

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Абдуллаев Мирза Мирфазиль оглу**

**Mo-СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРОВСКИТЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ СИММЕТРИЧНЫХ ТОТЭ**

1.4.1 – Неорганическая химия

1.4.15 – Химия твердого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:

Доцент к.х.н. Истомин Сергей Яковлевич

Москва – 2023

## Оглавление

Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	9
1.1. Щелочные топливные элементы (ЩТЭ).....	11
1.2. Протонпроводящие топливные элементы.....	12
1.2.1. Фосфорнокислотные топливные элементы (ФКТЭ).....	12
1.2.2. Полимерные электролитические мембранные топливные элементы (ПЭМТЭ).....	12
1.3. Расплав-карбонатные топливные элементы (РКТЭ).....	13
1.4. Твердоксидные топливные элементы (ТОТЭ).....	14
1.5. Симметричный твердоксидный топливный элемент.....	23
1.6. Структура сложных оксидов на основе перовскитов, использующихся в качестве электродных материалов С-ТОТЭ.....	25
1.7. Электродные материалы С-ТОТЭ на основе перовскитов, содержащих в своем составе d-металлы.....	30
1.7.1. Оксиды на основе титансодержащих перовскитов.....	31
1.7.2. Оксиды на основе хром- и марганецсодержащих перовскитов.....	31
1.7.3. Материалы на основе железосодержащих перовскитов.....	34
1.7.4. Материалы на основе $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ (SFM).....	36
Выводы из литературного обзора.....	39
2. Экспериментальная часть.....	41
2.1. Методы синтеза.....	41
2.1.1. Синтез керамических образцов $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ .....	41
2.1.2. Синтез высокодисперсных порошков $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$ , $y = 0.4$ и $0.5$ ; $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$ и $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ ( $x = 0.0, 0.05$ , и $0.10$ ) и $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ( $x=0.4; 0$ ) золь-гель методом.....	41
2.2. Методы исследования.....	42
2.2.1. Рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, высокотемпературная рентгенография.....	42
2.2.3. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) в дифференциальном фазовом контрасте (ДФК).....	42
2.2.4. Термогравиметрический анализ.....	43
2.2.5. Дилатометрические измерения.....	43
2.2.6. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ.....	43
2.2.7. Мессбауэровская спектроскопия.....	43
2.2.8. Исследование химической стабильности в восстановительной атмосфере и взаимодействия с электролитами YSZ и GDC.....	44
2.2.9. Измерение высокотемпературной электропроводности.....	44

2.2.10. Импедансные измерения .....	45
3. Результаты и обсуждение .....	46
3.1. Перовскиты $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ .....	46
3.1.1. Фазовый состав и кристаллическая структура $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.5+x}(\text{Mg},\text{Mo})_{0.5-x}\text{O}_3$ , $x = 0.0, 0.1$ и $0.2$ , $y \geq 0.5$ .....	46
3.1.2. Исследование образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ методом Мессбауэровской спектроскопии .....	56
3.1.3. Химическая устойчивость образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ в восстановительной атмосфере $\text{Ar}/\text{H}_2$ (8%) и взаимодействие с материалом электролитов ТОТЭ .....	59
3.1.4. Высокотемпературное термическое расширение $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ .....	63
3.1.5. Высокотемпературная электропроводность $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ .....	66
3.1.6. Электрохимическая активность $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ в реакции восстановления кислорода на воздухе .....	73
3.1.7. Синтез и характеристика $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.05$ и $0.1$ ) .....	76
3.1.8. Высокотемпературное термическое расширение $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.05$ и $0.1$ ) .....	81
3.1.9. Высокотемпературная электропроводность $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.05$ и $0.1$ ) .....	81
3.1.10. Электрохимическая активность $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.05$ и $0.1$ ) .....	82
3.2. Синтез и высокотемпературные свойства перовскитов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$ и $0.4$ ) .....	84
3.2.1. Фазовый состав и кристаллическая структура $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , .....	85
( $x=0.0, 0.2$ и $0.4$ ) .....	85
3.2.2. Исследование оксидов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$ и $0.4$ ) методом Мессбауэровской спектроскопии .....	87
3.2.3. Устойчивость в восстановительной атмосфере $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$ и $0.4$ ) .....	89
3.2.4. Высокотемпературное термическое расширение оксидов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$ и $0.4$ ) .....	90
3.2.5. Взаимодействие с материалами электролита на основе YSZ и GDC .....	92
3.2.6. Электропроводность оксидов состава $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ( $x=0.0, 0.4$ ) при варьируемом парциальном давлении кислорода .....	94
3.2.7. Электрохимическая активность оксидов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ( $x=0.0, 0.4$ ) в реакции восстановления кислорода. ....	96
4. Выводы .....	102

5. Список литературы.....	104
6. Приложения .....	110

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТЭ – Топливные элементы  
 ЩТЭ – Щелочные топливные элементы  
 ФКТЭ – Фосфорнокислотные топливные элементы  
 ПЭМТЭ – Топливные элементы с протонообменной мембраной  
 РКТЭ – Расплавкарбонатные топливные элементы  
 ТОТЭ – Твердооксидные топливные элементы  
 СТОТЭ – Симметричный твердооксидный топливный элемент  
 РСМА – Рентгеноспектральный микроанализ  
 ПВС – Поливиниловый спирт  
 КЧ – Координационное число  
 КТР – Коэффициент линейного термического расширения  
 ТФГ – Трехфазная граница  
 СПЭМ ДФК – Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в дифференциальном фазовом контрасте  
 SFM –  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$   
 YSZ –  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$   
 GDC –  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$   
 LSCM –  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$   
 SMMO –  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$   
 LST –  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$   
 LSTFx –  $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Fe}_x\text{O}_{38-\delta}$   
 LSCT –  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$   
 LDC –  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$   
 LCC97 –  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_{3-\delta}$   
 LCC –  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$   
 PCCMy –  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$   
 PBMO –  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$   
 PBCMO –  $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$   
 PBMFO –  $\text{PrBaMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$   
 LSF –  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$   
 LSFC3 –  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$   
 Lx-1CxHy –  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , ( $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4$  и  $0.5$ )  
 SFCM –  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$   
 LSFCM –  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

## Введение

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой один из наиболее перспективных типов электрохимических генераторов энергии для создания энергоустановок различной мощности. Это связано с тем, что высокая температура их функционирования позволяет использовать широкий спектр топлив, а также обеспечивает высокие скорости протекания химических реакций на электродах. Последнее позволяет использовать в качестве материалов электродов различные оксиды d-металлов.

Одним из направлений развития технологии ТОТЭ является создание так называемого симметричного ТОТЭ (СТОТЭ), в котором материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. Это позволяет снизить энергозатраты при его производстве из-за уменьшения количества стадий термообработки, а также упростить решение проблемы графитизации анода при использовании углеводородного топлива [1], [2], [3]. Требования к электродному материалу СТОТЭ достаточно жесткие [4], и им, в большей степени, удовлетворяют перовскитоподобные оксиды, содержащие в В-позиции катионы Mn и Fe. При этом ферраты представляют значительный интерес, так как большинство таких оксидов обладают высокой кислород-ионной проводимостью благодаря легкости изменения координационного окружения катионов Fe. Это приводит к тому, что электродные материалы на их основе могут иметь высокую производительность в СТОТЭ. Однако термодинамическая устойчивость ферритов в восстановительной атмосфере недостаточна и может быть повышена при частичном замещении катионов Fe на катионы со стабильными степенями окисления в этих условиях ( $Mg^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  и др). Другим перспективным вариантом стабилизации перовскитоподобных ферритов является введение в их состав катионов Mo. Такие оксиды демонстрируют смену типа проводимости с *p*- на *n*- в восстановительной атмосфере анодных газов ТОТЭ, что способствует их высокой электропроводности. В качестве примера можно привести один из наиболее привлекательных материалов СТОТЭ на основе двойного перовскита  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFM) [5]. В связи с этим **актуальность** получения новых электродных материалов СТОТЭ на основе перовскитов, содержащих в своем составе катионы Fe и Mo, не вызывает сомнений.

**Цель** настоящей работы – поиск новых электродных материалов СТОТЭ на основе Mo- и Fe-содержащих оксидов со структурой перовскита. Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Синтез и характеристика при помощи современных физико-химических методов новых Mo- и Fe-содержащих перовскитов.

2. Определение фазовой устойчивости оксидов в восстановительной атмосфере при высокой температуре и по отношению к химическому взаимодействию со стандартными материалами электролита ТОТЭ на основе  $Zr_{1.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  (YSZ) и  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  (GDC).
3. Определение высокотемпературного термического расширения при варьируемом парциальном давлении кислорода ( $pO_2$ ) с помощью дилатометрии и высокотемпературной рентгенографии.
4. Определение высокотемпературной электропроводности при варьируемом  $pO_2$ .
5. Приготовление симметричных ячеек перовскит/GDC/перовскит и исследование их электрохимических характеристик при варьируемом  $pO_2$ .

В качестве **объектов исследования** были выбраны сложнооксидные соединения  $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$  и  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ . В работе использовали **комплекс современных физико-химических методов анализа**: рентгенография, электронная дифракция, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) в дифференциальном фазовом контрасте (ДФК), локальный рентгеноспектральный анализ (РСМА), термический анализ, дилатометрия, мессбауэровская спектроскопия, импедансная спектроскопия.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые получены новые перовскиты  $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$  и  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ,  $x=0.2$  и  $0.4$ . Установлены параметры элементарных ячеек фаз, а для ряда составов методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры.
2. При помощи мессбауэровской спектроскопии установлено зарядовое состояние катионов Fe в полученных перовскитах и сделан вывод об их кислородном содержании.
3. Впервые получены данные по комплексу свойств новых оксидов, важных для их практического использования в качестве электродного материала СТТЭ: устойчивость в восстановительной атмосфере и по отношению к реакции со стандартными материалами электролита ТОТЭ, термическое расширение в окислительной и восстановительной атмосфере, высокотемпературная электропроводность при различном  $pO_2$ .
4. Впервые предложен механизм генерации носителей заряда в полученных фазах в зависимости от температуры и  $pO_2$ , а также механизм редокс-реакций с участием молекулярного кислорода на ряде полученных оксидных соединений.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что ряд полученных перовскитов может быть предложен в качестве электродного материала СТТЭ. Подход, успешно разработанный при получении  $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$ , может быть использован для синтеза новых оксидов со структурой перовскитов, обладающих совокупностью необходимых

функциональных свойств. Кроме того, обнаруженные корреляции между катионным составом А- и В-позиций, а также высокотемпературными свойствами, такими как химическое расширение, электропроводность и активность в реакции восстановления кислорода, могут быть использованы в дальнейшем для целенаправленного синтеза материалов, обладающих смешанным типом проводимости.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Данные по параметрам элементарных ячеек, кристаллической структуре, катионному составу и кислородному содержанию новых перовскитов  $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Mo,Mg})\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .

2. Данные по исследованию фазовой устойчивости полученных перовскитов в восстановительной атмосфере, а также по отношению к химическому взаимодействию с электролитами ТОТЭ – YSZ и GDC.

3. Результаты исследования высокотемпературного термического расширения новых оксидов на воздухе и восстановительной атмосфере.

4. Данные по температурной зависимости электропроводности перовскитов при различном  $p\text{O}_2$ , и механизм генерации носителей зарядов в них.

5. Данные по исследованию поляризационного сопротивления ( $R_p$ ) границы перовскит/GDC при высокой температуре и варьируемом  $p\text{O}_2$ . Скоростылимитирующие стадии редокс-процессов с участием молекулярного кислорода на  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0, 0.4$ ).

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии при постановке задач, планировании экспериментальной деятельности, систематизации и анализе литературных данных. Автором был осуществлён синтез и характеристика физико-химических свойств исследуемых соединений, проведены электрохимические исследования, обработка и интерпретация полученных научных результатов. Автор участвовал в подготовке и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях, написании статей для международных рецензируемых научных журналов.

Работа выполнена в Лаборатории неорганической кристаллохимии (кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ). Совместно с коллегами были проведены исследования методами мессбауэровской спектроскопии (д.ф-м.н. И.А. Пресняков, к.х.н. А.В. Соболев, кафедра радиохимии химического факультета МГУ), высокотемпературная рентгенография (к.х.н. С.М. Казаков, кафедра неорганической химии

химического факультета МГУ), электронная дифракция и СПЭМ (Й. Хадерманн, М. Батук, ЕМАТ, Университет г. Антверпена, Бельгия).

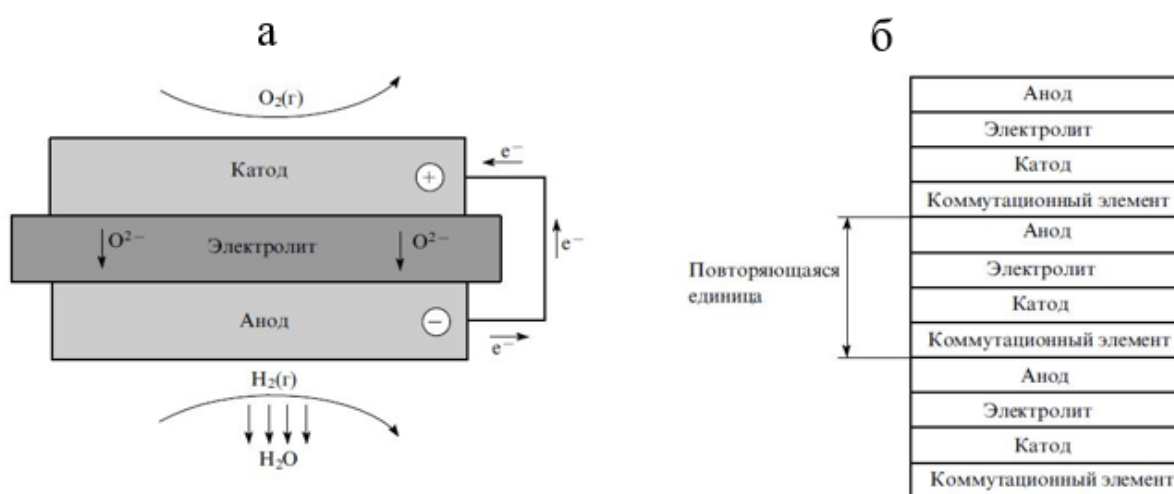
#### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 9 работах, в том числе в 4 статьях в научных журналах и в 5 тезисах докладов на международных научных конференциях. Материалы работы были представлены на следующих конференциях в виде устных и стендовых докладов: 3rd International conference of young scientists "Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science" Московская область, Воздвиженское, Россия, 23-26 сентября 2018, 14-ое Совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия, 9 - 13 сентября 2018, III Байкальский материаловедческий форум, Улан-Удэ оз. Байкал, Россия, 9-15 июля 2018, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 10-11 апреля 2018, XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», Звенигород, 17-19 ноября 2017 г., Звенигород, Россия, 17-19 ноября 2017, 2ND International Conference for Young Scientists on "TOPICAL PROBLEMS OF MODERN ELECTROCHEMISTRY AND ELECTROCHEMICAL MATERIALS SCIENCE" , Серпухов, Россия, 17-20 сентября 2017.



## 1. Литературный обзор

Топливный элемент (ТЭ) – это устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую без промежуточной стадии горения. Как и любое электрохимическое устройство, он состоит из трех основных частей: катода, анода и слоя электролита, разделяющего катодный и анодный слои. Прототип ТЭ впервые был представлен Вильямом Гривом в 1839-м году с использованием электрохимически генерируемого водорода и кислорода в кислотном электролите с платиновыми электродами [6]. Схема единичного топливного элемента (ТЭ) на примере твердооксидного ТЭ (ТОТЭ), использующего водород в качестве топлива и кислород в качестве окислителя, показана на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Схемы единичного ТОТЭ (а) и батареи из трех единичных ТЭ (б). [7]

Реакция восстановления кислорода протекает на катоде  $O_{2(g)} + 4e^- = 2O^{2-}$ , а окисление топлива – на аноде  $2H_2 + O^{2-} = 2H_2O + 2e^-$  (указаны процессы, протекающие в ТОТЭ), общая реакция - образование воды  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ .

ТЭ имеют высокий КПД (от 40 до 70% в зависимости от типа) и низкий уровень выбросов вредных веществ в окружающую среду из-за отсутствия промежуточной стадии горения топлива. В отличие от аккумуляторов, восстановитель (чаще всего водород) и окислитель (кислород) в ТЭ должны постоянно подаваться на электроды для обеспечения его непрерывной работы.

В ТЭ электролит может находиться в жидком (раствор, расплав) либо твердом (полимеры, керамика) агрегатном состоянии, он должен иметь низкую электронную проводимость и высокую ионную проводимость. В зависимости от природы электролита ТЭ подразделяют на несколько основных типов: щелочной (ЩТЭ или англ. Alkaline Fuel

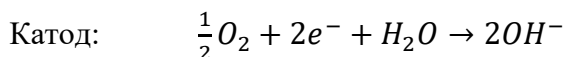
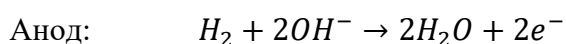
Cell, AFC), фосфорнокислотный (ФКТЭ или англ. Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), ТЭ с протонообменной мембраной (или ТЭ с полимерным электролитом, англ. Proton-exchange Membrane Fuel Cell — PEMFC), ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом (англ. Molten-carbonate fuel cell — MCFC) и твердооксидный ТЭ (ТОТЭ или англ. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) [8], [9]. Их сравнительные характеристики представлены в таблице 1. Существует также классификация ТЭ по температуре: низкотемпературные (30-250°C), среднетемпературные (550-750°C) и высокотемпературные (750-1000°C).

**Таблица 1.** Сравнительные характеристики различных типов топливных элементов [10].

Типы ТЭ	Электролит	Материал катода	Материал анода	Рабочая температура, °C
Щелочные ТЭ (ЩТЭ)	Гидроксид калия	Pt/Au, Pt, Ag, Ni, C	Pt/Au, Pt, Ag, Ni, C	50 – 90
ТЭ с протонообменной мембраной	Твердый протонпроводящий полимер	Pt	Pt, Pt/Ru	50 – 125
Фосфорнокислые (ФКТЭ)	Ортофосфорная кислота	Pt/Cr/Co, Pt/Ni	Pt	190 – 210
ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом	Смесь Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> и K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li/NiO	Ni, Ni/Cr	600 – 700
Твердооксидный ТЭ (ТОТЭ)	YSZ; GDC	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub>	Ni/Zr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>2-x/2</sub>	700 – 1100
Типы ТЭ	Анодная реакция	Подвижный ион		Катодная реакция
Щелочные ТЭ (ЩТЭ)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	OH <sup>-</sup>		$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
ТЭ с протонообменной мембраной	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H <sup>+</sup>		$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Фосфорнокислотные (ФКТЭ)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H <sup>+</sup>		$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Твердооксидный ТЭ (ТОТЭ)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	O <sup>2-</sup>		$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

### 1.1. Щелочные топливные элементы (ЩТЭ)

В качестве электролита в ЩТЭ используется водный раствор гидроксида щелочного металла. В коммерческих решениях чаще всего вместо NaOH используется KOH из-за его хорошей ионной проводимости, а также более высокой растворимости в воде  $K_2CO_3$ , чем  $Na_2CO_3$ . Карбонат образуется в ходе работы установки при использовании в качестве окислителя воздуха, который содержит ~0.03 об. %  $CO_2$ . Образование нерастворимых карбонатов приводит к отравлению поверхности катализатора и уменьшению мощностных характеристик ТЭ. Рабочая температура ЩТЭ превышает  $200^\circ C$  в зависимости от концентрации раствора щелочи, природы катализаторов электродных процессов, а также рабочего давления. Полуреакции на аноде и катоде выглядят следующим образом:



Таким образом, на катоде вода расходуется, а на аноде образуется (в два раза больше). Если в процессе работы ТЭ не удалять воду, то она разбавляет электролит KOH, что приводит к последующему снижению мощностных характеристик ТЭ. Кроме того, в ЩТЭ возникает проблема герметизации батареи ТЭ, связанная с присутствием агрессивного жидкого электролита – щелочи высокой концентрации.

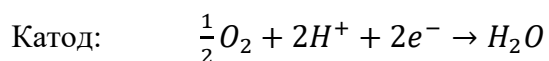
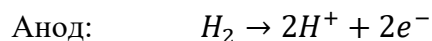
Одним из главных недостатков ЩТЭ является упомянутая выше карбонизация жидкого электролита. Для решения этой проблемы в последние 15 лет активно развивается направление, связанное с использованием в качестве электролита твердых анион-проводящих полимерных мембран [11].

В состав катализаторов катодной и анодной реакции входят благородные металлы Pt, Au или Pt/Au, Pt/C, а также металлический Ni [12]. Основным преимуществом ЩТЭ является возможность использования в качестве материала катализаторов катодной реакции восстановления кислорода (РВК) относительно дешевых оксидов 3d-металлов [13]. В частности, было обнаружено, что  $Mn^{3+}$ -содержащие оксиды имеют самую высокую электрокаталитическую активность в РВК среди оксидов 3d-металлов. Показано, что каталитическая активность  $Mn_2O_3$  наиболее близка к активности Pt и отличается от нее в 4 раза [14]. Поскольку использование благородных металлов значительно увеличивает общую стоимость электрохимической установки, использование таких оксидных соединений позволяет сделать данное решение коммерчески более доступным.

## 1.2. Протонпроводящие топливные элементы

### *1.2.1. Фосфорнокислотные топливные элементы (ФКТЭ)*

Электролитом в ФКТЭ выступает безводная ортофосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ), которая диспергирована в матрице SiC. В качестве топлива используется водород, а воздух или кислород – в качестве окислителя. Электродные реакции имеют следующий вид:



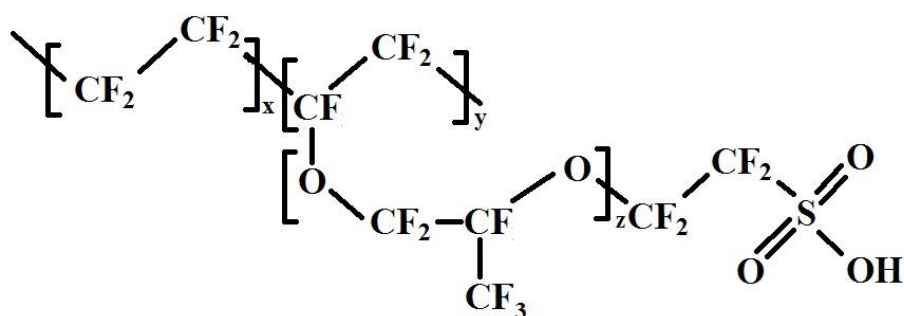
Электроды состоят из диспергированных в углеродную сажу частиц Pt [15]. Присутствие платины делает их довольно дорогими и чувствительными к присутствию CO, что затрудняет их использование, если в топливе содержится выше 1.5% CO. ФКТЭ функционируют при температуре  $\sim 200^\circ C$  и показывают при этом КПД  $\sim 40\%$ .

ФКТЭ был разработан для использования в электрохимических генераторах высокой мощности (нескольких мегаватт), благодаря некоторым положительным характеристикам, таким как легкость поддержания внутреннего водного баланса и возможность производить единичные ТЭ с высокой площадью поверхности электродов (более  $1 \text{ м}^2$ ).

### *1.2.2. Полимерные электролитические мембранные топливные элементы (ПЭМТЭ)*

Электролит в таких топливных элементах представляет собой протонпроводящую твердую полимерную мембрану. Они функционируют с очень высоким КПД от 50% до 70% в зависимости от рабочей температуры [16], [17]. Полуреакции на аноде и катоде имеют такой же вид, как и в случае ФКТЭ.

Стоит отметить, что КПД таких ТЭ практически не зависит от их конструктивных особенностей, поэтому они имеют широкий спектр применений, начиная с портативных устройств (от мВт до нескольких Вт [18]) и заканчивая стационарными энергоустановками (от кВт до МВт [19]). В качестве электролита в ПЭМТЭ используют сульфированные полимеры, такие как NAFION. Сульфированные полимеры состоят из перфторированного каркаса и сульфированных боковых цепей (рисунок 2).



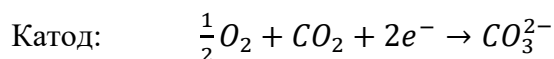
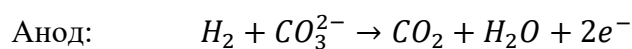
**Рисунок 2.** Структура полимерного электролита типа «Нафион» [20].

Эта группа материалов уникальна тем, что они сочетают высокую протонную проводимость, благодаря присутствию в их составе гидрофильных сульфогрупп с высокой механической и химической устойчивостью из-за наличия перфторированных групп в составе полимера.

В состав электродных материалов ПЭМТЭ входит сажа, содержащая наночастицы Pt. Как правило, Pt-содержащие катализаторы показывают хорошие результаты при использовании в качестве топлива чистого водорода. Проблема возникает, если в водороде присутствует примесь CO, отравляющая Pt-катализатор. Для того, чтобы избежать такого рода проблем, начали использовать сплав Pt-Ru [21], [22]. Однако основным недостатком ПЭМТЭ является необходимость управления содержанием воды в нем: образующийся на аноде протон, мигрируя через электролит в прикатодное пространство, переносит с собой 3-5 молекул воды. Это приводит к осушению анода и затоплению водой катода, которое приводит к блокировке пор в газодиффузионном слое.

### 1.3. Расплав-карбонатные топливные элементы (РКТЭ)

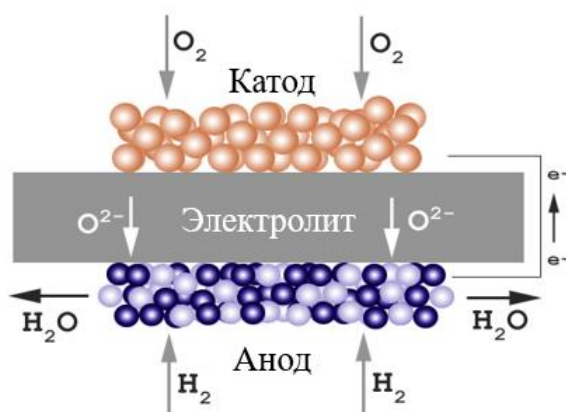
Электролит в этих ТЭ представляет собой смесь карбонатов калия и лития ( $K_2CO_3/Li_2CO_3$ ), помещенных в матрицу  $LiAlO_2$  [23]. Катодом служит NiO, легированный литием, а анодом – сплав, содержащий никель, хром и алюминий. Так как температура плавления электролита составляет около  $500^\circ C$  (смесь  $Li_2CO_3:K_2CO_3 = 0.62: 0.38$ , обычно используемая в качестве электролита, имеет температуру плавления  $482^\circ C$ ), рабочая температура РКТЭ составляет  $600-700^\circ C$ . Особенность их функционирования состоит в том, что углекислый газ участвует в электродных реакциях как на катоде (потребляется), так и на аноде (производится):



РКТЭ имеет несколько важных преимуществ перед другими ТЭ, таких как возможность использования монооксида углерода в качестве топлива, что позволяет применять внутренний риформинг углеводородов. Кроме того, возможно использование в качестве топлива непосредственно углеводороды без предварительного риформинга, и, следовательно, не требуется использование сложных и дорогостоящих устройств для получения чистого водорода. Высокая рабочая температура позволяет избежать применения благородных металлов в качестве катализаторов электродных процессов, что снижает стоимость ТЭ и позволяет использовать остаточное тепло для отопления зданий и дополнительное производство электроэнергии. С другой стороны, высокая рабочая температура препятствует быстрому запуску и остановке устройства. Ещё одна сложность, возникающая при эксплуатации РКТЭ, заключается в необходимости управлением количеством  $\text{CO}_2$  в катодной и анодной частях устройства. Наличие системы управления содержанием углекислого газа увеличивает цену и габариты РКТЭ.

#### 1.4. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)

Благодаря высокой рабочей температуре ТОТЭ топливо обрабатывается в нем с высокой эффективностью. Особенно это проявляется в той ситуации, когда выделяемое в процессе функционирования ТОТЭ тепло используется повторно. Топливом для ТОТЭ может служить не только водород или синтез-газ, но и углеводороды, в том числе природный газ, а также продукты риформинга жидких углеводородов, такие как биометанол и биоэтанол. Составные части ТОТЭ — это пористый катод и анод, где происходит восстановление кислорода и окисление топлива, соответственно, а также твердый электролит, проводящий ионы кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ).

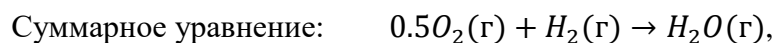
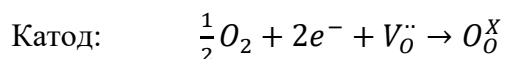
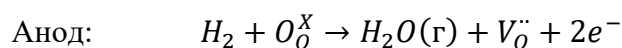


**Рисунок 3.** Схема твердооксидного топливного элемента [12].

ТОТЭ классифицируют по диапазону рабочих температур на высокотемпературные  $T=750-1000^{\circ}\text{C}$ , среднетемпературные  $T=550-750^{\circ}\text{C}$  и низкотемпературные  $T < 550^{\circ}\text{C}$ .

Следует отметить, что высокотемпературные ТОТЭ лучше исследованы. Высокая температура способствует быстрому ионному транспорту и высоким скоростям протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах. Из недостатков следует отметить протекание реакций химического взаимодействия между смежными материалами, что приводит к деградации мощности топливного элемента, изменению микроструктуры электродов при спекании, а также отслоению функциональных слоев при ощутимой разнице в коэффициентах термического расширения (КТР) электролита и электродного материала.

Электродные процессы, протекающие в ТОТЭ, можно описать с использованием следующих квазихимических уравнений (обозначения Крэгера-Винка)



где,  $O_O^X$  – это кислородный ион в своей позиции в структуре электролита, а  $V_O^{\cdot\cdot}$  кислородная вакансия.

Следует отметить, что эффективность работы ТОТЭ характеризуется несколькими параметрами, наиболее важными из которых является величина максимальной удельной мощности ( $P_{\text{max}}$ ), определяемой из вольтамперных характеристик ячейки при заданной температуре, а также поляризационное сопротивление границы электродный материал/электролит ( $R_p$ ). Величина удельной мощности для единичного ТОТЭ считается высокой, если она составляет  $500 \text{ мВт/см}^2$  и выше. Для высоких значений удельной мощности необходимы низкие поляризационные потери, которые появляются при протекании электрического тока через ТЭ. В области малых и средних токов основной вклад в поляризационные потери ТОТЭ вносят активационные потери, которые возникают в связи медленной скоростью электродных реакций. При переходе в среднетемпературный интервал работы ТОТЭ процесс восстановления кислорода на катоде вносит основной вклад в активационные поляризационные потери [7].

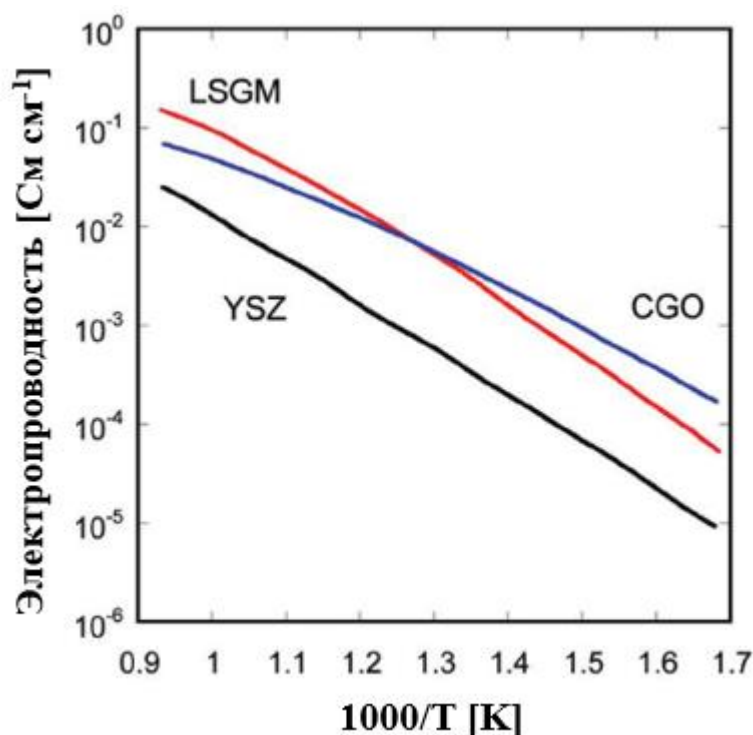
Значение  $R_p$  можно определить при помощи метода импедансной спектроскопии при исследовании симметричных ячеек электродный материал/электролит/электродный материал. Такие измерения проводят при минимальном поляризующем воздействии на границу электрод/электролит, которое ограничивается амплитудой прикладываемого переменного перенапряжения, не превышающего 10 мВ. Значение величины  $R_p$  для

однофазового электродного образца можно снизить при оптимизации микроструктуры границы электрод/электролит, а также при переходе к материалу со смешанной электронной и ионной проводимостью.

Наиболее важными требованиями к электролиту ТОТЭ являются:

- Высокая кислород-ионная проводимость.
- Отсутствие электронной проводимости.
- Термическая устойчивость в широком интервале температур и  $pO_2$ .
- Отсутствие химического взаимодействия с катодным и анодным материалами.

В качестве электролита ТОТЭ используются оксиды, обладающие высокой кислород-ионной проводимостью и пренебрежимо малой электронной проводимостью. К наиболее популярным материалам электролита ТОТЭ относятся допированные катионами РЗЭ оксиды  $ZrO_2$  и  $CeO_2$  со структурой флюорита, а также замещенный  $LaGaO_3$  со структурой перовскита. На рисунке 4, представлена сравнительные данные по температурной зависимости кислород-ионной проводимости электролитов CGO, YSZ и LSGM, наиболее часто использующихся в ТОТЭ.



**Рисунок 4.** Температурная зависимость кислород-ионной проводимости стандартных электролитов ТОТЭ [24].



Коммерчески доступным электролитным материалом является допированный оксид иттрия оксид циркония  $ZrO_2$  (YSZ), как правило, имеющий состав  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  (84 мол. %  $ZrO_2$  и 8 мол. %  $Y_2O_3$ ), который часто в литературе обозначают аббревиатурой 8YSZ. Недопированный  $ZrO_2$  при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной модификации, которая известна как минерал бадделит. Выше  $1100^\circ C$  он переходит в тетрагональную, а выше  $2300^\circ C$  наблюдается переход в кубическую модификацию со структурой флюорита [25]. При частичном замещении катионов  $Zr^{4+}$  катионами двух- или трехзарядных металлов, например,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  или  $Sc^{3+}$ , происходит стабилизация кубической модификации. Компенсация заряда при гетеровалентном замещении в соответствии с формулой  $Zr_{1-x}R_xO_{2-(x/2)}$  ( $R$  – катион РЗЭ) происходит за счёт образования кислородных вакансий, присутствие которых обеспечивает кислород-ионную проводимость. Увеличение концентрации катионов допанта увеличивает количество кислородных вакансий, что приводит к повышению ионной проводимости. Однако при определенной концентрации вакансий происходит их кластеризация, которая приводит к снижению кислород-ионной проводимости. Оптимальная концентрация катионов  $Y$  в YSZ составляет 8–11 мол. % [26]. Для 8YSZ кислород-ионная проводимость  $\sim 0.01$  См/см достигается выше  $700^\circ C$ . КТР электролита  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  составляет  $10.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [24]. Следует отметить, что YSZ показывает высокую ионную проводимость  $\sim 0.1$  См/см при температуре выше  $900^\circ C$  [24]. Основным недостатком YSZ является высокая реакционная способность по отношению к большинству катодных материалов ТОТЭ, содержащих катионы щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных (РЗЭ) металлов. В ходе протекающих химических реакций на границе электродный материал/электролит происходит образование непроводящих цирконатов  $M^{2+}ZrO_3$  или  $M^{3+}_2Zr_2O_7$  [24].

Оксид церия  $CeO_2$ , в отличие от  $ZrO_2$ , уже при комнатной температуре имеет кубическую структуру флюорита [27]. Он может быть допирован катионами РЗЭ  $R^{3+}$  (например,  $La$ ,  $Sm$ ,  $Gd$  и т.д.), что приводит к появлению кислородных вакансий в соответствии с формулой  $Ce_{1-x}R_xO_{2-(x/2)}$ . Его кислород-ионная проводимость выше, чем у электролитов на основе стабилизированного  $ZrO_2$ , например, проводимость  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC или CGO) составляет  $\sim 0.01$  См/см уже при  $500^\circ C$  [26]. КТР для  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  равен  $12.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [24]. GDC нельзя использовать в качестве электролита ТОТЭ при температуре выше  $600^\circ C$ , так как в атмосфере водорода протекает частичное восстановление  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$ , что приводит к появлению электронной проводимости и потери мощности из-за протекания электронного тока через электролит [24]. Однако материалы на основе допированного  $CeO_2$  находят применение в качестве защитного слоя, который наносят на

электролит YSZ, с целью предотвратить химическое взаимодействие между электродным материалом и электролитом.

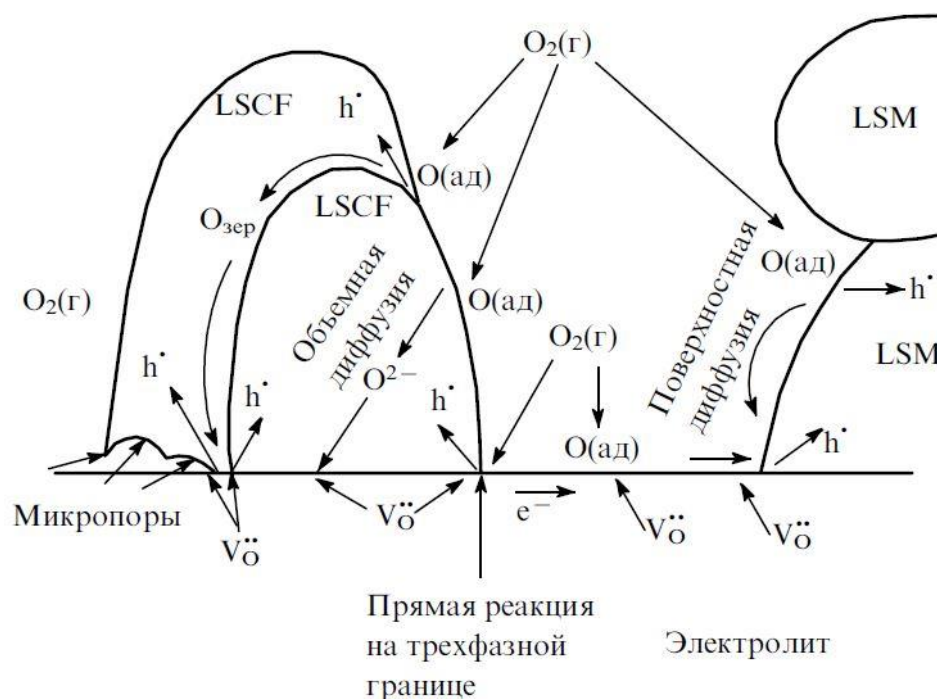
Еще одним распространённым электролитом ТОТЭ является материал на основе перовскита  $\text{LaGaO}_3$ , допированный для создания кислородных вакансий катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , что отвечает формуле  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x-y)/2}$  (LSGM). Величина ионной проводимости 0.01 См/см для  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$  достигается уже при 550°C и составляет 0.17 и 0.08 См/см при 800 и 700°C, соответственно [28]. КТР LSGM равен  $11.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [24]. Его основной недостаток состоит в сложности получения однофазного материала из-за присутствия в системе La-Sr-Ga-O множества фаз, например,  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ,  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  и т.д. [28], [29], которые проявляют диэлектрические свойства и часто образуются в качестве примесей при его синтезе. Кроме того, LSGM активно вступает в химическое взаимодействие с большинством электродных материалов на основе оксидов переходных металлов.

Основные требования к катодному материалу ТОТЭ включают:

- Термическая устойчивость.
- Совместимость по КТР со смежными компонентами ТОТЭ.
- Высокая электронная или смешанная проводимость.
- Высокая электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода.
- Химическая устойчивость по отношению к материалу электролита.

Главной функцией катода в ТОТЭ является обеспечение протекания реакции восстановления кислорода, т.е. газообразный кислород, поступивший на катод, восстанавливается до ионов  $\text{O}^{2-}$ , которые затем попадают в электролит. Часть пространства, где непосредственно контактируют катодный материал, электролит и газовая фаза называется трехфазной границей (ТФГ). Если восстановление кислорода происходит на ТФГ, то этому процессу может предшествовать диффузия адсорбированных на поверхности электролита или катодного материала атомов кислорода (правая часть рисунка 5). При восстановлении кислорода на поверхности катодного материала со смешанной проводимостью, ионы кислорода, образовавшиеся в процессе его восстановления, внедряются в кристаллическую структуру катодного материала и затем транспортируются к границе катод/электролит (левая часть рисунка 5). Таким образом можно выделить два семейства катодных материалов, где механизм восстановления кислорода на катоде протекает на ТФГ или на двухфазной границе. Первое семейство – материалы на основе манганита лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) (обычно  $x=0.2$ ) со структурой перовскита. Они характеризуются высокой проводимостью *p*-типа. КТР LSM достаточно близок к КТР

YSZ, и эти перовскиты хорошо подходят для использования в высокотемпературных ТОТЭ. LSM имеет крайне низкую кислород-ионную проводимость и процесс восстановления кислорода на таких катодных материалах протекает на трехфазной границе газовая фаза/электродный материал/электролит (ТФГ) [24]. Второе семейство – материалы на основе  $\text{LaCoO}_3$  или других оксидов, например,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), обладающих смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью [30]. В этом случае восстановление кислорода преимущественно протекает на двухфазной границе катодный материал/электролит.

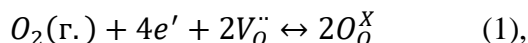


**Рисунок 5.** Возможные пути восстановления кислорода на пористом катоде ТОТЭ. Левая часть рисунка соответствует пути восстановления кислорода на оксидах, обладающих смешанной проводимостью (например  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)), правая – восстановлению кислорода на катоде с пренебрежимо малой кислород-ионной проводимостью ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM)) [7].

Восстановление кислорода является сложным, многостадийным процессом, который может протекать несколькими параллельными путями. Тот или иной путь протекания данного процесса зависит от кристаллической структуры и микроструктуры, а также химического состава и природы носителей заряда катодного материала. Для исследования механизма реакции восстановления кислорода обычно привлекают данные, полученные при исследовании методом спектроскопии импеданса, по зависимости поляризационного сопротивления границы катодный материал/электролит ( $R_p$ ) от

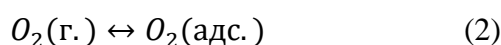
парциального давления кислорода ( $p_{O_2}$ ):  $1/Rp \propto p_{O_2}^n$  [31], где  $n$  – содержит информацию о частицах, которые участвуют в электродной реакции восстановления кислорода.

