

На правах рукописи



Лягаева Юлия Георгиевна

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель:

Медведев Дмитрий Андреевич,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Патракеев Михаил Валентинович,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
оксидных систем
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН

Кочетова Надежда Александровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
неорганической химии департамента
«Химический факультет» Института
естественных наук
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет им. первого Президента России Б.Н.
Ельцина»

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения РАН,
Новосибирск

Защита состоится 12 октября 2016 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

e-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru, факс: +7 (343) 374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу http://www.ihte.uran.ru/?page_id=6711.

Автореферат разослан « 29 » июля 2016 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

кандидат химических наук



Кулик Нина Павловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Высокотемпературные протонные электролиты (ВТПЭ) – это оксидные соединения, которые способны инкорпорировать водород в кристаллическую решетку. Образующиеся при этом протоны определяют возникновение протонного транспорта в сложнооксидных соединениях [1]. Протонная проводимость таких электролитов в области средних температур может превосходить ионную проводимость кислородионных электролитов на основе ZrO_2 или CeO_2 . Эта особенность открывает перспективы применения ВТПЭ в среднетемпературных электрохимических устройствах, включая твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) [2], сенсоры [3], электролизеры [4], мембранные реакторы для получения высокочистого водорода [5] и синтеза аммиака [6].

В настоящее время протонный транспорт обнаружен во многих оксидных материалах со структурой перовскита, браунмиллерита, шеелита, пироклора и флюорита [7]. Однако именно структура перовскита является наиболее благоприятной для реализации высокой протонной электропроводности. Среди систем со структурой перовскита наибольшее внимание исследователей уделено ВТПЭ на основе церата бария ($BaCeO_3$) и цирконата бария ($BaZrO_3$). Это обусловлено тем, что объемная протонная проводимость для Ва-содержащих перовскитов достигает наивысших значений по сравнению с объемной протонной проводимостью других вышеупомянутых систем [8]. Однако как церат, так и цирконат бария обладают определенными недостатками, которые ограничивают их использование в качестве электролитов: 1) низкая химическая устойчивость $BaCeO_3$ по отношению к солеобразующим компонентам газовой атмосферы (CO_2 , H_2S) и даже парам воды [9]; 2) экстремально высокие температуры спекания (1600–2100 °С), требуемые для получения газоплотных образцов на основе $BaZrO_3$ [10] и 3) низкая общая проводимость $BaZrO_3$ за счет высокого вклада зернограничного сопротивления [11].

Для твердых растворов на основе $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$ можно преодолеть отмеченные проблемы, характерные для базовых оксидов, путем подбора соотношения концентраций церия и циркония [2]. Например, материалы

состава $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x < 1-y$, $0 < y \leq 0,2$) могут обладать более высокой ионной проводимостью, чем цирконаты ($x = 1-y$), а также лучшей химической устойчивостью по сравнению с цератами ($x = 0$) [1]. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению материалов на основе $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, в литературе существуют серьезные противоречия в результатах для номинально одних и тех же составов (большой разброс значений проводимости, различные выводы относительно химической стабильности).

В связи с этим в настоящей диссертационной работе в качестве объектов исследования выбраны материалы состава $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, для которых проведены систематические исследования, начиная от установления особенностей получения однофазных керамических материалов и заканчивая их применением в электрохимических устройствах. Для выбранной системы впервые изучены такие важные характеристики электролитов как стабильность в атмосфере с высоким содержанием H_2S , термомеханические (линейное расширение, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)) и транспортные (общая и парциальная проводимость, закономерности электропереноса) свойства, а также химическая совместимость электролитов с электродными материалами. На основе полученных результатов предложены материалы, обладающие требуемой комбинацией свойств, и проведена их апробация в качестве электролитов для применения в ТОГЭ и сенсорах.

Актуальность и важность проблематики работы подтверждается тем, что отдельные ее этапы проводились при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты №№ 13-03-96098-а, 14-03-00414-а, 13-03-00065-а и 16-33-00006-мол_а), Правительства Российской Федерации (Мегагрант № 14.Z50.31.0001) и Президиума УрО РАН (молодежный проект № 14-3-НП-19).

Цель работы: изучение функциональных свойств протонпроводящих материалов на основе $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, установление зависимости этих свойств от состава и структуры и исследование возможности их использования в топливном элементе и водородном сенсоре.

В рамках сформулированной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка оптимального метода синтеза материалов с целью получения однофазных и высокоплотных керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (**BCZYx**; $0 \leq x \leq 0,8$, $\Delta x = 0,1$).
2. Исследование влияния концентрации циркония на кристаллические (параметры элементарной ячейки, пространственная группа, свободный объем) и керамические (относительная плотность, открытая пористость, микроструктура) свойства материалов.
3. Исследование стабильности образцов в атмосферах с высокой концентрацией H_2O , CO_2 и H_2S ; проведение термодинамических расчетов и сопоставление экспериментальных и теоретических результатов.
4. Изучение термомеханических свойств керамики. Установление влияния концентрации циркония и режимов снятия дилатометрических кривых (нагрев, охлаждение) на относительное изменение линейных размеров и ТКЛР.
5. Изучение транспортных свойств в зависимости от температуры, парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$) и паров воды ($p\text{H}_2\text{O}$), разделение проводимости на парциальные составляющие (ионную и электронную).
6. Разработка и исследование характеристик единичных электрохимических ячеек (топливный элемент, водородный сенсор) на основе выбранных электролитов.

Научная новизна:

1. Получены экспериментальные данные по химической стабильности BCZYx в различных атмосферах (H_2O , CO_2 , H_2S), а также выполнены термодинамические расчеты. Определены условия устойчивости материалов и выдвинуты предположения, объясняющие противоречия между экспериментальными и теоретическими результатами.
2. Выявлены закономерности в изменении термомеханических свойств BCZYx в зависимости от состава и условий проведения эксперимента.
3. Установлено влияние концентрации циркония, $p\text{O}_2$ и $p\text{H}_2\text{O}$ на транспортные свойства материалов состава BCZYx и проведено разделение их общей электропроводности на ионную и электронную составляющие.

4. Впервые разработана ячейка твердооксидного топливного элемента $\text{Ni-BCZY}_{0,3}|\text{BCZY}_{0,3}(30 \text{ мкм})|\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, обладающая в среднетемпературном диапазоне высокими электрохимическими характеристиками. Установлено, что в режиме работы ТОТЭ электролит $\text{BCZY}_{0,3}$ обладает преимущественно ионной проводимостью.

5. Предложена оригинальная методика определения концентрации водорода с помощью сенсора, способного функционировать как в потенциометрическом, так и в амперометрическом режимах. Показано, что электролит состава $\text{BCZY}_{0,1}$ в условиях работы сенсора обладает протонной проводимостью.

Практическая значимость:

1. Разработанная методика получения однофазной и высокоплотной керамики на основе $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ при относительно низкой температуре спекания ($1450 \text{ }^\circ\text{C}$) может быть использована для получения подобных материалов.

2. Исследованы керамические, термомеханические и электрические свойства образцов BCZY_x , а также их химическая стабильность и совместимость с рядом электродных материалов. Эти результаты являются основой для создания среднетемпературных электрохимических устройств с протонными электролитами.

3. Разработан метод совместной прокатки пленок для изготовления электрохимической ячейки $\text{Ni-BCZY}_{0,3}|\text{BCZY}_{0,3}|\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ с газоплотным и тонкослойным электролитом. Этот метод может быть использован в промышленном масштабе вследствие его технологической простоты.

