

*На правах рукописи*



**Медведев Дмитрий Андреевич**

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОТОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ  
Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА: СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА,  
ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

02.00.05 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** **Кожевников Виктор Леонидович**,  
доктор химических наук, профессор, академик РАН,  
заведующий отделом оксидных систем Института  
химии твердого тела Уральского отделения Российской  
академии наук

**Шляхтина Анна Викторовна**,  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
группы твердофазных процессов Отдела кинетики и  
катализа Института химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

**Пийр Ирина Вадимовна**,  
доктор химических наук, главный научный сотрудник  
лаборатории керамического материаловедения  
Института химии Коми научного центра Уральского  
отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО “Челябинский государственный университет”

Защита состоится 22 мая 2019 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, актовый зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, 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](mailto:n.p.kulik@ihte.uran.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, а также на веб-сайте Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: [www.ihte.uran.ru/?page\\_id=11338](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=11338).

Автореферат разослан «        » марта 2019 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

кандидат химических наук



Кулик Нина Павловна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Высокотемпературные протонпроводящие электролиты являются широко изучаемыми объектами, особенность которых состоит в уникальной природе частиц – протонов. Протоны не являются исходной частью оксидной матрицы, однако могут доминировать над другими носителями заряда при определенных условиях [1]. Такая особенность протонного транспорта позволяет использовать протонпроводящие материалы в качестве основы электрохимических устройств, в которых возможна реализация различных превращений (энергий, химических веществ) с высокими параметрами производительности и эффективности [2–4]. Благодаря большой подвижности протонов (как носителей заряда) и низкой энергии активации, протонная проводимость может превышать проводимость большинства кислородионных электролитов [5], поэтому устройства на основе протонпроводящих мембран способны функционировать в среднетемпературном интервале (500–750 °С). Однако для достижения достаточных характеристик среднетемпературных устройств необходима разработка подхода, направленного на снижение омических и поляризационных сопротивлений до минимального уровня, а также на стабилизацию их значений во времени. Такой подход является комплексным, поскольку состоит из различных направлений, включая дизайн функциональных электролитов с оптимальным сочетанием стабильности, керамических, термомеханических и электрохимических свойств и разработку простых и экономически привлекательных методов получения как индивидуальных образцов (порошков, керамики), так и ансамбля разнородных материалов (полуэлементов, ячеек).

Анализ существующих данных показывает, что в литературе не было уделено достаточного внимания обоснованию выбора протонпроводящих электролитов, поэтому оптимизация их состава (и свойств) происходила импульсно, с появлением определенных знаковых работ. Несмотря на недавний прогресс, связанный с достижением превосходных характеристик единичных ячеек твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе протонных электролитов при 350–500 °С [6], вопрос о коммерциализации таких устройств остается открытым из-за нерешенности ряда проблем как научного, так и технологического плана.

В настоящей диссертации, основанной на работах 2007–2017 гг., предложены подходы к (i) получению новых протонпроводящих оксидов со структурой перовскита (главным образом, на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$ –

BaZrO<sub>3</sub>), (ii) оптимизации их функциональных свойств для повышения эффективности и производительности твердооксидных электрохимических устройств различного назначения (ТОТЭ, сенсоры), а также (iii) разработке технологически привлекательного и экономически выгодного метода разработки ТОТЭ с тонкослойными или тонкопленочными электролитами. Перечисленные подходы могут сформировать основу для коммерциализации электрохимических устройств с протонпроводящими электролитами.

Актуальность и важность проблематики работы подтверждается тем, что отдельные ее этапы проводились при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты №№ 12-03-33002-мол\_а-вед, 13-03-00065-а, 13-03-96098-р\_урал-а и 16-33-00006-мол\_а), Совета по грантам Российской Федерации (проекты №№ СП-44.2012.1, СП-1885.2015.1), Российского Научного Фонда (№ 16-19-00104) и Правительства Российской Федерации (Мегагрант № 14.Z50.31.0001).

Тематика работы соответствует "Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года" (новые конструкционные и функциональные материалы, эффективное использование возобновляемых видов энергии, водородная энергетика, эффективное потребление энергии, новые материалы и катализаторы для энергетики будущего), национальному проекту "НАУКА", а также лежит в русле приоритетных направлений исследований (энергоэффективность, энергосбережение и технологии водородной энергетики), отраженных в программе Свердловской области "Стратегия развития ТЭК Свердловской области до 2020 года".

**Цель работы:** разработка стратегий получения новых протонпроводящих электролитов на основе BaCeO<sub>3</sub> путем варьирования природы матрицы и допантов для достижения их высокой плотности и улучшенных транспортных характеристик, а также их эффективного применения в твердооксидных электрохимических устройствах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Проведение критического анализа возможных способов получения протонных электролитов на основе церата и цирконата бария в газоплотном виде при относительно невысоких температурах спекания (не более 1450 °C), обоснование метода введения спекающих добавок и выявление его преимуществ и способов преодоления недостатков.

2. Получение новых сложных оксидов на основе  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ), установление закономерностей изменения структурных, микроструктурных и электрохимических свойств в зависимости от природы и концентрации 3d-элемента.

3. Модификация известных материалов на основе  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{ MO}_n$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$  при  $x \leq 0.5$  и  $\text{M} = \text{Co}$  при  $x > 0.5$ ) оксидами меди и кобальта, а также установление корреляций между содержанием циркония и функциональными свойствами (фазовым составом, химической устойчивостью в различных агрессивных атмосферах, термомеханическими и электротранспортными характеристиками).

4. Получение сложных оксидов  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}$ , изучение влияния частичного или полного замещения иттрия на  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) на особенности фазообразования, а также на их микроструктурные, термомеханические и электрохимические свойства.

5. Разработка технологических приемов формирования электрохимических ячеек на основе тонкослойных (20–50 мкм) протонпроводящих электролитов.

6. Получение единичных ячеек ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов с толщиной 20–50 мкм, электрохимическая аттестация этих ячеек и определение особенностей электропереноса в электролите в зависимости от влажности газовых смесей.

7. Разработка сенсоров для определения концентрации водорода и паров воды в газовых атмосферах, их электрохимическое исследование, определение рабочих диапазонов и демонстрация возможности определения коэффициентов взаимной диффузии для простых газовых смесей.

### **Научная новизна:**

1. Впервые синтезированы оксидные материалы на основе церата бария  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , содержащего 3d-элементы в качестве содопантов, и показано, что использование меди ( $\text{M} = \text{Cu}$ ) в небольшом количестве ( $x = 0.01$ ) позволяет получать высокоплотные образцы при пониженных (на 100–250 °С) температурах спекания. Показано, что для керамики состава  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  реализуются высокие значения общей (в том числе, ионной) проводимости за счет улучшенного транспорта по объему и границам зерен.

2. Впервые синтезированы материалы состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  цитрат-нитратным методом, модифицированным введением небольшого количества (1 мас.%) оксида меди или кобальта, а также получены газоплотные керамические образцы при 1450 °С во всем диапазоне

изменения содержания циркония. Исследованы их термомеханические характеристики, а также уточнены диапазоны устойчивости материалов при 700 °С в атмосферах паров воды, CO<sub>2</sub> и 10 об.% H<sub>2</sub>S в Ar. Установлены закономерности изменения общей, ионной и электронной проводимости в зависимости от кристаллохимических и микроструктурных факторов. Выявлено, что материалы с сопоставимыми концентрациями церия и циркония являются наиболее подходящими для прикладных аспектов, поскольку они демонстрируют приемлемые параметры стабильности, термического коэффициента линейного расширения и величин общей и ионной проводимости.

**3.** Впервые исследованы функциональные свойства материалов состава BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (где Ln – один редкоземельный элемент или их комбинация), модифицированных небольшим количеством (0.5 мас.%) оксида меди. Выявлена корреляция между природой допанта и изменением структурных, термомеханических и электрохимических характеристик. Определено, что при высоких значениях ионного радиуса Ln<sup>3+</sup> (Ln = Gd, Sm, Nd, La) происходит нарушение катионной стехиометрии сложных оксидов, которое приводит к ухудшению ионного (в том числе, протонного) транспорта и свойств, зависящих от него. Диспрозий со средней величиной ионного радиуса является оптимальным допантом с точки зрения электротранспортных свойств, поскольку для Dy-содержащего материала наблюдается улучшенный объемный и зернограничный перенос.

**4.** Разработаны новые конструкции водородных и пароводяных сенсоров с различным принципом работы (потенциометрическим, амперометрическим, комбинированным), которые позволяют не только определять содержание H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в инертных газах в широком диапазоне изменения их концентраций (от 0.1 до 10 об.%), но также оценивать коэффициенты взаимной диффузии компонентов в анализируемых газовых смесях.

**5.** С применением методов ЭДС с активной нагрузкой и прерывания тока развит подход к оценке электролитической области протонпроводящих материалов, находящихся в условиях большого перепада парциальных давлений кислорода и водорода (режим топливного элемента); на основе этого подхода установлено влияние pH<sub>2</sub>O в катодном и анодном пространствах на ионный и электронный перенос электролитной мембраны.

### **Практическая значимость:**

**1.** Определены физико-химические и электрохимические характеристики материалов состава BaCe<sub>0.9-x</sub>Gd<sub>0.1</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>,

$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ , необходимые для поиска оптимальных электролитов и разработки электрохимических устройств различного назначения (ТОТЭ, сенсоры) на их основе.

2. С помощью метода совместной прокатки пленок разработана технология получения полуэлементов типа “пористый анод/плотный электролит” на основе протонных проводников, которая характеризуется высокой производительностью, возможностью масштабирования, привлекательностью с экономической точки зрения и легкостью варьирования параметров функциональных материалов.

3. Использование разработанных сенсоров позволяет определять концентрации водорода или паров воды в инертных газах при повышенных температурах, что расширяет базу аналитических возможностей. Кроме того, показана возможность оценки коэффициентов взаимной диффузии для бинарных газовых смесей, величины которых находятся в хорошем соответствии с известными данными и, таким образом, могут служить справочной информацией.

4. Электролит нового состава,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , демонстрирует (по сравнению с традиционными Y-допированными церато-цирконатами) более высокую проводимость и более низкую энергию активации как в системах с неразделенными газовыми пространствами (симметричные ячейки), так и с разделенными (топливной ячейки); поэтому он является перспективным для разработки среднетемпературных ТОТЭ с повышенной мощностью.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Способ получения газоплотных образцов (в том числе, индивидуальных материалов и многослойных структур) с применением простого и экономически привлекательного метода введения небольшого количества оксидов некоторых 3d-элементов как спекающих добавок.

2. Фазовый состав, керамические характеристики и функциональные (в том числе, электротранспортные) свойства протонпроводящих материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$  в зависимости от природы/концентрации допантов ( $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) или матрицы ( $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ).

3. Функциональные зависимости выходных параметров электрохимических сенсоров (электрическая разность потенциалов, предельный ток) от концентрации водородсодержащих компонентов в инертных газовых атмосферах при повышенных температурах.

**4. Результаты аттестации ТОТЭ и способы повышения электролитических свойств протонпроводящих мембран, функционирующих в режиме работы топливного элемента.**

#### **Личный вклад автора**

Постановка цели и задач исследований, выбор объектов изучения, их получение, исследование их функциональных свойств, разработка и аттестация электрохимических ячеек, обобщение и анализ полученных данных выполнены лично автором либо с его непосредственным участием. Формирование концепции исследования, обсуждение данных и опубликование основных результатов настоящей работы выполнено совместно с канд. хим. наук, заведующим лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах Института высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН А.К. Деминым.

Аналитическая поддержка оказана центром коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН, а именно канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Б.Д. Антоновым, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. С.В. Плаксиным, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. В.Б. Малковым, канд. хим. наук, науч. сотр. Н.М. Поротниковой, науч. сотр. Н.Г. Молчановой и мл. науч. сотр. А.С. Фарленковым.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на Российских конференциях “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов”, Екатеринбург (2007 г.) и Нальчик (2010 г.); Российских конференциях “Физические проблемы водородной энергетики”, Санкт-Петербург, 2009 и 2011 гг.; Всероссийских конференциях с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2013 г.; Международных совещаниях “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 2012, 2014 и 2016 гг.; VIII международной конференции “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”, Саратов, 2011 г.; Всероссийской конференции “Химия твердого тела и функциональные материалы”, Екатеринбург, 2012 г.; Российских молодежных конференциях “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2008, 2010, 2012–2017 гг.; Международных молодежных научных форумах “ЛОМОНОСОВ”, Москва, 2008, 2010, 2013 гг.; XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013), Russia; 2013 г.; European Fuel Cell Technology & Applications, Italy, 2013 г.; International conference on

functional materials for frontier energy issues, Russia, 2015 г.; 3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, Turkey, 2015 г.; IX всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой “ЭМА 2016”, Екатеринбург, 2016 г.; Менделеевских съездах по общей и прикладной химии, Волгоград (2011 г.) и Екатеринбург (2016 г.); International Workshop Prospects on Protonic Ceramic Cells (PPCC-2017), France, 2017 г., International Conference of Solid State Ionics, China (2007 г.), Poland (2011 г.), Japan (2013 г.), Italy (2017 г.) и Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике, Екатеринбург, 2017 г.

### **Публикации**

Основные результаты диссертации отражены более чем в 100 работах, в том числе в 1 монографии, 39 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 3 патентах РФ.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и трех приложений. Материал изложен на 274 страницах и включает 35 таблиц, 159 рисунков и список цитируемой литературы из 455 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, отмечены научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе “Современное состояние в области дизайна, получения и применения высокотемпературных протонпроводящих материалов”** представлен критический обзор, в котором сведена информация по поводу методов синтеза оксидных проводников, их функциональных свойствах и применения для ряда электрохимических приложений. Описаны несовершенства существующих методов получения протонпроводящих керамических материалов, определены недостатки существующих протонных электролитов, а также выявлен ряд проблем в их применении. В конце главы проведено обоснование выбора объектов исследования, а также сформулированы цели и задачи настоящей работы.

**Вторая глава “Экспериментальные методы”** посвящена подробному описанию используемых методов получения материалов и формирования

электрохимических ячеек, а также методов аттестации как индивидуальных полученных материалов, так и разработанных ячеек.

Метод синтеза электролитных материалов выбирали таким образом, чтобы соответствующая газоплотная керамика была получена при температурах не выше 1450 °С. Оксиды на основе  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) и  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, 0 \leq x \leq 0.1$ ) были получены с помощью твердофазного метода синтеза. Zr-содержащие материалы на основе  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) получали с применением цитрат-нитратного метода синтеза с добавлением 1 мас.% CuO (для  $0 \leq x \leq 0.5$ ) или  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (для  $0.6 \leq x \leq 0.8$ ). Оксиды состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) были также синтезированы по цитрат-нитратной методике, но с добавлением меньшего количества спекающей добавки (0.5 мас.% CuO).

Помимо материалов на основе церата и цирконата бария был получен (и аттестован, **приложение А**) материал на основе иттрата лантана,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ , также обладающего перовскитной структурой и высокой протонной проводимостью.

Формирование керамических материалов проводили методом прессования либо с помощью прокатки пленок, состоящих из соответствующих порошков в органической (пластической) массе. Метод совместной прокатки пленок был впервые использован для получения керамических образцов протонпроводящих электролитов, а также электролитных слоев с толщиной 20–30 мкм при формировании полуэлементов для единичных ячеек ТОТЭ.

В качестве электродов единичных ячеек ТОТЭ были использованы слоистые кобальтиты семейства “114”,  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{7+\delta}$ . Они были выбраны среди десятка других оксидных систем на основе исследования их функциональных характеристик, таких как фазовый состав, электрические свойства, термические характеристики и химическая совместимость с материалами электролитов (**приложение Б**). Эти сложные оксиды были получены твердофазным методом синтеза с конечной температурной спекания 1100 °С.

Фазовый состав материалов изучали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC центра коллективного пользования (ЦКП) “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН. Высокотемпературный РФА был проведен на дифрактометре Rigaku «Ultima IV» (центр “Рентгенодифракционные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета). Для ряда образцов было выполнено уточнение параметров структуры методом Ритвельда.

Исследование морфологии поверхности и поперечного слома керамических образцов осуществляли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопах JSM-5900LV или Tescan Mira 3 Lmu (ЦКП “Состав вещества”).

Для выявления особенностей поведения материалов в процессе нагрева проводили термический анализ с помощью термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масспектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH).

Для ряда образцов был проведен качественный и количественный анализ, позволяющий определять содержание элементов в исследуемых и полученных твердооксидных композициях (оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo), а также была определена удельная поверхность порошков (прибор МЕТА СОРБИ N4.1).

Термические свойства керамики в интервале температур 20–1000 °С изучали с использованием специальной измерительной ячейки, включающей цифровой измеритель “Tesatron ТТ-80”.

