

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

На правах рукописи

**Скутина Любовь Сергеевна**

Физико-химические свойства двойных перовскитов  $Sr_2MMoO_6$  ( $M = Mg, Ni, Fe$ ) и  
композитов на их основе как перспективных анодов твердооксидных топливных  
элементов

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Медведев Дмитрий Андреевич

Екатеринбург – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>10</b>
1.1 Твердооксидные топливные элементы. Краткое описание. Требования, предъявляемые к анодным материалам. ....	10
1.2 Функциональные свойства двойных перовскитов $Sr_2BMoO_{6-\delta}$ (B = Ni, Mg, Fe) как анодных материалов для ТОТЭ.....	15
1.2.1 Основные характеристики .....	15
1.2.2 Физико-химические свойства $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ .....	19
1.2.3 Физико-химические свойства $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ .....	23
1.2.4 Физико-химические свойства $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ и $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ .....	27
1.3. Краткое заключение .....	34
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>35</b>
2.1 Синтез материалов .....	35
2.2 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ .....	37
2.3 Анализ микроструктурных изменений.....	38
2.4 Спекание и измерение плотности материалов .....	38
2.5 Исследование термических свойств методом дилатометрии .....	40
2.6 Термогравиметрические исследования .....	42
2.7 Изучение электротранспортных свойств.....	42
2.8 Исследование химической совместимости с материалами электролитов .....	43
2.9 Изучение процесса пиролиза при синтезе $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ .....	44
2.10 Исследование каталитической активности в реакции окисления углеводородного топлива, оценка степени зауглероженности материалов после испытаний .....	44
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>46</b>
3.1 Физико-химические свойства системы $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ .....	46
3.1.1. Рентгенофазовые характеристики .....	46
3.1.2. Химическая совместимость.....	52
3.1.3. Термические свойства .....	54
3.1.4. Электротранспортные свойства .....	56
3.2 Влияние условий синтеза двойного перовскита $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ на его фазовый состав.....	59
3.3 Влияние $SrMoO_4$ на физико-химические свойства двойного перовскита $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ .....	65
3.3.1. Рентгенофазовые характеристики .....	65

3.3.2 Термические свойства .....	67
3.3.3 Электротранспортные свойства .....	69
3.4 Влияние NiO на физико-химические свойства двойного перовскита	
$Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ .....	72
3.4.1 Рентгенофазовые характеристики.....	72
3.4.2 Термические свойства .....	75
3.4.3 Электротранспортные свойства .....	78
3.4.4 Химическая совместимость с материалами электролитов.....	81
3.5 Физико-химические свойства двойных перовскитов $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$ .....	82
3.5.1 Рентгенофазовые характеристики.....	82
3.5.2 Термические свойства .....	84
3.5.2 Электротранспортные свойства .....	85
3.6 Физико-химические свойства двойного перовскита $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ .....	86
3.6.1 Рентгенофазовые характеристики.....	86
3.6.2 Термические свойства .....	87
3.6.3 Электротранспортные свойства .....	90
3.7 Оценка возможности применения анодных материалов в условиях углеводородного топлива .....	91
3.7.1 Устойчивость в атмосфере $CO_2$ .....	91
3.7.2 Каталитические характеристики .....	93
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>98</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>	<b>100</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>102</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Разработка топливных элементов, способных одностадийно конвертировать химическую энергию топлива в электроэнергию, является актуальной научной задачей. На данный момент многочисленные работы посвящены изучению как отдельных материалов топливных элементов (электролитов, анодов, катодов, коллекторов, герметиков), так и конструированию и испытанию единичных топливных элементов с последующим их внедрением в различные портативные электронные устройства, в автомобили, в крупногабаритные электростанции и др. Однако, несмотря на такое многообразие научных трудов, в настоящее время по-прежнему существуют проблемы, связанные с функциональными свойствами материалов для топливных элементов. Например, при разработке традиционных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), в которых в качестве электролита выступают оксиды  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$  (YSZ, yttria stabilized zirconia), а в качестве анода – металлокерамика Ni-YSZ, затрудняется возможность использования более дешевого и доступного углеводородного топлива, поскольку в этих условиях никель-керметный анод подвергается деградации, зауглероживанию и отравлению серой, что приводит к снижению производительности ТОТЭ [1, 2]. Решение этой проблемы связано либо с усовершенствованием керамики Ni-YSZ путем введения различных добавок [3, 4], препятствующих осаждению углерода, либо с поиском новых анодных материалов, которые не имеют указанных недостатков.

Обсуждая направления химического дизайна, можно отметить, что в литературе встречается немало работ, которые предлагают соединения, способные заменить никель-керметные композиты. К таким относятся, например, молибденсодержащие двойные перовскиты с общей формулой  $Sr_2BMoO_{6-\delta}$  [5–8]. Использование этих соединений в качестве анодов в сочетании с электролитом  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  (LSGM) позволяет понизить рабочие температуры ТОТЭ до 800 °С (и даже ниже) за счет высокой электропроводности оксидов на основе галлата лантана [9]. Данный аспект, а также существующая в литературе информация о возможности применения молибдатов стронция в среде углеводородного топлива [10–15] открывают перспективное научное поле деятельности по исследованию и улучшению свойств этих соединений с целью последующего применения в ТОТЭ.

В рамках настоящей работы за основу были выбраны широко изучаемые двойные перовскиты молибдата стронция на основе никеля, магния и железа:  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ . Указанные соединения, как и многие анодные материалы, обладают определенными недостатками, связанными с устойчивостью в различных средах, электропроводностью, термической и химической совместимостью с электролитами.



Существующие в литературе противоречивые данные касательно свойств этих соединений, а также отсутствие систематического подхода к изучению основных анодных характеристик, подтолкнуло к созданию материалов на основе указанных двойных перовскитов и исследованию их физико-химических свойств. Таким образом, в настоящей работе были поставлены цели и задачи, указанные ниже.

**Цель работы:** провести гомогенное и гетерогенное допирование двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}$ ) и выявить закономерности изменения их физико-химических свойств с последующим определением наиболее перспективных составов, способных функционировать в качестве топливных электродов ТОТЭ.

### **Задачи работы:**

1. Изучить влияние допирования магнием и железом по подрешетке никеля в двойном перовските  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  при синтезе систем  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.25$ ). Исследовать структуру полученных фаз, их окислительно-восстановительную устойчивость, совместимость с материалами электролитов, электротранспортные и термические свойства.

2. Получить композиты  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн.%  $\text{SrMoO}_4$  ( $x = 15$  и  $30$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн.%  $\text{NiO}$  ( $x = 15, 50, 70$  и  $85$ ) и изучить закономерности изменения их фазового состава, термодинамической устойчивости, микроструктурных, термических и транспортных свойств в зависимости от концентрации добавки и условий обработки композитов (окислительные или восстановительные атмосферы).

3. Исследовать термомеханические свойства двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  в окислительных и восстановительных средах.

4. Оценить возможность применения наиболее перспективных изученных составов в среде углеводородного топлива: изучить их устойчивость в углекислом газе и в смеси углеводородов с кислородом и оценить каталитическую активность в реакции окисления модельного природного газа кислородом воздуха.

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы:**

1. Впервые получены двойные перовскиты и композиты следующих составов:  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.25$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн.%  $\text{SrMoO}_4$  ( $x = 0, 15$  и  $30$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн.%  $\text{NiO}$  ( $x = 0, 15, 50, 70$  и  $85$ ).

2. Впервые показано, что двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  обладают высокой термодинамической стабильностью в различных атмосферах, в отличие от  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ .

$\delta$  и  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , однофазность которых достигается лишь в окислительных или в восстановительных средах соответственно. Из исследуемого концентрационного ряда материал с  $x = 0.25$  идентифицирован как наиболее оптимальный ввиду его реакционной инертности по отношению к взаимодействию с электролитами на основе галлата лантана (LSGM) и оксида церия ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ) при высоких температурах обжига, а также приемлемых значений коэффициентов термического расширения на воздухе и в водородсодержащей атмосфере.

3. Показаны перспективы модифицирования  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  добавками  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{NiO}$  с целью увеличения электропроводности полученных композитов в восстановительных условиях наряду с термомеханической устойчивостью в условиях редокс-циклов.

4. На основе комплексного изучения физико-химических свойств впервые показано, что  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  обладает неудовлетворительными термомеханическими характеристиками при редокс-циклировании, несмотря на его хорошую фазовую устойчивость и высокую электропроводность.

5. Впервые на примере  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн.%  $\text{NiO}$  было показано влияние условий синтеза на фазовую структуру и микроструктуру композитов и их функциональные свойства (электропроводность, устойчивость в среде углекислого газа и каталитическая активность по отношению к окислению углеводородов).

6. Впервые для материалов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$  мольн.%  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн.%  $\text{NiO}(\text{т})$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн.%  $\text{NiO}(\text{р})$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  проведены оценочные каталитические испытания в среде модельный природный газ/воздух, позволяющие определить условия эксплуатации этих материалов в ТОТЭ, функционирующих на углеводородном топливе.

### **Практическая значимость работы:**

1. Определен оптимальный состав двойного перовскита –  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , обладающий высокой устойчивостью (однофазностью) как в окислительных, так и в восстановительных условиях, а также химической и термической совместимостью с перспективным материалом электролита  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}$ . Это позволяет использовать его в качестве функционального анодного электрода ТОТЭ.

2. Подобран оптимальный состав композита –  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$  мольн. %  $\text{SrMoO}_4$ , обладающий высокой электропроводностью и приемлемыми термомеханическими характеристиками, что позволяет использовать его в качестве коллекторного слоя анода ТОТЭ.

3. Предложены составы композитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$  мольн.%  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн.%  $\text{NiO}$ , которые обладают каталитической активностью в

отношении парциального окисления природного газа воздухом и стабильностью в присутствии продуктов конверсии, что позволяет использовать их в качестве анодов, функционирующих в среде метана или синтез-газа, или в качестве катализаторов для реализации предварительных конверсионных процессов.

Теоретическая и практическая значимость работы подтверждается тем, что отдельные ее этапы были поддержаны договорами (№№ 02.G 25.31.0198 и 14.Z50.31.0001) в рамках реализации постановлений Правительства №№ 218 и 220, а также грантом Российского фонда фундаментальных исследований (18-33-00544 мол\_а, в котором диссертант являлся руководителем).

### **Методология и методы исследования:**

Синтез исследуемых материалов осуществляли с помощью сжигания органическо-солевых композиций. Для аттестации физико-химических свойств образцов в работе были использованы следующие методы: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, дилатометрия, термогравиметрический анализ, 4-х-зондовый метод измерения электропроводности, хроматография и растровая электронная микроскопия.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Структурные, фазовые, термические и электротранспортные особенности двойных перовскитов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) и  $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.25$ ).

2. Рентгенофазовые и микроструктурные характеристики композитов  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + 30$  мольн. %  $SrMoO_4$  и  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + 85$  мольн. %  $NiO$  на воздухе и после восстановления.

3. Особенности электротранспортных свойств композитов  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + x$  мольн. %  $SrMoO_4$  и  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + x$  мольн. %  $NiO$  в зависимости от концентрации введенной добавки.

4. Особенности термического поведения материалов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ),  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + 30$  мольн. %  $SrMoO_4$  и  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + 85$  мольн. %  $NiO$  в условиях редокс-циклирования.

5. Особенности фазового состава материалов  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 30$  мольн.%  $SrMoO_4$ ,  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$  мольн.%  $NiO$  и  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  после испытаний в среде  $CO_2$  и  $C_xH_y$ /воздух. Влияние состава катализатора на процесс конверсии углеводородов. Влияние метода синтеза композита  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + 85$  мольн. %  $NiO$  на его каталитические свойства.

### **Личный вклад автора**

Анализ и обобщение литературных данных, постановка цели и задач исследований, выбор объектов изучения, получение и исследование их функциональных свойств, обработка экспериментальных данных и их интерпретация выполнены либо лично автором, либо с его непосредственным участием.

Аналитическая поддержка оказана ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН и УЦКП СН УрФУ «Современные нанотехнологии».

### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность полученных в диссертационном исследовании результатов подтверждается использованием традиционных методов исследования на современном и сертифицированном оборудовании (дифрактометр Inel Equinox 3000, снабжённый высокотемпературной приставкой HDK S1 EdmundBuechlerGmbH, Германия; дифрактометр Rigaku Mini Flex 600; сертифицированные программы FullProf, Match!3, Diamond; сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss NTS (Германия); дилатометр NETZSCH DIL 402C (Германия); хроматограф Agilent 7820A (США); анализатора по углероду LECO C 744 (США); синхронный термический анализатор STA 449F1 Jupiter (Германия). Экспериментальные данные получены после нескольких серий измерений и обработаны с учетом погрешностей приборов, интерпретация проводилась с помощью общепринятых физико-химических теорий и законов.

Основные результаты работы были представлены на конференциях, научных семинарах, конкурсах, форумах и симпозиумах всероссийского и международного уровня: Всероссийский симпозиум с международным участием, Термодинамика и материаловедение (Санкт-Петербург, 2015 г.); Областной конкурс студенческих научно-исследовательских работ «Научный Олимп» (Екатеринбург, 2015 г.); Третья Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2016» (Екатеринбург, 2016 г.); Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2016 г., 2018 г.); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы-2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016 г.); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г., Санкт-Петербург, 2019 г.); Научный семинар «Последние достижения в разработке протон-проводящих материалов и устройств на их основе» (Екатеринбург, 2016 г.); Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, Владимирская область, 2017 г.); Первая международная конференция по

интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2017 г.); 21-я Международная конференция по ионике твердого тела (Падуа, Италия, 2017 г.); 14-я Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2018 г.); Химическая конференция для молодых ученых (Бланкерберге, Бельгия, 2020 г.)

### **Публикации**

Основные результаты диссертации отражены в 8 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Материал изложен на 113 страницах и включает 25 таблиц, 75 рисунков и список цитируемой литературы из 124 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Твердооксидные топливные элементы. Краткое описание. Требования, предъявляемые к анодным материалам.

Обширные исследования в области ТОТЭ связаны в первую очередь с тем, что данные устройства могут вырабатывать электроэнергию в широком диапазоне температур, не содержат жидкие фазы, не требуют наличия благородных металлов, а также позволяют использовать различные виды топлива [18, 33–37]. Традиционная единичная ячейка топливного элемента представляет собой систему, состоящую из твердого кислород-ионного проводника – электролита, находящегося между двумя электродами – анодом и катодом (рисунок 1.1). В качестве электролита могут выступать также протонпроводящие материалы, но в рамках данной работы такие соединения не будут рассматриваться.

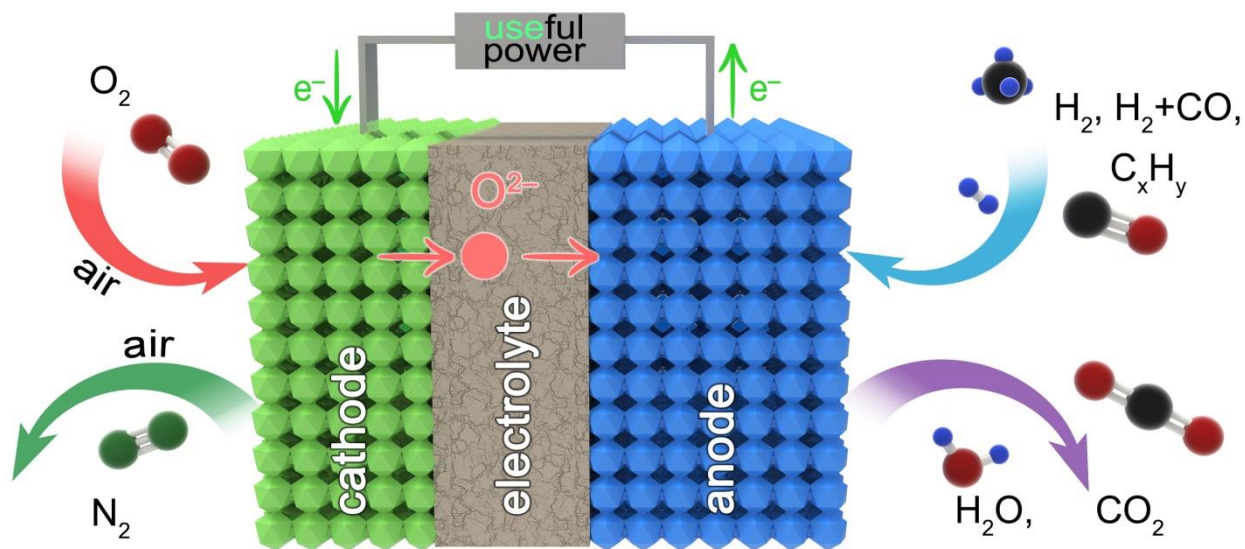


Рисунок 1.1 – Упрощенная схема работы ТОТЭ

При работе ТОТЭ катод обеспечивает протекание реакции восстановления кислорода (уравнение 1.1), а также доставляет ионы O<sup>2-</sup> к месту контакта с электролитом.

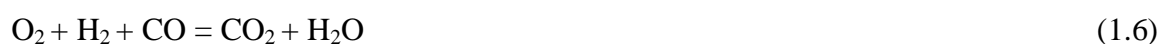


Функция газоплотного электролита состоит в том, чтобы электрохимическим образом транспортировать образовавшиеся ионы кислорода от катода к аноду, где они окисляют топливо согласно реакциям 1.2–1.4 с образованием электронов, которые поступают во внешнюю цепь по направлению к катоду, являясь потенциально источником электропитания.

Следует отметить, что электролит должен блокировать поток электронов от анода к катоду внутри ячейки, проявляя таким образом униполярную (ионную) проводимость.



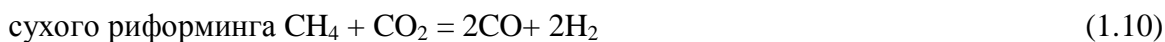
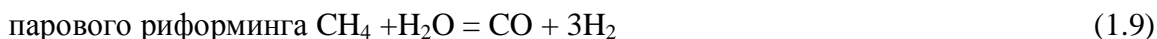
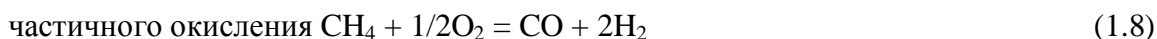
Суммарные реакции, протекающие в топливном элементе при использовании в качестве топлива водорода, синтез-газа или метана представлены уравнениями 1.5–1.7 соответственно.



В связи с тем, что ТОТЭ не являются тепловым двигателем, их эффективность не ограничена циклом Карно. Однако такие устройства подвержены внутренним потерям, особенно при более низких рабочих температурах ( $T \leq 800$  °С), которые связаны с недостаточной ионной проводимостью и замедленной кинетикой электродных процессов. Поэтому традиционные ТОТЭ, содержащие стабилизированный иттрием диоксид циркония  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$  (YSZ) в качестве несущего электролита (толщиной в районе 150 мкм) и металлокерамику Ni-YSZ в качестве анода, как правило, работают при температуре 1000 °С, обеспечивающей достаточную электропроводность электролита – 0.178 См/см [16, 36]. С другой стороны, снижение температуры до 800 °С упростит методы изготовления ТОТЭ, уменьшит их стоимость эксплуатации и продлит срок службы. Но в таком случае необходимо использовать другие кислород-проводящие материалы, поскольку ионная проводимость YSZ сильно уменьшается со снижением температуры, составляя 0.052 См/см при 800 °С [16]. Альтернативой могут выступать достаточно хорошо изученные соединения на основе оксида церия и галлата лантана, а именно  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [38, 39], проводимость которых при 800 °С составляет 0.096, 0.093 и 0.121 См/см соответственно [38]. Из указанных материалов удастся получить достаточно плотную, механически и термически стабильную керамику [16–18, 38, 39].

Топливом для ТОТЭ может служить чистый водород, синтез газ ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ), углеводороды (в том числе метан, являющийся основным компонентом природного и биогаза), аммиак и др. Коммерциализация ТОТЭ, работающих на углеводородном топливе, в последнее время представляется перспективным направлением благодаря изобилию более дешевого и легко хранимого природного газа. В связи с этим на первый план выдвигается разработка анодных материалов, способных работать на метане, который можно использовать либо напрямую

(тогда на аноде происходит электрохимическая реакция 1.4), либо проводить предварительный риформинг с получением синтез газа по уравнениям:



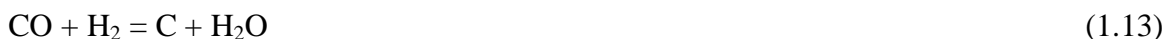
При использовании углеводородов, однако, возникает проблема зауглероживания анодного материала. Во время прямой подачи метан-содержащего топлива (реакция 1.4) осаждение углерода может происходить за счет его крекинга при недостатке ионов кислорода:



В среде синтез-газа накопление углерода на аноде происходит по причине протекания реакции Будуара из-за высокой концентрации CO:



а также вследствие восстановления угарного газа водородом:



Углерод может обволакивать электро-активные анодные частицы и образовывать углеродные нити как на поверхности, так и в объеме электродного материала, вызывая его расширение и дезактивацию. Для предотвращения образования отложений кокса необходимо, чтобы электрохимическое окисление CO на поверхности анода (реакция 1.3) проходило достаточно быстро. Кроме того, можно подавать некоторое количество O<sub>2</sub> к исходному газу, что приведет к окислению CO или выгоранию углерода (реакции 1.14 и 1.15).



Помимо накапливания углерода существует также проблема отравления анодного материала соединениями серы, которые в небольших количествах часто присутствуют в природном газе и могут взаимодействовать с компонентами электрода. Кроме того, сера предотвращает доступ реагентов к электроду, блокируя протекания целевых электрохимических реакций.

Таким образом, признавая перспективность использования углеводородов в ТОТЭ, необходимо решить задачу по разработке анодных материалов, которые не подвергаются зауглероживанию, отравлению серой, а также сочетают в себе следующий комплекс характеристик:

1. Высокая каталитическая активность по отношению к реакции окисления топлива на протяжении длительного срока службы. В случае с углеводородным топливом во многих исследованиях, прежде чем использовать материал в качестве анода, предварительно изучают



его каталитические свойства с целью определения механизма и степени окисления топлива, выхода синтез-газа, а также возможности осаждения углерода после испытаний [20, 21, 26, 27, 30, 32].

2. Достаточная электронная проводимость. Электроны, образующиеся в результате протекания электрохимических реакций на поверхности анода, должны транспортироваться во внешнюю цепь не только за счет токосъемников, но и благодаря электрон-проводящему аноду для снижения омических потерь.

3. Термическая совместимость. Термическое расширение анода должно быть согласовано с расширением как электролита, так и токового коллектора, с которыми он контактирует. Это требуется для предотвращения отслаивания и растрескивания компонентов топливной ячейки в процессах ее функционирования, нагрева, охлаждения или термоциклирования.

4. Химическая стабильность. Анод должен быть химически стабильным при рабочей температуре не только в окислительной и восстановительной атмосфере, а также по отношению к электролиту и токосъемнику, с которыми он вступает в контакт. В противном случае образующиеся примеси могут блокировать перенос электронов с анода на токосъемник или перенос иона  $O^{2-}$  от электролита к аноду, а также могут вызывать расширение электрода с последующим расслаиванием. Следует отметить, что химическая стабильность должна соблюдаться также при спекании компонентов топливной ячейки, которое проводится при более высоких температурах по сравнению с рабочими температурами.

5. Пористость. Поскольку газообразное топливо должно вступать в контакт с трехфазной границей или с поверхностью смешано-ионного проводника на достаточно большой площади, анод должен быть изготовлен в виде пористой структуры, которая со временем сохраняет изначально заданные микроструктурные характеристики в течение длительных рабочих условий.

Несоответствие вышеупомянутым требованиям будет создавать препятствие при эксплуатации анодного материала в топливном элементе. Поэтому для разрабатываемых соединений только комплексный анализ с точки зрения указанных характеристик является надежным критерием для установления их перспективности для дальнейшего применения в ТОТЭ.

Наиболее распространенным анодным материалом для ТОТЭ является пористая керамика Ni-YSZ, в которой никель обеспечивает электронную проводимость, а YSZ – кислород-ионную. К основным преимуществам данного композита можно отнести хорошую химическую и термическую совместимость с электролитом YSZ, высокую электропроводность, а также

превосходные электро-каталитические свойства по отношению к окислению водорода, используемого в качестве топлива.