4. Разработанный сенсор на основе протонного электролита $\text{BCZY}_{0,1}$ может быть использован для определения концентрации водорода в различных восстановительных атмосферах при $450\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Особенности синтеза и получения керамических образцов на основе материалов $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$.

2. Результаты исследования влияния концентрации циркония на структурные и микроструктурные свойства керамики.

3. Результаты исследования химической стабильности и термического расширения материалов BCZYx.

4. Результаты исследования транспортных свойств материалов BCZYx. Разделение общей проводимости на ионную и дырочную проводимости.

5. Методы получения электрохимических ячеек и результаты исследования их характеристик в режиме топливного элемента и водородного сенсора.

Личный вклад автора

Синтез и аттестация материалов, проведение основных экспериментов, математическая обработка полученных результатов выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение и обобщение полученных данных осуществлялись совместно с научным руководителем ст. науч. сотр., канд. хим. наук Медведевым Д.А. и вед. науч. сотр., канд. хим. наук Деминым А.К.

Аттестация материалов была проведена в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Рентгенофазовый анализ материалов выполнен ст. науч. сотр., канд. хим. наук Плаксиным С.В. и ст. науч. сотр., канд. хим. наук Антоновым Б.Д. Растровая электронная микроскопия проведена ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук Малковым В.Б. Термогравиметрические исследования порошков выполнены науч. сотр., канд. хим. наук Резницких О.Г. Химическая обработка керамических образцов сероводородом была проведена доц., канд. хим. наук Кошелевой Е.В. (ФГБОУ ВПО Вятский государственный университет). Разработку конструкций электрохимических ячеек и исследование их характеристик проводили совместно со ст. науч. сотр., канд. хим. наук Волковым А.Н., науч. сотр., канд. хим. наук Калякиным А.С., науч. сотр. Вдовиным Г.К. и науч. сотр. Бересневым С.М.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев-2014» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); XXIV и XXV

Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2014 и 2015 гг.); 12 международном совещании «Фундаментальные проблемы ионки твердого тела» (Черноголовка, 2014 г.); XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов, (г. Москва, 2014 г.); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2015 г.); The International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues, (г. Новосибирск, 2015 г.); 3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, (Oludeniz, Fethiye, Turkey, 2015г.).

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 23 работах, в том числе в 9 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и двух приложений. Материал изложен на 150 страницах и включает 25 таблиц, 51 рисунок, список цитируемой литературы из 236 наименований.

СНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, отмечены новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные об особенностях кристаллической структуры, способах синтеза, физико-химических и транспортных свойствах высокотемпературных протонных проводников, являющихся перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов. Представлены основные требования, предъявляемые к электролитам, и их краткая классификация. Основное

внимание уделено протонпроводящим материалам на основе смешанных церато-цирконатов бария. Подробно рассмотрены их преимущества и недостатки, а также выявлены противоречия и несогласованность литературных данных, касающихся конкретных свойств $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ материалов. Проведено обоснование цели и задач настоящего исследования.

Во **второй главе** описаны методики получения керамических образцов, методы аттестации и исследования свойств материалов, а также методы исследования характеристик твердооксидных ячеек топливного элемента и водородного сенсора.

Керамические образцы BCZY_x ($0 \leq x \leq 0,8$, $\Delta x = 0,1$) получали с помощью цитрат-нитратного метода, модифицированного добавлением спекающей добавки к прекурсорам. Оксид меди был использован для получения материалов с $0 \leq x \leq 0,5$, а оксид кобальт – для материалов с $0,6 \leq x \leq 0,8$; во всех случаях концентрация спекающей добавки составила 1 мас.%. Выбор спекающих добавок был выполнен на основе литературного анализа и предварительно проведенных исследований. Синтез порошков проводили при 1150 °С (5 ч), а спекание материалов – при 1450 °С (5 ч).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполняли на дифрактометре D/MAX-2200, Rigaku Co. Ltd. в CuK_α излучении при комнатной температуре на воздухе.

Микроструктуру поверхности и поперечного слома образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (**РЭМ**, микроскоп JSM-5900LV).

Исследования термогравиметрии (**ТГ**) и дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) порошков проводили на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter® (Netzsch). Для идентификации выделяющихся газообразных продуктов применяли квадрупольный масс-спектрометр «QMS 403 C Aëolos» (Netzsch), сопряженный с термоанализатором. Съемку выполняли на воздухе в интервале температур 20–1450 °С со скоростью нагрева и охлаждения 10 °С/мин.

Термическое расширение образцов исследовали с применением дилатометра, оснащенного цифровым измерителем «Tesatronik ТТ-80», в интервале температур 20–950 °С. На основе дилатометрических данных были рассчитаны термические коэффициенты линейного расширения (**ТКЛР**).

Исследование химической стабильности материалов проводили путем выдержки в атмосферах H_2O , CO_2 и 10% $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч с их последующей аттестацией методами РФА и РЭМ.

Электропроводность (проводимость) образцов была изучена четырехзондовым методом в широком интервале температур ($500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) в различных атмосферах (сухой и влажный воздух, влажный азот, влажный водород), а также в широком интервале парциальных давлений кислорода ($10^{-20} \leq p\text{O}_2 \leq 0,21$) с применением комплекса Zirconia-318, позволяющего изменять и автоматически регистрировать значения температуры и $p\text{O}_2$ (здесь и далее используется безразмерное парциальное давление, то есть давление, нормированное на 1 атм).

Электрохимическую ячейку ТОТЭ формировали методом совместной прокатки пленок, которая состояла из: 1) формирования пленок функциональных материалов; 2) совместной прокатки пленок электролита с анодными материалами с последующим выжиганием органической связки и спеканием полуэлемента; 3) нанесения катода на поверхность электролита методом окрашивания. Ячейка водородного сенсора была выполнена из двух таблеток электролитного материала, полученных путем прессования порошка и последующего спекания. Исследование электрохимических характеристик ячеек проводили с применением следующих приборов: цифровые мультиметры В-7-77 и Щ-300, вольтметр В7-38, источник питания Б5-78/6, запоминающий осциллограф С9-8 и магазин сопротивления Р33.

Третья глава включает результаты исследования важных для практического применения физико-химических свойств материалов.

Раздел 3.1 посвящён анализу кристаллической структуры и микроструктуры керамических материалов состава BCZYx .

С помощью метода РФА установлено, что керамические образцы во всем исследованном интервале концентрации циркония являются однофазными (**рисунок 1(а)**) и обладают структурой типа перовскита. Материалы состава BCZYx при $0 \leq x \leq 0,2$ характеризуется орторомбической структурой, при $x = 0,3$ – ромбоэдрической, а при $0,4 \leq x \leq 0,8$ – кубической. В связи с тем, что структура материалов изменяется от орторомбической до кубической с ростом x в BCZYx , полученные параметры были приведены к параметру псевдокубической ячейки (**а.п., таблица 1**). Уменьшение величины

$a_{п.}$ с ростом x в $BCZY_x$ связано с различием в ионных радиусах между базовыми катионами ($r_{Ce^{4+}} = 0,87 \text{ \AA}$) и замещающими ($r_{Zr^{4+}} = 0,72 \text{ \AA}$). Линейная зависимость $a_{п.} = f(x)$ позволяет сделать вывод о том, что в этой системе формируются твердые растворы замещения.