Исследование транспортных свойств материалов включало применение электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с целью выделения из общего сопротивления электролита или электрохимической ячейки составляющих компонент (объемное и зернограничное сопротивления или омическое и поляризационное сопротивления соответственно), а также 4-х зондового метода измерения проводимости на постоянном токе.

ЭИС для ряда образцов была проведена док. хим. наук Л.А. Дунюшкиной (импедансметр Parstat 2273-SVS, США), а также канд. хим. наук Е.Ю. Пикаловой (потенциостат Solartron EI-1287 совмещенный с анализатором частотного отклика FRA-1260, Великобритания) ИВТЭ УрО РАН. Собственные исследования проводили с применением комплекса, включающего потенциостат-гальваностат 2550 (Amel, Италия) и анализатор частотного отклика M520 (MaterialsM Instruments, Италия). Несмотря на разнообразие приборной базы, их возможности можно считать близкими для поставленных задач. Так, большинство измерений проводили в диапазоне частот  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^6$  Гц. Годографы импеданса анализировали с помощью программы Zview 2.

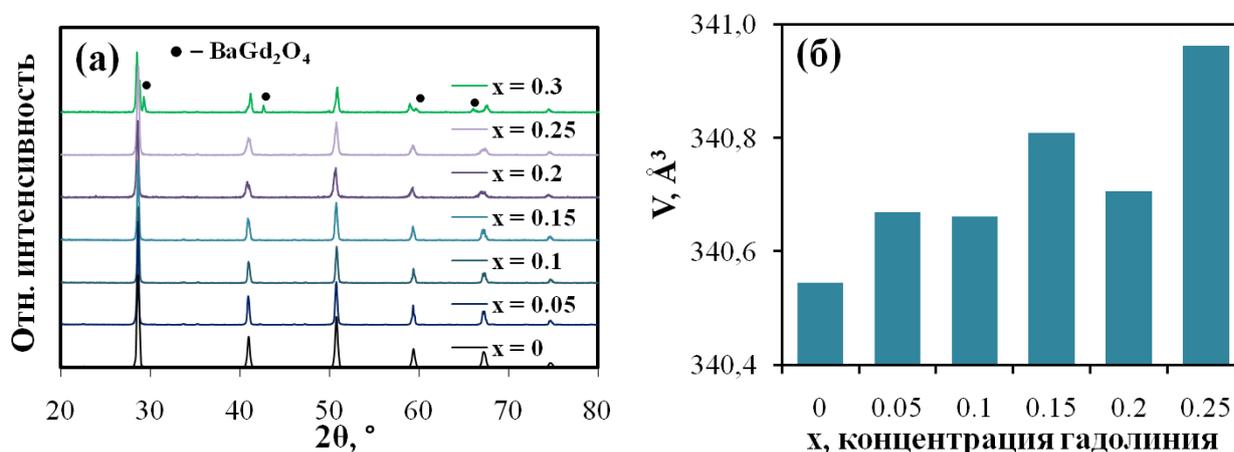
Исследования транспортных свойств при высоких температурах проводили в диапазоне 500–900 °С в атмосферах с различными значениями парциальных давлений кислорода ( $p_{O_2}$ ) и паров воды ( $p_{H_2O}$ ). Здесь и далее парциальные давления компонентов нормированы к 1 атм.

На основе исследованных материалов были разработаны электрохимические ячейки водородных или пароводяных сенсоров и твердооксидных топливных элементов. Аттестацию сенсоров в

амперметрическом или потенциометрическом режиме их работы проводили с применением источника постоянного тока и цифровых мультиметров. Аттестацию ТОТЭ проводили с использованием методов вольтамперометрии, осциллографии и модифицированного метода ЭДС. Для этого был использован комплекс оборудования, включающий вольтметр В7-77, магазин сопротивлений Р33, амперметр М253 и осциллограф Rigol DS-1104.

В третьей главе “Оптимизация керамических и транспортных свойств протонпроводящих материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$ ” на примере систем  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  (BCGx) и  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  (BCGMx, где M = Cu, Ni и Co) изучено влияние стратегии допирования церата бария переходными элементами с целью получения газоплотных керамических образцов при пониженных температурах спекания (не выше 1450 °С).

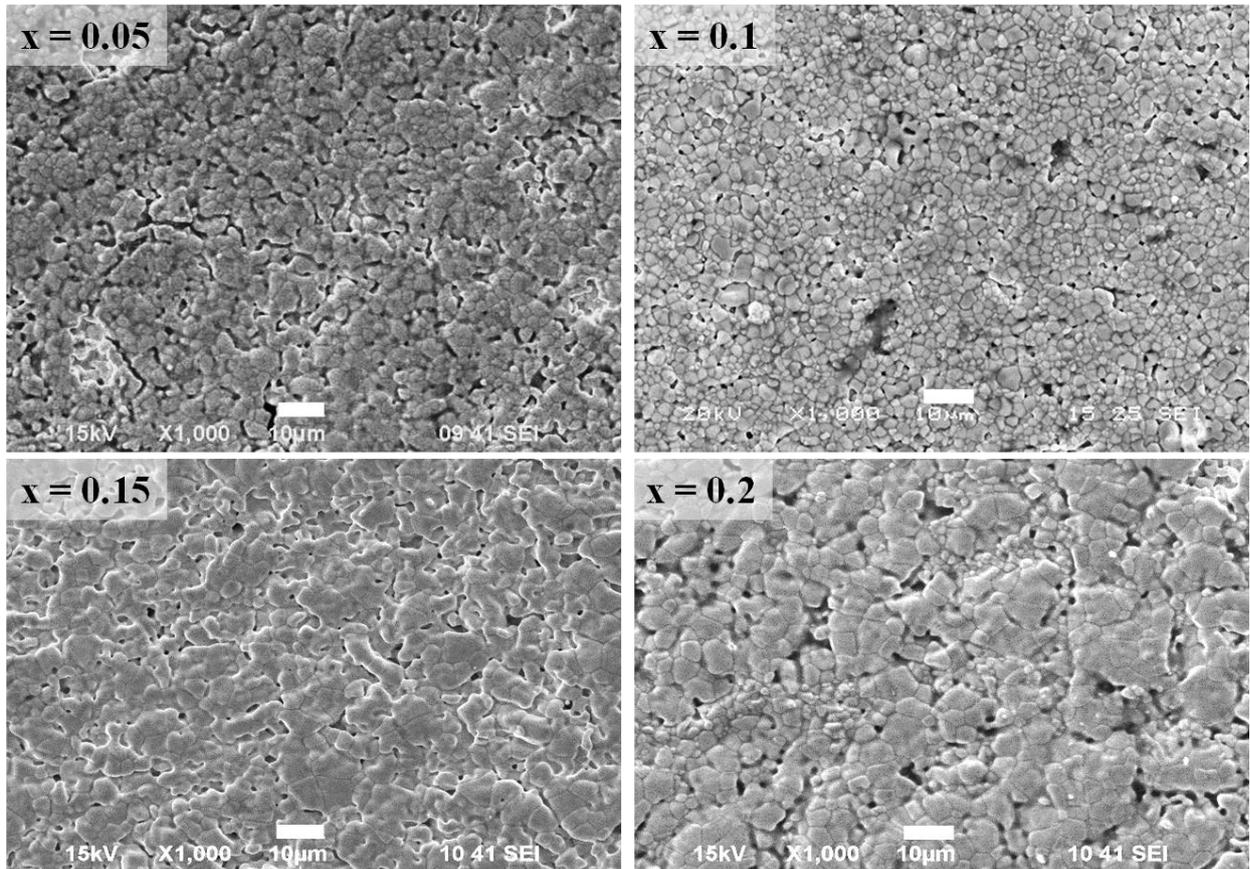
Порошковые материалы состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированные при 1400 °С, однофазны при  $0 \leq x \leq 0.25$  (рисунок 1а) и кристаллизуются в орторомбической структуре типа перовскита (пр. гр. Pmcn). При бóльших значениях x зафиксировано формирование примесной фазы на основе  $\text{BaGd}_2\text{O}_4$ . Анализ параметров элементарной ячейки  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  (рисунок 1б) показывает, как правило, их слабое увеличение при введении гадолиния за счет размерного фактора (в 6-координационном окружении  $r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.870 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0.938 \text{ \AA}$  по системе Шеннона [7]).



**Рисунок 1** – рентгенограммы (а) и объем элементарной ячейки (б) порошковых материалов состава BCGx, синтезированных при 1400 °С в течение 2 ч.

Относительная плотность ( $\rho$ ) керамических образцов  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , спеченных при 1600 °С, составляет 70–90%, увеличиваясь с ростом x. Как иллюстрирует рисунок 2, керамика обладает большим количеством открытых пор (и более сложных объемных дефектов), число которых, однако, уменьшается с ростом x. Результаты гидростатического взвешивания

и РЭМ указывают на то, что данные материалы не могут быть использованы в качестве электролитных мембран вследствие их газопроницаемости или что технологический режим, используемый для их получения, требует дальнейшей оптимизации.

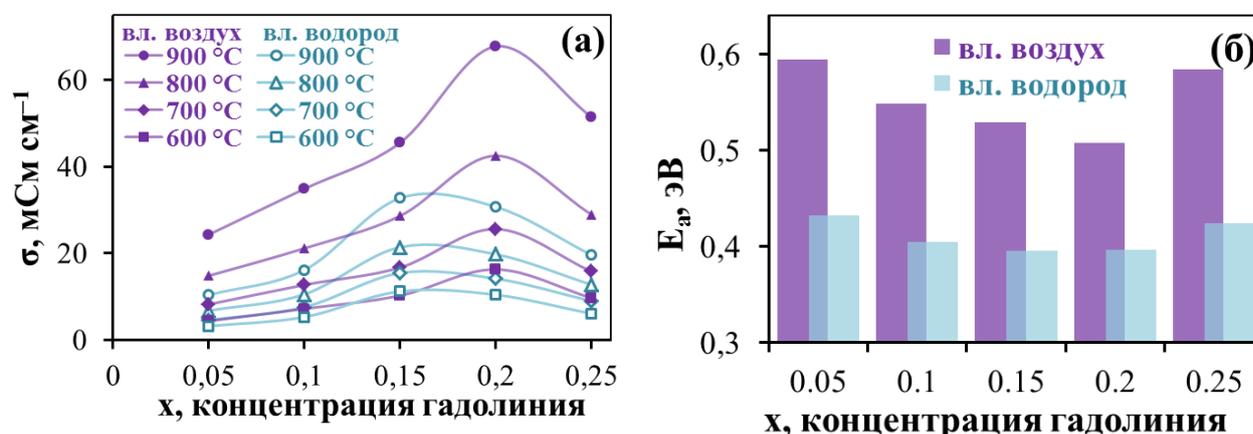


**Рисунок 2** – изображения поверхности керамических образцов состава  $BCG_x$ , спеченных при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Материалы на основе церата бария не являются в общем случае униполярными протонными проводниками, поскольку в умеренно восстановительных атмосферах ( $p_{\text{O}_2} > 10^{-25}$ ) они могут также демонстрировать кислородионный транспорт, а в окислительных – кислородионный и дырочный, вклад каждого из которых в общий перенос определяется температурой и кристаллохимическими свойствами оксида [8].

Общая проводимость керамики состава  $BCG_x$  во влажном воздухе и водороде показана на **рисунке 3а**. В воздушной атмосфере максимальную проводимость демонстрирует образец с  $x = 0.2$  ( $16.3\text{ мСм см}^{-1}$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $67.8\text{ мСм см}^{-1}$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ), а в водородной атмосфере – образец с  $x = 0.15$  ( $11.2\text{ мСм см}^{-1}$  и  $32.8\text{ мСм см}^{-1}$  соответственно). Как и для других проводников с преимущественным ионным переносом, максимум на концентрационных зависимостях проводимости связывают с влиянием двух

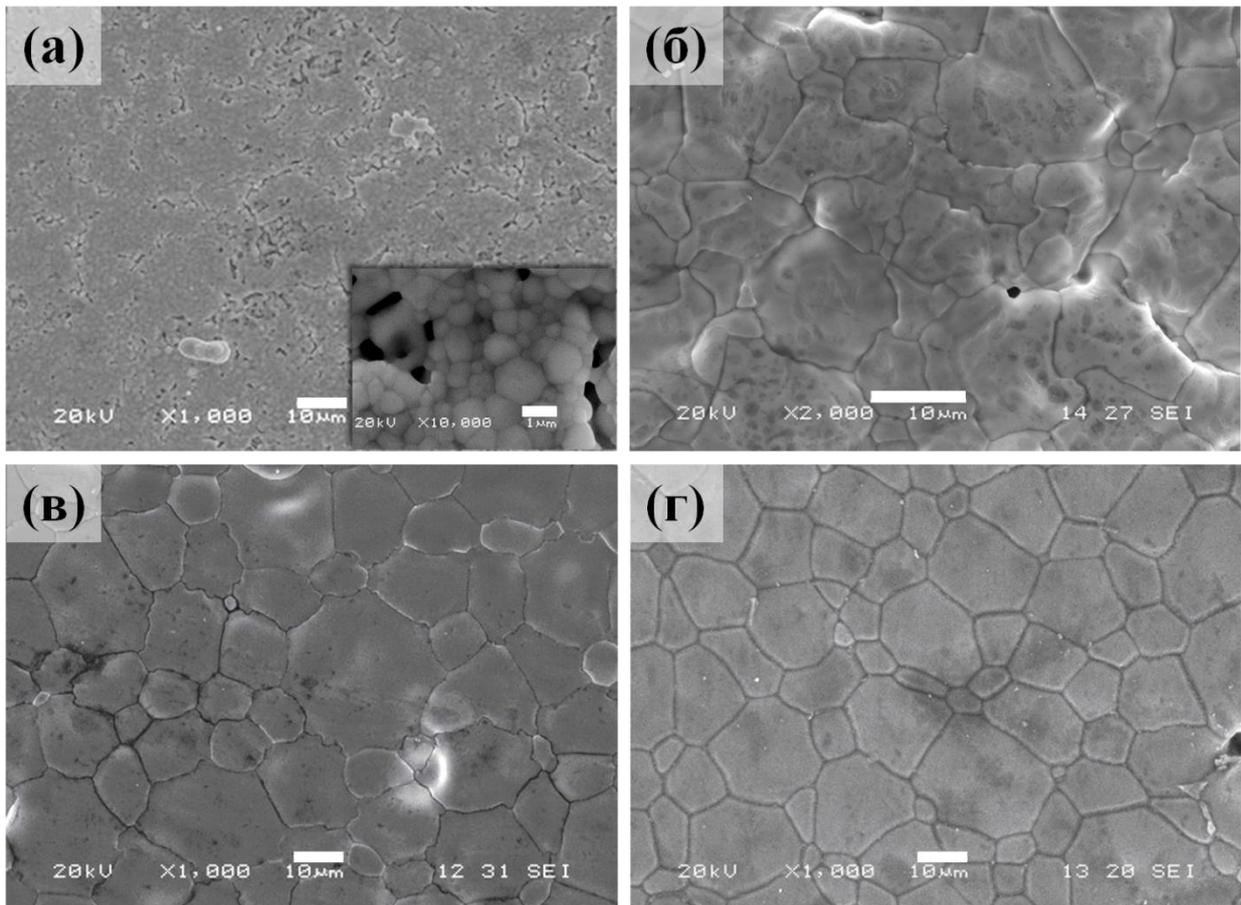
конкурирующих эффектов: сначала с увеличением числа свободных (невзаимодействующих) носителей заряда, а затем с их уменьшением за счет ассоциации дефектов, проявляющейся наиболее значительно при низких температурах [9]. При этом концентрационная зависимость эффективной энергии активации введет себя противоположным образом (**рисунок 3б**). Наилучшим следует считать тот электролитный образец, который показывает максимум проводимости в восстановительной атмосфере, в котором доминирует ионный перенос, т.е. VCG0.15. Однако образец состава VCG0.1 в дальнейшем выбран в качестве основы для со-допирования 3d-элементами. Это обусловлено тем, что он не находится на границе максимума проводимости. Соответственно, дополнительное количество дефектов, созданное путем со-допирования, не должно приводить к образованию комплексов дефектов (по крайней мере, для малых концентраций допантов).



**Рисунок 3** – концентрационные зависимости общей проводимости (а) и соответствующих энергий активаций (б) для материалов состава VCG $x$  в различных увлажненных ( $p_{H_2O} = 0.03$ ) атмосферах.

Согласно результатам РФА, материалы состава VCGM $x$  изоструктурны VCG $x$ . Наибольшей растворимостью в этой системе обладает кобальт, так как Co-содержащие образцы определены как однофазные при  $0 \leq x \leq 0.1$ . Область существования Cu-содержащих твердых растворов составляет  $0 \leq x \leq 0.07$ , а для Ni-содержащей системы –  $0 \leq x \leq 0.03$ .