Общую реакцию восстановления кислорода на катоде можно представить в следующем виде [31]:

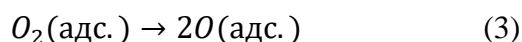


где  $2V_O^{\cdot\cdot}$  - кислородная вакансия,  $O_O^X$  – кислород в своей позиции в кристаллической структуре катодного материала или электролита.

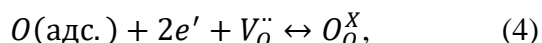
Для реакции восстановления кислорода можно выделить несколько стадий. На первой ( $n=1$ ) происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности катодного материала:



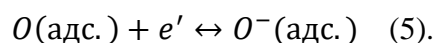
Далее происходит диссоциация адсорбированных молекул кислорода на атомы ( $n=1/2$ ):



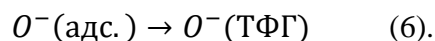
Стадии (2) и (3) часто называют химическими. Последующая стадия восстановления  $O(\text{адс.})$  может протекать как на двухфазной границе газ/электрод, так и на ТФГ. Она может включать перенос электрона к адсорбированным атомам кислорода с последующим внедрением полученного иона кислорода в вакансии ( $V_O^{\cdot\cdot}$ ) в кристаллической решетке электродного материала или электролита:



где  $O_O^X$  - кислород в регулярной позиции в кристаллической решетке электродного материала или электролита. В этом случае  $n=1/4$ . Однако этот процесс в ряде случаев можно также разбить на несколько элементарных стадий [32], [33], [34]. Он может включать частичное восстановление адсорбированных атомов кислорода на поверхности катодного материала:

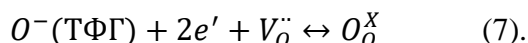


Тогда  $n=3/8$ . Далее ионы  $O^-(\text{адс.})$  могут диффундировать по поверхности электродного материала на ТФГ:



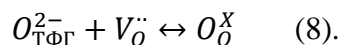
Если эта стадия лимитирует общую реакцию восстановления кислорода, то  $n=1/4$ .

Последняя стадия включает восстановление ионов  $O^-$  на ТФГ до ионов  $O^{2-}$  с последующим их внедрением в кислородные вакансии, где  $O_O^X$  – кислород в регулярной позиции в материале электролита:



В таком случае  $n=1/8$ .

Более того, возможно внедрение иона кислорода на ТФГ в вакансии в кристаллической решетке материала электролита.



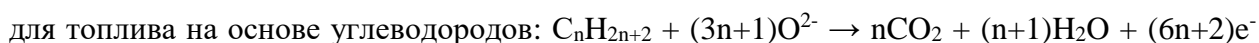
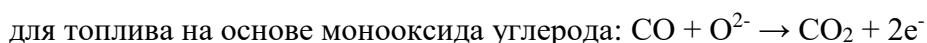
В этом случае  $n=0$ . Стадии (4)-(8) принято называть стадиями с переносом зарядов.

Анодный материал ТОТЭ выполняет роль катализатора окисления топлива с участием иона  $O^{2-}$ , в результате электрохимической реакции электроны идут во внешнюю цепь [35]. Анодный материал должен быть устойчив к примесям, которые содержатся в топливе. В первую очередь это относится к  $H_2S$ ,  $PH_3$  и продуктам их окисления. Материал анода не должен вступать в химическую реакцию с материалом электролита, а также значительно менять объем и микроструктуру в ходе функционирования ТЭ [36].

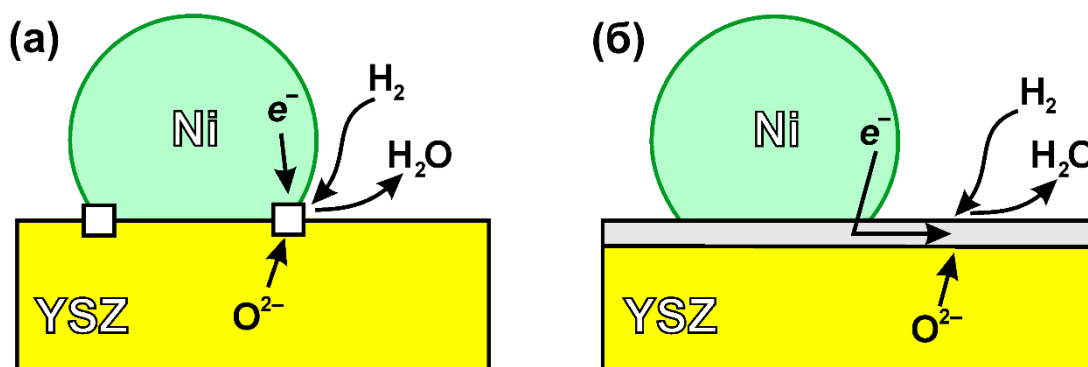
Таким образом, основными требованиями к анодному материалу ТОТЭ будут:

- Термическая устойчивость.
- Совместимость по КТР с другими компонентами ТОТЭ.
- Высокая электрохимическая активность в реакциях окисления топлива.
- Устойчивость к примесям, содержащимся в топливе.
- Высокая электронная или смешанная проводимость.

В зависимости от вида используемого топлива анодную реакцию в ТОТЭ можно представить в виде:



Скорость этих реакций должна быть достаточно высока, поэтому анодный материал должен обладать высокой электрохимической активностью.



**Рисунок 6.** Схема реакции окисления водорода на ТФГ анода ТОТЭ (а); (б) схема расширения реакционной зоны при окислении водорода вблизи ТФГ за счет электронной проводимости твердого электролита [37].

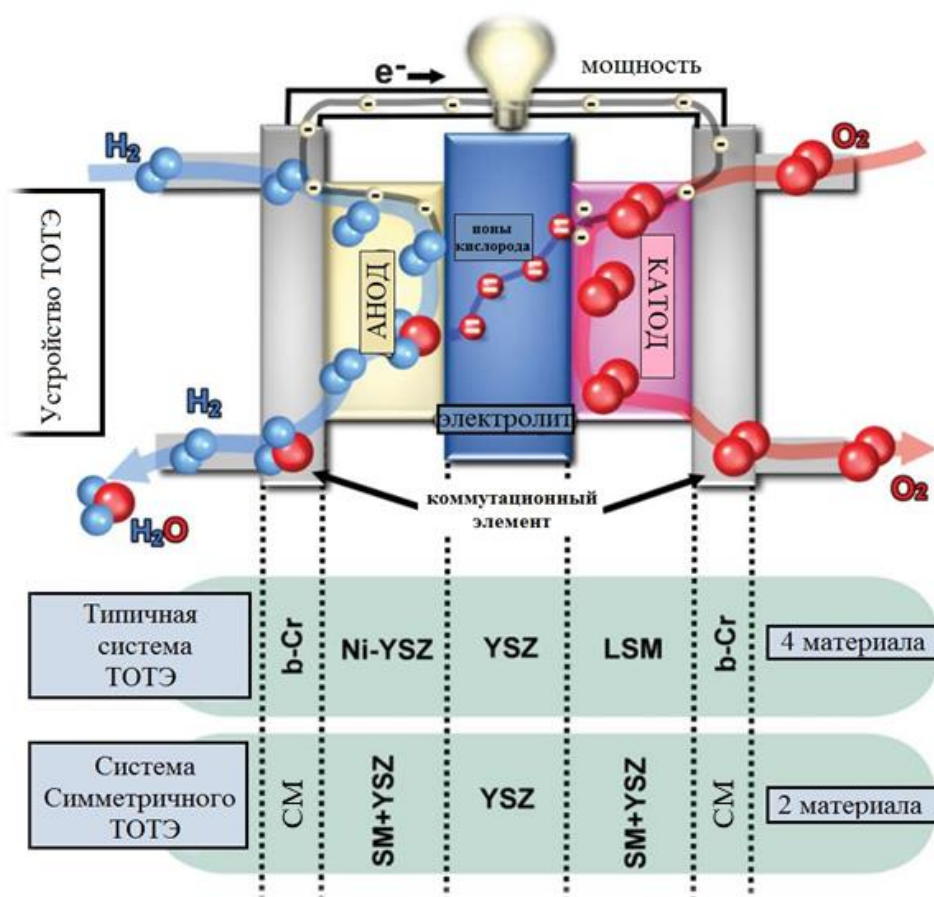
Традиционным материалом, который используется в качестве анода в ТОТЭ является композит (кермет) Ni/YSZ, который был предложен Liu et al. [38]. Ni/YSZ показывает высокую каталитическую активность в реакциях окисления топлива, высокую электропроводность, а также КТР, сопоставимый с КТР материала электролита YSZ. На рисунке 6, представлена схема реакции окисления водорода на ТФГ керметного анода Ni/YSZ. Основным недостатком Ni кермета, является его закоксовывание или отравление серой, в случае, соответственно, использования углеводородов в качестве топлива и наличия в нем примесей  $H_2S$ .

Материалы на основе оксидов со структурой перовскита, такие как замещенные титанаты стронция, манганиты и хромиты лантана, используются в качестве альтернативных однофазных анодных материалов [39]. Учитывая высокую каталитическую активность перовскитов, содержащих Mn в B-подрешетке, а также структурную и фазовую устойчивость Cr-содержащих перовскитов в восстановительной атмосфере, Тао и Irvine впервые предложили перовскит  $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  (LSCM) в качестве анодного материала ТОТЭ. Этот материал устойчив в восстановительных условиях, а также показывает высокую электрохимическую активность в реакциях окисления топлива, в частности, углеводородов [40], [41]. LSCM имеет электропроводность на воздухе 38.6 См/см и 1.49 См/см при  $900^\circ C$  в водороде. Он показывает низкие величины  $R_p$  ( $\sim 0.2$  Ом  $cm^2$ ) при  $900^\circ C$  в атмосфере увлажненного водорода 97%  $H_2$ , 3%  $H_2O$ , фазовую стабильность в этих условиях и на воздухе. Кроме того, LSCM проявляет устойчивость к осаждению углерода при использовании углеводородного топлива. Однако его основным недостатком является достаточно низкая электропроводность и неустойчивость к топливу, загрязненного сероводородом [40].

Также популярными среди анодных материалов, являются оксиды на основе двойных перовскитов, например,  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$  (SMMO). Следует отметить, что SMMO устойчив в атмосфере  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , а модельные ТОТЭ с анодом на его основе показывают высокие значения удельной мощности (658, 968, 438 мВт/см<sup>2</sup> при 800°C в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , соответственно [42].

### 1.5. Симметричный твердооксидный топливный элемент

Для того чтобы уменьшить затраты на производство ТОТЭ, был предложен новый тип ТЭ, в котором катодный и анодный материал имеют одинаковый химический состав. Такой ТОТЭ был назван симметричным (СТОТЭ) и был впервые предложен J. Irvine в 2006 году [43] (рисунок 7). Одним из преимуществ СТОТЭ перед традиционным ТОТЭ является возможность очистки анода от серы и сажи путем кратковременной подачи на него катодных газов [1].



**Рисунок 7.** Конфигурация традиционного ТОТЭ и симметричного ТОТЭ [44].

Для изготовления традиционного единичного ТОТЭ требуется как минимум две стадии термообработки для отдельного формирования катодного и анодного слоев. Симметричная конфигурация позволяет спекать электродный материал с электролитом в

одну стадию, что снижает количество потребляемой электроэнергии и, следовательно, затраты на его изготовление. Ещё следует учитывать тот факт, что экономически это может быть также выгодно, потому что для производства требуется сборка одной технологической линии вместо двух [2].

Использование одного и того же по химическому составу электродного материала в качестве и катода, и анода накладывает жесткие требования к нему [45]:

- Он должен иметь высокую электропроводность как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Приемлемое значение электропроводности - 1 См/см [46]. Тем не менее, допустима проводимость на уровне 0.01 См/см, если функциональный слой достаточно тонкий [47].

- Материал должен быть электрокаталитически активным в реакции восстановления кислорода, а также окисления топлива.

- Материал должен быть структурно стабильным в окислительной и восстановительной атмосфере, а также химически совместим со смежными компонентами ТЭ. Это подразумевает отсутствие химического взаимодействия между электродным материалом и электролитом ТОТЭ, приводящим к образованию непроводящих электрический ток фаз, как в процессе формирования электродного слоя, так и при функционировании ТОТЭ.

- КТР материала не должен существенно меняться в широком интервале парциального давления кислорода и температуры и быть сопоставимым с таковым для электролита.

Следует отметить, что в качестве электродных материалов СТОТЭ используются однофазные перовскитоподобные оксиды, а также их композиты с электролитами. Оксиды со структурой перовскита, содержащие катионы d-металлов, являются одними из самых распространенных материалов для СТОТЭ. Это связано с тем, что для большинства катионов d-металлов наиболее характерным является октаэдрическое координационное окружение из ионов кислорода, а энергетически более выгодным является соединение этих октаэдров по всем шести вершинам в трехмерный каркас, чем по граням или ребрам, как это происходит в других структурных типах. Это приводит к высокой термодинамической устойчивости оксидов со структурой перовскита. Кроме того, в структуре перовскита можно целенаправленно варьировать катионный состав А- и В-подрешеток, таким образом изменяя свойства оксидного материала. Перовскиты могут обладать высокой электронной, а также кислород-ионной проводимостью, что позволяет их использовать в качестве электродных материалов для СТОТЭ.



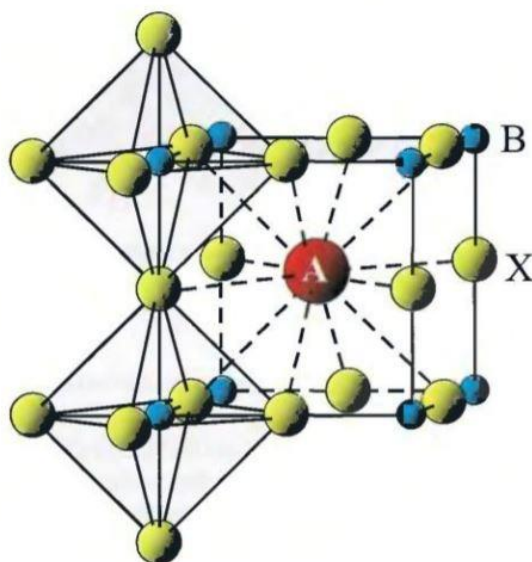
Как отмечалось выше, основными требованиями к электродным материалам является термодинамическая устойчивость и высокая электропроводность в окислительной и восстановительной атмосфере. К таким материалам относят перовскиты, содержащие в своем составе катионы 3d-металлов начала ряда (Ti, V, Cr, Mn, Fe), а также 4d-элемент Mo.

Одним из способов повышения электропроводности оксидов со структурой перовскита является введение катиона переходного металла с переменной степенью окисления в В-подрешетку. Необходимо отметить, что, учитывая требование к устойчивости электродного материала при низком парциальном давлении кислорода, перовскиты, содержащие в качестве В-катиона исключительно катионы Co, Ni и Cu, которые являются наиболее электрохимически активными в реакции восстановления кислорода, не используются в качестве электродных материалов С-ТОТЭ. Перовскиты, содержащие катионы Ti, Cr, Mn и Fe и имеют несколько стабильных степеней окисления и одновременно обладают химической стабильностью в атмосфере анодных газов, что позволяет их использовать в качестве электродных материалов С-ТОТЭ.

Целесообразно было бы отметить еще такие катионы как  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Sc^{3+}$ , которые также могут входить в состав В-подрешетки перовскита для повышения устойчивости оксида в восстановительных условиях. Но нужно учитывать тот факт, что они должны присутствовать в небольшом количестве, так как они снижают электропроводность материала.

#### 1.6. Структура сложных оксидов на основе перовскитов, использующихся в качестве электродных материалов С-ТОТЭ

Идеальный кубический перовскит имеет общую формулу  $ABX_3$ , где А – катион больше, чем В-катион и достаточно близок по размеру с анионом X. На рисунке 8 показана структура идеального перовскита  $ABX_3$ , где А-катион имеет кубооктаэдрическую координацию (КЧ=12), а В-катион расположен в октаэдре (КЧ=6). Анионы X окружены двумя В- и четырьмя А-катионами. Идеальная кубическая структура перовскита относится к пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Структуру перовскита удобно изображать в полиэдрическом виде: структурными мотивами в этом случае являются  $BX_6$ -октаэдры, которые соединяются между собой по всем своим вершинам, а кубооктаэдрические пустоты заняты А-катионами. Суммарный заряд А- и В-катионов равный +6 можно получить при следующей комбинации их степеней окисления: 1+5, 2+4 или 3+3, хотя возможны и более сложные случаи [48].



**Рисунок 8.** Кристаллическая структура кубического перовскита  $ABX_3$ . В-катион имеет октаэдрическую, а А-катион - кубооктаэдрическую координацию [48].

В терминах плотнейших упаковок кристаллическую структуру идеального перовскита можно представить в виде трехслойной (кубической) плотнейшей упаковки слоев состава  $AX_3$ , в которой  $\frac{1}{4}$  октаэдрических пустот занимают В-катионы. Тогда из геометрии структуры следует, что для “идеальной” структуры перовскита должно выполняться соотношение:

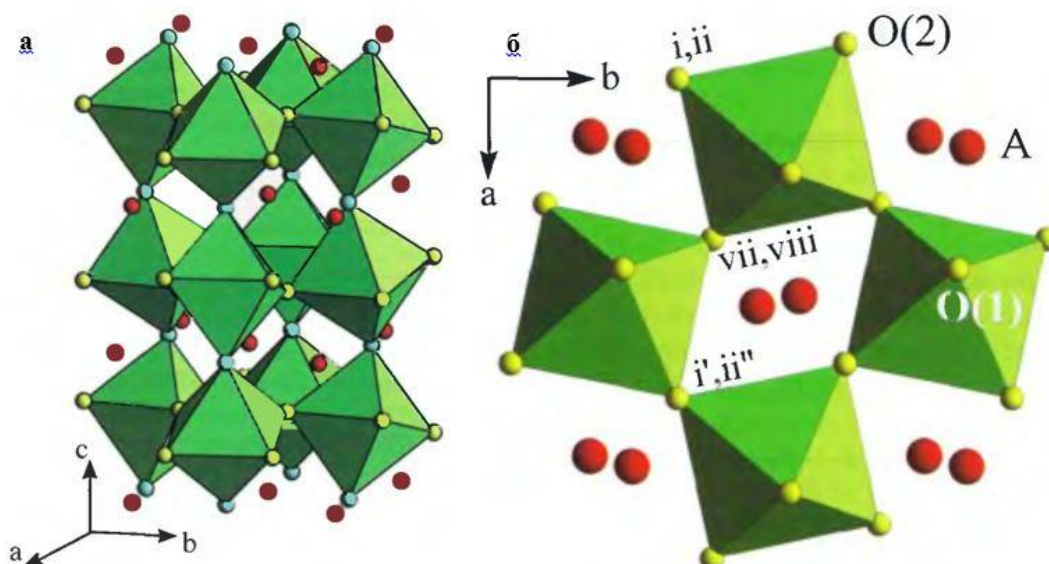
$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_X),$$

где  $R_A$ ,  $R_B$  – радиус А-, В-катиона, соответственно, а  $R_X$  – радиус аниона.

Но следует отметить, что структуру перовскита или искаженные ее варианты имеют соединения, которые не подчиняются этому правилу, что отражено введением “фактора толерантности”:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_X)$$

Для «идеальной кубической» структуры  $t \approx 1$ . Наиболее часто встречаются перовскиты, где  $t < 1$ . В таком случае размер А-катиона становится меньше, чем требуется для КЧ=12, в результате наблюдается кооперативное вращение октаэдров  $BX_6$  и это приводит к уменьшению КЧ А-катиона. Самым распространенным типом искажения структуры перовскита является ромбическое искажение [49]. Структура соответствует пространственной группе  $Pbnm$  ( $Pnma$ ) и получается в результате так называемого  $a^-a^+c^+$  (соответствует системе вращения по Глейзеру) [50] вращения октаэдров  $BX_6$  (рисунок 9).

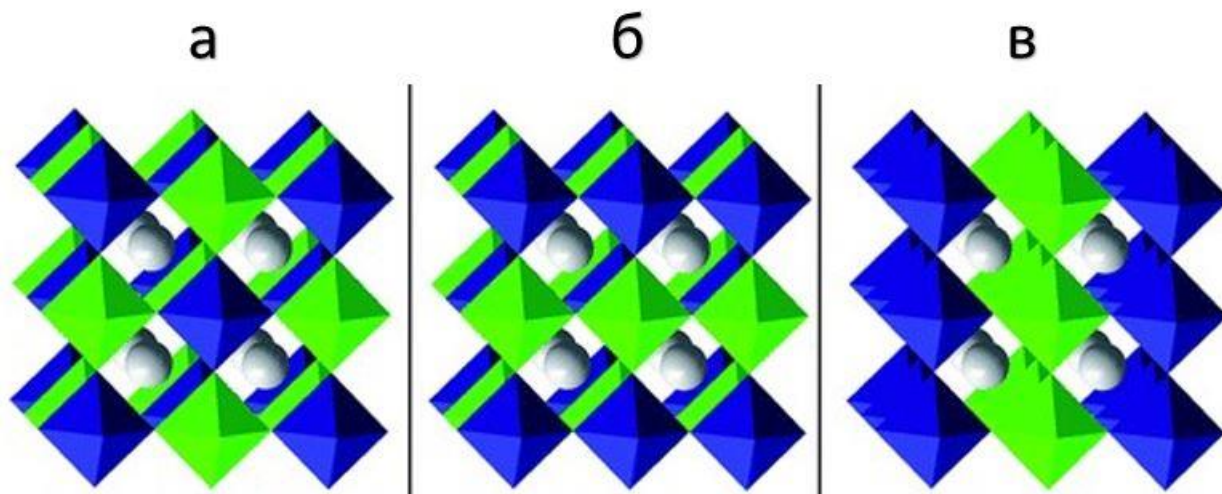


**Рисунок 9.** а) Кристаллическая структура ромбически искаженного перовскита (структурный тип  $GdFeO_3$ ). б) проекция структуры на плоскость  $[001]$  [51].

Среди оксидов к данному структурному типу относятся такие соединения, как  $CaTiO_3$ ,  $LaMO_3$  ( $M = Cr, Fe, Mn, Ga$ ),  $BaPrO_3$  и др. Из геометрических соображений параметры элементарной ячейки ромбически искажённого перовскита (пр. гр.  $Pbnm$ ) ( $a_o, b_o, c_o$ ) связаны с параметрами кубической перовскитной субъячейки ( $a_p$ ) следующим соотношением:  $a_o = \sqrt{2}a_p$ ,  $b_o = \sqrt{2}b_p$ ,  $c_o = 2a_p$  [51].

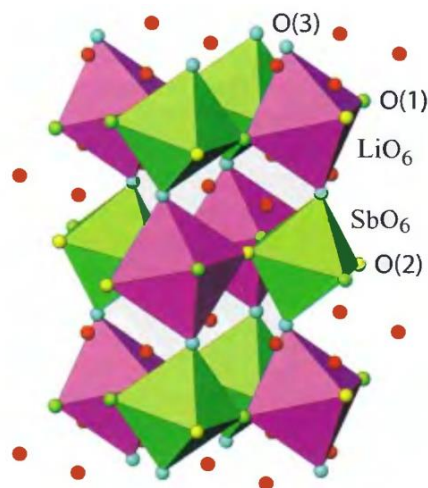
Если в структуре перовскита присутствуют несколько А- или В-катионов, различающихся по величине ионного радиуса и зарядов, то может произойти их упорядочение. Различие в степенях окисления В-катионов – основной фактор, влияющий на степень упорядочения В-катионов. Основным фактором, способствующим упорядочению А-катионов, является различие в их координационных числах [52]. Перовскиты, в структуре которых наблюдается упорядочение двух различных А- или В-катионов, называют двойными перовскитами. Если речь идет об А-катионах, то общую формулу оксида можно записать как  $A'A''B_2O_6$ , а если о В-катионах – то  $A_2B'B''O_6$ . Известны разнообразные варианты упорядочения катионов в В-позиции двойных перовскитов: упорядочение в шахматном порядке (структура каменной соли 0D), столбчатое упорядочение (1D) и упорядочение в слоях (2D) (рисунок 10). Наиболее распространенным является упорядочение в шахматном порядке (рисунок 10а). В случае близости фактора толерантности к единице, такое упорядочение приводит к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ , с удвоенным параметром ячейки ( $a = 2 \cdot a_p$ ). Симметрия кристаллической решетки таких двойных перовскитов также, как и в случае структуры перовскита, зависит от соотношения между ионными радиусами А- и В-катионов [53].

Частичное упорядочение В-катионов может наблюдаться и при отклонении соотношения между двумя В-катионами В:В' от 1:1. Следует отметить, что структура, степень упорядочения В-катионов, а также ряд важных физико-химических свойств двойных перовскитов зависит от условий их синтеза [54].



**Рисунок 10.** Схема упорядочения В-катионов в структуре двойных перовскитов слева направо: шахматное (а), столбчатое (б) и слоистое (в) упорядочение В-катионов, соответственно [37].

Упорядоченные моноклинные перовскиты как правило описывают в пр. гр.  $P2_1/n$  (нестандартная установка группы  $P2_1/c$  (14)). При таком выборе группы вращение октаэдров происходит вокруг оси  $c$  и имеет тип по Глейзеру  $b^-b^+c^+$ , в результате чего угол моноклинности  $\beta$  остаётся близок к  $90^\circ$  [55]. Такая установка облегчает сравнение с "родительской"  $Pbnm$  группой, имеющей схожую систему вращения октаэдров. Параметры элементарной ячейки связаны с параметром субъячейки  $a_m = \sqrt{2}a_p$ ,  $b_m = \sqrt{2}b_p$ ,  $c_m = 2a_p$ ,  $\beta \approx 90^\circ$ . К типичным представителям данного структурного типа относятся  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrSbO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{NiIrO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CaUO}_6$  и др. Структура моноклинного перовскита состава  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  [56] с шахматным упорядочением катионов в В-подрешетке представлена на рисунке 11.

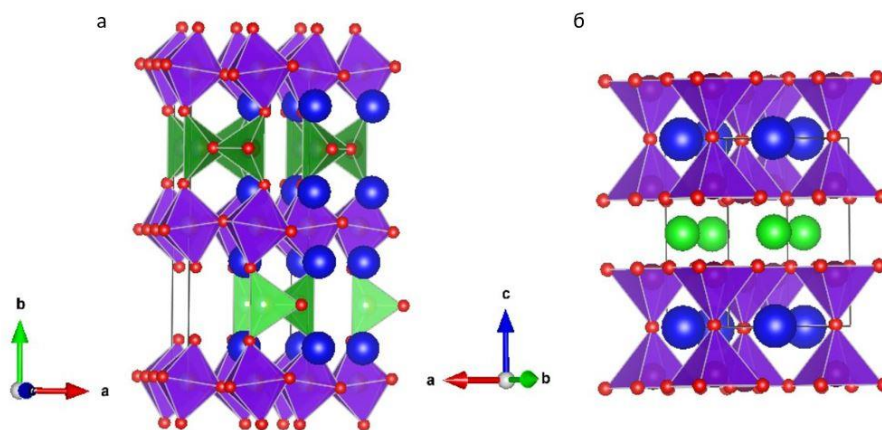


**Рисунок 11.** Кристаллическая структура моноклинно искаженного перовскита  $\text{La}_2\text{LiSbO}_6$  с шахматным упорядочением октаэдров  $\text{LiO}_6$  и  $\text{SbO}_6$  (Пр. гр.  $P2_1/n$ ) [56].

Пространственные группы  $P2_1/n$  и  $Pbnm$  часто трудно различить при использовании рентгенодифракционных данных, особенно когда упорядочение катионов происходит лишь частично, а угол моноклинности близок к  $90^\circ$ . Отличить моноклинно искаженные перовскиты, кристаллизующиеся в пр. гр.  $P2_1/n$ , от ромбически искаженных (пр.гр.  $Pbnm$ ) можно по присутствию на дифрактограммах рефлексов  $(0kl)$ ,  $k = 2n+1$ , запрещенных в пр.гр.  $Pbnm$  [52]. Это делает возможным различить данные группы методом электронной дифракции даже при очень близком к  $90^\circ$  угле моноклинности.

Оксиды на основе перовскита могут иметь широкую область кислородной нестехиометрии. Образование кислородных вакансий в структуре перовскита, содержащего катионы d-металлов, зависит от устойчивости у данного В-катиона  $KЧ < 6$ . Например, оксиды на основе железосодержащих перовскитов имеют существенные области кислородной нестехиометрии. Для состава  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , область кислородной нестехиометрии простирается от  $\text{SrFeO}_3$  [57] до  $\text{SrFeO}_2$  [58]. Между этими двумя крайними составами существуют оксиды  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  с различными координационными полиэдрами для Fe и способами их упорядочения в его кристаллической структуре [59], [60].

В структурах кислород-дефицитных перовскитов  $\text{ABO}_{2.5}$  ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) послойное упорядочение кислородных вакансий, является одним из наиболее распространенных видов упорядочения. В результате образуются слои связанных по вершинам октаэдров  $\text{BO}_6$ , чередующиеся с кислород-дефицитными слоями, содержащими цепочки тетраэдров  $\text{BO}_4$  (структурный тип браунмиллерита  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ , рисунок 12а). Оксиды со структурой браунмиллерита известны для манганитов  $\text{A}_2\text{MnGaO}_5$ , где  $A = \text{Ca, Sr}$  [61], [62] и ферритов  $\text{A}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , где  $A = \text{Ca, Sr}$  [59], [60].



**Рисунок 12.** Кристаллические структуры кислород-дефицитных перовскитов  $ABO_{2.5}$ : браунмиллерита  $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$  (а) и двойного перовскита  $RAB_2O_5$  (б), где R - редкоземельный катион; A – Sr, Ba; B – Mn, Fe, Co (б) [37].

Если в составе кислород-дефицитного перовскита  $A_2B_2O_5$  присутствуют два разных по размеру катиона, например, небольшой по размеру R-катион ( $Y^{3+}$ ,  $r=1.019 \text{ \AA}$ , КЧ=8 [63]) и крупный катион ЩЗЭ ( $Ba^{2+}$ ,  $r=1.61 \text{ \AA}$ , КЧ=12 [63]), то возможно их послойное упорядочение с образованием двойного перовскита  $RAB_2O_5$ , где R - редкоземельный катион; A = Sr, Ba; B = Mn, Fe, Co [64], [65], [66]. В таком случае координационное окружение катиона в B-подрешетке представляет собой тетрагональную пирамиду (КЧ=5), R-катиона – куб, а A-катиона - кубооктаэдр (КЧ=12). Оксиды со структурой двойного перовскита такого рода имеют существенную область кислородной нестехиометрии, которая зависит от степени упорядочения A- и R-катионов. Следует отметить, что степень упорядочения в свою очередь определяется соотношением ионных радиусов A- и R-катионов, а также условиями синтеза и термообработки. Такие двойные перовскиты имеют высокую кислород-ионную проводимость [67], [68].

### 1.7. Электродные материалы С-ТОТЭ на основе перовскитов, содержащих в своем составе d-металлы

Следует отметить, что большинство оксидов, которые используются в качестве анодных материалов, могут быть использованы и в качестве электродных материалов для СТОТЭ, так как многие из них устойчивы в окислительной атмосфере. Но, к сожалению, некоторые катодные материалы, которые показывали хорошие характеристики в реакции восстановления кислорода, непригодны из-за их структурной и химической неустойчивости в восстановительной атмосфере. Таким образом, до сих пор большое число оксидов, которые были предложены в качестве электродных материалов СТОТЭ, были

получены из анодных оксидных материалов, которые использовались в традиционных ТОТЭ.

### *1.7.1. Оксиды на основе титансодержащих перовскитов*

Перовскиты на основе титанатов исследовались в качестве анодных материалов. Так, например, материал состава  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$  (LST) показывал электропроводность 7 См/см при 950°C при низком парциальном давлении кислорода ( $10^{-20}$  атм), но одновременно имеет низкую электропроводность в окислительной атмосфере ( $6 \cdot 10^{-4}$  См/см при 950°C при  $p_{\text{O}_2}=1$  атм) [69]. Для увеличения электропроводности на воздухе, а также каталитической активности в реакции восстановления кислорода Canales-Vasquez et. al [70] частично заместил катионы Ti на Fe и использовал материал в качестве электродного материала СТОТЭ.  $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Fe}_x\text{O}_{38-\delta}$  (LSTFx) получен твердофазным методом при 1500°C, 48 часов на воздухе и кристаллизуется в ромбической структуре перовскита  $\text{GdFeO}_3$ . Самую высокую электропроводность показал состав  $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_6\text{Fe}_6\text{O}_{38-\delta}$  : 3.5 См/см и 2 См/см на воздухе и  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) при 900°C, соответственно. Napolitano et al. частично заместил Ti в LST на Co в соответствии с формулой  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 0.5$ ), который был использован в качестве электродного материала СТОТЭ. Однофазные образцы синтезированы цитратным методом и имеют структуру ромбоэдрически искаженного перовскита с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . На этих образцах не проводили электрохимических измерений [71], [72]. Martínez-Coronado et al. [73] исследовал состав  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCT) как электродный материал СТОТЭ с LSGM электролитом и буферным слоем из  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$  (LDC). Оксид имеет максимальное значение электропроводности 29 См/см и 0.11 См/см при 900°C на воздухе и в восстановительной атмосфере 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , соответственно. При температуре 800°C симметричная ячейка показала максимальное значение удельной мощности 110 мВт/см<sup>2</sup>. Таким образом можно сделать вывод, что существенным недостатком титансодержащих перовскитов, является их низкая электропроводность в окислительной атмосфере.

### *1.7.2. Оксиды на основе хром- и марганецсодержащих перовскитов*

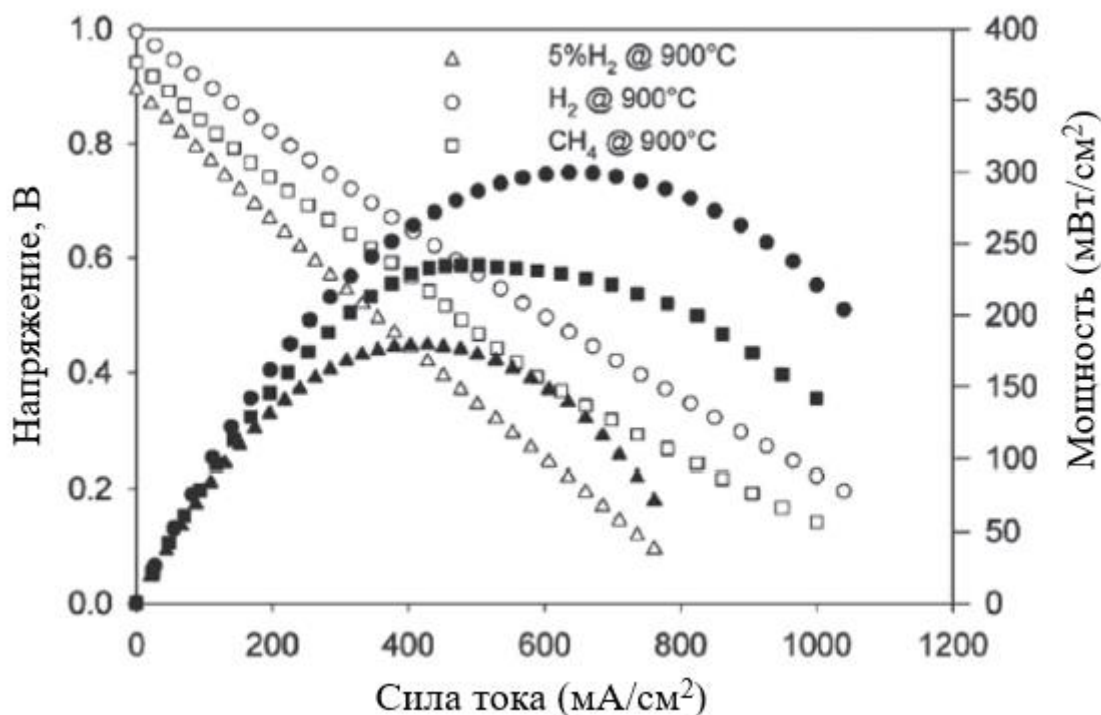
С точки зрения химической устойчивости, допированные катионами  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$  перовскиты  $\text{LnCrO}_3$  (Ln – La, Pr) являются основными материалами коммутационного элемента высокотемпературного ТОТЭ, также эти материалы показывают приемлемые величины электропроводности в окислительных и восстановительных условиях при высокой температуре. Допированный в А-подрешетке оксид  $\text{LaCrO}_3$  был разработан в качестве материала С-ТОТЭ [74]. Симметричная ячейка с материалом  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$  (LCC)

показала удельную мощность всего 110 мВт/см<sup>2</sup> при 950°C, толщине электролита YSZ 200 мкм и использовании в качестве топлива увлажненного водорода. Основные причины низкой удельной мощности - большая толщина электролита и, главное, низкая электрохимическая активность LCC в реакции восстановления кислорода из-за отсутствия кислородных вакансий в окислительной атмосфере при рабочей температуре СТОТЭ [75]. Lin et al. предложил катион-дефицитный состав La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.97</sub>O<sub>3</sub> (LCC97) как потенциальный электродный материал С-ТОТЭ [76]. LCC97 показал высокую электропроводность 62 См/см при 850°C, что примерно в 2.6 раз больше, чем ранее предложенный материал La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> (LCC). Также следует учитывать, что КТР LCC97 11.4·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> сопоставим с материалом электролита YSZ и SDC (12.3·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>). Для измерения мощностных характеристик были изготовлены модельные СТОТЭ с электродными материалами на основе композита LCC97/YSZ. СТОТЭ LCC97–YSZ/YSZ/LCC97–YSZ показал низкую удельную мощность, составляющую 92.1, 50.7 и 27.5 мВт/см<sup>2</sup> при 850, 800 и 750°C, соответственно.

Было показано, что каталитическая активность перовскита в реакциях окисления топлива зависит от природы В-катиона [77], [78]. Материалы на основе LaMnO<sub>3</sub> показывают более высокую каталитическую активность в реакциях окисления углеводородов по сравнению с LaCrO<sub>3</sub> [79], [80]. Основным недостатком LaMnO<sub>3</sub> и его производных является низкая устойчивость в восстановительной атмосфере. Zhang et al. показал, что уже при 600°C после 1-го часа выдержки в атмосфере водорода, наблюдается его распад до оксидов [81].

Bastidas et al. впервые собрал симметричную ячейку LSCM/YSZ (200 мкм)/LSCM, показавшую удельную мощность 300 и 230 мВт/см<sup>2</sup> при 900°C и использованию в качестве топлива H<sub>2</sub> и в CH<sub>4</sub>, соответственно (рисунок 13) [43]. Kharton et al. изучал смешанную проводимость в А-дефицитном оксиде состава (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> [82], но следует отметить, что этот материал обладал низкой электронной проводимостью, составляющей на воздухе 1-3 См/см при 750-950°C, что является его существенным недостатком.





**Рисунок 13.** Температурная зависимость удельной мощности СТ0ТЭ LSCM|YSZ|LSCM [43].

Было изучено влияние природы А-катиона в  $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LACM, A=Ca, Sr, Ba) на его электропроводящие свойства. Материал, содержащий в составе катионы Ca, показал достаточно высокую электропроводность, которая составила 29 См/см на воздухе при 800°, а самое низкое значение электропроводности показал перовскит, содержащий в своем составе катионы Ba - всего 4.9 См/см [83].

Материал на основе  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$  (PCCM<sub>y</sub>, y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) был исследован в качестве потенциального электродного материала С-Т0ТЭ [84]. Он оказался химически и структурно стабильным при 950°С в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (5%) в течении 24 часов. Электропроводность материала растет с увеличением содержания Mn и составляет для PCCM0.8 30 См/см и 1 См/см на воздухе и Ar/H<sub>2</sub> (5%), соответственно. Модельные СТ0ТЭ с YSZ электролитом и электродными материалами PCCM0.4 и PCCM0.8 показали удельные мощности 250 и 300 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 950°С в увлажненном водороде, соответственно.

Известно, что различные слоистые оксиды со структурой перовскита обладают важными электронными, магнитными и электрохимическими свойствами. Благодаря своей смешанной кислород-ионной и электронной проводимости, а также толерантности к коксованию и отравлению H<sub>2</sub>S, слоистые оксиды со структурой двойного перовскита, такие как PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PBMO), показали хорошие характеристики в качестве анодного материала

ТОТЭ. PBMО имеет высокую электропроводность при 800°C, равную 8.16 См/см в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (5%) [85].

Авторы работы [86] частично заместили катионы Ва на Са в структуре PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PBMО) и, таким образом, был синтезирован новый слоистый оксид PrBa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PBCМО), который благодаря устойчивости в восстановительной атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (5%) при 800°C был использован в качестве электродного материала СТОТЭ. Материал показал приемлемые значения электропроводности при 800°C, составляющие 13.4 и 5.48 См/см на воздухе и в Ar/H<sub>2</sub> (5%), соответственно. Также были проведены измерения удельной мощности С-ТОТЭ с электролитом LSGM PBCМО/La<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>2-δ</sub>(LDC)/LSGM/LDC/PBCМО. Удельная мощность с использованием увлажненного водорода (3% H<sub>2</sub>O) составила 1.101, 0.768 и 0.502 Вт/см<sup>2</sup> при 800, 750 и 700°C, соответственно.

L. Zhao et al. [87] модифицировал состав PBMО частичным замещением катионов Mn на Fe. В результате был получен новый оксид состава PrBaMn<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> (PBMFO), который показал высокую электропроводность, составившую 112.5 и 7.4 См/см при 800°C на воздухе и в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (5%), соответственно. Также была изучена его активность в реакции восстановления кислорода методом импедансной спектроскопии. Поляризационное сопротивление границы PBMFO/LSGM на воздухе и в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (5%) составило 0.22 Ом·см<sup>2</sup> и 0.68 Ом·см<sup>2</sup> при 800°C, соответственно. СТОТЭ с конфигурацией PBMFO|LSGM|PBMFO при использовании увлажненного водорода в качестве топлива имеет удельную мощность 0.54 и 0.23 Вт/см<sup>2</sup> при 800°C и 700°C, соответственно.