Таблица 1 – Структурные характеристики керамических материалов состава $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$, спеченных при $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч

x	Пространственная группа	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$a_{п.}, \text{ \AA}$
0	Pmcn	6,2317	6,2427	8,7667	341,05	4,4013
0,1		6,1878	6,2078	8,7235	335,09	4,3756
0,2		6,1705	6,1523	8,6821	329,60	4,3515
0,3	$R\bar{3}c$	6,1440	-	15,006	490,57	4,3403
0,4	$Pm\bar{3}m$	4,3118	-	-	80,16	4,3118
0,5		4,2854	-	-	78,70	4,2854
0,6		4,2531	-	-	76,93	4,2531
0,7		4,2249	-	-	75,41	4,2249
0,8		4,2052	-	-	74,36	4,2052

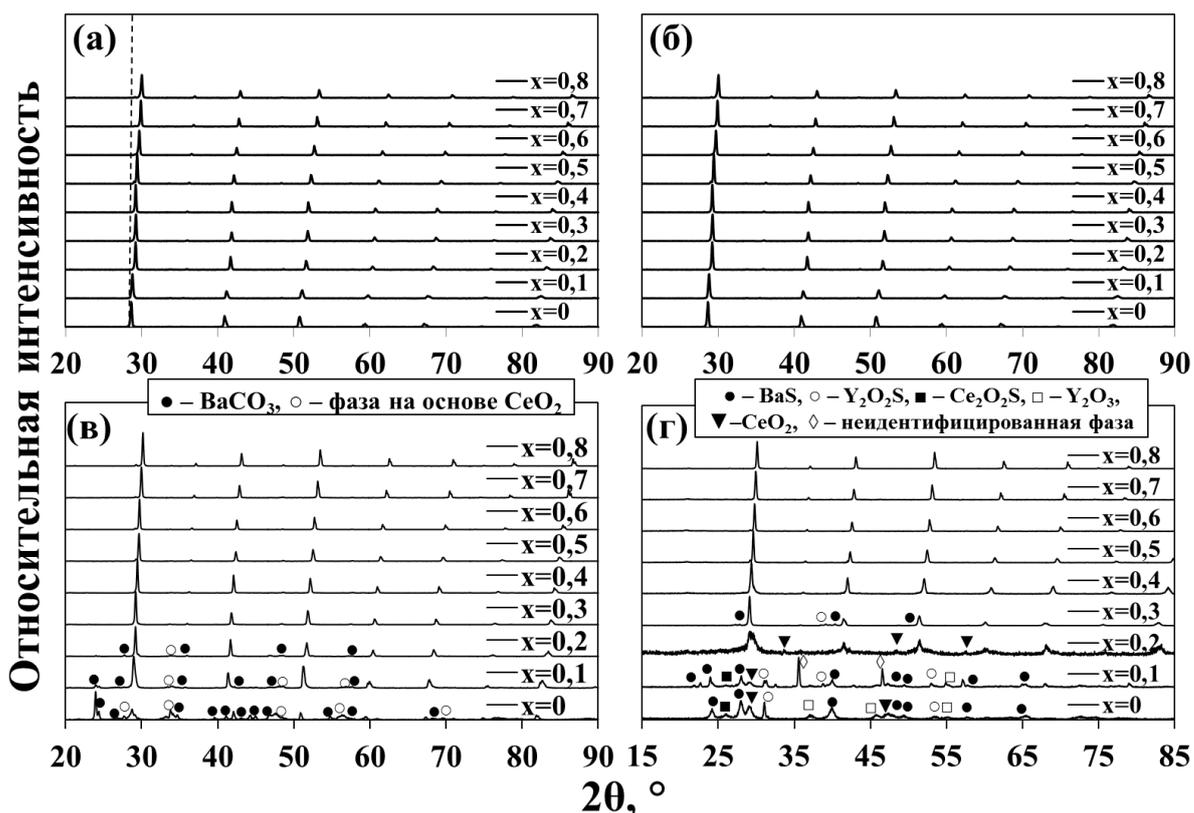


Рисунок 1 – Результаты РФА керамических материалов состава $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$, полученных после спекания (а), а также после их выдержки при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 ч) в атмосферах H_2O (б), чистого CO_2 (в) и $10\% H_2S/Ar$ (г)

Использование модифицированного цитрат-нитратного метода синтеза позволило получить плотную керамику с хорошо упакованными зернами при относительно низкой температуре спекания (**рисунок 2**). Образцы с $0 \leq x \leq 0,6$

обладают относительной плотностью более 94%, а с $x = 0,7$ и $0,8$ – около 90%. Показано, что с увеличением содержания циркония в BCZY x средний размер зерен уменьшается более чем на порядок величины (с 7,4 мкм для $x = 0$ до 0,25 мкм для $x = 0,8$).

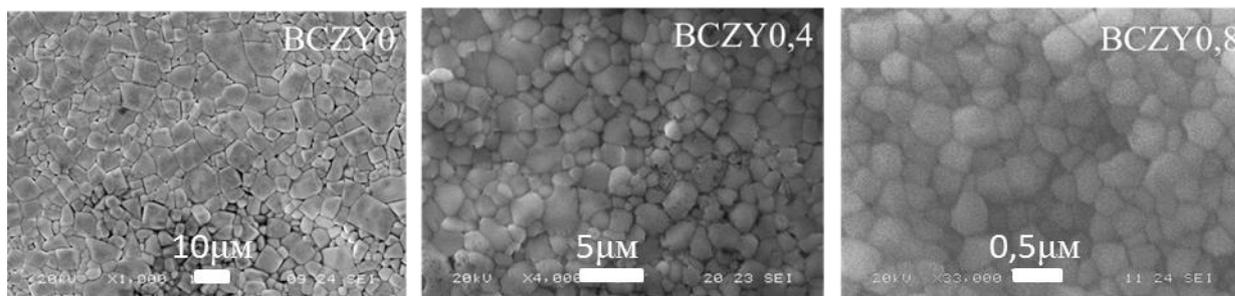


Рисунок 2 – Микрофотографии керамических образцов состава $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$, спеченных при 1450 °С (5 ч)

В разделе 3.2 представлены результаты исследования влияния концентрации циркония на стабильность материалов BCZY x в атмосферах, содержащих высокие концентрации H_2O , CO_2 и 10% H_2S/Ar при 700 °С.

При продолжительной обработке BCZY x материалов парами воды методом РФА не зафиксировано формирование примесей на основе CeO_2 и $Ba(OH)_2$ (рисунок 1(б)). При обработке материалов CO_2 установлено (рисунок 1(в)), что при низких значениях концентрации циркония ($0 \leq x \leq 0,2$) происходит взаимодействие сложных оксидов с углекислым газом, тогда как остальные оксиды ($0,3 \leq x \leq 0,8$) не взаимодействуют с ним. Атмосфера, содержащая сероводород, является наиболее агрессивной средой вследствие более сильного химического взаимодействия BCZY x с H_2S и сужения диапазона устойчивости системы до $0,4 \leq x \leq 0,8$ (рисунок 1(г)).

Полученные результаты по химической стабильности BCZY x были сопоставлены с литературными данными, а также с данными термодинамических расчетов с целью определения факторов, оказывающих влияние на устойчивость рассматриваемой системы. Проведенный анализ показал, что, согласно термодинамическим расчетам, ряд материалов обладает низкой устойчивостью по отношению к CO_2 или H_2S , хотя экспериментальные данные, напротив, указывают на их достаточно высокую устойчивость. Такое противоречие может быть связано с влиянием структурных или кинетических факторов.

