protonske provodljivosti.



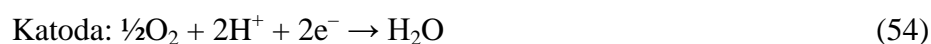
Slika 32. BSE mikrografija NiO-BCI25 anode sinterovane na 1300 °C.



Slika 33. Difraktogram NiO-BCI25 anode sinterovane na 1300 °C.

Na formiranu ćeliju Ni-BCI25 || BCI25 || LSCF-BCI25 su naneti zlatni kontakti koji omogućavaju povezivanje na voltmetar kojim se meri napon otvorenog kola ćelije u temperaturnom opsegu 550 °C – 700 °C. Anodna strana gorivne ćelije je izložena atmosferi vlažnog vodonika, dok je katodna strana izložena atmosferskom vazduhu. Teorijske vrednosti napona otvorenog kola se mogu izračunati pomoću Nernstove jednačine (52), gde je ΔE_0 idealni standardni potencijal za hemijske reakcije na elektrodama (jednačine 53–55) koji u gasovitom stanju iznosi 1,18 V, R je univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T je termodinamička temperatura, F je Faradejeva konstanta ($9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$), n je broj elektrona koji učestvuju u reakciji, p je parcijalni pritisak gasa u atmosferi na odgovarajućoj elektrodi.

$$\Delta E_{\text{calc}} = \Delta E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O an}}}{p_{\text{H}_2 \text{ an}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2 \text{ kat}}}} \quad (52)$$



Izračunate vrednosti (ΔE_{calc}) iznosile su od 1,12 V na 550 °C do 1,10 V na 700 °C. U poređenju sa njima izmerene vrednosti napona ćelije (ΔE) u režimu otvorenog kola su bliske, ali su nešto niže, od 1,05 V na 550 °C do 0,98 V na 700 °C (Tabela 7). Ovako visoke vrednosti izmerenog napona ukazuju na to da su komponente gorivne ćelije dobrih mikrostrukturnih karakteristika: elektrolit je bez pora i pukotina koje bi dovele do prodora vodonika kroz ćeliju, a elektrode dovoljno porozne za nesmetano odvijanje elektrodnih polureakcija. Mala razlika između izmerenih i izračunatih vrednosti od 0,07 V na 550 °C, 600 °C i 650 °C se može protumačiti kao posledica omske otpornosti samog elektrolita. Međutim, na 700 °C je razlika nešto veća i iznosi 0,12 V što se može pripisati unutrašnjoj struji kratkog spoja, izazvanoj malom elektronskom provodljivošću samog elektrolita (engl. *short circuiting*), kroz elektrolit i većim prenapetostima na dodirnim površinama između elektrolita i elektroda na višoj temperaturi [162,163].

Tabela 7. Izračunate (ΔE_{calc}) i izmerene (ΔE) vrednosti napona u režimu otvorenog kola i maksimalne gustine izlazne snage (P) gorivne ćelije u temperaturnom opsegu 550 °C – 700 °C.

	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
ΔE_{calc} (V)	1,12	1,11	1,10	1,10
ΔE (V)	1,05	1,04	1,02	0,98
P (mW cm ⁻²)	126	157	207	264

Strujno-naponska karakteristika je određena na temperaturama od 550 °C, 600 °C, 650 °C i 700 °C (Slika 34) tako što su struja i napon mereni pri različitim otporima vezanim u električno kolo sa gorivnom ćelijom kao izvorom napona. Zavisnost napona U od gustine struje j je približno linearna, pri čemu napon opada sa povećanjem struje, odnosno smanjenjem otpora otpornika vezanog u električno kolo.

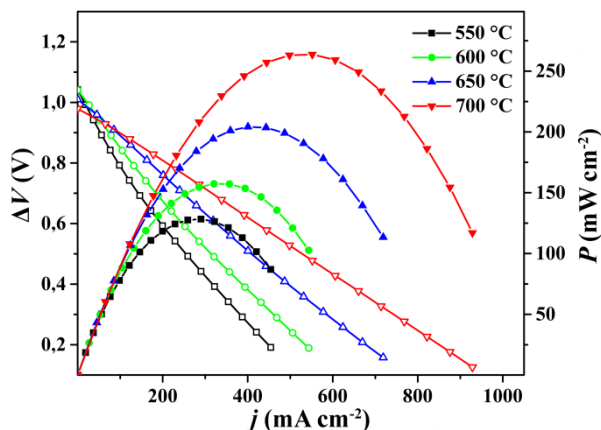
Gustine izlazne snage su izračunate iz vrednosti napona i gustina struje prema formuli:

$$P = U \cdot j \quad (56)$$

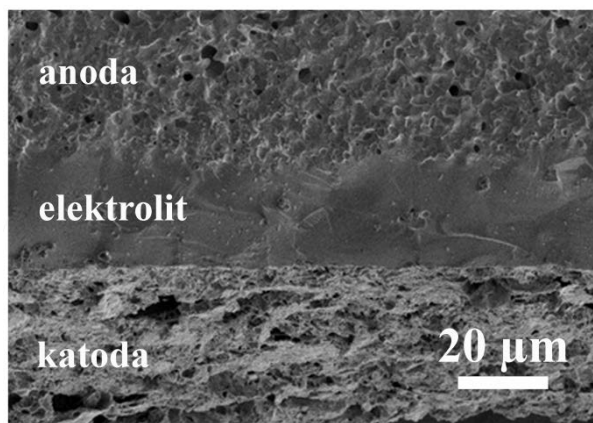
Na Slici 34 su prikazane krive zavisnosti gustine izlazne snage od gustine struje za četiri različite temperature (550 °C, 600 °C, 650 °C i 700 °C). Maksimalna gustina snage se povećavala sa povećanjem temperature od 126 mW cm⁻² na 550 °C do 264 mW cm⁻² (Tabela 7) na 700 °C, što je uporedivo sa literaturnim podacima [37]. Visoke vrednosti maksimalne izlazne snage u celom temperaturnom opsegu 550 °C – 700 °C su posledica guste mikrostrukture i visoke provodljivosti BCI25 sinterovanog na 1300 °C.

Nakon električnih merenja, snimljena je mikrografija poprečnog preseka gorivne ćelije da bi se ispitala mikrostruktura ćelije kao i eventualne posledice nakon rada gorivne ćelije. Na Slici 35 anodni, elektrolitni i katodni sloj se jasno uočavaju. Elektrolit se nalazi u obliku tankog, veoma gustog i kompaktnog sloja, debljine od 20 μm do 25 μm, sa tragovima prisustva zatvorene poroznosti u veoma maloj meri. Takva struktura elektrolita doprinosi niskoj omskoj otpornosti koja je zaslužna za relativno visoke vrednosti izlazne snage i uporediva je sa literaturnim podacima za gorivne ćelije slične konfiguracije [68,121]. Takođe se može uočiti dobro prijanjanje između dodirnih površina katoda-elektrolit i anoda-elektrolit. Anoda i katoda se odlikuju visokom poroznošću koja omogućava difuziju gasa unutar elektroda i veliku dodirnu površinu između tri faze, neophodnu za nesmetano odigravanje elektrohemijskih polureakcija i difuzije gasovitih

reaktanata i produkata. Pored toga, na poprečnom preseku se ne mogu uočiti tragovi degradacije kao posledica rada gorivne ćelije.



Slika 34. Strujno-naponske karakteristike i gustine izlazne snage ćelije Ni-BCI25 || BCI25 || LSCF-BCI25 u temperaturnom opsegu 550 °C – 700 °C.



Slika 35. SEM mikrografija poprečnog preseka ćelije posle elektrohemijjskih merenja.

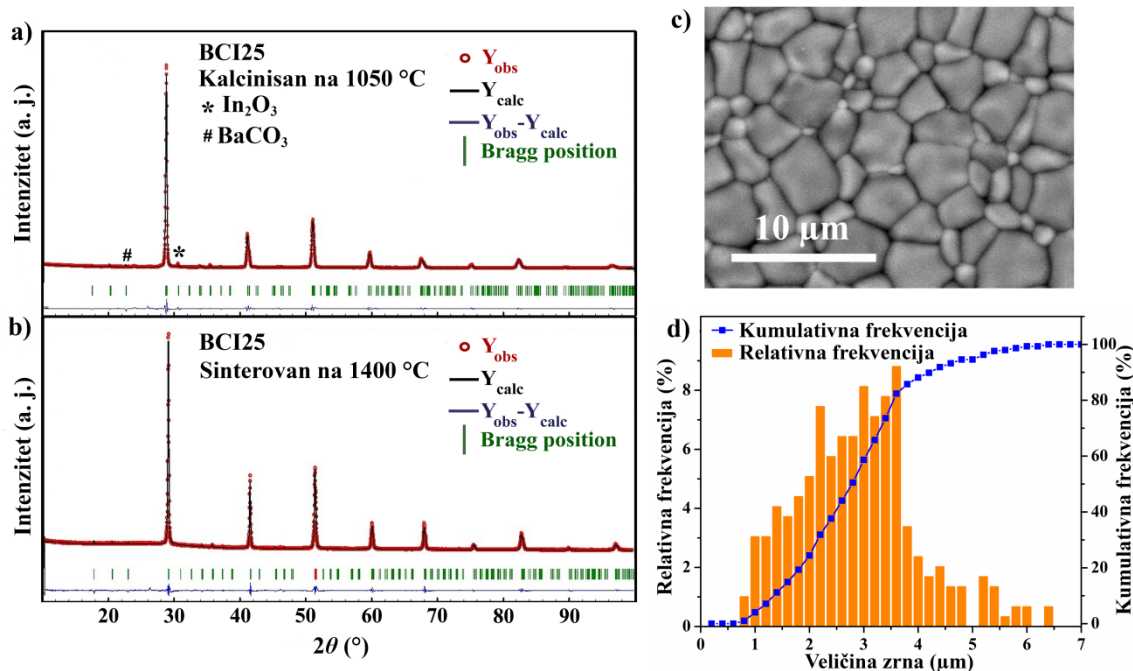
5.3 Svojstva BCI25 kao visokotemperaturnog senzora vodene pare

Pored primene kao elektrolita za gorivne ćelije, karakteristike protonskog provodnika na bazi dopiranog BaCeO₃ ukazuju na mogućnost upotrebe ovog materijala kao senzora vodene pare na visokim temperaturama. U ovom poglavlju će biti prikazani rezultati ispitivanja senzorskih svojstava BCI25.

5.3.1 Struktura i mikrostruktura

U cilju daljeg ispitivanja uticaja temperature sinterovanja na svojstva BCI25 jedan uzorak je sinterovan na 1400 °C. Sekundarne faze koje se javljaju u tragovima u prahu kalcinisanom na 1050 °C (Slika 36a) nestaju tokom procesa sinterovanja na 1400 °C (Slika 36b), dok se parametri jedinične ćelije neznatno razlikuju u odnosu na prah. Mikrografija površine uzorka je prikazana na Slici 36c i može se uočiti multimodalna raspodela veličine zrna sa veličinama u opsegu 1,0 μm do

4,8 μm . Iako je viša temperatura sinterovanja dovela do porasta zrna, ona nije uticala na povećanje gustine uzorka. Na Slici 36d je prikazana raspodela veličine zrna izražena kao relativna i kumulativna frekvencija veličine zrna.