Однако существуют некоторые недостатки данного анодного материала: нестабильность микроструктуры при окислительно-восстановительном циклировании, которая проявляется в потере механической прочности пористой основы YSZ за счет разрушения связи между частицами никеля при повторном окислении и восстановлении; агломерацию частиц никеля при высоких температурах и плотностях тока, что приводит к образованию изолированных островков и последующей потере электрического соединения с токосъемником [1]. Кроме того, электрохимическая производительность никель-керметных электродов сильно зависит от соотношения размеров частиц Ni и YSZ, а также от предыстории получения компонентов, что в свою очередь значимым образом влияет на морфологию композитов [40, 41].

В углеводородном топливе использование Ni-YSZ керамики практически становится невозможным, поскольку металлический никель катализирует реакцию крекинга (уравнение 1.11) с образованием углеродных волокон, способных блокировать поры и вызывать механическое напряжение с последующим разрушением электрода и потерей работоспособности всей ячейки ТОТЭ [3–5]. Кроме того, никель не переносит примесей в топливе, особенно серу, которая отравляет катализатор, блокируя электрохимически активные зоны и снижая производительность топливного элемента. В связи с этим в последнее время многими исследователями принимаются большие усилия, направленные либо на усовершенствование металлокерамики путем введения различных добавок (CaO, SrO [6]; Co, Fe, Cu [7]), замены основы YSZ (например, на оксид церия, допированный редкоземельными элементами [42]), либо на поиск новых анодных материалов, которые могли бы преодолеть недостатки никель-керамических анодов.

Альтернативой могут выступать перовскиты со смешанной ионно-электронной проводимостью, имеющие общую формулу  $ABO_3$ , поскольку по сравнению с электронными или ионными проводниками данные соединения могут иметь расширенную трехфазную границу. Кроме того, оксидные материалы являются хорошими катализаторами в реакции окисления углеводородов и препятствуют осаждению углерода за счет способности обмениваться кислородом решетки с газообразной фазой [3, 43].

К настоящему времени научная литература предлагает широкий спектр перовскитных анодных материалов, которые демонстрируют неплохие характеристики в отношении углеводородного топлива. Наиболее изученными из них являются оксиды на основе титанатов  $ATiO_3$  [44–46], хромитов  $ACrO_3$  [44], манганитов  $AMnO_3$  [44, 47, 48], ферритов  $AFeO_3$  [44, 49, 50], а также ванадатов  $AVO_3$  [51] щелочноземельных металлов ( $A = Ca, Sr, Ba$ ). Среди двойных перовскитов в большей степени зарекомендовали себя молибдаты стронция с общей формулой

$\text{Sr}_2\text{BMoO}_6$  (B = Ni, Mg, Fe), поскольку данные соединения хорошо функционируют в сочетании с перспективными электролитными материалами на основе галлата лантана и оксида церия при 800 °С. Многие исследования посвящены изучению этих соединений с точки зрения возможности их применения в условиях углеводородного топлива. Указанные материалы, согласно литературным данным, способны препятствовать осаждению углерода и в меньшей степени отравляются соединениями серы по сравнению с Ni-YSZ керамикой. В связи с этим в следующем разделе будет уделено большое внимание их физико-химическим свойствам, а также их преимуществам и недостаткам.

## 1.2 Функциональные свойства двойных перовскитов $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$ (B = Ni, Mg, Fe) как анодных материалов для ТОТЭ

### 1.2.1 Основные характеристики

Двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$  обладают модифицированной структурой перовскита ( $\text{ABO}_3$ ), где  $\text{BO}_6$  и  $\text{MoO}_6$  октаэдры поочередно расположены в двух чередующихся гранецентрированных кубических подрешетках, описываемых пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (рисунок 1.2). Октаэдрические пустоты занимают катионы позиции А (например,  $\text{Sr}^{2+}$ ).

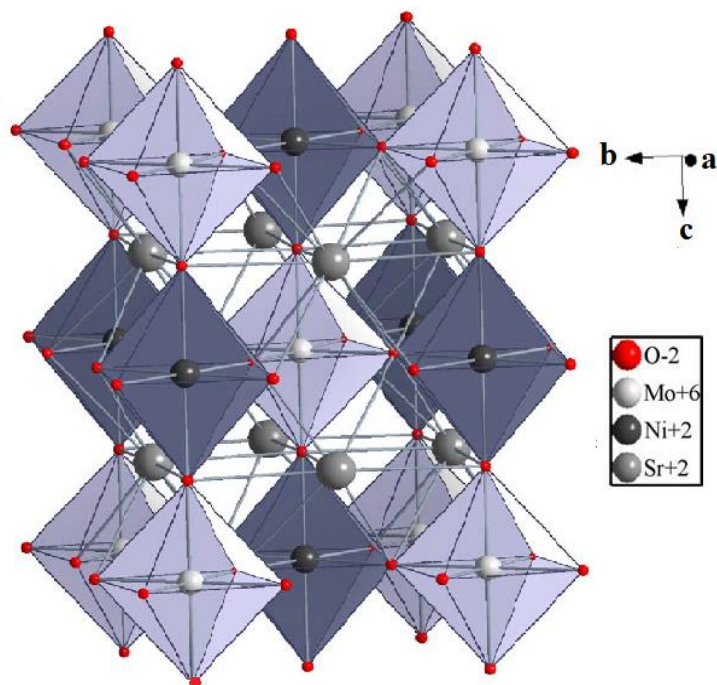


Рисунок 1.2 – Структурная модель двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  [52]

Очень часто кубическая структура искажается за счет несоответствия размеров Sr, B и Mo катионов, принимая наиболее энергетически выгодную форму. В случае, когда октаэдры  $\text{BO}_6$  и

MoO<sub>6</sub> поворачиваются относительно друг друга на угол, величина которого определяется смещением атомов кислорода в пределах плоскости ab, стабильной становится тетрагональная решетка. На рисунке 1.3 авторы работы [52] схематично продемонстрировали указанные структурные изменения.

Двойная структура перовскита также может иметь более низкую степень симметрии, которая чаще всего характеризуется наклонным искажением октаэдров (рисунок 1.4). В этом случае может формироваться моноклинная ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma \neq 90^\circ$ ), триклинная ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ) или ромбическая ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) сингонии.

Кристаллографическую структуру перовскита ABO<sub>3</sub> можно заранее спрогнозировать на основе несоответствия между длиной, занимаемой катионом A (Sr<sup>2+</sup>), и оставшимся пространством внутри кислородных междоузлий. Для этих целей рассчитывают величину фактора толерантности  $t$  (уравнение 1.16), который учитывает два возможных расстояния A–O и B–O:

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O) \times \sqrt{2}}, \quad (1.16)$$

где  $r_i$  - эффективный ионный радиус атома  $i$  в таблице Шеннона [54].

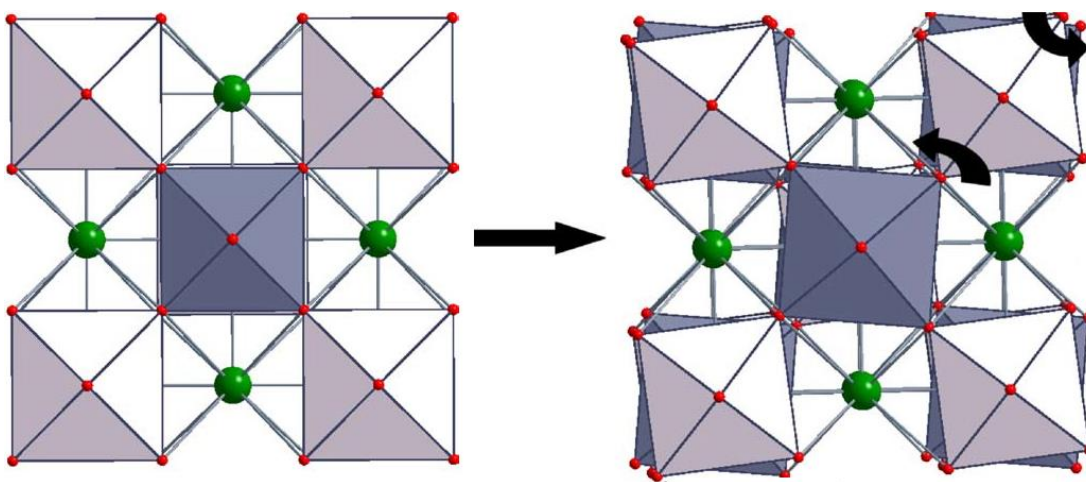


Рисунок 1.3 – Структурный фазовый переход из кубической в тетрагональную решетку, связанный с углом поворота октаэдров BO<sub>6</sub> и MoO<sub>6</sub> [52]

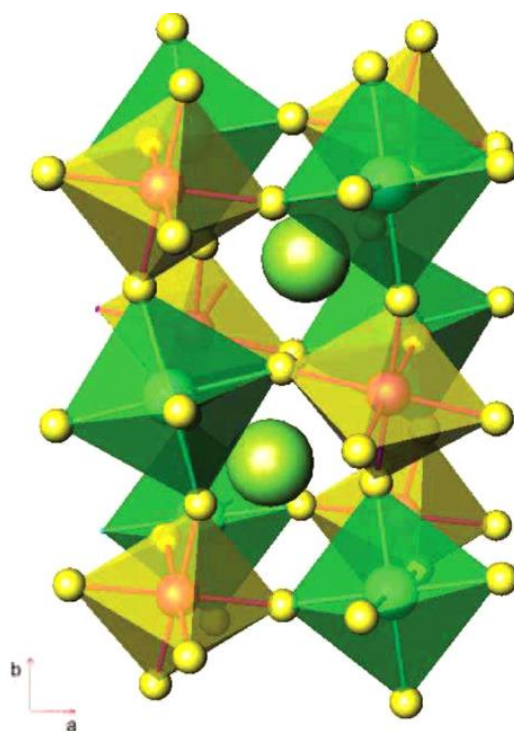


Рисунок 1.4 – моноклинная структура  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$ , характеризующаяся наклонным искажением октаэдров  $\text{BO}_6$  и  $\text{MoO}_6$  [53]

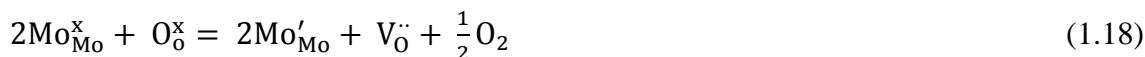
Предполагается, что для  $t > 1.05$  наиболее стабильной является гексагональная структура, для  $1.00 < t < 1.05$  соединение становится кубическим, для  $0.97 < t < 1.00$  наиболее вероятная структура соответствует тетрагональной, и, наконец, если  $t < 0.97$ , соединение становится моноклинным, триклинным, либо ромбическим [55]. Из литературных источников можно видеть, что для двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  теоретически рассчитанные значения фактора толерантности составляют 0.984, 0.977 и 0.963 соответственно [10]. Однако часто теоретические значения  $t$  не совпадают с экспериментально рассчитанными  $t_{\text{эксп}}$ . (уравнение 1.17, [55]). Так, например, в следующих разделах будет показано, что для соединений  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  характерны также триклинная и тетрагональная структуры соответственно.

$$t_{\text{эксп}} = \frac{d(\text{A-O})}{d(\text{B-O}) \times \sqrt{2}}, \quad (1.17)$$

где  $d(\text{A,B-O})$  – среднее атомное расстояние между атомами А или В и близлежащим кислородом.

Следует отметить, что перовскиты с общей формулой  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$  объединяет общее свойство, которое заключается в наличии окислительно-восстановительной пары  $\text{Mo}^{+6}/\text{Mo}^{+5}$  и кислородных вакансий, образующихся согласно уравнению 1.18. Кроме того, октаэдры  $\text{BO}_6$  в оксидах  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$  определяют их электронные свойства, поэтому замена элементов В

позиции также позволяет модифицировать структурные, термические, электротранспортные, каталитические и другие функциональные свойства.



Для анодных материалов вакансии кислорода имеют решающее значение для переноса ионов кислорода, в то время как смешанная окислительно-восстановительная пара  $\text{Mo}^{+6}/\text{Mo}^{+5}$  обеспечивает перенос электронов. Способность данных материалов препятствовать отложению углерода обусловлена его взаимодействием с решеточным кислородом, который также может участвовать в каталитическом окислении углеводородов [3, 43]

Анализируя литературные данные, можно отметить, что наиболее перспективными и изученными являются молибдаты стронция с содержанием никеля магния и железа, поскольку единичные ячейки на основе электролита LSGM, топливным электродом в которых выступают данные соединения, показывают высокие значения удельной мощности (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Значения удельной мощности единичных ТОТЭ с анодами на основе сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  (M = Ni, Mg, Fe)

Электролит (толщина)	Катод	Условия	$P_{\text{max}}$ , мВт/см <sup>2</sup>	ссылка
<b><math>\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}</math></b>				
LSGM, (300 мкм)	$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2$ , 800 °C	480	[14]
		3% $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ , 800 °C	110	
		Сухой $\text{CH}_4$ , 800 °C	270	
LSGM (300 мкм)	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2$ , 850 °C	820	[56]
		$\text{H}_2$ , 800 °C	595	
		$\text{H}_2$ , 750 °C	400	
<b><math>\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}</math></b>				
LSGM (280 мкм)	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2$ , 800 °C	660	[57]
LSGM (300 мкм)	$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2$ , 800 °C	840	[58]
		$\text{CH}_4$ , 800 °C	440	
<b><math>\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}</math></b>				
LSGM (300 мкм)	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2$ , 850 °C	860	[25]
		$\text{H}_2$ , 800 °C	600	
		$\text{CH}_4$ , 850 °C	605	
		$\text{CH}_4$ , 800 °C	430	
LSGM (300 мкм)	$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	$\text{H}_2$ , 850 °C	830	[59]
		$\text{H}_2$ , 800 °C	585	
		$\text{H}_2$ , 750 °C	410	
<b><math>\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}</math></b>				
LSGM (300 мкм)	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{H}_2$ , 800 °C	520	[60]
LSGM (12000 мкм)	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (симметричная ячейка)	3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , 800 °C	375	[61]

Следует отметить, что электрохимические характеристики анодных материалов в большей степени зависят от их функциональных свойств: устойчивости в среде топливного газа, электропроводности, а также химической и термической совместимости с материалами электролитов, поэтому в следующих разделах будет сделан акцент на обобщении результатов, полученных при рассмотрении указанных свойств для сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .

### 1.2.2 Физико-химические свойства $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$

Двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  зарекомендовал себя как перспективный анодный материал, поскольку топливные ячейки на его основе показывают высокие удельные мощности (таблица 1.1). Данное соединение несложно получить в однофазном виде на воздухе с помощью различных методик, одной из которых является стандартная керамическая технология твердофазного отжига солей или оксидов на воздухе, используемая в работах [52, 62–65]. Исходными веществами обычно выступают  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{MoO}_3$ , которые продолжительно перетирают в ступке или измельчают в шаровой мельнице с последующими отжигами. Температуры заключительных отжигов достаточно высокие: 1300 °С (6 ч) [62], 1250–1350 °С (12 ч [64] или 48 ч [52, 65]).

Самым распространенным методом синтеза  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  является золь-гель технология [14, 19, 24, 56, 66, 67]. В качестве Мо-содержащего компонента используют кристаллогидрат гептамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , который вместе с нитратом стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде. В некоторых работах вместо нитратов используют карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  и оксид никеля  $\text{NiO}$ , для растворения которых необходима азотная кислота [66]. В приготовленный раствор добавляют этилендиаминтетрауксусную кислоту  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  (ЭДТА) в качестве хелатного агента и водный раствор аммиака для поддержания нейтральной или щелочной среды. Полученную смесь путем нагревания переводят в золь, а затем в гель, который высушивают и прокаливают. Обжиг проводят сначала при 400 °С для удаления органических остатков, а затем при более высоких температурах, которые могут сильно различаться: при 1250 °С (24 ч) [14], при 800 °С (10 ч) [19], при 1300 °С (24 ч) [24] или при 1000 °С (12 ч) [66] на воздухе. Для достижения однофазности в работе [56] материал отжигали в среде 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  при 1100 °С в течение 20 ч.

В работе [68] авторы использовали цитрат-нитратный метод синтеза сложного оксида  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , который заключается в термоллизе смеси нитратов и лимонной кислоты, выступающей в качестве хелатного агента и топлива для поддержания горения геля, образующегося после выпаривания воды. Таким образом при термообработке полученного



раствора происходит окислительно-восстановительная реакция между солями и органическим восстановителем. Обжиг полученного порошка проводили при 850 °С в течение 12 ч. После синтеза образец содержал небольшие количества примесной фазы SrMoO<sub>4</sub> (даже после спекания на воздухе при 1350 °С в течение 12 ч).

Для приготовления Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> авторы [69] использовали метод лиофилизации водного раствора катионов. Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O растворяли в воде, а MoO<sub>3</sub> – в разбавленной азотной кислоте, после чего добавляли ЭДТА в молярном соотношении лиганд : металл 1 : 1, а pH доводили до 7 с помощью аммиака. Полученный раствор замораживали добавлением по каплям в жидкий азот. Замороженные капли обезвоживали вакуумной сублимацией в лиофильной сушилке в течение 2 дней до аморфного состояния. Затем нагревали до 300 °С для выгорания органических остатков, до 800 °С для удаления углеродсодержащих частиц, прессовали в таблетки и спекали при 1200 °С в течение 1 ч до достижения кристаллизации.

Кристаллическая решетка двойного перовскита Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> описывается в рамках тетрагональной сингонии с пространственной группой *I4/m* [52, 65, 66, 68, 69] и параметрами ячейки:  $a = 5.540(3)$ ,  $c = 7.890(3)$  [65, 52, 66]. Отмечается, что для данного соединения при повышении температуры характерно наличие структурного перехода 2-го рода из тетрагональной *I4/m* в кубическую решетку *Fm3m*. Указанный переход связан с вращением октаэдров NiO<sub>6</sub> и MoO<sub>6</sub> (рисунок 1.3) и наблюдается при температуре 250 °С [69] или 277 °С [65].

Устойчивость сложного оксида в восстановительных условиях изучали в работах [14, 19, 69]. По рентгенографическим данным [19] материал однофазен в среде 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> даже после обжига при 1200 °С, однако энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала наличие наночастиц металлического никеля. Авторы [14] обнаружили разложение образца в атмосфере 5% H<sub>2</sub>/Ar выше 800 °С, тогда как в работе [69] после выдержки в среде 5% H<sub>2</sub>/Ar в течение 24 ч при 800 °С Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> практически полностью разлагался на Sr<sub>3</sub>MoO<sub>6</sub>, SrMoO<sub>3</sub>, SrMoO<sub>4</sub> и Ni (рисунок 1.5). В чистом CO<sub>2</sub> происходит разрушение двойного перовскита уже при 600 °С; при этом происходит образование примесных фаз SrCO<sub>3</sub> и SrMoO<sub>4</sub> уже при 600 °С [69].

Значения электропроводности Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> (таблица 1.2), полученные авторами [24], [14] и [66], достаточно низкие для практического применения в топливных элементах. Высокая проводимость в [56], вероятно, связана с образованием хорошо проводящих примесных фаз – Ni и SrMoO<sub>3</sub> в чистом водороде при 850 °С.

Коэффициенты термического расширения, измеренные в работах [56, 70], приведены в таблице 1.2 и достаточно хорошо согласуются с аналогичными параметрами для электролитных материалов ( $11.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для LSGM [71, 72]).



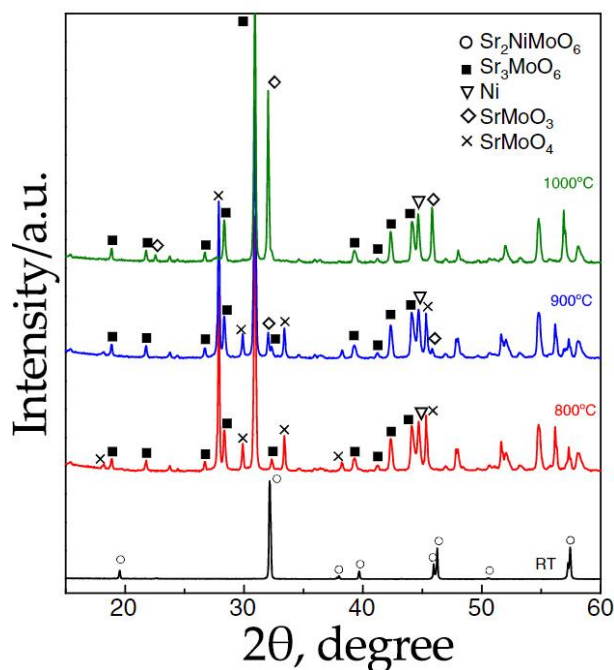


Рисунок 1.5 – Рентгенограммы двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , полученные после отжига в смеси 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  [69].

Таблица 1.2 – Значения коэффициента термического расширения (КТР) и электропроводности ( $\sigma$ ) двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$

Интервал	КТР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup> на воздухе	Ссылка	Условия	$\sigma$ , См/см	ссылка
25–950 °С	12.14	[56]	$\text{H}_2$ 850 °С	49	[56]
20–1300 °С	12.9	[70]	$\text{H}_2$ 800 °С	1.6	[24]
			$\text{P}_{\text{O}_2}=1.0 \cdot 10^{-6}$ Па, 600 °С	$7 \cdot 10^{-4}$	[66]
			5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ , 800 °С	0.1	[14]
			$\text{H}_2$ , 800 °С	1.05	
			$\text{CH}_4$ , 800 °С	1.05	

Выдвигая  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  как альтернативный анодный материал, большинство авторов рекомендуют использовать его в сочетании с электролитами LSGM [14, 56],  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO) [19] или  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  (CSO) [24]. Однако температура припекания анодной суспензии к электролиту LSGM не должна превышать 1000 °С, поскольку при более высоких температурах происходит их химическое взаимодействие друг с другом с образованием плохо проводящих примесных фаз  $\text{LaSrGaO}_4$  и  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  (рисунок 1.6. [69]). С материалами на основе оксида серия (CGO и CSO) сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  не реагирует даже при 1200 °С [69], поэтому CGO и CSO могут использоваться также в качестве защитных слоев между электролитом LSGM и анодом, сформированных при температурах выше 1000 °С.

Обсуждая возможность применения материала  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  в углеводородном топливе, следует отметить, что этот вопрос в литературе недостаточно изучен. В некоторых работах указывается, что данный материал не стабилен в атмосфере метана и в серосодержащих условиях. Так, в работе [24] сообщается, что данный перовскит неустойчив в среде 0.1%  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  даже при 650 °C (рисунок 1.7).

Кроме того, с помощью сканирующей микроскопии авторы работы [24] показали, что при повышении температуры в указанной среде границы зерен спеченной керамики  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  покрываются игольчатыми и нитчатыми включениями, которые могут относиться к сульфиду металла. В условиях топливной ячейки анод на основе  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  [19] оказался нестабильным при подаче метана  $\text{CH}_4$  в качестве топлива, а образовавшиеся наночастицы металлического никеля катализировали нежелательную реакцию образования углерода (уравнение 1.11).