Предположение о влиянии структурных факторов выдвинуто нами и основано на анализе результатов настоящей работы и литературных данных, которые показывают, что структура перовскита с более высокой симметрией (при $x = \text{const.}$) характеризуется лучшей химической стабильностью.

Влияние кинетических факторов исследовано в работе [12], в которой установлено, что увеличение y от 0 до 0,3 в $\text{BaCe}_{0,9-y}\text{Zr}_y\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к повышению кинетической стабильности порошкообразных материалов из-за уменьшения кажущейся константы скорости реакции карбонизации на порядок величины. Поэтому $\text{BaCe}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ практически не реагирует с CO_2 при 700 °С, хотя на основе термодинамической оценки такое взаимодействие возможно. Это может иметь место для других систем на основе BaCeO_3 – BaZrO_3 .

Раздел 3.3 содержит результаты исследования термомеханических свойств керамических материалов.

Впервые установлено, что при увеличении концентрации циркония уровень относительного расширения керамики BCZY_x уменьшается. При этом, для Се-обогащенных образцов на зависимостях $\Delta L/L_0 = f(T)$ наблюдается излом кривых, тогда как с ростом x зависимости приобретают линейный вид (**рисунок 3(а)**). Как отмечено ранее, образцы с $x = 0, 0,1$ и $0,2$ обладают орторомбической структурой перовскита, при $x = 0,3$ – ромбоэдрической, а при $x \geq 0,4$ – кубической. Таким образом, рост температуры для Се-обогащенных материалов приводит к появлению фазового перехода, связанного с повышением симметрии структуры ($R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$ или $Pm\bar{3}n \rightarrow R\bar{3}c$, $R\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$). Наличие структурных изменений оказывает влияние на величину ТКЛР в низкотемпературной и высокотемпературной областях (**таблица 2**). Тенденция снижения значений ТКЛР при росте x в BCZY_x обусловлена структурными факторами: 1) замещение катионов с большим ионным радиусом меньшим и 2) увеличение симметрии структуры перовскита.

В режиме охлаждения также наблюдается закономерность уменьшения относительного расширения керамики с ростом x . Однако вид кривых существенно изменяется (**рисунок 3(б)**), и для всех образцов наблюдается их нелинейность. Связывать наличие нелинейности с фазовыми переходами для Zr-обогащенных материалов неправомерно, поскольку, например, $\text{BZCY}_{0,8}$

($\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) характеризуются кубической структурой во всем исследованном температурном диапазоне. Andersson et al. [14] выявили, что наличие гистерезиса может быть обусловлено локальными структурными изменениями, возникающими под влиянием гидратации/дегидратации образцов. Будучи протонными проводниками, эти материалы способны обратимо поглощать водяной пар из воздуха с образованием протонных дефектов. При этом возникновение протонных дефектов в структуре приводит к расширению кристаллической решетки (и керамики в целом).

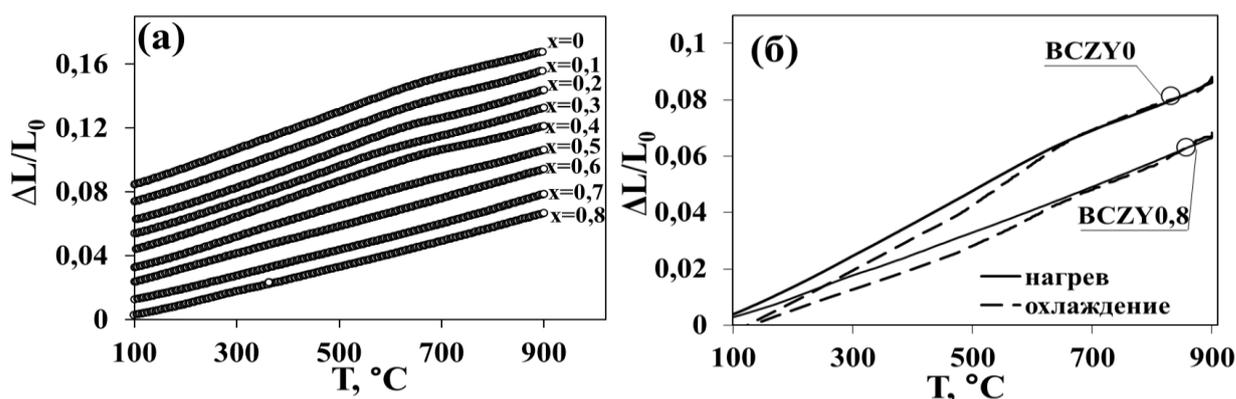


Рисунок 3 – Температурные зависимости относительного изменения линейных размеров для образцов состава $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$) в режиме нагрева (а) и для образцов состава $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ во влажном воздухе в двух режимах (б)

Таблица 2 – Температуры излома кривых (T) и значения средних ТКЛР на линейных участках для керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в режиме нагрева

Параметр	x									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	
$T, ^\circ\text{C}$	620	630	620	575	590	–	–	–	–	
$\alpha_{\text{cp}} \cdot 10^6, \text{K}^{-1} (100-T ^\circ\text{C})$	11,6	11,3	11,3	10,8	10,9	9,3	9,1	8,4	8,2	
$\alpha_{\text{cp}} \cdot 10^6, \text{K}^{-1} (T-900 ^\circ\text{C})$	8,3	8,4	8,4	8,5	8,5					

Четвертая глава посвящена исследованию транспортных свойств материалов состава $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

При увеличении x в системе BCZY x проводимость образцов уменьшается как в окислительных, так и в восстановительных атмосферах (**рисунок 4**). Это поведение может быть связано с различными факторами: 1) уменьшение концентрации носителей заряда из-за увеличения электроотрицательности В-ионов в ABO_3 [1], 2) снижение свободного объема элементарной ячейки (канал миграции) и связанное с этим уменьшение

подвижности ионов кислорода [2] и 3) увеличение вклада сопротивления границ зерен вследствие снижения размеров зерен керамики [11]. Путем сравнительного анализа величин проводимостей, полученных в различных атмосферах, и их энергий активации (E_a) установлено, что в восстановительных атмосферах материалы обладают ионным транспортом, а в окислительных – ионно-дырочным.