Значения  $\rho$  для всех спеченных материалов, содержащих 3d-элементы, превышает 94%, тогда как базового материала – оно составляет всего лишь 81%. Изображения поверхности некоторых образцов (**рисунок 4**) демонстрируют, что содопирование медью, кобальтом или никелем способствует ускорению диффузионных процессов при спекании цератов. Результатом этого является уплотнение зерен, их существенный рост и практически полное исчезновения сквозных и открытых пор.



**Рисунок 4** – изображения поверхности керамических образцов состава  $BCGM_x$ , спеченных при  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч:  $x = 0$  (или  $BCG0.1$  (а)),  $BCGCu0.01$  (б),  $BCGCo0.03$  (в) и  $BCGNi0.01$  (г).

Сравнивая природу добавок  $M$ , можно отметить, что все они оказывают различное влияние на керамические свойства  $BCGM_x$ . Например, медь является одной из самых эффективных спекающих добавок, приводящих к уплотнению материалов уже при  $x = 0.01$ . Дальнейший рост концентрации меди способствует некоторому снижению размеров зерен керамики. В случае  $x = 0.1$  зерна приобретают неоднородную форму, а между ними образуется небольшое количество открытых пор. Открытые поры в материалах системы  $BCGCo_x$  исчезают только при  $x = 0.03$ , хотя процессы уплотнения наблюдаются и при  $x = 0.01$ . При высоких концентрациях этой добавки происходит деградация зерен, заключающаяся в их рекристаллизации. Никель способствует уплотнению материалов состава  $BCGNi_x$  уже при  $x = 0.01$ . При более высоких значениях  $x$  сначала наблюдается появление фазы на основе  $BaNiO_\gamma$ , а затем – на основе  $Gd_2O_3$ , которые также были зафиксированы методом РФА.

По данным **таблицы 1** величина среднего размера зерен керамики ( $D_{cp}$ ) увеличивается, как правило, в ряду  $Cu - Co - Ni$ ; при этом для  $Cu$ - и  $Co$ -

содержащих систем величины  $D_{cp}$  принимают наивысшие значения не для граничных составов с  $x = 0.1$ , а для промежуточных.

**Таблица 1** – средний размер зерен керамики состава  $BCGM_x$ , спеченной при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Погрешность оценки величин  $D_{cp}$  не превышает 5%.

M	x	$D_{cp}$ , мкм	M	x	$D_{cp}$ , мкм	M	x	$D_{cp}$ , мкм
Cu	0	0.8	Co	0	0.8	Ni	0	0.8
	0.01	6.9		0.01	3.4		0.01	9.6
	0.03	3.5		0.03	12.9		0.03	15.2
	0.05	4.1		0.05	14.1		0.05	18.1
	0.07	4.7		0.07	11.3		0.07	-
	0.1	5.2		0.1	6.1		0.1	-

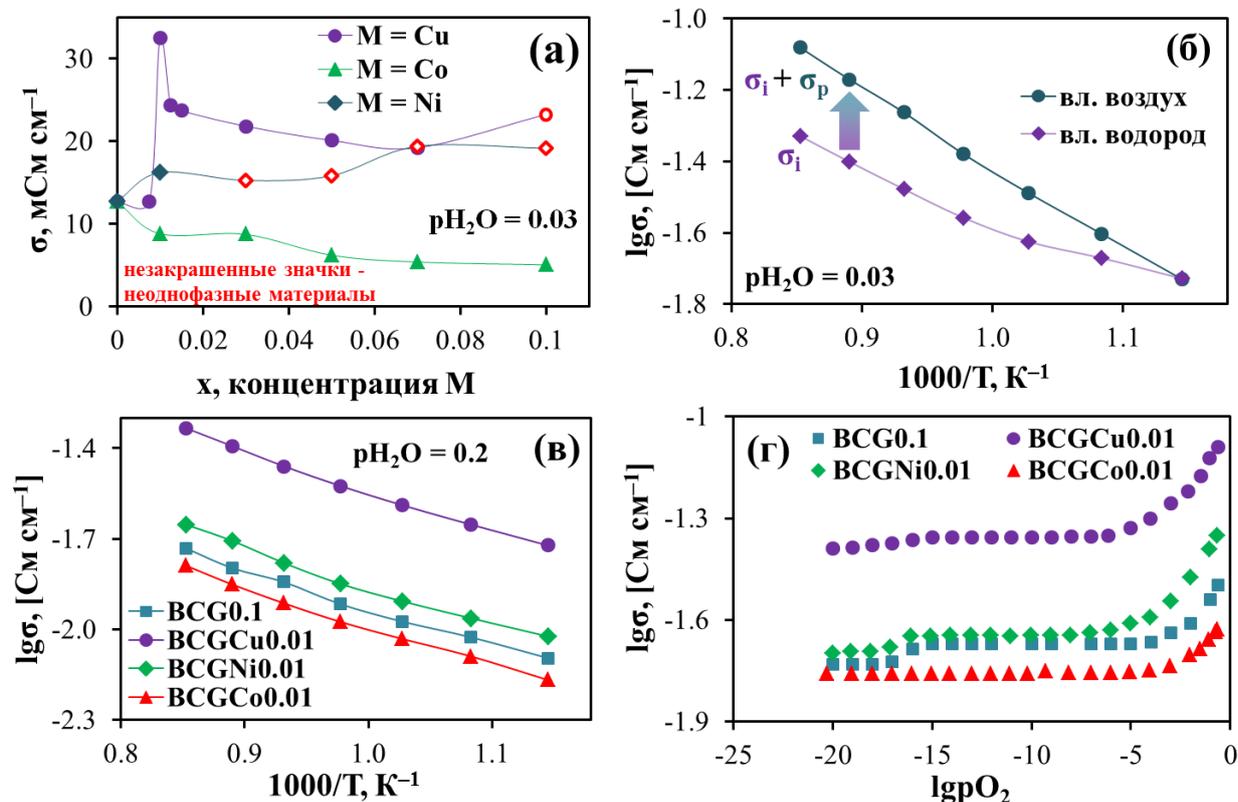
Общая проводимость медьсодержащих образцов выше, чем базового материала (**рисунок 5а**). Соответствующая концентрационная зависимость характеризуется локальным максимумом в области однофазных материалов; максимум соответствует образцу с  $x = 0.01$ . Повышение общей проводимости можно было бы объяснить только за счет роста электронной составляющей, которую принято связывать с наличием переходных элементов в электролитных системах. Однако только на основе анализа электрических характеристик, полученных для окислительных условий, можно привести несколько доводов, которые не подтверждают это общепринятое мнение:

(1) Общая проводимость не увеличивается, а даже уменьшается с дальнейшим ростом содержания меди в  $BCGCo_x$  в пределах области однофазности; при этом наблюдается качественная корреляция между проводимостью и размерами зерен Cu-содержащей керамики.

(2) Общая проводимость материалов системы  $BCGCo_x$  уменьшается относительно базового материала, хотя кобальт, как и медь, является элементом, легко меняющим зарядовое состояние в зависимости от внешних условий. Кроме того, не наблюдается никакой корреляции между проводимостью и размерами зерен Co-содержащей керамики. При этом эффективная энергия активации проводимости возрастает примерно на 50% по сравнению с недопированным кобальтом образцом. Для сложных оксидов на основе  $BaCeO_3$  рост значений  $E_a$  связан либо с осложнением ионного переноса, либо с улучшением электронного. Последнее находится в качественном противоречии с тенденцией поведения проводимости при увеличении содержания кобальта.

(3) Общая проводимость системы  $BCGNi_x$  практически не изменяется при  $0.01 \leq x \leq 0.05$ . Как отмечено ранее, предел растворимости никеля в

цериевой подрешетке церата бария составляет не более 0.01 формульных единиц. Поэтому появление небольшого количества примесных фаз в образцах с более высоким содержанием никеля не приводит к значимому изменению их проводимости вследствие локального характера распределения примесей.

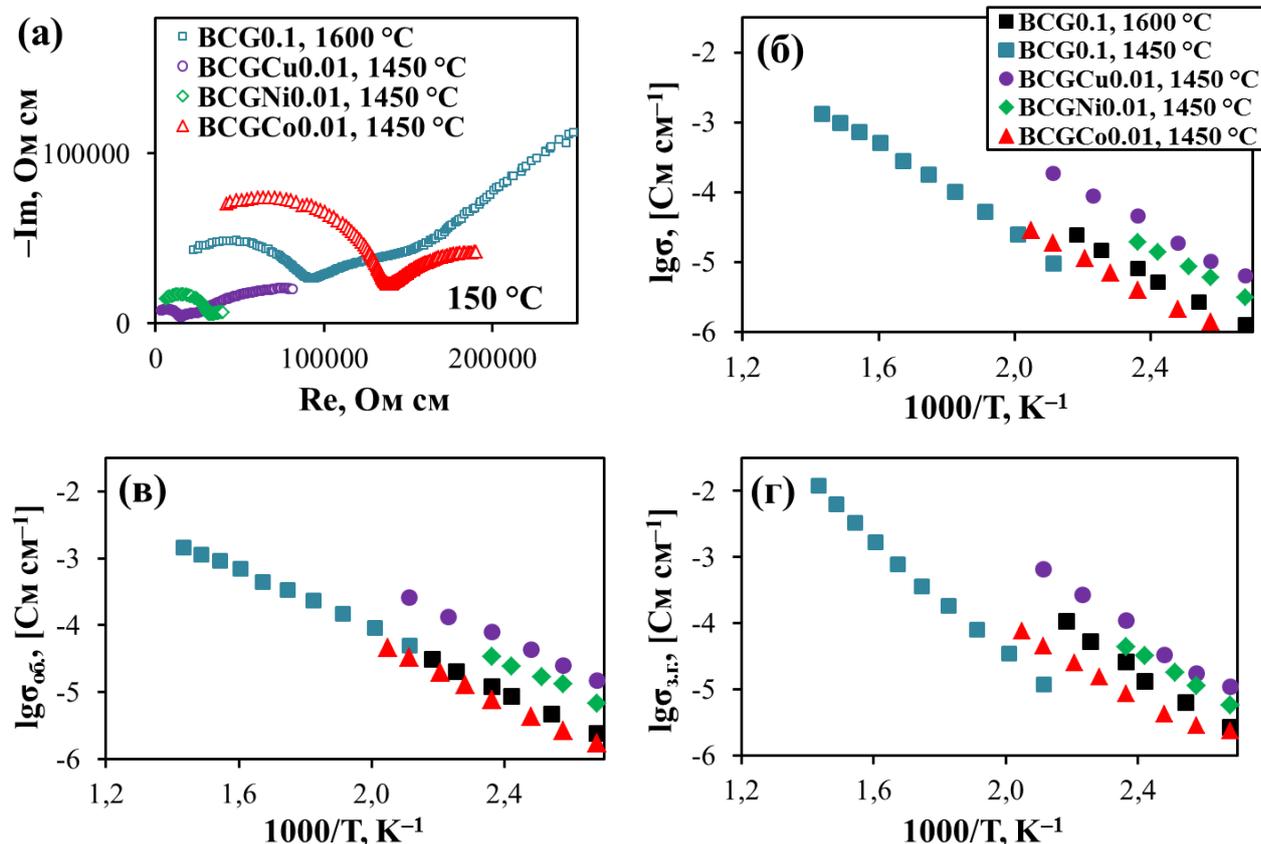


**Рисунок 5** – транспортные характеристики материалов состава BCGMx: (а) концентрационные зависимости общей проводимости во влажном воздухе при 700 °С; (б) сопоставление проводимостей BCGCu0.01, снятых во влажных атмосферах воздуха и водорода; (в) температурные зависимости общей проводимости во влажном водороде; (г) общая проводимость в зависимости от  $p_{\text{O}_2}$  при 900 °С.

Сопоставление проводимостей материалов состава BCGMx при различных комбинациях  $p_{\text{O}_2}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (рисунок 5б–г) свидетельствует о том, что BCGCu0.01 характеризуется также наивысшей ионной проводимостью. Поскольку концентрация допантов  $M$  мала, а микроструктурные изменения значительны, то изменение транспортных свойств зависит от керамических характеристик материалов.

Импедансные исследования проведены для образцов состава BCGM0.01, спеченных при 1450 °С, а также BCG0.1, спеченного как при 1450 °С, так и при 1600 °С. Для большинства материалов разделить общее сопротивление на объемную и зернограничную компоненты удалось лишь при 100–200 °С,

но, например, для BCG1450 этот диапазон был несколько шире, 200–425 °С, который, к тому же, смещался в область более высоких температур (рисунок 6а). Общая проводимость образцов возрастает в исследованном низкотемпературном диапазоне в ряду BCG1450 – BCGCo – BCGNi – BCGCu (рисунок 6б), что находится в качественной корреляции с высокотемпературными данными (кроме BCGCo, рисунок 5а).



**Рисунок 6** – годографы импеданса, полученные при 150 °С во влажном воздухе (а), а также температурные зависимости общей (б), объемной (в) и зернограничной (г) проводимостей материалов состава BCGMx.

Также проведено сопоставление данных для образцов состава BCG0.1, спеченных при разных температурах. Видно, что объемная проводимость этих образцов близка (рисунок 6в), указывая на ее независимость от микроструктурных параметров керамики и на достоверность полученных результатов. При этом зернограничная проводимость образца BCG0.1, спеченного при 1450 °С, ниже практически на порядок величины по сравнению с образцом, спеченным при 1600 °С, что определяет его более низкую результирующую проводимость (рисунок 6г).

Таким образом, с использованием комплекса электрохимических измерений можно сделать вывод, что медь в количестве 0.01 является оптимальной добавкой для получения высокопроводящего электролита

состава BCGCu0.01. Недостаток системы BCGNi $x$  состоит в низкой растворимости никеля в цериевой подрешетке (не более 1 мол.%), интенсивном образовании примесных фаз при более высоких концентрациях 3d-элемента, а системы BCGSo $x$  – в низкой ионной проводимости материалов.

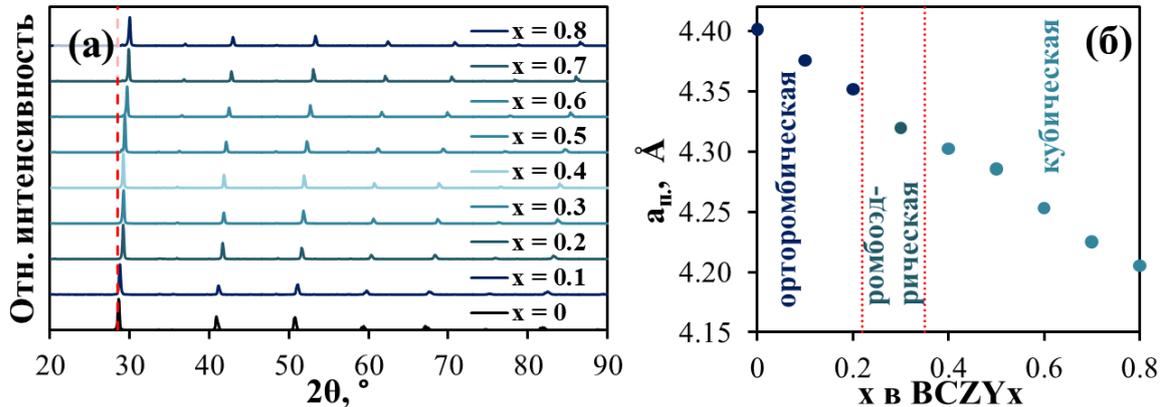
**Глава 4 “Оптимизация функциональных характеристик материалов на основе BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> для электрохимических приложений”** посвящена выявлению фундаментальных корреляций между составом представителей протонпроводящих электролитов BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY $x$ ) и их функциональными свойствами.

Перед синтезом материалов основной системы BCZY $x$  на примере базовых оксидов BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY0) BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY0.8) исследовано влияние метода синтеза на их керамические характеристики. Среди рассмотренных методов (твердофазных, соосаждение гидроксидов, цитрат-нитратный синтез и цитрат-нитратный синтез, модифицированный введением 1 мас.% оксида меди или кобальта) последний показал перспективность с точки зрения формирования плотной керамики как церата, так и цирконата бария при температуре спекания 1450 °С. Поэтому этот метод был использован для получения керамических материалов BCZY $x$ .