### *1.7.3. Материалы на основе железосодержащих перовскитов*

Оксиды на основе железосодержащих перовскитов легко и в широких пределах меняют свое кислородное содержание в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Электродные материалы СТОТЭ на основе железосодержащих перовскитов являются очень популярными благодаря их кислород-ионной проводимости. Но, с другой стороны, из-за высокой кислородной нестехиометрии, материалы на их основе из-за эффекта химического расширения обладают высоким КТР. Эта проблема может быть в значительной степени решена при частичном замещении катионов Fe в В-подрешетке на катионы с устойчивой степенью окисления (например, Mg<sup>2+</sup> или Sc<sup>3+</sup>) и октаэдрической координацией в кислородном окружении. Оксиды на основе перовскитов состава R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>, где R-редкоземельный, А-щелочноземельный катион показывают проводимость р-типа выше 100 См/см при высокой температуре на воздухе, но ниже 1 См/см в

восстановительной атмосфере. Так, материал состава  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  показал высокую электропроводность равную 141.1 См/см при 800°C на воздухе, а в восстановительной атмосфере увлажненного водорода (3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) она была равна 0.138 См/см. Значение удельной мощности симметричной ячейки LSF/GDC/YSZ/GDC/LSF составляет 387 мВт/см<sup>2</sup> при 800°C [88].

Yao-Zheng et al. [89] исследовал возможность частичного замещения катионов Fe на Sc в  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ . В результате была получена серия перовскитов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05-0.3$ ) и проведено исследование их возможного использования в качестве электродного материала СТОТЭ. Состав  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  оказался структурно стабильным в окислительных и восстановительных условиях при 900°C в атмосфере увлажненного 5%  $\text{H}_2$  и при 850°C в чистом водороде. Максимальное значение электропроводности составляет 105 См/см при 550°C на воздухе. Также были проведены измерения поляризационного сопротивления границы электродный материал/электролит ScSZ при 900°C, которое составило 0.05, 0.45 и 0.24 Ом·см<sup>2</sup> на воздухе, в атмосфере увлажненного 5%  $\text{H}_2$  и в чистом водороде, соответственно [89].

Chen et al. [90] впервые использовал  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.3$ ) в качестве электродного материала С-ТОТЭ. Перовскит  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFC3) показал довольно высокое значение электропроводности равное 75 См/см на воздухе. КТР в интервале 50-900°C составил 16.3 ppm K<sup>-1</sup>. Методом импедансной спектроскопии была изучена активность в реакции восстановления кислорода, где LSFC3 с использованием электролита LSGM показал величины поляризационного сопротивления 0.18 Ом·см<sup>2</sup> и 0.4 Ом·см<sup>2</sup> на воздухе в атмосфере и влажного водорода (3%  $\text{H}_2\text{O}$ ), соответственно. Удельная мощность СТОТЭ с электродным материалом LSFC3, электролитом LSGM с буферным слоем LDC составила 300 мВт см<sup>-2</sup> при 800°C в атмосфере влажного водорода.

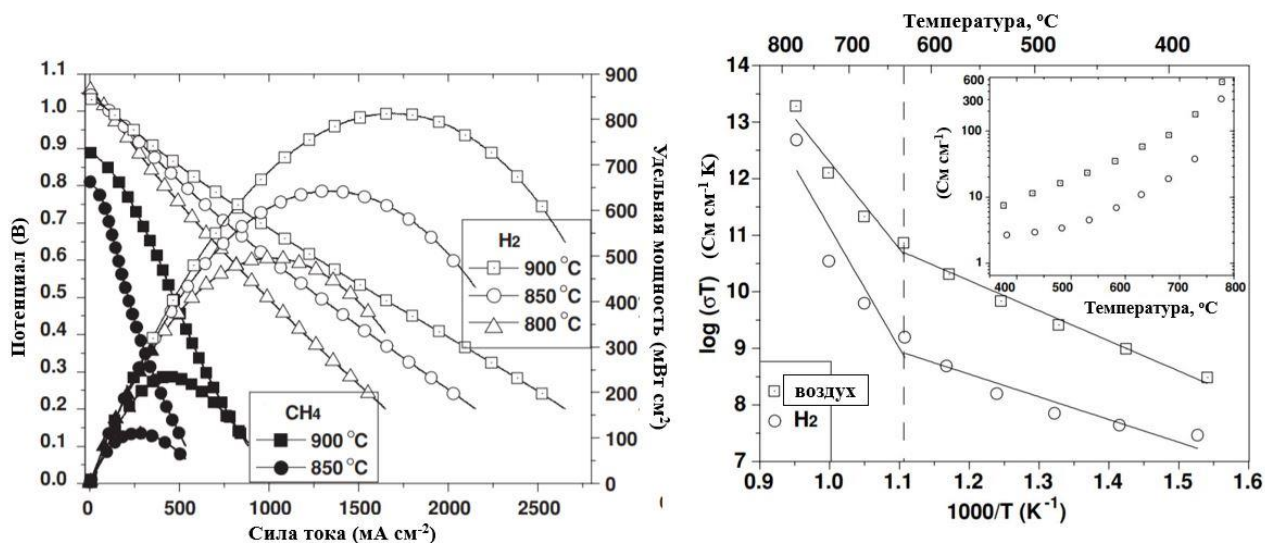
Перовскиты с кубической структурой перовскита  $\text{SrFe}_{0.7}\text{B}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (B = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) были синтезированы золь-гель методом. Электропроводность  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе составила от 5 до 20 См/см в интервале температур от 300 до 700°C.  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  показал устойчивость в окислительной и восстановительной атмосфере при 700°C, а его электропроводность составила 10 См/см независимо от атмосферы при этой же температуре [91].

Двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbO}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1$ ) были исследованы в качестве материалов С-ТОТЭ. Они не взаимодействуют с материалом электролита YSZ при 900°C. Максимальная электропроводность 1.17 См/см наблюдается для образца  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NbO}_{6-\delta}$  при 750°C в атмосфере сухого  $\text{Ar}/\text{H}_2(5\%)$ . Симметричная ячейка  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{NbO}_{6-\delta}$

$\delta$ YSZ|Sr<sub>2</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>NbO<sub>6- $\delta$</sub>  показала высокое значение поляризационного сопротивления 49.80 Ом·см<sup>2</sup> в атмосфере 5% H<sub>2</sub> при 800°C [92].

#### 1.7.4. Материалы на основе Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6- $\delta$</sub> (SFM).

В последнее время большую популярность получил материал на основе двойного перовскита Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6- $\delta$</sub>  (SFM). Этот материал привлек внимание, так как является устойчивым в окислительной и восстановительной атмосфере и может использоваться в качестве электродного материала для СТОТЭ [93], [94], [95]. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции SFM имеет кубическую структуру  $Fm\bar{3}m$  двойного перовскита с шахматным упорядочением катионов и параметром ячейки  $a = 7.8447(1) \text{ \AA}$ . SFM показывает высокие значения электропроводности, составляющие 550 и 310 См/см на воздухе и в водороде при 780°C, соответственно. Но следует отметить, что такие высокие значения электропроводности для SFM не были воспроизведены: другими авторами были получены существенно более низкие значения электропроводности на воздухе при 800°C: 13 См/см [96], 10 См/см [97] и 17 См/см [5]. В восстановительной атмосфере H<sub>2</sub> при 800°C значения электропроводности были равны 16 См/см [98], а в атмосфере увлажнённого H<sub>2</sub>(3% H<sub>2</sub>O) - 13 См/см [99]. Симметричная ячейка SFM/LSGM/SFM показала низкое значение R<sub>p</sub> на воздухе, составляющее 0.1 Ом·см<sup>2</sup> при 850°C, 0.24 Ом·см<sup>2</sup> при 800°C и 0.66 Ом·см<sup>2</sup> при 750°C. В атмосфере увлажненного водорода R<sub>p</sub> составило 0.21 Ом·см<sup>2</sup> при 850°C, 0.27 Ом·см<sup>2</sup> при 800°C и 0.46 Ом·см<sup>2</sup> при 750°C. Это сопоставимо, например, с традиционным анодным материалом ТОТЭ Ni-YSZ [24]. Благодаря наличию высокой концентрации кислородных вакансий в структуре, SFM имеет низкое поляризационное сопротивление границы SFM/LSGM, удельная мощность такой ячейки достигает 835 и 230 мВт/см<sup>2</sup> (рисунок 14) в атмосфере увлажненного водорода и CH<sub>4</sub>, соответственно [1].



**Рисунок 14.** Температурная зависимость удельной мощности (слева) симметричной ячейки SFM/LSGM/SFM в  $H_2$  и в  $CH_4$ , а также электропроводности (справа) SFM на воздухе и в увлажненном  $H_2$  (3%  $H_2O$ ) [1].

В большинстве работ  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  синтезируют методами мягкой химии посредством растворения исходных солей  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$  и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в воде и последующим добавлением глицина и лимонной кислоты. После возгорания смеси проводят отжиг на воздухе при  $950-1100^\circ C$  [100], [101], [102]. Следует отметить, что степень упорядочения катионов Mo и Fe зависит от условий синтеза и может наблюдаться образование как упорядоченной структуры двойного перовскита, так и неупорядоченной структуры кубического перовскита.

Фазовая устойчивость SFM в восстановительной и окислительной атмосфере при температурах функционирования ТОТЭ широко изучалась. Согласно ряду литературных данных, оксид устойчив в атмосфере  $H_2$  даже после отжига при  $1000^\circ C$  в течении 24 часов [1], [103], и в чистом  $CO_2$  при  $800^\circ C$  [103]. Следует отметить, что по устойчивости двойного перовскита на основе SFM существуют довольно противоречивые данные. Например, в [104] было доказано, что в увлажненной атмосфере  $H_2$  (3%  $H_2O$ ) при  $800^\circ C$ , 10 часов наблюдалось восстановление SFM. Вероятно, такое поведение оксида в восстановительной атмосфере имеет кинетический характер.

Химическая совместимость SFM со стандартными материалами электролита ТОТЭ подробно исследована в [103]. Установлено, что он не реагирует с GDC даже при  $1200^\circ C$ ; взаимодействие с электролитом YSZ начинается при  $1000^\circ C$ .

Суммируя вышесказанное и принимая во внимание довольно противоречивые данные по поводу устойчивости в восстановительной атмосфере, можно сделать вывод, что

основным недостатком двойных перовскитов на основе SFM является их устойчивость по отношению к анодным газам. Основной причиной такого поведения может служить изменение степени окисления  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$ , а также восстановление  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{5+}$ . Одним из путей решения проблемы устойчивости SFM является частичное замещение катионов в А- и/или В-подрешетках на катионы с более устойчивыми в этих условиях степенями окисления.

Для того, чтобы повысить устойчивость SFM в восстановительной атмосфере Manli Gou et al. [96] получил двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Nb}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  при помощи золь-гель метода. Электропроводность материала составила при  $600^\circ\text{C}$  27.61 и 15.86 См/см на воздухе и в атмосфере  $\text{H}_2$ , соответственно. Значение поляризационного сопротивления границы SFNbM/LSGM при использовании в качестве электролита LSGM равно 0.098 и 0.22 Ом·см<sup>2</sup> на воздухе и в атмосфере  $\text{H}_2$  при  $800^\circ\text{C}$ , соответственно. Удельная мощность СТТЭ SFNbM/LSGM/SFNbM при 800, 750, 700,  $650^\circ\text{C}$  составила, соответственно, 374.1, 227.7, 156.0, 92.1 мВт/см<sup>2</sup>.

С целью повышения электрохимической активности SFM в реакции восстановления кислорода было проведено частичное замещение катионов Fe на катионы Co в соответствии с формулой  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ ,  $x=0, 0.5, 0.75$  и 1 (SFCM) [5], [105]. Результаты исследований методом термопрограммируемой десорбции кислорода и термопрограммируемого восстановления для изучения активности оксида SFCM на воздухе, показали, что наибольшей активностью на воздухе обладает состав с  $x=0.75$ . Электродные материалы SFCM ( $x=0.5$ ) были испытаны в СТТЭ электролит-несущей конструкции, где в качестве твердоэлектролитной мембраны был использован LSGM толщиной 200 мкм. Удельная мощность составила 42.6 мВт/см<sup>2</sup> на воздухе, а в восстановительной атмосфере 0.5%  $\text{H}_2\text{S}$ -3%  $\text{H}_2$ , равна 27.3 мВт/см<sup>2</sup> [100]. Состав  $x=0.5$  показывает значение удельной мощности с электролитом LSGM при  $800^\circ\text{C}$  с использованием топлива 0.5%  $\text{H}_2\text{S}$ -3%  $\text{H}_2$  42.6 мВт/см<sup>2</sup> [5] и 45.69 мВт/см<sup>2</sup> с топливом 0.05%  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  [106].

Wei et al. [24] исследовал новый оксид, который в своем составе содержит исключительно катион Co вместо Fe,  $\text{Sr}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$  (SCM $_x$ ,  $x=0.1, 0.15, 0.2$ ) в качестве электродного материала СТТЭ с электролитом LSGM. КТР данного образца менялся от 6 до  $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в температурном интервале 25-  $900^\circ\text{C}$ , что сопоставимо с КТР электролита LSGM –  $11.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Удельная мощность СТТЭ SCM0.1/LSGM(300 мкм)/SCM0.15 составляет 460 мВт/см<sup>2</sup> при  $800^\circ\text{C}$  при работе в атмосфере увлажненного водорода. Основным недостатком данного перовскита является его низкая электропроводность при

высоких и низких парциальных давлениях кислорода, которая оказалась ниже 9 См/см [107].

### Выводы из литературного обзора

На основании литературного обзора можно сделать вывод, что наиболее перспективными материалами для С-ТОТЭ являются оксиды со структурой перовскита, имеющие в своем составе катионы 3d-металлов такие как Ti, Cr, Mn и Fe, поскольку именно оксиды данных металлов являются устойчивыми в восстановительной атмосфере в рабочих условиях ТОТЭ и обладают достаточно высокой электропроводностью, а также имеют КТР, сопоставимые с КТР электролита. Среди таких перовскитов оксиды, содержащие в В-подрешетке катионы Fe, легко и в широких пределах меняют кислородное содержание в зависимости от парциального давления и температуры. Легкость образования кислородных вакансий в перовскитах, содержащих катионы Fe, приводит к наличию у таких материалов кислород-ионной проводимости, что улучшает их характеристики при использовании в качестве электродных материалов для СТТОТЭ. Именно поэтому использование Fe-содержащих перовскитов в качестве электродных материалов СТТОТЭ является наиболее перспективным. Но, следует учитывать, что появление кислородных вакансий с ростом температуры неблагоприятно сказывается на других важных характеристиках электродных материалов. Это относится к термическому расширению (появление вакансий ведет к росту КТР) и электропроводности (уменьшается с уменьшением средней формальной степени окисления Fe, так как оксиды являются проводниками *p*-типа). Эти проблемы могут быть решены при частичном замещении катионов Fe на другие катионы, имеющие стабильную степень окисления в условиях функционирования ТОТЭ и устойчивое октаэдрическое координационное окружение. К таким катионам относятся катион  $Mg^{2+}$ .

Среди Fe-содержащих перовскитов наибольший интерес представляет материал SFM. Наличие Mo в составе В-подрешетки способствует к повышению электропроводности и электрохимической активности при низком  $pO_2$ . Наличие в составе SFM крупного основного катиона  $Sr^{2+}$  приводит к повышенной реакционной способности с материалами электролита, которые являются кислотными оксидами со структурой флюорита (YSZ, GDC). Поэтому было бы желательно присутствие в составе А-подрешетки перовскита меньших по размеру катионов (более кислотных). К ним можно отнести катионы  $Ca^{2+}$  и  $Ln^{3+}$  (Ln – лантаноид). При этом в качестве Ln-катиона можно использовать самый крупный катионов  $La^{3+}$ . Это связано с тем, что в этом случае можно ожидать наибольшего *t*-фактора, а значит, и наименьшей степени искажения структуры перовскита. Это, в соответствии с

одноэлектронной моделью зонной структуры перовскита Дж. Гуденафа, должно приводить к наиболее широким энергетическим зонам и высокой электропроводности оксида. Таким образом состав новых перовскитов, которые могут представлять интерес в качестве материалов СТОТЭ, отвечает общей формуле  $A(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Mg})\text{O}_3$ . При этом, как хорошо известно из литературы, частичное замещение катионов Fe на Co способствует росту электрохимической активности в реакции восстановления кислорода, протекающей на катоде ТОТЭ.

Следует также отметить, что SFM, допированный катионами Co, –  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  (SFCM) также может представлять интерес в качестве электродного материала СТОТЭ. Можно ожидать, что частичное замещение катионов  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$  будет приводить к увеличению кислородного содержания фазы и влиять на высокотемпературные свойства, важные для практического использования в качестве электродного материала СТОТЭ.

Из этого следует, что для достижения **основной цели** работы, состоящей в поиске новых эффективных материалов СТОТЭ на основе железо- и молибденсодержащих перовскитов, необходимо решить следующие **задачи**, включающие:

1. Получение новых Mo- и Fe-содержащих перовскитов при использовании различных методов синтеза.
2. Исследование фазового и химического состава полученных образцов, кристаллической структуры новых фаз при помощи комплекса современных физико-химических методов исследования.
3. Исследование фазовой устойчивости новых оксидов в восстановительной атмосфере при высокой температуре, а также их химической стабильности по отношению к стандартным материалам электролита ТОТЭ на основе  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$  (YSZ) и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (GDC).
4. Исследование высокотемпературного термического расширения при варьируемом парциальном давлении кислорода ( $p\text{O}_2$ ) при помощи методов дилатометрии и высокотемпературной рентгенографии.
5. Изучение высокотемпературной электропроводности при варьируемом  $p\text{O}_2$ .
6. Получение симметричных ячеек перовскит/GDC/перовскит и исследование их электрохимических характеристик при варьируемом  $p\text{O}_2$ .



## 2. Экспериментальная часть.

### 2.1. Методы синтеза

В качестве исходных веществ были использованы:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марка “R-O”),  $\text{MoO}_3$  (чда),  $\text{MgO}$  (чда),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (чда),  $\text{CaCO}_3$  (чда),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9.3\text{H}_2\text{O}$  (осч 7-4),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (хч),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.38\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7.75\text{H}_2\text{O}$  (осч 7-4),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 1.245\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.58\text{H}_2\text{O}$  (хч). Здесь и далее составы гидратов исходных веществ были установлены по результатам термогравиметрии на воздухе.

#### *2.1.1. Синтез керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$*

Из-за высокой летучести оксида  $\text{MoO}_3$  при высокой температуре было проведено предварительное химическое связывание катионов Mo в  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  был получен путем отжига стехиометрической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (> 99.999%) и  $\text{MoO}_3$  (> 99.999%) на воздухе при 923K в течение 48 ч с одним промежуточным перетиранием; после этого его отжигали при 973 K в течение 24 ч, перетирали и, наконец, отжигали при 1073 K в течение 10 ч.

Сложные оксиды  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4-0.5$ , были получены твердофазным методом. В качестве прекурсоров использовали стехиометрические количества  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{CaCO}_3$  (99.999%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{MgO}$  (99.999%). Навески исходных соединений взвешивали на аналитических весах с точностью  $\pm 0.0002$  г при общей массе около 5 г. Затем переносили в агатовую ступку и перетирали под слоем ацетона до полной гомогенизации смеси (около 10-15 минут). Полученную смесь прессовали в таблетки ( $d=20$  мм,  $p \sim 2-3$  т.), отжигали при 1173 K в течение 12 часов, после чего образцы перетирали, прессовали в таблетки ( $d = 8\text{мм}$ ,  $p \sim 1$  т.) и отжигали при температуре 1573K в течение 84 ч на воздухе с промежуточным перетиранием.

#### *2.1.2. Синтез высокодисперсных порошков $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $y = 0.4$ и $0.5$ ; $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.0, 0.05$ , и $0.10$ ) и $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ( $x=0.4; 0$ ) золь-гель методом.*

Синтез порошкообразных образцов проводили при помощи золь-гель метода. Для этого рассчитанные на 5 г конечного продукта стехиометрические навески исходных веществ взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0002 г. В качестве исходных веществ использовали  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9.3\text{H}_2\text{O}$  (99.999%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.63\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$  (99.999%),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.999%),  $\text{CaCO}_3$  (99.999%),  $\text{MgO}$  (99.999%). В ходе синтеза

все нитраты металлов и гептомолибдат аммония растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды в стакане объемом 100 мл. Оксид магния и карбонат кальция растворяли в 20 мл концентрированной азотной кислоты, а затем приливали к раствору нитратов. Полученный раствор переливали в фарфоровую чашку объемом 500 мл, нагревали смесь на газовой горелке до кипения и добавляли 5% водный раствор 1.25 г поливинилового спирта, после этого маленькими порциями засыпали 20 г моногидрата лимонной кислоты. Раствор упаривали на газовой горелке до образования черного или темно-коричневого порошка. Фарфоровую чашку охлаждали, порошок переносили в агатовую ступку и перетирали в течение 10-15 мин. После этого проводили 2 отжига при температуре 1173 К в течение 12 ч и 1373 К в течение 5 ч с промежуточным перетиранием между отжигами под слоем ацетона.

## 2.2. Методы исследования

### *2.2.1. Рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, высокотемпературная рентгенография*

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре в камере Гинье Huber G670 Guinier ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  – излучение,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ; детектор image plate) и на дифрактометре Bruker D8-Advance ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  – излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение, Ge(111) монохроматор на первичном пучке, позиционно-чувствительный силиконовый детектор LynxEye). Фазовый анализ образцов осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2. Для расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовался программный пакет STOE “WinXPOW”. Кристаллические структуры уточнялись с помощью метода Ритвельда в программном пакете GSAS.

Высокотемпературную рентгенографию применяли для изучения температурной зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}\text{O}_{3-\delta}$ . Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8-Advance, оснащенном высокотемпературной камерой XRK Anton Paar (Германия). Параметры элементарной ячейки  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}\text{O}_{3-\delta}$  были уточнены с использованием программного пакета TOPAS-3. Данный эксперимент проводил с.н.с., к.х.н. С. М. Казаков.

### *2.2.3. Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) в дифференциальном фазовом контрасте (ДФК)*

Предварительный поиск частиц в нужной кристаллографической ориентации осуществлялся на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 (ускоряющее напряжение 200 кВ). СПЭМ изображения высокого разрешения были

получены на просвечивающем электронном микроскопе, оборудованном корректором сферических aberrаций, FEI Titan G<sup>3</sup> (ускоряющее напряжение 300 кВ). Данные эксперименты выполнялись Дмитрием и Марией Батук, лаборатория EMAT, г. Антверпен, Бельгия.

#### *2.2.4. Термогравиметрический анализ*

Термогравиметрические измерения проводили в атмосфере искусственного воздуха (80% Ar, 20% O<sub>2</sub>) и Ar/H<sub>2</sub>(8%) при 298-1173К, 5-10К/мин. Скорость нагрева составляла 5–10К/мин. Исследования проводили с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449C.

#### *2.2.5. Дилатометрические измерения*

Термомеханические измерения и определение коэффициентов термического расширения (КТР) проводили на термомеханическом анализаторе NETZSCH DIL 402C. Перед проведением термомеханических исследований проводилась калибровка дилатометра. Для калибровки прибора использовали образцовую меру (эталонный материал, представляющий собой стержень из сапфира высотой 4.72 мм). Образцы представляли собой цилиндры с плоскопараллельными гранями. Диаметр исследуемого керамического образца оксида составлял ≤6 мм, высота 4.5-5.5 мм. Измерения проводили в статической атмосфере на воздухе и/или в Ar/H<sub>2</sub> (8%) в температурном интервале от 313 до 1173К со скоростью нагрева 5 К/мин и под нагрузкой 20 сН. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения «Proteus Analysis».

#### *2.2.6. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ*

Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) получали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV (ускоряющее напряжение 20 кВ). Элементный анализ проводили методом локального рентгеноспектрального анализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного детектора вторичного рентгеновского излучения. В качестве приложения для построения спектров распределения была использована программа «INCA» (Oxford Instruments).

#### *2.2.7. Мессбауэровская спектроскопия*

Исследование образцов проводили методом Мессбауэровской спектроскопии в геометрии на просвет с использованием 30 МБк  $\gamma$ -источника <sup>57</sup>Co (Rh), установленным на

стандартном приводе постоянного ускорения. Спектры были получены с использованием программы Spectr Relax [108]. Значения изомерного сдвига определялись относительно  $\alpha$ -Fe при 300 К. Данные эксперименты были проведены в.н.с., д.ф.-м.н. И. А. Пресняковым и доцентом, к.х.н. А. В. Соболевым (Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова).

#### *2.2.8. Исследование химической стабильности в восстановительной атмосфере и взаимодействия с электролитами YSZ и GDC*

Исследование химической стабильности в восстановительной атмосфере проводили путём отжига порошкообразных образцов в токе  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) при температуре 1173К в течение 24 ч. Взаимодействие с электролитами изучали путём отжига смеси порошков исследуемого образца и электролита ТОТЭ (YSZ, GDC) в соотношении 1:1 по массе на воздухе при температуре 973-1173 К, шаг 25К в течение 24 ч при каждой температуре.

#### *2.2.9. Измерение высокотемпературной электропроводности*

Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в режиме циклической вольтамперометрии при развертке тока в интервале от -100 мА до 100 мА со скоростью 20 мА/с. Измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA 32M в керамической измерительной ячейке ProboStat (Norecs) в интервале температур от 573 до 1173 К на воздухе, а для некоторых образцов и при варьировании парциального давления кислорода.

Образцы для измерений представляли собой плотноспеченную керамику цилиндрической формы (диаметр 8 мм, высота ~12 мм). Потенциальные контакты формировали на боковой поверхности образца с помощью платиновой пасты. Расстояние между ними составляло ~7 мм. Для пропиливания борозд под потенциальные контакты образцы помещали с помощью двухстороннего скотча на плоскую насадку шлифовальной машины Dremel 3000, добиваясь совпадения оси симметрии цилиндра и оси вращения привода шлифовальной машины. При скорости примерно 2000 об/мин алмазным треугольным надфилем пропиливали углубление глубиной ~0.5 мм. Организацию токовых контактов осуществляли нанесением платиновой пасты на основания цилиндра. После этого образец сушили при 393К в течение 1 ч и отжигали при 1173К в течение 5 ч для полного удаления органических составляющих пасты. В качестве токосъемников использовали Pt-сетку, плотно прижатую к основаниям цилиндрического образца, токопроводами служила Pt-проволока. Температуру контролировали с помощью Pt-Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца.

После изотермической выдержки до достижения равновесия с газовой фазой проводили измерение электропроводности. Удельное сопротивление образца ( $\rho$ ) рассчитывали в соответствии с законом Ома по тангенсу угла наклона вольтамперных кривых:

$$\rho = \frac{\partial U}{\partial I} * \frac{S}{l},$$

где  $\frac{\partial U}{\partial I}$  - тангенс угла наклона вольтамперной кривой;  $S$  - площадь сечения образца;  $l$  - расстояние между потенциальными электродами.

### 2.2.10. Импедансные измерения

Поляризационное сопротивление границы электрод/электролит измеряли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения в диапазоне частот от 1МГц до 10МГц с амплитудой сигнала 10 мВ. Измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA 32M в ячейке ProboStat (Norecs) в интервале температур от 973К до 1173К на воздухе и в токе 8% Ar/H<sub>2</sub>. Образцы для измерений представляли собой симметричные электрохимические ячейки типа «электрод/электролит/электрод». В качестве электролита были использованы плотноспечённые керамические таблетки GDC (диаметр 8 мм, высота ~3-4 мм), на торцевую поверхность которых наносили электродные материалы (размерность единичного электрода - 3.5 мм×3.5 мм, толщина слоя ~50 мкм).

Для приготовления таблеток твердого электролита GDC на аналитических весах взвешивали 0.9 г порошка GDC, который затем перемещали в агатовую ступку и перетирали всухую в течение 10 мин, после чего добавляли 1 каплю 5% масс. водного раствора поливинилового спирта (ПВС) и перетирали смесь до полной гомогенизации. Предварительно равномерно смазывали внутреннюю поверхность матрицы пресс-формы  $d = 8$  мм и пуансона вазелиновым маслом. Перетёртую смесь GDC и ПВС перемещали в пресс-форму и прессовали под давлением 1.2 т с выдержкой ~1 мин., давление спускали плавно. После этого таблетки отжигали при температуре 1673 К в течение 4 ч, скорость нагрева 200 К/мин, охлаждение вместе с печью.

Пропиливание борозд под электрод сравнения посередине полученных мембран осуществляли аналогичным с пунктом 2.3.9 способом. Затем мембраны очищали от пыли с помощью ультразвуковой обработки в течение 15 мин под слоем этанола. Контакт для электрода сравнения формировали на боковой поверхности цилиндра GDC в специально

пропиленной бороздке с помощью платиновой пасты. После этого образец сушили при 393 К в течение 1 ч и отжигали при 1173К в течение 5 ч для полного удаления органических составляющих пасты.

Формирование симметричных электродных слоёв на торцевых сторонах цилиндров GDC проводили методом трафаретной печати. Для этого на аналитических весах взвешивали 0.2 г образца, навеску перемещали в агатовую ступку и перетирали под слоем ацетона в течение 10 минут. После высыхания образца на кончике шпателя на аналитических весах взвешивали 0.2 г растворителя Negeaus V-007 на основе терпинеола, перемещали её в агатовую ступку с образцом, и смесь перетирали в течение 15 минут до гомогенизации смеси. Затем в установку для трафаретной печати помещали таблетку GDC и фиксировали её. Два слоя подготовленной пасты наносили через полимерную сетку размером 100/40 резиновым ракелем с промежуточной сушкой при 393 К в течение 30 минут в сушильном шкафу. Термическую обработку проводили многоступенчато с последним отжигом при 1373 К в течение 2 часов.

В качестве токосъемников использовали Pt-проволоку. Температуру контролировали с помощью Pt-Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Перовскиты $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$

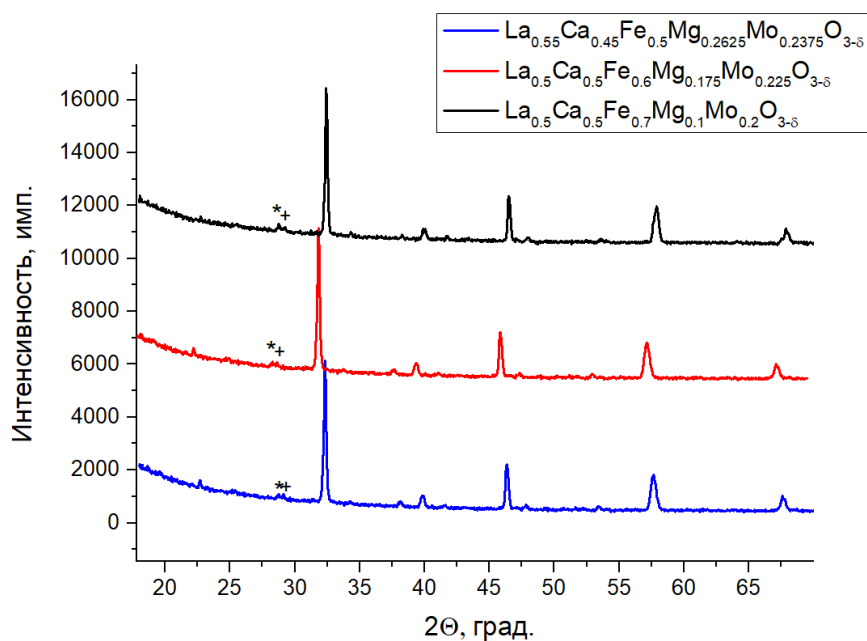
##### *3.1.1. Фазовый состав и кристаллическая структура $La_{1-y}Ca_yFe_{0.5+x}(Mg,Mo)_{0.5-x}O_3$ , $x = 0.0, 0.1$ и $0.2$ , $y \geq 0.5$*

Керамические образцы  $La_{0.55}Ca_{0.45}Fe_{0.5}Mg_{0.265}Mo_{0.2375}O_{3-\delta}$  (L55C45F5),  $La_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.6}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  (L5C5F6) и  $La_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.7}Mg_{0.1}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$  (L5C5F7) с разным содержанием железа, а также с соотношением катионов  $Mg^{2+}:Mo^{6+}$  подобранного таким образом, чтобы степень окисления железа в этих оксидах была равна +3 (считая, что  $\delta=0$ ), были синтезированы при отжиге на воздухе смесей исходных реагентов при 1573К в течение 72 часов. Из данных РФА следует, что в качестве основной все образцы содержали фазу со структурой перовскита. В таблице 2 приведены параметры их элементарных ячеек и катионный состав по данным PCMA, который в пределах экспериментальной погрешности совпал с составом исходной смеси. Кроме того, из рентгенографических данных (рисунок 15) следует, что помимо рефлексов, относящихся к основной перовскитной фазе, на рентгенограммах присутствуют также и слабые (<5%) рефлексы, которые удалось отнести к фазе  $CaMoO_4$  (ICDD PDF #29-0351), а также к неидентифицированной примеси. Анализ рефлексов перовскитных фаз на рентгенограммах образцов L55C45F5, L5C5F6 и L5C5F7 показал, что они кристаллизуются в структуре

ромбически искаженного перовскита (рисунок 15). С увеличением содержания Fe наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки от 241.1(1) Å<sup>3</sup> (L55C45F5) до 233.9(1) Å<sup>3</sup> (L5C5F7), что обусловлено уменьшением содержания в них крупных катионов Mg<sup>2+</sup>, ионный радиус которого (r(Mg<sup>2+</sup>) = 0.72 Å [63]) гораздо больше ионного радиуса катиона Fe<sup>3+</sup> (r(Fe<sup>3+</sup>) = 0.645 Å в высокоспиновом состоянии [63]).

**Таблица 2.** Параметры элементарных ячеек и катионный состав по данным РСМА оксидов La<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>Fe<sub>0.5+x</sub>(Mg,Mo)<sub>0.5-x</sub>O<sub>3</sub> со структурой перовскита.

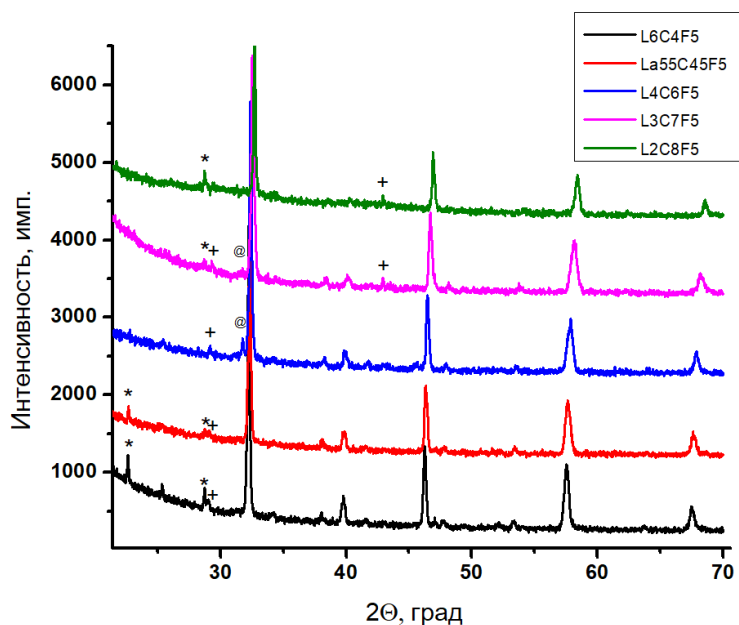
Образец	Катионный состав	Параметры ячейки, Å	Катионный состав по данным РСМА
L55C45F5	La <sub>0.55</sub> Ca <sub>0.45</sub> Fe <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.2625</sub> Mo <sub>0.2375</sub>	a = 5.565(2); b = 7.837(3); c = 5.528(2)	La <sub>0.52(5)</sub> Ca <sub>0.48(3)</sub> Fe <sub>0.51(5)</sub> Mg <sub>0.23(6)</sub> Mo <sub>0.25(4)</sub>
L6C4F5	La <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.2625</sub> Mo <sub>0.2375</sub>	a = 5.572(2); b = 7.839(4); c = 5.536(3)	нет данных
L4C6F5	La <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.2625</sub> Mo <sub>0.2375</sub>	a = 5.550(2); b = 7.803(6); c = 5.506(5)	La <sub>0.40(3)</sub> Ca <sub>0.60(5)</sub> Fe <sub>0.48(5)</sub> Mg <sub>0.23(6)</sub> Mo <sub>0.29(3)</sub>
L3C7F5	La <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.2625</sub> Mo <sub>0.2375</sub>	a = 5.524(2); b = 7.773(5); c = 5.485(4)	La <sub>0.34(5)</sub> Ca <sub>0.66(6)</sub> Fe <sub>0.53(8)</sub> Mg <sub>0.20(7)</sub> Mo <sub>0.27(4)</sub>
L2C8F5	La <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.2625</sub> Mo <sub>0.2375</sub>	a = 3.868(2)	La <sub>0.23(4)</sub> Ca <sub>0.77(7)</sub> Fe <sub>0.51(5)</sub> Mg <sub>0.18(6)</sub> Mo <sub>0.27(5)</sub>
L6C4F6	La <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.175</sub> Mo <sub>0.225</sub>	a = 5.563(1); b = 7.841(3); c = 5.531(3)	нет данных
L5C5F6	La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.175</sub> Mo <sub>0.225</sub>	a = 5.552(1); b = 7.810(3); c = 5.512(2)	La <sub>0.51(3)</sub> Ca <sub>0.49(2)</sub> Fe <sub>0.57(3)</sub> Mg <sub>0.20(5)</sub> Mo <sub>0.25(3)</sub>
L4C6F6	La <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.175</sub> Mo <sub>0.225</sub>	a = 5.542(3); b = 7.783(3); c = 5.493(4)	La <sub>0.39(2)</sub> Ca <sub>0.58(3)</sub> Fe <sub>0.55(4)</sub> Mg <sub>0.20(7)</sub> Mo <sub>0.26(2)</sub>
L3C7F6	La <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.175</sub> Mo <sub>0.225</sub>	a = 5.511(2); c = 7.766(4); b = 5.476(2)	La <sub>0.33(3)</sub> Ca <sub>0.67(5)</sub> Fe <sub>0.62(5)</sub> Mg <sub>0.12(5)</sub> Mo <sub>0.24(3)</sub>
L2C8F6	La <sub>0.2</sub> Ca <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.6</sub> Mg <sub>0.175</sub> Mo <sub>0.225</sub>	a = 3.87182(4)	La <sub>0.22(2)</sub> Ca <sub>0.78(3)</sub> Fe <sub>0.62(6)</sub> Mg <sub>0.14(6)</sub> Mo <sub>0.24(3)</sub>
L5C5F7	La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.7</sub> Mg <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.2</sub>	a = 5.511(1); b = 7.800(2); c = 5.441(1)	нет данных



**Рисунок 15.** Дифрактограммы образцов  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2625}\text{Mo}_{0.2375}\text{O}_{3-\delta}$  (L55C45F5),  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$  (L5C5F6) и  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.1}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (L5C5F7). Рефлексы, относящиеся к  $\text{CaMoO}_4$ , отмечены символом “\*”, а неидентифицированной примесной фазы – “+”.

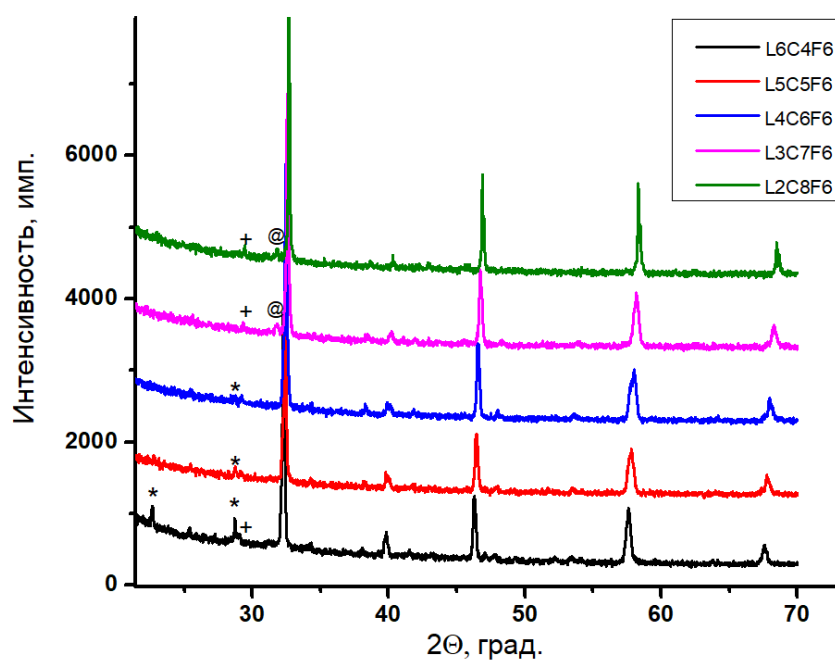
Для получения перовскитов с переменной степенью окисления Fe больше +3 было решено синтезировать образцы с варьируемом соотношением между катионами  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в соответствии с формулами  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2625}\text{Mo}_{0.2375}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $y=0.4, 0.6, 0.7$  и  $0.8$  (с содержанием Fe0.5 серии образцов L6C4F5, L4C6F5, L3C7F5 и L2C8F5, таблица 2) и  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $y=0.4, 0.6, 0.7$  и  $0.8$  (серия образцов с содержанием Fe0.6 L6C4F6, L4C6F6, L3C7F6 и L2C8F6, таблица 2). Из данных РФА следует, что образцы с низким содержанием Ca ( $y = 0.4-0.6$ ) содержат меньшее количество  $\text{CaMoO}_4$  (3-5%) наряду с неидентифицированной примесной фазой, тогда как в образцах с высоким содержанием Ca ( $y = 0.7-0.8$ ) присутствует небольшое количество второй перовскитной фазы (3-5%) (рисунки 16 и 17).





**Рисунок 16.** Дифрактограммы образцов  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2625}\text{Mo}_{0.2375}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $y=0.4, 0.6, 0.7$  и  $0.8$ . На дифрактограммах обозначены рефлексы примесных фаз  $\text{CaMoO}_4$  (\*), второй перовскитной фазы (@) и неидентифицированной примеси (примесей) (+).