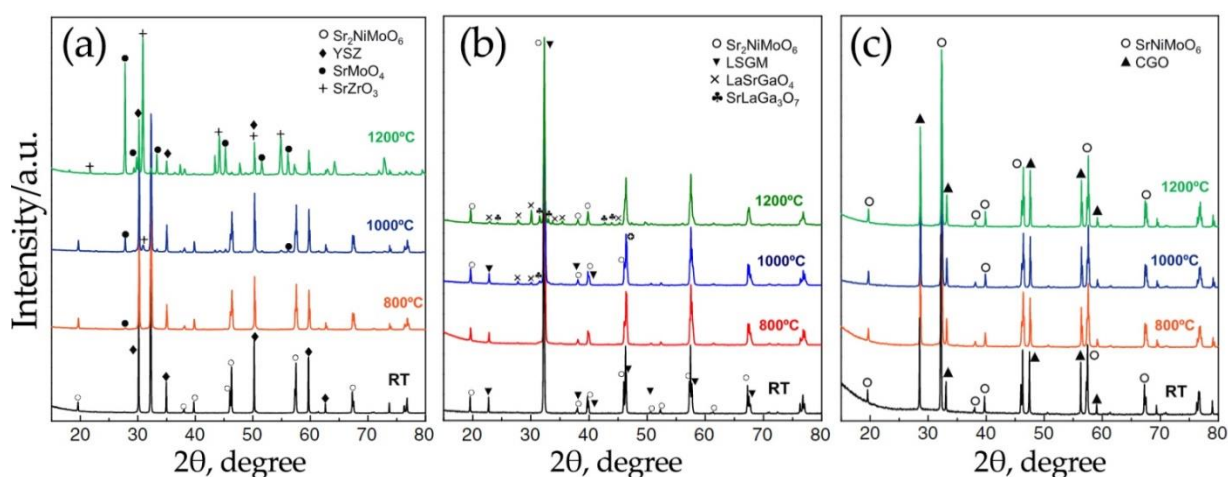


Рисунок 1.6 – Рентгенограммы, полученные после смешения порошков при комнатной температуре (RT) и после отжига при 800 °C, 1000 °C и 1200 °C для (a) YSZ и SNMO, (b) LSGM и SNMO, (c) CGO и SNMO [69]

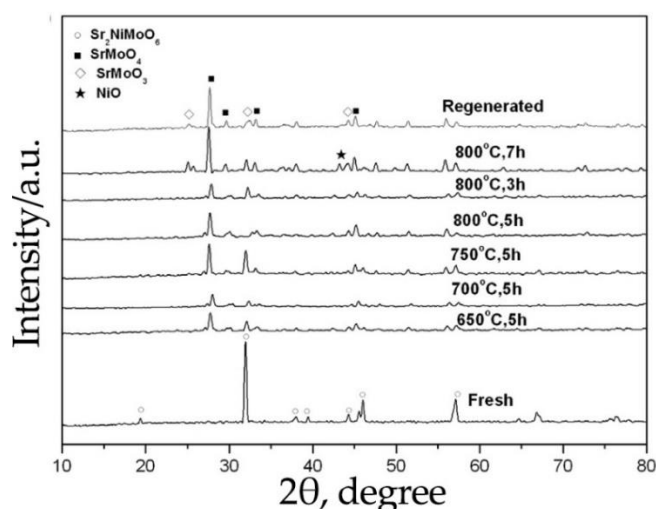


Рисунок 1.7 – Рентгенограммы  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , полученные после выдержки материала в среде 0.1%  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  при различных температурах [24]

По результатам анализа литературных источников можно кратко выделить следующие преимущества и недостатки двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ :

«+» Устойчив на воздухе.

«+» Имеет приемлемое значение коэффициента термического расширения.

«-» Неустойчив в восстановительной атмосфере при 800 °С.

«-» Обладает достаточно низкой электропроводностью.

«-» Реагирует с LSGM при 1000 °С.

«-» неустойчив в среде  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_4$ .

### 1.2.3 Физико-химические свойства $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$

Анализ литературных источников, относящийся к  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , показал, что не существует ни одной работы, в которой бы проводилось комплексное исследование свойств указанного материала. Отдельные работы посвящены изучению либо электротранспортных, либо термических свойств, либо конструированию и испытанию топливной ячейки. Полученные результаты разнятся между собой, что может быть объяснено условиями синтеза и последующего спекания материала, которые в свою очередь влияют на фазовый состав, плотность, микроструктуру и другие свойства.

Как и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  можно получать твердофазным [9, 73–79] или растворными методами, включающими в себя золь-гель технологию с использованием лимонной кислоты [15, 22, 30, 53, 80–83] или ЭДТА [10, 29, 57, 58, 84, 85], а также метод сжигания с применением глицина в качестве топлива и комплексообразователя [86, 87] и метод сублимационной сушки [69, 88]. Основным недостатком данного соединения является неоднородность после синтеза на воздухе (рисунок 1.8), поэтому почти во всех работах материал подвергали последующему обжигу в смеси 5%  $\text{H}_2$ /инертный газ ( $\text{Ar}$  или  $\text{N}_2$ ). Температура и время выдержки варьировались от 1000 °С до 1300 °С в течение 10–40 ч. На воздухе в однофазном виде  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  удалось получить только в работе [80] после отжига при 1450 °С в течение 10 ч и в работе [87] при определенном соотношении топлива и окислителя с заключительным отжигом при 1000 °С в течение 6 ч. Следует также отметить, что высокие температуры заключительных отжигов в среде водорода свидетельствуют о хорошей устойчивости данного соединения в восстановительных условиях по сравнению с двойным перовскитом  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ . Однако материал также нестабилен в среде  $\text{CO}_2$  при 600 °С [69].

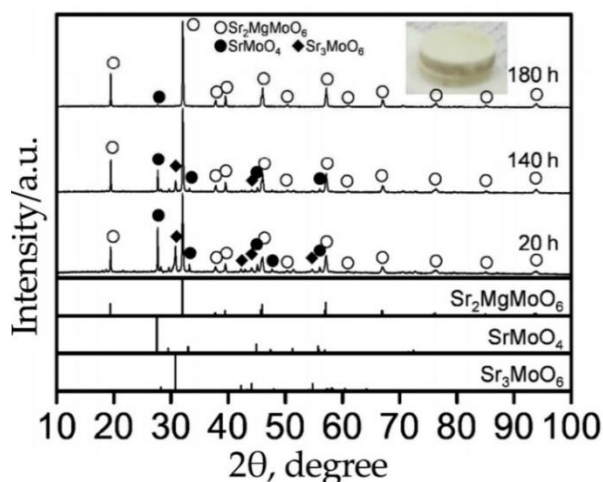


Рисунок 1.8 – Рентгенограммы  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , полученные после отжига при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе [74]

Обсуждая кристаллическую структуру  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , следует отметить, что по литературным данным соединение может иметь кубическую  $Fm\bar{3}m$  [86], тетрагональную  $I4/m$  [9, 53, 74, 82, 89], моноклинную  $P2$  [22],  $P21/n$  [58, 85] или триклинную  $I-1$  кристаллическую решетку [77, 79, 80, 84, 87]. Триклинная структура была доказана с помощью нейтронографии в работе [77]. Температурные фазовые переходы были изучены в исследованиях [53, 84], в которых сообщается что материал претерпевает структурный фазовый переход из тетрагональной  $I4/m$  в кубическую  $Fm\bar{3}m$  решетку при температуре выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [53] или из триклинной  $I-1$  в кубическую  $Fm\bar{3}m$  при температурах выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$  [84].

Анализируя данные по электротранспортным и термическим свойствам материала  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  (таблица 1.3), следует отметить, что функциональные свойства данного соединения в большей степени зависят от его метода подготовки и степени восстановления. Приемлемое значение электропроводности было получено в работе [76] после синтеза образца твердофазным методом с последующим обжигом в среде  $5\%\text{H}_2/95\%\text{N}_2$  в две стадии при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Более низкие значения проводимости, полученные в работах [30, 58, 73, 80, 89], можно объяснить тем, что материал был восстановлен при температурах от  $800\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , что, по-видимому, приводит к неполному восстановлению и, как следствие, к образованию меньшего количества кислородных вакансий и ионов  $\text{Mo}^{+5}$  (уравнение 1.18).

Термическое поведение для образца  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , как и для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , было исследовано только на воздухе несмотря на то, что материал был синтезирован в среде водорода, а в окислительных условиях становится неоднородным. В связи с этим, вероятно, и связано различие в значениях КТР, полученных разными авторами (таблица 1.3).

Химическая совместимость  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  с электролитом LSGM была проверена в работе [75]. Обнаружено, что незначительное взаимодействие между этими материалами

начинается уже после отжига при 700 °С (рисунок 1.9). В связи с этим между анодом и электролитом при конструировании топливной ячейки необходимо наносить защитный слой из оксидов церия, легированных, например, гадолинием ( $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ ) или лантаном ( $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ ). Однако в большинстве работ, посвященных конструированию топливной ячейки, применением указанных оксидов пренебрегали [57–58].

Таблица 1.3 – Коэффициенты термического расширения и электропроводность  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$

Интервал	КТР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup> на воздухе	Ссылка	Условия	σ, См/см	Ссылка
25–800 °С	15.11	[76]	5% H <sub>2</sub> /95% N <sub>2</sub> , 800 °С	50	[76]
109–360 °С 360–800 °С	11.7 12.7	[58]	5% H <sub>2</sub> /Ar, 800 °С	9.5	[30]
50–1300 °С	12.9	[80]	5% H <sub>2</sub> /Ar, 800 °С H <sub>2</sub> , 800 °С	4 10	[58]
не указан	13.6	[89]	P <sub>O<sub>2</sub></sub> =10 <sup>-13.5</sup> (5% H <sub>2</sub> /Ar), 800 °С	0.07	[73]
			5% H <sub>2</sub> /Ar, 900 °С	0.5	[80]
			5% H <sub>2</sub> /Ar, 800 °С	1.5	[89]
			P <sub>O<sub>2</sub></sub> =10 <sup>-24</sup> , 800 °С	3.5	[8]

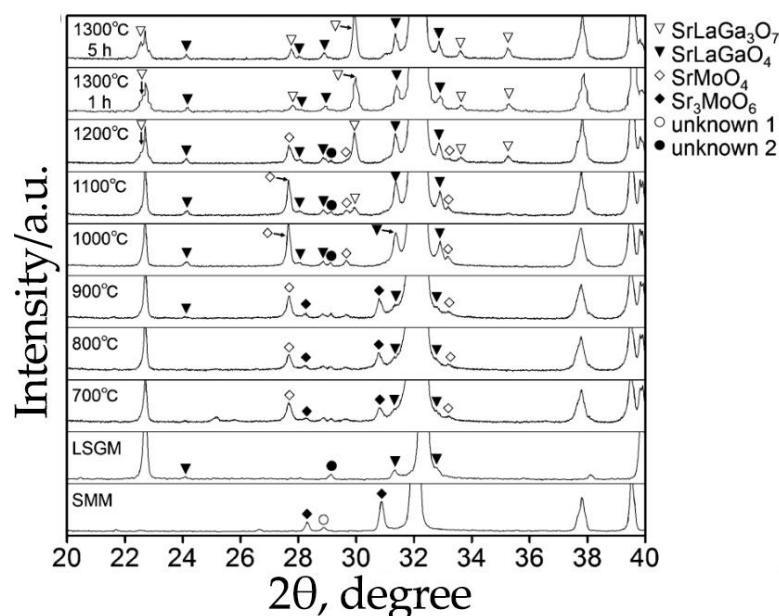


Рисунок 1.9 – Рентгенограммы  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  и LSGM и их смеси, полученной после отжигов при 700–1300 °С в течение [75]

Особое внимание двойной перовскит  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  заслужил за счет наличия у него хороших каталитических свойств в реакции окисления углеводородов, а также приемлемой

устойчивости к зауглероживанию и отравлению серой. Так, в работе [30] материалы  $\text{Sr}_2\text{MgMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0-0.2$ ) подвергали каталитическим испытаниям в биогазе. В реактор при температурах 300–600 °С подавали 2 вида смеси: 6%  $\text{CH}_4$ , 6%  $\text{O}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 84 %  $\text{N}_2$  и 6%  $\text{CH}_4$ , 6%  $\text{O}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 83 %  $\text{N}_2$ , 1%  $\text{H}_2\text{S}$  (здесь концентрации представлены в объемной шкале). После изотермической выдержки в качестве продуктов реакции были зафиксированы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и небольшое количество  $\text{SO}_2$  для реакционной смеси с 1%  $\text{H}_2\text{S}$ , а степень конверсии метана составила 50% (рисунок 1.10). Примечательно, что согласно расчету баланса серы кроме оксида серы  $\text{SO}_2$  и сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  никаких соединений не образуется, что доказывает хорошую стойкость материалов к отравлению серой. Фазовая стабильность материала  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  в среде 10%  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  была доказана авторами [86]: никаких следов углерода на рентгенограмме после испытаний для данного образца не было обнаружено по сравнению с Ni-GDC керамикой.

Влияние серы на производительность топливной ячейки, в которой в качестве анода выступал  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , было изучено в [22]. После подачи смеси, содержащей 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{H}_2$  при 800 °С в течение 90 ч материал оставался однофазным, однако производительность топливной ячейки  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta} / \text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$  (буферный слой)/LSGM/  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  после подачи 140 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{H}_2$  при 800 °С слегка снижалась из-за накопления серы в буферном слое. Толерантность двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  к сере также сообщалась в работах [58 и 90].

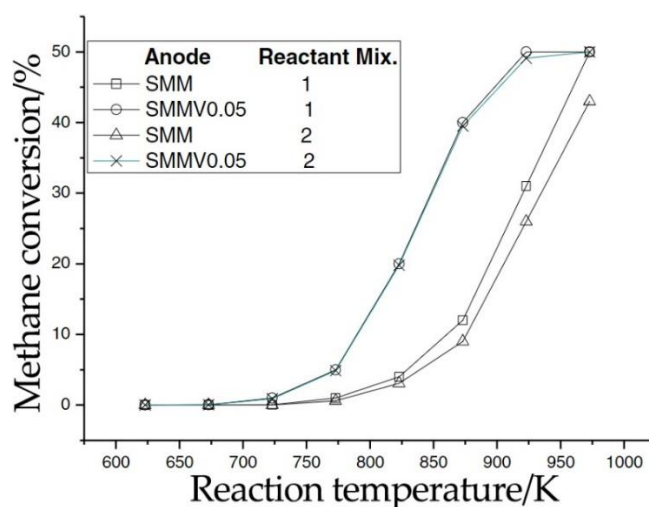


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость степени конверсии биогаза при использовании  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  (SMM) и  $\text{Sr}_2\text{MgMo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{6-\delta}$  (SMMV0.05) [30].

Смесь реагентов: 1) – 6%  $\text{CH}_4$ , 6%  $\text{O}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 84 %  $\text{N}_2$ ; 2) – и 6%  $\text{CH}_4$ , 6%  $\text{O}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 83 %  $\text{N}_2$ , 1%  $\text{H}_2\text{S}$ .

По результатам анализа литературных источников следует выделить следующие преимущества и недостатки материалов на основе недопированного  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ :

«+» Устойчив в восстановительной атмосфере водорода даже при 1300 °С.

- «+» Имеет приемлемое значение коэффициента термического расширения.
- «+» Обладает приемлемым значением электропроводности.
- «+» Стабилен в метане, толерантен к отравлению серой и осаждению углерода.
- «-» Неустойчив в окислительных условиях.
- «-» Реагирует с LSGM при 700 °С.
- «-» Неустойчив в среде CO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4 Физико-химические свойства Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> и Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>

Железосодержащие молибдаты привлекают особое внимание за счет наличия ионной пары Fe/Mo, в которой смешанная валентность характерна как для молибдена (Mo<sup>5+</sup>/Mo<sup>6+</sup>), так и для железа (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>), что способствует формированию высокого электронного транспорта. Так, например, сложный оксид Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub>, демонстрирующий металлический тип проводимости (рисунок 1.11), сильно отличается от остального ряда двойных перовскитов Sr<sub>2</sub>BMoO<sub>6-δ</sub> (B = Ni, Mg). Значения электропроводности для данного соединения в восстановительной атмосфере варьируются от 100 до 300 См см<sup>-1</sup> при 800 °С (таблица 1.4). Также следует отметить, что топливные ячейки, в которых Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> используется в качестве анода, демонстрируют высокие значения удельной мощности (таблица 1.1).

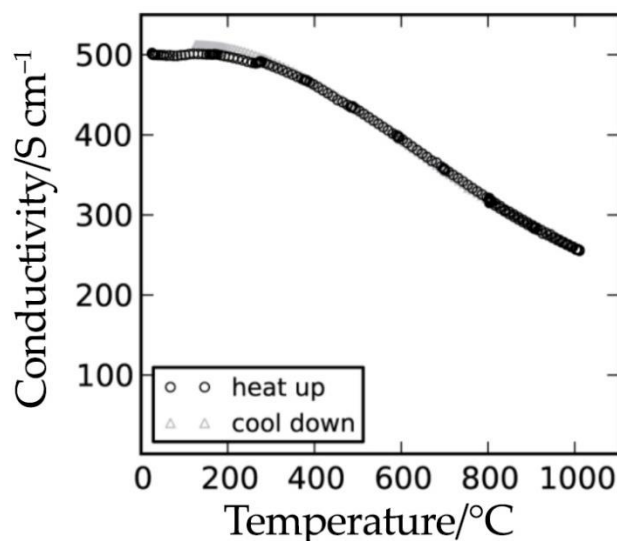


Рисунок 1.11 – Электропроводность Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> в среде 9%Н<sub>2</sub>/Ar [8]

Несмотря на отличительные свойства сложного оксида Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub>, данный материал получают с помощью методик, аналогичных способам получения Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> и Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub>. Синтез по стандартной керамической технологии использовали в

работах [8, 9, 59]. Смесь исходных реагентов  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  подвергали обжигу сначала на воздухе, а затем в среде  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$  при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч [59], 30 ч [9] или при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч [8]. Получение  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  растворными методами осуществлялось в работах [25, 32, 91, 92]. В качестве реагентов авторы использовали соли  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которые растворяли в воде, добавляли ЭДТА в качестве комплексообразователя, лимонную кислоту в качестве топливного агента и раствор аммиака для поддержания щелочной среды. После выпаривания полученного раствора и самопроизвольного возгорания полученный порошок отжигали сначала при низких температурах ( $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ) для удаления органических компонентов, а затем при более высоких. Заключительную термообработку проводили в среде  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$  при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 ч [25], 24 ч [92] и 2 ч [32]. Аналогично двойному перовскиту  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  обладает высокой устойчивостью в среде водорода, а в среде воздуха становится неоднородным.

Кристаллическая структура  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в большинстве работ описывается тетрагональной симметрией с пространственной группой  $I4/m$  [9, 59],  $P4/mmm$  [92] или  $I4/mmm$  [32]. Авторы [91] сообщают, что после восстановления материал имеет кубическую элементарную ячейку  $Fm\bar{3}m$ , а после отжига на воздухе – тетрагональную  $I4/m$ . Параметры для тетрагональной структуры были уточнены в [92]:  $a = b = 5.575(3)$ ,  $c = 7.907(3)$ , и в [32]:  $a = b = 5.564(3)$ ,  $c = 7.888(3)$ .

Обладая высокой электропроводностью, двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  демонстрирует также приемлемые значения КТР в среде  $\text{N}_2$  и  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$  (таблица 1.4). Однако остается неизвестным термическое поведение образца на воздухе, а также отсутствуют данные по химической совместимости  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с материалом электролита LSGM.

Таблица 1.4 – Коэффициенты термического расширения и электропроводность  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

Интервал, условия	КТР· $10^6\text{ K}^{-1}$	Ссылка	Условия	$\sigma$ , См/см	Ссылка
30–900 °C в потоке $\text{N}_2$	14.0	[25]	$\text{H}_2$ , 800 °C (синтез в $\text{H}_2$ ) $\text{H}_2$ , 800 °C (синтез на воздухе)	215.7 120	[91]
30–900 °C, в среде $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$	13.4	[92]	$9\%\text{H}_2/\text{Ar}$ , 800 °C	$\approx 300$	[8]
30–1000 °C в потоке $\text{N}_2$	13.9	[59]			

Исследование возможности эксплуатации анодного материала  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в углеводородном топливе проводили в работах [20, 25, 32, 59, 90]. Было показано, что топливная ячейка на основе указанного перовскита ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}|\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}|\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ) стабильно функционирует при подаче метана при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , а значение



максимальной удельной мощности снижается лишь на 5% после 20-го цикла работы [25]. Каталитическая активность  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в реакции окисления метана кислородом была исследована в работах [20, 32]. Установлено, что при подаче смеси  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  в соотношении 1:1 происходит полное окисление метана по реакции 1.7, а степень конверсии достигает 50% при 750 °С [20]. При частичном окислении (реакция 1.8) с использованием смеси  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  в соотношении 2:1 максимальная степень конверсии была достигнута при 900 °С и составила 36.6 % при селективности по CO 97.2% (рисунок 1.12).

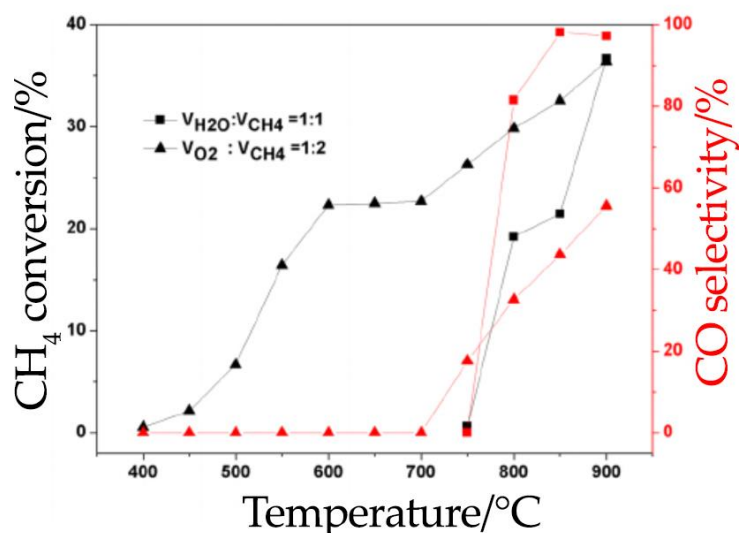


Рисунок 1.12 – Каталитическая активность катализатора  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  [32]

Наиболее изученным железосодержащим молибдатом является состав  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , в котором кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) составляет 0.10(2) [93]. Кислородные вакансии в указанном материале образуются преимущественно по связям Fe–O–Fe, а не по связям Mo–O–Fe и Mo–O–Mo; при этом связь Fe–O относительно слабая, что способствует высокой кислородионной проводимости. Данный материал привлек к себе большое внимание благодаря хорошей устойчивости как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере, а также возможности его использования не только в качестве анода, но и в качестве катода [94–96].

Синтез материала в большинстве работ осуществлялся с помощью растворения исходных солей ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) в воде, добавления глицина и лимонной кислоты и отжига полученных после самовозгорания прекурсоров при 950–1100 °С на воздухе [11, 61, 94–101]. Методом твердофазной реакции материал был получен в [60, 102].

После синтеза на воздухе в большинстве работ двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  имеет кубическую гранецентрированную  $Fm\bar{3}m$  [61, 99, 102–104] или примитивную  $Pm\bar{3}m$  [11, 69, 94] кристаллическую решетку. Параметры ячейки, рассчитанные в рамках пространственной группы  $Fm\bar{3}m$  принимают значения:  $a = b = c = 7.852 \text{ \AA}$  [99],  $7.86 \text{ \AA}$  [61],  $7.8447 \text{ \AA}$  [103],  $7.349 \text{ \AA}$

[104], 7.843 Å [102]; для примитивной ячейки  $Pm\bar{3}m$ :  $a = b = c = 3.928$  Å [11]. Тетрагональная структура с пространственной группой  $I 4/mcm$  была доказана с помощью нейтронографии в работе [105], в которой сообщается, что в среде 5%  $H_2/Ar$  при нагревании материал переходит в кубическую сингонию  $Pm\bar{3}m$ , а после охлаждения в той же атмосфере вновь становится тетрагональным. Примечательно, что в структуре перовскита  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  атомы железа и молибдена в соотношении 3:1 распределяются случайным образом и железо-молибденовое упорядочение прекращается. Возможно, именно по этой причине данный материал отличается по свойствам от остального ряда двойных перовскитов  $Sr_2BMoO_{6-\delta}$ .

При анализе электротранспортных свойств сложного оксида  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  можно отметить, что полученные разными авторами результаты сильно отличаются друг от друга. Значения электропроводности варьируются от 9 до 310  $См \cdot см^{-1}$  в среде водорода и от 10 до 550  $См \cdot см^{-1}$  на воздухе (таблица 1.5, рисунок 1.13). Такое разногласие также встречается при исследовании термических свойств материала (таблица 1.5). Одни авторы приводят значения усредненного КТР по всему интервалу температур, а другие выделяют несколько участков кривой относительного удлинения образца с разным наклоном. При этом следует отметить, что значения КТР достаточно высокие по сравнению с электролитными материалами, что является существенным недостатком двойного перовскита  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ .