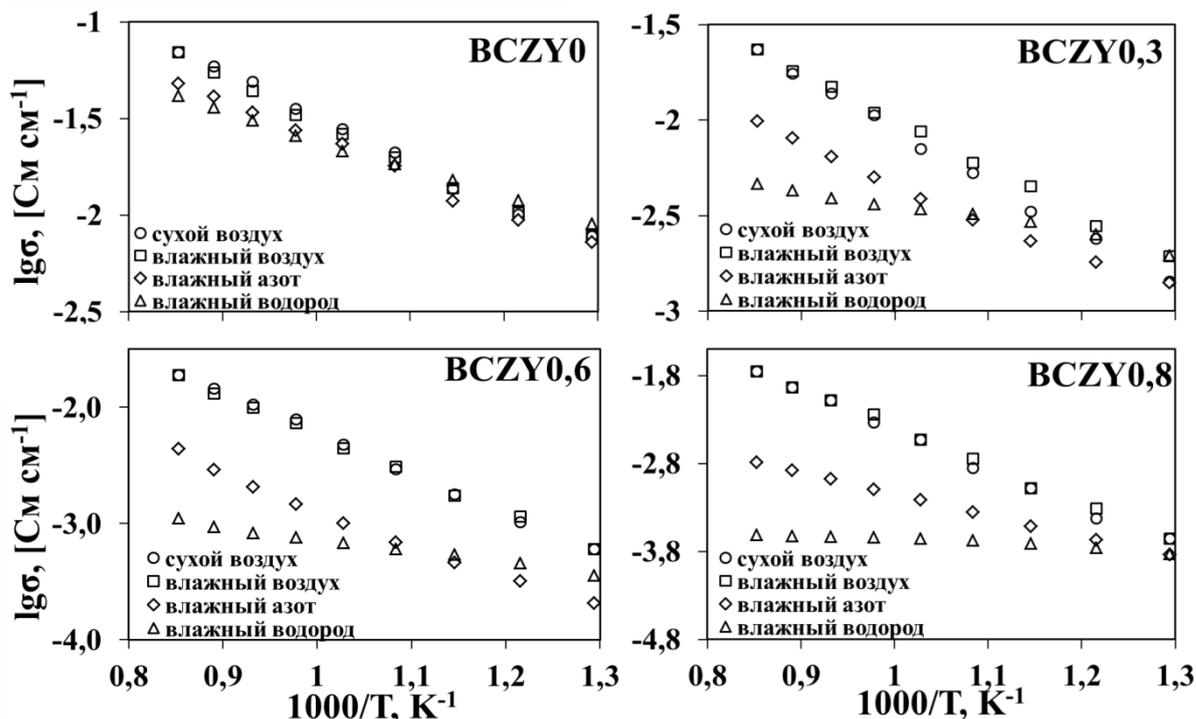


Рисунок 4 – Температурные зависимости общей проводимости керамики состава $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$ в различных атмосферах

С целью определения парциальных вкладов проведено исследование общей проводимости материалов $BCZY_x$ в зависимости от pO_2 . Видно (**рисунок 5(a)**), что при понижении pO_2 общая проводимость всех исследуемых образцов $BCZY_x$ сначала уменьшается, а затем выходит на постоянное значение. Снижение общей проводимости в области высоких pO_2 связано с уменьшением дырочной составляющей, а постоянные значения в области средних и низких pO_2 – с ионным транспортом. Величину дырочной проводимости в окислительной области (см. штриховые линии на **рисунке 5(б)**) вычисляли как разность между общей и ионной проводимостью. Рост концентрации циркония в $BCZY_x$ приводит к уменьшению как ионной, так и дырочной проводимости, однако при этом происходит значительное уменьшение чисел переноса ионов в окислительной атмосфере (t_i , **рисунок 6**).

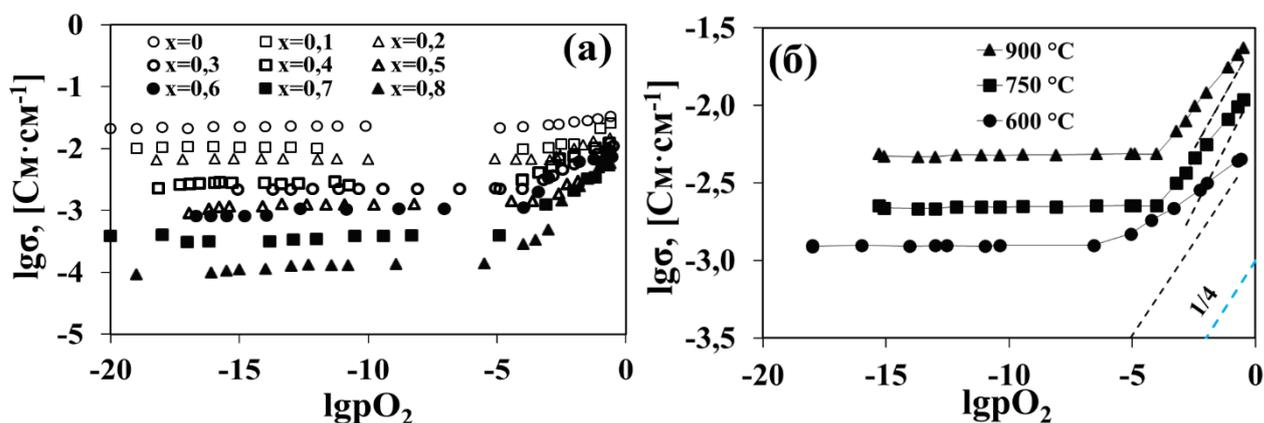


Рисунок 5 – Зависимости общей проводимости от pO_2 для образцов состава (а) $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$ и (б) $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ при различных температурах

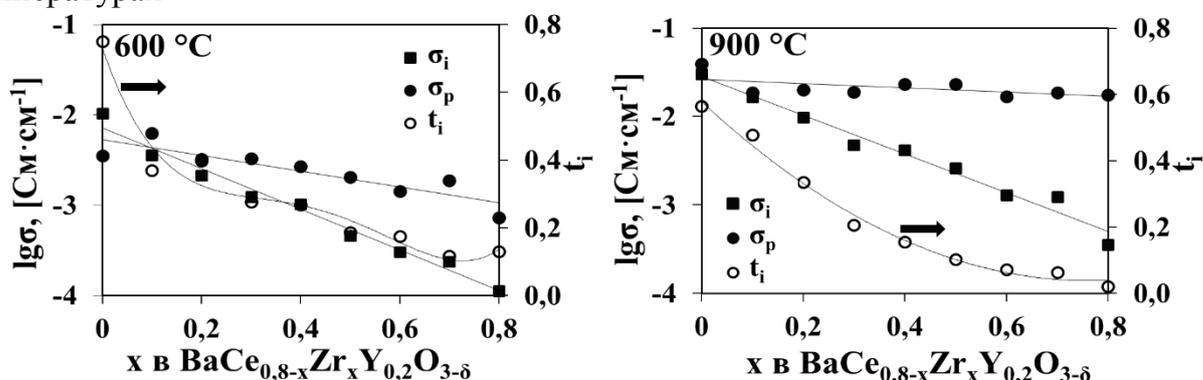


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости парциальных проводимостей и чисел переноса ионов во влажном воздухе для образцов состава $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,2}O_{3-\delta}$

Проведенный анализ полученных результатов и литературных данных показывает, что исследуемые материалы BCZY x по транспортным свойствам (σ , E_a , t_i) являются сопоставимыми с подобными протонпроводящими электролитами на основе $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$.

Пятая глава посвящена применению исследуемых электролитов в электрохимических ячейках. На основании совокупности физико-химических (Глава 3) и электрических свойств (Глава 4) электролит состава $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (BCZY0,3) был выбран для ТОТЭ, а $BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (BCZY0,1) для водородного сенсора.

Исследования характеристик единичной ячейки ТОТЭ Ni – $BCZY0,3|BCZY0,3|Y_{0,8}Ca_{0,2}BaCo_4O_{7+\delta}$ были проведены при одинаковой влажности водорода и воздуха в анодном и катодном пространствах соответственно. Полуэлемент, состоящий из несущего анода (НА, 60%NiO–40%BCZY), функционального анода (ФА, 50%NiO–50%BCZY) и тонкослойного электролита BCZY0,3 (Э, толщина 30 мкм) был сформирован

методом совместной прокатки пленок. В качестве катода (**К**) использовали кобальтит состава $Y_{0,8}Ca_{0,2}BaCo_4O_{7+\delta}$, который был выбран на основании дополнительных исследований. Сформированный электролит является газоплотным (**рисунок 7 (а)**) и обладает хорошей адгезией с другими функциональными материалами (**рисунок 7 (б)**).