Было обнаружено, что степень ромбического искажения структуры перовскита уменьшается с увеличением содержания кальция для обеих серий составов  $\text{Fe}_{0.5}$  и  $\text{Fe}_{0.6}$ . Это согласуется с увеличением  $t$ -фактора из-за уменьшения ионного радиуса катионов Fe с ростом содержания  $\text{Fe}^{4+}$  ( $r=0.585 \text{ \AA}$  [63]), так как ионный радиус катиона  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r(\text{Ca}^{2+})=1.18 \text{ \AA}$  меньше, чем  $\text{La}^{3+}$  ( $r(\text{La}^{3+})=1.20 \text{ \AA}$ ) [63]).

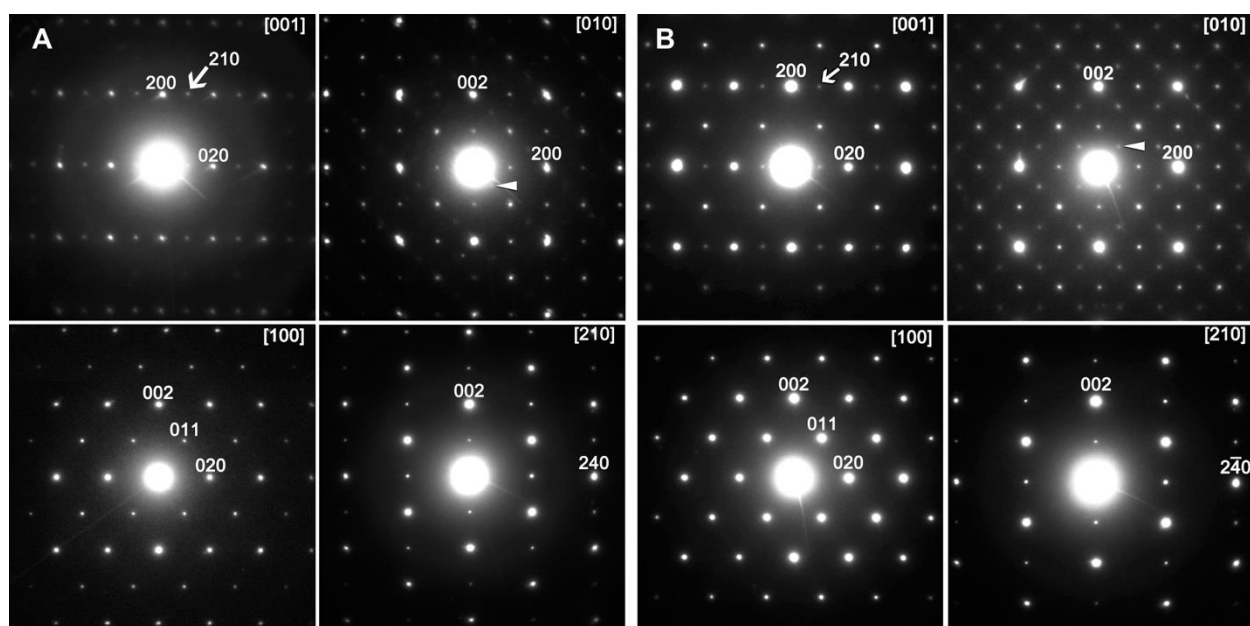


**Рисунок 17.** Дифрактограммы образцов  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $y=0.4, 0.5, 0.6, 0.7$  и  $0.8$ . На дифрактограммах обозначены рефлексы примесных фаз  $\text{CaMoO}_4$  (\*), второй перовскитной фазы (@) и неидентифицированной примеси (примесей) (+).

На рентгенограммах образцов с высоким содержанием Ca ( $y = 0.8$ ) (рисунок 17) отсутствует расщепление рефлексов, относящихся к перовскитной субъячейке (они лишь уширены). Так же отсутствуют и отражения, которые можно было бы отнести к сверхструктурным. Поэтому рентгенограммы этих составов были проиндексированы в кубической ячейке перовскита (таблица 2). Таким образом, на основании рентгенографических данных можно сделать вывод о повышении симметрии кристаллической структуры новых перовскитов от ромбической до кубической с ростом содержания кальция.

Для подтверждения симметрии кристаллической структуры полученных оксидов состава L5C5F6 и L2C8F6 образцы были исследованы с использованием просвечивающей электронной микроскопии методом электронной дифракции с выделенной области (SAED). Изображения электронной дифракции для L5C5F6 и L2C8F6 представлены на рисунке 18(a и b). Присутствие множества сверхструктурных отражений на них позволяет утверждать, что оба перовскита кристаллизуются в ромбически искаженном варианте структуры перовскита (структурный тип  $\text{GdFeO}_3$ , пр. гр.  $Pnma$ ). Наличие на изображениях запрещённых в пр. гр.  $Pnma$  рефлексов  $h00, 0k0$  и  $00l, h \neq 2n, k \neq 2n, l \neq 2n$ , можно связать с эффектом двойной дифракции.

Изображения электронной дифракции L2C8F6 на рисунке 18b показывает обширное перекрытие зон из-за наноразмерного двойникования. Например, в зоне [001] отражения  $hk0$  с нечетным  $h$  и  $k$ , запрещенными для  $Pnma$ , связаны с перекрытием с зонами [001] и [100], где эти рефлексы разрешены ( $0kl$ ,  $k+l=2n$  с обоими нечетными значениями  $k$  и  $l$ ). В зоне [010] отражения в  $\frac{1}{2}$  ( $h0l$ ) с нечетными  $h$  и  $l$  (обозначены белыми стрелками) обусловлены перекрытием зоны [010] с зоной [101], где эти отражения являются разрешенными отражениями  $hkh$  с нечетным значением  $k$ . Для образца L2C8F6 двойниковые домены были слишком малы, чтобы их можно было разделить имеющимися апертурами.

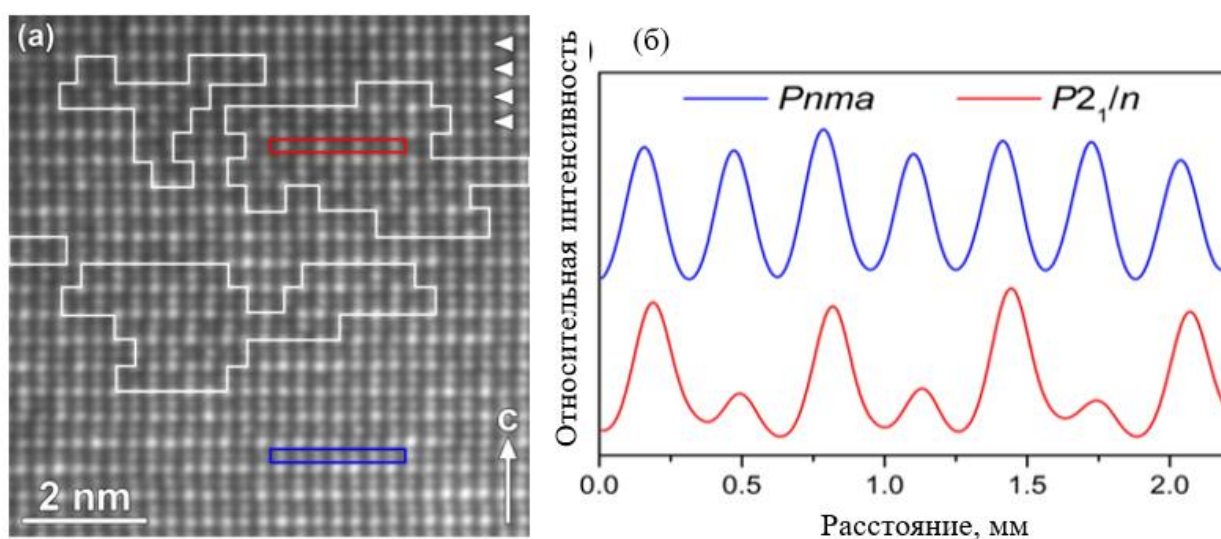


**Рисунок 18.** Изображения электронной дифракции перовскитов L5C5F6 (а) и L2C8F6 (б). Индексы приведены для пространственной группы  $Pnma$ .

Рефлексы, присутствующие в зоне [001] L2C8F6, можно альтернативно отнести к пространственной группе  $P2_1/n$  ( $a \approx \sqrt{2} \cdot a_{пер}$ ;  $b \approx \sqrt{2} \cdot a_{пер}$ ;  $c \approx 2 \cdot a_{пер}$ ). Все остальные зоны пространственных групп  $P2_1/n$  и  $Pnma$  идентичны и, таким образом, можно сделать вывод, что двойникование имеет место в других зон. Из этого следует предположение о наличии шахматного упорядочения В-катионов в структуре L2C8F6. Детальное исследование L2C8F6 при помощи СПЭМ ДФК (рисунок 19) показывает сосуществование наноразмерных доменов как с шахматным упорядочением катионов, так и вообще без их упорядочения. Следует отметить, что яркость точек на изображениях СПЭМ ДФК пропорциональна среднему атомному номеру проецируемого атомного столбца как  $Z^{1.6-1.8}$ . Таким образом самые яркие точки на изображении соответствуют положениям А-катионов La ( $Z_{La} = 57$ ) и Са ( $Z_{Ca} = 20$ ). Слой В-катионов (обозначены стрелками на рисунке 19)

выглядят менее яркими. В упорядоченных областях наблюдается четкое чередование ярких и темных точек в слоях В-катионов из-за упорядочения между столбцами преимущественно образованными катионами Mo ( $Z_{Mo} = 42$ ) и Mg ( $Z_{Mg} = 12$ ). В неупорядоченных областях все столбцы В-катионов имеют одинаковую яркость. На профилях, измеренных вдоль слоев В-катионов в неупорядоченных и упорядоченных областях, видна четкая разница в интенсивностях. Для L5C5F6 двойникование также имело место, но в меньшей степени.

Упорядочение В-катионов часто наблюдается в перовскитах, где разница в степенях окисления В-катионов больше двух. Можно привести наглядный пример двойного перовскита состава  $La_{2-x}Co_{1+y}(Mg_xNb_{1-x})_{1-y}O_6$  [109], где результатом упорядочения является присутствие в его В-подрешетке катионов металлов со степенями окисления  $Mg^{2+}/Co^{2+}$  и  $Co^{3+}/Nb^{5+}$ .

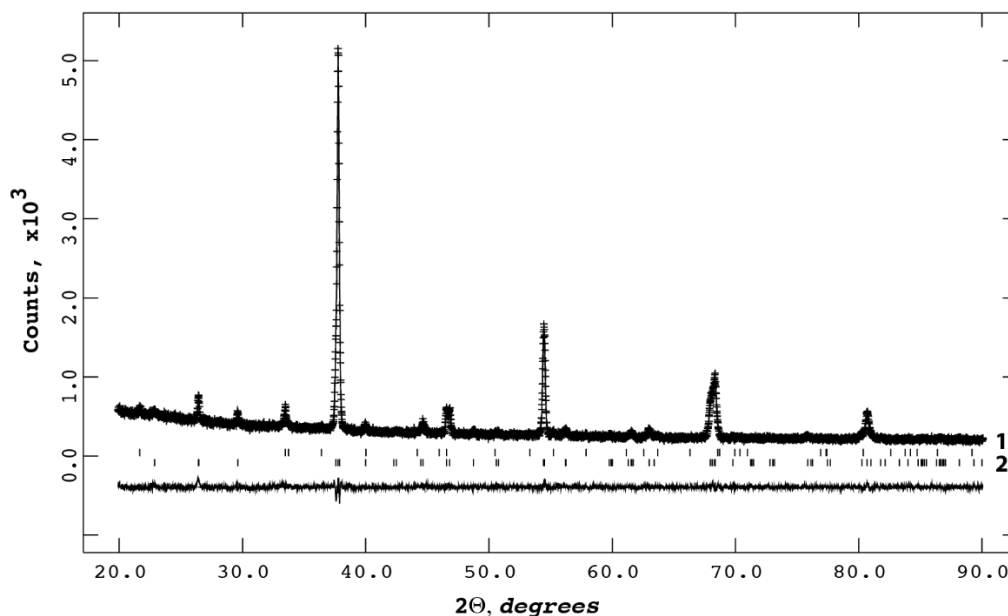


**Рисунок 19.** (а) [110] СПЭМ ДФК изображение L2C8F6 после применения фильтра Gaussian blur. Слои В-катионов обозначены белыми наконечниками стрел. Домены, соответствующие упорядоченной  $P2_1/n$  структуре, выделены сплошной белой линией. Синим и красным прямоугольниками обозначены области построения профиля интенсивности (б).

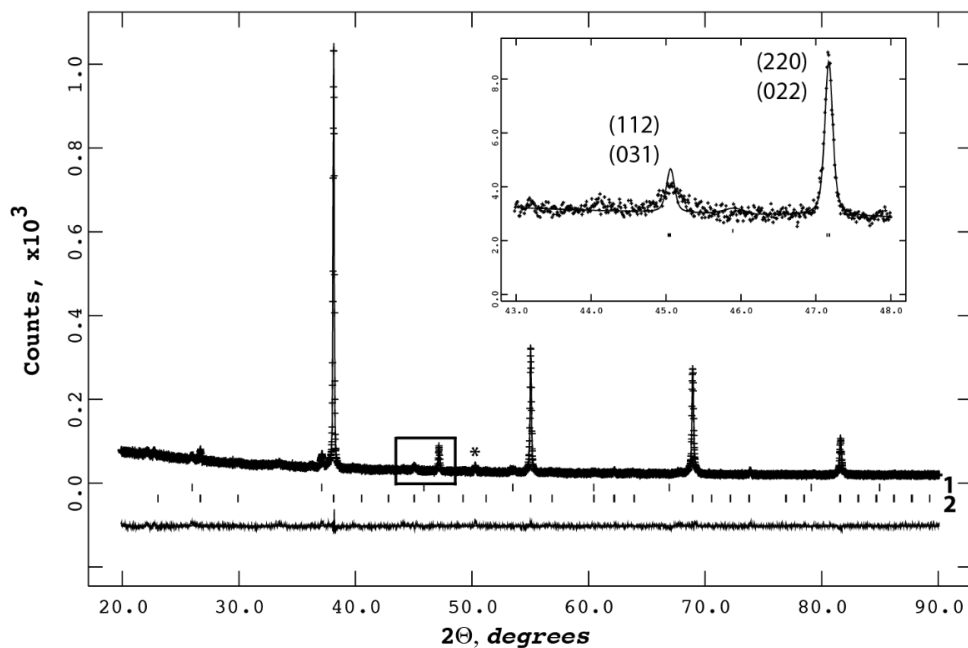
Основываясь на результатах электронной дифракции, было проведено уточнение кристаллических структур оксидов L5C5F6 и L2C8F6 методом Ритвельда с использованием рентгенографических данных. В обоих случаях в качестве структурной модели использовалась модель структуры ромбически искаженного перовскита типа  $GdFeO_3$  с пространственной группой  $Pnma$ . На рисунках 20 для L5C5F6 и 21 для L2C8F6 представлена экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы. В таблицах 3 и 4 приведены результаты уточнения структур L5C5F6 и L2C8F6: координаты атомов, параметры атомных смещений и длины связей металл – кислород в их структурах. Была также предпринята попытка уточнения кристаллической структуры L5C5F6 с

использованием модели с шахматным упорядочением катионов в В-подрешетке (пр. гр.  $P2_1/n$ ). Необходимо отметить, что ее использование не привело к улучшению результатов уточнения.

Как отмечалось выше, на дифрактограммах обоих образцов наблюдалось присутствие рефлексов, относящихся к примесным фазам. Так для образца L5C5F6 - это примесь  $\text{CaMoO}_4$ , наличие которой было подтверждено при уточнении структуры методом Ритвельда (количество  $\text{CaMoO}_4$  составляет 4.3(1) масс %). На дифрактограмме образца L2C8F6 было обнаружено присутствие второй перовскитной фазы (рисунок 21). В ходе уточнения эта фаза была смоделирована в кубической структуре перовскита с аналогичным основной фазе содержанием катионов. Количество данной фазы по результатам уточнения составляет 4.5(1) масс %.



**Рисунок 20.** Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограмма L5C5F6 с штрих-диаграммами для  $\text{CaMoO}_4$  (1) и L5C5F6(2).



**Рисунок 21.** Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограмма L2C8F6 с штрих-диаграммами для перовскитной примесной фазы (1) и L2C8F6 (2). Наиболее интенсивные сверхструктурные рефлексы (112) и (031), указывающие на образование ромбической перовскитной фазы (пр. гр.  $Pnma$ ,  $a \approx \sqrt{2}a_{пер}$ ;  $b \approx 2a_{пер}$ ;  $c \approx \sqrt{2}a_{пер}$ ), приведены во вставке. Индексы даны в ромбической ячейке. Рефлекс, отмеченный звездочкой, относится к неизвестной примесной фазе.

**Таблица 3.** Координаты атомов и параметры атомных смещений в структуре L5C5F6 (верхняя строка) и L2C8F6 (нижняя строка).

<b>La<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>Fe<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3-δ</sub>, y = 0.5 и 0.8.</b>					
<b>Атом, позиция</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub></b>	<b>Заселённость</b>
La/Ca, 4c	0.0291(3)	0.25	-0.0111(6)	0.29(8)	0.5/0.5
	0.0021(8)	0.25	-0.000(4)	1.2(1)	0.2/0.8
Fe/Mo/Mg, 4a	0	0	0.5	2.4(1)	0.6/0.175/0.225
	0	0	0	1.22(9)	
O1, 4c	0.477(2)	0.25	0.074(3)	2.5	1.0
	0.432(3)	0.25	0.034(9)		
O2, 8d	0.273(3)	0.459(2)	-0.281(3)		
	0.259(5)	0.460(2)	-0.278(2)		

**Таблица 4.** Результаты уточнения структур L5C5F6 и L2C8F6 по рентгенографическим данным.

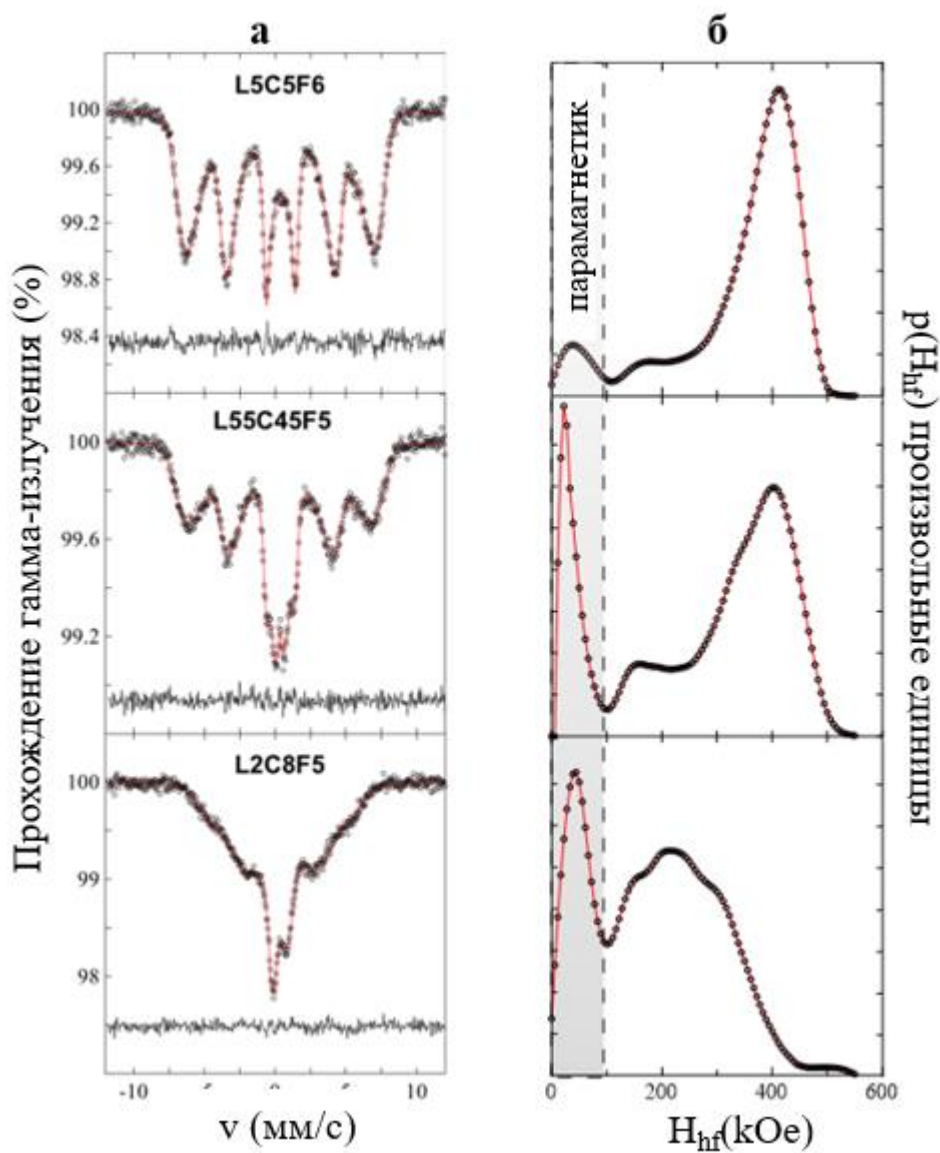
<b>Кристаллографические данные</b>		
Образец	L5C5F6	L2C8F6
Формула	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$
Сингония	Ромбическая	
Пр.гр.	<i>Pnma</i>	
Параметры ячейки:		
<i>a</i> (Å)	5.5497(2)	5.4763(4)
<i>b</i> (Å)	7.8089(3)	7.7363(3)
<i>c</i> (Å)	5.5089(2)	5.4729(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	238.74(3)	231.87(4)
Число формульных единиц, <i>Z</i>	2	
<i>R<sub>p</sub></i>	0.0430	0.0469
<i>R<sub>wp</sub></i>	0.0552	0.0622
$\chi^2$	1.01	1.42
Примесь	CaMoO <sub>4</sub>	перовскит
Содержание примеси, масс. %	4.3(1)	4.5(1)
<b>Длины некоторых связей металл-кислород, Å</b>		
La/Ca-O1	2.43(2)	2.36(2)
	2.53(1)	2.58(3)
	3.10(1)	2.95(3)
La/Ca-O2	2.47(1)×2	2.43(2)×2
	2.59(2)×2	2.63(2)×2
	2.83(2)×2	2.87(2)×2
Fe/Mg/Mo-O1	2.02(2)×2	2.04(2)×2
Fe/Mg/Mo-O2	1.998(3)×2	1.90(3)×2
	1.97(2)×2	1.978(6)×2

### 3.1.2. Исследование образцов $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ методом Мессбауэровской спектроскопии

Из литературы хорошо известно, что метод обратного иодометрического титрования, который является основным для определения степеней окисления большинства катионов 3d-металлов в их сложных оксидах, к сожалению, неприменим к Fe-содержащим оксидам. Это связано с тем, что в этом случае неизвестен состав раствора, получающегося при растворении оксида в кислой среде в присутствии иодид-ионов. Поэтому для оценки средней формальной степени окисления железа в синтезированных перовскитах был использован метод Мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  образцов L55C45F5, L2C8F5 и L5C5F6 при комнатной температуре показаны на рисунке 22. На них можно увидеть Зеемановские сверхтонкие структуры с уширенными компонентами, по которым можно утверждать о существовании сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Согласно методике, приведенной в работе [108], для анализа спектров было реконструировано распределение магнитного поля  $H_{\text{hf}}$  (см. рисунок 22б), считая линейную корреляцию между квадрупольным сдвигом первого порядка ( $\epsilon Q$ ) компоненты Зеемана и значением  $H_{\text{hf}}$ . Полученные распределения  $p(H_{\text{hf}})$  имеют две основные области: первая из них (низкополевой пик) соответствует парамагнитной или релаксированной части ионов Fe, а вторая диффузная область может быть связана с магнитной частью спектра. Из полученных результатов можно сделать вывод, что магнитное состояние ионов Fe является внутренне неоднородным, причем сохранение парамагнитных вкладов сохраняется вплоть до температур ниже магнитного фазового перехода. Из сложности вида спектров  $^{57}\text{Fe}$  можно сделать вывод, что магнитное упорядочение неоднородно, что, вероятно, связано с образованием нанодоменной структуры, обнаруженной при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

Средние изомерные сдвиги  $\delta$ , квадрупольные сдвиги  $\epsilon Q$  и магнитные сверхтонкие поля ( $H_{\text{hf}}$ ) (таблица 5) были определены из полученных распределений  $p(H_{\text{hf}})$ . Следует отметить, что для всех оксидов достаточно высокое значение изомерных сдвигов  $\langle \delta \rangle \approx 0.35$  мм/с отвечает присутствию катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении [110]. Для более качественного описания спектра L2C8F5 к расширенной магнитной сверхтонкой структуре нужно добавить парамагнитный квадрупольный дублет со значением изомерного сдвига  $\delta \approx -0.12$  мм/с. Вероятнее всего его присутствие связано с наличием катионов  $\text{Fe}^{4+}$ . Для подтверждения этого предположения был снят спектр при высокой температуре (573К), где перовскит наиболее вероятно находится в парамагнитном состоянии ( $T \gg T_N$ ).



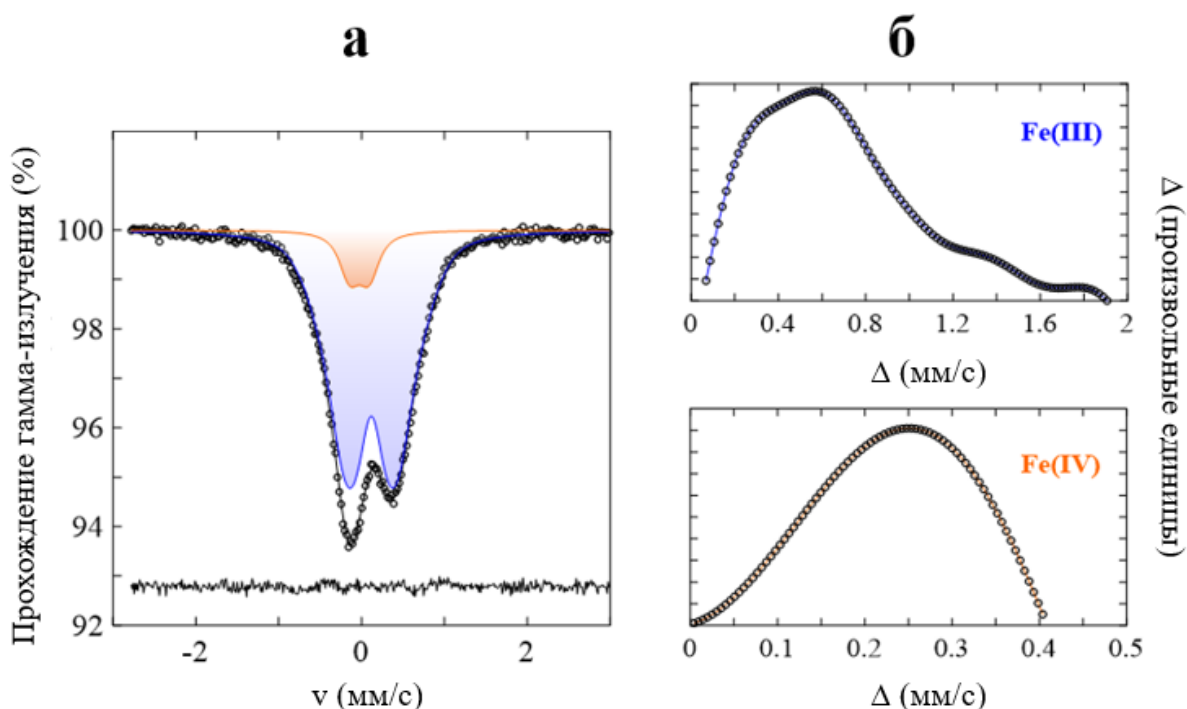


**Рисунок 22.** (а)  $^{57}\text{Fe}$  Мессбауэровские спектры образцов L5C5F6, L55C45F5 и L2C8F5, полученные при 300К. Сплошные красные линии представляют собой результаты моделирования экспериментальных спектров. (б) Распределение  $p(H_{\text{hf}})$  сверхтонких полей  $H_{\text{hf}}$ , полученные в результате моделирования спектра.

**Таблица 5.** Мессбауэровские параметры спектров, полученных при 300 К. Символ  $\varepsilon$  обозначает квадрупольный сдвиг первого порядка, а символ  $W$  обозначает ширину линии поглотителя.

Образцы	$\langle\delta\rangle$ , мм/с	$\langle\varepsilon_Q\rangle$ , мм/с	$\langle H_{hf}\rangle$ , КЭ	$W$ , мм/с
L5C5F6	0.35(1)	-0.03(2)	343(1)	0.38(1)
L55C45F5	0.35(1)	-0.02(3)	275(1)	0.27(1)
L2C8F5	0.29(2)	-0.07(2)	187(1)	0.29(1)

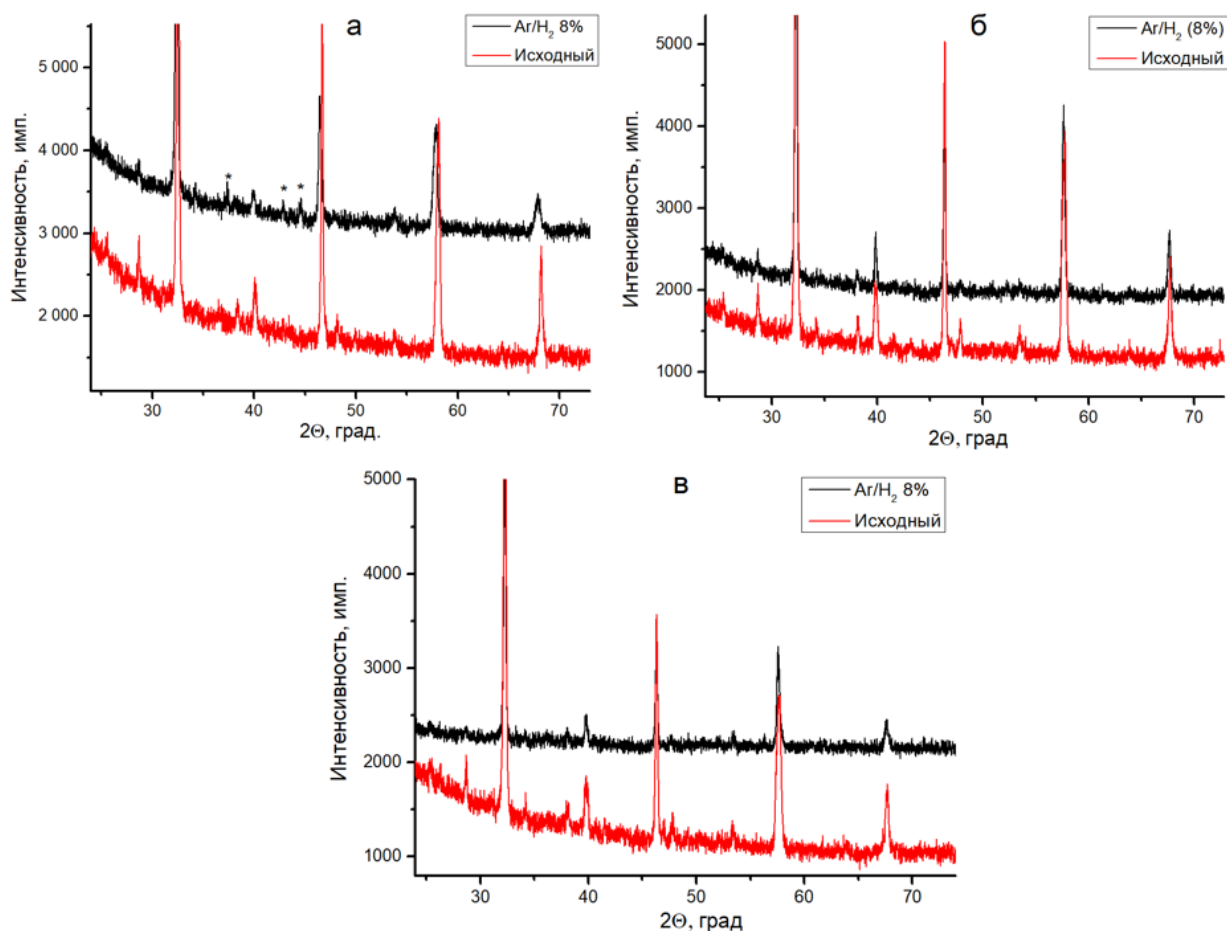
Мессбауэровский спектр образца (рисунок 23а) L2C8F5, снятый при 573К, представляет собой ассиметричный парамагнитный дублет с уширенными компонентами, что указывает на наложение нескольких подспектров с различными параметрами сверхтонкого расщепления. Со средними значениями изомерных сдвигов  $\langle\delta_1\rangle_{573K} \approx 0.11$  мм/с и  $\langle\delta_2\rangle_{573K} \approx -0,03$  мм/с (рисунок 23б) восстановлены две функции распределения  $p_i(\Delta)$  квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ). Значения изомерного сдвига соответствуют катионам Fe в формальных степеней окисления +3 и +4, в хорошем соответствии с Дебаевским приближением для доплеровского сдвига [110]. Принимая во внимание экспериментальное соотношение площадей  $I_1/I_2 \approx 9$  парциальных спектров  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$  и с учетом того, что для всех катионов заряды равны их формальным степеням окисления ( $Z_{O=} = -2$ ,  $Z_{Mg, Ca} = +2$ ,  $Z_{La} = +3$ , и  $Z_{Mo} = +6$ ), можно оценить значение индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) в полученных новых перовскитах. Так из спектроскопических данных средняя формальная степень окисления Fe в образце L2C8F5 составляет +3.1, что позволяет сделать вывод, что состав фазы отвечает формуле  $La_{0.2}Ca_{0.8}Fe_{0.5}Mg_{0.2625}Mo_{0.2375}O_{2.85}$  ( $\delta \approx 0.15$ ). Аналогичным образом были получены составы других образцов  $La_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.6}Mg_{0.175}Mo_{0.225}O_3$  ( $\delta \approx 0$ ) и  $La_{0.55}Ca_{0.45}Fe_{0.5}Mg_{0.2625}Mo_{0.2375}O_{2.97}$  ( $\delta \approx 0.03$ ). Из этого следует, что значимое количество кислородных вакансий присутствует лишь в образце с самым высоким содержанием кальция, тогда как остальные практически стехиометричны по кислороду.



**Рисунок 23.** (а)  $^{57}\text{Fe}$  Мессбауэровский спектр (полые точки) образца L2C8F5, полученный при 573К. Сплошные красные линии представляют собой моделирование экспериментальных спектров. (б) Распределение  $\rho_i(\Delta)$  квадрупольных расщеплений, возникающих при моделировании спектра.

### 3.1.3. Химическая устойчивость образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$ в восстановительной атмосфере $\text{Ar}/\text{H}_2$ (8%) и взаимодействие с материалом электролитов ТОТЭ

Для составов L2C8F5, L5C45F5, L3C7F6 и L5C5F6 исследовалась химическая устойчивость в восстановительной атмосфере, а также их взаимодействие с электролитами GDC ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ) и YSZ ( $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ ). Исследование химической устойчивости проводилось при отжиге порошкообразных образцов при 1173К в течение 12 часов в трубчатой печи в потоке  $\text{Ar}/\text{H}_2(8\%)$ . РФА показал, что в результате такой термообработки для всех составов наблюдается увеличение объема элементарной ячейки, о чем свидетельствует сдвиг рефлексов в сторону малых углов (рисунок 24). Больше увеличение объема наблюдалось на образцах с высоким содержанием Ca, в которых формальная степень окисления Fe самая высокая. Например, в то время как для L3C7F6 при восстановлении объем элементарной ячейки увеличивается с  $234.4(3) \text{ \AA}^3$  до  $238.0(4) \text{ \AA}^3$ , для L5C5F6 наблюдается лишь небольшой рост объема с  $239.0(1) \text{ \AA}^3$  до  $240.0(1) \text{ \AA}^3$ . Следует отметить, что на дифрактограмме L3C7F6 (рисунок 24а) наблюдалось появление рефлексов неидентифицированной примеси (<5%).



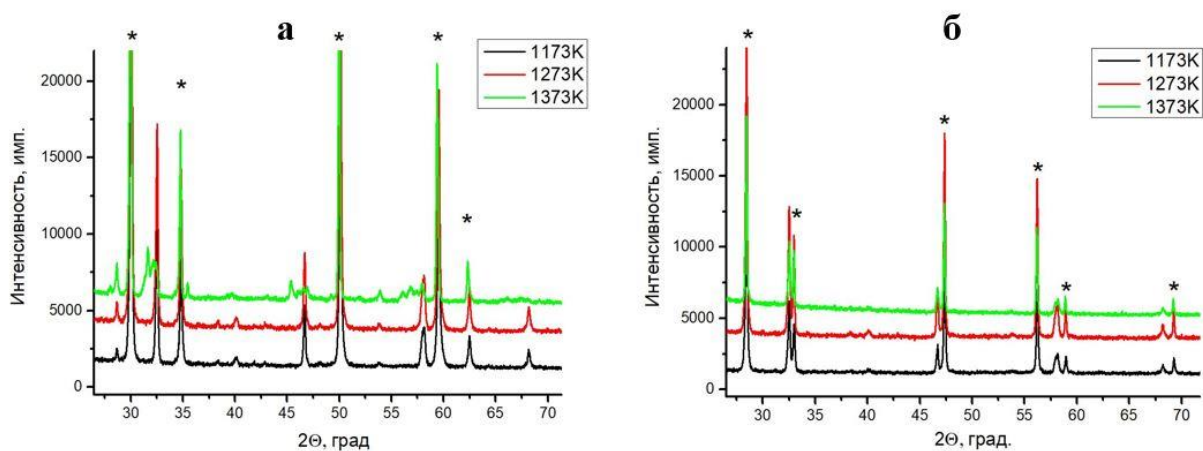
**Рисунок 24.** Участки дифрактограмм L3C7F6 (а), L5C5F6 (б) и L55C45F5 (в) до (красная линия) и после (черная линия) отжига в  $\text{Ag}/\text{H}_2$  (8%  $\text{H}_2$ ) при 1173К в течение 12 часов. Появившиеся после отжига рефлексы неидентифицированной примеси отмечены звёздочками.

После отжига при 1173К в течение 12 часов, изучаемых оксидов с электролитами YSZ и GDC химического взаимодействия не наблюдалось. На рисунках 25-28 представлены дифрактограммы смесей с YSZ и GDC, которые подвергались последовательной термообработке с увеличением температуры при 1173К, 1273К и 1373К в течение 24 часов при каждой температуры.

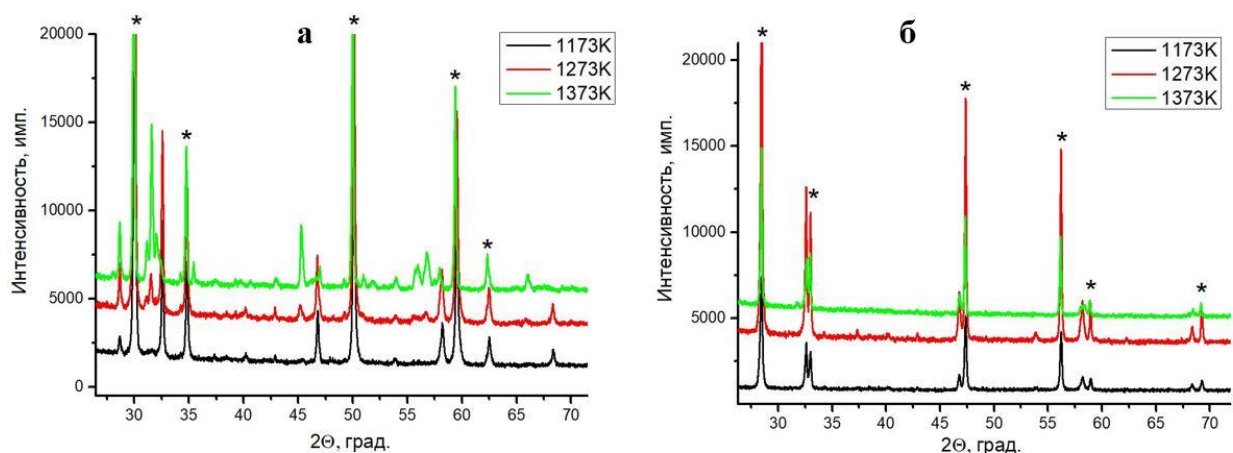
При исследовании взаимодействия с YSZ на дифрактограммах образцов серии Fe05 при 1273К можно наблюдать образование дополнительных фаз, тогда как для образцов серии Fe06 при той же температуре дополнительные фазы не образовывались. При 1373К все оксиды взаимодействуют с YSZ. Следует отметить, что для оксидов L55C45F5 и L5C5F6 (т.е. с низким содержанием кальция) взаимодействие с YSZ при 1173К приводит только к сдвигу перовскитных субъячеечных рефлексов, что указывает на образование твердого раствора. Для составов с высоким содержанием кальция, наблюдается образования перовскита  $\text{CaZrO}_3$ .

Исследуемые оксиды не взаимодействуют с GDC во всем интервале последовательной термообработки при температурах 1173К, 1273К и 1373К в течение 12 часов при каждой температуре. При 1373К наблюдается сдвиг перовскитных субъядерных рефлексов, а также рефлексов GDC, что свидетельствует об образовании твердых растворов.

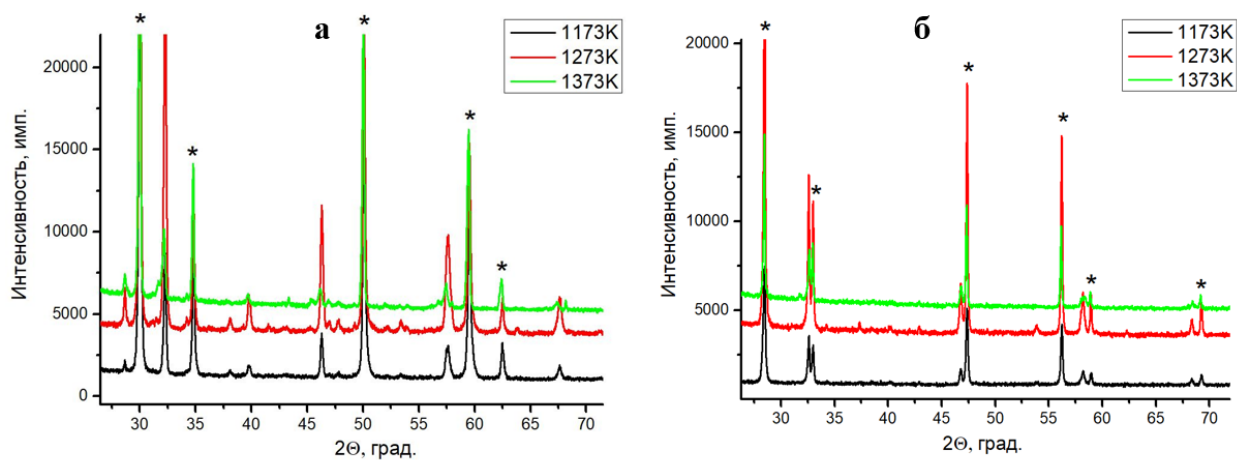
Из полученных результатов по термообработке полученных оксидов с материалами электролита можно сделать вывод о том, что все составы можно наносить на GDC при 1373К, но при этом время отжига необходимо уменьшить. На электролит YSZ можно наносить составы серии FeO<sub>6</sub>, но только при температуре не выше 1273К.