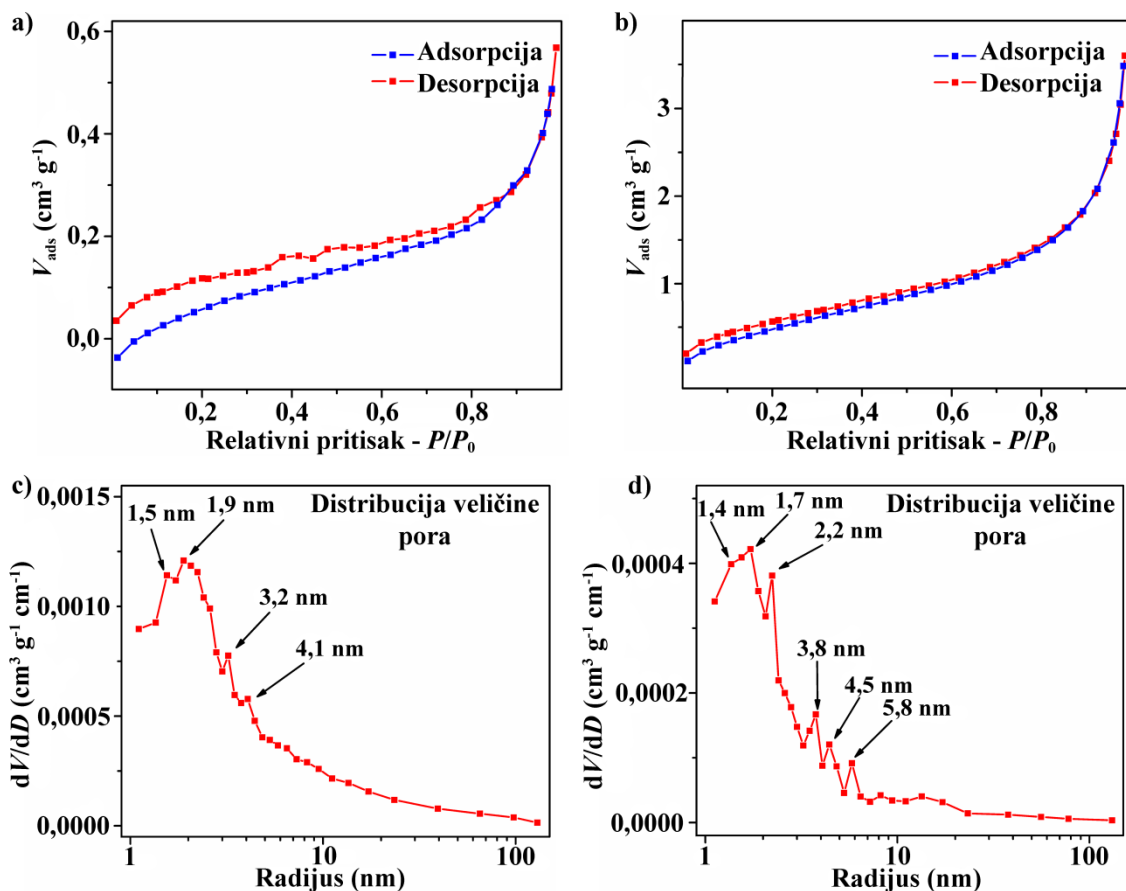
Slika 36. Difraktogram uzorka BCI25 kalcinisanog na 1050 °C (a) i sprašenog keramičkog uzorka sinterovanog na 1400 °C (b), BSE mikrografija (c) i distribucija veličine zrna za uzorak BCI25 sinterovan na 1400 °C.

5.3.2 BET analiza i poroznost sintetisanih prahova BCI25

Specifična površina je veoma važna karakteristika za primenu prahova za izradu gasnih senzora. Za efikasan gasni senzor je potrebno da ona bude što veća da bi se obezbedila veća dodirna površina između senzorskog materijala i gasovite faze. Specifična površina praha BCI25 kalcinisanog na 1050 °C iznosi 2,076 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, dok specifična površina praha BCI25 kalcinisanog na 1400 °C iznosi 0,394 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, što znači da kalcinacija na višoj temperaturi dovodi do rasta čestica, a samim tim i do smanjenja specifične površine.

Informacije o poroznosti prahova kalcinisanih na 1050 °C i 1400 °C su dobijene na osnovu N_2 adsorpciono-desorpcionih izoterma i krive raspodele veličine pora prikazanih na Slici 37. Na osnovu oblika se može zaključiti da krive pripadaju tipu II po IUPAC-ovoj klasifikaciji, karakterističnom za neporozne i makroporozne uzorke [164,165]. Zapremina adsorbovanog gasa za prah kalcinisan na 1050 °C iznosi 3,59 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ dok je za prah kalcinisan na 1400 °C znatno manja i iznosi 0,56 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ što ukazuje na to da povećanjem temperature kalcinacije dolazi do smanjenja specifične površine, odnosno do rasta zrna i zatvaranja pora. Međutim, prisustvo određenog histerezisa tj. razlike između adsorpcione i desorpcione krive ukazuje na prisustvo određene poroznosti. Na osnovu krive raspodele veličine pora uočava se da su najizraženiji pikovi kod praha kalcinisanog na 1050 °C u opsegu od 1,5 nm do 2 nm, sa manjim pikovima na 3,2 nm i 4,1 nm, dok su kod praha kalcinisanog na 1400 °C najizraženiji pikovi u opsegu od 1,4 nm do 2,2 nm, uz pikove

na 3,8 nm, 4,5 nm i 5,8 nm. Ovakve vrednosti znače da je poroznost prahova mikroporozno-mezoporoznog tipa.



Slika 37. Adsorpciono-desorpcione izoterme snimljene na uzorcima praha BCI25 kalcinisanog na 1050 °C (a) i 1400 °C (b) i krive raspodele veličine pora praha BCI25 kalcinisanog na 1050 °C (c) i 1400 °C (d).

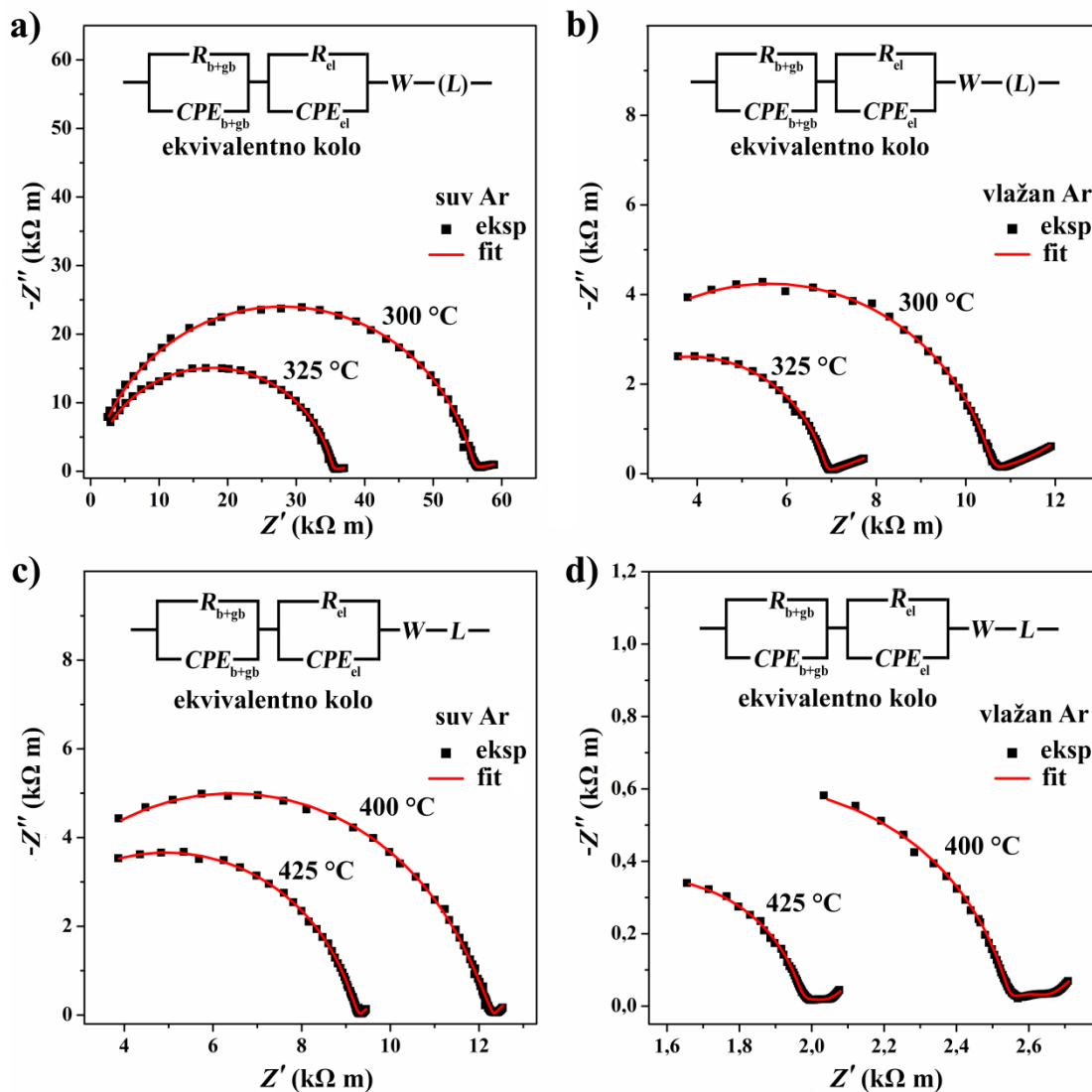
5.3.3 Električna karakterizacija

Da bi se na odgovarajući način ispitala senzorska svojstva materijala potrebno je prethodno utvrditi optimalne uslove pod kojima će merenja biti izvršena. Za dobar senzor je potrebno da postoji značajna razlika u merenoj fizičkoj veličini, u ovom slučaju je to impedansa, kao i brza promena te veličine u prisustvu detektovanog gasa i njen povratak u prvobitno stanje posle uklanjanja detektovanog gasa iz atmosfere.

U cilju utvrđivanja uticaja temperature i vlažnosti na električna svojstva BCI25 impedansni spektri su snimljeni na tableti BCI25 sinterovanoj na 1400 °C u temperaturnom opsegu od 250 °C do 700 °C, u atmosferi suvog i vlažnog argona. Izgled spektara se menjao u zavisnosti od atmosfere i temperature, zbog čega su eksperimentalni podaci utičnjavani koristeći različita ekvivalentna kola. Najkvistovi dijagrami u atmosferi vlažnog i suvog argona, kao i ekvivalentna strujna kola za utičnjavanje eksperimentalnih podataka su prikazani na Slici 38. Ekvivalentna kola se sastoje od dva otpornika, označena kao R_{b+gb} i R_{el} , vezana paralelno za dva elementa konstantne faze, CPE_{b+gb} i CPE_{el} , i redno vezanog Warburgovog elementa (W). Efektivne kapacitivnosti su

izračunate po jednačini 57 [42,135,139,166,167], gde Q i n predstavljaju parametre elementa konstantne faze kojima se definiše odstupanje od karakteristika idealnog kondenzatora.

$$C = \frac{Q \cdot R^{\frac{1}{n}}}{R} \quad (57)$$

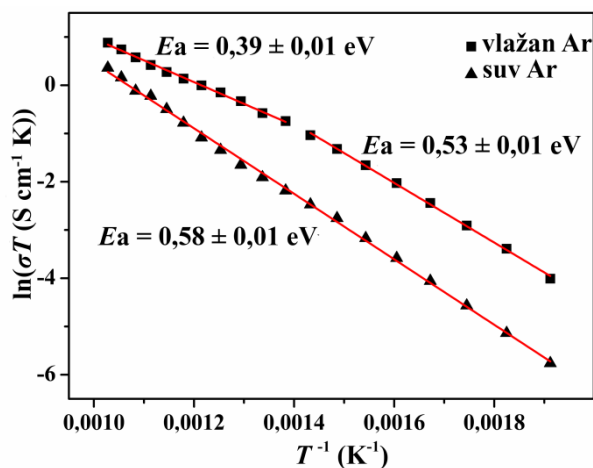


Slika 38. Impedansni spektri sinterovanih uzoraka BCI25 na 300 °C i 325 °C u suvom (a) i vlažnom (b) argonu i na 400 °C i 425 °C u suvom (c) i vlažnom (d) argonu.

Izračunate vrednosti efektivne kapacitivnosti elementa konstantne faze CPE_{b+gb} su reda veličine $\sim 10^{-11} \text{ F cm}^{-1}$, što je uporedivo sa literaturnim vrednostima za kapacitivnost zrna [131,168]. Na osnovu dobijenih vrednosti, CPE_{b+gb} i otpor R_{b+gb} su pripisani ukupnom uticaju zrna i granice zrna. Vrednosti efektivne kapacitivnosti za CPE_{el} , koje su reda veličine $10^{-7} \text{ F cm}^{-1}$, ukazuju na to da CPE_{el} i otpor R_{el} potiču od procesa na elektrodama. Odsustvo polukruga koji predstavlja doprinos granice zrna, kao i niska vrednost efektivne kapacitivnosti ukazuju na zanemarljiv uticaj granice zrna na mehanizam protonске provodljivosti. Varburgov element predstavlja difuzione procese na površini elektrode na niskim frekvencijama [169,170]. Na višim temperaturama (iznad 400 °C) dolazi do izražaja uticaj parazitske induktivnosti, naročito primetan na višim frekvencijama, što otežava interpretaciju impedansnih spektara. Kod ovih spektara se smatra da

parazitska induktivnost potiče od metalnih provodnika kojima je povezana aparatura sa uređajem za impedansna merenja [54], a predstavljena je dodatnim elementom L koji se opciono može uključiti u kolo i kod spektara na nižim temperaturama.