Таблица 1.5 – Значение КТР и электропроводности  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$

Интервал	КТР $\cdot 10^6 K^{-1}$ , на воздухе	Ссылка	Условия	$\sigma$ , См/см значение	Ссылка	
50–450	12.8	[98]	$H_2$ , 780 °C	310	[103]	
650–900	20.2			воздух, 780 °C		550
200–760	14.5	[94]	$H_2$ , 800 °C	$\approx 16$	[97]	
760–1200	21.4					
200–1200	18.1					
40–350	11.6	[95]	$H_2$ , 800 °C	$\approx 9$	[59]	
500–800	18.6					
40–950 °C	16.3	[96]	$H_2$ (3 % $H_2O$ ), 800°C	13	[99]	
200–1200	18.1	[106]	$H_2$ , 800 °C	$\approx 41$	[104]	
				$\approx 10$	[74]	
				Воздух, 800°C	$\approx 17$	[98]
					$\approx 13$	[61]

Устойчивость  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  в различных атмосферах широко изучена. По литературным данным материал стабилен в среде водорода даже после отжига при 1000 °C в течение 24 ч [69, 103] и в углекислом газе при 800°C [69]. Однако имеется существенный недостаток, который связан с неустойчивостью образца в увлажненных атмосферах при низких температурах. Авторы [100] отмечают, что двойной перовскит  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  легко реагирует

с водой с образованием гидроксида стронция  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , разлагаясь при этом также на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrO}_2$  (рисунок 1.14).

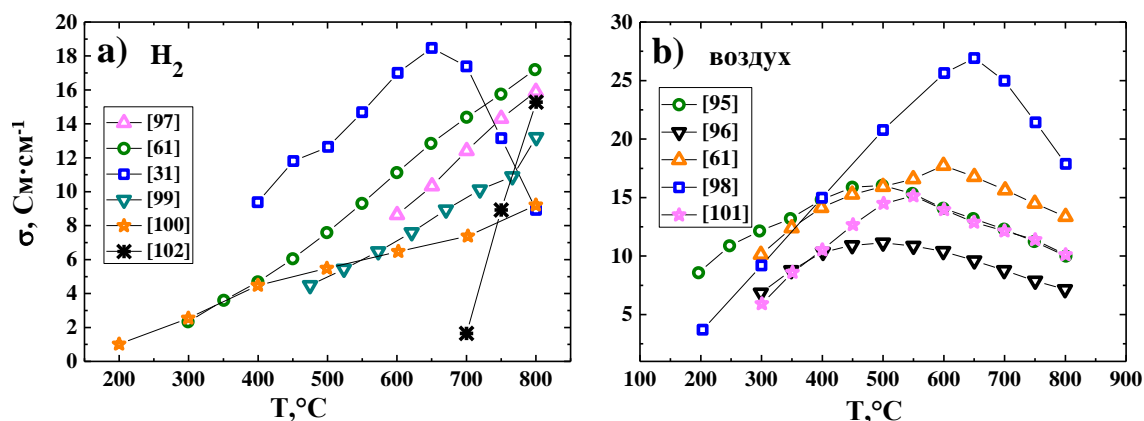


Рисунок 1.13 – Литературные значения электропроводности  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ :

а) в среде  $\text{H}_2$ , б) на воздухе.

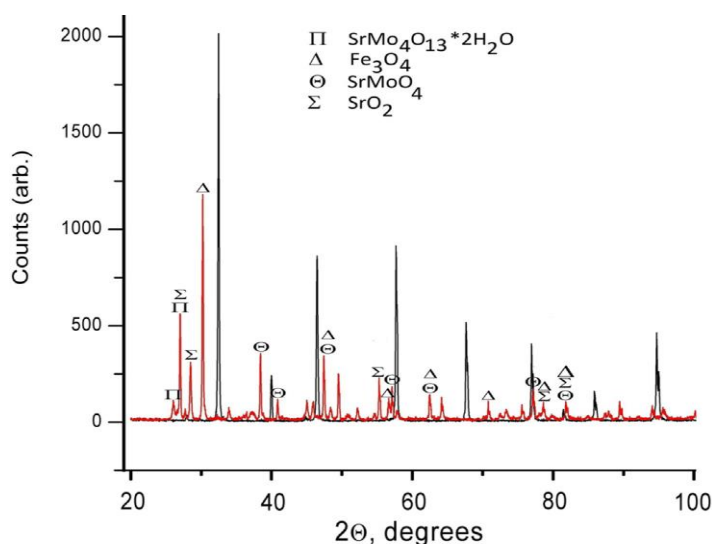


Рисунок 1.14 – Рентгенограммы образца  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  до (черная) и после кипячения в дистиллированной воде (красная) [100]

Отмечается, что при повторном нагревании до 800 °C образовавшиеся фазы вновь реагируют друг с другом, формируя исходный двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ . Однако такое поведение материала является крайне нежелательным с точки зрения его применения в ТОТЭ, поскольку электрод может разлагаться во влажной среде при нагревании или охлаждении с последующим отслоением от электролита.

Химическую совместимость  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  с материалами электролитов подробно изучали в работе [69]. Обнаружено, что сложный оксид не реагирует с  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$  даже при 1200 °C; взаимодействие с электролитом YSZ начинается при 1000 °C. Исследование

химической совместимости с LSGM является затруднительным, поскольку дифракционные пики этих двух фаз перекрываются. Однако заметного сдвига в их положении не наблюдалось при разных температурах спекания и никаких примесных фаз не было обнаружено (рисунок 1.15)

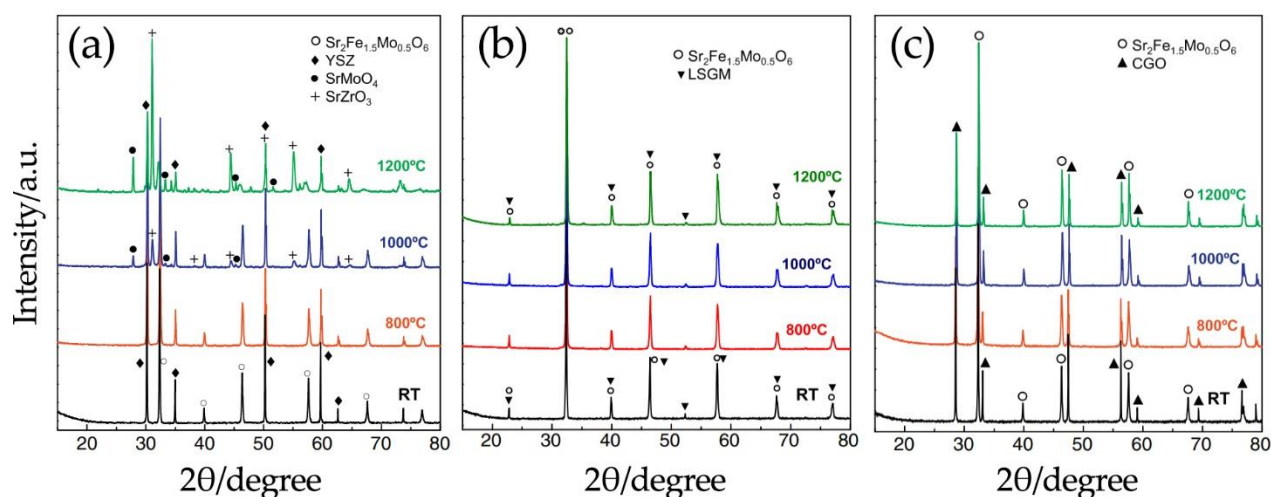


Рисунок 1.15 – Рентгенограммы, полученные после смешения порошков при комнатной температуре (RT) и после отжига при 800 °C, 1000 °C и 1200 °C для (a) YSZ и SFMO, (b) LSGM и SFMO, (c) CGO и SFMO [69]

Толерантность анодного материала  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  к серосодержащему топливу была исследована авторами [11, 31, 105]. В работе [31] во время испытания топливной ячейки на основе композита  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  в качестве анода ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}|\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}|\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ) было обнаружено, что после добавления к водородному топливу 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  значения удельной мощности снижаются за первые 45 ч из-за отравления серой и образования игольчатых структур сульфида железа. Однако авторы отмечают, что при последующих 300 ч эксплуатации происходит стабилизация, которая может быть связана с установленным равновесием между образованием и удалением сульфидов в виде оксида серы  $\text{SO}_2$ . Похожие результаты были получены в работе [11]: при испытании симметричной ячейки ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}|\text{LSGM}|\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ) установлено, что после подачи водорода, содержащего 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , ее мощностные характеристики снижаются на 10%, однако после регенерации электрода с помощью отжига на воздухе при 800 °C максимальная удельная мощность вновь достигала первоначальных значений (рисунок 1.16).

При прямой подаче метана на ту же самую симметричную ячейку авторы также наблюдали сначала ухудшение мощностных характеристик, а после отжига на воздухе при 800 °C происходила стабилизация (рисунок 1.17). Данный эффект связан с образованием углерода по реакции 1.11, который впоследствии выгорает при взаимодействии с кислородом при

высоких температурах. В заключении авторы отмечают, что анодный материал  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  является достаточно перспективным кандидатом при использовании углеводородного топлива.

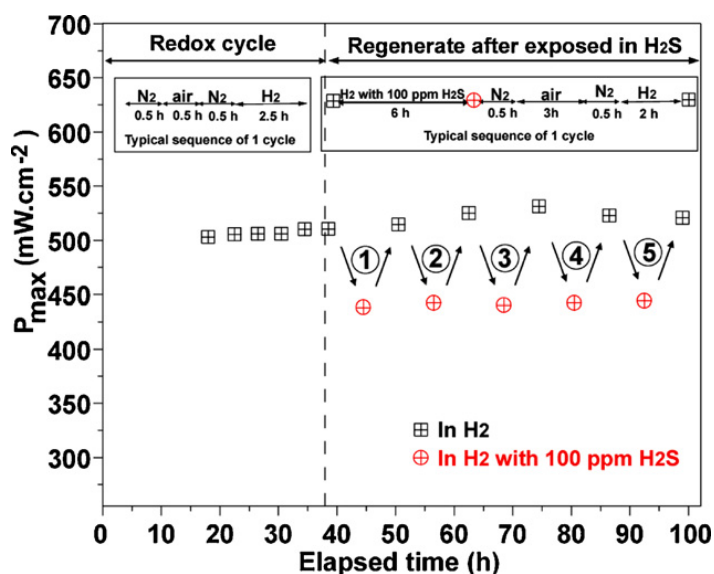


Рисунок 1.16 – Стабильность единичной ячейки SFM|LSGM|SFM при 800 °C в зависимости от времени потока после 10 циклов. Первые 5 циклов – окислительно-восстановительные испытания (воздух/  $\text{H}_2$ ), последующие циклы –  $\text{H}_2/\text{H}_2 + 100 \text{ ppm H}_2\text{S}$  [11]

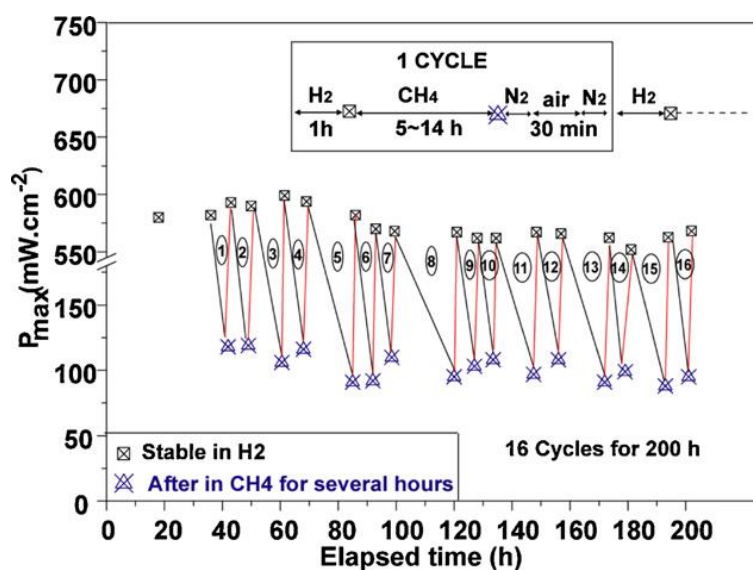


Рисунок 1.17 – Стабильность единичной ячейки SFM|LSGM|SFM при 850 °C в зависимости от времени потока после 16 циклов, в которых анодный газ переключался с  $\text{H}_2$  на воздух и  $\text{CH}_4$  [11]

По результатам анализа литературных источников можно выделить следующие преимущества и недостатки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ :



- «+» Устойчив в восстановительной атмосфере
- «+» Приемлемое значение КТР в водороде.
- «+» Высокие значения электропроводности.

«-» Неустойчив в окислительных условиях.



«+» Устойчив в окислительных и восстановительных средах.

«+» Устойчив в среде углекислого газа.

«+» Обладает приемлемым значением электропроводности.

«+» Не реагирует с электролитом LSGM.

«-» Имеет высокие значения КТР.

«-» Реагирует с водой при низких температурах.

### 1.3. Краткое заключение

Литературный анализ показал, что двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$  являются перспективными материалами для их применения в качестве топливных электродов ТОТЭ, поскольку они демонстрируют высокую толерантность относительно процессов отравления серой и зауглероживания. Однако оптимальных составов до сих пор не выявлено, что связано с трудностью достижения необходимого комплекса целевых свойств, которому должны удовлетворять анодные материалы. Так, одни оксиды устойчивы в окислительных условиях, но разлагаются в восстановительных атмосферах. Другие, наоборот, проявляют однофазность в восстановленном состоянии, но становятся многофазными при переходе к окислительным условиям, что, как правило, ведет за собой деградацию многих функциональных свойств. Ввиду отмеченных проблем в рамках настоящей диссертационной работы поставлены те цели и задачи (см. Введение), рассмотрение которых направлено на поиск новых композиций на основе двойных перовскитов, обладающих приемлемыми характеристиками как в окисленных, так и в восстановленных условиях.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез материалов

Для получения исследуемых в диссертации материалов в качестве альтернативного способа синтеза был выбран метод сжигания (пиролиза) органическо-солевых композиций, при котором происходит окислительно-восстановительная реакция между нитратами исходных солей и органическим топливом, сопровождающаяся самовозгоранием реакционной смеси. В рамках настоящей работы были синтезированы следующие соединения:

- анодные материалы на основе систем двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $y = 0, 0.25; 0.5, 0.75; 1.0$ ) (сокращенно SNMMx),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.15; 0.25$ ) (сокращенно SNMFx) и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (сокращенно SFMO);

- анодные материалы на основе композитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \%$   $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \%$   $\text{NiO}$  (сокращенно SNMM0.25 + xSMO, SNMM0.25 + xNiO(Ni));

- электролитные материалы  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (сокращенно CSO) и  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  (сокращенно LSGM).

В качестве исходных веществ были выбраны химические реактивы, указанные в таблице 2.1, в которой также приведена информация о квалификации, предварительной подготовке реагентов, а также о способе их растворения. Процедуру синтеза осуществляли с использованием вытяжного шкафа и нагревательной плитки. Раствор смеси солей, полученных при растворении, помещали в стеклянный стакан объемом 3л, добавляли глицерин и нагревали на электроплите при постоянном перемешивании. После испарения воды происходило самовозгорание с образованием сухого остатка, который перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта, а затем перемещали в алундовые тигли и подвергали последующему обжигу при высоких температурах на воздухе.

Для всех исследуемых материалов первоначальный обжиг проводили при 500 °С в течение 3 ч для выгорания органических остатков. Последующие 3-разовые обжиги анодных материалов осуществляли при температуре 1100 °С в течение 6 ч. Для электролита CSO обжиг при 1100 °С осуществляли один раз, а для LSGM термообработку проводили при более высоких температурах (1100–1400 °С). Процедуру перетирания порошков применяли после каждой стадии термообработки.

Синтез композитных систем  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \%$   $\text{SrMoO}_4$  (далее SNMM0.25 + xSMO),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \%$   $\text{NiO}$  (далее SNMM0.25 + xNiO(т)) проводили путем механического (твердофазного) смешения перовскита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и шеелита  $\text{SrMoO}_4$  или оксида никеля  $\text{NiO}$  соответственно.  $\text{SrMoO}_4$  был получен по аналогичной методике, что и

$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  с одностадийным заключительным обжигом при 1100 °С в течение 3 ч; оксид никеля был получен путем медленного разложения  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 500 °С. Массовые, мольные и объемные доли добавленных фаз указаны в таблице 2.2. Для удобства сравнения окисленных ( $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{NiO}$ ) и восстановленных ( $\text{SrMoO}_3$ ,  $\text{Ni}$ ) форм в дальнейшем будут использоваться мольные доли.

Таблица 2.1 – Химические реактивы и их характеристики

Реактив	Химическая формула	Квалификация	Предварительная подготовка	Способ растворения
Карбонат стронция	$\text{SrCO}_3$	ос. ч.	Обжиг при 500 °С, 2 ч для удаления адсорбированных газов и воды	В азотной кислоте $\text{HNO}_3$ (разб)
Оксид магния	$\text{MgO}$	ч. д. а.		
Оксид никеля	$\text{NiO}$	х. ч.		
Оксид самария	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	ос. ч.	Обжиг при 1000 °С, 2 ч для удаления адсорбированных газов и воды	
Нитрат железа (III) 9-водный	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		-	В дистиллированной воде при нагревании
Гептамолибдат аммония 4-водный	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ч. д. а.	Предварительное определение содержания Мо	
Нитрат никеля 6-водный	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.	Определение реального содержания кристаллизационной воды проводили весовым методом	
Нитрат церия 6-водный	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ч. д. а.		
Нитрат лантана 6-водный	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	х.ч.		
Нитрат галлия 8-водный	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	х. ч.		

В качестве сравнения композитная система с содержанием 85 % моль.  $\text{NiO}$  также была получена описанным выше растворным (глицерин-нитратным) методом (далее  $\text{SNMM0.25} + x\text{NiO}(p)$ ), при этом Ni-содержащий компонент добавляли в таком количестве, чтобы конечная композитная система содержала номинально заданное количество  $\text{NiO}$ .



Таблица 2.2 – Концентрация второй фазы в композитах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \% \text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \% \text{NiO}$ , выраженная в различных концентрационных шкалах

$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \% \text{SrMoO}_4$		
$x (\text{SrMoO}_4)$ , масс. %	$x (\text{SrMoO}_4)$ , мольн. %	$x (\text{SrMoO}_3)$ , об. %
9	15	8
20	30	18
$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x \% \text{NiO}$		
$x (\text{NiO})$ , масс. %	$x (\text{NiO})$ , мольн. %	$x (\text{Ni})$ , об. %
3	15	1.5
15	50	8
30	70	16
50	85	32

## 2.2 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Оценка фазового состава и структурных характеристик исследуемых материалов была сделана с помощью порошковой рентгенографии, в основе которой лежит формула Вульфа-Брэггов (уравнение 2.1).

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи;  $\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция;  $n$  – порядок отражения;  $\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

Основной принцип определения качественных характеристик полученных дифракционных картин заключался в их сравнении с существующими базами данных известных соединений, кристаллическая решетка которых характеризуются определенным набором межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  и интенсивностей линий  $I_{hkl}$ . Для уточнения структурных особенностей материалов в качестве исходных данных использовали литературные значения параметров элементарной ячейки для аналогичных соединений.

Рентгеновские данные, необходимые для определения фазового состава и кристаллической структуры синтезированных образцов, получали на воздухе в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометрах: Rigaku Mini Flex 600 (съемка проводилась с шагом 0.01 и выдержкой 0.5 сек в точке), InelEquinox 3000, высокотемпературная приставка HDK S1 (EdmundBuechlerGmbH, Германия).

Идентификацию фаз осуществляли с использованием программного пакета Match!3 [107], уточнение параметров кристаллической решетки проводили при помощи подгонки теоретически рассчитываемого профиля рентгенограммы под экспериментально наблюдаемый

по методу Ле Бейла, а структурные характеристики и количественное соотношение фаз уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда. Все расчеты осуществляли в программе *Fullprof* [108]. В качестве критерия качества уточнения использовали  $\chi^2$ , брэгговский ( $R_{Br}$ ), структурный ( $R_f$ ) и средневзвешенный ( $R_{wp}$ ) факторы сходимости [109].

Структурные модели элементарной ячейки образцов были смоделированы на основе данных, полученных при уточнении по методу Ритвелда, с использованием программы *Diamond* [110].

### 2.3 Анализ микроструктурных изменений

Исследование морфологии и энергодисперсионный анализ поверхности спеченных керамических материалов после различных испытаний (спекание на воздухе, измерение электропроводности в восстановительной среде, изучение каталитических свойств и др.) проводили при помощи растровой микроскопии на сканирующих электронных микроскопах: AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS, Германия) (ЦКП УрФУ) и SEM, JSM-5900 LV (ЦКП ИВТЭ УрО РАН).

### 2.4 Спекание и измерение плотности материалов

Перед изучением электротранспортных и термических характеристик порошки исследуемых материалов в виде прессованных таблеток диаметром 10 мм сначала спекали при высоких температурах, а затем вырезали бруски с использованием отрезного станка (TechCut 5, Allied). Температурный режим спекания анодных образцов включал в себя медленный нагрев (100 °C/ч) до температуры 1300 °C (для систем  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$  + x % NiO) или 1350 °C (для композитов  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$  + x %  $SrMoO_4$ ), выдержку при этих температурах в течение 3 ч и медленное охлаждение (100 °C/ч). Спекание электролита  $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\delta}$  осуществляли по следующей программе:

- нагрев до 450° C со скоростью 100 °C/ч,
- нагрев до 490° C со скоростью 50 °C/ч,
- выдержка на 490° C в течение 1 ч,
- нагрев до 600° C со скоростью 50 °C/ч,
- выдержка 600° C в течение 1 ч,
- нагрев до 1500° C со скоростью 100 °C/ч,
- выдержка на температуре 1500° C в течение 12 ч,
- охлаждение до 660° C со скоростью 100 °C/ч,

- охлаждение до 620° С со скоростью 50 °С/ч,
- выдержка при 620° С в течение 1 ч,
- охлаждение до 510° С со скоростью 50 °С/ч,
- выдержка на температуре 510° С в течение 1 ч,
- охлаждение до 450° С со скоростью 50 °С/ч,
- охлаждение до комнатной температуры со скоростью 100 °С/ч.

Такая программа спекания обусловлена наличием у данного материала двух фазовых переходов 2-го рода при 500 °С и при 607 °С.

Относительную плотность спеченных материалов рассчитывали по уравнению 2.2.

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}}, \quad (2.2)$$

где  $\rho_{\text{эксп}}$  – кажущаяся плотность,  $\rho_{\text{теор}}$  – рентгенографическая плотность.

Кажущуюся плотность определяли методом гидростатического взвешивания спеченных брусков, предварительно насыщенных в течение дня в керосине при атмосферном давлении. После окончания процесса насыщения образцы погружали в керосин и определяли массу в жидкости. Затем проводили взвешивание насыщенных образцов на воздухе. Значение плотности  $\rho_{\text{эксп}}$ , г/см<sup>3</sup> рассчитывали по формуле 2.3. Принципиальная схема приспособления для гидростатического взвешивания приведена на рисунке 2.1.

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{m_c \cdot \rho_{\text{ж}}}{m_n - m_b}, \quad (2.3)$$

где  $m_c$  – масса сухого испытуемого образца при взвешивании на воздухе, г;  $m_b$  – вес образца, погруженного в жидкость, г;  $m_n$  – масса насыщенного жидкостью образца при взвешивании на воздухе, г;  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность керосина (0.79 г/см<sup>3</sup>).

Теоретическую плотность  $\rho_{\text{теор}}$ , г/см<sup>3</sup> вычисляли согласно уравнению 2.4

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{M \cdot n_F}{N_A \cdot V_{\text{эя}}}, \quad (2.4)$$

где  $M$  – молярная масса формульной единицы фазы (г/моль),  $n_F$  – число формульных единиц в элементарной ячейке,  $N_A$  – число Авогадро (6.023·10<sup>23</sup> моль<sup>-1</sup>),  $V_{\text{эя}}$  – объем элементарной ячейки (см<sup>3</sup>), рассчитанный по данным РФА.

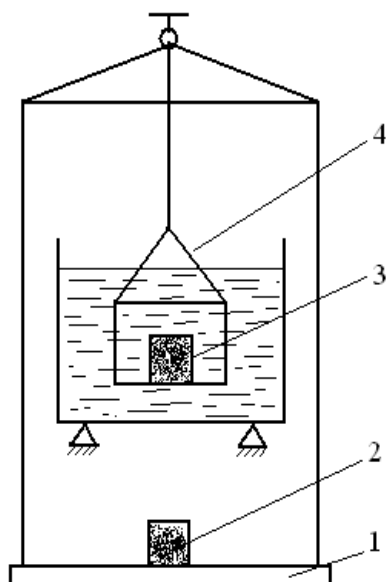


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема приспособления для гидростатического взвешивания:

1 – чашка весов; 2 – образец, взвешиваемый на воздухе; 3 – образец, взвешиваемый в жидкости; 4 – корзинка

## 2.5 Исследование термических свойств методом дилатометрии

Термическое поведение анодных и электролитных материалов анализировали с помощью дилатометра DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH, который включает в себя измерительный блок (схематически представлен на рисунке 2.2), систему контроля, персональный компьютер и вспомогательное оборудование.