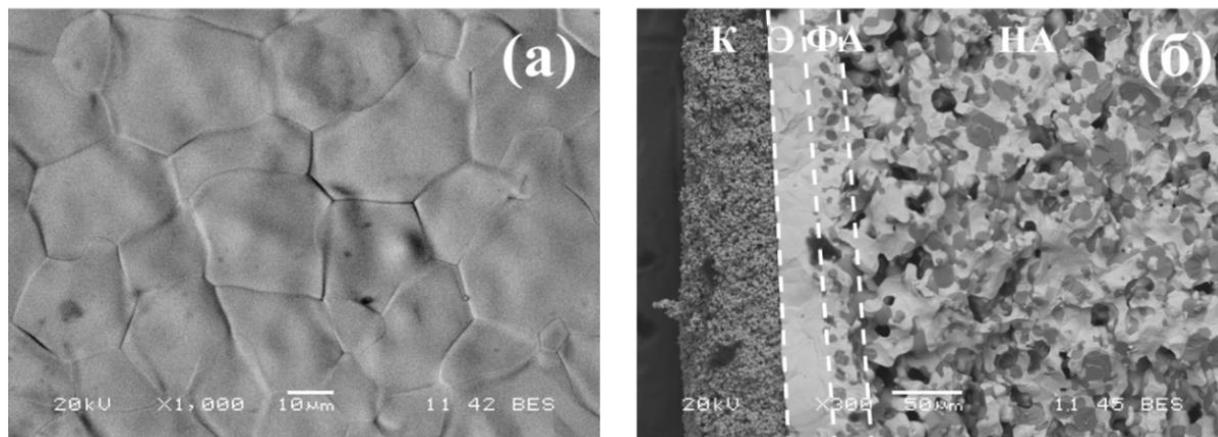


Рисунок 7 – Микрофотографии поверхности спеченного электролита (а) и поперечного слома единичной топливной ячейки (б)

По результатам исследования установлено, что ТОТЭ на основе BCZY0,3 демонстрирует (**рисунок 8, таблица 3**): 1) высокие значения напряжения разомкнутой цепи (1,141, 1,120 и 1,104 В при 600, 650 и 700 °С соответственно), превышающие более чем на 80 мВ данные, представленные в литературе для аналогичных ячеек ТОТЭ, а также 2) удельные мощности (174, 231 и 289 мВ см⁻² при 600, 650 и 700 °С соответственно), сопоставимые с учетом толщины электролита с литературными данными.

Путем сопоставления достигнутых величин напряжений разомкнутой цепи с термодинамическими значениями были рассчитаны средние числа переноса ионов, которые указывают на то, что материал состава BCZY0,3 обладает преимущественно ионным транспортом (**рисунок 9**).

Разработанный водородный сенсор состоял из двух электрохимических ячеек (**ЭЯ-1** и **ЭЯ-2, Pt|BCZY0,1|Pt**) в виде дисков с углублениями и канавкой, которые при склейке формировали внутреннее пространство сенсора и диффузионный канал. Сенсор был испытан при температурах 450–550 °С с целью возможности определения концентрации водорода в газовой смеси $N_2+2\%H_2O+x\%H_2$ ($0,1 \leq x, \text{об.}\% \leq 10$), используя два режима работы сенсора (потенциометрический и амперометрический).

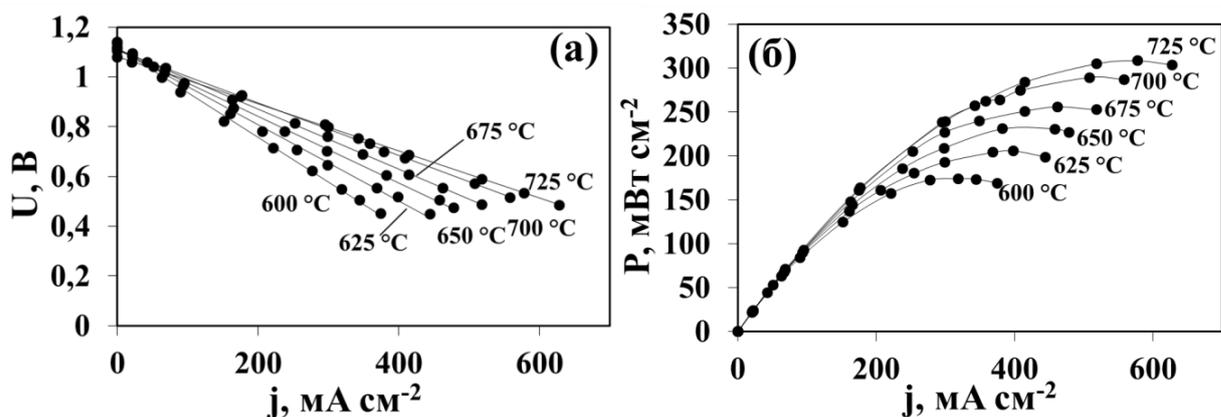
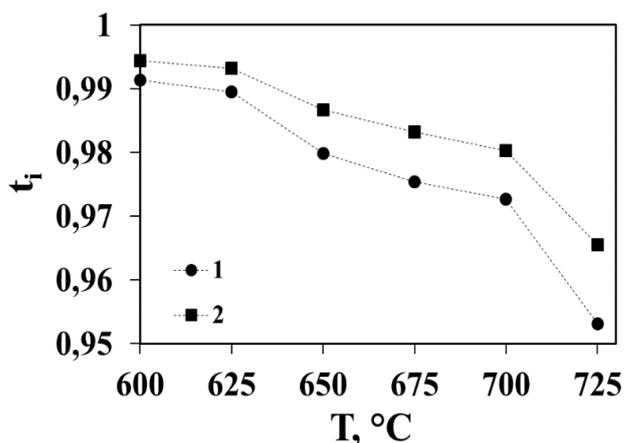


Рисунок 8 – Вольт-амперные (а) и мощностные (б) характеристики единичной ячейки ТОТЭ при различных температурах

Таблица 3 – Сопоставление электрохимических характеристик единичных ячеек ТОТЭ (при 600 °C) на основе ВСЗУ электролитов и слоистых кобальтитов: h – толщина электролита, E – значения напряжения разомкнутой цепи, $P_{\text{макс.}}$ – максимальная удельная мощность

Электролит	h , мкм	Катод	E , В	$P_{\text{макс.}}$, мВт см ⁻²	Источник
BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Y _{0,2} O _{3-δ} + 0,5 мас.% CuO	30	Y _{0,8} Ca _{0,2} BaCo ₄ O _{7+δ}	1,141	174	Настоящая работа
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	25	SmBaCo ₂ O _{5+δ}	1,040	154	Lin B. et. al. J. Power Sources 186 (2009) 446.
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,1} Yb _{0,1} O ₃	20	YBaCoCuO _{5+δ}	1,038	213	Ling Y. et. al. Fuel Cells 15 (2015) 384.
BaCe _{0,7} Zr _{0,1} Y _{0,2} O _{3-δ}	20	SmBaCoCuO _{5+δ}	1,027	152	Zhu Z. et. al. Mater. Res. Bull. 45 (2010) 1771.



$$(1) \bar{t}_i = \frac{E}{E_o}, \quad (2) \bar{t}_i = \left(1 + \frac{R_\eta}{R_i + R_e}\right) \cdot \frac{E}{E_o},$$

где E_o – термодинамическое напряжение разомкнутой цепи, R_η – поляризационное сопротивление электродов, R_i и R_e – ионное и электронное сопротивление электролита [15]

Рисунок 9 – Температурная зависимость средних чисел переноса ионов электролита ВСЗУ0,3, вычисленных без учета (1) и с учетом (2) поляризации электродов

При потенциометрическом режиме работы сенсора увеличение подаваемого напряжения на ЭЯ-1 (U) приводило к электрохимическому натеканию водорода из внешней атмосферы во внутреннее пространство до

установления чисто водородной атмосферы. При этом происходила регистрация разности потенциалов на ЭЯ-2 (**Е**, **рисунок 10 (а)**). В случае амперометрического режима работы проводили электрохимическую откачку водорода из внутреннего пространства сенсора во внешнее. С ростом подаваемого напряжения сначала величина тока откачки (I_0) увеличивается, а затем выходит на плато, что соответствует полной откачке определяемого компонента из внутреннего пространства сенсора (**рисунок 10 (б)**).