Na Slici 39 prikazane su Arenijusove zavisnosti za određivanje energija aktivacije, koja u atmosferi suvog argona iznosi 0,58 eV u celom temperaturnom opsegu. Ova vrednost je karakteristična za mehanizam provodljivosti kiseoničnih vakansija (V_O^\bullet) koje omogućavaju pokretljivost kiseoničnih jona kroz perovskitnu strukturu. Ova vrednost je slična literaturnom podatku od 0,66 eV za $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ u atmosferi suvog argona [130]. U atmosferi vlažnog argona razlikuju se dve oblasti. Ispod 450 °C razlika između provodljivosti u suvom i vlažnom argonu je skoro konstantna što govori da su u atmosferi vlažnog argona sve vakansije zasićene protonima. Energija aktivacije u ovom temperaturnom opsegu je 0,53 eV što je veće od teorijske vrednosti i slična vrednost je objavljena za $BaCeO_3$ dopiran lantanom u opsegu temperatura 150 °C – 250 °C u vlažnoj 5 % H_2 -Ar atmosferi [52]. Ovako visoka vrednost za energiju aktivacije se može objasniti kao posledica efekta „klopke” (engl. *trapping*), odnosno zadržavanja protona u blizini jona indijuma, što naročito dolazi do izražaja kad je koncentracija dopanta visoka [25 % (mol.)]. Takođe, visoka koncentracija protonskih defekata može dovesti do povećanja energije aktivacije jer dolazi do međusobnog odbijanja elektrona [36]. Pored toga, male devijacije od Arenijusovog zakona u atmosferi suvog argona se mogu pripisati faznim transformacijama $BaCeO_3$ kristalne rešetke u datom temperaturnom opsegu [171]. Iznad 450 °C koncentracija protonskih defekata opada sa povećanjem temperature, zbog čega provodljivost raste sve sporije i postepeno se približava vrednostima u suvom argonu [172]. Posledično, energija aktivacije opada na 0,39 eV, što je uporedivo sa literaturnim vrednostima od 0,36 eV do 0,44 eV za $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ dopiran niobijumom i tantalom u vlažnom argonu u temperaturnom opsegu 550 °C – 700 °C [42,139].



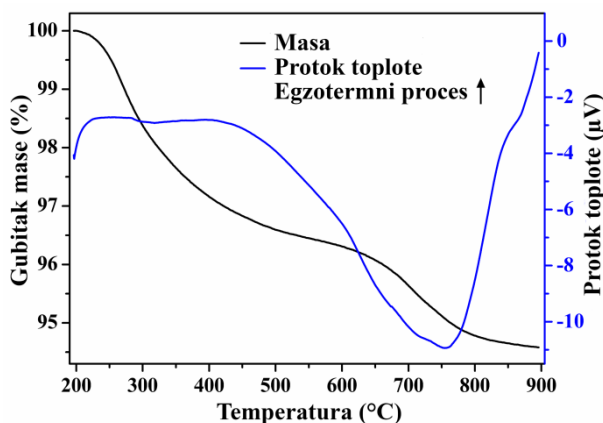
Slika 39. Arenijusova zavisnost ukupne specifične provodljivosti od temperature za BCI25 u atmosferi vlažnog i suvog argona.

5.3.4 Karakterizacija poroznih filmova za primenu u gasnim senzorima

Promena odnosa apsolutnih vrednosti impedanse u suvom i vlažnom argonu ($|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$) sa temperaturom se može pratiti na grafiku Arenijusove zavisnosti na Slici 39. Odnos $|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$ je skoro konstantan na temperaturama ispod 450 °C, dok sa porastom temperature dolazi do postepenog smanjenja odnosa $|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$. Rezultati korišćeni za grafik

Arenijusove zavisnosti su dobijeni merenjem na gusto sinterovanim uzorcima koji su pokazali jako duga vremena odziva i oporavka, zbog spore difuzije gasa kroz materijal. Ovo je bio slučaj čak i za uzorak debljine samo 80 μm , čija su vremena odziva i oporavka bila 11 min i 33 min na 500 $^{\circ}\text{C}$, a sa sniženjem temperature ovaj trend je bio još više ispoljen. Pored toga, na nižim temperaturama postaju izraženije značajne varijacije impedanse kao posledica čak i neznatnih promena temperature. Zbog toga je zaključeno da sinterovan BCI25 nije pogodan za ispitivanje senzorskih svojstava, već da bi prednost u odnosu na njega mogao imati porozni film. Porozni filmovi imaju manju provodljivost od gusto sinterovanih, što bi doprinelo umanjeњу oscilacija koje potiču od temperature. Pored toga, filmovi zbog svoje poroznosti omogućavaju bržu difuziju gasa i poseduju veću dodirnu površinu, a samim tim više aktivnih mesta na kojima dolazi do reakcije sa detektovanim gasom.

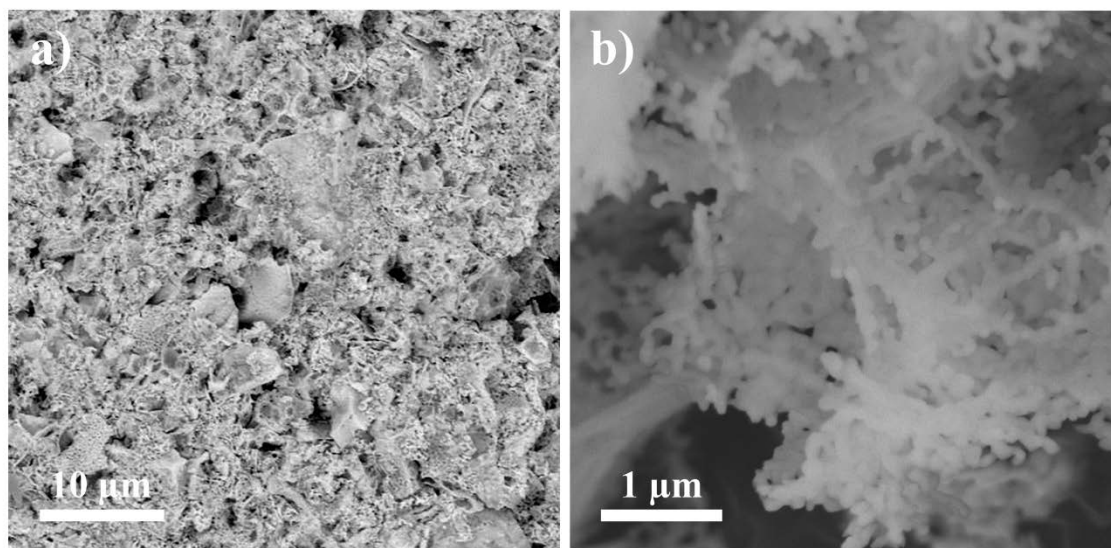
Za dobijanje poroznog filma primenjen je prah BCI25 dobijen metodom sinteze samosagorevanjem. Ovakav prah je odabran jer se prahovi dobijeni ovim postupkom odlikuju malom veličinom čestica i velikom specifičnom površinom [155,162]. Film je nanet metodom nanošenja paste sečivom na supstrat od aluminijum-oksida u vidu paste dobijene mešanjem BCI25 praha sa organskim vezivom i rastvaračem da bi se dobila smeša odgovarajuće konzistencije za nanošenje sloja. Tako nanesen sloj je termički tretiran 5 h na 1050 $^{\circ}\text{C}$ u cilju uklanjanja organskih komponenti i formiranja poroznog BCI25 filma. Ova temperatura je odabrana kao optimalna jer je ispod temperature na kojoj dolazi do sinterovanja (1100 $^{\circ}\text{C}$), dok bi termički tretman na višoj temperaturi neizbežno vodio do porasta čestica, a samim tim i do smanjenja specifične površine, što je pokazano i BET analizom praha kalcinisanog na 1050 $^{\circ}\text{C}$ i 1400 $^{\circ}\text{C}$ čije specifične površine iznose 2,076 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ i 0,394 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, redom. Procesi koji se odvijaju tokom termičkog tretmana poroznog filma ispitani su termogravimetrijskom analizom paste u temperaturnom opsegu 200 $^{\circ}\text{C}$ – 900 $^{\circ}\text{C}$ (Slika 40). Pokazalo se da tokom zagrevanja dolazi do postepenog gubitka mase koji se završava na oko 800 $^{\circ}\text{C}$. Ukupan gubitak mase iznosi ~5 %, što odgovara udelu organskih komponentata u pasti.



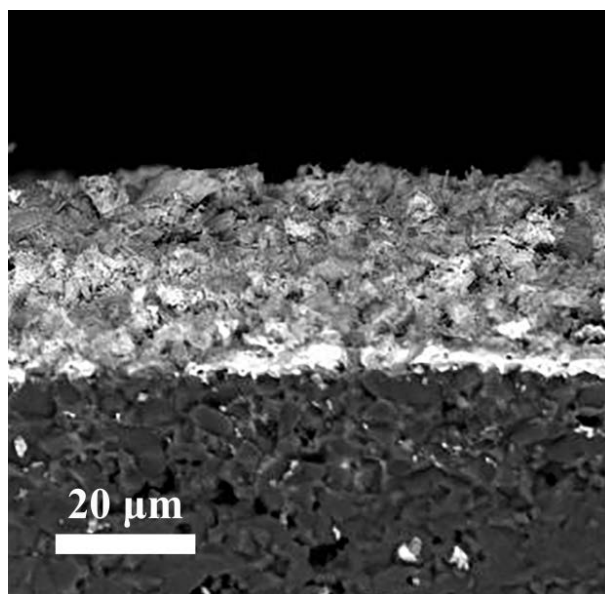
Slika 40. TG i DTA krive za BCI25 pastu u temperaturnom opsegu 200 $^{\circ}\text{C}$ – 900 $^{\circ}\text{C}$.

Površina dobijenog poroznog filma je okarakterisana elektronskom mikroskopijom. Na BSE mikrografiji površine filma (Slika 41a) uočava se da je film uniformnog hemijskog sastava, bez prisustva karbonatne sekundarne faze. Takođe, film je veoma porozan i sastoji se od aglomerata. Na Slici 41b je prikazana SEM mikrografija visoke rezolucije površine filma na kojoj se vidi da se film sastoji od čestica veličine približno 100 nm i aglomerata od nekoliko mikrometara. Poroznost filma je procenjena na oko 59 %. Stoga se može zaključiti da je film zadržao čestice submikronske

veličine i specifičnu površinu praha od kog je formiran što je neophodno za dobru osetljivost i brz odziv. Na mikrografiji poprečnog preseka filma (Slika 42) se vidi da je debljina filma $\sim 30 \mu\text{m}$.



Slika 41. BSE mikrografija (a) i SEM mikrografija visoke rezolucije (b) površine poroznog BCI25 filma.



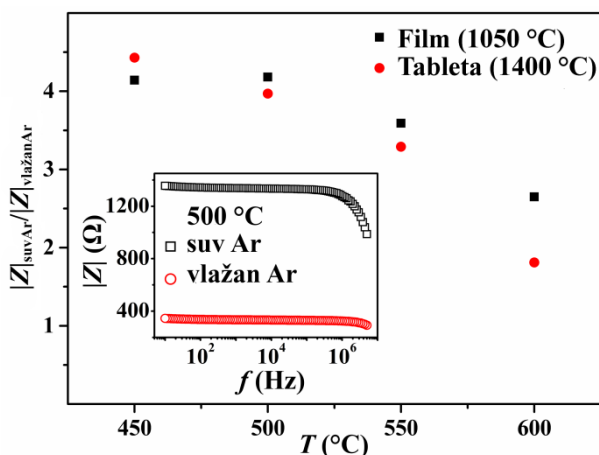
Slika 42. SEM mikrografija poprečnog preseka poroznog BCI25 filma.