Дилатометрический метод был использован для изучения термического расширения или сжатия спеченных материалов в условиях программируемого воздействия температуры на воздухе и в восстановительной атмосфере (50% Ar/H<sub>2</sub>), а также для определения возможных фазовых переходов. Изобарический линейный коэффициент термического расширения определяли из наклона экспериментальных зависимостей  $\Delta L/L_0 = f(T)$  в соответствии с уравнением 2.5.

$$K_{TP} = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3} \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.5)$$

где  $L_0$  – длина образца при комнатной температуре,  $\Delta L$  – текущее изменение длины образца.

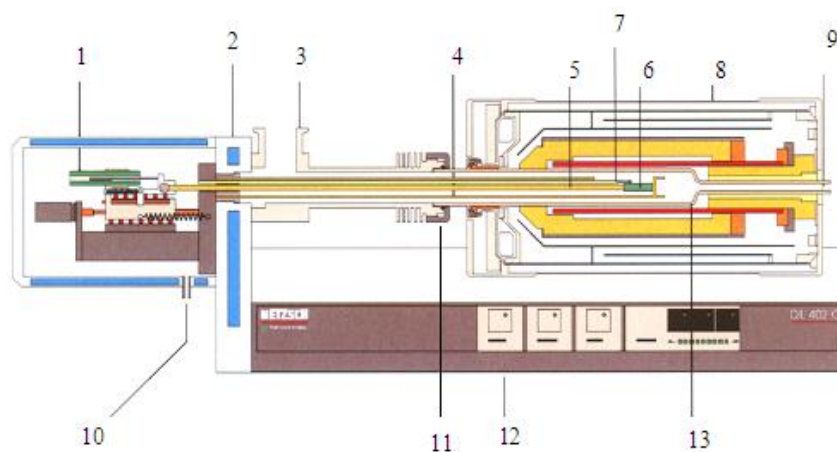


Рисунок 2.2 – Схема дилатометра DIL 402 C:

1 – датчик перемещения; 2 – термостатируемый корпус; 3 – вакуумный фланец; 4 – держатель образца; 5 – толкатель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – печь; 9 – выход газа на анализ; 10 – вход газа; 11 – фиксирующая гайка; 12 – основание дилатометра; 13 – вакуумная алуновидная труба

Исследование термического поведения образцов на воздухе проводили в температурном интервале 100–800 °С при скорости нагрева и охлаждения 5 °С/мин. При изучении фазовых переходов скорость нагрева и охлаждения составляла 3 °С/мин. Программа изучения термических свойств при окислительно-восстановительном цикле включала следующие этапы:

- нагрев на воздухе со скоростью 5 °С/мин до 800 °С,
- изотермический режим при 800 °С в течение 30 мин на воздухе,
- изотермический режим при 800 °С в течение 60 мин в атмосфере Ar,
- изотермический режим при 800 °С в течение 180 мин в атмосфере 50% Ar/H<sub>2</sub>,
- охлаждение в среде 50% Ar/H<sub>2</sub> скоростью 5 °С/мин до 75 °С,
- нагрев в среде 50% Ar/H<sub>2</sub> скоростью 5 °С/мин до 800 °С,
- изотермический режим при 800 °С в течение 30 мин в атмосфере 50% Ar/H<sub>2</sub>,
- изотермический режим при 800 °С в течение 60 мин в атмосфере Ar,
- изотермический режим при 800 °С в течение 540 мин на воздухе,
- охлаждение на воздухе скоростью 5 °С/мин до 75 °С.

Погрешность измерения начальных геометрических размеров ( $L_0$ ) спеченных брусков на микрометре составляет 0.01 мкм. Предел допускаемой основной относительной погрешности измерения линейных приращений для используемого дилатометра не превышает 3%.

## 2.6 Термогравиметрические исследования

Термическое поведение образцов в различных средах (воздух, 50% H<sub>2</sub>/Ar, CO<sub>2</sub>) также изучали с помощью термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH), который фиксирует изменение массы образца в определенном режиме съемки, позволяющем варьировать такие параметры как температура, скорость нагрева/охлаждения, время изотермической выдержки, а также состав подаваемой газовой смеси.

Анализ в атмосфере 50% H<sub>2</sub>/Ar проводили при нагревании и охлаждении в этой среде в температурных интервалах 25–800 °С со скоростью нагрева/охлаждения 5 °С/мин.

При исследовании устойчивости в среде углекислого газа материалы сначала нагревали и охлаждали в термогравиметрической установке на воздухе для удаления адсорбированных газов и воды, а затем подавали CO<sub>2</sub>. Программа измерений состояла из следующих этапов:

- нагрев на воздухе со скоростью 10 °С/мин до 800 °С,
- изотермический режим при 800 °С в течение 30 мин на воздухе,
- охлаждение на воздухе скоростью 10 °С/мин до 30 °С,
- нагрев в среде CO<sub>2</sub> со скоростью 10 °С/мин до 800 °С,
- изотермический режим при 800 °С в течение 180 мин в среде CO<sub>2</sub>,
- охлаждение в среде CO<sub>2</sub> скоростью 10 °С/мин до 100 °С.

## 2.7 Изучение электротранспортных свойств

Измерения температурных зависимостей электропроводности образцов проводили четырёх-контактным методом, при котором в цепь постоянного тока последовательно включены исследуемый образец, эталонное сопротивление и источник постоянного стабилизированного тока (рисунок 2.3).

Значение сопротивления  $R$  и удельной электропроводности  $\sigma$  исследуемого образца вычисляли по уравнениям 2.5 и 2.6 соответственно.

$$R = R_{\text{э}} \cdot \frac{U_1 - U_2}{U_3 - U_4} \quad (2.5)$$

где  $U_1$  – падение напряжения на исследуемом образце при пропускании тока;  $U_2$  – напряжение на исследуемом образце при разомкнутой цепи;  $U_3$  – падение напряжения на эталонном сопротивлении при пропускании тока;  $U_4$  – напряжение на эталонном сопротивлении при разомкнутой цепи;  $R_{\text{э}}$  – сопротивление эталона.

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R} \quad (2.6)$$

Значения энергии активации  $E_a$  (в эВ) находили после проведения линейризации графика в координатах  $\log(\sigma T) - 1000/T$  по следующему уравнению:

$$E_a = -\ln 10 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha / 96.485 \quad (2.7)$$

где  $\operatorname{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона проведенной касательной.

Измерения проводили на воздухе и в среде увлажненного водорода (3%  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) в динамическом режиме при скорости нагревания и охлаждения  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температуру в печи контролировали термопарой типа ПП-1. Погрешность поддержания температуры составляет  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения электропроводности связана с погрешностью измерения геометрических параметров образца и не превышает 5%. Критерием равновесия в системе “образец – газовая фаза” являлось постоянство значения сопротивления при заданной температуре в течение 1 ч.

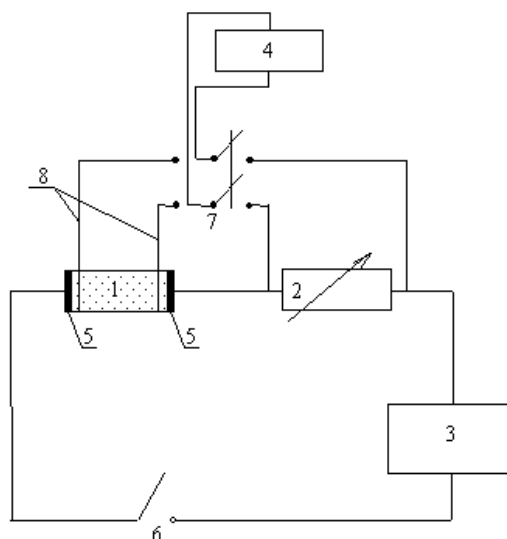


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема измерения сопротивления образца четырех-контактным методом: 1 – исследуемый образец; 2 – эталонное сопротивление; 3 – источник постоянного стабилизированного тока; 4 – вольтметр; 5 – токовые электроды

## 2.8 Исследование химической совместимости с материалами электролитов

Изучение химической совместимости анодных материалов и электролитов проводили методом контактных отжигов. Порошки изучаемых оксидов совместно перетирали в среде этилового спирта в массовом соотношении 1:1 и обжигали при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Фазовый состав полученных после термообработки смесей аттестовали методом порошковой рентгеновской дифракции.

## 2.9 Изучение процесса пиролиза при синтезе $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$

Синтез  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  осуществляли по методике, описанной в разделе 2.1. Эксперимент заключался в варьировании видом и количеством органического компонента, добавляемым в полученный раствор солей. Для этих целей использовали глицин, глицерин и поливиниловый спирт ПВС. Во всех экспериментах масса целевого продукта и объем раствора, содержащего исходные компоненты, были одинаковыми. Таким образом были обеспечены условия синтеза, при которых протекание пиролиза и свойства полученного материала зависели только от количества добавляемой органики.

Максимально развивающуюся температуру пиролиза измеряли ИК-термометром Testo 835. Прибор позволяет определять температуру до 1500 °С с погрешностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Качественный состав исходящих газов исследовали с помощью электронного газоанализатора Testo 350XL непосредственно во время пиролиза. Зонд газоанализатора размещали на штативе на фиксированном расстоянии от реакционной зоны. Принцип действия анализатора основан на использовании электрохимических ячеек для измерения концентрации каждого компонента и измерительных модулей для измерения параметров газовых сред. Анализаторы состоят из блока-анализатора и подключенного к нему управляющего модуля. Внутри корпуса анализатора расположены электрохимические ячейки для измерения концентрации газов, насос для отбора пробы, блок пробоподготовки с насосом для отвода конденсата, модуль с клапаном для отключения и продувки ячейки воздухом, аккумулятор.

После пиролиза проводили окончательную термообработку образцов в три стадии при 1100 °С с промежуточными перетираниями.

## 2.10 Исследование каталитической активности в реакции окисления углеводородного топлива, оценка степени зауглероженности материалов после испытаний

Для измерения каталитических свойств порошки материалов прессовали в таблетки с добавлением 10 % по массе картофельного крахмала для образования пористой структуры, спекали при 1300 °С, а затем измельчали с получением гранул неправильной формы размером от 2 до 10 мм. Образцы состава SNMM0.25 и SNMMO0.25 + 30SMO были предварительно восстановлены в потоке 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при 700 °С в течение 2-х часов, а композиты SNMM0.25 + NiO(т), SNMM0.25 + NiO(р), и SNMM0.25 + 30SMO (в качестве сравнительного опыта) оставались в окисленной форме. Полученные катализаторы массой по 7 г помещали в муллитокремнеземистую трубчатую печь внутренним диаметром 19 мм между пористыми шамотными дисками для равномерного распределения потоков входящих и выходящих газов. Печь нагревали до 800 °С, а затем подавали модельный природный газ (92.67%  $\text{CH}_4$ , 4.94%



$C_2H_6$ , 2.39%  $C_3H_8$ ) с воздухом в соотношении 1:3 ( $C_xH_y$ /чистый  $O_2 = 1.6$ ). Состав газов на выходе из печи анализировали с помощью хроматографа Agilent 7820A (США). Измерения проводили на холостом опыте (без катализатора) и после выдержки катализаторов при указанной температуре в течение 15 и 180 минут. Хроматограф содержит 2 колонки капиллярного типа: Supelco Plot Agilent и CP-Molsieve 5A Q, которые позволяют определять содержание  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  и  $O_2$ . Качественный анализ газов осуществляли по их времени удерживания, а количественный – на основе полученной при калибровке зависимости площади соответствующего пика на хроматограмме от объемной концентрации вещества. Полученные значения площадей пиков усредняли по 3 параллелям.

Степень конверсии углеводородов и кислорода  $X$  и селективность  $S$  ( $CO$  и  $H_2$ ) рассчитывали по уравнениям 2.8–2.10. После каталитических испытаний также была измерена массовая доля углерода ( $W_C$ ) в образцах.

$$X = 100\% \cdot \frac{C}{C^0} \quad (2.8)$$

$$S(CO) = 100\% \cdot \frac{C_{CO}}{C_{CO} + C_{CO_2}} \quad (2.9)$$

$$S(H_2) = 100\% \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{H_2} + C_{H_2O}} \quad (2.10)$$

где  $C$  – мольная концентрация компонентов (углеводородов или кислорода) на выходе из печи,  $C^0$  – начально заданная мольная концентрация

Возможное осаждение углерода на предварительно измельченных материалах исследовали с помощью анализатора LECO C 744 (США), в котором с помощью недисперсионной инфракрасной ячейки NDIR определяется содержание  $CO_2$ . Углекислый газ образуется при сжигании содержащих углерод навесок образца потоком кислорода с использованием радиочастотной индукции для нагревания.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Физико-химические свойства системы $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$

#### 3.1.1. Рентгенофазовые характеристики

Как было показано в литературном обзоре, двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  имеют определенные недостатки, которые ограничивают их использование в качестве анодных материалов в ТОТЭ. В данной части работы были предприняты попытки объединения положительных свойств указанных оксидов путем варьирования соотношения магния и никеля в системе  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  с целью получить более устойчивые в окислительно-восстановительных средах соединения, которые не взаимодействуют с перспективным электролитом LSGM.

Синтез указанных материалов по методике сжигания глицерин-солевых композиций позволил получить в однофазном виде на воздухе образцы состава  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . Повышение содержания магния при синтезе  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  привело к образованию примеси  $\text{SrMoO}_4$ , которая наряду с фазой  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  характерна для магний содержащего молибдата стронция  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  [74]. Рентгенограммы полученных на воздухе образцов представлены на рисунке 3.1.

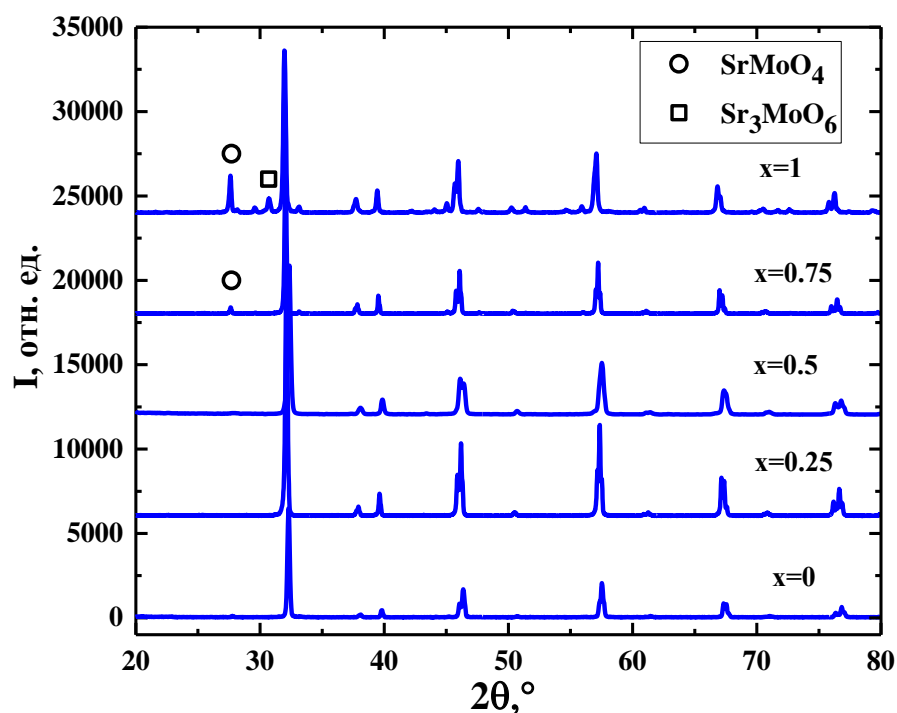


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ , полученные после синтеза на воздухе

После обжига материалов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  и  $1$ ) в среде  $50\% \text{H}_2/\text{Ar}$  при  $800^\circ\text{C}$  в течение  $5$  ч (рисунок 3.2) практически все примесные фазы перешли в перовскитную структуру, за исключением образца  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , которому, вероятно, требуются более высокие температуры или время выдержки для полного восстановления. Так, например, для получения однофазного  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  авторы [76] отжигали материал при  $1300^\circ\text{C}$  в течение  $4$  ч в среде  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ , тогда как в работе [80] материал выдерживали в такой же атмосфере при  $800^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч. Можно сделать предположение, что  $\text{SrMoO}_4$  или  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  в условиях восстановления реагируют со следовыми количествами оксида никеля или магния, которые не видны на рентгенограмме, с образованием двойного перовскита, в противном случае указанные примеси восстановились бы до оксида  $\text{SrMoO}_3$ , наличие которого не было зафиксировано на полученных рентгенограммах.

Что касается образца  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , то после восстановления данный материал практически полностью разложился на  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$ ,  $\text{SrMoO}_3$  и металлический никель  $\text{Ni}$ . Полученный результат подтверждает выводы, сделанные в работах [14, 69], в которых сообщается о плохой устойчивости этого материала в среде топливного газа.

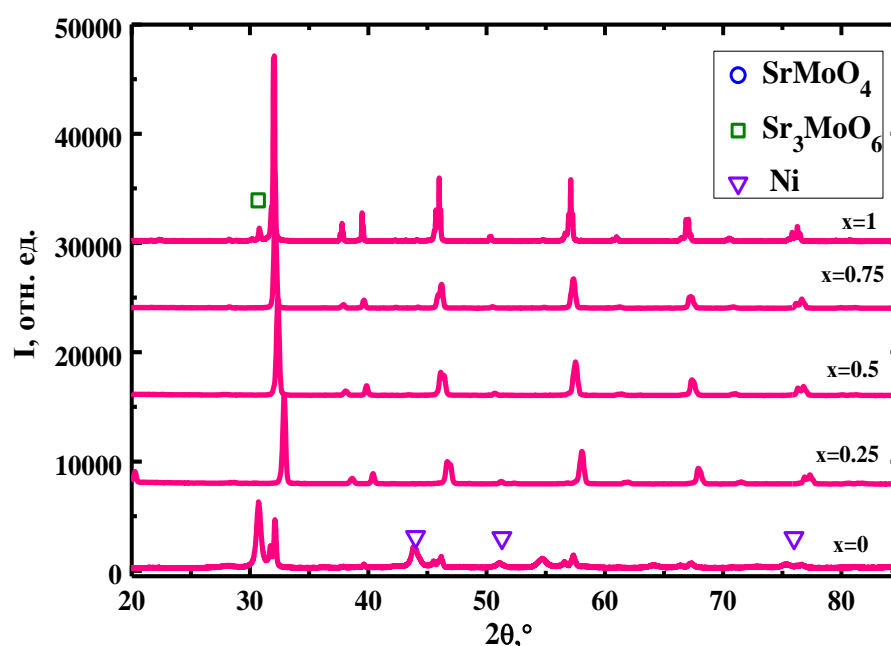


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  после восстановления в смеси  $50\% \text{H}_2/\text{Ar}$  при  $800^\circ\text{C}$  при комнатной температуре

Результаты уточнения параметров кристаллической решетки материалов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ), полученных на воздухе и после восстановления, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  на воздухе и после восстановления при комнатной температуре

x	0.25	0.5	0.75
На воздухе			
$a, \text{Å}$	5.5506(4)	5.5606(4)	5.5766(2)
$b, \text{Å}$	5.5506(4)	5.5606(4)	5.5610(4)
$c, \text{Å}$	7.8962(4)	7.9055(4)	7.9101(4)
$\alpha, ^\circ$	90	90	89.90(2)
$\beta, ^\circ$	90	90	90.22(2)
$\gamma, ^\circ$	90	90	90.16(2)
$V, \text{Å}^3$	243.28(2)	244.27(2)	245.31(2)
Пространственная группа	$I4/m$	$I4/m$	$I-1$
$\chi^2$	1.05	1.08	1.14
После восстановления			
$a, \text{Å}$	5.5501(4)	5.5577(4)	5.5601(4)
$b, \text{Å}$	5.5501(4)	5.5577(4)	5.5601(4)
$c, \text{Å}$	7.8980(4)	7.9092(4)	7.9079(4)
$\alpha = \beta = \gamma, ^\circ$	90	90	90
$V, \text{Å}^3$	243.29(2)	244.31(2)	244.47(2)
Пространственная группа	$I4/m$	$I4/m$	$I4/m$
$\chi^2$	1.09	1.10	1.08

Установлено, что при увеличении содержания магния в ряду  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  наблюдается переход из тетрагональной ( $I4/m$ ) кристаллической структуры, характерной для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  [52, 65, 66, 68, 69],  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ , в триклинную ( $I-1$ ), которая наблюдается для образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  [77, 79, 80, 84, 87]. Увеличение объёма элементарной ячейки с увеличением  $x$  обусловлено размерным эффектом: радиусы ионов  $\text{Ni}^{+2}_{VI}$  и  $\text{Mg}^{+2}_{VI}$  составляют 0.70 и 0.72 соответственно [54]. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек материалов представлены на рисунке 3.3, на котором также можно проследить за этим переходом.

Различие двух типов структур в ряду  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  было продемонстрировано с помощью уточнения структурных параметров по Ритвелду (рисунок 3.4) с последующим моделированием элементарных ячеек  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  в программе Diamond (рисунки 3.5 и 3.6). Координаты атомов для данных материалов представлены в таблице 3.2. Элементарные ячейки тетрагональной и триклинной решетки характеризуются структурами, описанными в литературном обзоре в разделе 1.2.1.