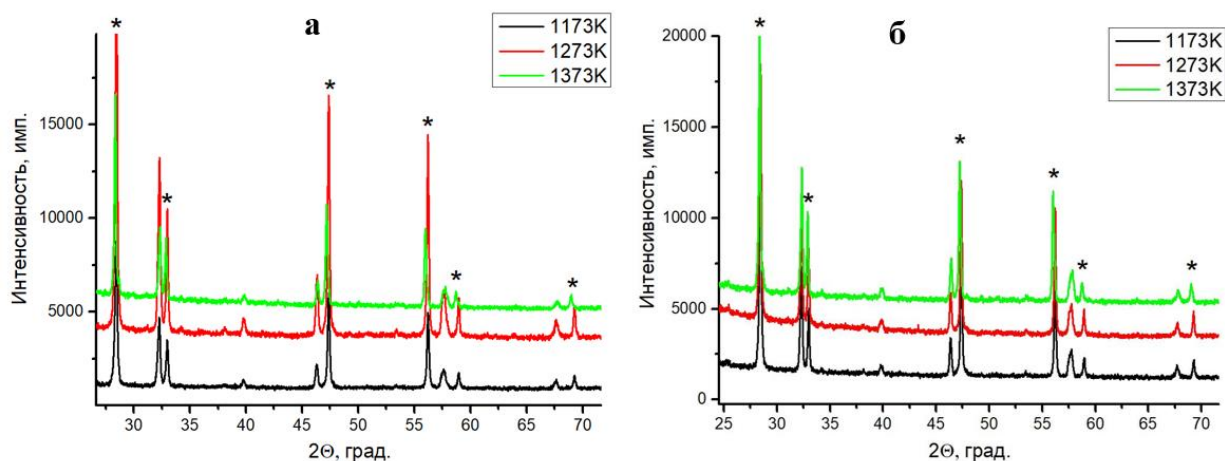
**Рисунок 25.** Дифрактограммы смеси L3C7F6 с YSZ (а – рефлексы, соответствующие YSZ, отмечены звёздочками) и GDC (б – рефлексы, соответствующие GDC, отмечены звёздочками), отожжённой последовательно при 1173, 1273 и 1373К в течение 12 часов (при каждой температуре) на воздухе.



**Рисунок 26.** Дифрактограммы смеси L2C8F5 с YSZ (а – рефлексы, соответствующие YSZ, отмечены звёздочками) и GDC (б – рефлексы, соответствующие GDC, отмечены звёздочками), отожжённой последовательно при 1173, 1273 и 1373К в течение 12 часов (при каждой температуре) на воздухе.



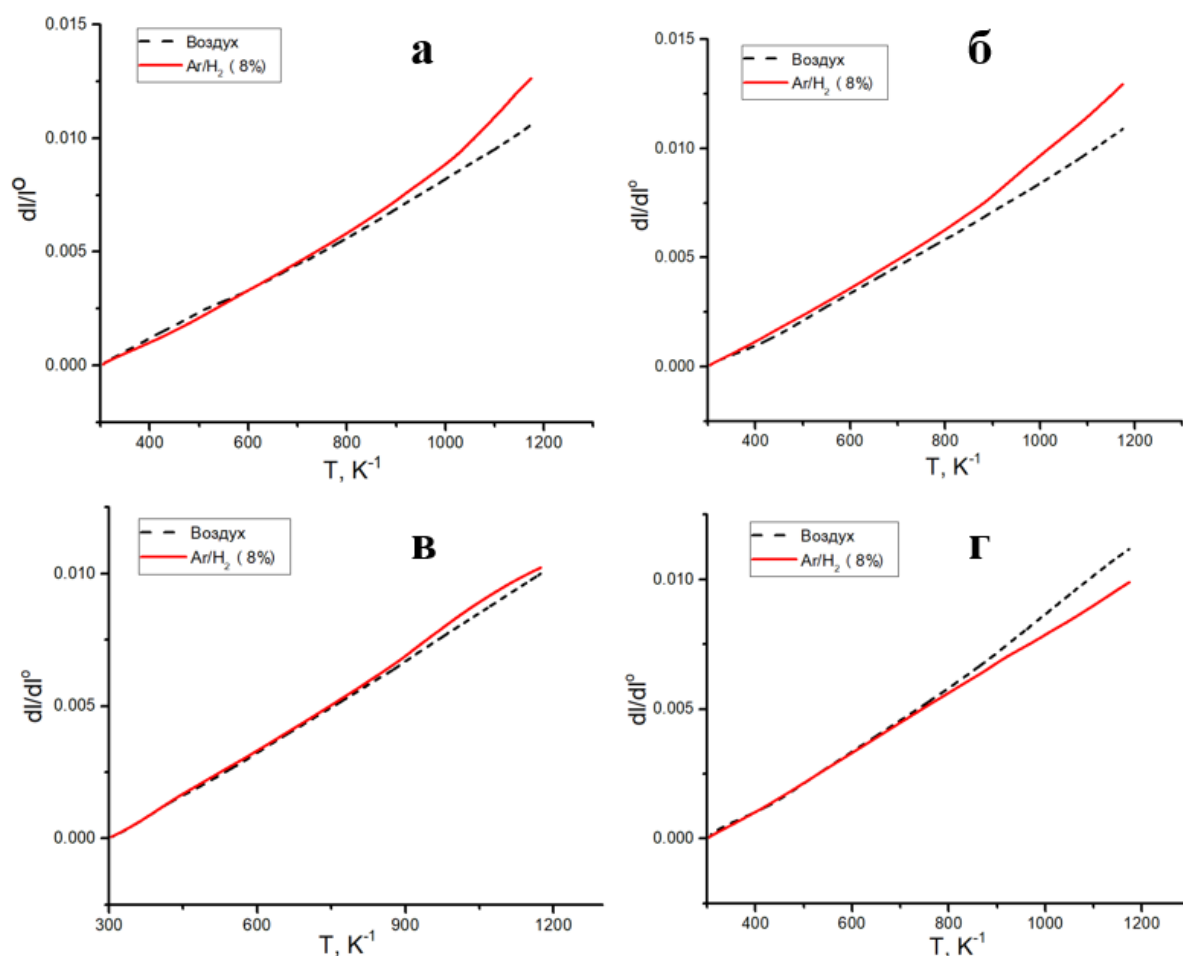
**Рисунок 27.** Дифрактограммы смеси L55C45F5 с YSZ (а – рефлексы, соответствующие YSZ, отмечены звёздочками) и GDC (б – рефлексы, соответствующие GDC, отмечены звёздочками), отожжённой последовательно при 1173, 1273 и 1373К в течение 12 часов (при каждой температуре) на воздухе.



**Рисунок 28.** Дифрактограммы смеси L5C5F6 с YSZ (а – рефлексы ,соответствующие YSZ, отмечены звёздочками) и GDC (б – рефлексы, соответствующие GDC, отмечены звёздочками), отожжённой последовательно при 1173, 1273 и 1373K в течение 12 часов (при каждой температуре) на воздухе.

### 3.1.4. Высокотемпературное термическое расширение $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$

Исследование высокотемпературного термического расширения синтезированных образцов проводилось при помощи метода дилатометрии на воздухе и в восстановительной атмосфере  $Ar/H_2(8\%)$  в температурном интервале от 298K – 1173K. Дилатометрические кривые для некоторых из них приведены на рисунке 29. На воздухе все образцы показывают достаточно низкие значения коэффициента термического расширения (КТР) равные 11.4 – 12.7 ppm  $K^{-1}$ . Следует отметить, что составы с высоким содержанием Ca демонстрируют более высокие значения КТР, по сравнению с образцами с низким содержанием Ca. Так для образцов L2C8F5 и L3C7F6 КТР составляют 12.0 и 12.7 ppm  $K^{-1}$ , соответственно, тогда как для L55C45F5 и L5C5F6 он меньше - 11.4 ppm  $K^{-1}$ . Такое поведение можно объяснить эффектом химического расширения, связанного с тем, что средняя формальная степень окисления Fe в богатых Ca образцах больше и, следовательно, возможные потери в содержании кислорода в них с ростом температуры также выше.

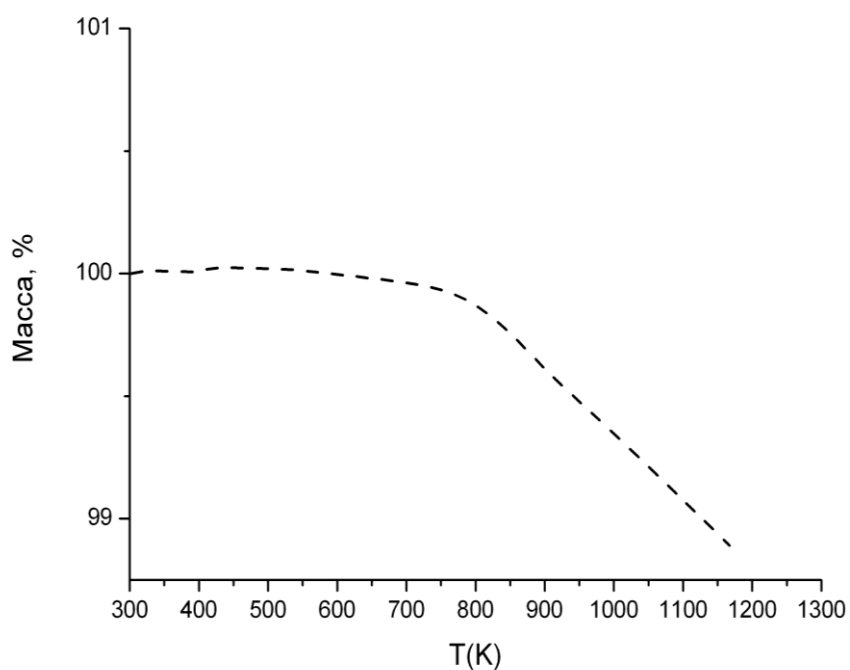


**Рисунок 29.** Дилатометрические кривые образцов L2C8F5(а), L3C7F6(б), L55C45F5(в), L5C5F6 (г) на воздухе и в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (8%).

Эффект химического расширения усиливается в восстановительной атмосфере Ar/H<sub>2</sub>(8%) (рисунок 29). Как видно из рисунков 29 а и б, образцы с высоким содержанием Са показывают более высокие по сравнению с воздушной атмосферой значения КТР начиная с ~700К (рисунок 29 а, б). Следует отметить, что при этой же температуре начинается уменьшение массы образца на термогравиметрической кривой (рисунок 30). Таким образом, для оксида состава L3C7F6 наблюдается увеличение КТР с 12.6 ppm K<sup>-1</sup> в интервале 400-700К до 17.1 ppm K<sup>-1</sup> при 700 – 1173К. Средняя величина КТР при этом во всем изученном температурном интервале составляет 15.4 ppm K<sup>-1</sup>. Благодаря эффекту химического расширения в восстановительной атмосфере, можно дифференцировать даже образцы с низким содержанием Са. Так, образцы серии Fe06 показывают более высокие значения КТР по сравнению с серией Fe05. Например, среднее значение КТР в интервале температур 400 – 1173К для состава L5C5F6 равно 13.1 ppm K<sup>-1</sup>, а для состава L55C45F5 КТР уменьшается до 12.1 ppm K<sup>-1</sup>. Вероятно, это связано с увеличением количества атомов кислорода, которые можно относительно легко удалить из структуры соединения из-за

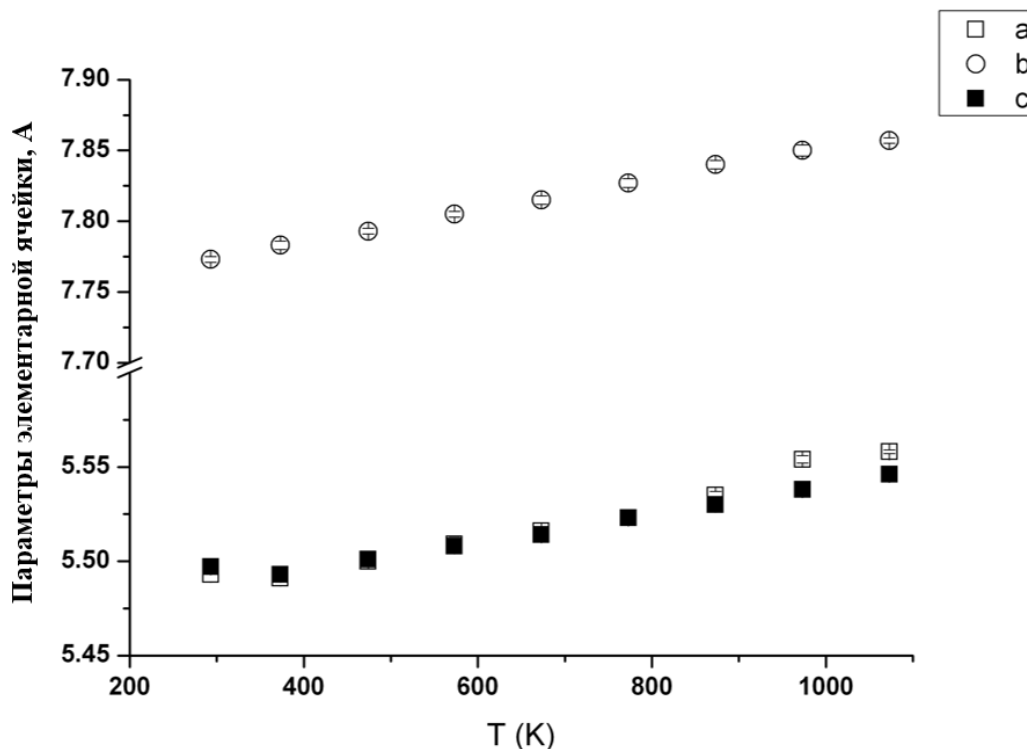


более высокой концентрации пар Fe-O-Fe в перовскитах серии Fe06 по сравнению с Fe05 [111].



**Рисунок 30.** Температурная зависимость относительной массы образца L3C7F6 по данным термогравиметрии в Ar/H<sub>2</sub>(8%).

Термическое расширение перовскита L3C7F6 было изучено методом высокотемпературной рентгенографии. На рисунке 31 приведены температурные зависимости параметров ромбической элементарной ячейки этой фазы. Рассчитанная из температурной зависимости корня кубического из объёма элементарной ячейки ( $V^{1/3}$ ) величина КТР составляет 14.4 ppm K<sup>-1</sup> и сравнима с данными дилатометрии (12.7 ppm K<sup>-1</sup>).



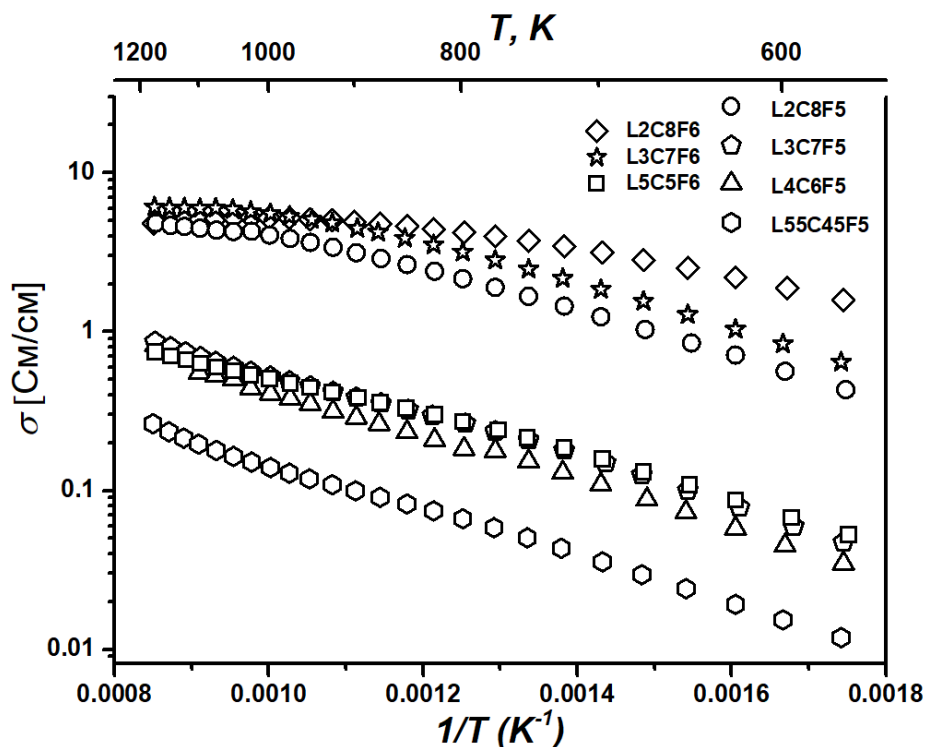
**Рисунок 31.** Температурная зависимость параметров ромбической элементарной ячейки L3C7F6.

Таким образом, изученные перовскиты  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.5+y}(\text{Mg},\text{Mo})_{0.5-y}\text{O}_{3-\delta}$  показывают низкие значения КТР на воздухе, сопоставимые как с YSZ ( $10.8 \text{ ppm K}^{-1}$  [2]), так и GDC ( $12.5 \text{ ppm K}^{-1}$  [3]). КТР увеличиваются в восстановительной атмосфере из-за эффекта химического расширения, однако они по-прежнему демонстрируют термомеханическую совместимость с электролитом GDC.

### 3.1.5. Высокотемпературная электропроводность $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ , $x = 0.5-0.8$ , $y = 0.4-0.5$

Высокотемпературная электропроводность оксидов исследовалась на воздухе и в восстановительной атмосфере  $\text{Ag}/\text{H}_2(8\%)$  в температурном интервале 573К-1173К. На рисунке 32 представлена температурная зависимость электропроводности  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4 - 0.5$  на воздухе. Большинство оксидов демонстрируют полупроводниковый характер проводимости. Следует отметить, что величина проводимости при высоких температурах не превышала 10 См/см. Образец состава L3C7F6 показал наибольшее значение проводимости  $\sigma=6.1 \text{ См/см}$  при 1173К. Проводимость у образца L3C7F6 оказывается почти на порядок ниже по сравнению с перовскитами  $\text{La}_{1-}$

$x\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $x=0-0.5$ , содержащими только катионы железа в В-подрешетке. Так для  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$   $\sigma=90$  См/см, а для  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$   $\sigma=25$  См/см при 1073К [112].



**Рисунок 32.** Температурная зависимость электропроводности на воздухе для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4$  и  $0.5$ .

Из полученных данных можно отметить следующие закономерности в изменении электропроводности при варьировании химического состава перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ . Во-первых, с увеличением содержания Ca для обеих серий Fe05 и Fe06 наблюдается рост электропроводности. Это, вероятно, связано с ростом концентрации носителей заряда (дырок, локализованных на катионах железа -  $\text{Fe}^{4+}$ ) с увеличением степени гетеровалентного замещения катионов  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ . Из литературы известно, что перовскитоподобные ферриты, например,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , является проводниками  $p$ -типа [113]. Поэтому с ростом содержания Ca электронная проводимость в образцах серии Fe05 увеличивается от 0.26 См/см (для L55C45F5) до 4.8 См/см (L2C8F5) при 1173К. Во-вторых, величины проводимости составов серии Fe06 выше, чем у Fe05, причем эта закономерность более ярко выражена для составов с низким содержанием Ca. Так, для L55C45F5 при 1173К  $\sigma=0.26$  См/см, а для L5C5F6 - 0.75 См/см.

Электропроводность полученных оксидов можно описать с помощью модели поляронов малого радиуса, которая, в свою очередь, является наиболее подходящей для

описания электротранспортных свойств оксидов 3d-металлов со структурой перовскита [114] (уравнение Аррениуса-Френкеля):

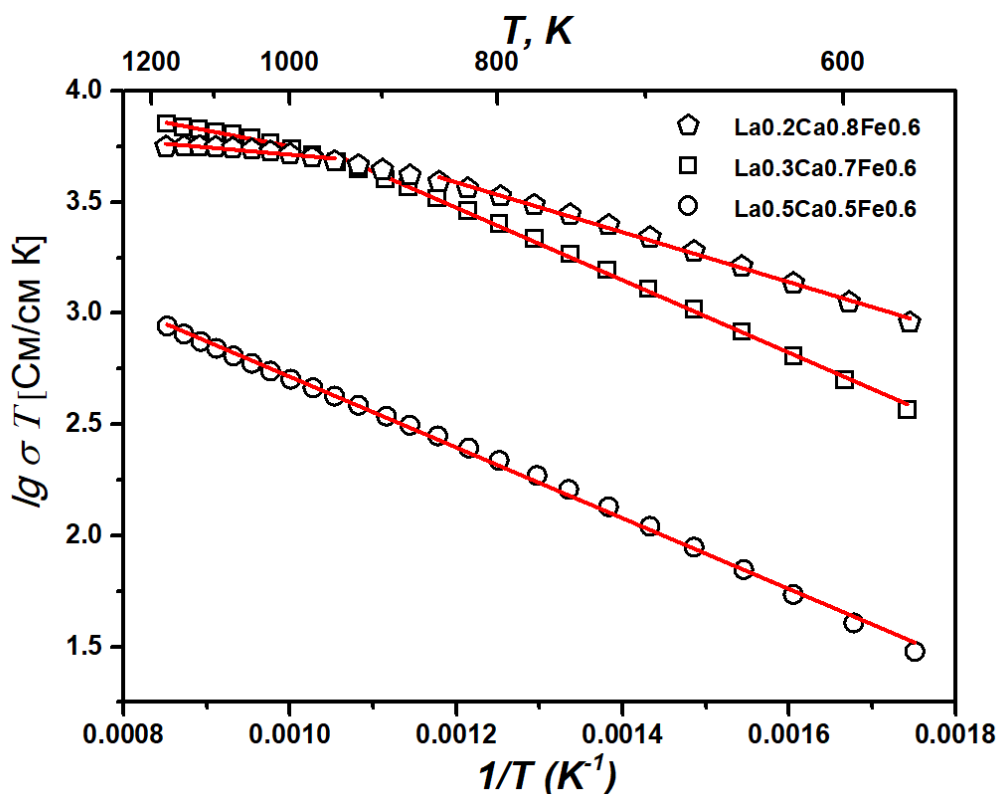
$$\sigma(T) \cdot T = A \cdot e^{(-E_A/kT)} \quad (9),$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель,  $T$  - абсолютная температура,  $k$  - константа Больцмана,  $E_a$  - энергия активации.

**Таблица 6.** Энергия активации прыжковой проводимости в различных температурных интервалах для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4-0.5$  на воздухе.

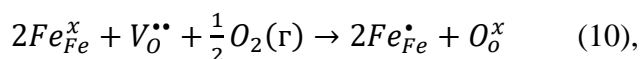
Образец	Температурный интервал, К	$E_a$ , эВ
L2C8F6	1122-1024	0.055
	824-573	0.22
L2C8F5	1177-1001	0.169
	799-574	0.32
L3C7F5	1097-949	0.34
	797-573	0.36
L3C7F6	1174-998	0.14
	850-574	0.33
L5C5F6	1173-999	0.32
	771-571	0.34
L5C5F5	1177-998	0.36
	824-574	0.45
L4C6F5	1099-898	0.36
	773-573	0.37

Рассчитанные по уравнению (9) значения энергии активации при 575-900К составляют 0.22-0.45 эВ (таблица 6). Выше 923К увеличение электропроводности для серии образцов с содержанием Fe0.6 с ростом температуры не наблюдается. Такой тип поведения может быть связан с уменьшением подвижности дырочных носителей заряда за счет тепловых колебаний кристаллической решетки материала. Аррениусовские зависимости, по которым рассчитаны энергии активации по уравнению (9), представлены на рисунке 33.



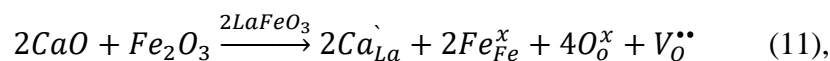
**Рисунок 33.** Температурная зависимость электропроводности в аррениусовских координатах для Fe06 серии. Красными линиями показана линейная аппроксимация данных в соответствии с уравнением (9).

Зависимости высокотемпературной электропроводности для образцов L3C7F5 и L3C7F6 при различных парциальных давлениях кислорода в аррениусовских координатах представлены на рисунке 34. Исследуемые соединения демонстрируют термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур и парциальных давлениях кислорода. Следует отметить, что для обоих составов наблюдается рост электропроводности с увеличением парциального давления кислорода. Из этого можно сделать вывод, что основными носителями заряда в исследуемых перовскитах являются дырки, которые локализованы на катионах железа ( $Fe^{4+}$  или  $Fe_{Fe}^{\bullet}$ ), образующиеся в соответствии со следующим квазихимическим уравнением:



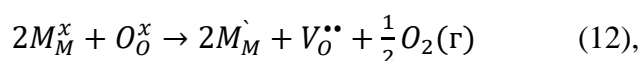
где  $Fe_{Fe}^x$  - катион  $Fe^{3+}$  в регулярной позиции;  $Fe_{Fe}^{\bullet}$  - катион  $Fe^{4+}$  в позиции  $Fe^{3+}$ ;  $V_O^{\bullet\bullet}$  - вакансия кислорода;  $O_O^x$  - ион кислорода в регулярной позиции.

Следует отметить, что процессы потери кислорода с ростом температуры и вследствие понижения парциального давления кислорода в газовой фазе являются причиной образования кислородных вакансий. Кислородные вакансии в анионной подрешетке перовскита также могут образовываться при гетеровалентном замещении катионов  $La^{3+}$  на  $Ca^{2+}$ :



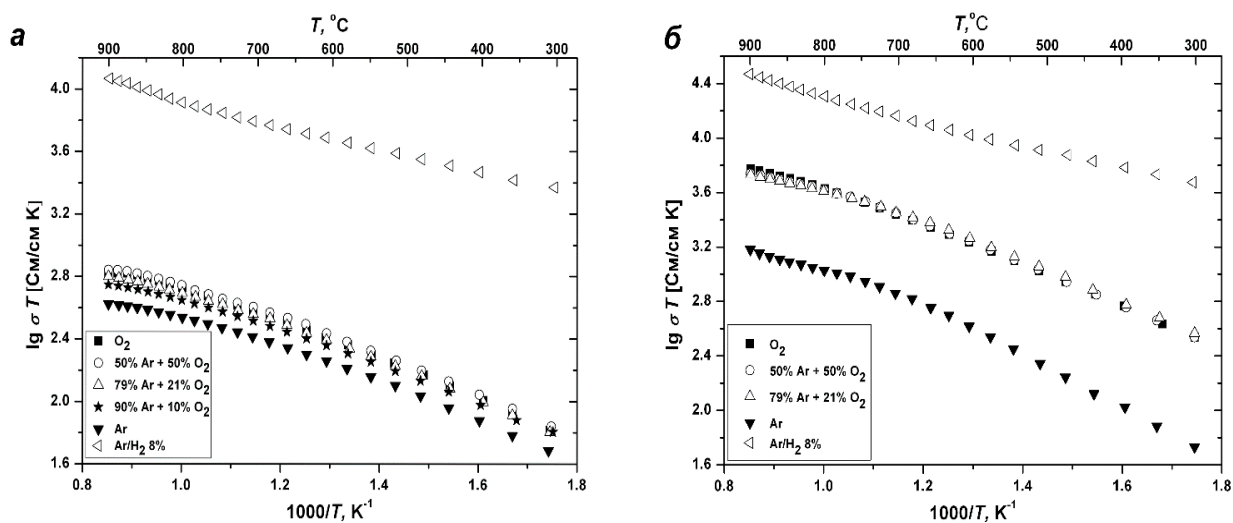
где  $Ca_{La}$  - катион кальция в регулярной позиции катиона лантана.

При переходе к восстановительной атмосфере Ar/H<sub>2</sub>(8%) для обоих образцов наблюдается резкое увеличение электропроводности. Так, для образца L3C7F56 наблюдается рост электропроводности от 4.6 См/см до 25 См/см, а для L3C7F5 - от 0.5 См/см до 10 См/см при 1173К при переходе от воздушной атмосферы к Ar/H<sub>2</sub>. Причиной такого поведения может являться смена типа проводимости с *p*- на *n*- при восстановлении части катионов Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>5+</sup> и/или Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> в соответствии со следующим квазихимическим уравнением:



где  $M_M^x$  - катион Mo<sup>6+</sup> или Fe<sup>3+</sup> в регулярной позиции;  $M_M$  - катион Mo<sup>5+</sup> или Fe<sup>2+</sup> в позиции Mo<sup>6+</sup> или Fe<sup>3+</sup>, соответственно.

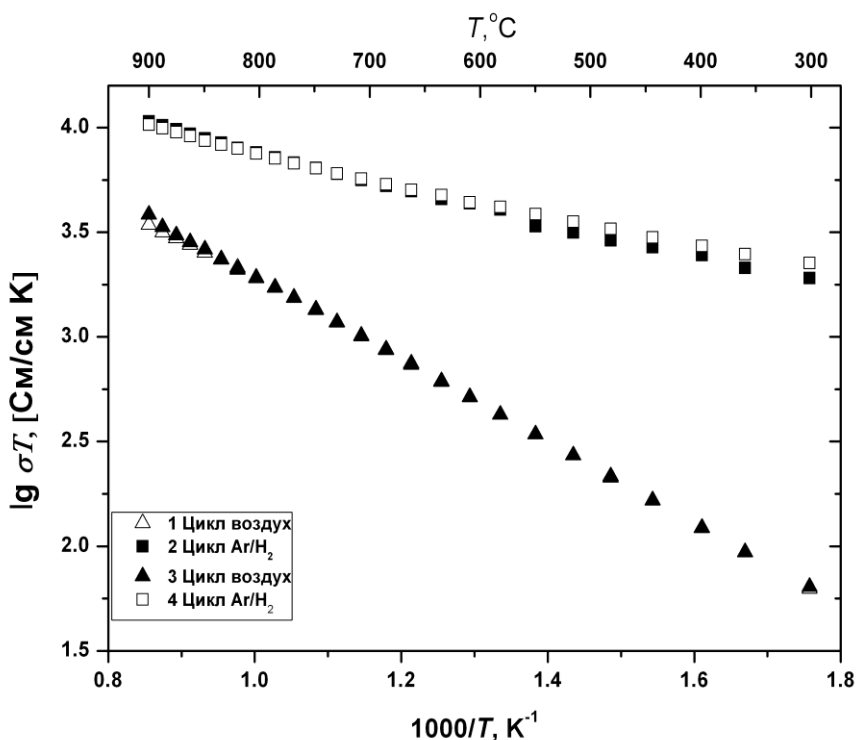
Смена типа проводимости с *p*- на *n*-тип наблюдается также для других Fe-содержащих перовскитов, в частности, для SrFe<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>, который демонстрирует более высокую электропроводность в восстановительной атмосфере, чем на воздухе [115].



**Рисунок 34.** Температурные зависимости электропроводности L3C7F5 (а) и L3C7F6 (б) при различных парциальных давлениях кислорода.

Резкий рост электропроводности в восстановительной атмосфере можно было бы объяснить образованием металлического железа и/или молибдена при восстановлении перовскита, а также высокопроводящих оксидов (например, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Такой тип поведения демонстрируют перовскиты состава La<sub>0.5-x</sub>Sr<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>, которые частично восстанавливаются до α-Fe в атмосфере водорода [116]. Однако после измерений

электропроводности в восстановительной атмосфере из данных РФА следует, что основной является фаза со структурой перовскита и образцы не содержат в своем составе восстановленных оксидов и/или металлов. Для L3C7F5 нами было проведено *in situ* редокс-циклирование в измерительной ячейке атмосферы от восстановительной атмосферы к окислительной (искусственный воздух 20% O<sub>2</sub>; 80% Ar) и обратно до восстановительной. Результаты измерений электропроводности (рисунок 35) показывают, что электропроводность образца стабильна при такой циклической смене атмосферы. Из этого следует, что механизм электропроводности, вероятно, также обратим, и в результате чего происходит переключение между *p*- и *n*- типами проводимости. Это является ключевым моментом, обуславливающим возможность применения таких оксидов в качестве электродов для СТОТЭ, где обратимое изменение подачи анодных и катодных газовых потоков на электроды является одним из важных преимуществ перед традиционными ТОТЭ.

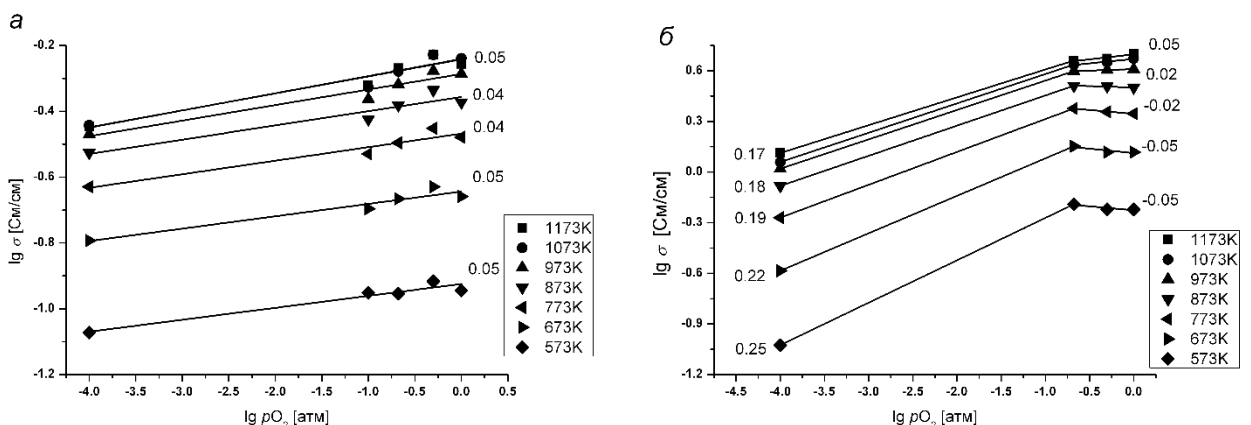
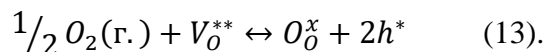


**Рисунок 35.** Температурные зависимости электропроводности L3C7F5 при циклировании в атмосфере воздуха и 8% Ar/H<sub>2</sub>.

Для более подробного анализа изменения электропроводности от  $p_{O_2}$  и изучения механизма взаимодействия перовскитов с кислородом из газовой фазы были построены изотермы электропроводности в зависимости от  $p_{O_2}$  в билогарифмических координатах (рисунок 36). Нужно отметить, что исследуемые образцы демонстрируют различный

характер поведения этих зависимостей. Электропроводность образца L3C7F5 (рисунок 36а) практически не зависит от парциального давления кислорода во всём изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода (тангенс угла наклона составляет  $0.05 \pm 0.01$ ). Напротив, на зависимостях для L3C7F6 (рисунок 36б) можно увидеть два участка, где тангенс угла наклона при низких парциальных давлениях кислорода уменьшается с ростом температуры от 0.25 до 0.17. Положительный наклон lg-lg кривых, по-видимому, можно связать с образованием дырок при внедрении газообразного кислорода в позиции кислородных вакансий. Согласно этому, различное поведение двух перовскитов, вероятно, можно объяснить различной склонностью к образованию кислородных вакансий в их структурах. Из кристаллохимии оксидов Fe, Mg и Mo следует, что кислородные вакансии могут образовываться лишь в парах Fe-O-Fe, но не в парах Mg-O-M или Mo-O-M (M=Fe, Mg, Mo). Соответственно для перовскита L3C7F56 можно ожидать большей склонности к образованию кислородных вакансий с ростом температуры и понижении парциального давления кислорода в силу статистически большего количества пар Fe-O-Fe в нем [111].

Для L3C7F56 (рис. 36б) тангенс угла наклона зависимости электропроводности от  $p_{O_2}$  при 573...673K в интервале парциальных давлений  $10^{-4} \dots 0.21$  атм составляет  $\sim 1/4$ . Такое поведение ( $\sigma \propto p_{O_2}^{1/4}$ ) может отвечать процессу внедрения кислорода в анионную подрешетку, что описывается следующим квазихимическим уравнением [117]:

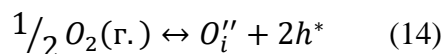


**Рисунок 36.** Зависимость электропроводности L3C7F5 (а) и L3C7F6(б) от парциального давления кислорода при различных температурах (цифрами указан тангенс угла наклона соответствующих прямых).

Следует отметить, что повышение температуры от 773K до 1173K приводит к уменьшению тангенса угла наклона изотерм проводимости до  $\sim 1/6$ , вследствие чего



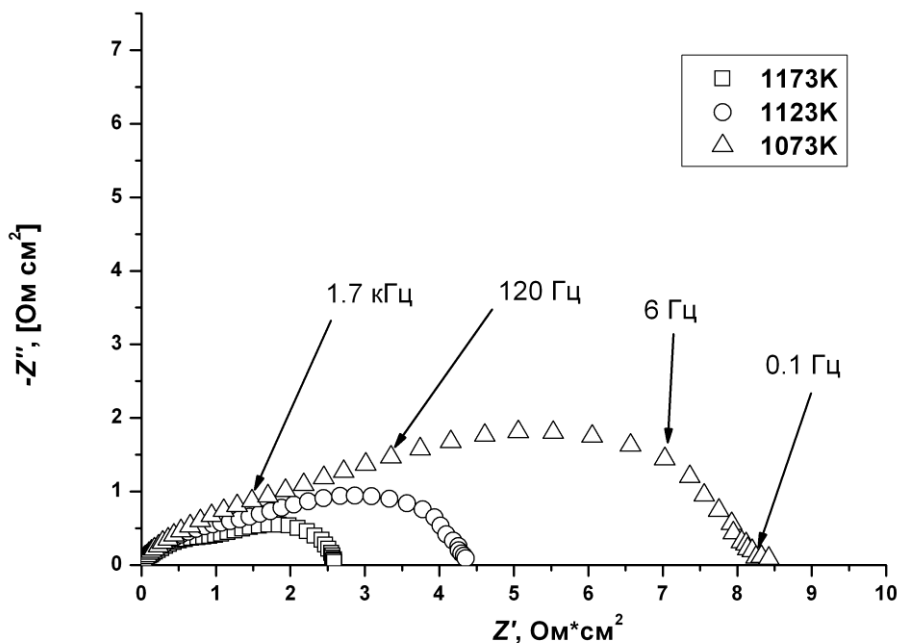
внедрение кислорода из газовой фазы в кристаллическую решетку оксида могло бы происходить путем образования междоузельного кислорода [118]:



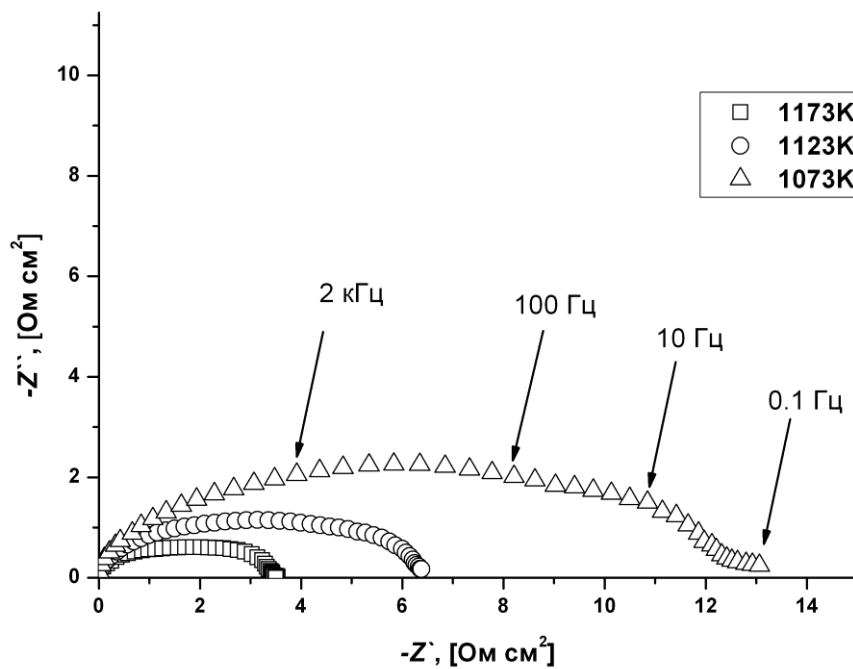
Однако в структуре перовскита образование междоузельного кислорода невозможно вследствие геометрических затруднений, поэтому описание соответствующих участков  $\lg(\sigma)\text{-}\lg(p_{O_2})$  кривых в рамках этой модели некорректно. Из литературы известно, что перовскит  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  также демонстрирует зависимость тангенса угла наклона  $\lg\text{-}\lg$ -кривых  $1/6$  в области высоких парциальных давлений кислорода [115].

### 3.1.6. Электрохимическая активность $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ в реакции восстановления кислорода на воздухе

На рисунках 37 и 38 представлены спектры электродного импеданса, которые отнормированны на сопротивление электролита для симметричных ячеек перовскит/GDC/перовскит с пористым электродным материалом на основе перовскитов L3C7F5 и L3C7F6 (раздел 2.2.10).