5.3.5 Merenje senzorskih svojstava

Preliminarna merenja na poroznom filmu su izvršena merenjem impedanse sa naizmeničnim protokom suvog i vlažnog argona na $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ i $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 43). Odnos $|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$ se smanjivao sa povećanjem temperature, što je saglasno sa razlikom u energijama aktivacije izvedenih iz Arenijusove zavisnosti za sinterovani uzorak. Optimalna temperatura za ispitivanje senzorskih svojstava poroznog filma bi bila ona temperatura koja omogućuje što veći odnos impedanse u suvom i vlažnom argonu. Međutim, impedansa sa smanjenjem temperature raste, i na $450 \text{ }^\circ\text{C}$ i nižim temperaturama dostiže visoke vrednosti, kako u suvom tako i u vlažnom

argonu, koje nisu praktično merljive. Ovakvom porastu impedanse poroznog filma u odnosu na sinterovani uzorak doprinosi razlika u morfologiji jer se film sastoji od jako malih čestica, pa je prema tome doprinos granice zrna i poroznosti (dužina srednjeg puta za provođenje je znatno veća nego kod guste keramike), koji nije bio primetan kod gusto sinterovanih keramičkih uzoraka, znatno izraženiji. Pored velike razlike u provodljivosti, osetljivost poroznog filma u temperaturnom opsegu 450 °C – 600 °C se nije značajno razlikovala od osetljivosti tablete sinterovane na 1400 °C. Stoga je kao kompromisno rešenje, između niže osetljivosti na višim temperaturama i visokih vrednosti impedanse na nižim temperaturama, odabrana temperatura od 500 °C.

Uticaj frekvencije električnog signala na impedansu je ispitan merenjem impedanse na 500 °C u opsegu frekvencija 10 Hz – 10⁷ Hz (Slika 43). Izmerene vrednosti i u suvoj i u vlažnoj atmosferi argona skoro da su nezavisne od frekvencije, osim na frekvencijama iznad 10⁶ Hz gde dolazi do blagog pada. Stoga je za dalja merenja odbrana frekvencija od 100 Hz.

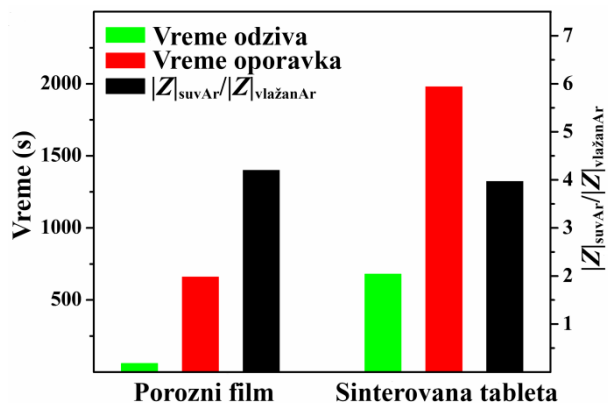


Slika 43. Zavisnost odnosa $|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$ od temperature za porozni film i sinterovani uzorak, umetak: zavisnost impedanse od frekvencije u suvom i vlažnom argonu na 500 °C.

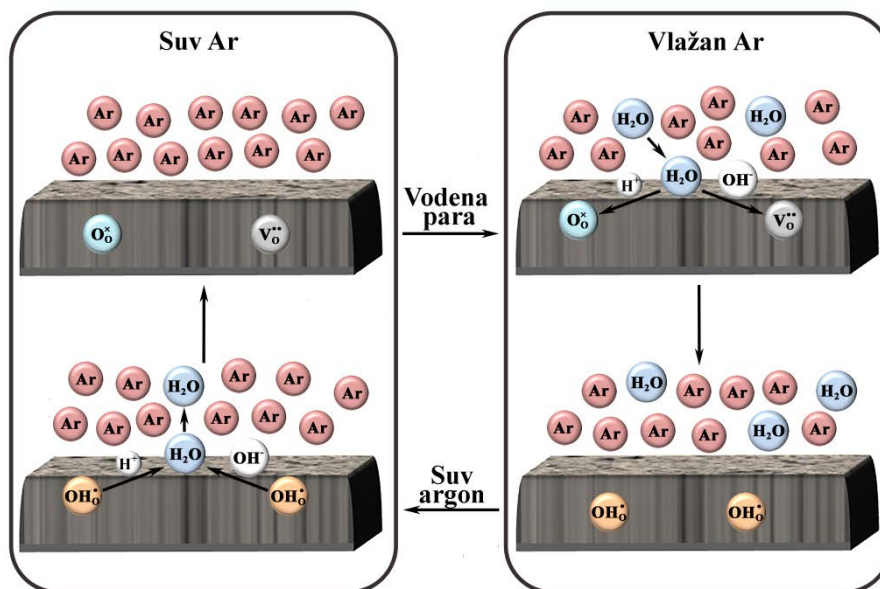
Prednost merenja na poroznom filmu, u odnosu na sinterovan uzorak, je u tome što poroznost filma pruža veću dodirnu površinu između gasa i senzorskog materijala i omogućava bržu difuziju nosilaca naelektrisanja. Pretpostavlja se da se mehanizam apsorpcije vode sastoji iz dva stupnja: proces površinske izmene i proces difuzije kroz unutrašnjost materijala [19]. Kod gustih sinterovanih uzoraka na kinetiku apsorpcije utiče difuzija kroz materijal koja se odvija znatno sporije nego površinski proces. Kod poroznih uzoraka, kod kojih je veličina čestica manja od kritične veličine, brzina apsorpcije je određena samo procesom površinske izmene. Iako se pokazalo da nema značajne razlike u osetljivosti između sinterovanog uzorka i poroznog filma, vreme odziva i oporavka je znatno kraće kod poroznog filma kao posledica brze apsorpcije molekula vode (Slika 44).

Senzorski mehanizam (Slika 45) je predstavljen jednačinama 49 i 50 pomoću Kreger-Finkove notacije. U kontaktu sa vlažnom atmosferom molekuli vode prodiru u film i zauzimaju kiseonične vakansije. Istovremeno, jedan od protona sa molekula vode prelazi na susedni atom kiseonika dajući OH⁻ jon (OH₀[•]). Ovi protoni mogu da prelaze sa jednog O atoma na drugi, omogućujući nastanak protonske provodljivosti, time i porast ukupne provodljivosti. Posle ponovnog izlaganja suvoj atmosferi, senzorski materijal se oporavlja otpuštajući molekule vode i vraća provodljivost na početnu vrednost. Uvođenjem vodene pare u atmosferu suvog argona dolazi do brzog pada impedanse (nekoliko sekundi) sa vremenom zasićenja od oko 1 min. Oporavak

senzora prilikom uvođenja suvog argona traje nekoliko minuta. Slično ponašanje je uočeno kod drugih perovskitnih materijala $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_9$ [19], dok je kod BaZrO_3 dopiranog itrijumom vreme oporavka bilo kraće [115,116].

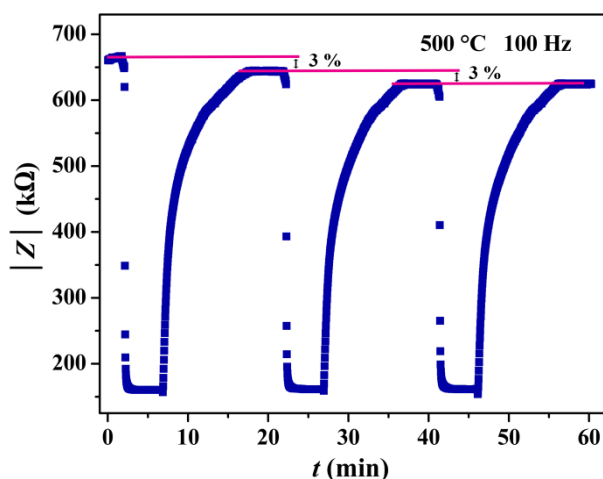


Slika 44. Vreme odziva, vreme oporavka i odnos $|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$ za porozan film i sinterovan uzorak na 500 °C.



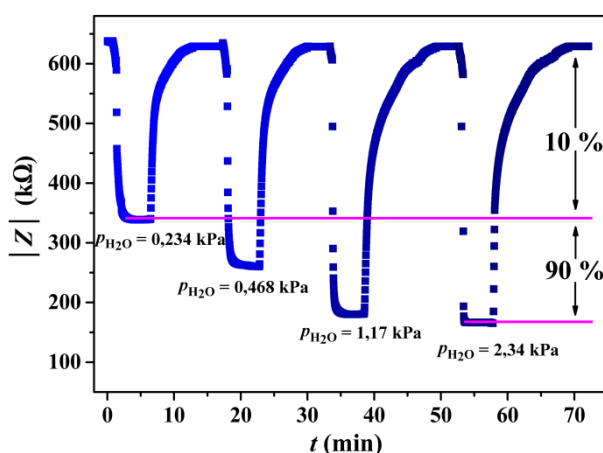
Slika 45. Shematski prikaz senzorskog mehanizma.

Bitna karakteristika senzora, pored već navedenih (osetljivost, vreme odziva i oporavka), je i mogućnost ponovne upotrebe. U idealnom slučaju gasni senzor u prisustvu detektovanog gasa ispoljava promenu neke fizičke veličine, dok udaljavanjem tog gasa iz atmosfere dolazi do povratka te fizičke veličine na početnu vrednost. Ovaj povratak često nije potpun jer dolazi do pojave histerezisa koji se izražava u procentima od početne vrednosti. Rezultujuć ciklusi su prikazani na Slici 46 i karakteriše ih histerezis koji predstavlja promenu vrednosti impedanse između početne vrednosti i vrednosti nakon narednih ciklusa. Histerezis u suvom argonu je iznosio po 3 % između prva dva para ciklusa i dalje nije bilo promene. U atmosferi argona zasićenog vodenom parom histerezis je bio po 0,6 % između prva dva para ciklusa, dok između drugog i trećeg ciklusa nije uočena dalja promena. Ove vrednosti su slične i malo manje od onih u literaturi [115,116], što ukazuje na visoku stabilnost senzora.



Slika 46. Odziv senzora vodene pare u formi poroznog filma na vlažan argon na 500 °C.

Senzorski odziv filma prema različitim koncentracijama vodene pare u argonu je prikazan na Slici 47. Osetljivost izražena kao $|Z|_{\text{suVAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$ se postepeno smanjivala sa smanjenjem parcijalnog pritiska vodene pare od 3,92 (2,34 kPa) do 3,53 (1,17 kPa), 2,43 (0,468 kPa) i 1,88 (0,234 kPa). Vreme odziva se povećalo sa smanjenjem parcijalnog pritiska vodene pare od 1,0 min, 2,5 min, 4,2 min i 4,7 min, dok se obrnuti trend može uočiti za vremena oporavka: 11,0 min, 10,5 min, 6,8 min i 6,0 min. Poređenjem intenziteta prvog i poslednjeg pika sa Slike 47 se može uočiti da je vreme do uklanjanja prvih 90 % vode relativno kratko i iznosi samo 10 s. Ovo ukazuje na veoma visoku osetljivost BCI25 na vodenu paru i sposobnost brzog oporavka senzora.



Slika 47. Odziv senzora vodene pare u formi poroznog filma na smeše gasova sa različitim parcijalnim pritiscima vodene pare na 500 °C.

Koncentracija molekula vode rastvorenih u senzorskom materijalu je proporcionalna parcijalnom pritisku vodene pare, što se može predstaviti sledećom relacijom [19]:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^x \quad (58)$$

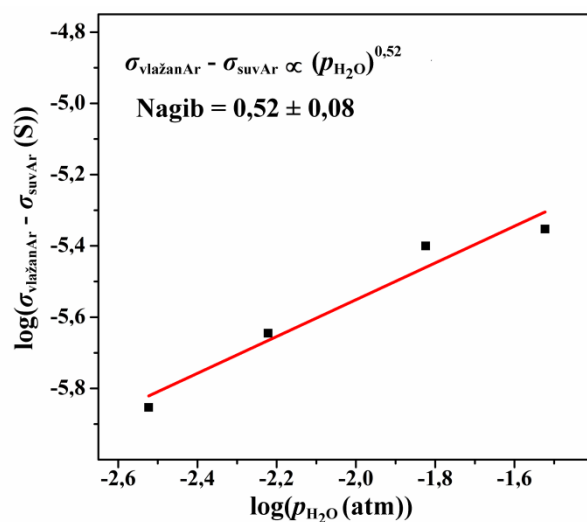
gde je $0 < x < 1$ i obično iznosi oko 0,5. Pošto je razlika provodljivosti u suvoj i vlažnoj atmosferi proporcionalna koncentraciji rastvorene vode unutar kristalne rešetke, može se napisati i u obliku:

$$\sigma_{\text{suvAr}} - \sigma_{\text{vlažanAr}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^x \quad (59)$$

Logaritmovanjem ove relacije se dobija linearna zavisnost data izrazom:

$$\log(\sigma_{\text{suvAr}} - \sigma_{\text{vlažanAr}}) \propto x \log(p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (60)$$

Na Slici 48 je predstavljena logaritamska zavisnost razlike provodljivosti u suvom i vlažnom argonu od parcijalnog pritiska vodene pare. Izračunati nagib prave dobijene utačnjavanjem rezultata iznosi 0,52 što je veoma blisko tipičnoj vrednosti od ~0,5 [19].