Образцы состава BCZY $x$ , полученные после спекания, являются однофазными и кристаллизуются в структуре типа перовскита (**рисунок 7а**). Материалы BCZY $x$  при  $0 \leq x \leq 0.2$  характеризуются орторомбической структурой (пространственная группа Pmcn), при  $x = 0.3$  – ромбоэдрической ( $R\bar{3}c$ ), а при  $0.4 \leq x \leq 0.8$  – кубической (Pm $\bar{3}m$ ). Повышение симметрии структуры перовскита с ростом концентрации циркония связано с размерными факторами, включая различие в ионных радиусах между базовым (Ce<sup>4+</sup>, 0.87 Å) и примесным (Zr<sup>4+</sup>, 0.72 Å) ионами, уменьшение длин связей в Ce(Zr)–O. Эти же факторы приводят к уменьшению параметров элементарной ячейки (**рисунок 7б**), концентрационная зависимость которых близка к линейному закону (правило Вегарда), указывая на формирование твердых растворов замещения.

Относительная плотность образцов, спеченных при 1450 °С (5 ч), достигала 94–97% для  $0 \leq x \leq 0.6$ , около 88% для  $x = 0.7$  и около 90% для  $x = 0.8$ . Несмотря на то, что для Zr-обогащенных материалов значения  $\rho$  не превышают 94%, они являются высокими, поскольку с помощью традиционного твердофазного синтеза или растворных методов затруднительно получить керамические образцы цирконатов с относительной плотностью более 70% при этой же температуре спекания [11]. Данные РЭМ также подтверждают формирование плотных материалов и отсутствие для

большинства из них видимых пор, при этом изменение катионного состава  $BCZY_x$  приводит к значительному уменьшению величины  $D_{cp}$  (таблица 2).



**Рисунок 7** – рентгенограммы керамических образцов состава  $BCZY_x$ , спеченных при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч (а), и концентрационная зависимость их параметров псевдокубической ячейки (б).

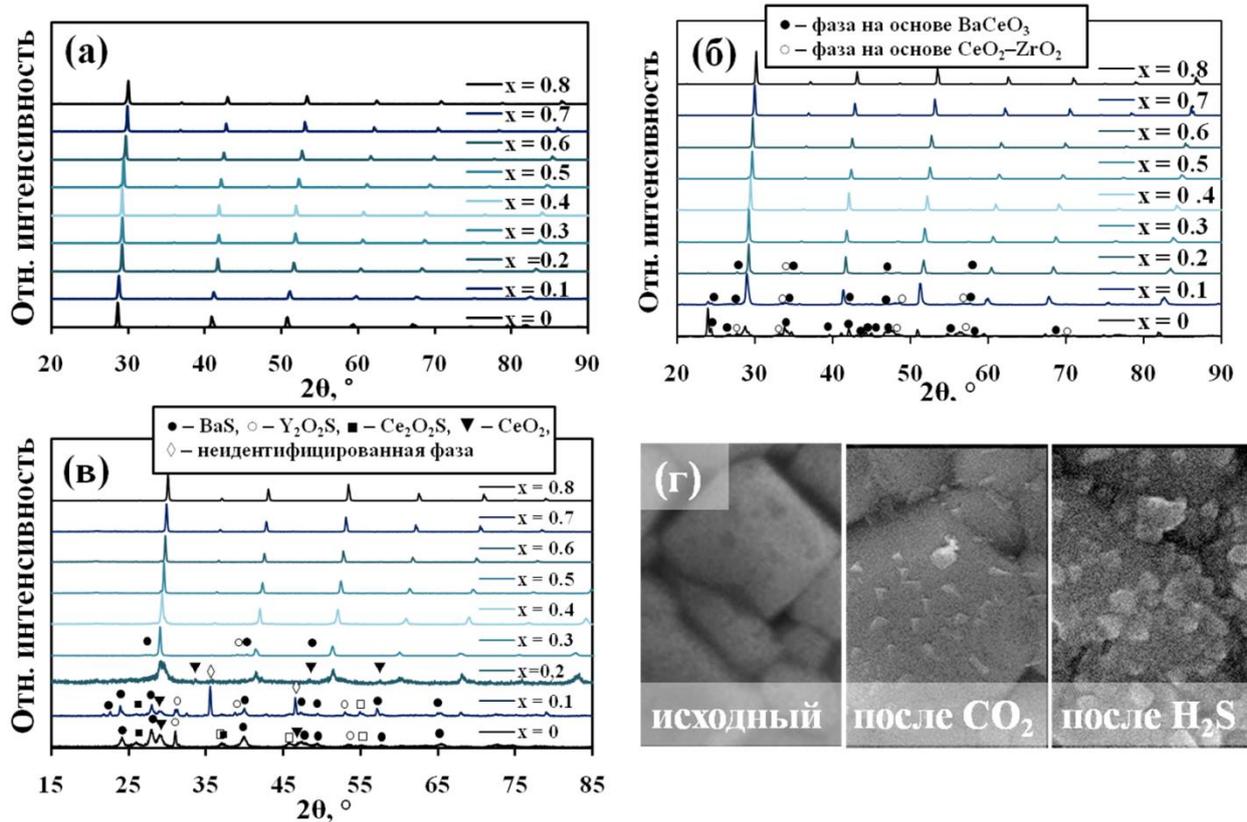
**Таблица 2** – средний размер зерен керамики состава  $BCZY_x$ , спеченной при  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Погрешность оценки величины  $D_{cp}$  составляет около 5%.

Состав	x, концентрация циркония								
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$D_{cp}$ , мкм	7.4	5.8	3.0	1.7	1.6	0.83	0.75	0.72	0.25

Частичное замещение церия на цирконий в  $BaCeO_3$  проводят для повышения химической устойчивости оксидных систем по отношению к их взаимодействию с парами воды или кислотными оксидами. В данной работе уточнены диапазоны кажущейся устойчивости материалов при выбранных условиях обработки.

Анализируя фазовый состав материалов после их обработки в парах воды, можно отметить, что  $BCZY_x$  являются устойчивыми и демонстрируют рентгенограммы (рисунок 8а), качественно соответствующие рентгенограммам для спеченных образцов (рисунок 7а). Согласно термодинамическим оценкам [12], при температурах выше  $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  даже материалы на основе  $BaCeO_3$  являются стабильными. Поэтому их применение вполне возможно для ряда высокотемпературных устройств при условии очистки воздуха от следов  $CO_2$ .

Углекислый газ взаимодействует с Ce-обогащенными электролитами по реакции замещения,  $BaCeO_3 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + CeO_2$ , являясь причиной разрушения перовскитной структуры. Повышение концентрации циркония способствует подавлению этого взаимодействия (рисунок 8б).



**Рисунок 8** – рентгенограммы образцов состава  $\text{BCZY}_x$ , обработанных при  $700^\circ\text{C}$  в течение 10 ч в парах воды (а), чистом  $\text{CO}_2$  (б) и 10 об.% $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{Ar}$  (в), и изображения поверхности керамики  $\text{BCZY}_{0.3}$  до и после обработки (г).

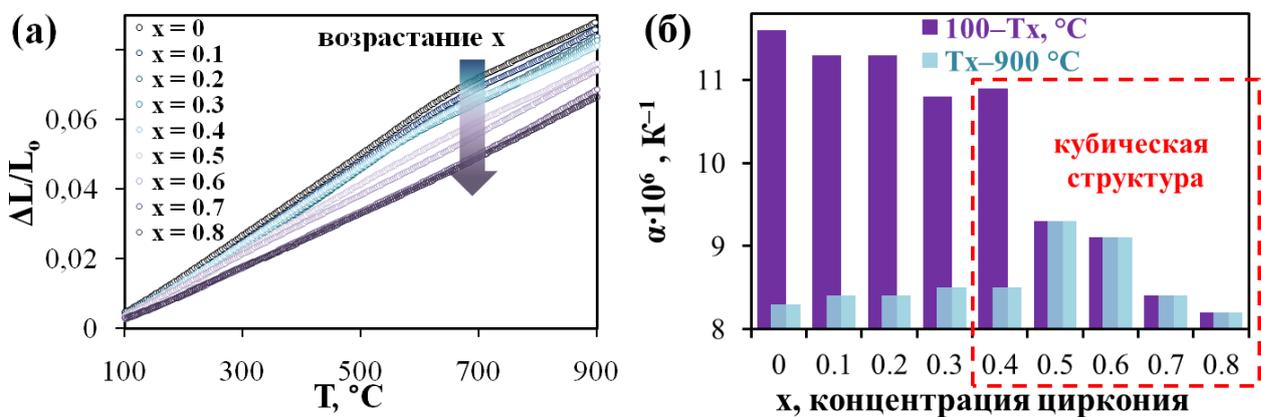
Сероводород оказывает наиболее сильное влияние на фазовый состав  $\text{BCZY}_x$  (рисунок 8в): область устойчивости сужается до  $0.4 \leq x \leq 0.8$ , а при более низких значениях  $x$  фиксируется появление фаз на основе сульфида бария, оксосульфидов церия и иттрия, оксида иттрия.

РЭМ анализ, проведенный для выбранного образца состава  $\text{BCZY}_{0.3}$ , показывает, что его выдержка в атмосфере углекислого газа приводит к формированию наноразмерных включений (рисунок 8г), которые не фиксируются методом РФА в силу их малой концентрации или аморфного состояния. И количество, и размер включений увеличивается после обработки материала сероводородом. При этом фазообразование настолько интенсивно, что оно сопровождается “размытием” границ зерен для керамики состава  $\text{BCZY}_{0.3}$  и механическим разрушением керамики при более низких концентрациях циркония. Стоит отметить, что никакого разрушения не наблюдалось в случае обработки этих же материалов углекислым газом.

С точки зрения кристаллохимического подхода, полученные результаты можно объяснить за счет повышения симметрии перовскитной структуры и снижения ее объема при возрастании концентрации циркония ( $x$ ). Как

следствие, длина связей М–О уменьшается, а их прочность увеличивается. Помимо этого, кислотные свойства оксидов также усиливаются и приводят к снижению их взаимодействия с другими кислотообразующими веществами.

Абсолютное изменение линейных размеров максимально для материала на основе церата бария (BCZY0), тогда как оно постепенно уменьшается с ростом содержания циркония в изучаемой системе и достигает минимальных значений для цирконата бария (BCZY0.8). Кроме того, анализируя характер зависимостей при нагреве (**рисунок 9а**), можно отметить наличие излома на дилатометрических кривых, который сглаживается и исчезает при переходе от церата к цирконату бария.



**Рисунок 9** – относительное изменение линейных размеров керамических материалов состава BCZY $x$  в режимах нагрева (а) и их значения ТКЛР для низко- и высокотемпературного интервалов (значения  $T_x$  равны 620, 630, 620, 575 и 590 °С для  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.4$  соответственно).

Бóльшие значения  $\Delta L/L_0$  для Се-содержащих образцов связаны с их более высокой степенью расширения/сжатия, что следует из формальных различий в ионных радиусах базовых ионов ( $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ ), а также различных размерных изменений низко- и высокосимметричных фаз. Наблюдаемый излом связан с наличием ряда высокотемпературных фазовых переходов. Так, базовый церат и Се-обогащенные церато-цирконаты кристаллизуются в орторомбической или ромбоэдрической симметрии при низких температурах (**рисунок 7б**). Рост температуры вызывает повышение симметрии перовскитной структуры за счет реализации фазовых переходов ( $\text{Pm}n\text{c} \rightarrow \text{R}\bar{3}\text{c} \rightarrow \text{Pm}\bar{3}\text{m}$  или  $\text{R}\bar{3}\text{c} \rightarrow \text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). Помимо фазовых переходов на характер дилатометрических кривых оказывает влияние химическая деформация, вызванная десорбцией/сорбцией паров воды, поскольку основополагающее уравнение формирования протонов в оксидных системах



сопряжено с изменением эффективного ионного радиуса кислородного узла ( $r_{V_o} = 1.18 \text{ \AA}$ ,  $r_{OH_o} = 1.35 \text{ \AA}$  [13]) и, как следствие, размерных характеристик материалов.

Значения ТКЛР ( $\alpha$ ) были рассчитаны на линейных участках полученных dilatометрических кривых (**рисунок 9б**). Граница этих участков соответствовала характеристической температуре ( $T_x$ ); ее значение рассчитывали методом разностей [14]. Обработка методом разностей проведена для Се-обогащенных образцов ( $0 \leq x \leq 0.4$ ), тогда как для остальных образцов ( $0.5 \leq x \leq 0.8$ ) dilatометрические кривые принимали форму, приближенную к линейной, и не требовали такой обработки. С увеличением  $x$  в BCZY $x$  от 0 до 0.4 значения ТКЛР уменьшаются в низкотемпературном диапазоне от  $11.6 \cdot 10^{-6}$  до  $10.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно и практически постоянны в высокотемпературном диапазоне ( $\sim 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Из сопоставления значений ТКЛР для образца BCZY0.4, обладающего кубической структурой во всем исследованном интервале температур, можно сделать вывод, что рН<sub>2</sub>O-индуцированные изменения оказывают существенное влияние на общее относительное изменение размера материалов; это влияние эквивалентно  $\sim 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  или 23% в относительных единицах. Для остальных материалов с кубической перовскитной структурой эффект химической деформации проявляется при сопоставлении dilatометрических кривых, снятых в режимах нагрева и охлаждения (наличие гистерезиса).

Для образцов BCZY $x$  проведено детальное исследование транспортных свойств как в области низких температур с целью выделения объемной и зернограничной компоненты из общего сопротивления материалов, так и в области высоких температур для дифференциации общей проводимости на парциальные вклады.

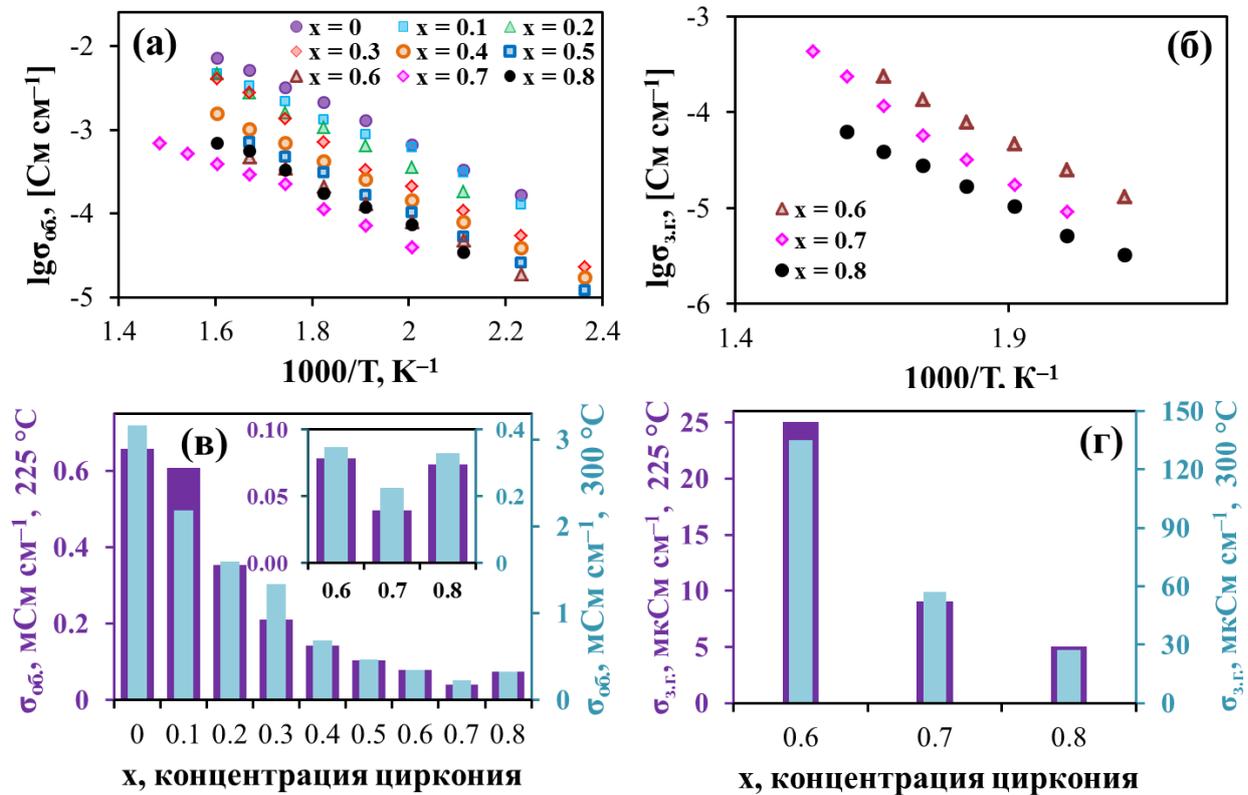
ЭИС измерения выполняли на симметричных ячейках типа Ag|BCZY $x$ |Ag в атмосфере влажного воздуха, а данные анализировали согласно эквивалентной схеме  $R_1Q_1 - R_2Q_2 - R_3Q_3$  ( $R$  – сопротивление,  $Q$  – элемент постоянной фазы), для которой индексы 1, 2 и 3 соответствуют объемному, зернограничному и электродному процессам. Объемное сопротивление удалось определить для всех материалов (**рисунок 10а**), тогда как зернограничное – только для Zr-обогащенных (BCZY0.6, BCZY0.7 и BCZY0.8, **рисунок 10б**), характеризующихся малыми зёрнами (**таблица 2**) или, соответственно, большой площадью контакта поверхности зёрн.