**Рисунок 37.** Спектры электродного импеданса L3C7F5 на воздухе при температурах 1123К, 1073К и 1023К.

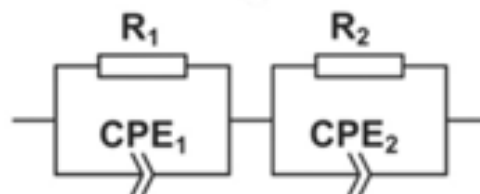


**Рисунок 38.** Спектры электродного импеданса L3C7F56 на воздухе при температурах 1123K, 1073K и 1023K.

Для описания полученных спектров импеданса была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), представленная на рисунке 39. Эквивалентная схема состоит из последовательно соединенных двух резисторов ( $R1$  и  $R2$ ), соединенных параллельно с двумя элементами постоянной фазы ( $CPE1$  и  $CPE2$ ), соответственно. Импеданс  $CPE$  может быть выражен как:

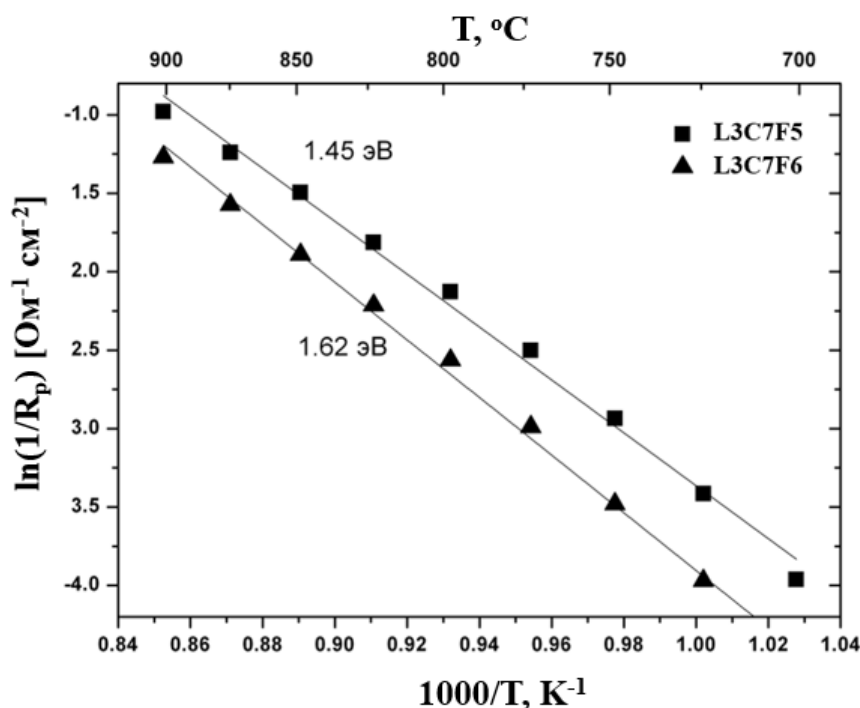
$$Z_{CPE} = 1/(A \cdot (j\omega)^P) \quad (15),$$

где  $A$  - коэффициент пропорциональности,  $j$  - мнимая единица,  $\omega$  - угловая частота и  $P$  - экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение [119].



**Рисунок 39.** Эквивалентная электрическая схема, используемая для описания спектров импеданса, приведенных на рисунках 37 и 38.

Следует отметить, что величины поляризационного сопротивления ( $R_p$ ), определяемые как сумма величин  $R_1$  и  $R_2$  с учетом нормирования на площадь электрода, при температуре 1173К для обоих составов L3C7F5 и L3C7F56 составляют 2.7 Ом·см<sup>2</sup> и 3.6 Ом·см<sup>2</sup>, соответственно. Полученные величины являются относительно большими по сравнению  $R_p$  для традиционных катодных материалов на основе (La,Sr)MnO<sub>3</sub> [120], но вполне достаточными для протекания реакции восстановления кислорода. Температурные зависимости  $R_p$  для изученных перовскитов представлены на рисунке 40.

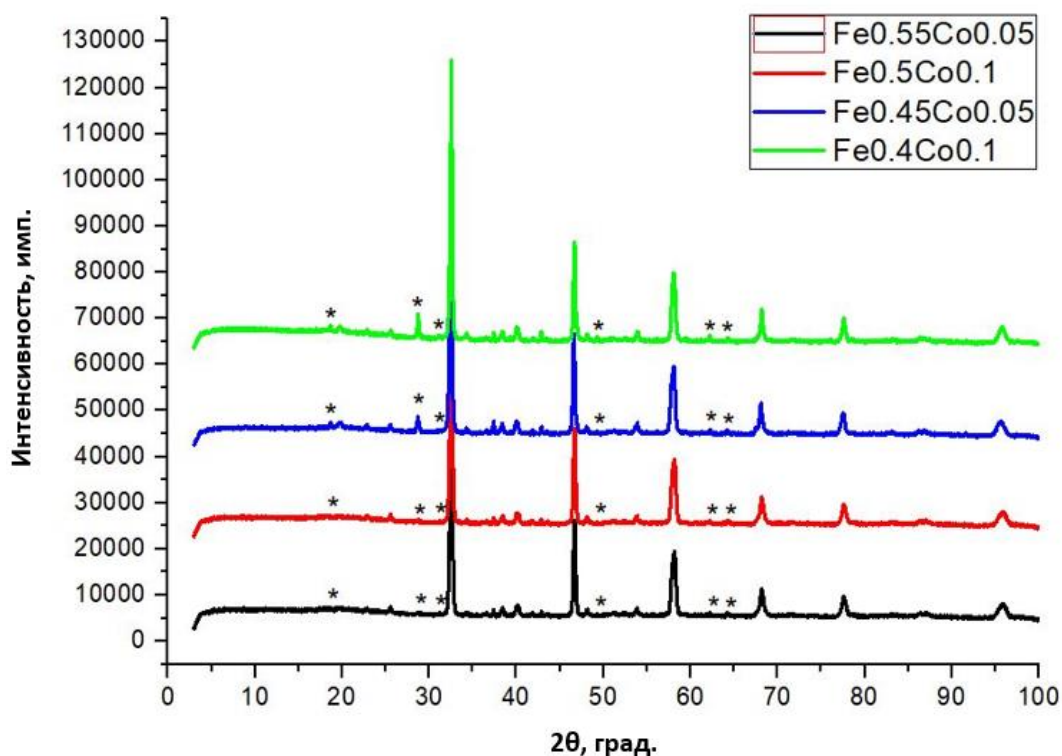


**Рисунок 40.** Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления  $R_p$  для электродных материалов L3C7F5 и L3C7F6. Сплошные линии показывают линейную аппроксимацию данных в соответствии с уравнением Аррениуса.

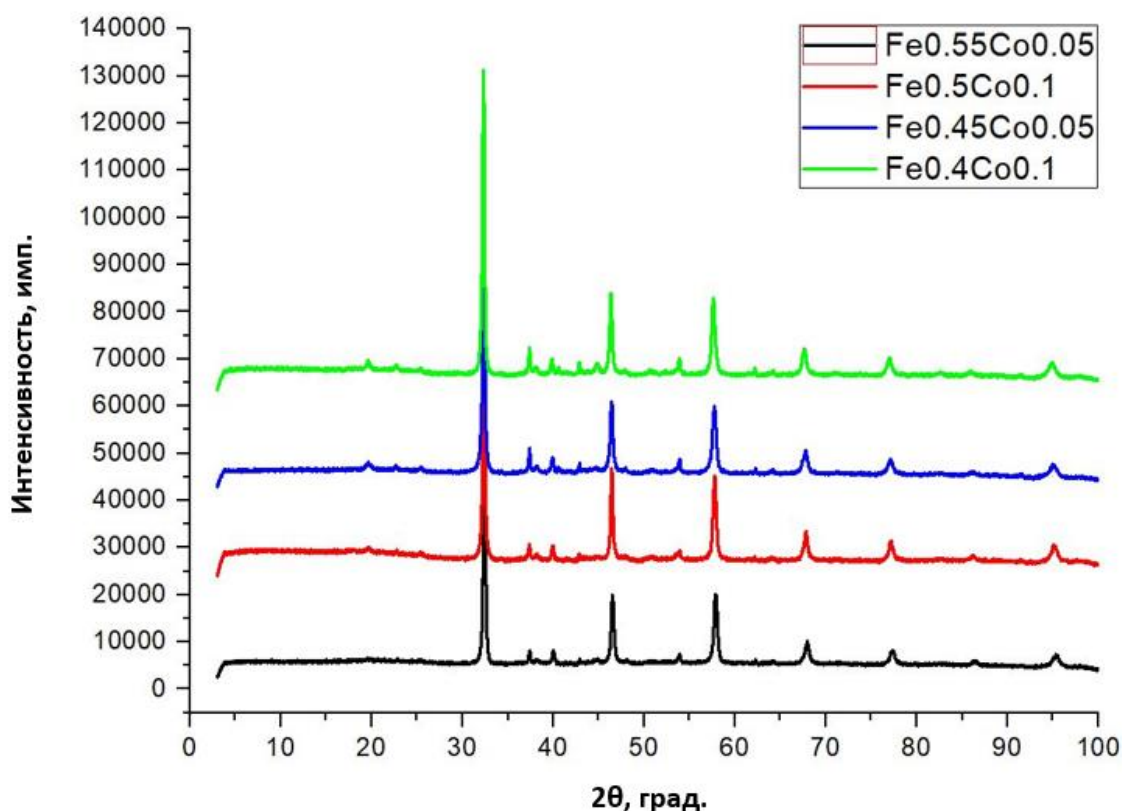
Энергия активации  $E_a$  реакции восстановления кислорода составляет 1.45 и 1.62 эВ для составов L3C7F5 и L3C7F56, соответственно. Это сопоставимо с данными для катодных материалов на основе перовскитов 3d-металлов [121]. Следует отметить, что дальнейшее повышение электрохимической активности исследуемых материалов в реакции восстановления кислорода может быть связано с оптимизацией микроструктуры границы электрод/электролит, а также с модификацией их химического состава, в частности, введением в состав перовскита катионов кобальта.

3.1.7. Синтез и характеристика  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ )

Из литературы известно, что введение небольшого количества катионов кобальта в состав катодного материала способствует улучшению электрохимической активности в реакции восстановления кислорода благодаря тому, что кобальтсодержащие перовскиты имеют высокую электронную и, главное, кислород-ионную проводимость [22]. С целью улучшения электрохимических характеристик электродных материалов на основе перовскитов L3C7F5 и L3C7F56 на воздухе нами был проведен синтез кобальт-замещенных составов  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ). Его проводили золь-гель методом при двух последовательных отжигах: при 1173К в течение 12 часов и при 1373К в атмосфере воздуха в течение 5 часов.



**Рисунок 41.** Рентгенограммы образцов  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ). Символом «\*» отмечены рефлексии, относящиеся к примесной фазе  $CaMoO_4$  (ICDD PDF#29-351).



**Рисунок 42.** Рентгенограммы образцов  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ) после отжига в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (10%) при  $900^\circ\text{C}$  в течении 24 часов.

На дифрактограммах (рисунок 41) полученных образцов, помимо рефлексов основной перовскитной фазы, присутствуют малоинтенсивные рефлексы (<1%)  $\text{CaMoO}_4$ . Отражения, относящиеся к перовскитной фазе, были проиндексированы в ромбической сингонии с параметрами, указывающими на образование структуры типа  $\text{GdFeO}_3$  (пространственная группа  $Pnma$ ,  $a \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}}$ ;  $b \approx 2a_{\text{пер}}$ ;  $c \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}}$ , где  $a_{\text{пер}}$  - параметр элементарной ячейки кубического перовскита). Катионный состав полученных образцов был подтвержден данными РСМА. Параметры элементарных ячеек перовскитов, их катионный состав из данных РСМА вместе с их сокращенными обозначениями приведены в таблице 7. Для образцов  $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}$  и  $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.1}$  наблюдается небольшое снижение объема ячейки с ростом содержания кобальта. Это, вероятно, связано с меньшим ионным радиусом катионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $r=0.61 \text{ \AA}$  для высокоспинового и  $0.545 \text{ \AA}$  для низкоспинового состояния [63]) по сравнению с радиусом катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r=0.645 \text{ \AA}$  [63]). Для образцов  $\text{Fe}_{0.55}\text{Co}_{0.05}$  и  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$  наблюдается противоположная тенденция – рост объема элементарной ячейки с увеличением содержания кобальта. Это можно связать с изменением (уменьшением) кислородного содержания перовскитной фазы с ростом концентрации кобальта. Действительно, большее содержание катионов Fe/Co в этих образцах (60% от общего

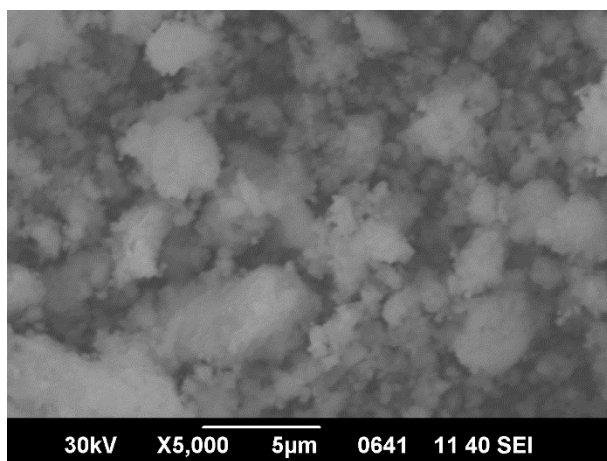
количества В-катионов) увеличивает количество пар (Fe/Co)-O-(Fe/Co) что, соответственно, может привести к образованию перовскитов с большим кислородным дефицитом.

Так как исследуемые перовскиты могут быть использованы в качестве электродного материала в СТОТЭ, важно, чтобы они сохраняли фазовую стабильность в восстановительных условиях. С целью изучения устойчивости полученных перовскитов в восстановительной атмосфере был проведен их отжиг в потоке Ar/H<sub>2</sub> (10%) при 1173 К в течение 24 ч. Данные РФА после выдерживания в восстановительной атмосфере свидетельствуют о том, что образцы устойчивы в данных экспериментальных условиях (рисунок 42). Следует отметить, что после отжига в Ar/H<sub>2</sub> (10%) количество примесной фазы СаМоО<sub>4</sub> существенно снижается (рисунки 41 и 42).

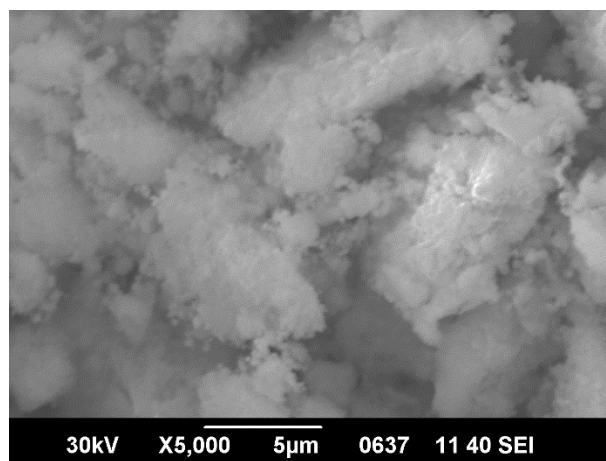
**Таблица 7.** Параметры и объемы элементарных ячеек, а также катионный состав по данным РСМА перовскитов  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ).

Маркировка образца	Номинальный катионный состав	Катионный состав по данным РСМА	Параметры (Å) и объем (Å <sup>3</sup> ) элементарной ячейки
$\text{Fe}_{0.55}\text{Co}_{0.05}$	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.55}\text{Co}_{0.05}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}$	$\text{La}_{0.29}\text{Ca}_{0.69}\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.05}\text{Mo}_{0.26}\text{Mg}_{0.23}$	$a = 5.5270(1);$ $b = 7.7626(1);$ $c = 5.4741(1);$ $V = 234.860(5)$
$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}$	$\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.72}\text{Fe}_{0.48}\text{Co}_{0.09}\text{Mo}_{0.22}\text{Mg}_{0.19}$	$a = 5.5366(2);$ $b = 7.7761(3);$ $c = 5.4848(2);$ $V = 236.14(2)$
$\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}$	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Mo}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}$	$\text{La}_{0.30}\text{Ca}_{0.72}\text{Fe}_{0.41}\text{Co}_{0.05}\text{Mo}_{0.28}\text{Mg}_{0.25}$	$a = 5.5353(1);$ $b = 7.7759(2);$ $c = 5.4799(2);$ $V = 235.87(1)$
$\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.1}$	$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mo}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}$	$\text{La}_{0.31}\text{Ca}_{0.71}\text{Fe}_{0.38}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_{0.26}\text{Mg}_{0.25}$	$a = 5.5284(1);$ $b = 7.7706(1);$ $c = 5.4780(2);$ $V = 235.336(4)$

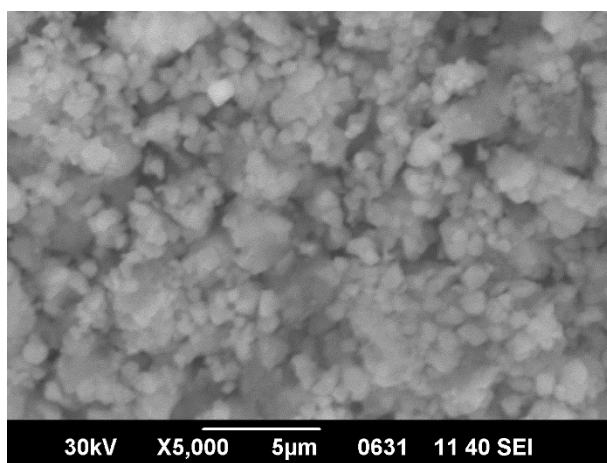
На рисунке 43 приведены изображения микроструктуры синтезированных образцов, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Видно, что средний размер частиц для серии  $(\text{Fe,Co})_{0.6}$  составляет  $\sim 1$  мкм, однако для серии  $(\text{Fe,Co})_{0.5}$  наблюдается меньший средний размер частиц ( $< 0.5$  мкм). Следует отметить, что несмотря на то, что в серии  $(\text{Fe,Co})_{0.5}$  образуются частицы меньшего размера, они склонны образовывать агломераты, размер которых превышает 5 мкм.



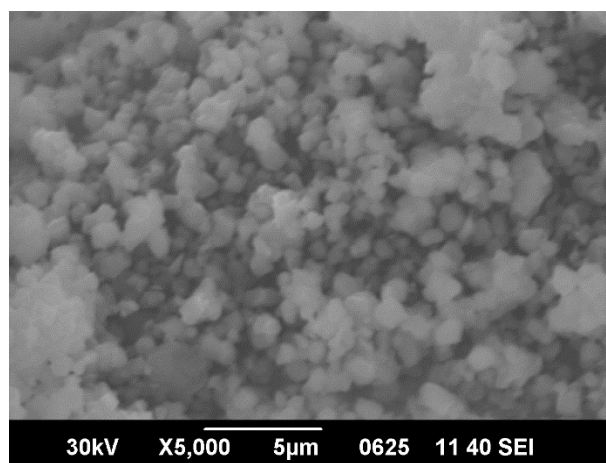
$Fe_{0.4}Co_{0.1}$



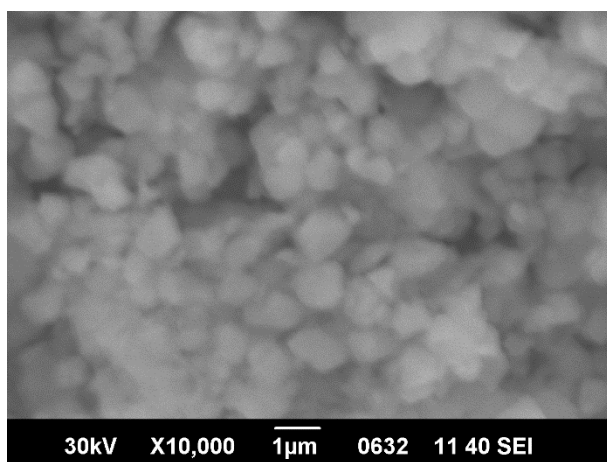
$Fe_{0.45}Co_{0.05}$



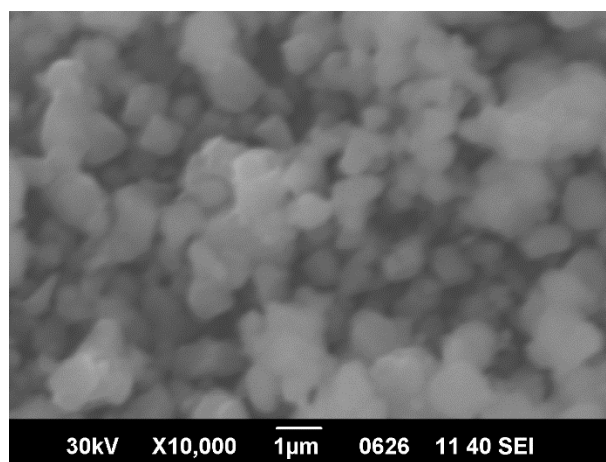
$Fe_{0.5}Co_{0.1}$



$Fe_{0.55}Co_{0.05}$



$Fe_{0.5}Co_{0.1}$



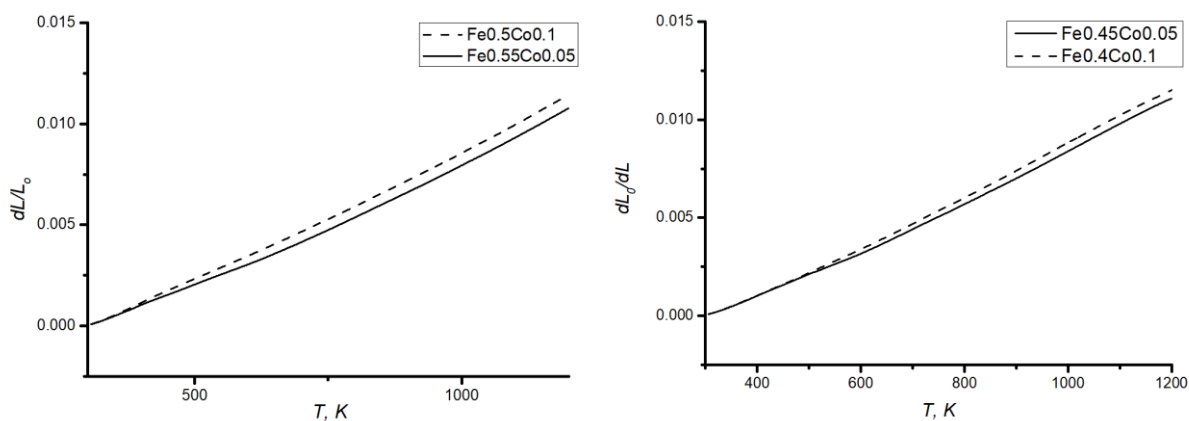
$Fe_{0.55}Co_{0.05}$

**Рисунок 43.** РЭМ-изображения микроструктуры образцов  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ) при различном увеличении.



3.1.8. Высокотемпературное термическое расширение  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ).

Дилатометрические кривые на воздухе синтезированных образцов приведены на рисунке 44. Величины КТР всех образцов на воздухе лежат в интервале 12.6-13.1 ppm K<sup>-1</sup>, что сопоставимо с величиной КТР твердого электролита GDC (12.5 ppm K<sup>-1</sup>). Составы с высоким содержанием Со обладают немного более высокими значениями КТР по сравнению с таковыми для образцов с низким содержанием Со (например, 12.6 ppm K<sup>-1</sup> для Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub> и 13.1 ppm K<sup>-1</sup> для Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub>). Это, вероятно, связано с наличием переходов между низко- и высокоспиновыми состояниями катиона Со<sup>3+</sup> с ростом температуры [63].

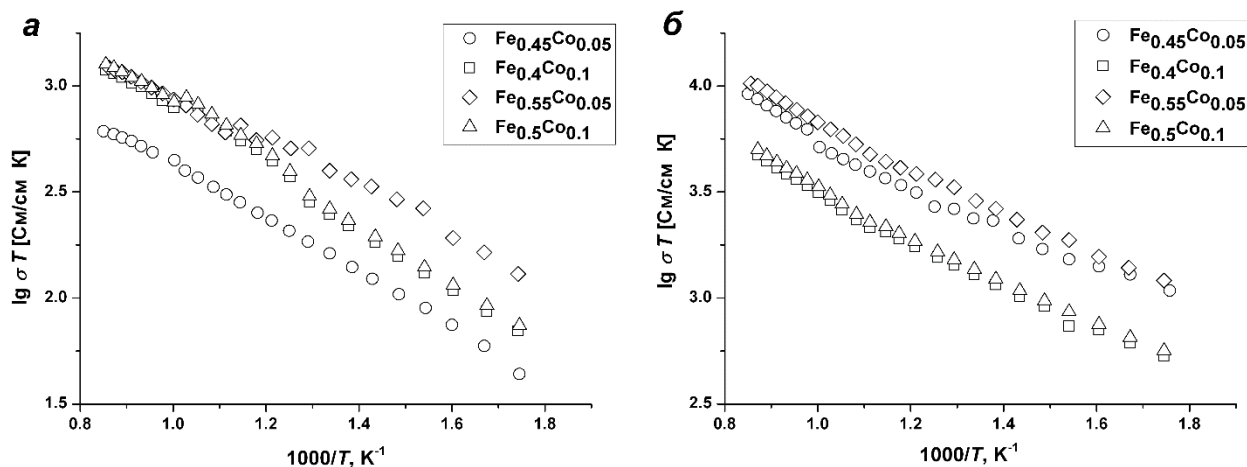


**Рисунок 44.** Дилатометрические кривые образцов Fe<sub>0.55</sub>Co<sub>0.05</sub>, Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.1</sub>, Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub>, Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub> на воздухе.

3.1.9. Высокотемпературная электропроводность  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ).

Температурная зависимость электропроводности образцов  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x=0.05$  и  $0.1$ ) на воздухе представлена на рисунке 45а. Следует отметить, что величина электропроводности при 1173К образцов Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub> (0.5 См/см) и Fe<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub> (1.0 См/см) оказывается сравнима с таковой для недопированного состава (0.5 См/см), тогда как образцы Fe<sub>0.55</sub>Co<sub>0.05</sub> (1.0 См/см) и Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.1</sub> (1.0 См/см) демонстрируют меньшую электропроводность, чем L3C7F56 (4.6 См/см). В восстановительной атмосфере (рисунок 45б) наблюдается увеличение электропроводности в несколько раз. Наибольшего значения при 1173К электропроводность достигает для образца Fe<sub>0.55</sub>Co<sub>0.05</sub> (8.8 См/см). Таким образом,

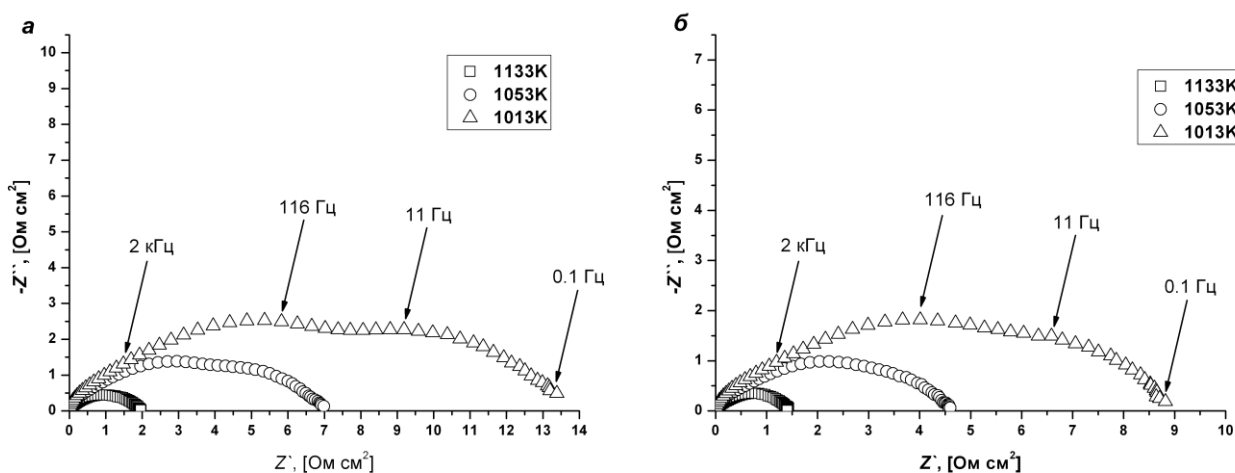
частичное замещение железа на кобальт в перовскитах L3C7F5 и L3C7F56 не приводит к увеличению их электропроводности ни на воздухе, ни в восстановительной атмосфере.



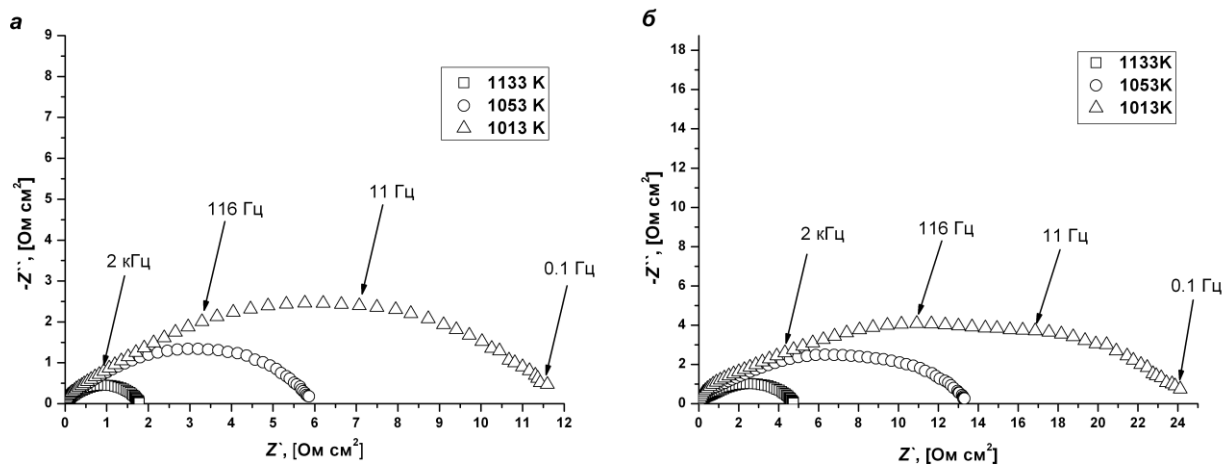
**Рисунок 45.** Температурная зависимость электропроводности кобальтсодержащих образцов на воздухе (а) и в Ar/H<sub>2</sub> (8%) (б).

### 3.1.10. Электрохимическая активность $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ и $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$ ( $x = 0.05$ и $0.1$ ).

На рисунках 46 и 47 представлены спектры электродного импеданса, которые отнормированы на величину сопротивления электролита при 1013К, 1053К и 1133К на воздухе симметричных ячеек электрод/GDC/электрод, где в качестве электродных материалов были использованы перовскиты состава  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.6-x}Co_xMg_{0.175}Mo_{0.225}O_{3-\delta}$  ( $x=0.05$  и  $0.1$ ).

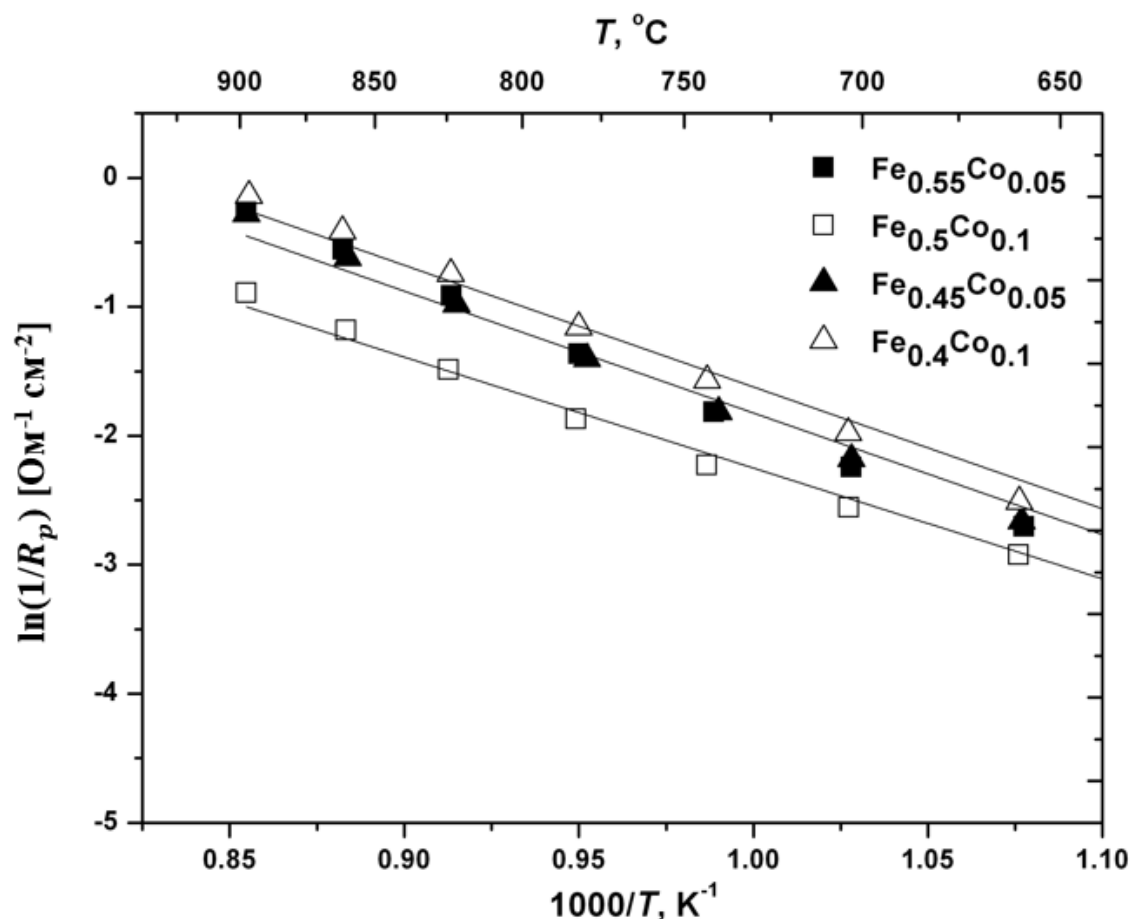


**Рисунок 46.** Спектры электродного импеданса  $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5-x}Co_xMg_{0.25}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ ,  $x=0.05$  (а) и  $0.1$  (б) на воздухе при температурах 1013К, 1053К и 1133К.



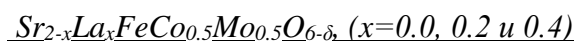
**Рисунок 47.** Спектры электродного импеданса  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x=0.05$  (а) и 0.1 (б) на воздухе при температурах 1013К, 1053К и 1133К.

Для описания спектров импеданса при высоких температурах была использована ЭЭС, представленная на рисунке 39. Величины поляризационного сопротивления, рассчитанные исходя из ЭЭС, как сумма сопротивлений высокочастотных и низкочастотных участков ( $R_1$  и  $R_2$ ) с учетом нормирования на площадь электрода, при 1173К для образцов  $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}$ ,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$ ,  $\text{Fe}_{0.55}\text{Co}_{0.05}$  и  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$  составили  $1.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $2.7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $1.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $3.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , соответственно. Из полученных данных можно сделать вывод, что частичное замещение железа на кобальт способствует снижению величины  $R_p$  границы электродный материал/GDC в несколько раз (для L3C7F5 и L3C7F56  $R_p$  при 1173К составляют  $2.7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $3.6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , соответственно). Следует отметить, что данный эффект проявляется только в случае составов с небольшим ( $x=0.05$ ) замещением железа на кобальт, тогда как величины  $R_p$  для  $x=0.1$  близки к таковым для незамещенных перовскитов. Температурные зависимости  $R_p$  для изученных составов представлены на рисунке 48. Следует отметить, что при увеличении степени замещения Fe на Co ( $x$ ) происходит снижение энергии активации ( $E_a$ ) с 1.45 эВ ( $x=0.0$ ) до 1.23 эВ ( $x=0.05$ ) и с 1.09 эВ ( $x=0.1$ ) для  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и 1.62 эВ ( $x=0.0$ ) до 1.26 эВ ( $x=0.05$ ) и 1.15 эВ ( $x=0.1$ ) для  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ . Дальнейшее улучшение электрохимической активности исследуемых материалов в реакции восстановления кислорода может быть связано с использованием технологических подходов, направленных на оптимизацию микроструктуры границы электрод/электролит.



**Рисунок 48.** Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления  $R_p$  для электродных материалов на основе кобальтсодержащих перовскитов. Сплошные линии показывают линейную аппроксимацию данных в соответствии с уравнением Аррениуса.

### 3.2. Синтез и высокотемпературные свойства перовскитов

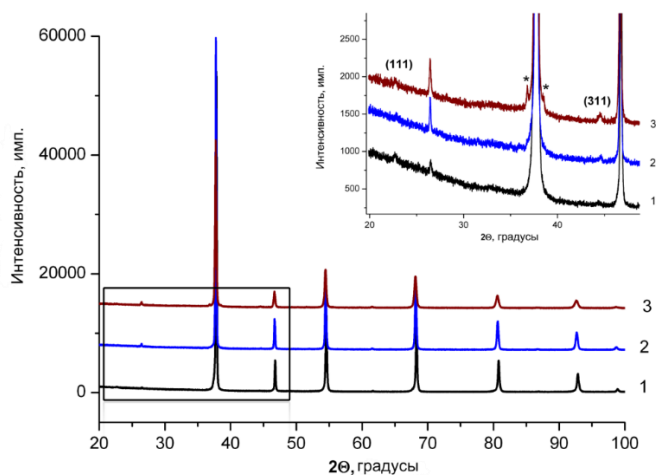


Как отмечалось в обзоре литературы, среди однофазных оксидных соединений с точки зрения потенциального применения в качестве электродов СТТЭ наиболее перспективными являются материалы на основе  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFM). Такие фазы демонстрируют высокую стабильность при окислительно-восстановительном циклировании благодаря возможности гибкого изменения степени окисления и координационного окружения катионов железа. Кроме того, материалы на основе SFM обладают высокой электропроводностью как в окислительных, так и восстановительных условиях, а также сменой типа электронно-дырочной проводимости при окислительно-восстановительном циклировании [1]. Было проведено исследование составов с частичным замещением катионов Fe на Co в SFM:  $Sr_2Fe_{1.5-x}Co_xMo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFCM,  $x = 0, 0.5, 0.75, 1$ ) и

показано, что электропроводность этих перовскитов выше, чем у SFM, а удельная мощность топливной ячейки при использовании в качестве топлива смеси 0.5%H<sub>2</sub>S-3%Н<sub>2</sub> в случае электродов SFCM (x=0.5) в 1.5 раза больше по сравнению с характеристиками ячейки с электродами SFM при тех же самых экспериментальных условиях [100]. В рамках настоящей работы мы провели синтез наиболее перспективного состава Sr<sub>2</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>, а также твердого раствора Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> и изучили их высокотемпературные свойства.

### 3.2.1. Фазовый состав и кристаллическая структура Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>, (x=0.0, 0.2 и 0.4)

РФА образцов Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>, x=0.0, 0.2 и 0.4, синтезированных золь-гель методом и отожжённых при 1100°C на воздухе в течение 5 ч., показал, что для x=0.0 и 0.2 образуются однофазные образцы, содержащие фазу со структурой перовскита, тогда как состав при x=0.4 содержит небольшое количество примесной фазы, кристаллизующейся в ромбически искаженном варианте структуры перовскита (рисунок 49). На рентгенограммах всех трех образцов присутствуют очень слабые сверхструктурные рефлексы (<<1%) (см. врезку на рисунке 49), которые свидетельствуют об образовании фазы с удвоенной перовскитной ячейкой ( $a \approx 2 \cdot a_{пер}$ ), что соответствует литературным данным для Sr<sub>2</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> [100], указывающим на образование кубической перовскитной фазы с упорядочением В-катионов в шахматном порядке в структуре перовскита (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ , рисунок 10а).



**Рисунок 49.** Рентгенограммы образцов Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>, x=0.0 (1), 0.2 (2) и 0.4 (3). Сверхструктурные рефлексы, указывающие на удвоение элементарной ячейки ( $a \approx 2 \cdot a_{пер}$ ), показаны во врезке (их индексы приведены в удвоенной перовскитной ячейке). Символами “\*” отмечены рефлексы второй перовскитной фазы на рентгенограмме образца x=0.4

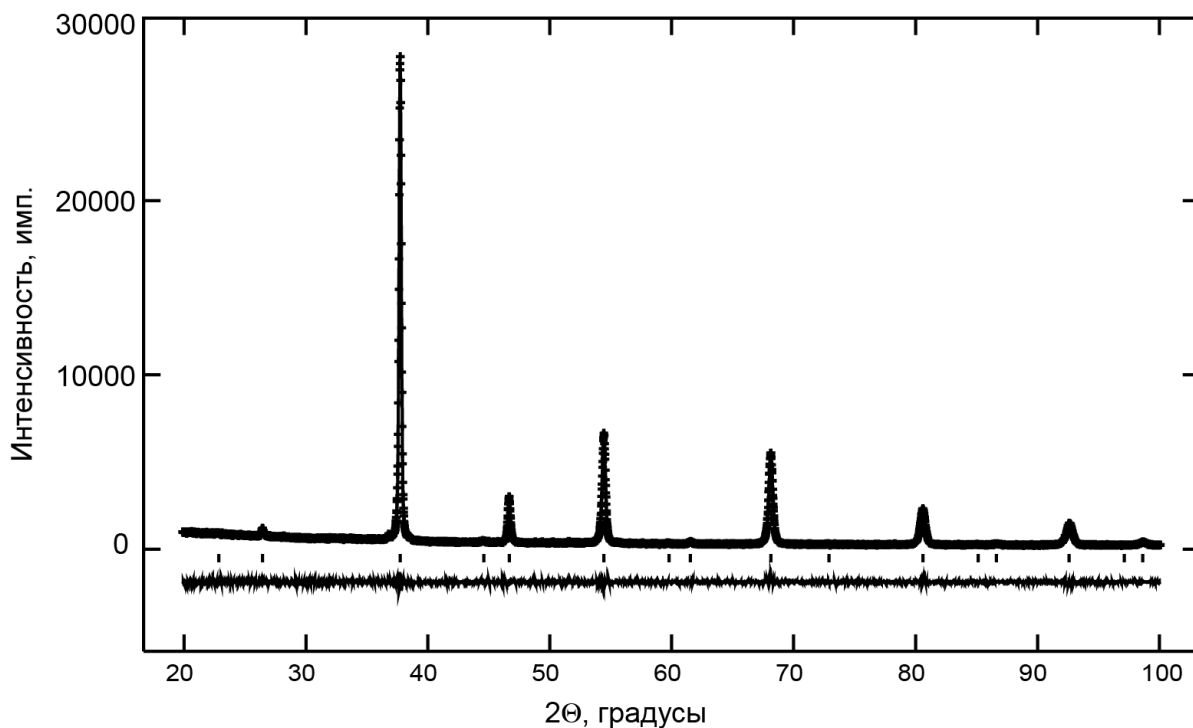
Следует отметить наличие существенной асимметрии рефлексов на рентгенограмме образца  $x=0.0$  по сравнению с образцами  $x=0.2$  и  $0.4$ . Это указывает на присутствие неомогенного распределения катионов и/или кислородных вакансий в кристаллитах данного образца. Нами было проверено возможное понижение симметрии кристаллической структуры перовскитов путем анализа угловой зависимости полуширины рефлексов (FWHM) на их рентгенограммах. Установлено, что данная зависимость имеет монотонный характер, что подтверждает кубическую симметрию полученных перовскитов.