Slika 48. Logaritamska zavisnost razlike provodljivosti u suvom i vlažnom argonu od parcijalnog pritiska vodene pare.

6 ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitana je struktura i stabilnost barijum-cerijum-indijum-oksida ($\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$) u širokom opsegu koncentracija indijuma u ulozi dopanta na mestu cerijuma ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35$ i $0,40$), kao i funkcionalnost materijala optimalnog sastava za primenu u gorivnim ćelijama i gasnim sensorima. Prahovi su sintetisani metodom samosagorevanja, imajući u vidu da ova metoda omogućava dobijanje prahova velike specifične površine što olakšava njihovo procesiranje u tanke elektrolitne slojeve.

Rendgenskom difrakcionom analizom prahova dobijenih metodom samosagorevanja je utvrđeno da svi $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ uzorci imaju perovskitnu kristalnu strukturu prostorne grupe $Pnma$. Prahovi sa koncentracijom indijuma većom od 20 % (mol.) sadrže In_2O_3 kao sekundarnu fazu koja nema sposobnost provođenja protona. Parametri jedinične ćelije se ne menjaju proporcionalno u celom opsegu koncentracija indijuma, pri čemu se parametri jedinične ćelije proporcionalno smanjuju sa povećanjem koncentracije dopanta do 25 % (mol.). Iznad ove koncentracije parametri a i c se i dalje smanjuju sa povećanjem koncentracije dopanta, dok se parametar b povećava, tako da je uzorak BCI25 na granici da zadrži početnu simetriju jedinične ćelije. Promena simetrije jedinične ćelije dovodi do cepanja difrakcionih maksimuma i pomeranja njihovog položaja kod uzoraka sa koncentracijom dopanta većom od 25 % (mol.). Optimizacijom procesa sinterovanja utvrđeno je da se visoke relativne gustine ($> 90\% \rho_t$) postižu za uzorke u celom opsegu koncentracija dopanta na temperaturi sinterovanja od $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Relativna gustina uzoraka se povećava sa porastom koncentracije indijuma i dostiže najvišu vrednost kod uzorka BCI25 ($98\% \rho_t$), dok kod uzoraka sa većom koncentracijom dopanta blago opada. Povećanje temperature sinterovanja utiče na mikrostrukturu što se odražava kroz povećanje veličine zrna. Distribucija veličine zrna je multimodalna za sve uzorke i srednja vrednost veličine zrna raste sa porastom koncentracije indijuma od $0,3\text{ }\mu\text{m}$ za BCI5 do $0,5\text{ }\mu\text{m}$ za BCI25 i BCI40 sinterovane na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ i od $0,8\text{ }\mu\text{m}$ za BCI5 do $1,4\text{ }\mu\text{m}$ za BCI25 i BCI40 sinterovane na $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Povećanje koncentracije indijuma do 25 % (mol.) dovodi do povećanja veličine zrna, što je i očekivano s obzirom na to da indijum poboljšava sinterabilnost prahova. Dalje povećanje koncentracije dopanta ne utiče na mikrostrukturu. Uzorak BCI25 sinterovan na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ se izdvaja iz ove serije uzoraka po svojim optimalnim strukturnim i mikrostrukturnim svojstvima: najvećom relativnom gustinom i srednjom veličinom zrna, očuvanom simetrijom jedinične ćelije, kao i odsustvom sekundarne faze koja bi mogla negativno da utiče na protonsku provodnost uzorka.

Električna karakterizacija sinterovanih uzoraka $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ je izvršena u atmosferi vlažnog vodonika. Provodljivost uzoraka rasla je povećanjem temperature sinterovanja, kao i sadržaja indijuma i dostigla maksimalnu vrednost za uzorak sa 25 % (mol.) dopanta (BCI25). Blagi pad ukupne provodljivosti kod uzoraka sa koncentracijom indijuma većom od 25 % (mol.) se može objasniti prisustvom sekundarne faze, manjom relativnom gustinom, smanjenjem jedinične ćelije i promenom u proporciji jedinične ćelije. Najviše vrednosti specifične provodljivosti su dobijene za BCI25 na temperaturi od $700\text{ }^\circ\text{C}$ i iznose $0,0042\text{ S cm}^{-1}$ i $0,0052\text{ S cm}^{-1}$ za uzorke sinterovane na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ i $1300\text{ }^\circ\text{C}$, redom. Takođe, indijum se pokazao kao pogodan izbor za dopiranje barijum-cerijum-oksida jer poboljšava njegovu hemijsku stabilnost u atmosferi koja sadrži CO_2 povećavajući kiselost kristalne rešetke. Kod uzorka BCI25 nisu uočene promene u strukturi posle izlaganja atmosferi CO_2 , za razliku od uzoraka BCI15 i BCI20 gde su uočeni difrakcioni maksimumi niskog intenziteta na $\sim 24^\circ 2\theta$, koji ukazuju na prisustvo karbonatne faze.

BCI25 se zbog svoje provodljivosti i hemijske stabilnosti pokazao kao pogodan materijal za konstrukciju gorivnih ćelija. Provodljivost BCI25 je nešto niža od literaturnih vrednosti za protonske provodnike što se može kompenzovati nanošenjem tankog elektrolitnog sloja u konfiguraciji gorivne ćelije sa nosećom anodom. Gorivna ćelija Ni-BCI25 || BCI25 || LSCF-BCI25 sinterovana na 1300 °C postiže maksimalnu izlaznu snagu od 264 mW cm⁻² na 700 °C što je uporedivo sa optimalnim rezultatima u literaturi. Visoke vrednosti maksimalne izlazne snage su posledica guste mikrostrukture i visoke provodljivosti BCI25 sinterovanog na 1300 °C koji se u ćeliji nalazi u obliku tankog elektrolitnog sloja debljine 20 μm – 25 μm. Sa obe strane elektrolitnog sloja nalaze se porozne elektrode koje omogućavaju difuziju gasova i njihovu reakciju na trostrukoj granici faza.

Uzorak BCI25 je dodatno okarakterisan u atmosferama suvog i vlažnog argona u temperaturnom opsegu 250 °C – 700 °C. Izlaganjem uzorka BCI25 atmosferi vlažnog argona primećeno je da dolazi do naglog pada impedanse, što ukazuje na njegovu osetljivost na prisustvo vlage, a time i na potencijalnu primenu ovog materijala kao senzora vodene pare. Prema Arenijusovoj zavisnosti odnos $|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$ je veći na nižim temperaturama, ali je temperatura od 500 °C odabrana kao optimalna za merenje jer su na nižim temperaturama vrednosti impedanse suviše visoke, time su i izmereni rezultati manje pouzdani. Senzorska svojstva BCI25 u formi filma su ispitana u uslovima različitih koncentracija vodene pare. Osetljivost filma na prisustvo vodene pare u atmosferi se nije značajno razlikovala od osetljivosti sinterovanog uzorka. Za oba uzorka je odnos $|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}}$ na 500 °C iznosio ~4, dok se sa povećanjem temperature smanjivao. Sa druge strane, vremena odziva i oporavka su bila mnogo kraća za porozni film (1 min i 11 min, redom), nego za sinterovani uzorak debljine 80 μm (11 min i 33 min, redom), zbog spore difuzije protona kroz gust keramički materijal. Osetljivost filma se smanjivala sa smanjenjem parcijalnog pritiska vodene pare dok je značajna osetljivost ($|Z|_{\text{suvAr}}/|Z|_{\text{vlažanAr}} = 1,88$) zabeležena čak i na 230 Pa. Histerezis impedanse u suvom argonu je bio oko 3 %, dok je u atmosferi zasićenog vlažnog argona iznosio 0,6 % između prva dva ciklusa, što ukazuje na dobru stabilnost, mogućnost ponovne upotrebe i osetljivost BCI25 kao visokotemperaturnog senzora vodene pare.

Na osnovu sveobuhvatne analize eksperimentalnih podataka, može se zaključiti da je dopiranje BaCeO₃ indijumom optimalne koncentracije od 25 % (mol.) doprinelo poboljšanju njegovih svojstava. Funkcionalnost i potencijalna primena BCI25 kao elektrolita za gorivne ćelije je potvrđena vrednostima gustine izlazne snage, koje su uporedive sa dostupnim literaturnim podacima za materijale sličnog ili drugog sastava, dok je njegova prednost u odnosu na njih stabilnost u atmosferi CO₂. To može proširiti izbor goriva za rad gorivnih ćelija i na ona čijim se razlaganjem CO₂ oslobađa. S druge strane, pokazano je da se ovakav materijal može koristiti kao visokotemperaturni senzor vlage, sa optimalnim režimom rada na 500 °C.

7 LITERATURA

- [1] R.J.D. Tilley, *Perovskites structure–property relationships*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, ISBN 9781118935668.
- [2] C. Si, W. Zhang, Q. Lu, E. Guo, Z. Yang, J. Chen, X. He, J. Luo, Recent advances in perovskite catalysts for efficient overall water splitting, *Catalysts*. 12 (2022) 601. <https://doi.org/10.3390/catal12060601>.
- [3] J.J. Alvarado Flores, Análisis de la estructura perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 56 (2017) 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.003>.
- [4] T. Ishihara, *Structure and Properties of Perovskite Oxides*, iz: T. Ishihara (Ed.), *Perovskite oxide solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 2009: pp. 1–16, ISBN 978-0-387-77707-8. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>.
- [5] L. Yang, X. Kong, F. Li, H. Hao, Z. Cheng, H. Liu, J.-F. Li, S. Zhang, Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications, *Prog. Mater. Sci.* 102 (2019) 72–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.005>.
- [6] N. Nuraje, K. Su, Perovskite ferroelectric nanomaterials, *Nanoscale*. 5 (2013) 8752–8780. <https://doi.org/10.1039/c3nr02543h>.
- [7] J. Hao, W. Li, J. Zhai, H. Chen, Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 135 (2019) 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.08.001>.
- [8] Z. Xiao, Y. Zhou, H. Hosono, T. Kamiya, N.P. Padture, Bandgap optimization of perovskite semiconductors for photovoltaic applications, *Chem. – A Eur. J.* 24 (2018) 2305–2316. <https://doi.org/10.1002/chem.201705031>.
- [9] C. Collignon, X. Lin, C.W. Rischau, B. Fauqué, K. Behnia, Metallicity and superconductivity in doped strontium titanate, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 10 (2019) 25–44. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013144>.
- [10] J. Lu, Y. Li, Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: a review, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 9736–9754. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05699-8>.
- [11] N. Han, Z. Shen, X. Zhao, R. Chen, V.K. Thakur, Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons, *Sci. Total Environ.* 806 (2022) 151213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151213>.
- [12] W.E. Aryton, J. Perry, Ice as an electrolyte, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 4 (1877) 114–124. <https://doi.org/10.1080/14786447708639307>.
- [13] K. Kordesch, G. Simader, *Fuel cells and their applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996, ISBN 3-527-28579-2.
- [14] A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, N.M. Shchagina, Superior conductivity and phase transitions in CsHSO_4 and CsHSeO_4 crystals, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 36 (1982) 459–462.
- [15] G. Alberti, E. Torracca, Electrical conductance of amorphous zirconium phosphate in various salt forms, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1093–1099. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80329-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80329-X).
- [16] H. Iwahara, T. Esaka, T. Sato, T. Takahashi, Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = La-Yb), *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 173–180. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90328-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90328-5).
- [17] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its