Ухудшение электрических свойств материалов на основе BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> с увеличением концентрации циркония (**рисунок 10в,г**) принято

связывать с влиянием ряда кристаллохимических и микроструктурных факторов:

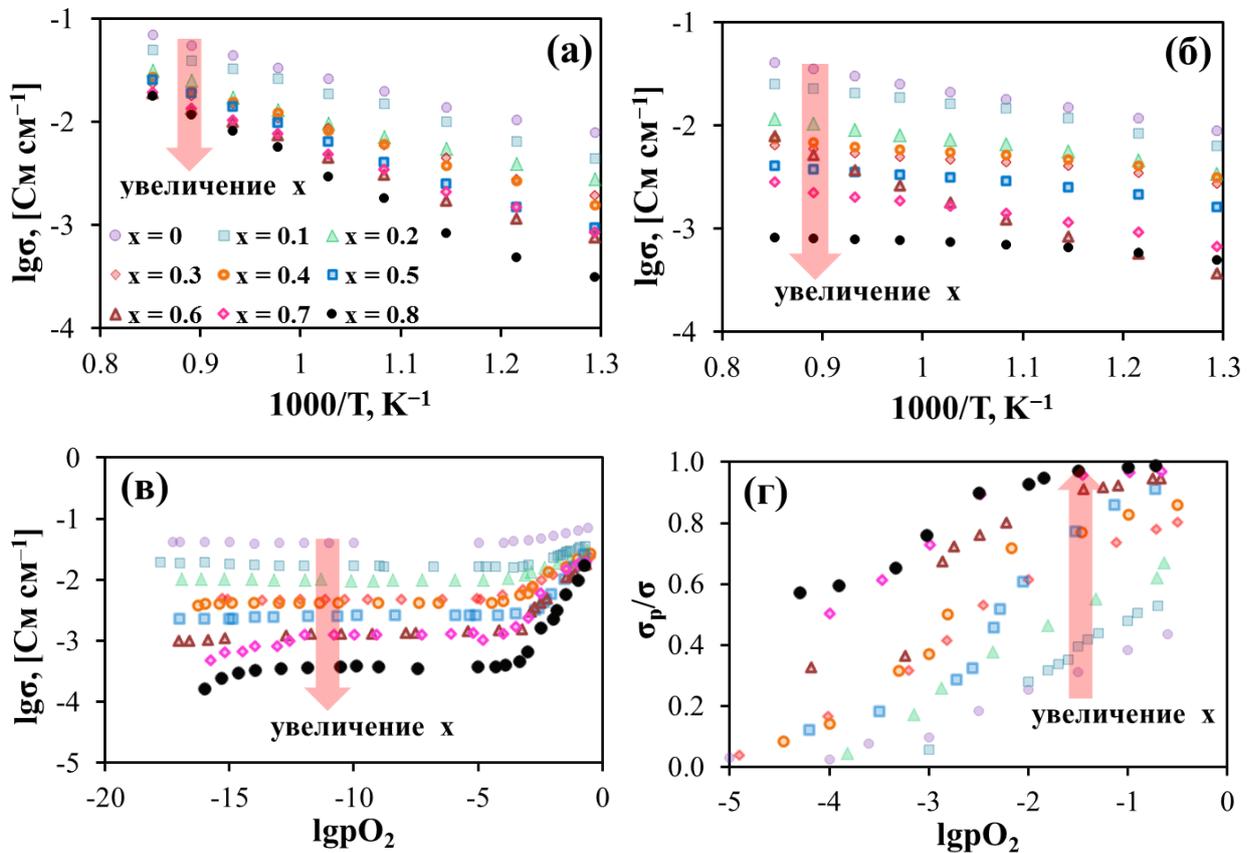
1) Кристаллохимические факторы. Эти факторы обуславливают снижение подвижности протонных носителей заряда за счет увеличения прочности связи в паре дефектов  $Zr_{(Ce,Zr)}^x - OH_o^\bullet$  (по отношению к паре  $Ce_{(Ce,Zr)}^x - OH_o^\bullet$ ) и уменьшения их концентрации за счет снижения константы равновесия **реакции (1)** как результат более высокой электроотрицательности циркония по сравнению с церием. Кроме того, кислородионная проводимость также уменьшается вследствие снижения свободного объема элементарной ячейки, лимитирующего перенос кислородных ионов.

2) Микроструктурные факторы. Снижение размеров зерен приводит к резкому росту удельной площади контакта поверхности зерен (примерно с  $0.5 \text{ мкм}^{-1}$  для BCZY0 до  $15 \text{ мкм}^{-1}$  для BCZY0.8) и, соответственно, зернограничного сопротивления. Так, для образцов с  $x = 0.6-0.8$  изменение (уменьшение) объемной проводимости составляет 35%, а зернограничной – достигает около 80%.



**Рисунок 10** – температурные зависимости объемной (а) и зернограничной (б) проводимостей для материалов состава BCZY<sub>x</sub> во влажном воздухе, а также сопоставление их объемной (в) и зернограничной (г) проводимостей при 225 и 300 °С.

Исследование транспортных свойств BCZYx в различных условиях при относительно высоких температурах (**рисунок 11а–в**) позволяет выявить результат, отличный от общепринятого мнения. Он заключается в том, что с увеличением концентрации циркония в рассмотренной системе происходит увеличение доли дырочной проводимости (или чисел переноса дырок, **рисунок 11г**) и, таким образом, сужение электролитической области. Поэтому протонпроводящие материалы на основе цирконата бария уступают аналогам на основе церата бария не только с точки зрения их более низкой проводимости, вызванной транспортными затруднениями через границы зерен и их объем, но и с точки зрения выраженного электронного переноса р-типа.



**Рисунок 11** – общая проводимость материалов состава BCZYx во влажном воздухе (а) и влажном водороде (б), а также их общая проводимость (в) и доля дырочной проводимости (г) в зависимости от  $pO_2$  при 900 °С.

Комплексное рассмотрение функциональных свойств позволяет сделать вывод, что выбор оптимальных материалов зависит от условий их применения в электрохимических устройствах. Так, материалы состава BCZY0.1 и BCZY0.3 были выбраны для оценки возможности их применения как функциональных материалов (электролитов) сенсоров и ТОТЭ, соответственно, поскольку для первого из них сохраняется широкая

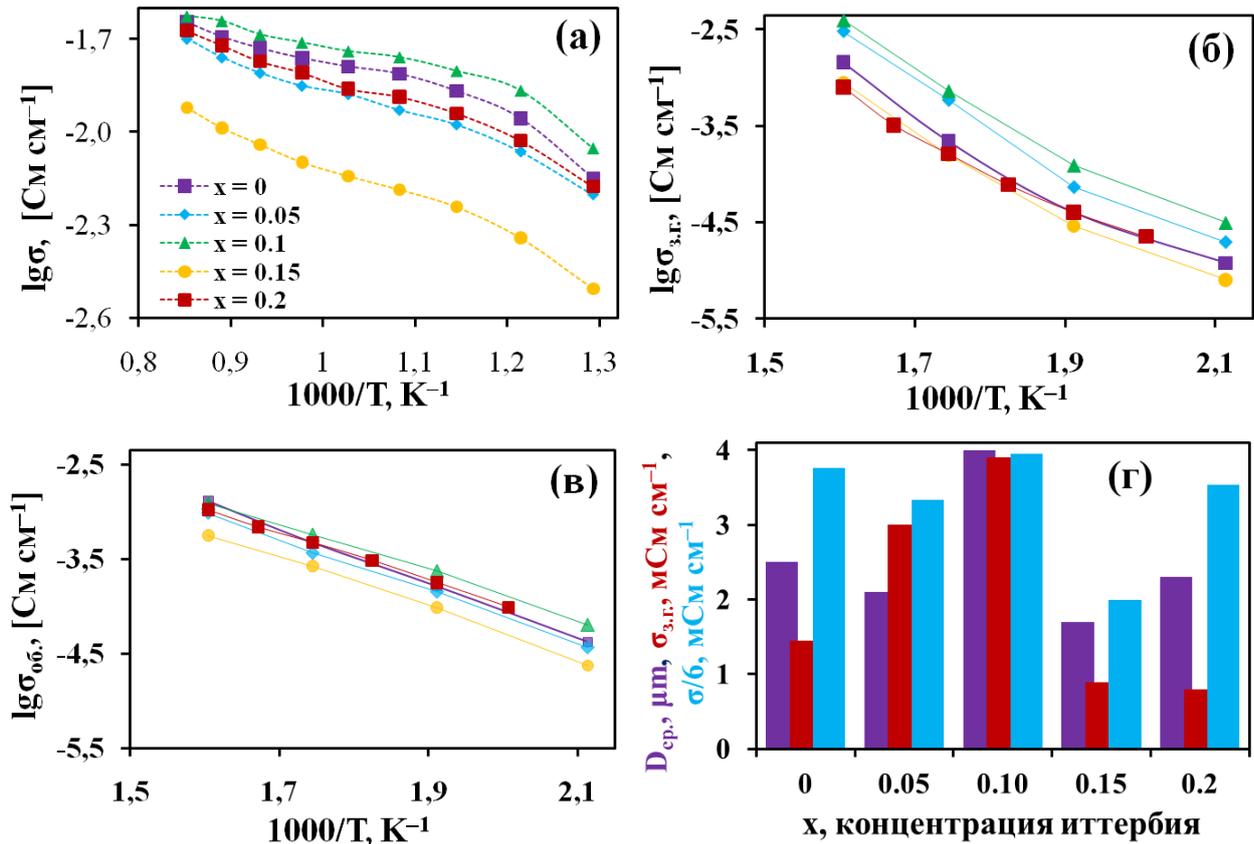
электролитическая область, характерная для цератов, а для второго – достигнуты умеренные величины ТКЛР, хорошая химическая устойчивость и приемлемые электротранспортные характеристики. Очевидно, что электролиты с повышенным содержанием циркония необходимо использовать в электрохимических устройствах, функционирующих в присутствии  $\text{CO}_2$  (например, для проведения конверсии  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$  [15]), хотя их эффективность может быть невысокой из-за повышенного электронного транспорта протонпроводящей мембраны.

В пятой главе “Стратегия частичного и полного замещения иттрия в  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  как способ улучшения ионного переноса протонпроводящих материалов” рассмотрены варианты модификации катионного состава выбранного электролита BCZY0.3. Для этого были исследованы материалы двух систем, содержащих пониженную концентрацию модификатора CuO (0.5 мас.%) и спеченных при 1450 °C:  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYYbx,  $0 \leq x \leq 0.2$ ) и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZLn, Ln = Yb, Y, Dy, Gd, Sm, Nd и La).

Для системы BCZYYbx выбраны допанты, ионные радиусы которых близки ( $r\text{Y}^{3+} = 0.900 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Yb}^{3+} = 0.868 \text{ \AA}$ ). Такое замещение не должно оказывать значимое влияние на изменение кристаллохимических и микроструктурных параметров, что позволяет нивелировать их влияние на транспортные свойства керамики.

Данные РФА показывают, что все спеченные материалы обладают кубической структурой перовскита, при этом параметры решетки слабо уменьшаются с ростом  $x$  в BCZYYbx. Значения общей усадки и относительной плотности этих материалов близки и составляют  $16.0 \pm 0.5\%$  и  $97 \pm 1\%$  соответственно. Однако по результатам анализа данных РЭМ, наблюдается различие в среднем размере зерен. Так, величина  $D_{\text{ср}}$  составляет около 2–2.5 мкм для образцов с  $x = 0, 0.05$  и  $0.2$ ,  $\sim 1.7$  мкм для  $x = 0.15$  и  $\sim 4$  мкм для  $x = 0.1$ .

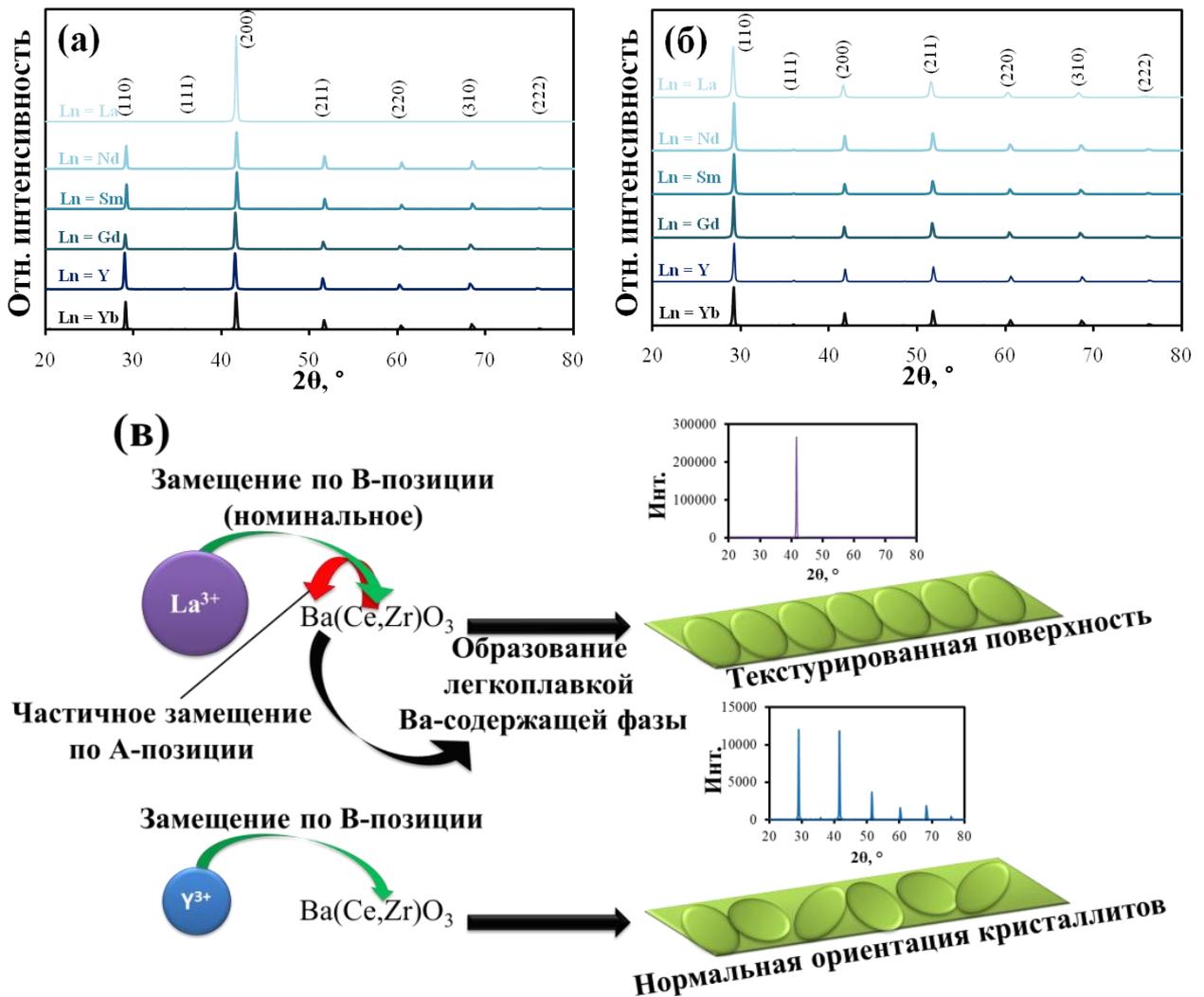
Анализ транспортных характеристик (рисунок 12) показывает, что объемная проводимость образцов практически не зависит от химической природы допанта, а зернограничная проводимость находится в корреляции с параметрами микроструктуры (средним размером зерен), которые, по-видимому, определяются предысторией получения материалов; последнюю целенаправленно не контролировали в настоящей работе. Поэтому наивысшая ионная проводимость достигнута для электролита с эквимольным количеством иттрия и иттербия (BCZYYb0.1), обладающего наименьшей площадью контакта поверхности зерен.