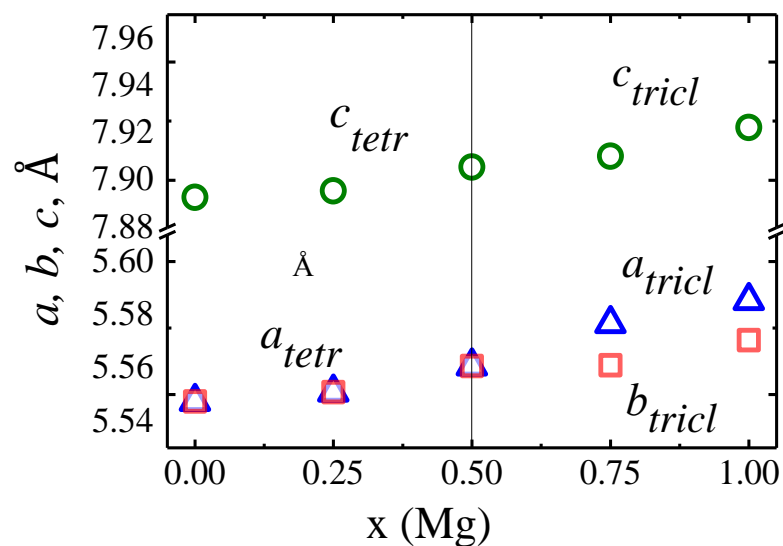


Рисунок 3.3 – Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек образцов  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  при комнатной температуре

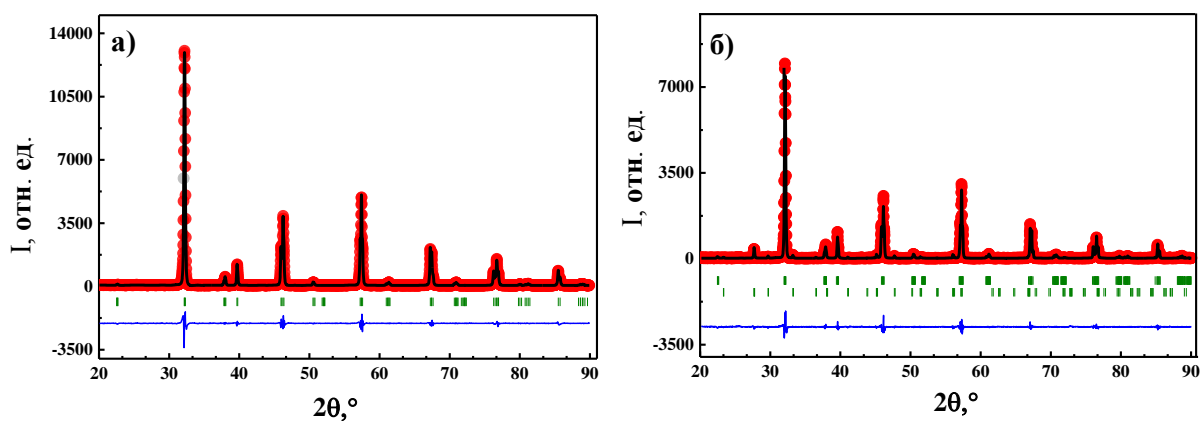


Рисунок 3.4 – Экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм:

а)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , б)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$

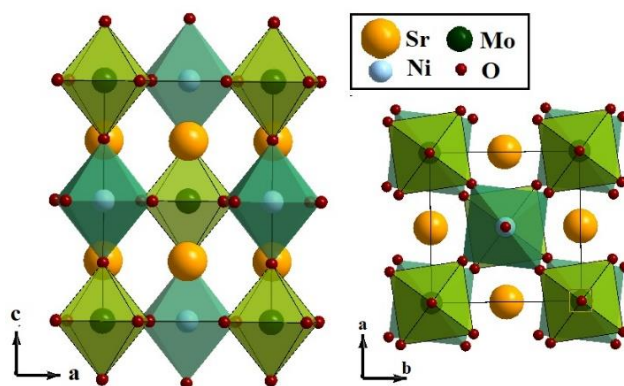


Рисунок 3.5 – Структурная модель элементарной ячейки  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$

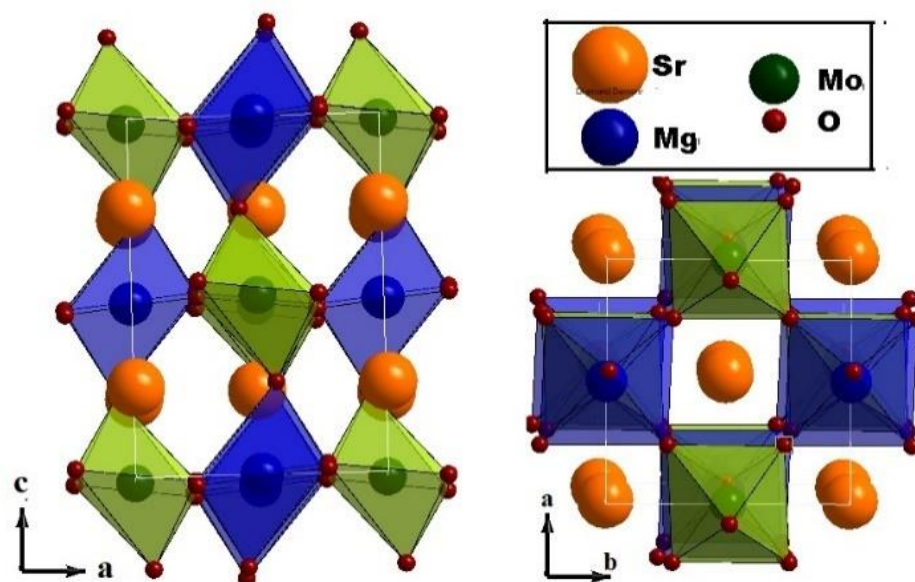


Рисунок 3.6 – Структурная модель элементарной ячейки  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$

Таблица 3.2 – Координаты атомов элементарных ячеек образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  при комнатной температуре

x	позиции	атом	x	y	z	$R_{wp}$	$R_{Br}$	$R_f$
0.25	фиксированные	<i>Sr 4d</i>	0.000	0.500	0.250	2.44	2.97	2.34
		<i>Ni(Mg) 2b</i>	0.000	0.000	0.500			
		<i>Mo 2a</i>	0.000	0.000	0.000			
	уточняемые	<i>O1 8h</i>	0.282(3)	0.205(3)	0.000			
<i>O2 4e</i>		0.000	0.000	0.242(3)				
0.75	фиксированные	<i>Mg(Ni) 2d</i>	0.500	0.000	0.000	1.14	2.90	2.69
		<i>Mo 2c</i>	0.500	0.000	0.500			
	уточняемые	<i>Sr 4e</i>	0.991(3)	0.005(3)	0.250(3)			
		<i>O1 4e</i>	0.760(3)	0.271(3)	0.006(3)			
		<i>O2 4e</i>	0.237(3)	0.251(3)	1.034(3)			

Для установления наличия кристаллоструктурных фазовых переходов в материалах при повышении температуры были проведены рентгенографические и дилатометрические исследования в температурном интервале 25–600 °С. Рассчитанные значения параметров элементарных ячеек и коэффициентов термического расширения ( $\alpha$ ) в зависимости от температуры представлены на рисунке 3.7

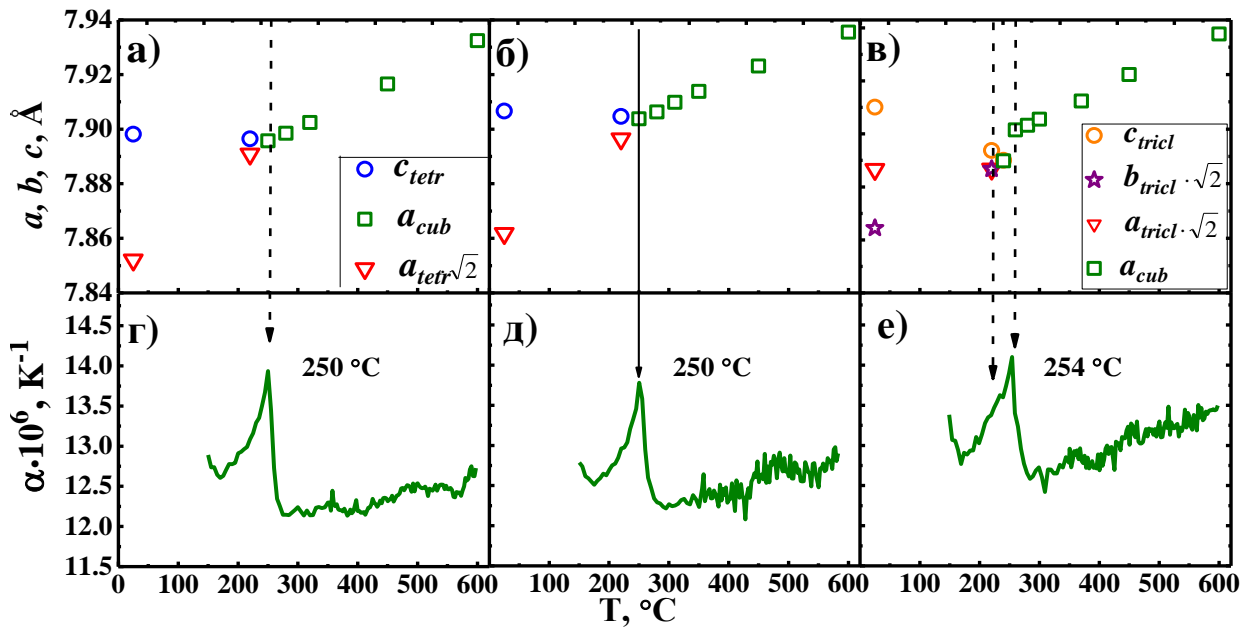


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости параметров элементарных ячеек (а,б,в) и коэффициента термического расширения (г,д,е) для  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (а,г),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  (б,д) и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  (в,е)

Известно, что отличить кубическую структуру от тетрагональной или триклинной с помощью порошковой рентгенографии достаточно сложно, поскольку рентгеновские лучи по сравнению, например, с нейтронами, относительно плохо определяют положение «легких» атомов кислорода. Однако, имея экспериментальные данные высокотемпературной рентгенографии и дилатометрии, можно определять наличие каких-либо структурных изменений и сопоставлять их между собой, ссылаясь при этом на литературные данные.

Так, например, визуальный анализ рисунков 3.7а и 3.7б позволяет сделать предположение, что фазовый переход из тетрагональной решетки в кубическую в образцах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  происходит при  $T > 240$  °C, поскольку выше этой температуры параметры тетрагональной фазы  $a\sqrt{2}$  и  $c$  становятся равными. Указанный структурный переход также можно видеть на зависимостях  $\alpha = f(T)$  (рисунки 3.7г и 3.7д), точки максимума которых наблюдаются при 250 °C. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, описанными в работе [69] для материала  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , для которого характерен подобный фазовый переход в области 250 °C.

Что касается состава  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$ , то в данном случае для установления структурных изменений были предприняты попытки анализа температурных изменений параметров ячейки (рисунок 3.7в), коэффициента термического расширения  $\alpha$  (рисунок 3.7е), а также температурной эволюции рентгенограмм (рисунок 3.8). Было сделано предположение, что при температуре 220 °C соединение может быть тетрагональным, а при  $T > 240$  °C –

кубическим. На рисунке 3.8а и 3.8б можно видеть изменение формы рефлексов рентгенограмм  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  в двух диапазонах углов:  $45.0^\circ \leq 2\theta \leq 46.4^\circ$  и  $75.3^\circ \leq 2\theta \leq 77.0^\circ$  соответственно. Экспериментальная рентгенограмма, полученная при комнатной температуре, имеет рефлексы, отвечающие триклинной группе  $I-1$ , в виде четырех отражений при  $2\theta \sim 46.0^\circ$  и при  $2\theta \sim 76.5^\circ$ . При  $T \sim 220^\circ\text{C}$  эти рефлексы в виде еще несформировавшихся дублетов могут отвечать наличию тетрагональной решетки, тогда как завершение формирования дублетов, соответствующее кубической структуре, наблюдается при  $T > 240^\circ\text{C}$ . На дилатометрической зависимости  $\alpha = f(T)$  для образца  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$  (рисунок 3.7е) наблюдается единственный пик при  $254^\circ\text{C}$ , который соответствует переходу из тетрагональной в кубическую решетку. Фазовому переходу из триклинной решетки в тетрагональную при  $T \sim 224^\circ\text{C}$  может соответствовать выпуклая часть основного пика, которая возникла в результате слияния двух рефлексов.

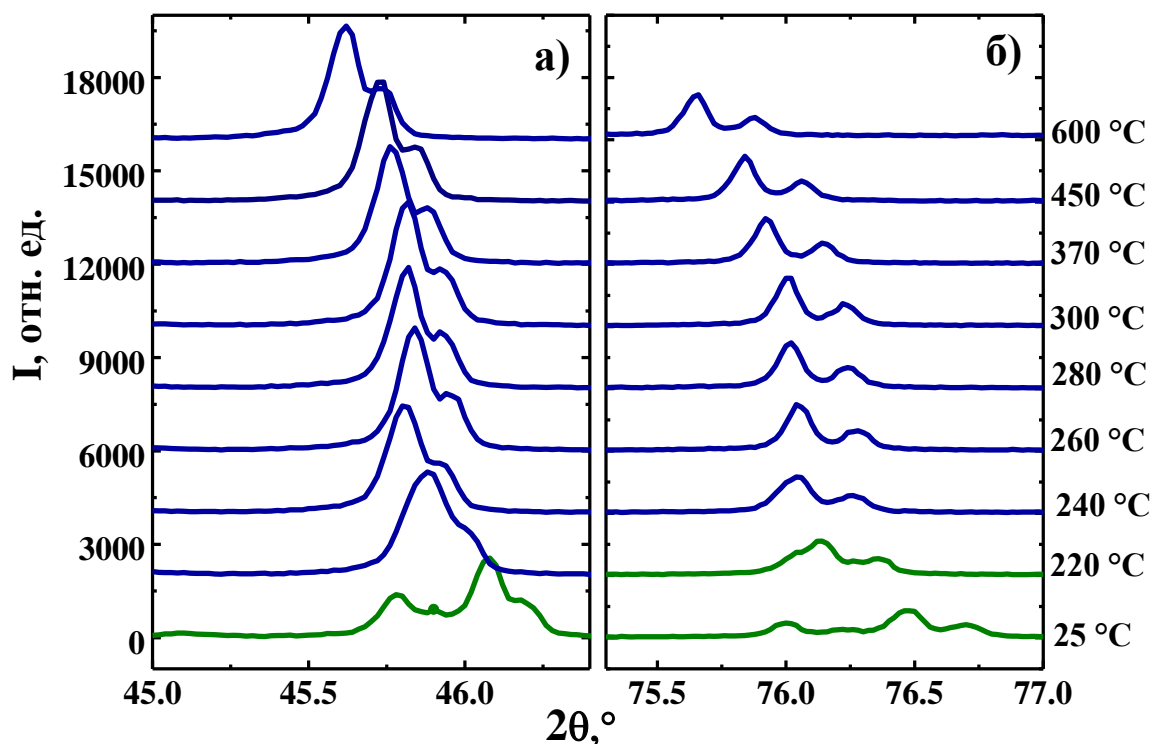


Рисунок 3.8 – Выборочные рефлексы дифракционных спектров для  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  в температурном интервале  $25\text{--}600^\circ\text{C}$

### 3.1.2. Химическая совместимость

При конструировании топливной ячейки одним из важнейших критериев является химическая устойчивость электродов к материалу электролита не только при температуре эксплуатации, но и при температурах их припекания, которые для данных материалов в большинстве попадают в диапазон  $1000\text{--}1250^\circ\text{C}$  [56, 58, 69, 81, 82, 89]. Как было показано



ранее, молибдаты целесообразно использовать с такими перспективными электролитными материалами, как допированный галлат лантана  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) и оксид церия, допированный гадолинием  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) или самарием  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSO). Последние два материала в основном применяются в качестве защитного слоя между анодом и электролитом LSGM [15, 29, 58, 82].

В настоящем исследовании для полученных образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) химическую совместимость также изучали по отношению к LSGM и CSO. По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.9) установлено, что сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  не реагирует с электролитом LSGM, в смеси  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta} + \text{LSGM}$  после отжига присутствовали следовые количества примесных фаз, а  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  уже заметно взаимодействует с LSGM аналогично недопированному  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  [75].

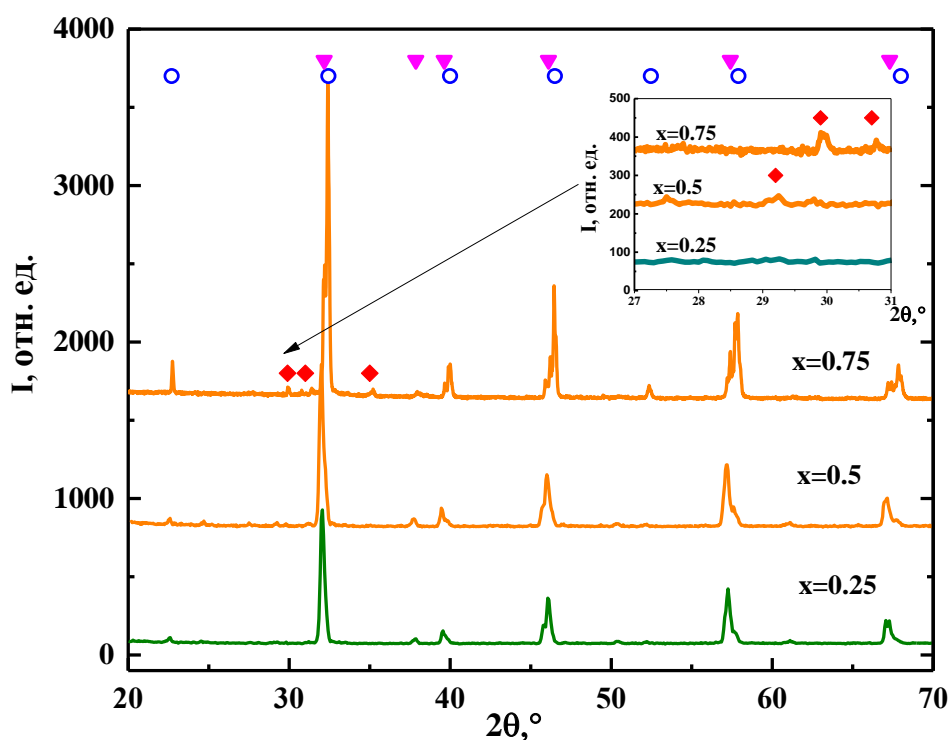


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta} + \text{LSGM}$ , полученные после отжига на воздухе при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 10 ч:  $\circ$  – LSGM,  $\nabla$  –  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ ,  $\blacklozenge$  – продукты взаимодействия ( $\text{LaSrGaO}_4$  и  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ )

Из литературных источников известно, что анодные материалы  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  химически не взаимодействуют с электролитами на основе оксида церия [19, 24, 69]. Нами также было показано, что смеси порошков  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.75$ ) и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  не реагируют друг с другом даже при  $1300^\circ\text{C}$  (рисунок 3.10).

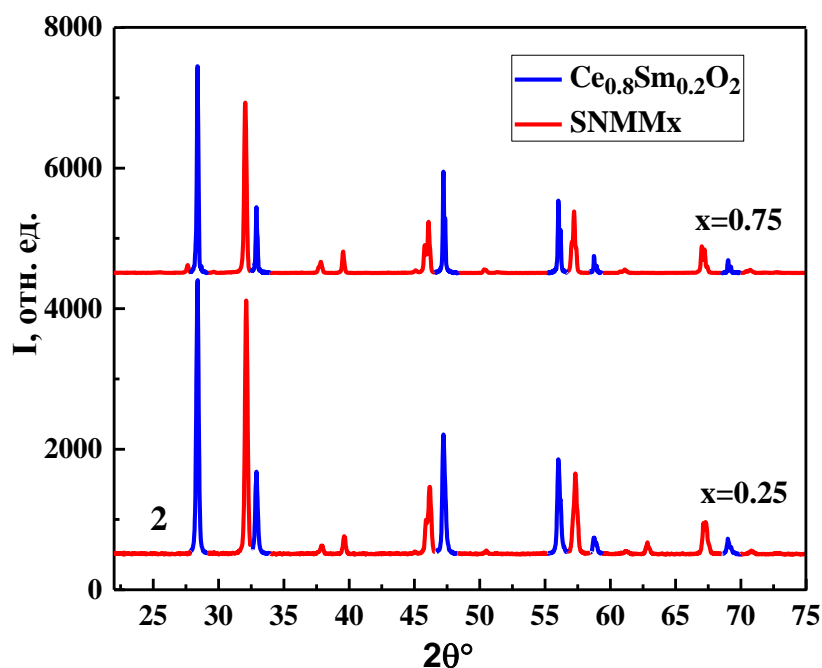


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы смесей порошков:  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0.25; 0.75$ ) и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  (CSO), полученные после отжига на воздухе при  $T = 1300^\circ\text{C}$  в течение 10 ч

### 3.1.3. Термические свойства

Термическое поведение синтезированных материалов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75$ ) было изучено с помощью дилатометрии на воздухе и в восстановительной среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в температурном интервале  $100\text{-}800^\circ\text{C}$  (рисунок 3.11).

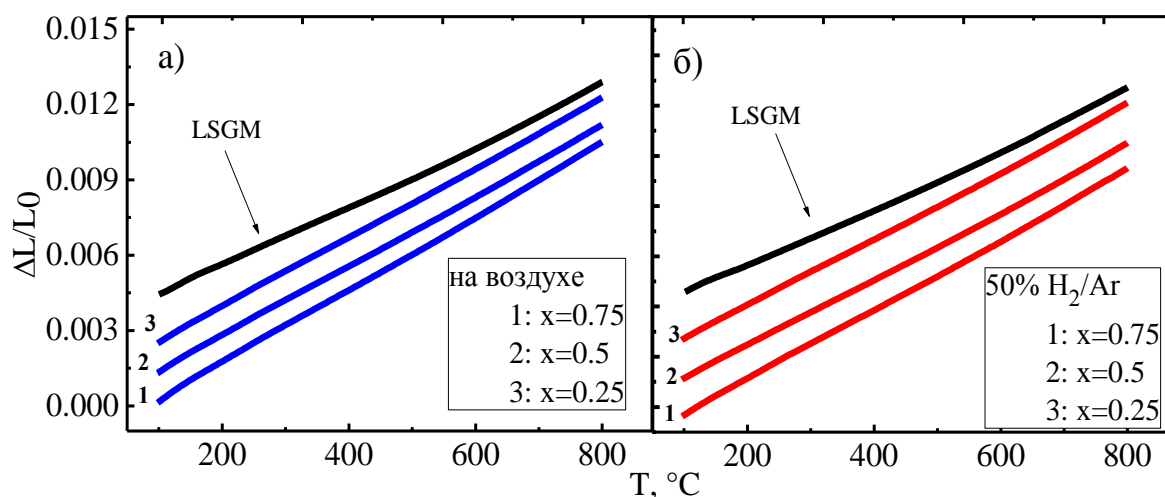


Рисунок 3.11 – Дилатометрические кривые образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  на воздухе (а) и в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (б)

Как видно из полученных данных, дилатометрические кривые указанных анодных материалов имеют линейный вид без каких-либо заметных изменений в наклоне даже при

наличии кристаллоструктурных фазовых переходов, о которых упоминалось ранее. На графике также представлена кривая, относящаяся к электролиту LSGM, которая, как можно заметить, не сильно отличается от исследуемых материалов. Кроме того, усредненные значения коэффициентов термического расширения (КТР) образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ , LSGM, GDC и CSO являются достаточно близкими (таблица 3.3), что, несомненно, позволяет сделать вывод о хорошей термической совместимости рассматриваемых материалов.

Таблица 3.3 – Значения КТР образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  и электролитных материалов

образец	Интервал температур	КТР·10 <sup>6</sup> К <sup>-1</sup> на воздухе	КТР·10 <sup>6</sup> К <sup>-1</sup> в смеси 50% H <sub>2</sub> /Ar
$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$	100–850°C	14.0	13.9
$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$		13.9	13.6
$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$		13.8	13.4
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}$		12.0	12.0
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	25–1000°C	12.0 [113]	
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$		12.3 [113]	

Различие коэффициентов термического расширения на воздухе и после восстановления связано с процессами образования ионов  $\text{Mo}^{5+}$ , высвобождением кислорода из решетки и образованием кислородных вакансий. Поскольку радиус иона  $\text{Mo}^{5+}_{VI}$  больше, чем радиус  $\text{Mo}^{6+}_{VI}$  (0.61 и 0.59 Å соответственно), то во время восстановления следовало бы ожидать расширения образцов. Однако процесс высвобождения кислорода из решетки является определяющим фактором, который способствует сжатию материалов. Так, для большинства соединений радиус кислородной вакансии варьируется в пределах 1.18–1.24 Å [111, 112], что гораздо меньше, чем радиус иона  $\text{O}^{2-}$  (1.40 Å). Так при окислительно-восстановительном цикле на изотермическом участке в восстановительной среде (рисунок 3.12 б), наблюдается сжатие, характерное для всего ряда двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75$ ). При уменьшении содержания магния это сжатие увеличивается, что объясняется склонностью никелевых молибдатов к образованию большего числа кислородных вакансий, чем магниевых. Данный аспект также будет определять различие в значениях электропроводности материалов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ .

Несмотря на наличие химического вклада в значения коэффициентов термического расширения, наблюдаемое различие на воздухе и в восстановительной среде можно считать незначительным, поскольку при окислительно-восстановительном циклировании материалы остаются механически прочными.

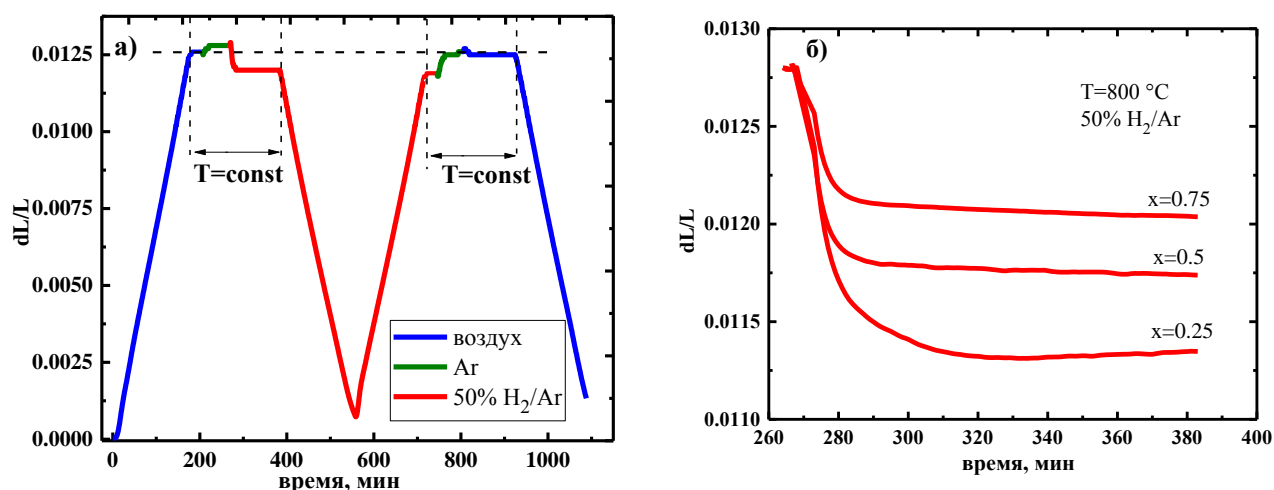


Рисунок 3.12 – Временная зависимость относительного удлинения а) при окислительно-восстановительном цикле для  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ , б)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  при изотермической выдержке в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$

### 3.1.4. Электротранспортные свойства

Немаловажным аспектом, позволяющим считать анодный материал перспективным для использования в ТОТЭ, является высокая электропроводность. Как было показано в литературном обзоре значения проводимости двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  зависят от фазового состава, а также от условий восстановления, наличия кислородных вакансий и ионов  $\text{Mo}^{+5}$ , которые образуются согласно уравнению 18.