- application to steam electrolysis for hydrogen production, *Solid State Ionics*. 3–4 (1981) 359–363. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90113-2).
- [18] A. Mitsui, M. Miyayama, H. Yanagida, Evaluation of the activation energy for proton conduction in perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*. 22 (1987) 213–217. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90035-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(87)90035-X).
- [19] W. Wang, A.V. Virkar, A conductimetric humidity sensor based on proton conducting perovskite oxides, *Sensors Actuators B Chem.* 98 (2004) 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.10.035>.
- [20] C. Wang, J. Yang, J. Li, C. Luo, X. Xu, F. Qian, Solid-state electrochemical hydrogen sensors: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 48 (2023) 31377–31391. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.167>.
- [21] S.S. Hashim, M.R. Somalu, K.S. Loh, S. Liu, W. Zhou, J. Sunarso, Perovskite-based proton conducting membranes for hydrogen separation: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 15281–15305. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.045>.
- [22] M.K. Hossain, R. Chanda, A. El-Denglawey, T. Emrose, M.T. Rahman, M.C. Biswas, K. Hashizume, Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 23725–23748. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.167>.
- [23] D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras, Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *Prog. Mater. Sci.* 75 (2016) 38–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.001>.
- [24] T. Norby, Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics*. 125 (1999) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00152-6).
- [25] P. Knauth, M.L. Di Vona, Inorganic solid proton conductors, in: P. Knauth, M.L. Di Vona (Eds.), *Solid state prot. conduct.*, John Wiley & Sons Ltd., 2012: pp. 371–394. <https://doi.org/10.1002/9781119962502>.
- [26] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637–4678. <https://doi.org/10.1021/cr020715f>.
- [27] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.* 244 (1995) 456–462. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J).
- [28] K.D. Kreuer, Mechanisms of proton conduction in perovskite-type oxides, in: T. Ishihara (Ed.), *Perovskite oxide solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 2009: pp. 261–272, ISBN 978-0-387-77707-8. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>.
- [29] W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier, A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO₃, *Solid State Ionics*. 86–88 (1996) 647–652. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00229-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00229-9).
- [30] R.M. Badger, The relation between the energy of a hydrogen bond and the frequencies of the O–H bands, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 288–289. <https://doi.org/10.1063/1.1750645>.
- [31] M. Pionke, T. Mono, W. Schweika, T. Springer, H. Schober, Investigation of the hydrogen mobility in a mixed perovskite: Ba[Ca_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}]O_{3-x/2} by quasielastic neutron scattering, *Solid State Ionics*. 97 (1997) 497–504. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00077-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00077-5).
- [32] T. Matzke, U. Stimming, C. Karmonik, M. Soetratmo, R. Hempelmann, F. Güthoff,

Quasielastic thermal neutron scattering experiment on the proton conductor $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{H}_{0.02}\text{O}_{2.985}$, *Solid State Ionics*. 86–88 (1996) 621–628. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00223-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00223-8).

- [33] R. Hempelmann, M. Soetratmo, O. Hartmann, R. Wäppling, Muon diffusion and trapping in proton conducting oxides, *Solid State Ionics*. 107 (1998) 269–280. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00543-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00543-2).
- [34] W. Münch, K.-D. Kreuer, G. Seifertli, J. Majer, A quantum molecular dynamics study of proton diffusion in SrTiO_3 and CaTiO_3 , *Solid State Ionics*. 125 (1999) 39–45. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00156-3).
- [35] P. Murugaraj, K.D. Kreuer, T. He, T. Schober, J. Maier, High proton conductivity in barium yttrium stannate $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$, *Solid State Ionics*. 98 (1997) 1–6. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00102-1](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00102-1).
- [36] Y.-C. Jeong, B.-K. Kim, Y.-C. Kim, Proton migration in bulk orthorhombic barium cerate using density functional theory, *Solid State Ionics*. 259 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.02.010>.
- [37] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras, BaCeO_3 : Materials development, properties and application, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 72–129. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.08.001>.
- [38] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [39] K. Knight, Structural phase transitions in BaCeO_3 , *Solid State Ionics*. 74 (1994) 109–117. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90199-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90199-6).
- [40] Y.-C. Jeong, D.-H. Kim, B.-K. Kim, Y.-C. Kim, Intra-octahedral proton transfer in bulk orthorhombic perovskite barium cerate, *Solid State Ionics*. 226 (2012) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.08.018>.
- [41] W. Münch, K.D. Kreuer, Adams, G. Seifert, J. Maier, The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: A case study of Y-doped BaCeO_3 and SrCeO_3 , *Phase Transitions*. 68 (1999) 567–586. <https://doi.org/10.1080/01411599908224535>.
- [42] A. Radojković, M. Žunić, S.M. Savić, G. Branković, Z. Branković, Chemical stability and electrical properties of Nb doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a high temperature proton conducting electrolyte for IT-SOFC, *Ceram. Int.* 39 (2013) 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.026>.
- [43] L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, E. Traversa, Sinteractivity, proton conductivity and chemical stability of $\text{BaZr}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells (SOFCs), *Solid State Ionics*. 196 (2011) 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.06.014>.
- [44] H. Matsumoto, Proton conduction in cerium- and zirconium-based perovskite oxides, iz: T. Ishihara (Ed.), *Perovskite oxide solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 2009: pp. 243–260, ISBN 978-0-387-77707-8. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>.
- [45] T. Norby, Proton conductivity in perovskite oxides, iz: T. Ishihara (Ed.), *Perovskite oxide solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 2009: pp. 217–242, ISBN 978-0-387-77707-8. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>.
- [46] H. Iwahara, Ionic conduction in perovskite-type compounds, iz: T. Ishihara (Ed.), *Perovskite oxide solid oxide fuel cells*, Springer, Dordrecht Heidelberg London New York, 2009: pp.

45–64, ISBN 978-0-387-77707-8. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5>.

- [47] H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara, Relation between proton and hole conduction in $\text{SrCeO}_{3-\delta}$ based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures, *Solid State Ionics*. 11 (1983) 117–124. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90048-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90048-6).
- [48] C. Kjølsest, L.-Y. Wang, R. Haugsrud, T. Norby, Determination of the enthalpy of hydration of oxygen vacancies in Y-doped BaZrO_3 and BaCeO_3 by TG-DSC, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 1740–1745. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.005>.
- [49] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting materials for technological applications, *Solid State Ionics*. 97 (1997) 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00082-9).
- [50] N.A. Mazlan, N. Osman, A.M. Md Jani, M.H. Yaakob, Role of ionic and nonionic surfactant on the phase formation and morphology of $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ solid solution, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 78 (2016) 50–59. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3938-3>.
- [51] A. Radojković, M. Žunić, S.M. Savić, S. Perać, D. Luković Golić, Z. Branković, G. Branković, Co-doping as a strategy for tailoring the electrolyte properties of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8279–8285. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.134>.
- [52] M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, M. Gabás, P. Nunez, Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors, *J. Power Sources*. 196 (2011) 3461–3469. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.120>.
- [53] C. Kjølsest, H. Fjeld, Ø. Prytz, P.I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud, T. Norby, Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.014>.
- [54] E. Barsoukov, R.J. Macdonald, *Frontmatter impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, ISBN 0-471-64749-7. <https://doi.org/10.1002/0471716243>.
- [55] S. Pandey, D. Kumar, O. Parkash, L. Pandey, Impedance spectroscopy: A powerful technique for study of electronic ceramics, in: D. Eliche Quesada, L. Perez Villarejo, P. Sánchez Soto (Eds.), *Ceramic Materials - Synthesis, Characterization, Applications and Recycling*, IntechOpen, 2019, ISBN 978-1-78985-774-0. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81398>.
- [56] S. Pandey, D. Kumar, O. Parkash, L. Pandey, Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics, *Integr. Ferroelectr.* 183 (2017) 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>.
- [57] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 , *Solid State Ionics*. 138 (2000) 91–98. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00777-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00777-3).
- [58] E. Di Bartolomeo, A. D’Epifanio, C. Pugnali, F. Giannici, A. Longo, A. Martorana, S. Licocchia, Structural analysis, phase stability and electrochemical characterization of Nb doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ electrolyte for IT-SOFCs, *J. Power Sources*. 199 (2012) 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.038>.
- [59] C. Zuo, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, Composite $\text{Ni-Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_3$ membrane for hydrogen separation, *J. Power Sources*. 159 (2006) 1291–1295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.042>.
- [60] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4355–4369.

<https://doi.org/10.1039/b902343g>.

- [61] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara, Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) 77–80. <https://doi.org/10.1149/1.2458743>.
- [62] S. Ricote, N. Bonanos, Enhanced sintering and conductivity study of cobalt or nickel doped solid solution of barium cerate and zirconate, *Solid State Ionics.* 181 (2010) 694–700. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.007>.
- [63] J. Lv, L. Wang, D. Lei, H. Guo, R.V. Kumar, Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors BaCe_{0.45}Zr_{0.45}M_{0.1}O_{3-δ} (M = In, Y, Gd, Sm), *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 376–382. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.103>.
- [64] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions, *Solid State Ionics.* 125 (1999) 355–367. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00196-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00196-4).
- [65] D. Makovec, Z. Samardžija, D. Kolar, Solid solubility of neodymium in BaCeO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 3145–3150. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03243.x>.
- [66] J. Wu, R.A. Davies, M.S. Islam, S.M. Haile, Atomistic study of doped BaCeO₃: Dopant site-selectivity and cation nonstoichiometry, *Chem. Mater.* 17 (2005) 846–851. <https://doi.org/10.1021/cm048763z>.
- [67] L. Bi, Z. Tao, C. Liu, W. Sun, H. Wang, W. Liu, Fabrication and characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes, *J. Memb. Sci.* 336 (2009) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.042>.
- [68] L. Bi, S. Zhang, L. Zhang, Z. Tao, H. Wang, W. Liu, Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 2421–2425. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.087>.
- [69] S. Wang, J. Shen, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Cao, X. Guan, Y. Wang, Z. Wei, M. Chen, Further optimization of barium cerate properties via co-doping strategy for potential application as proton-conducting solid oxide fuel cell electrolyte, *J. Power Sources.* 387 (2018) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.054>.
- [70] C.T.G. Petit, S. Tao, Structure and conductivity of praseodymium and yttrium co-doped barium cerates, *Solid State Sci.* 17 (2013) 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.12.004>.
- [71] B. Zhu, Y. Mi, C. Xia, B. Wang, J.-S. Kim, P. Lund, T. Li, A nanoscale perspective on solid oxide and semiconductor membrane fuel cells: materials and technology, *Energy Mater.* 1 (2021) 100002. <https://doi.org/10.20517/energymater.2021.03>.
- [72] R.-T. Wang, H.-Y. Chang, J.-C. Wang, An overview on the novel core-shell electrodes for solid oxide fuel cell (SOFC) using polymeric methodology, *Polymers.* 13 (2021) 2774. <https://doi.org/10.3390/polym13162774>.
- [73] G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*, CRC Press LLC, Boca Raton London New York Washington, D.C, 2003, ISBN 0-8493-0877-1.
- [74] M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, A. Ali, P. Tiwari, B. Zhu, A. Rafique, A. Ali, M. Kaleem Ullah, A. Usman, A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance, *Appl. Sci.* 6 (2016) 75. <https://doi.org/10.3390/app6030075>.
- [75] S.C. Singhal, K. Kendal, *High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals,*

design and applications, Elsevier, 2003, ISBN 978-1-85617-387-2.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-387-2.X5016-8>