**Рисунок 12** – транспортные характеристики материалов состава BCZYLn: (а) общая (ионная) проводимость во влажном водороде, (б) зернограничная проводимость во влажном воздухе, (в) объемная проводимость во влажном воздухе; (г) взаимосвязь между средним размером зерен керамики, ее зернограничной проводимостью во влажном воздухе при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  и ионной проводимостью во влажном водороде при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

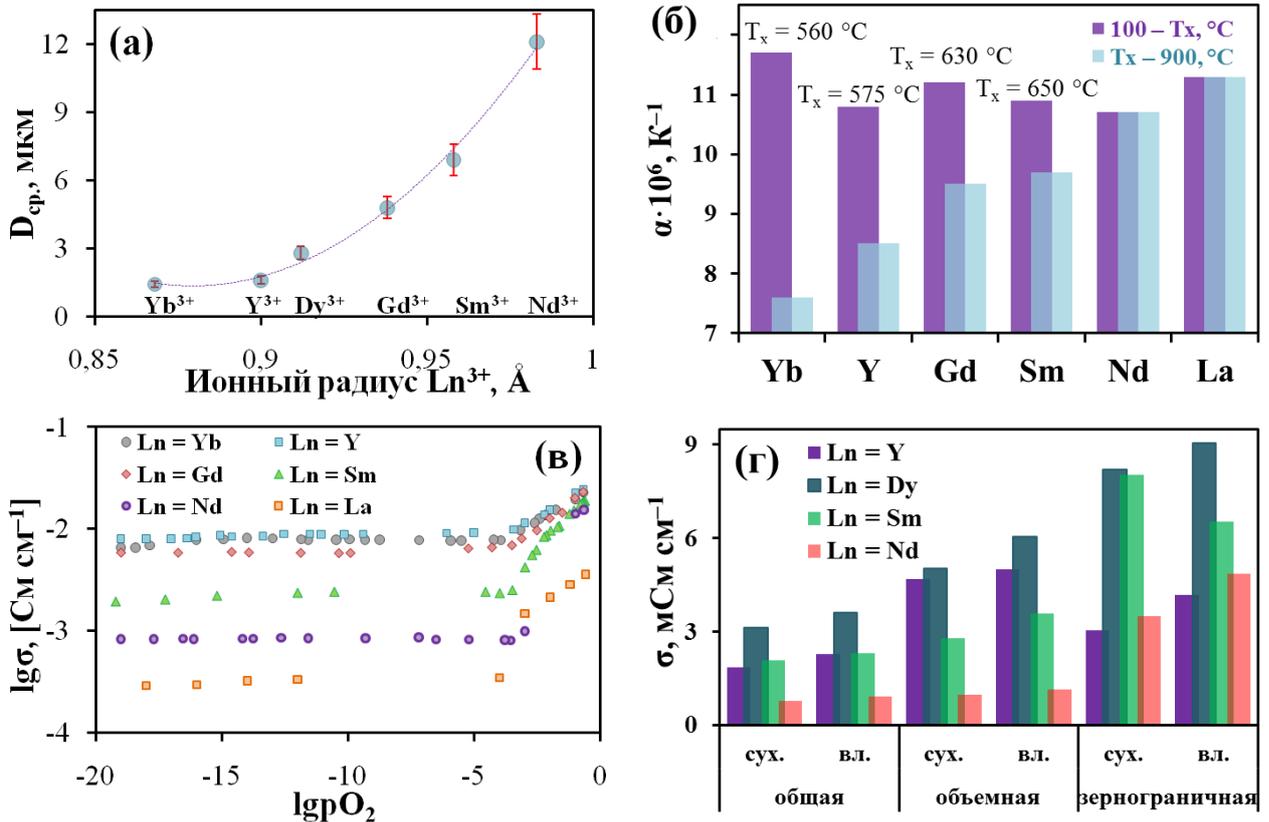
Отличия в свойствах материалов системы BCZLn более выражены. Практически все (за исключением La-содержащего) спеченные образцы получены в однофазном и газоплотном виде. Впервые показано формирование текстуры на поверхности керамики, степень которой достигает 93% в случае  $\text{Ln} = \text{La}$  (рисунок 13а,б). Предложено объяснение этому явлению, которое заключается в перераспределении крупных катионов редкоземельных элементов по А- и В-подрешеткам перовскитной структуры  $\text{ABO}_3$  (рисунок 13в). Это приводит к возможному различию между реальным и номинальным составами материалов, формированию примесной фазы  $\text{BaO}$  на границах зерен и уменьшению эффективной концентрации кислородных вакансий. Несмотря на нарушение стехиометрии в случае допирования акцепторными примесями с большим ионным радиусом, только для материала BCZLa зафиксировано формирование примесных фаз ( $\text{BaO}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  и  $\text{CuO}$ ), которые были локализованы лишь на поверхности керамики.

С одной стороны, небольшое выделение ВаО активирует процесс спекания керамики (**рисунок 14а**), уменьшая число границ зерен. С другой стороны, эффективная концентрация кислородных вакансий (и протонов) снижается, поскольку допант, занимающий бариевую позицию, является донорной примесью. Последнее приводит к уменьшению вклада химического расширения, наблюдаемому при изучении дилатометрических свойств (**рисунок 14б**), и снижению ионной проводимости, наблюдаемому при изучении транспортных свойств (**рисунок 14в**). Среди исследованных образцов наилучшими транспортными характеристиками обладает Ду-содержащий (BCZDu, **рисунок 14г**) со сравнительно небольшим ионным радиусом допанта, для которого не происходит еще значимого перераспределения допанта (как для BCZLa), но уже достигнута меньшая плотность границ зерен по сравнению с BCZYb и BCZY.



**Рисунок 13** – рентгенограммы поверхности (а) и объема (б) керамики состава BCZLn, спеченной при 1450 °С. Возможная схема формирования текстуры (в).

С точки зрения особенностей ионного и электронного переноса, рост ионного радиуса в  $BCZLn$  эквивалентен увеличению содержания циркония в  $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ : абсолютный уровень ионной проводимости при этом уменьшается, а вклад электронной проводимости – возрастает. Поэтому церато-цирконаты бария, содержащие допанты с относительно небольшими ионными радиусами, являются также наиболее подходящими.



**Рисунок 14** – функциональные свойства керамики  $BCZLn$ , спеченной при 1450 °C (5 ч): средний размер зерен в зависимости от ионного радиуса  $Ln^{3+}$  (а), значения ТКЛР, определенные для низко- и высокотемпературного диапазонов (б), общая проводимость в зависимости от  $pO_2$  при 800 °C (в) и общая, объемная и зернограничная проводимости в сухом ( $pH_2O = 1 \cdot 10^{-4}$ ) и влажном ( $pH_2O = 0.03$ ) воздухе при 500 °C (г).

**Таблица 3** показывает эволюцию разработанных в настоящей диссертации протонпроводящих электролитов с точки зрения их транспортных свойств. Так, материал  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}$  является наиболее перспективным электролитом. Это заключение основывается на том, что он сочетает не только хорошую способность к уплотнению при пониженных температурах (благодаря небольшому количеству добавки  $CuO$ ), химическую устойчивость (благодаря наличию циркония) и приемлемые термохимические свойства (отсутствие фазовых переходов, низкие ТКЛР), но и высокие электротранспортные характеристики, обусловленные более крупными зернами (в отличие от

допантов с меньшими ионными радиусами), сохранением катионной стехиометрии и отсутствием примесных фаз (в отличие от допантов с большими ионными радиусами). Все отмеченное послужило причиной его применения в качестве электролита ТОТЭ.

**Таблица 3** – обобщение электрических свойств электролитов на основе  $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr}, \text{Ln})\text{O}_3$  в области низких (НТ) и высоких (ВТ) температур в зависимости от варьирования состава матрицы и допантов.

M, Ln, x	НТ		ВТ			Комментарии		Оптим. состав
	$\sigma_{\text{об.}}$	$\sigma_{\text{з.г.}}$	$\sigma_i$	$\sigma_p$	$t_i$	Размер зерен	Примесн. фазы	
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} \rightarrow \text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$								
M = Cu	↑↑↑	↑↑↑	↑↑↑	↑↑	↓↓	↑ <sup>a</sup>		
M = Co	↓	↑	–	↓	–	↑↑		
M = Ni	↑	↑↑	↑↑	↑	↓	↑↑↑	б	
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \rightarrow \text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} (+ 1 \text{ мас.}\% (\text{Cu}, \text{Co})\text{O})$								
x: 0 → 0.8	↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓↓↓		x = 0.3 <sup>b</sup>
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \rightarrow \text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta} (+ 0.5 \text{ мас.}\% \text{CuO})$								
x: 0 → 0.2	–	↑↓ <sup>г</sup>	↑↓ <sup>г</sup>	↑↓ <sup>г</sup>	–	↑↓ <sup>г</sup>	–	x = 0.1
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} \rightarrow \text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} (+ 0.5 \text{ мас.}\% \text{CuO})$								
Ln: <sup>д</sup> Yb → La	↑↓ <sup>е</sup>	↑↓ <sup>е</sup>	↓	↓↓	↓↓↓	↑	ж	Ln = Dy

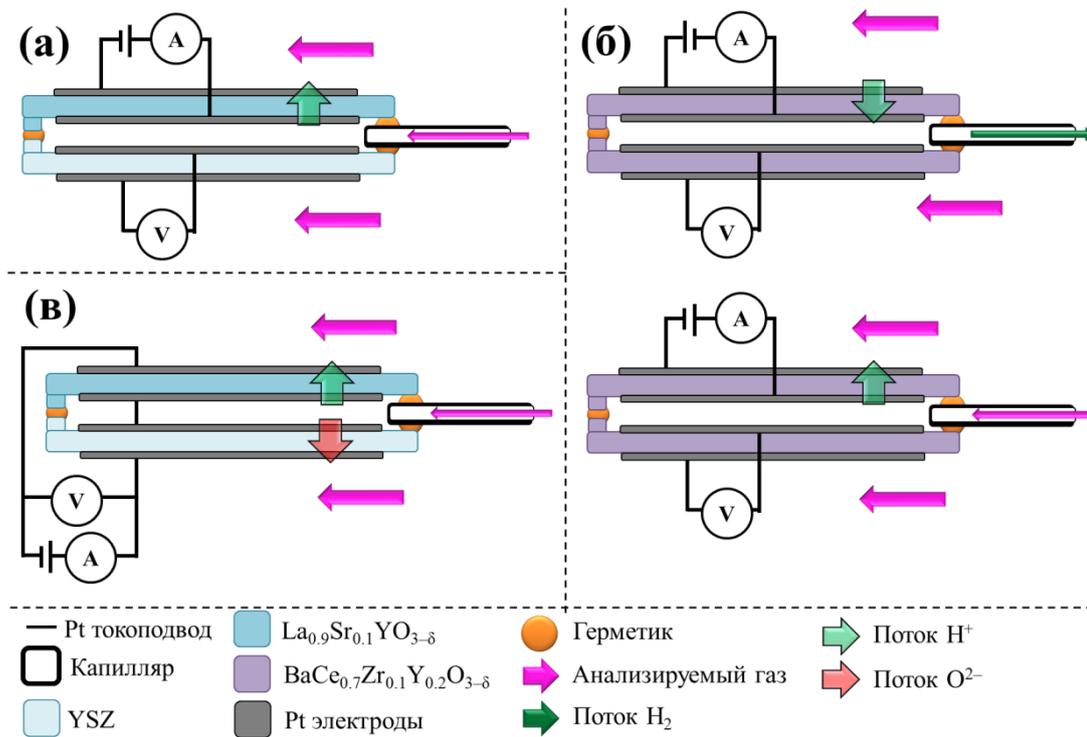
**Обозначения:** ↑ – увеличение, ↓ – уменьшение, “–” – слабое изменение (или постоянство). **Примечания:** <sup>a</sup> полная корреляция между составом, размером зерен и уровнем проводимости при ВТ; <sup>б</sup> обнаружены при  $x > 0.01$ ; <sup>в</sup> с учетом данных о химической устойчивости; <sup>г</sup> полная корреляция между размерами зерен, а также проводимостью в области НТ и ВТ; <sup>д</sup> указаны крайние лантаноиды в порядке увеличения их ионного радиуса; <sup>е</sup> наивысшая общая проводимость достигается для Dy-содержащего образца, для которого характерно формирование сравнительно больших размеров зерен и отсутствие примесных фаз; <sup>ж</sup> наблюдаются для Ln = La (и Ln = Nd,  $T_{\text{спек}} = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , см. Приложение В) вследствие нарушения катионной стехиометрии.

В главе 6 “Электрохимические сенсоры на основе протонпроводящих электролитов и их аналитические возможности” представлены результаты испытания трех типов электрохимических сенсоров (см. рисунок 15):

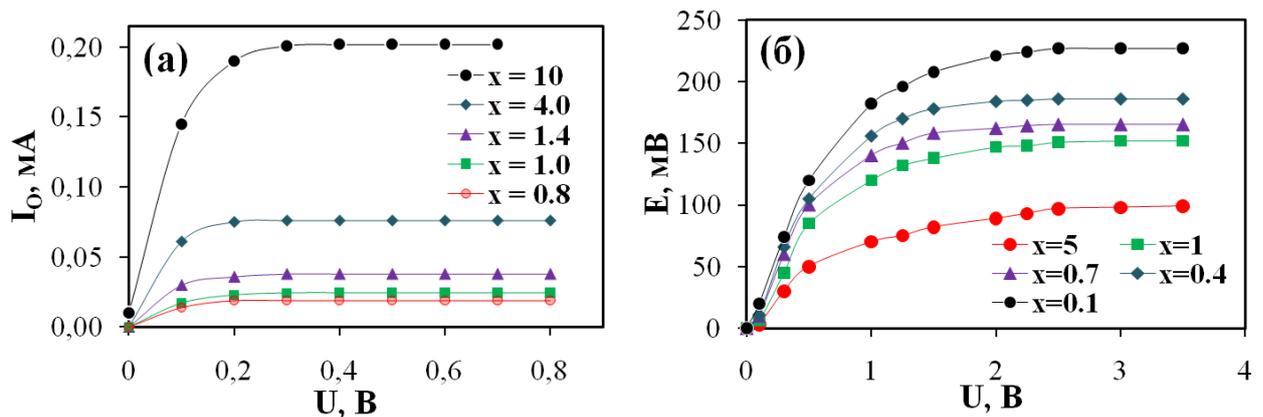
- (1) амперометрический водородный сенсор на основе электролита состава  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ ;
- (2) комбинированный (амперометрический и потенциометрический) водородный сенсор на основе электролита состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ;
- (3) амперометрический пароводяной сенсор на основе комбинации кислородионного (YSZ) и протонпроводящего ( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ ) электролитов.

Работоспособность сенсора (1) типа была проверена в атмосфере  $(100-x)\text{N}_2+x\text{H}_2$ , которая в дальнейшем обозначается как  $x\text{H}_2/\text{N}_2$ , сенсора (2)

типа – в атмосфере состава  $98[(1-x)N_2+xH_2]+2H_2O$  или  $xH_2/(N_2+H_2O)$ , а сенсора (3) типа – в атмосфере состава  $(100-x)N_2+xH_2O$  или  $xH_2O/N_2$ .



**Рисунок 15** – принципиальная схема функционирования различных типов разработанных сенсоров: сенсор амперометрического типа (а), сенсор комбинированного типа (б), сенсор амперометрического типа с короткозамкнутыми внутренними электродами (в).



**Рисунок 16** – электрохимические характеристики сенсора (2) типа при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  для газовой атмосферы состава  $xH_2/(N_2+H_2O)$ : (а) зависимость тока откачки от приложенного напряжения (амперометрический режим работы) и (б) разность потенциалов в зависимости от приложенного напряжения.

В качестве анализируемых сигналов сенсоров выступали электрическая разность потенциалов (потенциометрия) и предельный ток (амперометрия), которые достигали достаточно высоких и хорошо регистрируемых значений.

Были получены концентрационные и температурные зависимости этих параметров (см. пример на **рисунке 16**), которые можно использовать в дальнейшем в качестве калибровочных данных для определения концентрации водорода и паров воды в газовых атмосферах (от 0.1 до 10 об.%) в среднетемпературном интервале (450–650 °С).

Помимо определения концентрации водорода или водяного пара в среде инертного газа показана возможность оценки для этих газовых смесей значений коэффициентов взаимной диффузии, принимая во внимание аналитические выражения, связывающие величину предельного тока с параметрами капилляра и внешними условиями (**уравнение (2)**) и коэффициент взаимной диффузии со стандартными параметрами (**уравнение (3)**).

$$I_{lim} = \frac{2F \cdot D(j) \cdot S \cdot P}{RTL} p(j), \quad (2)$$

$$D(j) = D_o(j) \left( \frac{T}{T_o} \right)^n \frac{P_o}{P}, \quad (3)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $S$  и  $L$  – внутренний диаметр капилляра,  $P$  – абсолютное давление анализируемого газа,  $p(j)$  – парциальное давление анализируемого компонента ( $j = \text{H}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $D(j)$  – соответствующий коэффициент взаимной диффузии,  $n$  – эмпирический коэффициент,  $T_o = 293 \text{ K}$  и  $P_o = 1$ .