Точность работы сенсора подтверждена путем сопоставления экспериментальных результатов с теоретическими данными (максимальное отклонение между ними составило 5% в амперометрическом и 1% в потенциометрическом режимах). Согласованность теоретических и экспериментальных значений **Е** в потенциометрическом режиме работы сенсора указывает на то, что электролит состава $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ обладает чисто протонным транспортом во влажных восстановительных атмосферах.

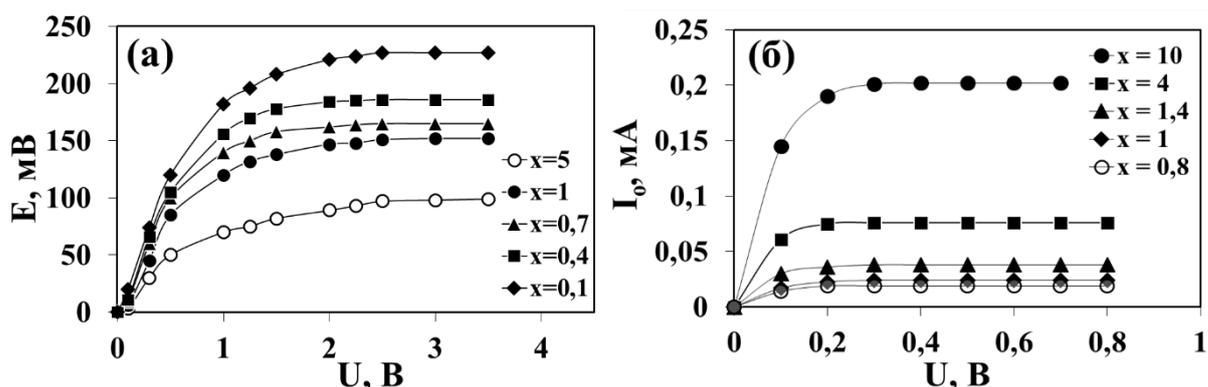


Рисунок 10 – Зависимости разности потенциалов (ЭЯ-2) и тока откачки (ЭЯ-1) от приложенного напряжения при различных концентрациях водорода в газовой смеси $\text{N}_2+2\%\text{H}_2\text{O}+x\%\text{H}_2$ (500 °С) для сенсора, работающего в потенциометрическом (а) и амперометрическом (б) режимах соответственно

Полученные результаты показали, что сенсор может быть успешно использован для определения концентрации H_2 (0,1–10 об.%) в восстановительных атмосферах при 450–550 °С.

В приложениях А и Б представлены результаты дополнительных исследований, касающихся выбора метода синтеза материалов BCZY_x и подбора наиболее подходящего катодного материала для ячейки ТОТЭ.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза материалов состава $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, относящихся к системе $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYx), с применением различных методов синтеза: твердофазного, химического соосаждения гидроксидов, цитрат-нитратного сжигания (ЦНС) и ЦНС, модифицированного добавлением небольшого количества спекающей добавки (0,5 или 1 мас.% CuO или Co_3O_4). Установлено, что модифицированный ЦНС является наиболее подходящим для получения однофазных и высокоплотных керамических образцов BCZYx при сравнительно низкой температуре спекания (1450 °C).

2. Изучены структурные и микроструктурные свойства керамики. С увеличением x в BCZYx происходит повышение симметрии кристаллической структуры перовскита (с $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ до $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), уменьшение параметров, общего и свободного объема элементарной ячейки вследствие размерного фактора. Показано, что увеличение содержания циркония приводит к ухудшению спекания керамики и к сильному снижению размеров зерен образцов.

3. Исследована химическая стабильность материалов в таких агрессивных средах, как H_2O , CO_2 и H_2S . Установлен диапазон устойчивости материалов состава BCZYx при 700 °C (10 ч): в случае выдержки в атмосфере H_2O исследуемая керамика является стабильной во всем интервале изменения концентрации циркония; диапазон стабильности системы сужается до $0,3 \leq x \leq 0,8$ и $0,4 \leq x \leq 0,8$ при их обработке в 100% CO_2 и 10% H_2S в Ar. Выявлены противоречия термодинамических и экспериментальных данных по химической стабильности, которые могут быть связаны с кинетическими или структурными особенностями этих материалов.

4. Получены данные, касающиеся термического расширения материалов и их ТКЛР. Показано, что относительное изменение линейных размеров, а также средние значения ТКЛР образцов уменьшаются с ростом x в BCZYx, что обусловлено влиянием структурных факторов. Сравнительный анализ дилатометрических данных, полученных в режимах нагрева и охлаждения, показывает наличие гистерезиса для всех материалов. Он может быть связан с химическим расширением, вызванным гидратацией/

дегидратацией образцов, а для Се-обогащенных материалов – также с фазовым переходом.

5. Изучены транспортные свойства материалов. Сравнительный анализ величин общей проводимости, полученных для различных атмосфер, и их значений энергий активации показал смешанный ионно-электронный перенос в материалах BCZY_x в окислительных условиях и ионный – в восстановительных. При исследовании проводимости в зависимости от pO₂ впервые установлено, что с ростом x в BCZY_x происходит снижение как ионной, так и дырочной проводимости, но при этом наблюдается значительное уменьшение чисел переноса ионов на воздухе.

6. С применением метода совместной прокатки пленок получена единичная ячейка ТОТЭ Ni–BCZY_{0,3}|BCZY_{0,3} (30 мкм)|Y_{0,8}Ca_{0,2}BaCo₄O_{7+δ}. Такая ячейка демонстрирует высокие значения напряжения разомкнутой цепи, превышающие на 80–120 мВ данные, представленные в литературе для аналогичных ячеек ТОТЭ, а также удельные мощности, сопоставимые с учетом толщины слоя электролита с литературными данными. Показано, что материал BCZY_{0,3} в режиме работы ТОТЭ обладает высокими электролитическими характеристиками ($\bar{\tau}_i \approx 0,99$ – $0,96$ при 600–725 °С).

7. Разработана новая конструкция водородного сенсора, который может проводить измерения в амперометрическом и потенциометрическом режимах. Он позволяет определять концентрацию водорода (0,1–10 об.%) в газовых смесях при 450–550 °С, демонстрируя при этом высокую точность, хорошую воспроизводимость и быстрый отклик. Установлено, что материал BCZY_{0,1} в условиях работы сенсора обладает протонной проводимостью.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Kreuer K.D. Proton-conducting oxides // Annual Review of Materials Research. – 2003. – V. 33. – №. 1. – P. 333–359.