- [76] L. Agun, H. Abd Rahman, S. Ahmad, A. Muchtar, Durability and stability of LSCF composite cathode for intermediate-low temperature of solid oxide fuel cell (IT-LT SOFC): Short Review, *Adv. Mater. Res.* 893 (2014) 732–737. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.893.732>.
- [77] S.K. Burnwal, S. Bharadwaj, P. Kistaiah, Review on MIEC cathode materials for solid oxide fuel cells, *J. Mol. Eng. Mater.* 04 (2016) 1630001. <https://doi.org/10.1142/S2251237316300011>.
- [78] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 529–533. <https://doi.org/10.1149/1.2095649>.
- [79] W. Jamsak, S. Assabumrungrat, P.L. Douglas, N. Laosiripojana, R. Suwanwarangkul, S. Charojrochkul, E. Croiset, Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: Proton and oxygen ion conductors, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.003>.
- [80] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, Mathematical modelling of proton-conducting solid oxide fuel cells and comparison with oxygen-ion-conducting counterpart, *Fuel Cells.* 7 (2007) 269–278. <https://doi.org/10.1002/fuce.200600049>.
- [81] R. Lan, S. Tao, Proton-conducting materials as electrolytes for solid oxide fuel cells, in: S.P. Jiang, Y. Yan (Eds.), *Mater. high-temperature fuel cells*, 1st Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013: pp. 133–158, ISBN 9783527330416. <https://doi.org/10.1002/9783527644261.ch4>.
- [82] N.L.R.M. Rashid, A.A. Samat, A.A. Jais, M.R. Somalu, A. Muchtar, N.A. Baharuddin, W.N.R. Wan Isahak, Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell, *Ceram. Int.* 45 (2019) 6605–6615. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.045>.
- [83] M. Wang, L. Qiu, Mixed conduction in BaCe_{0.8}Pr_{0.2}O_{3-δ} ceramic, *Chinese J. Chem. Phys.* 21 (2008) 286–290. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/21/03/286-290>.
- [84] N.V. Sharova, V.P. Gorelov, Characteristics of proton-conducting electrolytes BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.16) in moist air, *Russ. J. Electrochem.* 41 (2005) 1001–1007. <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0169-x>.
- [85] S. Yamaguchi, Thermal lattice expansion behavior of Yb-doped BaCeO₃, *Solid State Ionics.* 162–163 (2003) 23–29. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00249-2).
- [86] N.I. Matskevich, T. Wolf, M.Y. Matskevich, T.I. Chupakhina, Preparation, stability and thermodynamic properties of Nd- and Lu-doped BaCeO₃ proton-conducting ceramics, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 1477–1482. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800589>.
- [87] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃, *J. Power Sources.* 181 (2008) 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.036>.
- [88] N. Maffei, L. Pelletier, J.P. Charland, A. McFarlan, An ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting electrolyte, *J. Power Sources.* 162 (2006) 165–167. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.056>.
- [89] C. Chen, G. Ma, Proton conduction in BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-α} at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 69–72. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.108>.

- [90] N.I. Matskevich, T.A. Wolf, The enthalpies of formation of $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$ (RE = Eu, Tb, Gd), *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 225–228. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.08.006>.
- [91] W.B. Wang, J.W. Liu, Y.D. Li, H.T. Wang, F. Zhang, G.L. Ma, Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO_3 ceramics at intermediate temperature, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 667–671. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.008>.
- [92] M.-Y. Wang, L.-G. Qiu, G.-L. Ma, Ionic conduction in $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$, *Chinese J. Chem.* 25 (2007) 1273–1277. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790236>.
- [93] J. Yin, X. Wang, J. Xu, H. Wang, F. Zhang, G. Ma, Ionic conduction in $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Er}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure, *Solid State Ionics*. 185 (2011) 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.12.018>.
- [94] L. Qiu, M. Wang, Ionic conduction and fuel cell performance of $\text{Ba}_{0.98}\text{Ce}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ Ceramic, *Chinese J. Chem. Phys.* 23 (2010) 707–712. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/23/06/707-712>.
- [95] Y.-J. Gu, Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, F.-Y. Yan, Y. Zhou, Structure and electrical conductivity of $\text{BaCe}_{0.85}\text{Ln}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Gd, Y, Yb) ceramics, *Electrochim. Acta.* 105 (2013) 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.034>.
- [96] G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, R. Gerbasi, Role of synthetic route on the transport properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ proton conductor, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.011>.
- [97] N.I. Matskevich, Enthalpy of formation of $\text{BaCe}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}(\text{s})$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (2007) 955–958. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8559-9>.
- [98] F. Zhao, F. Chen, Performance of solid oxide fuel cells based on proton-conducting $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 11194–11199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.073>.
- [99] C. Zhang, H. Zhao, Influence of In content on the electrical conduction behavior of Sm- and In-co-doped proton conductor $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*. 206 (2012) 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.026>.
- [100] X. Su, Q. Yan, X. Ma, W. Zhang, C. Ge, Effect of co-dopant addition on the properties of yttrium and neodymium doped barium cerate electrolyte, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1041–1045. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.047>.
- [101] Y.C. Lee, I.M. Hung, S.L. Chang, C.J. Ciou, J.S. Wu, The effects of doped Nd on conductivity and phase stability of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based electrolyte for solid oxide fuel cell, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 3137–3143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.003>.
- [102] K. Xie, R. Yan, X. Chen, D. Dong, S. Wang, X. Liu, G. Meng, A new stable BaCeO_3 -based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.* 472 (2009) 551–555. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.036>.
- [103] K. Xie, R. Yan, X. Xu, X. Liu, G. Meng, A stable and thin $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane prepared by simple all-solid-state process for SOFC, *J. Power Sources*. 187 (2009) 403–406. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.007>.
- [104] R. Yan, Q. Wang, K. Xie, A stable and easily sintering $\text{BaCe}_{0.7}\text{Sn}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for solid oxide fuel cells, *Ionics*. 15 (2009) 501–505. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0282-4>.
- [105] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licocchia, E. Traversa, Tailoring the chemical

stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), *Solid State Ionics*. 179 (2008) 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.002>.

- [106] W. Zajac, E. Hanc, A. Gorzkowska-Sobas, K. Świerczek, J. Molenda, Nd-doped $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors for application in conversion of CO_2 into liquid fuels, *Solid State Ionics*. 225 (2012) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.05.024>.
- [107] S.J. Zhan, X.F. Zhu, W.P. Wang, W.S. Yang, Stability and transport conductivity of perovskite type $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Adv. Mater. Res.* 554–556 (2012) 404–407. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.554-556.404>.
- [108] A. Pandiyan, A. Uthayakumar, R. Subrayan, S.W. Cha, S.B. Krishna Moorthy, Review of solid oxide electrolysis cells: A clean energy strategy for hydrogen generation, *Nanomater. Energy*. 8 (2019) 2–22. <https://doi.org/10.1680/jnaen.18.00009>.
- [109] C. Graves, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, S.B. Simonsen, M.B. Mogensen, Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation, *Nat. Mater.* 14 (2015) 239–244. <https://doi.org/10.1038/nmat4165>.
- [110] C. Yang, R. Guo, X. Jing, P. Li, J. Yuan, Y. Wu, Degradation mechanism and modeling study on reversible solid oxide cell in dual-mode – A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 37895–37928. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.240>.
- [111] S.C. Okoro, M. Montgomery, F.J. Frandsen, K. Pantleon, Effect of water vapor on high-temperature corrosion under conditions mimicking biomass firing, *Energy & Fuels*. 29 (2015) 5802–5815. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01045>.
- [112] I.C. Kemp, Humidity Effects in Solids Drying Processes, *Meas. Control*. 40 (2007) 268–271. <https://doi.org/10.1177/002029400704000901>.
- [113] M.A. Hassen, A.G. Clarke, M.A. Swetnam, R.V. Kumar, D.J. Fray, High temperature humidity monitoring using doped strontium cerate sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 69 (2000) 138–143. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00530-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00530-X).
- [114] M. Zhou, A. Ahmad, Sol-gel processing of In-doped CaZrO_3 solid electrolyte and the impedimetric sensing characteristics of humidity and hydrogen, *Sensors Actuators B Chem.* 129 (2008) 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.022>.
- [115] X. Chen, L. Rieth, M.S. Miller, F. Solzbacher, High temperature humidity sensors based on sputtered Y-doped BaZrO_3 thin films, *Sensors Actuators B Chem.* 137 (2009) 578–585. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.024>.
- [116] X. Chen, L. Rieth, M.S. Miller, F. Solzbacher, Pulsed laser deposited Y-doped BaZrO_3 thin films for high temperature humidity sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 142 (2009) 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.041>.
- [117] A. Boultif, D. Louër, Powder pattern indexing with the dichotomy method, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 724–731. <https://doi.org/10.1107/S0021889804014876>.
- [118] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447–452. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0).
- [119] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter*. 192 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- [120] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer Science &

Business Media, New York, NY, USA, 2004, ISBN 978-90-481-6633-6.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>.

- [121] M. Žunić, G. Branković, C.R. Foschini, M. Cilense, E. Longo, J.A. Varela, Influence of the indium concentration on microstructural and electrical properties of proton conducting NiO-BaCe_{0.9-x}In_xY_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for IT-SOFC application, *J. Alloys Compd.* 563 (2013) 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.122>.
- [122] M. Zabiszak, M. Nowak, K. Taras-Goslinska, M.T. Kaczmarek, Z. Hnatejko, R. Jastrzab, Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems, *J. Inorg. Biochem.* 182 (2018) 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017>.
- [123] R. Zhou, J. Song, Q. Yang, X.-Y. Xu, J. Xu, T. Wang, Syntheses, structures and magnetic properties of a series of 2D and 3D lanthanide complexes constructed by citric ligand, *J. Mol. Struct.* 877 (2008) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.07.027>.
- [124] E. Herdtweck, T. Kornprobst, R. Sieber, L. Straver, J. Plank, Crystal structure, synthesis, and properties of *tri*-calcium *di*-citrate *tetra*-hydrate [Ca₃(C₆H₅O₇)₂(H₂O)₂]·2H₂O, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 637 (2011) 655–659. <https://doi.org/10.1002/zaac.201100088>.
- [125] Y. Deng, Z. Zhou, Manganese citrate complexes: syntheses, crystal structures and thermal properties, *J. Coord. Chem.* 62 (2009) 778–788. <https://doi.org/10.1080/00958970802376257>.
- [126] S. Banerjee, P. Sujatha Devi, Effect of citrate to nitrate ratio on the decomposition characteristics and phase formation of alumina, *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (2007) 699–706. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8525-6>.
- [127] L.R. Pederson, G.D. Maupin, W.J. Weber, D.J. McReady, R.W. Stephens, Combustion synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-x}: glycine/metal nitrate method, *Mater. Lett.* 10 (1991) 437–443. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90235-X](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90235-X).
- [128] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, J. Guo, Alumina precursors produced by gel combustion, *Ceram. Int.* 33 (2007) 361–363. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.004>.
- [129] M. Blanco López, G. Fourlaris, B. Rand, F. Riley, Characterization of barium titanate powders: Barium carbonate identification, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1777–1786. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01999.x>.
- [130] M. Amsif, D. Marrero-López, A. Magrasó, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez, Synthesis and characterisation of BaCeO₃-based proton conductors obtained from freeze-dried precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.001>.
- [131] M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez, Effect of sintering aids on the conductivity of BaCe_{0.9}Ln_{0.1}O_{3-δ}, *J. Power Sources.* 196 (2011) 9154–9163. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.086>.
- [132] S.K. Rakshit, S.C. Parida, Mohini, Z. Singh, B.K. Sen, Thermodynamic stabilities of strontium and barium cerates using Knudsen effusion quadrupole mass spectrometry, *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.057>.
- [133] T. Scherban, W.-K. Lee, A.S. Nowick, Bulk protonic conduction in Yb-doped SrCeO₃ and BaCeO₃, *Solid State Ionics.* 28–30 (1988) 585–588. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80106-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80106-1).
- [134] T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo, H. Iwahara, Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO₃, *Solid State Ionics.* 47 (1991) 271–275. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90249-B](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90249-B).