Так, параметр  $n$  составил 1.63 и 1.61 для сенсоров (1) и (2) типа, а  $D_o(\text{H}_2) = 0.58 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  (по данным сенсора (2) типа), тогда как табличные значения этих величин равны 1.73 и  $0.69 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  соответственно [16]. Аналогично, для сенсора (3) типа параметры  $n$  и  $D_o(\text{H}_2\text{O})$  составляют 1.68 и  $0.52 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , а табличные значения – 1.63 и  $0.60 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Несмотря на небольшие различия в экспериментальных и справочных данных, в рамках настоящего исследования получены величины одного и того же порядка, что при возможном различии в диаметре капилляра по его длине и непостоянстве  $D_o(j)$  и  $n$  параметров в зависимости от соотношения газовых компонентов может считаться вполне удовлетворительным результатом.

Таким образом, достоверность функционирования водородных сенсоров была подтверждена путем сопоставления экспериментальных данных с теоретическими значениями и последующего выявления корреляций между ними (реализация линейных зависимостей, сравнение с табличными данными). Устойчивость работы сенсоров показана на основе достижения воспроизводимых величин отклика электрохимических ячеек ( $E$ ,  $I_{lim}$ ) в

условиях циклического изменения концентрации анализируемого компонента в газовой среде.

Последняя глава **“Испытание ячеек ТОТЭ на основе протонпроводящих материалов”** посвящена демонстрации принципиальной возможности использования изученных материалов в качестве тонкослойных электролитов ТОТЭ, **таблица 4**.

**Таблица 4** – единичные ячейки ТОТЭ и условия их испытания.

№	Анод	Электролит	h, мкм	Катод	T, °C	p'H <sub>2</sub> O	p''H <sub>2</sub> O
1	Ni-BCGC	BCGC	50	Pt	600 и 750	0.02	0.05–0.4
2	Ni-BCZY	BCZY	30	YCBC	600–725	0.02	0.02
3	Ni-BCZD	BCZD	25	YBCZ	600–800	0.03 и 0.1	0.03 и 0.1

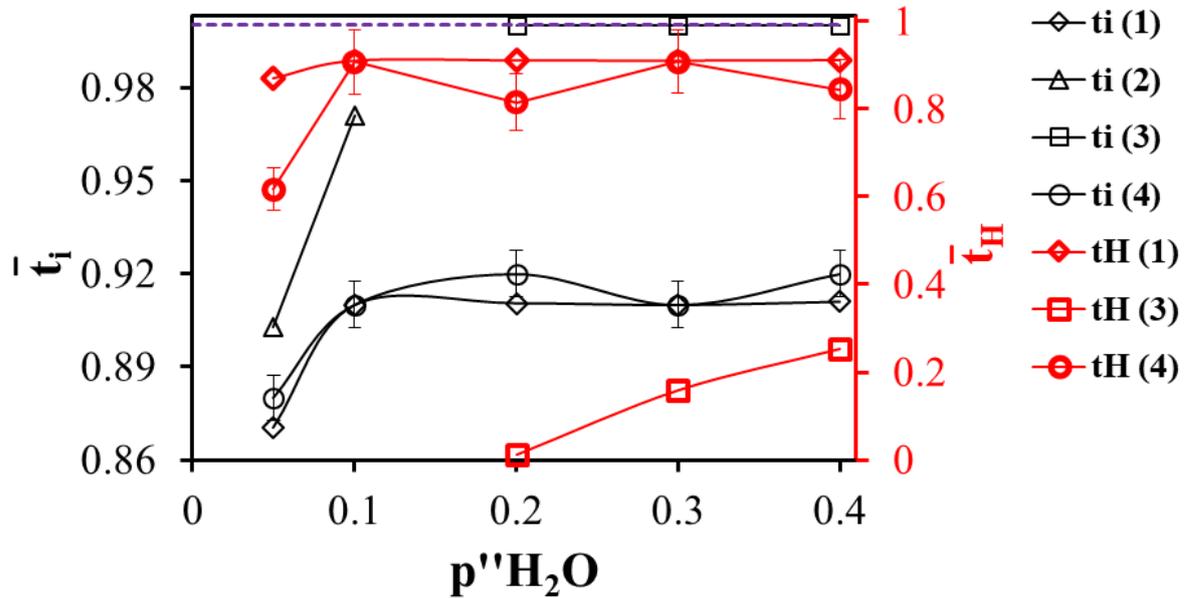
**Обозначения:** h – толщина электролитного слоя (оценена на основе визуального анализа микрофотографий поперечного слома ячеек), p'H<sub>2</sub>O – парциальное давления паров воды в воздухе (катодная сторона), p''H<sub>2</sub>O – парциальное давления паров воды в водороде (анодная сторона), BCGC = BaCe<sub>0.89</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub>, BCZY = BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> + 0.5 мас.% CuO, BCZD = BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> + 0.5 мас.% CuO, YCBC = Y<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>BaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub>, YBCZ = YBaCo<sub>3.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>O<sub>7+δ</sub>.

Перед электрохимическими исследованиями каждую единичную ячейку ТОТЭ аттестовали с использованием растровой электронной микроскопии с целью оценки ее микроструктурных характеристик. Электрохимическая аттестация ячеек включала применение вольтамперных, осциллографических методов и расчет чисел переноса ионов по модифицированному методу ЭДС.

Максимальная удельная мощность ячейки № 1 являлась невысокой (32–38 мВт см<sup>-2</sup> при 600 °C и 99–108 мВт см<sup>-2</sup> при 750 °C в зависимости от влажности анодной атмосферы) из-за значительных величин омического и поляризационного сопротивлений. Однако для этой ячейки были выявлены интересные особенности, которые состояли в том, что генерируемые напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) практически при всех условиях превышали показания теоретических значений ЭДС концентрационной ячейки по кислороду (или показания сенсора). Такой сенсор (Pt|YSZ|Pt) был специально введен в систему, он находился рядом с исследуемым образцом и позволял контролировать состав анодной атмосферы по отношению к атмосфере сравнения – влажного воздуха.

Подобные результаты для ТОТЭ с пленочными электролитами были получены впервые, и они указывают на реализацию значимого протонного транспорта в электролитной мембране BCGC, **рисунок 17**. Здесь числа переноса ионов и протонов были определены по **уравнениям (4) и (5)** для

случаев, когда BCGC обладает преимущественно протонной и электронной проводимостью (1), кислородионной и электронной проводимостью (2), кислородионной и протонной проводимостью (3) и смешанной электронной, кислородионной и протонной проводимостью ((4), наиболее вероятный случай).



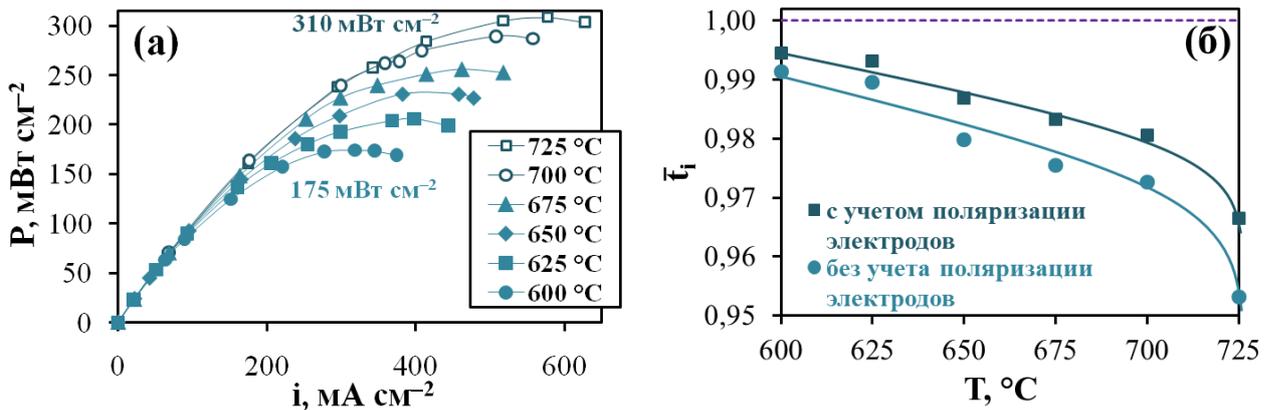
**Рисунок 17** – средние числа переноса ионов и протонов электролита BCGC в условиях работы топливного элемента в зависимости от парциального давления паров воды в водородной атмосфере при 750 °С при реализации случаев (1)–(4).

$$E_{\text{meas}} = \bar{t}_O \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} + \bar{t}_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''H_2}{p'H_2} = \bar{t}_O E_O + \bar{t}_H E_H, \quad (4)$$

$$E_{\text{meas}} = \bar{t}_i \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} + \bar{t}_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''H_2O}{p'H_2O} = \bar{t}_i E_O + \bar{t}_H E_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $E_{\text{meas}}$  – НРЦ,  $E_O$  и  $E_H$  – термодинамические значения ЭДС для концентрационных ячеек на основе идеальных кислородионного и протонного электролитов в условиях создания перепада парциальных давления кислорода ( $p'O_2$ ,  $p''O_2$ ) и водорода ( $p'H_2$ ,  $p''H_2$ ),  $E_{H_2O}$  – разность электрических потенциалов, вызванная перепадом парциальных давлений паров воды,  $\bar{t}_i$ ,  $\bar{t}_O$  и  $\bar{t}_H$  – числа переноса суммарных ионов, ионов кислорода и протонов. Здесь и далее верхнее подчеркивание над  $t$  означает, что числа переноса ионов являются некоторыми усредненными значениями, определенными в условиях большого перепада концентрации потенциалопределяющих компонентов.

Уменьшение толщины электролита BCZY и замена платинового катода на оксидный ионно-электронный проводник (YСВС) позволило значительно повысить максимальную удельную мощность ТОТЭ, ячейка № 2 (**рисунок 18а**). Однако при температурах больше 725 °С мощность ячейки падала, что связано со значительным увеличением нежелательной доли электронной проводимости ( $\bar{t}_p = 1 - \bar{t}_i$ , **рисунок 18б**).



**Рисунок 18** – мощностные характеристики единичной ячейки ТОТЭ на основе 30 мкм электролита BCZY при различных температурах (а) и температурные зависимости средних чисел переноса ионов электролита (б).

Поскольку электронная проводимость связана с переносом дырок, которые образуются в окислительных условиях:



то для следующей ячейки изучена возможность снижения нежелательного электронного переноса электролитов. Это снижение достигнуто путем увлажнения не только водородной атмосферы, которое способствует повышению протонного транспорта (**рисунок 17**), но и воздушной атмосферы, поскольку пары воды заполняют кислородные вакансии (**уравнение (1)**) и таким образом создают затруднения к формированию электронных дырок в результате взаимодействия  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  с  $\text{O}_2$  (**уравнение (6)**).

В **таблице 5** сведены основные результаты тестирования ячейки № 3. Из этих данных видно, что электронное сопротивление электролита увеличивается на ~40% при росте  $\text{pH}_2\text{O}$  в обоих газовых пространствах, тогда как общая проводимость увеличивается на ~17%, а средние числа переноса – на ~6% по сравнению с первоначальными значениями. Отмеченные закономерности свидетельствуют о расширении электролитической области BCZD. Несмотря на положительный эффект увлажнения на электрические характеристики электролита, поляризация электродов при этом растет значительно (в 2 раза) и является определяющим фактором в увеличении

общего сопротивления топливной ячейки (растет на ~18%) и снижении ее удельной мощности (падает на ~10%). Проблема снижения электрохимической активности электродов при увлажнении газов известна достаточно давно. Она заключается в том, что пары воды адсорбируются на поверхности протонпроводящего электролита и электрода, уменьшая площадь активной поверхности по отношению к процессам адсорбции, восстановления и поверхностной диффузии кислорода [17]. Решение этой проблемы не входило в задачи настоящей диссертации, но оно состоит в поиске новых электродных материалов, обладающих высокой ионно-электронной проводимостью типа ( $h^\bullet/H^+$ ) или ( $h^\bullet/H^+/O^{2-}$ ).

**Таблица 5** – электрохимические характеристики ячейки Ni-BCZD|BCZD|YBCZ при 700 °С в зависимости от парциального давления паров воды в газах,  $p'H_2O = p''H_2O = 0.03$  (1) и  $p'H_2O = p''H_2O = 0.10$  (2). Направление треугольников указывает на возрастание или уменьшение величины относительного изменения, а их цвет – на соответствующий эффект (**положительный** или **отрицательный**).

Параметр	$E_O$	$E_{meas}$	$R_e$	$R_{el}$	$\sigma$	$R_\eta$	$R_{total}$	$P_{max}$	$\bar{t}_i$
Условие (1)	1.118	0.946	3.82	0.49	4.1	0.18	0.67	330	0.87
Условие (2)	1.063	1.001	5.27	0.42	4.8	0.36	0.79	310	0.92
Относительное изменение, %	▼ 4.9	▲ 5.8	▲ 38.0	▼ 14.3	▲ 17.1	▲ 100	▲ 17.9	▼ 9.4	▲ 5.7

**Обозначения:**

$R_e$ ,  $R_{el}$ ,  $R_\eta$ ,  $R_{total}$  (в Ом см<sup>2</sup>) – электронное сопротивление электролита, общее сопротивление электролита, сопротивление электродов и общее сопротивление ячейки ТОТЭ,  $\sigma$  (в мСм см<sup>-1</sup>) – проводимость электролита в режиме топливного элемента;  $E_O$  и  $E_{meas}$  приведены в В, а  $P_{max}$  – в мВт см<sup>-2</sup>.

## ВЫВОДЫ

В рамках настоящей работы представлено теоретическое обоснование дизайна новых протонпроводящих электролитов, адаптирована технология их получения в однофазном и газоплотном состоянии, выполнено широкое исследование функциональных свойств полученных материалов, развиты технологические основы формирования единичных электрохимических ячеек с тонкослойными электролитами и проведено исследование сенсоров и ячеек твердооксидного топливного элемента на основе разработанных электролитов.

Наиболее важными являются следующие результаты работы.

1. Проведен критический анализ методов получения протонпроводящих электролитов семейства  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , и выполнено обоснование использования метода введения спекающих добавок для формирования газоплотных электролитных материалов как в индивидуальном виде (соответствующая керамика), так и в составе многослойных структур. Установлено, что применение наиболее распространенных спекающих добавок  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  является нецелесообразным из-за высокой склонности локализации никеля на границах зерен как результат низкой растворимости в  $\text{Ce}(\text{Zr})$ -подрешетке перовскита или необходимостью использования больших концентраций цинка, необходимых для достижения приемлемого спекания образцов. Предложено использование добавки оксида меди, которая способствует спеканию цератов и  $\text{Ce}$ -обогащенных церато-цирконатов.

2. Получены новые протонпроводящие электролиты состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ;  $0 \leq x \leq 0.1$ ), образцы которых могут быть получены в газоплотном состоянии при  $1450^\circ\text{C}$  с применением традиционного твердофазного метода синтеза. На основе комплексного изучения транспортных характеристик выявлено, что комбинация  $\text{M} = \text{Cu}$  и  $x = 0.01$  является оптимальной, поскольку при этом наблюдаются формирование крупных зерен керамики, микроструктурная гомогенность и, соответственно, наивысшие значения проводимости (объемной и зернограничной, общей и ионной), что нехарактерно для материалов с другими со-допантами или их концентрациями.

3. Разработан метод синтеза, с применением которого при сравнительно невысокой температуре спекания ( $1450^\circ\text{C}$ ) можно получить газоплотные материалы системы  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{ Cu}(\text{Co})\text{O}$  во всем диапазоне изменения концентрации циркония. Установлено, что при постепенном увеличении значения  $x$  происходит изменение структурных свойств (уменьшение параметров элементарной ячейки и повышение ее симметрии), микроструктурных свойств (значительное уменьшение среднего размера зерен керамики на фоне сохранения высокой плотности), стабильности (повышение химической устойчивости к взаимодействию с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ), термомеханических свойств (сглаживание дилатометрических зависимостей и уменьшение термических коэффициентов линейного расширения) и транспортных свойств (ухудшение объемного и зернограничного переноса, снижение ионной проводимости и увеличение нежелательного вклада электронной проводимости в окислительных условиях). С целью поиска химически устойчивых электролитов следует выбирать составы с близкой концентрацией церия и

циркония, которые характеризуются приемлемыми электрическими свойствами.