[2] Medvedev D. BaCeO₃: Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Podias, A. Demin, P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 60. – P. 72–129.

[3] Taniguchi N. Characteristics of novel BaZr_{0,4}Ce_{0,4}In_{0,2}O₃ proton conducting ceramics and their application to hydrogen sensors / N Taniguchi, T. Kuroha, C. Nishimura, K. Iijima // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – №. 39. – P. 2979–2983.

- [4] Bi L. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides / L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – №. 24. – P. 8255–8270.
- [5] Zuo C. Composite Ni–Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O₃ membrane for hydrogen separation / C. Zuo, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 159. – P. 1291–1295.
- [6] Yin J. Ionic conduction in BaCe_{0.85–x}Zr_xEr_{0.15}O_{3–α} and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure / J. Yin, X. Wang, J. Xu, H. Wang, F. Zhang, G. Ma // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 185. – №. 1. – P. 6–10.
- [7] Malavasi L. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features / L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M. Saiful Islam // *Chemical Society Review*. – 2010. – V. 39. – P. 4370–4387.
- [8] Norby T. Concentration and transport of protons in oxides / T. Norby, Y. Larring // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1997. – V. 2. – №. 5. – P. 593–599.
- [9] Matsumoto H. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants / H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki, T. Ishihara // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2007. – V. 10. – №. 4. – P. B77–B80.
- [10] Bi L. Synthesis strategies for improving the performance of doped-BaZrO₃ materials in solid oxide fuel cell applications / L. Bi, E. Traversa // *Journal of Materials Research*. – 2014. – V. 29. – P. 1–15.
- [11] Sawant P. Synthesis, stability and conductivity of BaCe_{0.8–x}Zr_xY_{0.2}O_{3–δ} as electrolyte for proton conducting SOFC / P. Sawant, S. Varma, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – №. 4. – P. 3848–3856.
- [12] Okiba T. Evaluation of kinetic stability against CO₂ and conducting property of BaCe_{0.9–x}Zr_xY_{0.1}O_{3–δ} / T.Okiba, F.Fujishiro, T.Hashimoto // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – V. 113. – №. 3. – P. 1269–1274.
- [13] Zuo C. Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3–δ} as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells / C. Zuo, S. M. Zha, Liu, M. Hatano, M. Uchiyama // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18. – №. 24. – P. 3318–3320.
- [14] Andersson A.K.E. Chemical expansion due to hydration of proton-conducting perovskite oxide ceramics / A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, C.S. Knee, T. Grande // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97. – №. 8. – P. 2654–2661.
- [15] Горелов В.П. Определение чисел переноса в ионных проводниках методом эдс с активной нагрузкой // *Электрохимия*. – 1988. – Т. 24. – С. 1380–1381.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и рекомендованные ВАК:

1. Лягаева Ю.Г. Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин, Т.В. Ярославцева, С.В. Плаксин, Н.М. Поротникова // *Физика и Техника Полупроводников*. – 2014. – Т. 48.– №. 10. – С. 1388–1393.

2. Лягаева Ю.Г. Термическое расширение в системе церато-цирконата бария / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин, П. Циакарас, О.Г. Резницких // *Физика Твёрдого Тела*. – 2015. – Т. 57. – №. 2. – С. 272–276.
3. Medvedev D. Sulfur and carbon tolerance of $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ proton-conducting materials / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 716–723.
4. Lagaeva J. Insights on thermal and transport features of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting materials / J. Lagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 278. – P. 436–444.
5. Medvedev D.A. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes / D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakar // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 75. – P. 38–79.
6. Lyagaeva J. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Yb, Gd, Sm, Nd, La or Y) ceramics for solid oxide fuel cell applications / J. Lyagaeva, B. Antonov, L. Dunyushkina, V. Kuimov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 192. – P. 80–88.
7. Kalyakin A. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting ceramic / A. Kalyakin, A. Volkov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 231. – P. 175–182.
8. Лягаева Ю.Г. Модифицирование $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ оксидом меди: влияние на структурные и транспортные свойства / Ю.Г. Лягаева, Г.К. Вдовин, И.В. Николаенко, Д.А. Медведев, А.К. Демин // *Физика и Техника Полупроводников*. – 2016. – Т. 50. – №. 6. – С. 854–858.
9. Medvedev D. A tape calendering method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 210. – P. 681-688.

Материалы и тезисы докладов научных мероприятий:

1. Лягаева Ю.Г. Получение высокоплотной керамики на основе церата-цирконата бария, допированного иттрием / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев // *Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии Менделеев-2014*. – г. Санкт-Петербург. – 2014. – С. 130-131.
2. Лягаева Ю.Г. Синтез и свойства протонпроводящей керамики $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин // *Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»*. – г. Екатеринбург. – 2014. – С. 275-276.
3. Лягаева Ю.Г. Термическое расширение высокотемпературных протонных проводников в системе церато-цирконата бария / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин // *Тезисы докладов IV Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов»*. – г. Сыктывкар. – 2014. – С. 35-39.
4. Лягаева Ю.Г. Получение газоплотных материалов в системе $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин, В.Б. Малков // *Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем” “Золь-гель 2014”*. – г. Суздаль. – 2014. – С. 37.
5. Лягаева Ю.Г. Особенности получения протонных материалов состава $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин, С.В. Плаксин, Т.В. Ярославцева // *Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ*

“Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем” “Золь-гель 2014”. – г. Суздаль. – 2014. – С. 38.

6. Лягаева Ю.Г. Химическая стабильность материалов на основе $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов “Физикохимия и технология неорганических материалов” (с международным участием). – г. Москва. – 2014. – С. 229-231.

7. Лягаева Ю.Г. Химическая стабильность протонпроводящих электролитов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, Е.В. Кошелева. // Сборник статей материалов конференции “Химия в федеральных университетах”. – г. Екатеринбург. – 2014. – С. 122-125.

8. Лягаева Ю.Г. Фазовая структура, термические свойства и ионная проводимость $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, Е.А. Филонова // Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. – г. Екатеринбург. – 2015. – С. 284-285.

9. Лягаева Ю.Г. Модифицирование $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ оксидом меди: влияние на структурные и электрические свойства / Ю.Г. Лягаева, Б.Д. Антонов, Д.А. Медведев, А.К. Демин // Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. – г. Екатеринбург. – 2015. – С. 285-286.

10. Лягаева Ю.Г. Химическая и термическая совместимость катодных материалов с электролитом состава $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин, С.В. Плаксин // Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. – г. Екатеринбург. – 2015. – С. 282-283.

11. Lyagaeva J. Transport properties of proton-conducting materials $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ system / J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Brouzgou, A. Demin, P. Tsiakaras // Book of abstracts of 3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, Lykia, Oludeniz, Turkey. – 2015. – P. 214.

12. Lyagaeva J. Influence of acceptor doping on the physicochemical and transport properties of materials based on BaCeO_3 and BaZrO_3 / J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Abstracts of International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues. – Novosibirsk, Russia. – 2015. – P. 54

13. Lyagaeva J. Chemical and thermal compatibility of cathode materials with barium cerate electrolyte / J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Abstracts of International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues. – Novosibirsk. – 2015. – P. 68.

14. Лягаева Ю.Г. Влияние CuO на структурные и транспортные свойства $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / Ю.Г. Лягаева, В.Б. Малков, Д.А. Медведев // Сборник тезисов докладов Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы». – г. Новосибирск. – 2015. – С. 116.