- [135] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, M. Kleitz, Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2311–2316. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.032>.
- [136] A.V. Orlov, A.L. Vinokurov, O.A. Shlyakhtin, Y.D. Tretyakov, Low-temperature sintering of BaZrO₃ and BaCeO₃ barrier materials, *Mendeleev Commun.* 14 (2004) 163–165. <https://doi.org/10.1070/MC2004v014n04ABEH001967>.
- [137] A. Chakroborty, A. Das Sharma, B. Maiti, H. Maiti, Preparation of low-temperature sinterable BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O₃ powder by autoignition technique, *Mater. Lett.* 57 (2002) 862–867. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00886-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00886-8).
- [138] S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, Y. Awakura, Fabrication and electrical characterization of 15% yttrium-doped barium zirconate-nitrate freeze drying method combined with vacuum heating, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3872–3879. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.140>.
- [139] A. Radojković, M. Žunić, S.M. Savić, G. Branković, Z. Branković, Enhanced stability in CO₂ of Ta doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolyte for intermediate temperature SOFCs, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2631–2637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.028>.
- [140] M. Hakim, J.H. Joo, C.-Y. Yoo, B.-K. Kim, J.H. Yu, Enhanced chemical stability and sinterability of refined proton-conducting perovskite: Case study of BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ}, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1855–1863. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.033>.
- [141] A. Radojković, S.M. Savić, S. Pršić, Z. Branković, G. Branković, Improved electrical properties of Nb doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} electrolyte for intermediate temperature SOFCs obtained by autocombustion method, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.189>.
- [142] A. Radojković, S.M. Savić, N. Jović, J. Ćirković, Ž. Despotović, A. Ribić, Z. Branković, G. Branković, Structural and electrical properties of BaCe_{0.9}Ee_{0.1}O_{2.95} electrolyte for IT-SOFCs, *Electrochim. Acta.* 161 (2015) 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.075>.
- [143] R. Muhammad, Y. Iqbal, C.R. Rambo, Structure–property relationship in NaCa₄B₅O₁₇ (B = Nb, Ta) perovskites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 2161–2166. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2662-z>.
- [144] G. Shuster, O. Kreinin, E. Lakin, N.P. Kuzmina, E. Zolotoyabko, MOCVD growth of barium–strontium titanate films using newly developed barium and strontium precursors, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4658–4661. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.053>.
- [145] S.T. Jadhav, S.A. Patil, C.H. Bhosale, V.R. Puri, L.D. Jadhav, Effect of oxidant to fuel ratio on properties of yttrium doped barium cerate (BCY20), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 4854–4861. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2993-4>.
- [146] X. Guo, R. Waser, Space charge concept for acceptor-doped zirconia and ceria and experimental evidences, *Solid State Ionics.* 173 (2004) 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.053>.
- [147] F. Iguchi, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO₃ (x = 0.05, 0.10, 0.15) ceramics, *Solid State Ionics.* 178 (2007) 691–695. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.02.019>.
- [148] S. Duval, P. Holtappels, U. Vogt, E. Pomjakushina, K. Conder, U. Stimming, T. Graule, Electrical conductivity of the proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} obtained by high temperature annealing, *Solid State Ionics.* 178 (2007) 1437–1441. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.08.006>.

- [149] S. Yang, Y. Wen, S. Zhang, S. Gu, Z. Wen, X. Ye, Performance and stability of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_{0.2}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ -based materials and reversible solid oxide cells working at intermediate temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 28549–28558. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.159>.
- [150] N. Zakowsky, S. Williamson, J. Irvine, Elaboration of CO_2 tolerance limits of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes for fuel cells and other applications, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 3019–3026. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.040>.
- [151] Y. Wang, J. Huang, T. Su, W. Liu, H. Qi, J. Yang, Synthesis, microstructure and electrical properties of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: $\text{BaCe}_{0.86}\text{Y}_{0.1}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors, *Mater. Sci. Eng. B*. 196 (2015) 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.03.001>.
- [152] R.C.T. Slade, S.D. Flint, N. Singh, AC and DC electrochemical investigation of protonic conduction in calcium-doped barium cerate ceramics, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 509–513. <https://doi.org/10.1039/jm9940400509>.
- [153] M. Khandelwal, A. Venkatasubramanian, T.R.S. Prasanna, P. Gopalan, Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 559–568. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.027>.
- [154] K. Gdula-Kasica, A. Mielewczyk-Gryn, S. Molin, P. Jasinski, A. Krupa, B. Kusz, M. Gazda, Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate, *Solid State Ionics*. 225 (2012) 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.04.022>.
- [155] M. Žunić, L. Chevallier, A. Radojković, G. Branković, Z. Branković, E. Di Bartolomeo, Influence of the ratio between Ni and $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ on microstructural and electrical properties of proton conducting Ni- $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ anodes, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1157–1162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.144>.
- [156] H. Lux, “Säuren” und “Basen” im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration, *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angew. Phys. Chemie*. 45 (1939) 303–309. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19390450405>.
- [157] H. Flood, T. Förland, L.G. Sillén, A. Linnasalmi, P. Laukkanen, The acidic and basic properties of oxides., *Acta Chem. Scand.* 1 (1947) 592–604. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.01-0592>.
- [158] S. V. Bhide, A. V. Virkar, Stability of $\text{AB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ - type mixed perovskite proton conductors, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4386–4392. <https://doi.org/10.1149/1.1392648>.
- [159] F. Giannici, A. Longo, A. Balerna, K.-D. Kreuer, A. Martorana, Indium doping in barium cerate: the relation between local symmetry and the formation and mobility of protonic defects, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5714–5720. <https://doi.org/10.1021/cm701902p>.
- [160] L. Abdul Malik, N.A. Mahmud, N.S. Mohd Affandi, N.W. Mazlan, N.H.A. Zakaria, N.I. Abd Malek, O.H. Hassan, A.M. Md Jani, N. Osman, Effect of nickel oxide - Modified $\text{BaCe}_{0.54}\text{Zr}_{0.36}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ as composite anode on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 5963–5974. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.219>.
- [161] H. Shimada, T. Yamaguchi, H. Sumi, Y. Yamaguchi, K. Nomura, Y. Fujishiro, Effect of Ni diffusion into $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte during high temperature co-sintering in anode-supported solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3134–3140. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.081>.
- [162] X. Meng, N. Yang, J. Song, X. Tan, Z.-F. Ma, K. Li, Synthesis and characterization of terbium doped barium cerates as a proton conducting SOFC electrolyte, *Int. J. Hydrogen*

Energy. 36 (2011) 13067–13072. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.075>.

- [163] M. Žunić, L. Chevallier, E. Di Bartolomeo, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa, Anode supported protonic solid oxide fuel cells fabricated using electrophoretic deposition, *Fuel Cells*. 11 (2011) 165–171. <https://doi.org/10.1002/face.200900104>.
- [164] T.L. Simonenko, M.V. Kalinina, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, O.V. Glumov, N.A. Mel'nikova, I.V. Murin, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, O.A. Shilova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Synthesis of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 20345–20354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>.
- [165] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Walter de Gruyter GmbH, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [166] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008, ISBN 978-0-470-04140-6.
- [167] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- [168] D. Marrero-López, J. Canales-Vázquez, J. Ruiz-Morales, A. Rodríguez, J. Irvine, P. Núñez, Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ powders, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 1807–1816. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.005>.
- [169] M. Jebli, C. Rayssi, S. Bouzidi, J. Dhahri, M. Ben Henda, N. Zaidi, Effect of Nb substitution on the structural, dielectric and modulus character of $\text{Ba}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3$ ceramics, *Inorg. Chem. Commun.* 129 (2021) 108628. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108628>.
- [170] S. Hossain, A.M. Abdalla, N. Radenahmad, A.K.M. Zakaria, J.H. Zaini, S.M.H. Rahman, S.G. Eriksson, J.T.S. Irvine, A.K. Azad, Highly dense and chemically stable proton conducting electrolyte sintered at 1200 °C, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 894–907. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.111>.
- [171] F.W. Bezerra Lopes, M. Arab, H.P. Macedo, C.P. de Souza, J.F. de Souza, J.R. Gavarri, High temperature conduction and methane conversion capability of BaCeO_3 perovskite, *Powder Technol.* 219 (2012) 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.039>.
- [172] T. Norby, C. Niels, Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO_4 , *Solid State Ionics*. 77 (1995) 240–243. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00274-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00274-V).

8 BIOGRAFIJA

Aleksandar Malešević je rođen u Beogradu 18. januara 1984. godine. Osnovnu školu „Aca Milosavljević” završio je u Rušnju 1999. godine kada je upisao srednju Elektrotehničku školu „Nikola Tesla” u Beogradu. Hemijski fakultet, Univerziteta u Beogradu je upisao 2003. godine, smer diplomirani hemičar. Osnovne studije na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijski program – hemija, završio je 2014. godine sa prosečnom ocenom 8,29. Završni rad pod nazivom „Sinteza i karakterizacija kompleksa Ni(II) sa kondenzacionim proizvodom 2,6-diacetilpiridina i etil 3-hidrazino-3-oksopropionata” odbranio je sa ocenom 10. Po završetku osnovnih studija je upisao master studije na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju, koje je završio 2015. godine sa prosečnom ocenom 10,00. Diplomski rad pod nazivom „Kristalografska analiza (2-(piridin-2-il)-1H-indol-3-il)(3,4,5-trimetoksifenil)-metanona i njegovih kompleksa sa Cu(II) i Pd(II)” odbranio je sa ocenom 10. Doktorske studije je upisao školske 2015/2016. godine na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju pod mentorstvom prof. dr Tamare Todorović. U februaru 2018. godine je izabran u zvanje istraživač pripravnik, a od juna iste godine je zaposlen na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu. Do 31. 12. 2019. godine je bio angažovan na projektu „0 – 3d nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje” (III45007), finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kojim je rukovodio dr Goran Branković. U zvanje istraživač-saradnik izabran je 5. marta 2021. godine. Kandidat je istraživač Centra za zelene tehnologije, Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, (centar izuzetnih vrednosti). Član je Društva za keramičke materijale Srbije.

Aleksandar Malešević je do sada objavio šest naučnih radova u međunarodnim časopisima (jedan rad kategorije M21a, četiri rada iz kategorije M21 i jedan rad iz kategorije M22), od čega je prvi autor na dva rada. Deo rezultata istraživanja proisteklih iz ove doktorske disertacije, prikazan je u okviru dva naučna rada, jedan rad kategorije M21a i jedan rad kategorije M21. Pored toga, kandidat je objavio 15 saopštenja na naučnim skupovima (deset iz kategorije M34 i pet iz kategorije M64), od toga je dva saopštenja proisteklo iz ove doktorske disertacije (iz kategorije M34).

Objavljeni i saopšteni radovi koji su deo disertacije:

M21a – Rad objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti

1. **Aleksandar Malešević**, Aleksandar Radojković, Milan Žunić, Aleksandra Dapčević, Sanja Perać, Zorica Branković, Goran Branković, Evaluation of stability and functionality of $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte in a wider range of indium concentration, *Journal of Advanced Ceramics*, 11(3) (2022) 443–453, $\text{IF}_{2022} = 16,9$ (M21a, *Nauka o materijalima, keramika* 1/28). <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0547-1>.

M21 – Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **Aleksandar Malešević**, Aleksandar Radojković, Milan Žunić, Slavica M. Savić, Sanja Perać, Zorica Branković, Goran Branković, Electrical and sensing properties of indium-doped barium cerate, *Ceramics International*, 49 (2023) 15673–15679, $\text{IF}_{2022} = 5,2$ (M21, *Nauka o materijalima, keramika* 3/28). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.159>.

M34 – Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u izvodu

1. **Aleksandar Malešević**, Aleksandar Radojković, Milan Žunić, Slavica M. Savić, Sanja Perać, Zorica Branković, Goran Branković, High-temperature humidity sensing ability of indium-doped barium cerate, 7th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 7CSCS-2023, 14-16. jun 2023, str. 76-77, Beograd, Srbija, ISBN: 978-86-80109-24-4.
2. **Aleksandar Malešević**, Aleksandar Radojković, Milan Žunić, Aleksandra Dapčević, Sanja Perać, Zorica Branković, Goran Branković, Stability and functionality of $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ as a high temperature proton conducting electrolyte for solid oxide fuel cells, 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, 6CSCS-2022, 28-29. jun 2022, str. 57, Beograd, Srbija, ISBN: 987-86-80109-23-7.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime: Aleksandar Malešević

Broj indeksa: DH22/2015

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Svojstva visokotemperaturnih protonskih provodnika na bazi barijum-cerijum-indijum-oksida

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, __. __. 2024. godine

Potpis autora



Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: **Aleksandar Malešević**

Broj indeksa: **DH22/2015**

Studijski program: **Hemija**

Naslov rada: „Svojstva visokotemperaturnih protonskih provodnika na bazi barijum-cerijum-indijum-oksida”

Mentori: **dr Tamara Todorović**, redovni profesor Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i **dr Aleksandar Radojković**, viši naučni saradnik Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu.

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjenja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, _____.____.2024. godine

Potpis autora



Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković” da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

„Svojstva visokotemperaturnih protonskih provodnika na bazi barijum-cerijum-indijum-oksida”, koja je moje autorsko delo.

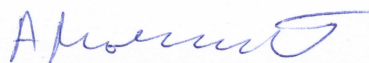
Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje. Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CCBY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CCBY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CCBY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CCBY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CCBY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CCBY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Beogradu, ____ . ____ .2024. godine

Potpis autora



1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.