**4.** Проведено комплексное изучение функциональных свойств материалов систем  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.05 \dots 0.2$ ) и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) с малым количеством спекающей добавки (0.5 мас.%  $\text{CuO}$ ). Впервые показано формирование текстуры на поверхности керамических образцов, степень которой достигает 93% в случае  $\text{Ln} = \text{La}$ . Предложено объяснение этому явлению, которое заключается в перераспределении крупных катионов редкоземельных элементов по А- и В-подрешеткам перовскитной структуры  $\text{ABO}_3$ . Это приводит к возможному различию в реальном и номинальном составах материалов, формированию примесной фазы  $\text{BaO}$  на границах зерен и уменьшению эффективной концентрации кислородных вакансий. Результаты, полученные с помощью методов РЭМ, дилатометрии и импедансной спектроскопии, подтверждают предложенное объяснение. Среди изученных образцов наилучшими электротранспортными характеристиками обладает образец состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  со сравнительно небольшим ионным радиусом допанта; он может составить конкуренцию широко изучаемым Y-допированным церато-цирконатам.

**5.** Впервые разработаны конструкции сенсоров с амперометрическим или потенциометрическим принципом работы для измерения концентрации водорода и паров воды. Установлено, что разработанные сенсоры эффективно функционируют при 450–650 °С, позволяя анализировать содержание водорода и паров воды (от 0.1 до 10 об.%) в инертных атмосферах. Показано, что такие сенсоры могут быть использованы не только для определения концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газах, но и для оценки коэффициента взаимной диффузии в газовых смесях.

**6.** С применением технологически простого и экономически привлекательного метода совместной прокатки пленок впервые получены единичные ячейки ТОТЭ с протонпроводящими электролитами толщиной 20–50 мкм, удельная мощность которых достигает 200 мВт  $\text{см}^{-2}$  при 600 °С. С применением комплекса методов (ЭДС, осциллография) проведено разделение общего сопротивления ячеек на омические и поляризационные компоненты; на основе этих данных рассчитаны эффективная проводимость электролитов и средние числа переноса ионов в режиме работы топливного элемента, а также установлена взаимосвязь между их изменением и вариацией внешних параметров (температура, состав окислительных и восстановительных атмосфер). Экспериментально показано, что увлажнение газовых атмосфер приводит к некоторому снижению электрохимической

активности электродных систем, но является эффективным направлением, способствующим улучшению электролитических характеристик протонпроводящей мембраны (увеличение эффективной проводимости, снижение доли электронного переноса), которые определяют как производительность, так и эффективность ТОТЭ.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kreuer K.D. Proton-conducting oxides // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – V. 33. – P. 333–359.
- [2] Tsidilkovski V.I. Thermodynamic isotope effect H/D/T in proton-conducting oxides // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162–163. – P. 47–53.
- [3] Vourros A. Chemical reactors with high temperature proton conductors as a main component: Progress in the past decade / A. Vourros, V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, M. Stoukides // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 76–81.
- [4] Malerød-Fjeld H. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss / H. Malerød-Fjeld, D. Clark, I. Yuste-Tirados, R. Zanón, D. Catalán-Martinez, D. Beeaff, S. H. Morejudo, P.K. Vestre, T. Norby, R. Haugsrud, J. M. Serra, C. Kjøseth // *Nature Energy*. – 2017. – V. 2. – № 12. – P. 923–931.
- [5] Yang L. Enhanced sulfur, coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> / L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu // *Science*. – 2011. – V. 326, № 5949. – P. 126–129.
- [6] Shim J.H. Ceramics breakthrough // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3. – P. 168–169.
- [7] Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – № 5. – P. 751–767.
- [8] Шарова Н.В. Высокотемпературные протонные твердые электролиты на основе церата бария: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 Шарова Наталия Владимировна. Екатеринбург, 1998. с. – 218.
- [9] Koettgen J. Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: trapping and blocking / J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein, B.O.H. Grope, M. Nakayama, M. Martin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20. – № 21. – P. 14291–14321.
- [10] Ananyev M. Cu and Gd co-doped BaCeO<sub>3</sub> proton conductors: experimental vs SEM image algorithmic-segmentation results / M. Ananyev, A. Gavriluk, D. Medvedev, S. Mitri, A. Demin, V. Malkov, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 371–379.
- [11] Medvedev D.A. Formation of dense electrolytes on the base of BaCeO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> for solid oxide fuel cells application: the role of the solid-state reactive sintering method / D.A. Medvedev, A.A. Murashkina, A.K. Demin // *Review Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 193–213.
- [12] Wu Z. Stability of BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> in a H<sub>2</sub>O-containing atmosphere at intermediate temperatures / Z. Wu, M. Liu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – № 6. – P. 2170–2175.
- [13] 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.
- [14] Кузьмин А.В. Физико-химические свойства и структурные особенности цератов бария и стронция: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Кузьмин Антон Валерьевич. Екатеринбург, 2010. – с. 139.
- [15] Danilov N. CO<sub>2</sub>-promoted hydrogen production in a protonic ceramic electrolysis cell / N. Danilov, A. Tarutin, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6, № 34. – P. 16341–16345.

[16] Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.

[17] Strandbakke R. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prünke, T. Norby // Solid State Ionics. – 2015. – V. 278. – P. 120–132.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### • *Монография:*

1. Медведев Д.А., Мурашкина А.А. Современное состояние, проблемы и перспективы применения материалов на основе церата бария. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. – 244 с. ISBN: 978-5-7691-2426-6.

### • *Статьи:*

2. Gorbova E. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – № 21–26. – P. 887–890. <http://doi.org/cjm62s>.

3. Gorbova E. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO<sub>3</sub> / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 207–213. <http://doi.org/bp6hgg>.

4. Gorbova E. Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO<sub>3</sub> / E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2008. – V. 181. – № 2. – P. 292–296. <http://doi.org/dn2792>.

5. Medvedev D. Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped BaCe<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / D. Medvedev, V. Maragou, T. Zhuravleva, A. Demin, E. Gorbova, P. Tsiakaras // Solid State Ionics. – 2011. – V. 182. – № 1. – P. 41–46. <http://doi.org/b52c5s>.

6. Medvedev D.A. Structure and electrical properties of BaCe<sub>0.77-x</sub>Zr<sub>x</sub>Gd<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.03</sub>O<sub>3-δ</sub> / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, B.D. Antonov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2011. – V. 47. – № 12. – P. 1404–1410. <http://doi.org/fzjcds>.

7. Medvedev D. Novel composite solid state electrolytes on the base of BaCeO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> for intermediate temperature electrochemical devices / D. Medvedev, V. Maragou, E. Pikalova, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. 2013. V. 221. P. 217–227. <http://doi.org/cc4k>.

8. Medvedev D.A. Nanostructured composite materials of cerium oxide and barium cerate / D.A. Medvedev, E.Yu. Pikalova, A.K. Demin, V.R. Khrustov, I.V. Nikolaenko, A.V. Nikonov, V.B. Malkov, B.D. Antonov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – № 2. – P. 270–277. <http://doi.org/cc4m>.

9. Medvedev D. BaCeO<sub>3</sub>: materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 60. – P. 72–129. <http://doi.org/b9zm>.

10. Ananyev M. Cu and Gd co-doped BaCeO<sub>3</sub> proton conductors: experimental vs SEM image algorithmic-segmentation results / M. Ananyev, A. Gavriluk, D. Medvedev, S. Mitri, A. Demin, V. Malkov, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 125. – P. 371–379. <http://doi.org/f5z3tp>.

11. Lyagaeva Yu.G. Preparation features of dense ceramics based on barium zirconate / Yu.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, T.V. Yaroslavtseva, S.V. Plaksin, N.M. Porotnikova // Semiconductors. – 2014. – V. 48. – № 10. – P. 1353–1358. <http://doi.org/cc4r>.

12. Medvedev D. Structural, thermomechanical and electrical properties of new (1-x)Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>-xBaCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> composites / D. Medvedev, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, I. Korzun, B. Antonov, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 267. – P. 269–279. <http://doi.org/cc4s>.

- 13.** Medvedev D.A. Conductivity of Gd-doped BaCeO<sub>3</sub> protonic conductor in H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> atmospheres / D.A. Medvedev, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras // *International Journals of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 36. – № 36. – P. 21547–21552. <http://doi.org/f6wg5s>.
- 14.** Medvedev D. Sulphur and carbon tolerance of BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> proton-conducting materials / D. Medvedev, Yu. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 716–723. <http://doi.org/f6r5fv>.
- 15.** Lyagaeva J.G. Thermal expansion of materials in the system of barium cerate-zirconate / J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev, A.K. Demin, P. Tsiakaras, O.G. Reznitskikh // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – № 2. – P. 285–289. <http://doi.org/cc4t>.
- 16.** Lyagaeva J. Insights on thermal and transport features of BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton-conducting materials / J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 278. – P. 436–444. <http://doi.org/f64k63>.
- 17.** Mitri S. Polarization study of Fe|BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.08</sub>Yb<sub>0.08</sub>Cu<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub>|Fe electrochemical cells in wet H<sub>2</sub> atmosphere / S. Mitri, D. Medvedev, S. Kontou, E. Gorbova, A. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – № 42. – P. 14609–14615. <http://doi.org/f7xc3v>.
- 18.** Medvedev D.A. Formation of dense electrolytes on the base of BaCeO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> for solid oxide fuel cells application: the role of the solid-state reactive sintering method / D.A. Medvedev, A.A. Murashkina, A.K. Demin // *Review Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 193–213. <http://doi.org/b9zn>.
- 19.** Lyagaeva J. Textured BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (Ln = Yb, Y, Gd, Sm, Nd and La) ceramics obtained by the aid of solid-state reactive sintering method / J. Lyagaeva, D. Medvedev, E. Filonova, A. Demin, P. Tsiakaras // *Scripta Materialia*. – 2015. – V. 109. – P. 34–37. <http://doi.org/cc4w>.
- 20.** 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. Tsiakaras // *Progress in Materials Science*. – 2016. – V. 75. – P. 38–79. <http://doi.org/b9zk>.
- 21.** Pikalova E. Effect of anode gas mixture humidification on the electrochemical performance of the BaCeO<sub>3</sub>-based Protonic Ceramic Fuel Cell / E. Pikalova, D. Medvedev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 6. – P. 4016–4025. <http://doi.org/f8dnmn>.
- 22.** Kalyakin A. Characterization of proton-conducting electrolyte based on La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>YO<sub>3-δ</sub> and its application in a hydrogen amperometric sensor / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 225. – P. 446–452. <http://doi.org/cc4x>.
- 23.** Lyagaeva J. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (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. <http://doi.org/cc4z>.
- 24.** Kalyakin A. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton-conducting ceramic / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, A. Volkov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 231. – P. 175–182. <http://doi.org/b9zp>.
- 25.** Lyagaeva Yu.G. The modification of BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> with copper oxide: effect on the structural and transport properties / Yu.G. Lyagaeva, G.K. Vdovon, I.V. Nikolaenko, D.A. Medvedev, A.K. Demin // *Semiconductors*. – 2016. – V. 50. – № 6. – P. 839–843. <http://doi.org/cc42>.
- 26.** Danilov N. Physico-chemical characterization and transport features of proton-conducting Sr-doped LaYO<sub>3</sub> electrolyte ceramics / N. Danilov, G. Vdovin, O. Reznitskikh, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – № 11. – P. 2795–2800. <http://doi.org/cc43>.

27. Medvedev D. A tape calendaring 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. <http://doi.org/b9zs>.
28. Kochetova N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 77. – P. 73222–73268. <http://doi.org/b9zj>.
29. Lyagaeva J. A new Dy-doped BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, N. Danilov, G. Vdovin, J. Bu, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 40. – P. 15390–15399. <http://doi.org/b9zr>.
30. Lyagaeva J. A detailed analysis of thermal and chemical compatibility of cathode materials suitable for BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton electrolytes for solid oxide fuel cell application / J. Lyagaeva, E. Pikalova, D. Medvedev, S. Plaksin, A. Brouzgou, A. Demin, P. Tsiakaras // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 3. – P. 1715–1723. <http://doi.org/f9vcgx>.
31. Pikalova E.Yu. Structure, stability, and thermomechanical properties of Ca-substituted Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> / E.Yu. Pikalova, D.A. Medvedev, A.F. Hasanov // *Semiconductors*. – 2017. – V. 59. – № 4. – P. 694–702. <http://doi.org/f96crd>.
32. Danilov N. The effect of oxygen and water vapor partial pressures on the total conductivity of BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> / N. Danilov, J. Lyagaeva, A. Kasyanova, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Ionics*. – 2017. – V. 23. – № 3. – P. 795–801. <http://doi.org/cc44>.
33. Medvedev D. Electrochemical moisture analysis by combining oxygen- and proton-conducting ceramic electrolytes / D. Medvedev, A. Kalyakin, A. Volkov, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochemistry Communications*. – 2017. – V. 76. – P. 55–58. <http://doi.org/f9x367>.
34. Volkov A. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review / A. Volkov, E. Gorbova, A. Vylkov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2017. – V. 244. – P. 1004–1015. <http://doi.org/f93vt6>.
35. Antonova E.P. Development of electrochemically active electrodes for BaCe<sub>0.89</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub> proton-conducting electrolyte / E.P. Antonova, A.A. Kolchugin, E.Yu. Pikalova, D.A. Medvedev, N.M. Bogdanovich // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 55–61. <http://doi.org/cc45>.
36. Lyagaeva J. Improved ceramic and electrical properties of CaZrO<sub>3</sub>-based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method / J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demin, I. Animitsa, P. Tsiakaras // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 9. – P. 7184–7192. <http://doi.org/cc46>.
37. Danilov N. Electrochemical approach for analyzing electrolyte transport properties and their effect on protonic ceramic fuel cell performance / N. Danilov, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – № 32. – P. 26874–26884. <http://doi.org/ccwr>.
38. Danilov N.A. Affinity of YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub>-based layered cobaltites with protonic conductors of cerate-zirconate family / N.A. Danilov, A.P. Tarutin, J.G. Lyagaeva, E.Yu. Pikalova, A.A. Murashkina, D.A. Medvedev, M.V. Patrakeev, A.K. Demin // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 17. – P. 15418–15423. <http://doi.org/ccwq>.
39. Lyagaeva J. BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> proton-conducting electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, G. Vdovin, L. Hakimova, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 251. – P. 554–561. <http://doi.org/ccwp>.
40. Danilov N. Grain and grain boundary transport in BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (Ln – Y or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / N. Danilov, E. Pikalova, J. Lyagaeva, B. Antonov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 366. – P. 161–168. <http://doi.org/cc34>.

• **Патенты:**

**41.** Пат. 2506246 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/50, С 04 В 35/64. Способ получения газоплотной керамики на основе оксида церия и церата бария / Медведев Д.А., Мурашкина А.А., Сергеева В.С., Демин А.К.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2012113079/03; заявл. 03.04.2012; опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с. **Ссылка.**

**42.** Пат. 2522492 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/634. Способ изготовления газоплотной керамики для элементов электрохимических устройств / Мурашкина А.А., Сергеева В.С., Гульбис Ф.Я., Медведев Д.А., Демин А.К.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2012141531/03; заявл. 01.10.2012; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. – 8 с.: ил. **Ссылка.**

**43.** Пат. 2548614 Российская Федерация, МПК G 01 N 13/00. Способ определения коэффициента диффузии горючих газов в азоте / Калякин А.С., Фадеев Г.И., Медведев Д.А., Демин А.К., Волков А.Н.: заявитель и патентообладатель ИВТЭ УрО РАН. – № 2014116183/28; заявл. 22.04.2014; опубл. 20.04.2015, Бюл. № 11. – 8 с.: ил. **Ссылка.**

Полную информацию о показателях научной активности диссертанта можно найти по **ссылке** (или через представленный QR-код); информация о публикационной активности приведена в следующих научных базах и платформах:



<http://orcid.org/0000-0003-1660-6712> (**ORCID**)

RESEARCHERID

THOMSON REUTERS

<http://www.researcherid.com/rid/E-4861-2017> (**Web of Science**)

НАУЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ  
БИБЛИОТЕКА

LIBRARY.RU

[http://elibrary.ru/author\\_profile.asp?authorid=607236](http://elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=607236) (**ПИИЦ**)

Scopus

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56007318500> (**Scopus**)

Google  
Scholar

<https://scholar.google.ru/citations?user=QXJzpdEAAAAAJ&hl> (**Google Scholar**)

R<sup>G</sup>

[https://www.researchgate.net/profile/Dmitry\\_Medvedev2](https://www.researchgate.net/profile/Dmitry_Medvedev2) (**ResearchGate**)

MENDELEY

<https://www.mendeley.com/profiles/dmitry-medvedev2> (**Mendeley**)



Лаборатория электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Электронные варианты диссертационной работы и ее автореферата можно скачать ниже:



(диссертация)



(автореферат)