**Таблица 8.** Результаты уточнения кристаллических структур  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$ ,  $0.2$  и  $0.4$  методом Ритвельда по рентгенографическим данным.

	$x=0.0$	$x=0.2$	$x=0.4$
Параметр ячейки, Å	7.80824(8)	7.82224(9)	7.8254(3)
$R_p, R_{wp}, \chi^2$	0.065, 0.101, 5.96	0.039, 0.051, 1.69	0.038, 0.050, 1.48
$U(\text{Sr/La}^1), \times 100 (\text{Å}^2)$	1.69(4)	1.59(2)	1.92(3)
$U(\text{M/Mo}1^2), \times 100 (\text{Å}^2)$	1.7(3)	1.3(2)	1.8(2)
$g(\text{M/Mo}1)$	0.71(2)/0.29(2)	0.778(8)/0.222(8)	0.83(1)/0.17(1)
$U(\text{M/Mo}2^2), \times 100 (\text{Å}^2)$	1.6(3)	1.0(1)	1.6(3)
$g(\text{M/Mo}2)$	0.59(2)/0.41(2)	0.614(8)/0.386(8)	0.57(1)/0.43(1)
$U(\text{O}1), \times 100 (\text{Å}^2)$	2.6(1)	3.15(4)	3.7(1)
$g(\text{O}1)$	1	1	1

<sup>1</sup> Sr/La  $8c$  (1/4,1/4,1/4); <sup>2</sup> M/Mo1  $4a$  (0,0,0); <sup>3</sup> M/Mo2  $4b$  (1/2,1/2,1/2); <sup>4</sup> O1  $24e$  (x,0,0).

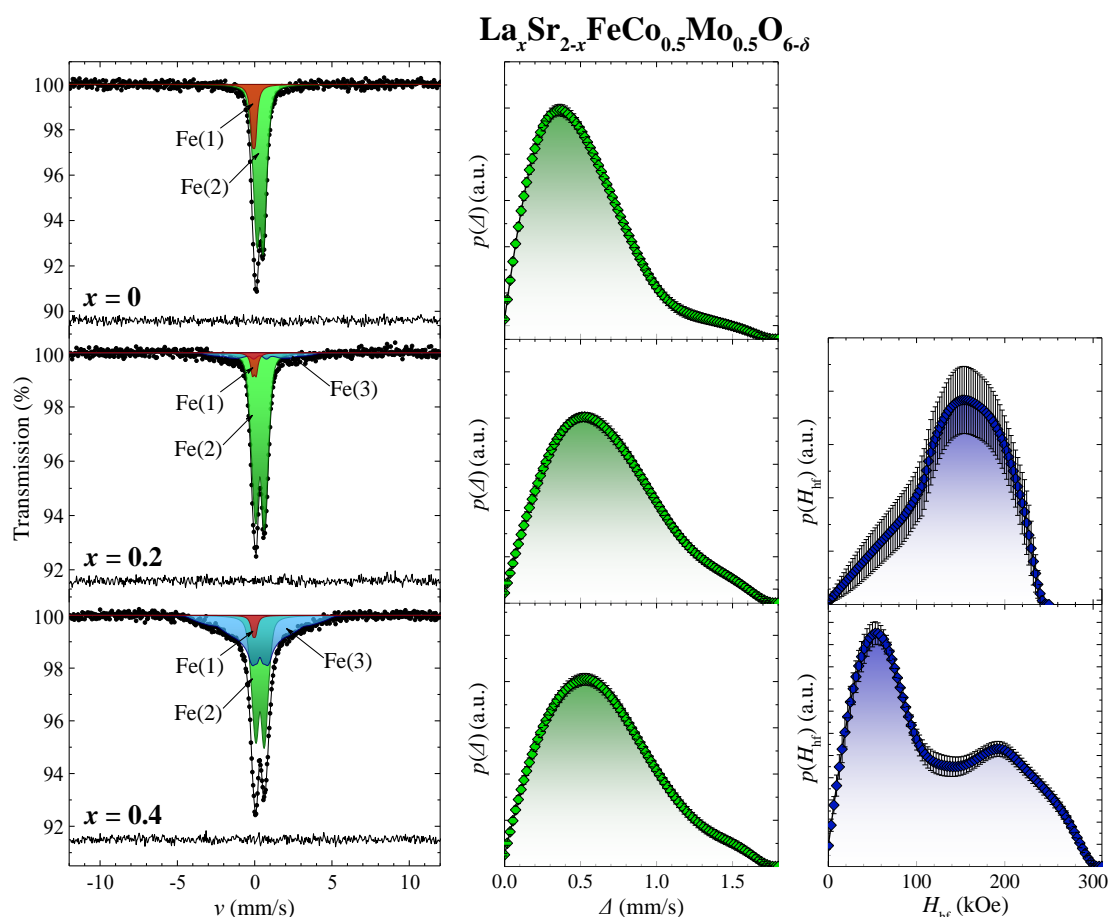
Уточнение кристаллических структур  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$ ,  $0.2$  и  $0.4$  было проведено с использованием модели двойного перовскита в пр.гр.  $Fm\bar{3}m$  (таблица 8). Уточнение заселенностей позиций  $4a$  и  $4b$  в структуре катионами Fe/Co и Mo показало, что катион Mo преимущественно заселяет позицию  $4b$  (таблица 8). Катионный состав перовскитов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$ ,  $0.2$  и  $0.4$ , рассчитанный из результатов уточнения их кристаллических структур, показывает, что содержание молибдена в них немного больше стехиометрического. В качестве примера на рисунке 50 приведены экспериментальная, расчётная и разностные рентгенограммы  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .



**Рисунок 50.** Экспериментальная, расчётная и разностные рентгенограммы  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

*3.2.2. Исследование оксидов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$  и  $0.4$ ) методом Мессбауэровской спектроскопии*

С целью оценки формальной степени окисления железа в полученных перовскитах было проведено исследование образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x = 0.0, 0.2$  и  $0.4$  методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  при комнатной температуре ( $\sim 298$  К).



**Рисунок 51.** (а) Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ ), измеренные при 298 К; Fe(1), Fe(2) и Fe(3) - соответствующие парциальные спектры (см. текст). (б)  $p(\Delta)$  - распределение квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ). (в)  $p(H_{hf})$  - распределение сверхтонких магнитных полей ( $H_{hf}$ ) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

Для всех составов мессбауэровские спектры представляют собой уширенные асимметричные квадрупольные дублеты (рисунок 51а). Кроме того, для составов  $x = 0.2$  и  $0.4$  в "крыльях" наблюдается дополнительное поглощение, связанное с появлением магнитной сверхтонкой структуры. Учитывая специфический профиль полученных спектров, они были представлены в виде суперпозиции квадрупольного дублета Fe(1) с небольшим значением изомерного сдвига ( $\delta$ ), отвечающего катионам  $\text{Fe}^{4+}$ , а также распределения квадрупольных дублетов  $p(\Delta)$  - Fe(2) и распределения  $p(H_{hf})$  - Fe(3) сверхтонких магнитных полей ( $H_{hf}$ ) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  (рисунок 51а). Значения изомерных сдвигов для обоих парциальных спектров Fe(2) и Fe(3) (таблица 9) соответствуют катионам  $\text{Fe}^{3+}$  [110]. Профили восстановленных распределений  $p(\Delta)$  и  $p(H_{hf})$ , представленные на рисунках 51б и 51в, свидетельствуют о том, что во всех исследуемых образцах катионы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют очень неоднородное кристаллическое и магнитное окружение ( $x = 0.2$  и  $0.4$ ). Из распределений были рассчитаны средние значения квадрупольных расщеплений ( $\langle\Delta\rangle$ ) и магнитных сверхтонких полей ( $\langle H_{hf}\rangle$ ), представленные в таблице 9.



**Таблица 9.** Параметры сверхтонких взаимодействий мессбауэровских ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образцах  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4$ ) при  $T = 298 \text{ K}$ .

Образец	Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$ , кОе	$I$ , %
x=0.0	Fe(1)	-0.05(1)	0.19(1)	-	19(1)
	Fe(2)	0.35(1)	0.53(1)*	-	81(1)
x=0.2	Fe(1)	-0.02(2)	0.24(4)	-	6(1)
	Fe(2)	0.34(1)	0.67(1)*	-	82(1)
	Fe(3)	0.35(8)	0.00(7)**	144(8)	12(1)
x=0.4	Fe(1)	-0.03(3)	0.18(4)	-	4(1)
	Fe(2)	0.35(1)	0.65(1)*	-	45(2)
	Fe(3)	0.34(1)	-0.01(2)**	119(3)	51(2)

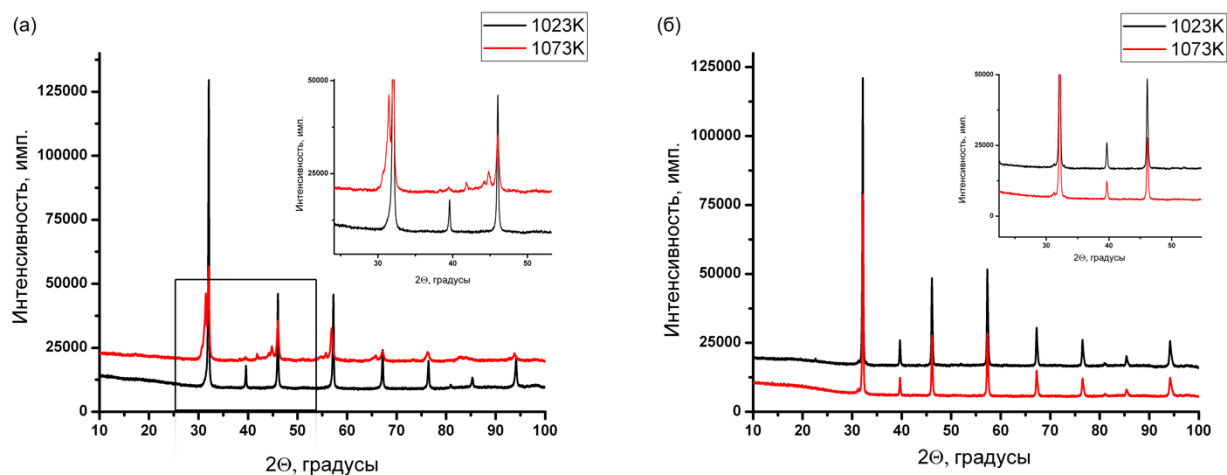
\* полученные из соответствующих распределений средние значения  $\langle \Delta \rangle$  и  $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ ..

\*\* приведена величина квадрупольного смещения  $\epsilon_Q (\approx 1/2\Delta)$

Анализ полученных данных показывает, что с ростом содержания лантана ( $x$ ), наблюдается закономерное уменьшение содержания  $\text{Fe}^{4+}$ . Таким образом, средняя формальная степень окисления катионов железа меняется от +3.20(1) ( $x=0.0$ ) до +3.06(1) ( $x=0.2$ ) и +3.04(1) ( $x=0.4$ ). Учитывая, что в условиях синтеза образцов степени окисления Mo и Co с большой степенью вероятности составляют "+6" и "+3", соответственно, мы оценили индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) исследуемых составов:  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ ,  $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.88}$  и  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$ . Таким образом, образцы с  $x = 0$  и  $0.2$  являются кислород-дефицитными, тогда как образец с  $x = 0.4$  практически стехиометричен.

### 3.2.3. Устойчивость в восстановительной атмосфере $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$ и $0.4$ )

Для изучения устойчивости полученных перовскитов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  в восстановительной атмосфере образцы с  $x=0.0$  и  $0.4$  отжигали в потоке  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) при 1023, 1073, 1123 и 1173K в течение 24 часов при каждой температуре. Из полученных результатов следует, что состав с  $x=0.4$  устойчив после отжига при 1073K, 24 часа, тогда как для состава с  $x=0.0$  в этих условиях распадается с образованием  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{6.5}$  (ICDD PDF #52-1715) и Co (мет) (ICDD PDF #15-806). Однако после отжига при более низкой температуре (1023K) оба состава оказываются устойчивыми (рисунок 52). При этом наблюдается рост параметра элементарной ячейки, что свидетельствует о потере фазой части кислорода. Так, параметр элементарной ячейки для состава с  $x=0.4$  растет от  $a=7.8254(3) \text{ \AA}$  до  $a=7.874(2) \text{ \AA}$ .



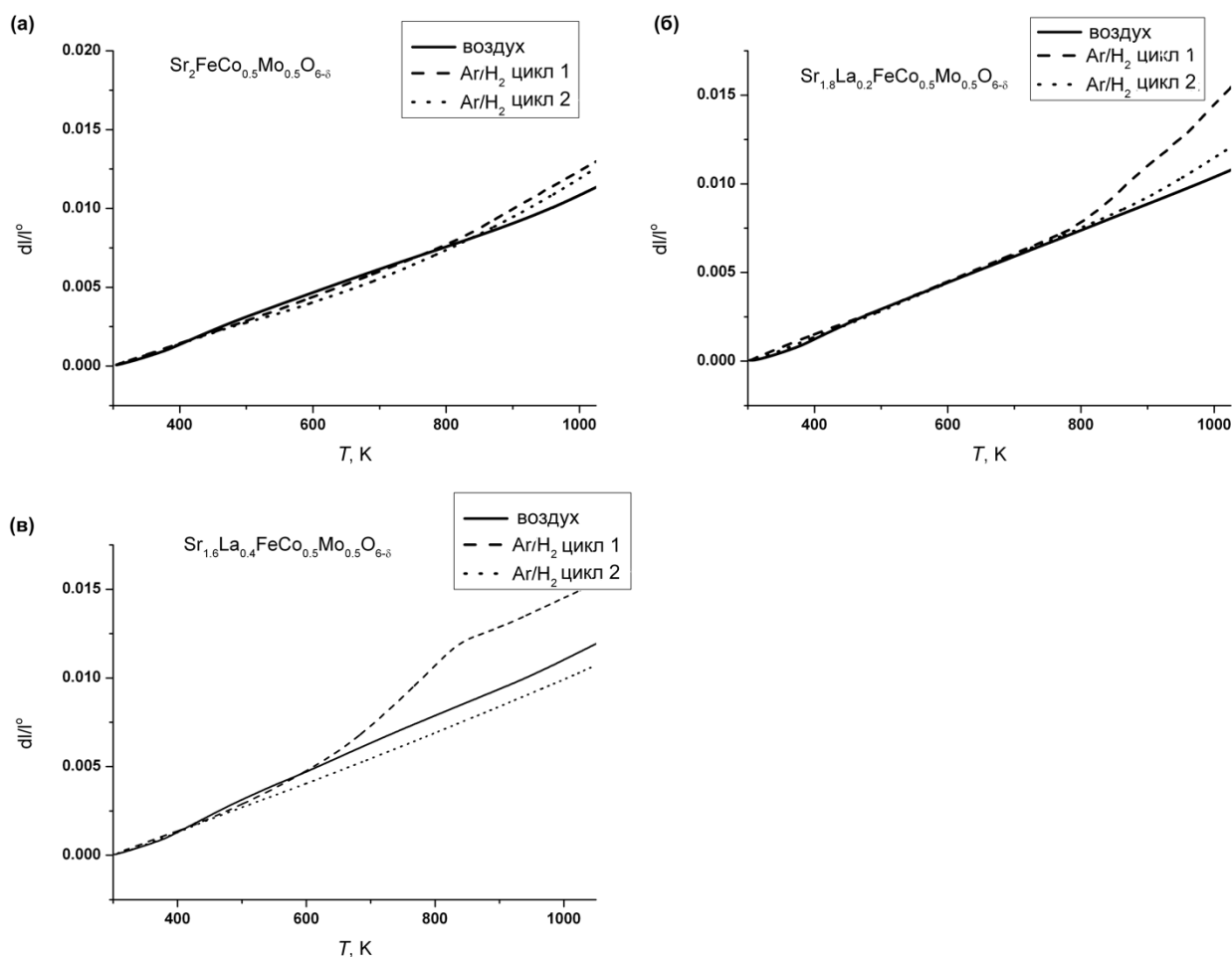
**Рисунок 52.** Рентгенограммы образцов  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$  (а) и  $0.4$  (б) после отжига в атмосфере  $Ag/H_2$  (8%) при 1023К и 1073К в течение 24 часов.

Таким образом, лантан-замещенный  $Sr_2FeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  демонстрирует большую устойчивость восстановительной атмосфере. Меньшая устойчивость перовскита  $Sr_2FeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  в восстановительной атмосфере, вероятно, связана с тем, что, в отличие от состава при  $x=0.4$ , он содержит большее количество катионов  $Fe^{4+}$  (формальная степень окисления железа +3.2), которые достаточно легко восстанавливаются в условиях эксперимента.

#### 3.2.4. Высокотемпературное термическое расширение оксидов $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$ и $0.4$ )

Высокотемпературное термическое расширение керамических образцов  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ,  $x=0.0, 0.2$  и  $0.4$  изучали на воздухе при 298-1273К и в восстановительной атмосфере  $Ag/H_2$  (8%) при 298-1023К. Дилатометрические кривые приведены на рисунке 53. Следует отметить, что эксперименты по изучению термического расширения в восстановительной атмосфере были проведены при циклировании по температуре. На первом этапе керамический образец нагревали в восстановительной атмосфере (цикл 1 на дилатометрических кривых, рисунке 53, а затем охлаждали в дилатометре в токе  $Ag/H_2$  и записывали дилатометрическую кривую еще раз (цикл 2, рисунке 53). Величины КТР в восстановительной атмосфере, приведенные в таблице 10, рассчитаны для второго цикла нагрева. Видно, что дилатометрические кривые, отвечающие этим циклам, отличаются друг от друга. Особенно это относится к образцу с  $x=0.4$  (рисунок 53в) для которого на первом цикле нагрева при  $\sim 610$ К наблюдается начало процесса восстановления, которое завершается при  $\sim 823$ К. При дальнейшем нагреве образец демонстрирует линейное расширение, которое также проявляется и на втором цикле

нагрева. При этом образец показывает низкий КТР -  $14.5 \text{ ppm K}^{-1}$ . Для образцов с  $x=0.0$  и  $0.2$  на дилатометрических кривых, как на первом, так и при втором цикле нагрева наблюдается ускорение термического расширения на высокотемпературном (выше  $\sim 723\text{K}$ ) участке. Наблюдаемые особенности дилатометрии образцов в восстановительной атмосфере, скорее всего, связаны с устойчивостью фаз в этих условиях. Так, образец при  $x=0.4$  демонстрирует наибольшую устойчивость в восстановительной атмосфере и на первом цикле нагрева его кислородное содержание снижается до определенного значения, а затем остается постоянным при дальнейшем нагреве и на втором цикле. Образцы с  $x=0.0$  и  $0.2$ , напротив, склонны к перманентному восстановлению в условиях проведения эксперимента, и их отмеченная выше устойчивость при отжиге при  $750^\circ\text{C}$  в среде  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) имеет, скорее всего, кинетический характер.



**Рисунок 53.** Кривые термического расширения образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$  (а),  $0.2$  (б) и  $0.4$  (в) на воздухе в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%).

За исключением отмеченного выше поведения образца при  $x=0.4$  в среде  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , на дилатометрических кривых перовскитов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  на воздухе и

восстановительной атмосфере наблюдается наличие низко- (до ~923К на воздухе и ~723К в Ar/H<sub>2</sub>) и высокотемпературных участков (таблица 10). Их наличие связано с эффектом химического расширения из-за уменьшения кислородного содержания в фазах при высоких температурах, о чем свидетельствуют более высокие величины КТР на высокотемпературном участке. Необходимо отметить, что КТР образца с x=0.0 на воздухе во всем температурном интервале близок к данным литературы (18.5 ppm K<sup>-1</sup>) [5].

**Таблица 10.** Величины КТР керамических образцов Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>, x=0.0, 0.2 и 0.4 на воздухе и в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> (8%).

Воздух			
x	473-923К	923-1273К	473-1273К
0.0	14.9	20.6	17.4
0.2	14.9	18.9	16.7
0.4	15.7	18.0	16.7

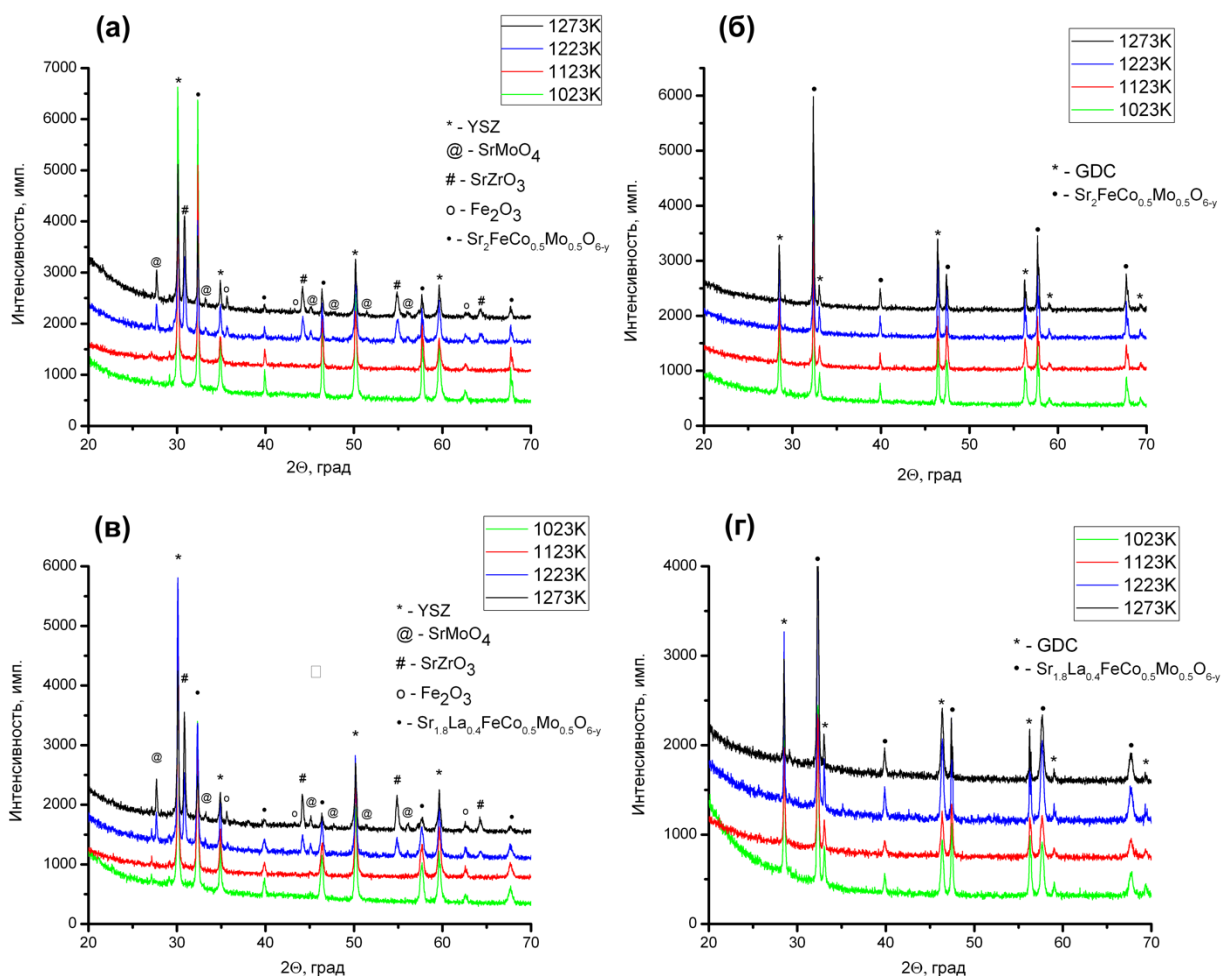
Ar/H <sub>2</sub> (8%)			
x	473-723К	723-1023К	473-1023К
0.0	15.4	23.6	19.9
0.2	15.6	19.8	17.9
0.4	14.5	14.5	14.5

Снижение КТР перовскитов с ростом содержания La<sup>3+</sup> наблюдается как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере, что особенно проявляется на высокотемпературном участке (таблица 10). Это связано с отмеченным выше уменьшением содержания катионов Fe<sup>4+</sup> с ростом степени замещения Sr<sup>2+</sup> на La<sup>3+</sup> (x), что приводит к меньшему изменению кислородного содержания в перовскитах с ростом температуры и, следовательно, к уменьшению влияния эффекта химического расширения.

### 3.2.5. Взаимодействие с материалами электролита на основе YSZ и GDC

Нами было изучено химическое взаимодействие между Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>, x=0.0, 0.2 и 0.4 и порошками электролитов ТОТЭ YSZ и GDC. Отжиг смесей оксидов в массовом соотношении 1:1 проводили в температурном интервале от 1023 до 1223 К с

шагом 100 К и 1273К, длительность отжига составляла 24 часа при каждой температуре. На рисунке 54 приведены дифрактограммы смесей перовскитов для составов с  $x=0.0, 0.4$  и электролитов GDC и YSZ, отожжённых при различных температурах.

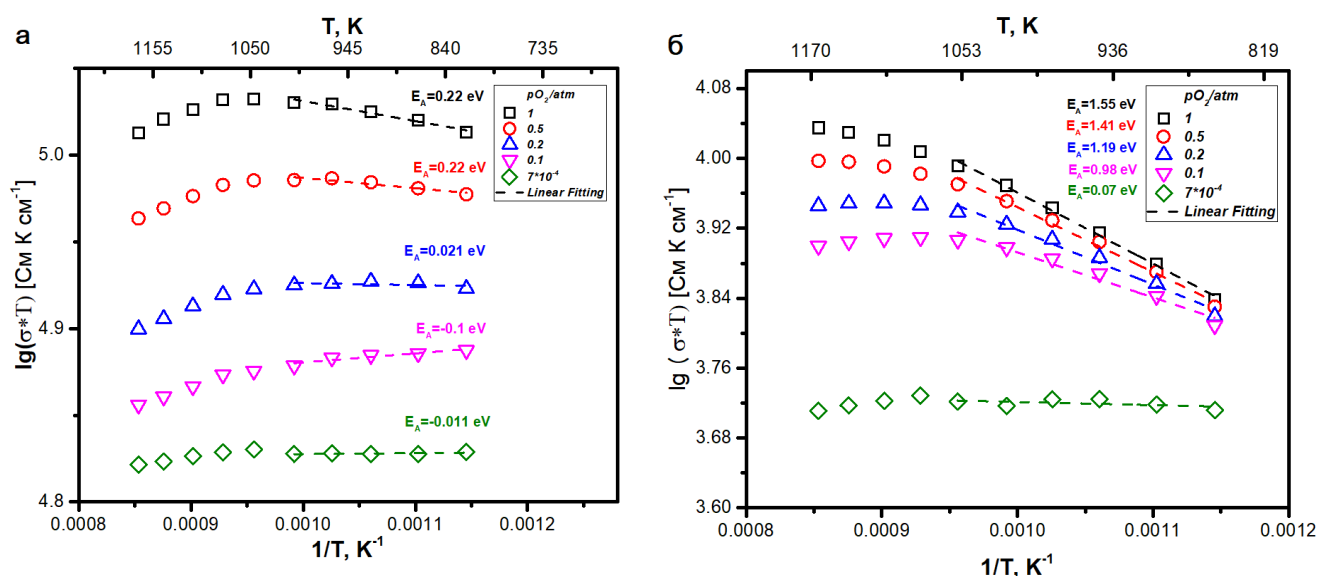


**Рисунок 54.** Рентгенограммы смесей перовскитов  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$  (а, б) и  $0.4$  (в, г) с электролитами GDC и YSZ, отожжённых при 1023-1273К.

Из данных РФА смесей следует, что разницы между химической активностью по отношению к реакции с электролитами ТОТЭ и перовскитами  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$  и  $0.4$  не наблюдается, что, вероятно, связано с небольшим различием в их химических составах. Оба материала интенсивно взаимодействуют с YSZ уже при 1223К с образованием  $SrMoO_4$ ,  $SrZrO_3$  и  $Fe_2O_3$ . Напротив, с GDC химического взаимодействия не наблюдается во всем изученном температурном интервале.

### 3.2.6. Электропроводность оксидов состава $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ( $x=0.0, 0.4$ ) при варьировании парциального давления кислорода

Для изучения природы носителей заряда в образцах  $Sr_2FeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFСМ) и  $Sr_{1.6}La_{0.4}FeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (LSFCM) проводили измерение их высокотемпературной электропроводности при различных парциальных давлениях кислорода (рисунок 55). Как указывалось, в разделе 3.1.5, доминирующий тип носителей заряда (электроны ( $n$ -тип) или дырки ( $p$ -тип)) во многом определяется воздействием внешних условий, в большей степени влиянием парциального давления кислорода. Из положительного наклона кривых  $\lg(\sigma) - \lg(pO_2)$  для обоих составов (рисунок 56), следует, что они являются проводниками  $p$ -типа и, соответственно, их поведение определяется концентрацией катионов  $Fe^{4+}$ . Генерация носителей заряда описывается в этом случае уравнением (10), раздел 3.1.5. Следует отметить, что проводимость  $p$ -типа является доминирующей у большинства перовскитов в том числе и синтезированных в этой работе, но перовскиты (в том числе и двойные), содержащие в своем составе катионы Fe и Mo, в частности в перовските  $Sr_2Fe_{1.4}Mo_{0.6}O_{6-\delta}$ , показывают проводимость  $n$ -типа, но только при  $pO_2$  ниже  $10^{-9}$  атм. [115].

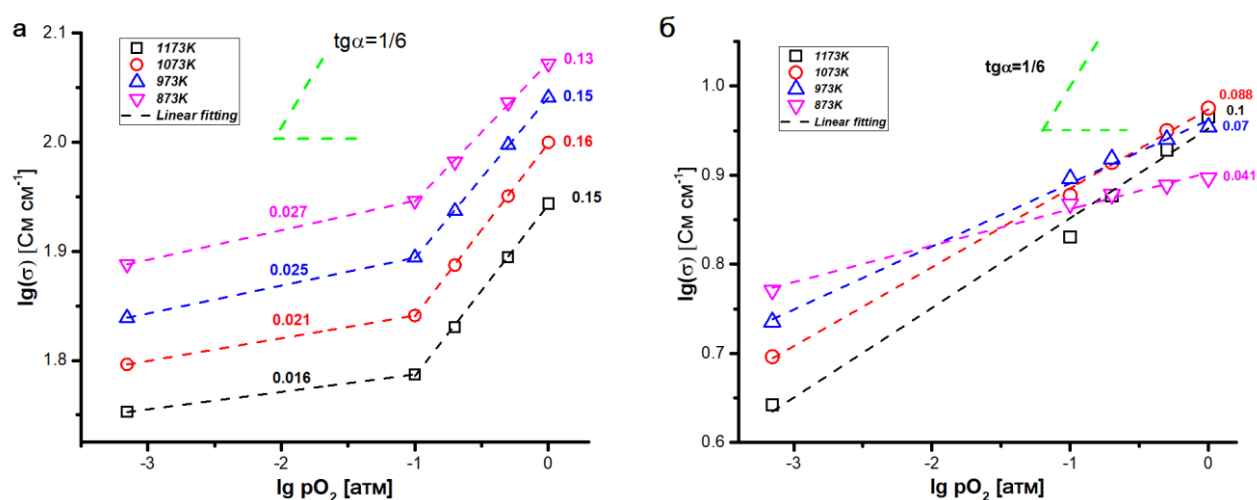


**Рисунок 55.** Температурные зависимости электропроводности образцов SFСМ (а) и LSFCM (б) в аррениусовских координатах при варьировании парциального давления кислорода в газовой фазе.

Проводимость SFСМ более чем на порядок величины выше, чем для LSFCM во всем интервале парциальных давлений кислорода и температуры (например, при  $pO_2 = 1$  атм и 873К электропроводность SFСМ и LSFCM составляют 118.0 и 7.9 См/см, соответственно). Это коррелирует с установленными при помощи мессбауэровской спектроскопии (раздел

3.2.2) средними формальными степенями окисления катионов железа в этих перовскитах (+3.2 в SFCM и +3.04 в LSFCM).

Необходимо отметить различное поведение температурных зависимостей электропроводности SFCM и LSFCM (рисунок 55). Для SFCM (рисунок 55а) характерно псевдо-металлическое поведение зависимости во всем интервале  $pO_2$ , тогда как LSFCM характерно наличие слабо выраженного максимума электропроводности, особенно хорошо заметном при высоком  $pO_2$  (рисунок 55б). Этот максимум сдвигается в сторону меньших температур с уменьшением  $pO_2$ , что указывает на то, что его появление наиболее вероятно связано с уменьшением концентрации носителей заряда (катионов  $Fe^{4+}$ ) из-за интенсификации процесса потери кислорода образцом LSFCM при высокой температуре и низком  $pO_2$ . Можно ожидать, что в случае SFCM, исходная концентрация катионов  $Fe^{4+}$  в котором больше, подобный процесс уже завершен при низкой температуре, находящейся за пределами изученного температурного интервала.



**Рисунок 56.** Зависимость электропроводности SFCM (а), LSFCM (б) от парциального давления кислорода в логарифмических координатах (цифры - тангенс угла наклона соответствующей прямой).

Дополнительную информацию о природе носителей заряда можно получить из анализа зависимости электропроводности от парциального давления кислорода при постоянной температуре (рисунок 56). Как видно из рисунка, зависимость для этих двух перовскитов имеет различный характер. В зависимости от величины парциального давления кислорода для SFCM наблюдается два линейных участка. В интервале  $pO_2=0.1-1$  атм тангенс угла наклона  $\lg-\lg$  кривых практически не зависит от температуры и равен  $\sim 1/6$ , как и в случае перовскитов  $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$  (раздел 3.1.5).

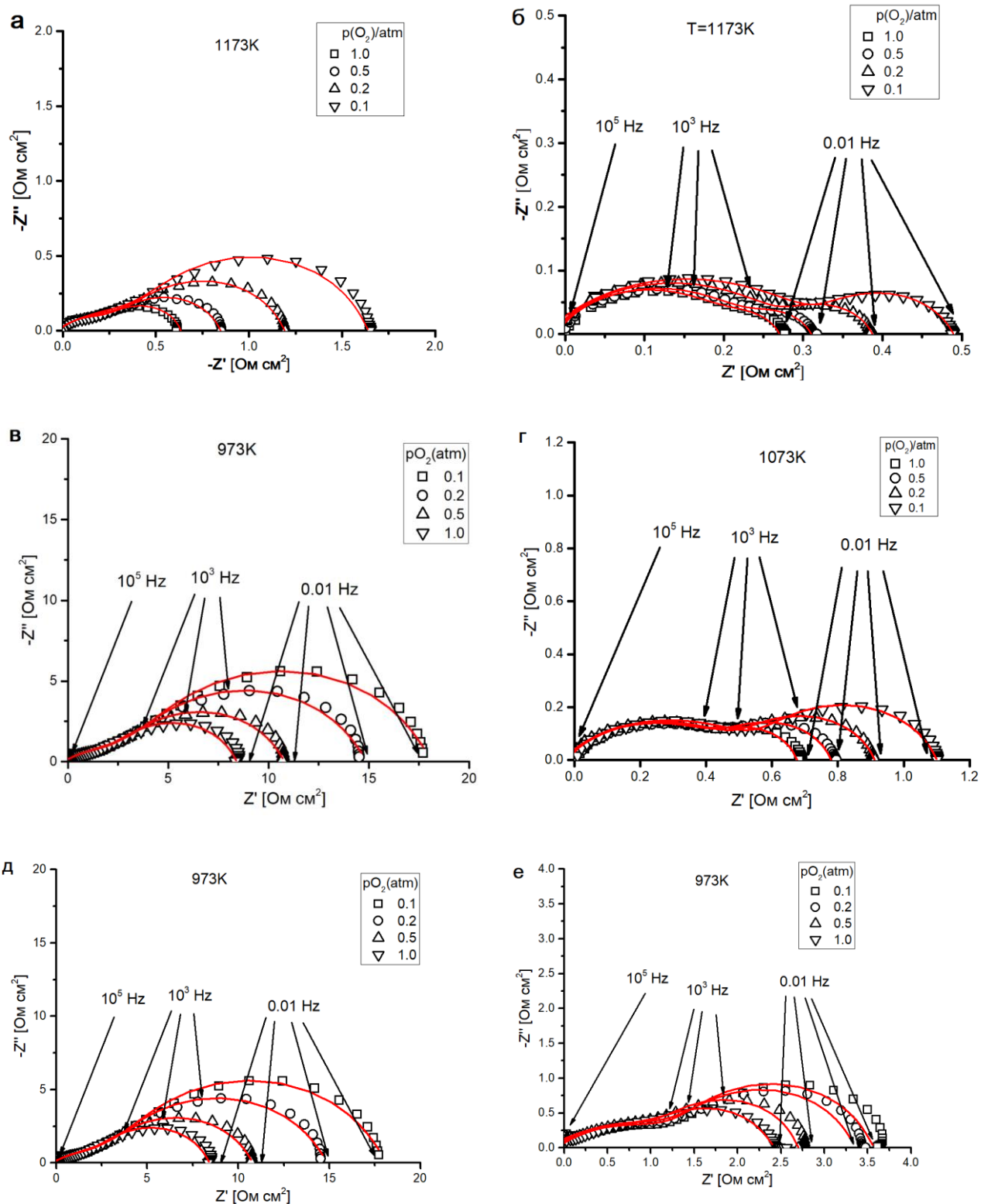
3.2.7. Электрохимическая активность оксидов  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  ( $x=0.0, 0.4$ ) в реакции восстановления кислорода.

Электрохимическое поведение пористых электродов на основе перовскитов SFCM и LSFCM, нанесенных на твердый электролит GDC (раздел 2.2.10), при различных парциальных давлениях кислорода было изучено методом импедансной спектроскопии при 873-1173К и  $p_{O_2} = 1, 0.5, 0.2, 0.1$  атм. На рисунке 57 представлены типичные спектры электродного импеданса при различных  $p_{O_2}$  симметричных ячеек электрод/GDC/электрод, где в качестве электродов использованы перовскиты SFCM и LSFCM. Для описания полученных импедансных спектров была использована ЭЭС, представленная на рисунке 39.

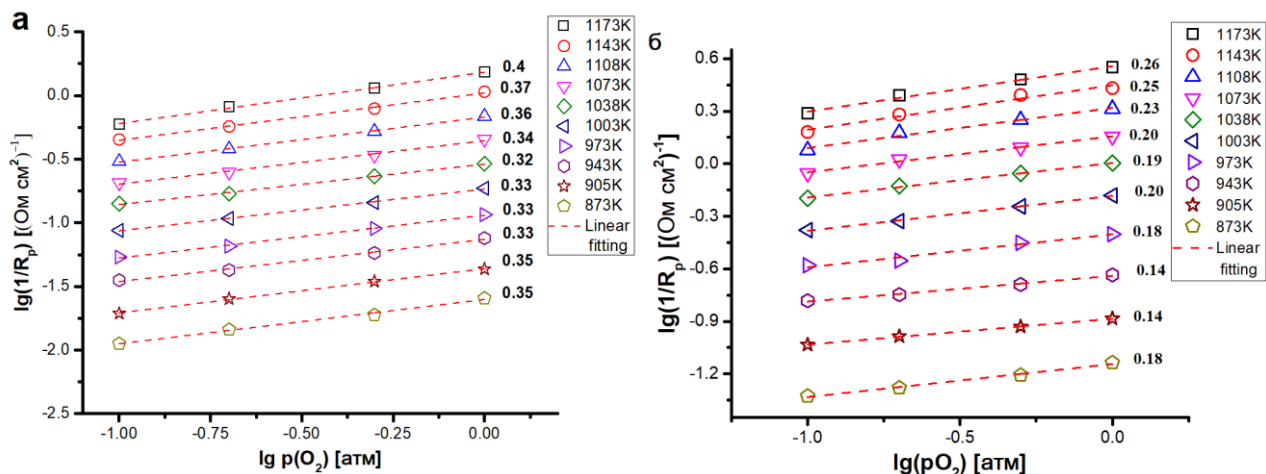
Высоко- ( $R_1$ ) и низкочастотные ( $R_2$ ) сопротивления вместе с поляризационным сопротивлением ( $R_p$ ), рассчитанным как сумма  $R_1$  и  $R_2$ , полученные путем обработки импедансного спектра согласно ЭЭС модели (рисунок 39), приведены в таблице 11.

Как указывалось, в разделе 1.4, для исследования лимитирующих стадий реакции восстановления кислорода обычно привлекают данные по зависимостям величины поляризационного сопротивления электродный материал/электролит от парциального давления кислорода. Изотермические  $\lg\text{-}\lg$  кривые  $1/R_p$  от  $p_{O_2}$  для изученных электродных материалов приведены на рисунок 58. Следует отметить, что  $\lg(1/R_p)$  увеличивается с увеличением парциального давления кислорода согласно уравнению:  $\lg(1/R_p) \propto n \lg(p_{O_2})$ , где  $n$  – содержит информацию о природе частиц, участвующих в электродной реакции восстановления кислорода (см. раздел 1.4).



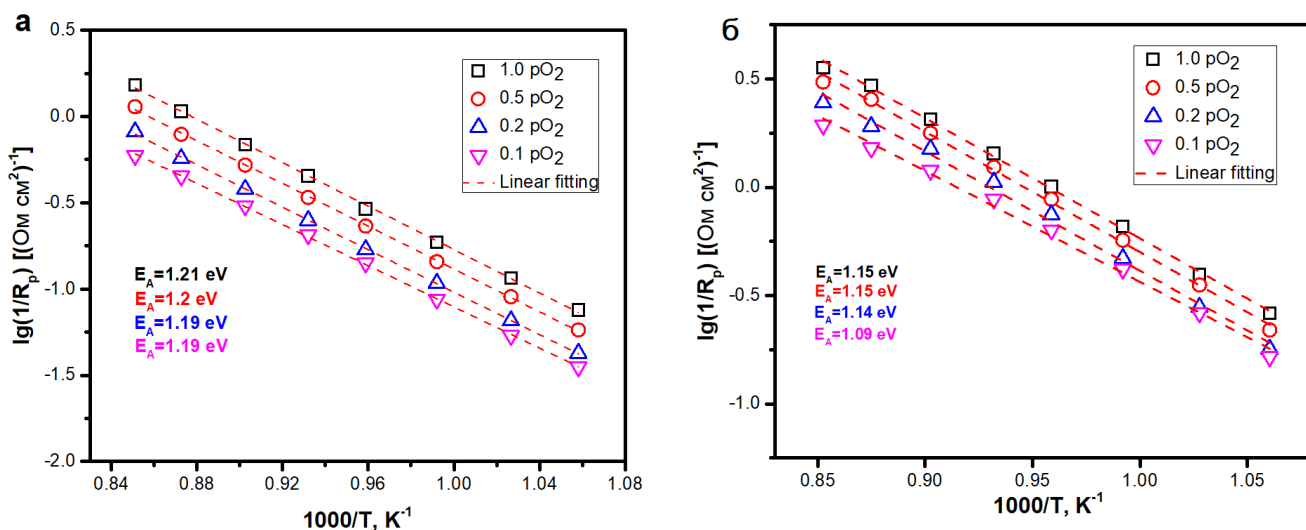


**Рисунок 57.** Спектры электродного импеданса при 1173К, 1073, 973К и переменном  $pO_2$  для электродов SFCM (а, в, д) и LSCFM (б, г, е).



**Рисунок 58.** Зависимость  $1/R_p$  для электродного материала SFCM (а) и LSFCM (б) от парциального давления кислорода в билогарифмических координатах (цифры - тангенс угла наклона соответствующей прямой).

Изотермические кривые  $\lg(1/R_p)$ - $\lg(p_{O_2})$  (рисунок 58) имеют разные наклоны для SFCM ( $n=0.32-0.40$ ) (рисунок 58а) для LSFCM ( $n=0.14-0.25$ ) (рис. 58б), соответственно. Это указывает на наличие разных скоростylimитирующих стадий реакции восстановления кислорода.

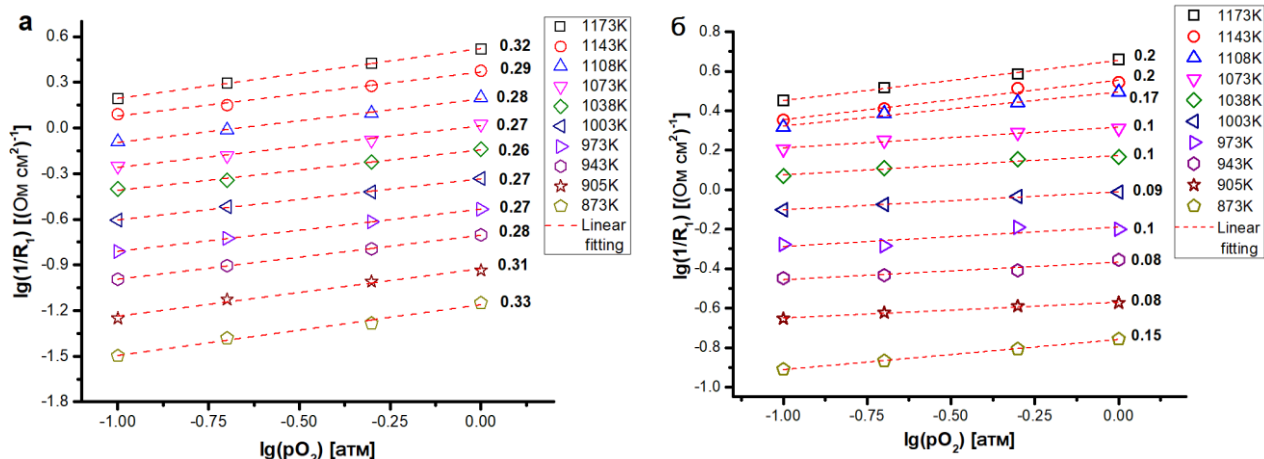


**Рисунок 59.** Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления  $R_p$  для электродных материалов на основе SFCM (а) и LSFCM (б). Сплошные линии показывают линейную аппроксимацию данных в соответствии с уравнением Аррениуса.

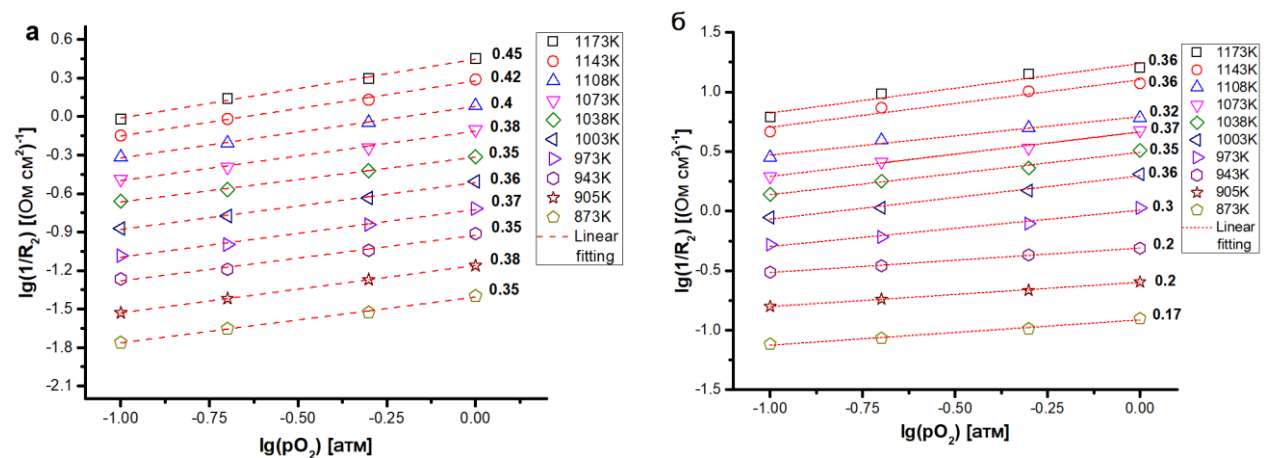
На рисунке 59 представлены температурные зависимости удельного поляризационного сопротивления для SFCM и LSFCM при различных парциальных давлениях кислорода. Следует отметить, что для SFCM энергия активации ( $E_a$ ) практически не зависит от  $p_{O_2}$  во всем диапазоне и составляет  $1.20 \pm 0.02$  эВ. Для LSFCM наблюдается меньшая величина энергии активации (1.14 эВ) в диапазоне  $p_{O_2}$  0.1-1.0 атм, что указывает

на различные скоростлимитирующие стадии реакции восстановления кислорода в этих оксидах.

Для определения природы лимитирующих стадий, характерных для высоко- и низкочастотных вкладов в общее поляризационное сопротивление при различных температурах и парциальных давлениях кислорода были проанализированы высоко- ( $R_1$ , рисунок 60) и низкочастотные ( $R_2$ , рисунок 61) составляющие импедансных спектров.



**Рисунок 60.** Зависимость  $1/R_1$  для электродного материала SFCM (а) и LSCFM (б) от парциального давления кислорода в билогарифмических координатах (цифры - тангенс угла наклона соответствующей прямой).



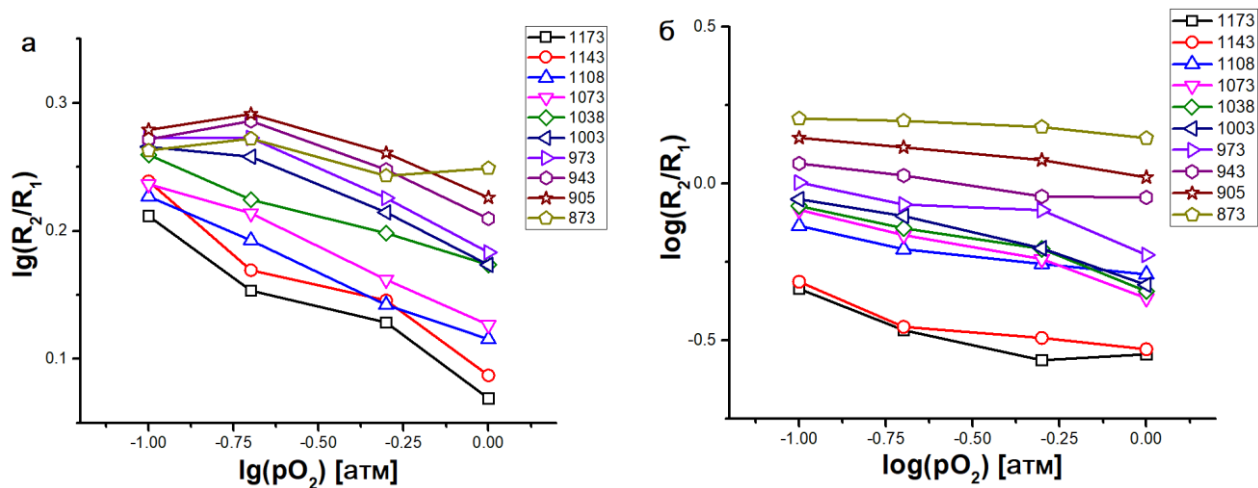
**Рисунок 61.** Зависимость  $1/R_2$  для электродного материала SFCM (а) и LSCFM (б) от парциального давления кислорода в билогарифмических координатах (цифры - тангенс угла наклона соответствующей прямой).

Процессы, проявляющиеся в виде совокупности дуг окружностей на спектрах импеданса, можно условно разделить на высоко-, средне- и низкочастотные. Их можно отличить друг от друга по значениям кажущихся ёмкостей: для высоко-, средне- и низкочастотных участков, значения которых равны 100-200  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 2-3  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  и 600-700  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , соответственно [34]. В нашем случае мы не можем четко выделить низко- и среднечастотные участки спектра импеданса для обоих материалов (рисунок 57), при этом

спектр можно хорошо описать ЭЭС с использованием двух цепочек R-CPE. Ёмкости для SFCEM или LSFCM составляют 0.7-100 мФ см<sup>-2</sup> (таблица П2), что указывает на то, что низкочастотный процесс в нашем случае включает вклад среднечастотного. Известно, что высокочастотный вклад связан с процессами переноса заряда (уравнения (4)-(8), глава 1.4) а низкочастотный участок - с химическими процессами (уравнения (2),(3), глава 1.4) [34], [122]. Среднечастотный участок импедансного спектра, который в нашем случае входит в низкочастотный участок, соответствует поверхностной диффузии частично восстановленного иона  $O^-$  (адс.) на ТФГ (уравнение (6)  $n=1/4$ , глава 1.4) [34].

Из наклона логарифмических кривых ( $n=0.26-0.33$ ) для образца SFCEM на высокочастотном участке спектра импеданса R1 (рис. 60а) лимитирующей стадии соответствует перенос заряда, который происходит на границе газовая фаза/электродный материал или на ТФГ (уравнение (4)  $n=1/4$ , глава 1.4) с некоторым вкладом стадии, которая соответствует частичному восстановлению  $O$  (адс.) на  $O^-$  (адс.) (уравнение (5),  $n=3/8$ , глава 1.4). Соответствующий наклон кривой для низкочастотной области составляет 0.35-0.45, и это указывает на то, что лимитирующей стадией является процесс диссоциации кислорода (уравнение (3),  $n=1/2$ , глава 1.4) с некоторым вкладом поверхностной диффузии ионов  $O^-$  (адс.) на ТФГ (уравнение (6),  $n=1/4$ , глава 1.4). Для LSFCM наклон  $\lg-\lg$  кривой для высокочастотной области меньше ( $n=0.08-0.21$ ) чем для образца SFCEM, таким образом можно предположить перенос заряда на границе газовая фаза/электродный материал или на ТФГ (уравнение (4),  $n=1/4$  и уравнение (7),  $n=1/8$ , глава 1.4) с некоторым влиянием переноса иона кислорода через границу электродный материал/электролит (уравнение (8),  $n=0$ , глава 1.4) является лимитирующим. Наклон низкочастотной составляющей ( $n=0.17-0.37$ ) указывает на то, что поверхностная диффузия  $O^-$  (адс.) к ТФГ (уравнение (6),  $n = 1/4$ , глава 1.4) является лимитирующей стадией.

Такое различное поведение электродных материалов SFCEM и LSFCM, скорее всего, связано с гораздо более низкой концентрацией кислородных вакансий в кристаллической решетке последнего, что приводит к более низкой кислород-ионной проводимости. Таким образом, для LSFCM реакция восстановления кислорода проходит в основном на ТФГ и процессы, такие как диффузия  $O^-$  (адс.) на ТФГ и восстановление молекул кислорода с последующим переносом образовавшихся ионов кислорода в позиции вакансий материала электролита, являются скоростьлимитирующими стадиями.



**Рисунок 62.** Зависимость отношения  $\lg(R_2/R_1) - \lg(pO_2)$  для SFCM (а) и LSFCM (б) от парциального давления кислорода.

Для анализа вкладов различных стадий восстановления кислорода в зависимости от парциального давления кислорода и температуры были построены барические зависимости отношения низко- к высокочастотной составляющей импеданса  $\lg(R_2/R_1) - \lg(pO_2)$  (рисунок 62). В случае SFCM (рисунок 62а) низкочастотная составляющая импеданса превалирует над высокочастотной во всем изученном интервале температуры и парциального давления кислорода. Из этого следует, что для этого материала процессы, связанные с переносом заряда, всегда менее затруднены, чем процессы, обусловленные адсорбцией и диссоциацией молекул кислорода. Следует отметить, что несмотря на высокую кислород-ионную проводимость  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ , процессы, связанные с кислородным обменом, в этом материале сильно затруднены [123]. Из полученных нами результатов следует, что процессы адсорбции и диссоциации молекул кислорода также остаются затрудненными и в двойном перовските с частичным замещением Fe на Co – SFCM.

Для LSFCM низкочастотная составляющая превалирует над высокочастотной только при низкой температуре и низких парциальных давлениях кислорода. При высокой температуре и высоких парциальных давлениях кислорода процессы, связанные с переносом заряда, становятся лимитирующими. Это, как уже указывалось выше, вероятно, связано с практически полным отсутствием кислородных вакансий в структуре LSFCM, что затрудняет процесс восстановления кислорода на двухфазной границе газовая фаза/электродный материал. В результате для этого электродного материала реакция восстановления кислорода смещается в область ТФГ.

С уменьшением температуры для обоих материалов наблюдается рост вклада низкочастотной составляющей импеданса. Вероятно, это связано с энергетическими затруднениями, возникающими при низкой температуре при разрыве прочной двойной

связи в молекуле кислорода и образованием адсорбированных атомов кислорода на поверхности.

#### 4. Выводы

1. Впервые синтезированы новые оксиды состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4-0.5$ , которые кристаллизуются в структуре ромбически искаженного перовскита. Полученные оксиды показывают химическую совместимость с GDC и термомеханическую с YSZ и GDC, а также обладают устойчивостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере при рабочих температурах ТОТЭ. Оксид состава  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}\text{O}_{3-\delta}$  обладает наибольшими величинами электропроводности на воздухе и в  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , составляющими 6.1 См/см и 25 См/см, соответственно, при 1173К. Установлена стабильность величин электропроводности материалов при неоднократной циклической смене атмосферы с восстановительной на окислительную.

2. Установлено, что поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) интерфейса электродный материал  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  /GDC на воздухе составляет 2.7(1) Ом·см<sup>2</sup> при 1173К. Его удается снизить при частичном замещении Fe на Co более чем в два раза до 1.2 Ом см<sup>2</sup> при 1173К для  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ . Co-содержащие составы термомеханически совместимы с электролитом GDC, а также проявляют устойчивость в восстановительной атмосфере и показывают приемлемые величины электропроводности на воздухе и в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$ .

3. Впервые синтезированы сложные оксиды  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x = 0.2, 0.4$ ,  $\delta \approx 0.03-0.15$ ) со структурой кубического двойного перовскита с частичным упорядочением Fe(Co) и Mo по В-позициям. На основании мессбауэровских измерений на ядрах <sup>57</sup>Fe установлено снижение средней формальной степени окисления железа от +3.20 ( $x = 0.0$ ) до +3.04 ( $x = 0.4$ ) с ростом содержания La. Изучение поведения перовскитов в восстановительной атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) выявило понижение устойчивости к восстановлению при уменьшении содержания La ( $x = 0.4 \rightarrow 0$ ). Показано, что по совокупности изученных высокотемпературных свойств перовскит  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$  оказывается более привлекательным в качестве электродного материала СТТЭ, чем  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ .

5. Показано, что частичное замещение  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$  приводит к уменьшению общей высокотемпературной проводимости на порядок величины за счет уменьшения концентрации носителей заряда (дырок) в  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$ .

Уменьшение степени окисления В-катиона в  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$  также приводит к иной, по сравнению с  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ , температурной зависимости электропроводности.

6. Установлено, что несмотря на то, что  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$  имеет более высокую кислород-ионную проводимость как SFM, его эффективность в качестве катодного материала ограничена медленной кинетикой кислородного обмена. Для  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$  реакция восстановления кислорода происходит на трехфазной границе (ТФГ) из-за меньшей концентрации кислородных вакансий.

## 5. Список литературы

1. Liu Q. et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 48. P. 5478–5482.
2. Minh N.Q. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells* // Elsevier Science. 1<sup>st</sup> edition. 1995. P. 366.
3. Steele B.C.H. Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 129, № 1. P. 95–110.
4. Mahato N. et al. Progress in Materials Science Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review // *Prog. Mater.* 2015. Vol. 72. P. 141–337.
5. Pan X. et al. Effect of Co doping on the electrochemical properties of  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$  electrode for solid oxide fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38, № 10. P. 4108–4115.
6. Grove W.R. On voltaic series and the combination of gases by platinum // *Philos. Mag. J. Sci.* 1839. Vol. 14, № 86–87. P. 127–130.
7. Истомин С.Я., Антипов Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // *Успехи химии.* 2013. №7. Т. 82. С. 686 - 700.
8. Steele B.C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies // *Nature.* 2001. Vol. 414, № 6861. P. 345–352.
9. Haile S.M. Fuel cell materials and components // *Acta Mater.* 2003. Vol. 51, № 19. P. 5981–6000.
10. Larminie J., Dicks A. *Fuel Cell Systems Explained.* - 2<sup>nd</sup> edition. - West Sussex: Willey, 2003. - 433 p.
11. Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review // *J. Memb. Sci.* 2011. Vol. 377, № 1–2. P. 1–35.
12. O'Hayre R., Suk-Won Cha, Colella W., Prinz F. B. *Fuel Cell Fundamentals.* - 3<sup>rd</sup> edition - Willey, 2016. - 608 p.
13. Chen D. et al. Nonstoichiometric Oxides as Low-Cost and Highly-Efficient Oxygen Reduction/Evolution Catalysts for Low-Temperature Electrochemical Devices // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 18. P. 9869–9921.
14. Ryabova A.S. et al. Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction // *Electrochim.* 2016. Vol. 187, № 2016. P. 161–172.
15. Hirata H., Aoki T., Nakajima K. Liquid phase migration effects on the evaporative and condensational dissipation of phosphoric acid in phosphoric acid fuel cell // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 199. P. 110–116.
16. Andújar J.M., Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2009. Vol. 13, № 9. P. 2309–2322.
17. Cacciola G., Antonucci V., Freni S. Technology up date and new strategies on fuel cells // *J. Power Sources.* 2001. Vol. 100, № 1–2. P. 67–79.
18. Liu Y. et al. A review of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel-cell (HT-PEMFC)-based auxiliary power units for diesel-powered road vehicles // *J. Power Sources.* Elsevier B.V, 2016. P. 311. P. 91–102.
19. Gencoglu M.T., Ural Z. Design of a PEM fuel cell system for residential application // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34, № 12. P. 5242–5248.
20. Karimi M.B., Mohammadi F., Hooshyari K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, № 54. P. 28919–28938.
21. Gasteiger H.A. et al. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, № 46. P. 12020–12029.



22. Long J.W. et al. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation - avoid PtRu bimetallic alloys // *J. Phys. Chem. B*. 2000. Vol. 104, № 42. P. 9772–9776.
23. Dicks A.L. Molten carbonate fuel cells // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004. Vol. 8, № 5. P. 379–383.
24. Jacobson A.J. Materials for solid oxide fuel cells // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 3. P. 660–674.
25. Greenwood N.N., Earnshaw A. A. *Chemistry of the elements*. 1997. 1339 p.
26. Kharton V. V., Marques F.M.B., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 174, № 1–4. P. 135–149.
27. Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 129, № 1. P. 63–94.
28. Huang K., Tichy R.S., Goodenough J.B. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>: I, Phase Relationships and Electrical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 75, № 190693. P. 2576–2580.
29. Brandon N.P., Skinner S., Steele B.C.H. Recent Advances in Materials for Fuel Cells // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. Vol. 33, № 1. P. 183–213.
30. Samson Nesaraj A., Ami Raj I., Pattabiraman R. Synthesis and characterization of LaCoO<sub>3</sub> based cathode and its chemical compatibility with CeO<sub>2</sub> based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC) // *Indian J. Chem. Technol.* 2007. Vol. 14, № 2. P. 154–160.
31. Takeda Y. et al. Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes // *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol.* 1987. Vol. 134, P. 2656–2661.
32. Kenney B., Karan K. Impact of Nonuniform Potential in SOFC Composite Cathodes on the Determination of Electrochemical Kinetic Parameters // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 6. P. A1172.
33. Chen X.J., Khor K.A., Chan S.H. Identification of O<sub>2</sub> reduction processes at yttria stabilized zirconia/doped lanthanum manganite interface // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 123, № 1. P. 17–25.
34. Jiang Z. et al. Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La,Sr)MnO<sub>3</sub> nanoparticles into yttria-stabilized bismuth oxide backbones // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, № 15. P. 8322–8330.
35. Singhal S.C., Kendall K. *Introduction to SOFCs // High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. 2003. 1–22 p.
36. Shaikh S.P.S., Muchtar A., Somalu M.R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. T. 51. C. 1–8.
37. Istomin S.Ya. et al. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90, № 6. P. 644–676.
38. Liu W., Flytzani-Stephanopoulos M. Total Oxidation with Cu on CeO<sub>2</sub> catalysts // *Journal of Catalysis*. 1995. Vol. 153. P. 304–316.
39. Sun C., Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 171, № 2. P. 247–260.
40. Tao S., Irvine J.T.S. Synthesis and Characterization of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 2. P. A252.
41. Tao S., Irvine J.T.S., Kilner J.A. An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17, № 14. P. 1734–1737.
42. Huang Y.H. et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells // *Science* 2006. Vol. 312, № 5771. P. 254–257.
43. Bastidas D.M., Tao S., Irvine J.T.S. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16, № 17. P. 1603–1605.

44. Ruiz-Morales J.C. et al. Symmetric and reversible solid oxide fuel cells // RSC Adv. 2011. Vol. 1, № 8. P. 1403–1414.
45. Ruiz-Morales J.C. et al. Potential electrode materials for symmetrical solid oxide fuel cells // Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr. 2008. Vol. 47, № 4. P. 183–188.
46. Atkinson A., et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells // Nat. Mater. 2004. Vol. 3, № 12. P. 17–27.
47. Gross M.D., Vohs J.M., Gorte R.J. A strategy for achieving high performance with SOFC ceramic anodes // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. Vol. 10, № 4. P. 65–69.
48. Mitchell R.H. Perovskites: Modern and Ancient. 2002 Almaz Press Inc., 2002. 268 p.
49. Geller S. Crystal structure of gadolinium orthoferrite, GdFeO<sub>3</sub> // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 24, № 6. P. 1236–1239.
50. Howard C.J., Stokes H.T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - A group-theoretical analysis // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2004. Vol. 60, № 6. P. 674–684.
51. Topfer J., Goodenough J.B. LaMnO<sub>3+x</sub> Revisited // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 130, № 130. P. 117–128.
52. Anderson M.T. et al. B-cation arrangements in double perovskites // Prog. Solid State Chem. 1993. Vol. 22, № 3. P. 197–233.
53. King G., Woodward P.M. Cation ordering in perovskites // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20, № 28. P. 5785–5796.
54. Liu G.Y. et al. Structural transition and atomic ordering in the non-stoichiometric double perovskite Sr<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>2-x</sub>O<sub>6</sub> // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 353, № 1–2. P. 42–47.
55. Levin I. et al. Octahedral tilting and cation ordering in perovskite-like Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9=3</sub>·Ca(Ca<sub>(1/3)</sub>Nb<sub>(2/3)</sub>)O<sub>3</sub> polymorphs // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 150, № 1. P. 43–61.
56. López M.L. et al. The monoclinic perovskite La<sub>2</sub>LiSbO<sub>6</sub>. A rietveld refinement of neutron powder diffraction data // Mater. Res. Bull. 1992. Vol. 27, № 5. P. 647–654.
57. Hodges J.P. et al. Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series Sr<sub>(n)</sub>Fe<sub>(n)</sub>O<sub>(3n-1)</sub> (n = 2, 4, 8, and ∞), and the relationship to electronic and magnetic properties // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 151, № 2. P. 190–209.
58. Tsujimoto Y. et al. Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination // Nature. 2007. T. 450, № 7172. C. 1062–1065.
59. Jacobson A.J., Fender B.E.F. A neutron diffraction study of the nuclear and magnetic structure of BiFeO<sub>3</sub> // J. Phys. C Solid State Phys. 1975. Vol. 8, № 6. P. 844–850.
60. Geller S., Grant R.W., Gonser U. Crystal chemistry and magnetic structures of substituted Ca<sub>2</sub>[Fe](Fe)O<sub>5</sub> // Prog. Solid State Chem. 1971. V. 5, P. 1–26.
61. Abakumov A.M. et al. Synthesis and crystal structure of novel layered manganese oxide Ca<sub>2</sub>MnGaO<sub>5+δ</sub> // J. Solid State Chem. 2001. Vol. 158, № 1. P. 100–111.
62. Abakumov A.M. et al. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a novel layered manganese oxide Sr<sub>2</sub>MnGaO<sub>5+δ</sub> // J. Solid State Chem. 2001. Vol. 160, № 2. P. 353–361.
63. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
64. Tomkiewicz A.C. et al. Structural analysis of PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> under SOFC anode conditions by in-situ neutron powder diffraction // J. Power Sources. 2016. Vol. 330. P. 240–245.

65. Tomkiewicz A.C., Meloni M., McIntosh S. On the link between bulk structure and surface activity of double perovskite based SOFC cathodes // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 260. P. 55–59.
66. Karen P., Woodward P.M. Synthesis and structural investigations of the double perovskites REBaFe<sub>2</sub>O<sub>(5+δ)</sub> (RE=Nd, Sm) // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9, № 3. P. 789–797.
67. Frison R. et al. Study of oxygen tracer diffusion in PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.74</sub> // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 2012. Vol. 273. P. 142–145.
68. Tarancón A. et al. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17, № 30. P. 3175–3181.
69. Slater P.R., Fagg D.P., Irvine J.T.S. Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem.* 1997. Vol. 7, № 12. P. 2495–2498.
70. Canales-Vázquez J. et al. Fe-substituted (La,Sr)TiO<sub>3</sub> as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs) // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 171, № 2. P. 552–557.
71. Napolitano F. et al. Synthesis and structural characterization of Co-doped lanthanum strontium titanates // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 23. P. 18302–18309.
72. Napolitano F. et al. Electronic and structural properties of La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3±δ</sub> electrode materials for symmetric SOFC studied by hard X-ray absorption spectroscopy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, № 21. P. 8965–8973.
73. Martínez-Coronado R. et al. Characterization of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> as symmetrical electrode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 23. P. 18310–18318.
74. Ruiz-Morales J.C. et al. Lanthanum chromite materials as potential symmetrical electrodes for Solid Oxide Fuel Cells // *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 2007. Vol. 46, № 4. P. 218–223.
75. Mizusaki J. et al. Nonstoichiometry of the perovskite-type oxide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub> // *Solid State Ionics*. 1984. Vol. 12, P. 119–124.
76. Lin B. et al. Simple solid oxide fuel cells // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490, № 1–2. P. 214–222.
77. Nitadori T., Ichiki T., Misono M. Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides (ABO<sub>3</sub>) Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals. The Roles of the A- and B-Site Ions // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1988. Vol. 61, № 3. P. 621–626.
78. Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101, № 7. P. 1981–2017.
79. Gunasekaran N. et al. Surface characterization and catalytic properties of perovskite type solid oxide solutions // *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 83. P. 145–150.
80. Marchetti L., Forni L. Catalytic combustion of methane over perovskites // *Appl. Catal. B Environ.* 1998. Vol. 15, № 3–4. P. 179–187.
81. Zhang C. et al. A comparative study of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> as cathode materials of single-chamber SOFCs operating on a methane-air mixture // *J. Power Sources*. 2009. T. 191, № 2. C. 225–232.
82. Kharton V. V. et al. Mixed conductivity and electrochemical behavior of (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> // *Solid State Ionics*. 2007. Vol. 178, № 1–2. P. 101–113.
83. Zhang L. et al. Characterization of doped La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> (A = Ca, Sr, Ba) electrodes for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180, № 17–19. P. 1076–1082.
84. El-Himri A. et al. Structural and electrochemical characterisation of Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Cr<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> as symmetrical solid oxide fuel cell electrodes // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 188, № 1. P. 230–237.
85. Sengodan S. et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells // *Nat. Mater.* 2015. T. 14, № 2. C. 205–209.

86. Choi S. et al. A robust symmetrical electrode with layered perovskite structure for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells:  $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$  // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 5. P. 1747–1753.
87. Zhao L. et al. A novel layered perovskite as symmetric electrode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*, 2017. Vol. 342. P. 313–319.
88. Tian D. et al. Enhanced performance of symmetrical solid oxide fuel cells using a doped ceria buffer layer // *Electrochim. Acta.*, 2016. Vol. 208. P. 318–324.
89. Zheng Y. et al. A new symmetric solid-oxide fuel cell with  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxide as both the anode and cathode // *Acta Mater.*, 2009. Vol. 57, № 4. P. 1165–1175.
90. Chen M. et al. Sr-rich chromium ferrites as symmetrical solid oxide fuel cell electrodes // *J. Power Sources*, 2013. Vol. 236. P. 68–79.
91. Xie K., Tao S., Tao S. Conductivity and redox stability of new perovskite oxides  $\text{SrFe}_{0.7}\text{TM}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) // *Solid State Ionics*. 2017. Vol. 301. P. 99–105.
92. Karim A.H. et al. Synthesis, structure and electrochemical performance of double perovskite oxide  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{NbO}_{6-\delta}$  as SOFC electrode // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 724. P. 666–673.
93. Sugahara T., Ohtaki M., Souma T. Thermoelectric properties of double-perovskite oxide  $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{FeMoO}_6$  (M = Ba, La) // *J. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 116, № 1360. P. 1278–1282.
94. Muñoz-García A.B., Pavone M., Carter E.A. Effect of antisite defects on the formation of oxygen vacancies in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : Implications for ion and electron transport // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 20. P. 4525–4536.
95. Xiao G. et al.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{O}_3$  Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 5. P. B455.
96. Gou M. et al. Nb-doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  electrode with enhanced stability and electrochemical performance for symmetrical solid oxide fuel cells // *Ceram. Int.*, 2019. Vol. 45, № 12. P. 15696–15704.
97. Kusnezoff M. et al. *Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics II*. - 3<sup>rd</sup> edition. - Willey, 2017. - 178 p.
98. Feng J. et al. Investigation into the effect of Fe-site substitution on the performance of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  anodes for SOFCs // *J. Mater. Chem. A.*, 2014. V. 2, № 41. P. 17628–17634.
99. Xiao G., Liu Q., Nuansaeng S.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$  as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // *Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 45, № 1. P. 355–362.
100. Song Y. et al. Effect of cobalt-substitution  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells fed with  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$  // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 139. P. 13–20.
101. Yang G. et al. The characteristic of strontium-site deficient perovskites  $\text{Sr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 1.9\text{-}2.0$ ) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 268. P. 771–777.
102. Wright J.H. et al. Electrical characterization and water sensitivity of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  as a possible solid oxide fuel cell electrode // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 237. P. 13–18.
103. Dos Santos-Gómez L. et al. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 239. P. 1–7.
104. Miao G. et al.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$  as anode material of cathode-supported solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, № 2. P. 1104–1111.
105. Song Y. et al. Effect of cobalt-substitution  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells fed with  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$  //

Electrochim. Acta. 2014. Vol. 139. P. 13–20.

106. Song Y. et al. Interaction between electrode materials  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\Delta}$  and hydrogen sulfide in symmetrical solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, № 34. P. 22266–22272.

107. Wei T. et al. Cobalt-based double-perovskite symmetrical electrodes with low thermal expansion for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 1. P. 225–231.

108. Matsnev M.E., Rusakov V.S. An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489, № 2012. P. 178–185.

109. Shafeie S. et al. Crystal structure, thermal expansion and high-temperature electrical conductivity of A-site deficient  $\text{La}_{2-z}\text{Co}_{1+y}(\text{Mg}_x\text{Nb}_{1-x})_{1-y}\text{O}_6$  double perovskites // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 229. P. 243–251.

110. Menil F. Systematic trends of the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ( $\rightarrow \text{Fe}$ ) (where X is O or F and T any element with a formal posit // *J. Phys. Chem. Solids*. 1985. Vol. 46, № 7. P. 763–789.

111. Istomin S.Y. et al. High-temperature properties of  $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Mg,Mo})\text{O}_{3-\delta}$  perovskites as prospective electrode materials for symmetrical SOFC // *J. Solid State Chem.* Elsevier Inc., 2018. Vol. 258, № October 2017. P. 1–10.

112. Hung M.H., Rao M.V., Tsai D.S. Microstructures and electrical properties of calcium substituted  $\text{LaFeO}_3$  as SOFC cathode // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 101, № 2–3. P. 297–302.

113. Yoon K.J. et al. Defect Chemistry and Electrical Properties of  $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{0.95}\text{FeO}_{3-\delta}$  // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156, № 7. P. B795.

114. Goodenough J.B. Metallic oxides // *Prog. Solid State Chem.* 1971. Vol. 5, P. 145–399.

115. Merkulov O. V. et al. Structural features and high-temperature transport in  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  // *J. Solid State Chem.* 2018. Vol. 258. P. 447–452.

116. Fagg D.P., et al. Redox behavior and transport properties of  $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-d}$  ( $0 < x < 0.1$ ) validated by Mössbauer spectroscopy // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 146. P. 87–93.

117. Hong D.J.L., Smyth D.M. Defect chemistry of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x/2}$  ( $0 < x \leq 1$ ) // *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 102, № 1. P. 250–260.

118. Hong D.J.L., Smyth D.M. Defect chemistry of undoped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 97, № 2. P. 427–433.

119. Barsoukov E. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications* // 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley & Sons. 2005. P. 606.

120. Co A.C., Xia S.J., Birss V.I. A Kinetic Study of the Oxygen Reduction Reaction at  $\text{LaSrMnO}_3$ -YSZ Composite Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 3. P. A570.

121. Rupasov D.P. et al. Oxygen diffusion in  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$  // *Solid State Ionics*. 2011. P. 197, № 1. P. 18–24.

122. Adler S.B. Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$  electrodes. // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 111. P. 125–134.

123. Osinkin D.A. et al. Rate-determining steps of oxygen surface exchange kinetics on  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  // *Energies*. 2020. Vol. 13, № 1. P. 1–10.

## 6. Приложения

**Таблица III.** Значения поляризационного сопротивления (в Ом·см<sup>2</sup>), а также сопротивление на высокочастотных и низкочастотных участках на годографах импеданса для образцов Sr<sub>2</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> и Sr<sub>1.6</sub>La<sub>0.4</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>.

<b>Sr<sub>2</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub></b>												
<i>pO<sub>2</sub>, атм</i>	1			0.5			0.2			0.1		
<i>T, K</i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>
1173	0.3	0.35	0.65	0.37	0.5	0.87	0.50	0.72	1.22	0.64	1.04	1.68
1143	0.42	0.51	0.93	0.53	0.74	1.27	0.7	1.04	1.75	0.81	1.4	2.21
1108	0.63	0.82	1.45	0.8	1.11	1.91	1.03	1.6	2.63	1.22	2.07	3.3
1073	0.94	1.26	2.2	1.2	1.74	2.94	1.51	2.48	4	1.78	3.07	4.85
1038	1.37	2.05	3.43	1.67	2.64	4.31	2.2	3.7	5.9	2.5	4.56	7.06
1003	2.14	3.2	5.35	2.63	4.3	6.93	3.29	5.96	9.25	4.03	7.44	11.47
973	3.41	5.2	8.62	4.13	6.95	11.08	5.31	9.94	15.25	6.47	12.13	18.61
943	5.04	8.17	13.21	6.23	11.02	17.26	8.02	15.5	23.53	9.85	18.41	28.27
905	8.61	14.5	23.12	10.22	18.64	28.87	13.38	26.7	39.56	17.8	33.85	51.66
873	14.1	25.02	39.12	19.2	33.6	52.8	24.06	45.02	69.09	31.45	57.61	89.06
<b>Sr<sub>1.6</sub>La<sub>0.4</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub></b>												
<i>pO<sub>2</sub>, атм</i>	1			0.5			0.2			0.1		
<i>T, K</i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>	<i>R<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>3</sub></i>	<i>R<sub>p</sub></i>
1173	0.22	0.06	0.28	0.25	0.07	0.32	0.3	0.1	0.4	0.35	0.16	0.51
1143	0.24	0.09	0.34	0.3	0.09	0.4	0.38	0.13	0.52	0.44	0.21	0.66
1108	0.32	0.16	0.48	0.36	0.2	0.56	0.41	0.25	0.66	0.48	0.35	0.83
1073	0.48	0.21	0.69	0.51	0.29	0.8	0.56	0.38	0.94	0.62	0.51	1.13
1038	0.68	0.3	0.99	0.7	0.43	1.13	0.77	0.56	1.33	0.85	0.72	1.57
1003	1.02	0.49	1.51	1.08	0.67	1.75	1.19	0.93	2.12	1.26	0.13	2.39
973	1.58	0.94	2.52	1.55	1.27	2.82	1.92	1.65	3.57	1.89	1.91	3.8
943	2.26	1.66	3.93	2.56	2.04	4.6	2.71	2.87	5.58	2.8	3.25	6.06
905	3.02	3.92	6.95	3.9	4.62	8.52	4.2	5.48	9.67	4.5	6.3	10.81
873	4.78	8.73	13.51	6.4	9.11	15.52	7.36	11.68	19.04	8.13	13.1	21.23

**Таблица П2.** Значения ёмкостей (в  $\Phi\text{см}^{-2}$ ) на высокочастотных и низкочастотных участках на годографах импеданса для образцов  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .

<b><math>\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}</math></b>								
$p\text{O}_2$ , атм	<i>1</i>		<i>0.5</i>		<i>0.2</i>		<i>0.1</i>	
<b>Т, К</b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>
1173	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$7.52 \cdot 10^{-4}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$5.84 \cdot 10^{-5}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$
1143	$6.64 \cdot 10^{-6}$	$8.49 \cdot 10^{-4}$	$2.92 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$6.24 \cdot 10^{-5}$	$2.19 \cdot 10^{-3}$	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$
1108	$3.95 \cdot 10^{-6}$	$9.51 \cdot 10^{-4}$	$3.42 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$6.61 \cdot 10^{-5}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$3.19 \cdot 10^{-3}$
1073	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-5}$	$1.71 \cdot 10^{-3}$	$7.73 \cdot 10^{-5}$	$2.52 \cdot 10^{-3}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$3.45 \cdot 10^{-3}$
1038	$1.55 \cdot 10^{-6}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$4.73 \cdot 10^{-5}$	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$9.62 \cdot 10^{-5}$	$2.75 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$3.58 \cdot 10^{-3}$
1003	$1.29 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$6.24 \cdot 10^{-5}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$2.95 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-4}$	$3.81 \cdot 10^{-3}$
973	$7.49 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$8.55 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$3.16 \cdot 10^{-3}$	$3.14 \cdot 10^{-4}$	$4.05 \cdot 10^{-3}$
943	$7.93 \cdot 10^{-7}$	$1.60 \cdot 10^{-3}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	$2.61 \cdot 10^{-4}$	$3.47 \cdot 10^{-3}$	$4.87 \cdot 10^{-4}$	$4.36 \cdot 10^{-3}$
905	$3.17 \cdot 10^{-7}$	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$1.71 \cdot 10^{-4}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$3.78 \cdot 10^{-4}$	$3.64 \cdot 10^{-3}$	$8.04 \cdot 10^{-4}$	$4.63 \cdot 10^{-3}$
873	$1.01 \cdot 10^{-7}$	$2.02 \cdot 10^{-3}$	$2.97 \cdot 10^{-4}$	$3.10 \cdot 10^{-3}$	$6.67 \cdot 10^{-4}$	$4.14 \cdot 10^{-3}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$5.14 \cdot 10^{-3}$
<b><math>\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}</math></b>								
$p\text{O}_2$ , атм	<i>1</i>		<i>0.5</i>		<i>0.2</i>		<i>0.1</i>	
<b>Т, К</b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>
1173	$1.29 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	$4.13 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	$8.03 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$
1143	$1.94 \cdot 10^{-5}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$	$8.58 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$
1108	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	$5.38 \cdot 10^{-3}$	$1.69 \cdot 10^{-5}$	$9.49 \cdot 10^{-3}$
1073	$2.14 \cdot 10^{-5}$	$2.12 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-5}$	$3.03 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$5.22 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-5}$	$8.34 \cdot 10^{-3}$
1038	$2.61 \cdot 10^{-5}$	$2.17 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-5}$	$2.94 \cdot 10^{-3}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$	$5.01 \cdot 10^{-3}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$	$8.05 \cdot 10^{-3}$
1003	$3.42 \cdot 10^{-5}$	$2.12 \cdot 10^{-3}$	$3.03 \cdot 10^{-5}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$	$2.79 \cdot 10^{-5}$	$4.71 \cdot 10^{-3}$	$2.82 \cdot 10^{-5}$	$7.36 \cdot 10^{-3}$
973	$3.81 \cdot 10^{-5}$	$1.69 \cdot 10^{-3}$	$3.87 \cdot 10^{-5}$	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	$4.19 \cdot 10^{-3}$	$3.96 \cdot 10^{-5}$	$6.26 \cdot 10^{-3}$
943	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$5.36 \cdot 10^{-5}$	$1.99 \cdot 10^{-3}$	$5.38 \cdot 10^{-5}$	$3.56 \cdot 10^{-3}$	$6.31 \cdot 10^{-5}$	$5.52 \cdot 10^{-3}$
905	$4.34 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	$7.93 \cdot 10^{-5}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$4.89 \cdot 10^{-3}$
873	$5.26 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$8.20 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$2.49 \cdot 10^{-4}$	$4.52 \cdot 10^{-3}$