В настоящей работе материалы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5, 0.75, 1$ ) предварительно спекали на воздухе для получения брусков, имеющих значения относительной плотности в пределах 75–78% (таблица 3.4). Измерения электропроводности проводили на воздухе и в среде 3%  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ . Полученная экспериментальная зависимость  $\log(\sigma T) = f(1000/T)$  представлена на рисунке 3.13. Значения удельной электропроводности при 800 °C и энергии активации, рассчитанные по уравнениям 2.6 и 2.7 соответственно, указаны в таблице 3.5.

Необходимо отметить, что энергия связи Ni–O и энергия образования кислородных вакансий в кристаллической решетке  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  ниже, чем энергия связи Mg–O в  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  [15, 114]. По этой причине в никельсодержащих молибдатах может образовываться больше вакансий кислорода ( $\text{Mo}-\text{V}_\text{O}^{\bullet}-\text{Ni}$ ) и ионов  $\text{Mo}^{5+}$ . В связи с этим при увеличении содержания никеля в образцах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5, 0.75$ ) мы наблюдаем увеличение общей электропроводности. Полученные результаты также хорошо согласуются с термогравиметрическими данными. Так, из рисунка 3.14 видно, что общая потеря массы, связанная с десорбцией кислорода в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , для изучаемых образцов увеличивается с в ряду:  $x = 0.75 > x = 0.5 > x = 0.25$ .

Таблица 3.4 – Значения теоретической (рентгенографической)  $\rho_{теор}$ , экспериментальной  $\rho_{эксп}$  и относительной  $\rho_{отн}$  плотностей спеченных образцов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$

x	$\rho_{теор}, \text{Г/см}^3$	$\rho_{эксп}, \text{Г/см}^3$	$\rho_{отн}, \%$
0.25	5.75	4.48	77.9
0.5	5.56	4.27	76.8
0.75	5.42	4.13	76.2
1	5.23	3.95	75.6

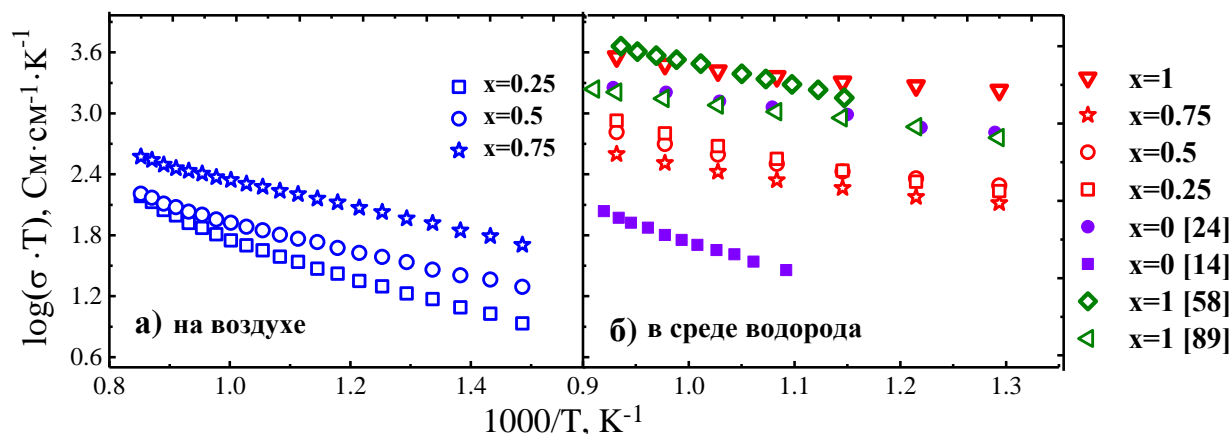


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости электропроводности сложных оксидов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  на воздухе (а) и в газовой смеси 3% $H_2O/H_2$  (б)

Таблица 3.5 – Значения электропроводности при 800 °С и энергии активации  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$

Значение x	$\sigma, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ на воздухе	$E_a, \text{эВ}$ на воздухе	$\sigma, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ в смеси 3% $H_2O/H_2$	$E_a, \text{эВ}$ в смеси 3% $H_2O/H_2$
1	-	-	3.36	0.18
0.75	0.25	0.26	0.37	0.26
0.5	0.10	0.27	0.60	0.27
0.25	0.08	0.36	0.79	0.38

Из всего ряда двойной перовскит  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  имеет наибольшее значение проводимости во влажном водороде, поскольку был предварительно восстановлен при 800 °С в течение 3 ч. Возможно, электропроводность была бы намного выше при более длительной обработке в указанной атмосфере.

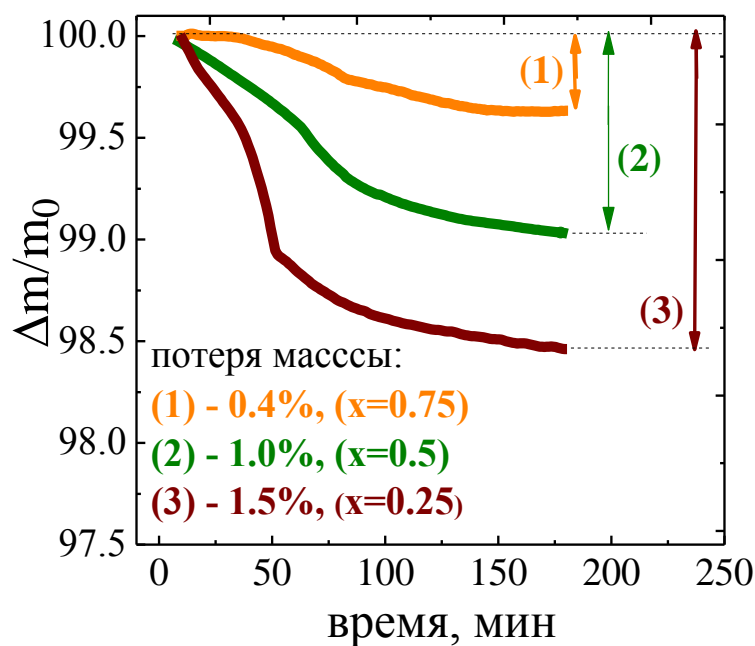


Рисунок 3.14 – Термогравиметрические кривые для  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$

Наиболее важные выводы по разделу 3.1:

- Полученные в настоящем исследовании материалы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5, 0.75$ ) являются более устойчивыми в восстановительной среде по сравнению с двойным перовскитом  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , однако на воздухе в однофазном виде можно получить только составы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ .

- Несмотря на наличие кристаллоструктурных фазовых переходов, наблюдаемых при повышении температуры, термическое поведение образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25; 0.5, 0.75$ ), описывается линейным видом дилатометрических кривых, а значения КТР сопоставимы с электролитными материалами как на воздухе, так и в восстановительной среде.

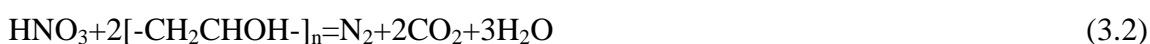
- Поскольку материалы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  реагируют с электролитом LSGM, то между ними необходимо наносить защитный слой из оксида церия CSO.

- Двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  с точки зрения фазовой устойчивости на воздухе и в восстановительной среде, химической совместимости к электролиту LSGM является более перспективным анодным материалом.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [115, 116].

### 3.2 Влияние условий синтеза двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ на его фазовый состав

Как было показано в разделе 3.1, двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  обладает оптимальным набором физико-химических свойств по сравнению с другими образцами из всего полученного ряда твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.25; 0.5, 0.75, 1$ ). В связи с этим в настоящей работе была поставлена цель по отработке методики синтеза указанного материала методом окислительно-восстановительного сжигания металлоорганических композиций. В качестве органического компонента были выбраны глицин ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), глицерин ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) или поливиниловый спирт ( $[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$ , далее ПВС), стехиометрические количества которых рассчитывали по реакциям взаимодействия с азотной кислотой до образования молекулярного азота, углекислого газа и воды согласно уравнениям 3.1–3.3.



Химические реакции 3.1–3.3 являются упрощенными и используются для теоретического расчета масс исходных компонентов окислителя и восстановителя. Однако проведенный в данной работе анализ состава выделяющихся во время пиролиза газов показал, что помимо перечисленных продуктов образовывались также оксиды азота  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и угарный газ  $\text{CO}$ , что свидетельствует о сложном механизме протекания процесса.

При рассмотрении методик синтеза, необходимо отметить основные преимущества и недостатки использования указанных органических компонентов. Так, например, глицин достаточно удобно использовать, поскольку данное вещество быстро растворяется, взаимодействуя с ионами металлов. Однако процесс пиролиза сопровождается настолько интенсивным горением (таблица 3.6), что часть реакционной шихты может «улетать» вместе с газами во внешнюю среду. Данный недостаток не характерен для глицерина и ПВС. Последний образует на поверхности раствора своеобразную пленку и горение происходит более спокойно. Неудобство заключается в том, что глицерин достаточно вязкий, а раствор поливинилового спирта необходимо заранее готовить на водяной бане.

Следует также указать, что процесс пиролиза во всех трех случаях отличается по характеру горения. Так, при использовании глицина возгорание происходит мгновенно и длится всего 3–4 секунды, полученный порошок визуально очень рыхлый и мелкий. Максимальные температуры пламени варьируются в пределах 950–1100 °С (таблица 3.6). При добавлении глицерина интенсивность горения зависит от соотношения окислитель-

восстановитель, поэтому разброс по температурам достаточно широкий (250–1040 °С). Полученная шихта не такая рыхлая и занимает объем, в два раза меньший, чем, например, при использовании глицина. Для поливинилового спирта характерно продолжительное по времени тлеющее горение, которое начинается с краев реакционного сосуда и распространяется в виде узкого фронта по всей поверхности. При этом температуры пиролиза низкие и не превышают 550 °С (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Результаты синтеза двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  при варьировании видом и количеством органического топлива. Знаком \* отмечено стехиометрическое соотношение кислоты и органического компонента

№ образца	m(HNO <sub>3</sub> )/m(органического топлива)	T <sub>макс</sub> пиролиза, °С	Примесные фазы	Доля примесных фаз, масс %
Глицин				
1	1.5*	970	SrMoO <sub>4</sub>	7.8
2	1.4	1099		8.1
3	1.3	1086		5.9
4	1.2	955		6.1
5	1.1	1080		9.7
ПВС				
1	2.8*	462	SrMoO <sub>4</sub> Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub>	2.5 2
2	2.6	540	SrMoO <sub>4</sub> Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub>	3.2 0.4
3	2.4	395	SrMoO <sub>4</sub> Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub>	1.4 0.2
4	2.3	490	Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub>	0.5
5	2.1	470	SrMoO <sub>4</sub> Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub>	4.0 0.3
6	2.0	483	SrMoO <sub>4</sub> Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub>	2.1 0.2
Глицерин				
1	1.9*	254	Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub> NiO	0.1 0.9
2	1.5	990	Sr <sub>3</sub> MO <sub>6</sub> NiO	0.1 1
3	1.2	1040		-
4	1.1	1032		-
5	1.0	810	NiO	1
6	0.9	800	SrMO <sub>4</sub> NiO	4.7 1.7

Анализируя рентгенограммы порошков, полученных непосредственно после пиролиза (рисунок 3.15), необходимо отметить, что фаза двойного перовскита



$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  образуется уже на первом этапе синтеза, однако ее количественное соотношение также зависит от вида органического компонента. Так, для образцов, синтезированных ПВС-нитратным синтезом, массовая доля  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  после пиролиза варьируется в пределах 2%, тогда как при глицерин- и глицин-нитратном методе это значение составляет ~ 20 и 30% соответственно.

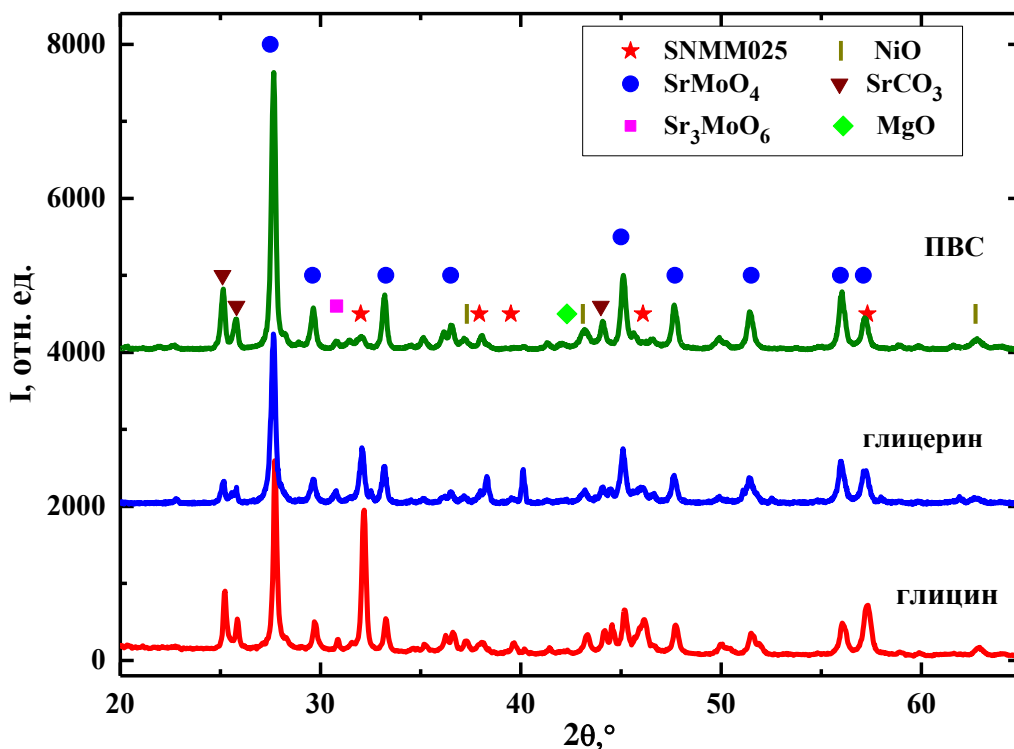


Рисунок 3.15 – Вид рентгенограмм, характерных для образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (SNMM0.25), полученных глицин-, глицерин- и ПВС-нитратным методами

После тщательного перетирания порошков и последующих обжигов при 1100 °С в три стадии было обнаружено, что все образцы, полученные глицин-нитратным методом, содержат примесную фазу молибдата стронция  $\text{SrMoO}_4$  (рисунок 3.16). Можно предположить, что проблема неоднородности материала  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , синтезируемого данным способом, возникает из-за частичной потери порошка на стадии пиролиза. Кроме того, необходимо отметить, что после первой стадии обжига взаимодействие происходит непосредственно между фазой двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и остальными примесными фазами за исключением  $\text{SrMoO}_4$  (рентгенограммы после первой стадии обжига имеют аналогичный вид, что и на рисунке 3.15, т.е. образцы содержат только  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{SrMoO}_4$ ). В случае с ПВС и глицерином, взаимодействие происходило постадийно между всеми компонентами

реакционной шихты, и доля примесных фаз для этих образцов была гораздо меньшей (таблица 3.6)

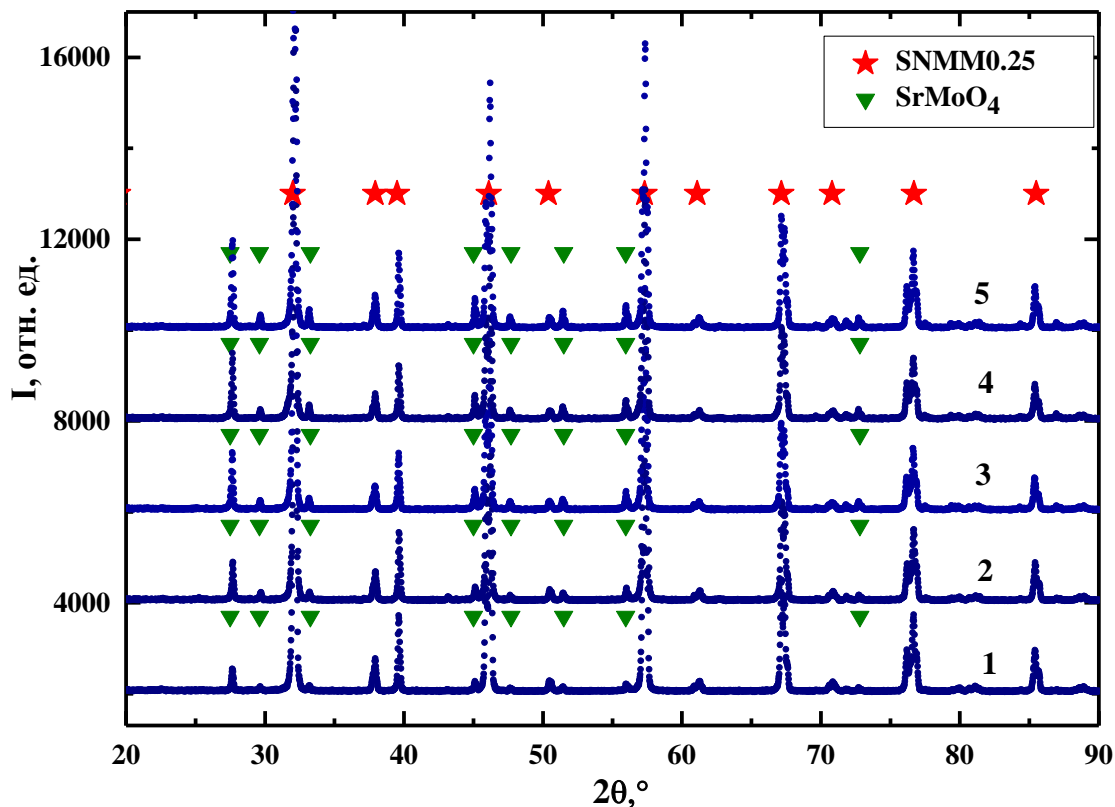


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы образцов состава  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (SNMM0.25), полученные глицин-нитратным методом (номера рентгенограмм соответствуют отношению  $m(\text{HNO}_3)/m(\text{органического топлива})$  из таблицы 3.6)

На рисунке 3.17 представлены рентгенограммы оксидов состава  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , полученных при использовании глицерина в качестве топлива. По данной методике удалось синтезировать однофазные образцы при определенном соотношении окислитель/топливо. На примере однофазного  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  было также показано поэтапное взаимодействие примесных фаз друг с другом и постепенное уменьшение их количества (рисунок 3.18). Следует также заметить, что для однофазных образцов характерны наибольшие температуры горения при пиролизе (таблица 3.6).

При получении образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  ПВС-нитратным методом (рисунок 3.19) доля примесных фаз не превышала 4 масс %, несмотря на то, что температуры пиролиза были относительно низкими. После дополнительного обжига материалов при 1100 °C образцы № 3 и 4 полностью перешли в однофазную форму. Таким образом, данную методику синтеза также можно считать перспективной для синтеза двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ .

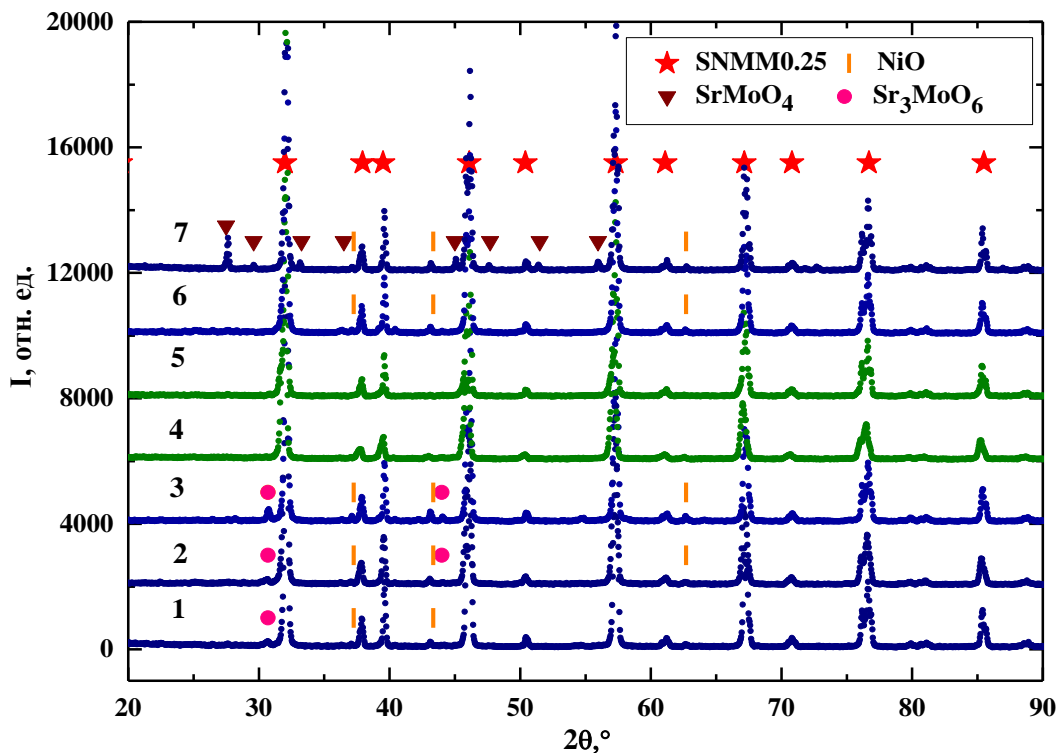


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (SNMM0.25), полученных глиcerin-нитратным методом (номера рентгенограмм соответствуют массе топлива из таблицы 3.6)

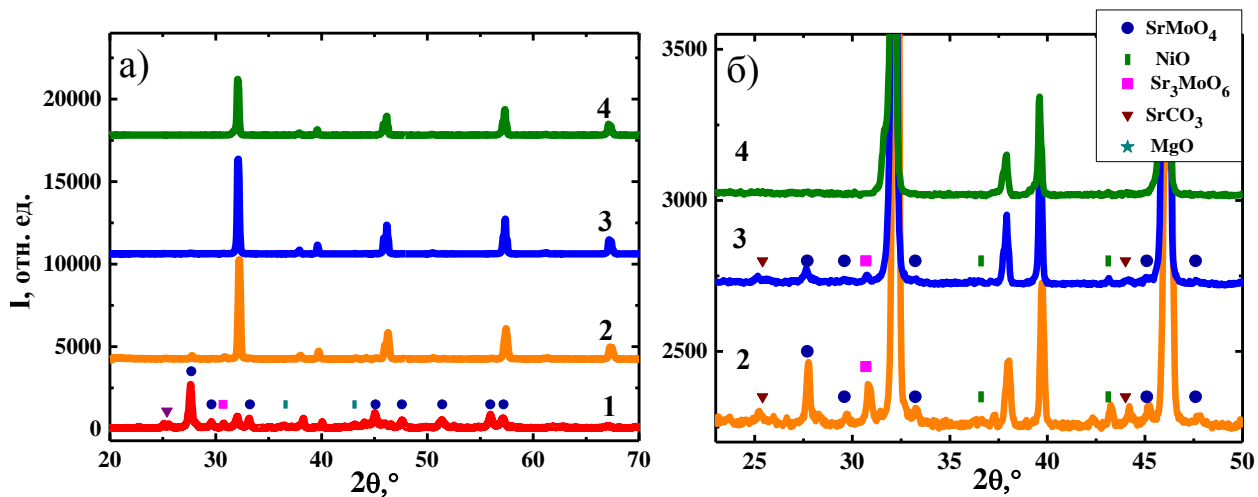


Рисунок 3.18 – Рентгенограммы образца № 3, полученного глиcerin-нитратным методом. 1– после пиролиза, 2, 3, 4 – после обжига при 1100 °С

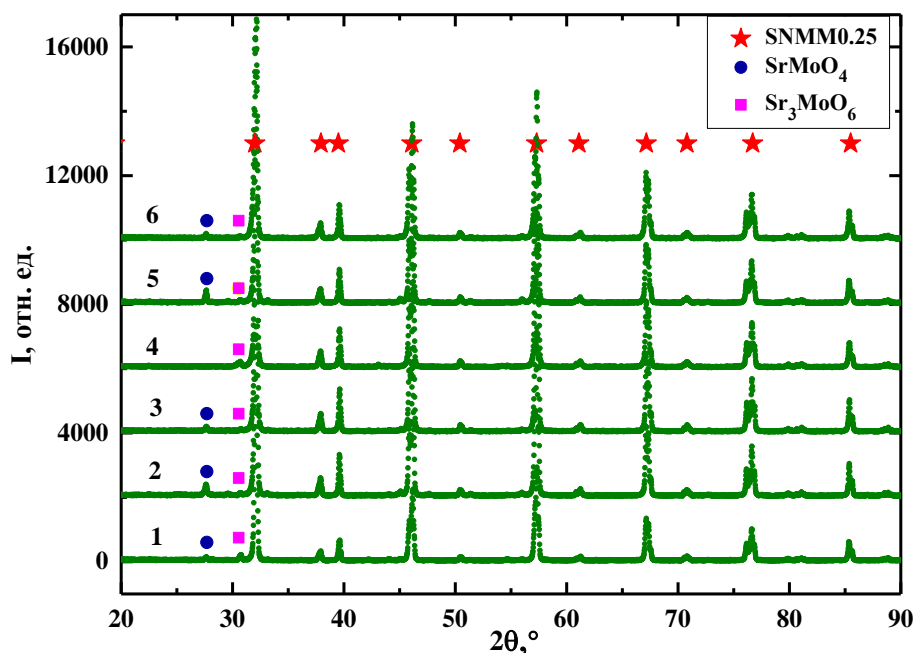


Рисунок 3.19 – Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (SNMM0.25), полученных ПВС-нитратным методом (номера рентгенограмм соответствуют массе топлива из таблицы 3.6)

Таким образом, в данном разделе показано, что условия синтеза материалов имеют существенное влияние на фазовый состав конечного продукта. Для двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$ , как было отмечено в литературном обзоре, существуют ряд противоречивых данных, касающихся их физико-химических свойств, которые зависят от предварительной подготовки образцов. Необходимо также отметить, что наличие таких примесных фаз как  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{NiO}$  и их количественная характеристика также являются причиной указанных различий в свойствах материалов. В связи с этим в следующих разделах большое внимание будет уделено влиянию указанных фаз на физико-химические свойства двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ .

По результатам данного раздела опубликована работа [117].

### 3.3 Влияние SrMoO<sub>4</sub> на физико-химические свойства двойного перовскита



#### 3.3.1. Рентгенофазовые характеристики

В связи с тем, что двойные перовскиты Sr<sub>2</sub>BMoO<sub>6-δ</sub> (B = Ni, Mg) в большинстве случаев после синтеза на воздухе содержат примесную фазу SrMoO<sub>4</sub> [66, 68, 77, 79, 88], в настоящем разделе поставлена цель исследовать ее влияние на свойства анодного материала Sr<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>MoO<sub>6-δ</sub> (далее SNMM0.25). Для этих целей были получены композитные системы с содержанием 15 и 30 мольн. % SrMoO<sub>4</sub> (далее SNMM0.25 + 15SMO и SNMM0.25 + 30SMO соответственно).

Как видно из рисунков 3.20 и 3.21, после синтеза и последующего спекания на воздухе исследуемые композитные системы, полученные твердофазным смешением, содержат только два основных компонента (SNMM0.25 и SrMoO<sub>4</sub>) без образования каких-либо других примесных фаз. После восстановления в среде 50%H<sub>2</sub>/Ar шеелитная форма SrMoO<sub>4</sub> переходит в перовскитную SrMoO<sub>3</sub>, однако следует отметить, что полное восстановление происходит только при T = 850 °C.

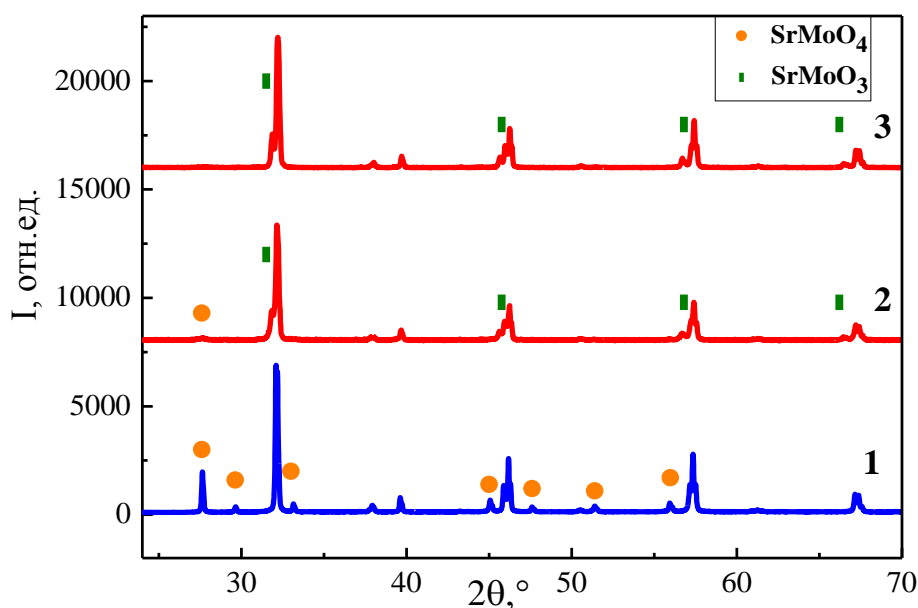


Рисунок 3.20 – Рентгенограммы Sr<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>MoO<sub>6-δ</sub> + 15 мольн. % SrMoO<sub>4</sub>, полученные 1) после спекания на воздухе при 1300 °C, 2) после отжига в смеси 50%H<sub>2</sub>/Ar при 800 °C 3) после отжига в смеси 50%H<sub>2</sub>/Ar при 850 °C

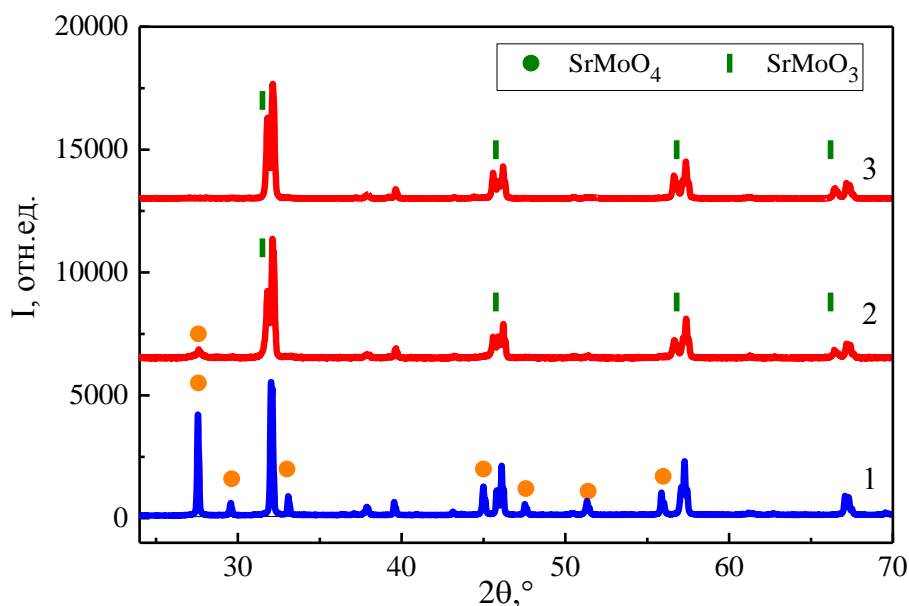


Рисунок 3.21 – Рентгенограммы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$  мольн. %  $\text{SrMoO}_4$ , полученные после: (1) спекания на воздухе при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , (2) отжига в смеси  $50\%\text{H}_2/\text{Ar}$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , (3) отжига в смеси  $50\%\text{H}_2/\text{Ar}$  при  $850\text{ }^\circ\text{C}$

Рассчитанные значения параметров элементарных ячеек окисленных и восстановленных фаз двойного перовскита SNMM0.25 в композите SNMM0.25 + 30SMO (таблица 3.7) являются близкими к таковым для чистого SNMM0.25 (см. таблицу 3.1), что может свидетельствовать об отсутствии взаимного растворения SNMM0.25 и SMO. Кроме того, с помощью полнопрофильного анализа по Ритвелду (рисунки 3.22 и 3.23) было показано, что мольное содержание SNMM0.25 и SMO в смеси SNMM0.25 + 30SMO до термообработки, после спекания на воздухе и после восстановления остается примерно одинаковым.

Таблица 3.7 – Результаты рентгеноструктурного анализа композита SNMM0.25 + 30SMO

фаза	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	пространственная группа	соотношение фаз, мольн. %
на воздухе					
SNMM0.25	5.5509 (4)	7.8970 (4)	243.32 (2)	$I4/m$	71
$\text{SrMoO}_4$	5.3936 (3)	12.0215 (3)	349.72 (3)	$I4/m$	29
после восстановления в смеси $50\%\text{H}_2/\text{Ar}$ при $850\text{ }^\circ\text{C}$					
SNMM0.25	5.5502 (4)	7.8979 (4)	243.29 (2)	$I4/m$	72
$\text{SrMoO}_3$	3.9698 (4)	-	62.56(2)	$Pm\bar{3}m$	28

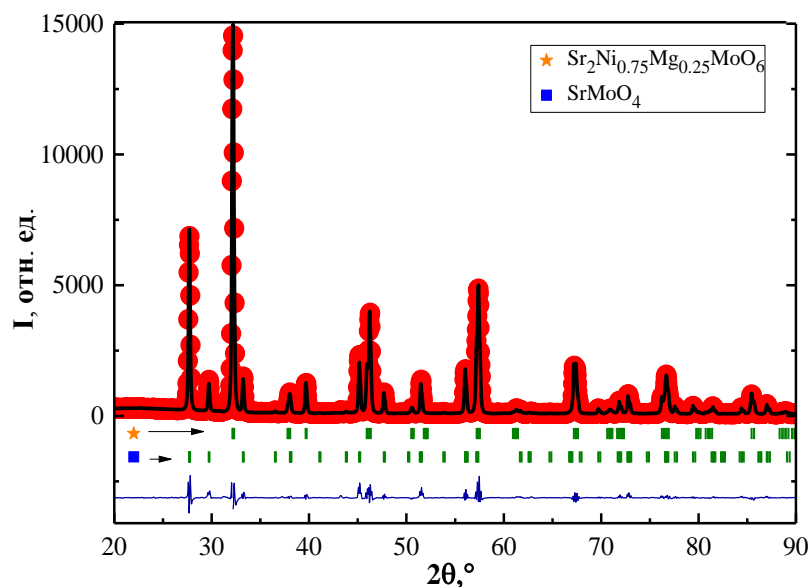


Рисунок 3.22 – Экспериментальная и расчетная рентгенограмма композита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 30 мольн. %  $\text{SrMoO}_4$ , полученная после синтеза на воздухе

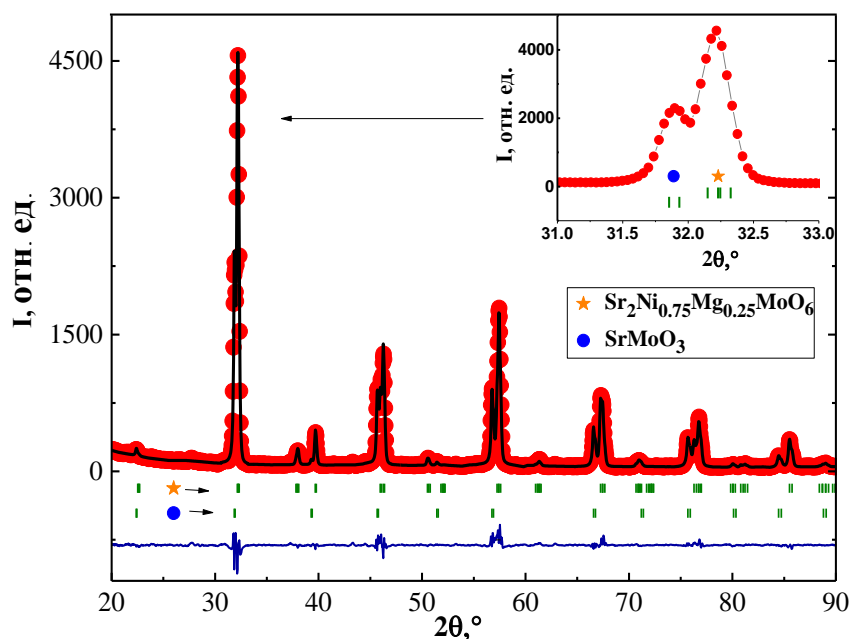


Рисунок 3.23 – Экспериментальная и расчетная рентгенограмма композита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 30 мольн. %  $\text{SrMoO}_3$ , полученная после восстановления

### 3.3.2 Термические свойства

Термическое поведение композитных систем изучали с помощью дилатометрии. Поскольку объем элементарной ячейки перовскитной формы  $\text{SrMoO}_3$  гораздо меньше по сравнению с шеелитной  $\text{SrMoO}_4$  (таблица 3.7), необходимо понимать как окислительно-восстановительные процессы будут влиять на размеры образца. Временная зависимость относительного удлинения композита  $\text{SNMM0.25} + 30\text{SMO}$ , полученная в режиме одного

цикла (воздух → топливный газ → воздух) представлена на рисунке 3.24, из которой видно, что сначала во время выдержки при 800 °С в среде 50% H<sub>2</sub>/Ar образец испытывает усадку до постоянного значения, а после восстановления и последующей подачи воздуха расширяется на ту же самую разницу. Указанное изменение в восстановительной атмосфере связано с переходом SrMoO<sub>4</sub> в SrMoO<sub>3</sub>, сопровождающееся образованием кислородных вакансий (противоположный случай для окислительной среды).

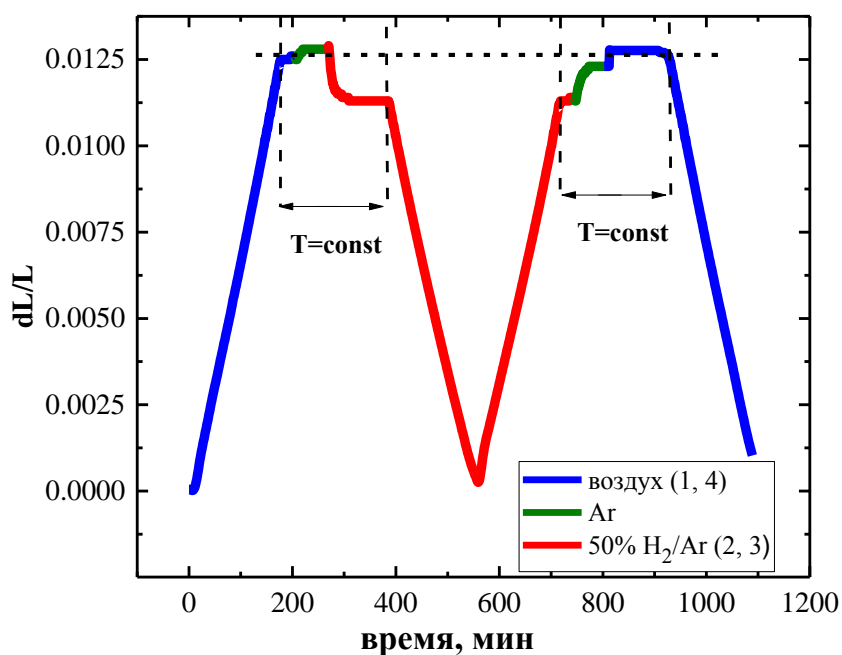


Рисунок 3.24 – Временная зависимость относительного удлинения спеченного композита Sr<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>MoO<sub>6-δ</sub> + 30 мол.% SrMoO<sub>4</sub> при окислительно-восстановительном цикле.

Кривые термического расширения композитов на воздухе и в атмосфере 50% H<sub>2</sub>/Ar показывают линейное поведение без заметных изгибов (рисунок 3.25). Как и ожидалось значения КТР, рассчитанные по наклону экспериментальных зависимостей  $\Delta L/L_0 - T$ , в восстановительной атмосфере ниже, чем в окислительной (таблица 3.8), однако разница не такая большая, как например для индивидуальных веществ SrMoO<sub>4</sub> и SrMoO<sub>3</sub> (значения усредненного КТР составляют  $11.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  на воздухе в температурном интервале 25–600 °С [118] и  $7.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в восстановительной атмосфере в температурном интервале 25–727 °С [119] соответственно). Таким образом, двойной перовскит SNMM0.25 выступает в качестве своеобразного каркаса в композитах, который сдерживает сильные механические деформации, связанные с изменением объема при превращении SrMoO<sub>4</sub> ↔ SrMoO<sub>3</sub>.



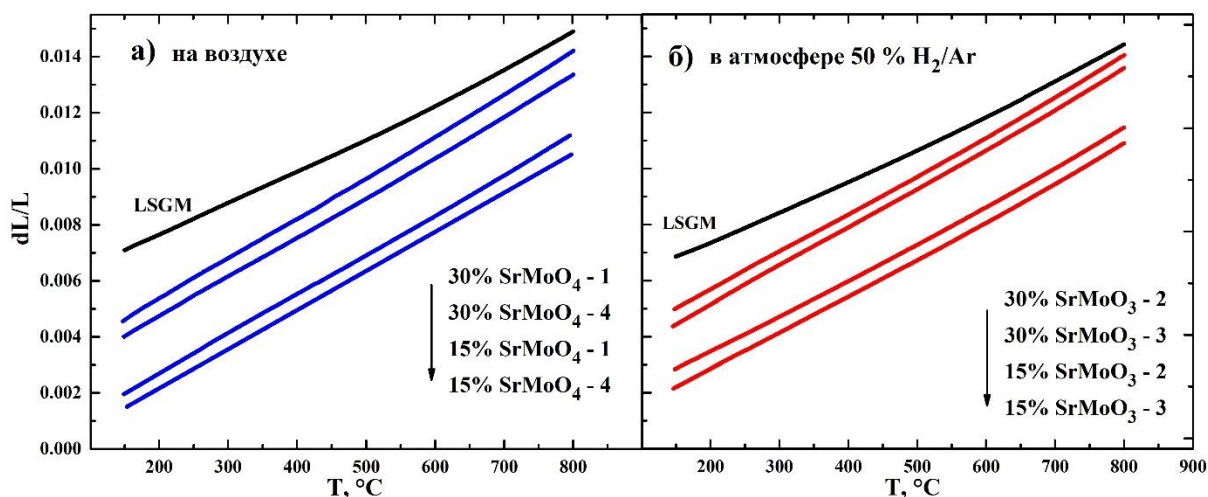


Рисунок 3.25 – Температурные зависимости относительного удлинения композитных материалов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 15 и 30 мольн %  $\text{SrMoO}_4$  а) на воздухе, б) в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Здесь номера в легендах соответствуют своим участкам на рис. 3.23

Таблица 3.8 – Значения коэффициентов термического расширения композитных систем при окислительно-восстановительном цикле

Содержание $\text{SrMoO}_4$ в композите, мольн. %	$\text{КТР} \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$			
	Воздух (кривая 1)	50% $\text{H}_2/\text{Ar}$ (кривая 2)	50% $\text{H}_2/\text{Ar}$ (кривая 3)	Воздух (кривая 4)
30	14.5	13.1	13.3	14.2
15	14.2	13.7	13.9	14.0

### 3.3.3 Электротранспортные свойства

Изучение электротранспортных свойств материалов проводили при повышении температуры с изотермическими выдержками в течение 30 минут на воздухе и в среде 3%  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ . Полученные экспериментальные зависимости  $\log(\sigma T) = f(1/T)$  представлены на рисунке 3.26, значения удельной электропроводности при 800 °C и энергии активации в температурном интервале 400–800 °C занесены в таблицу 3.9.

Необходимо отметить, что композиты  $\text{SNMM0.25} + x\text{SMO}$  являются полупроводниками на воздухе, однако значения  $\sigma$  на порядок ниже, чем для индивидуального двойного перовскита  $\text{SNMM0.25}$  (см. таблицу 3.5), а энергия активации увеличивается почти в 3 раза, затрудняя ионный и электронный транспорт. Причиной такого эффекта служит тот факт, что шеелитная фаза  $\text{SrMoO}_4$  является диэлектриком, и как можно видеть из сравнительного анализа рисунка 3.26, чем больше ее количество, тем меньшей проводимостью обладают композитные материалы.

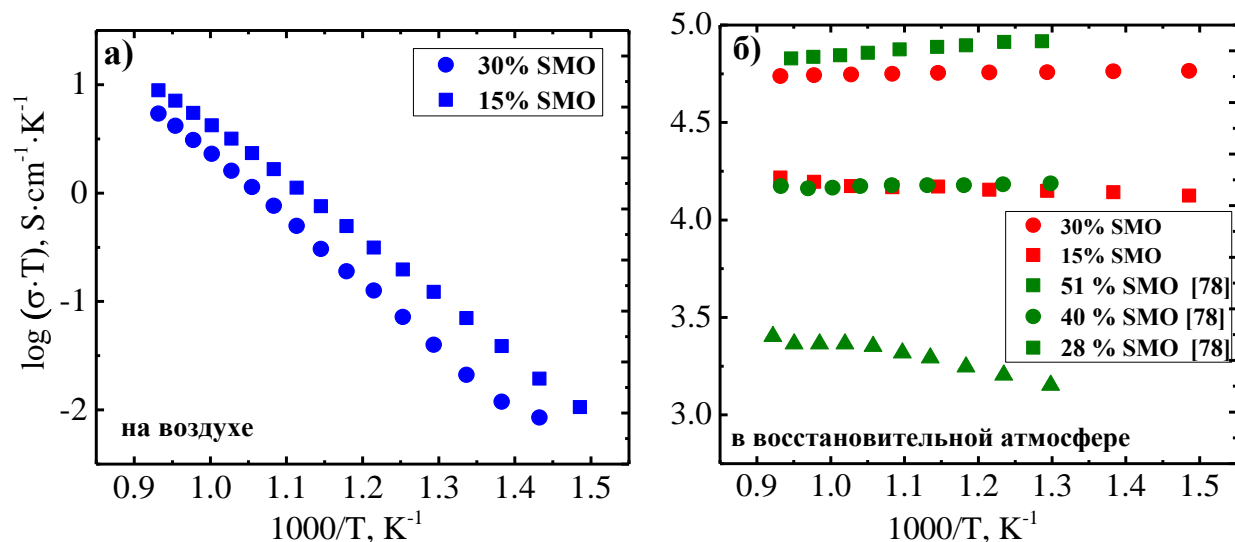


Рисунок 3.26 – Температурные зависимости электропроводности композитов:  
 а) SNMM0.25 + xSMO на воздухе, б) SNMM0.25 + xSMO в газовой смеси 3%H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>  
 и Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> + xSMO в среде 5% H<sub>2</sub>/Ar [78]

Таблица 3.9 – Значения электропроводности композитов при 800 °С и энергии активации

Композит	$\sigma$ , См·см <sup>-1</sup> на воздухе	E <sub>a</sub> , эВ на воздухе	$\sigma$ , См·см <sup>-1</sup> в восстановительной атмосфере	E <sub>a</sub> , эВ в восстановительной атмосфере
SNMM0.25 + 30SMO	$5.0 \cdot 10^{-3}$	1.16	51.0	0.01
SNMM0.25 + 15SMO	$8.0 \cdot 10^{-3}$	1.05	15.4	0.03
Sr <sub>2</sub> MgMoO <sub>6-δ</sub> + 51SMO	-	-	14	0.05 [78]
Sr <sub>2</sub> MgMoO <sub>6-δ</sub> + 40SMO	-	-	60	0.01 [78]
Sr <sub>2</sub> MgMoO <sub>6-δ</sub> + 28SMO	-	-	2.3	0.13 [78]

После восстановления композиты подвергаются существенным изменениям: образуются кислородные вакансии, а ионы Mo<sup>+6</sup> восстанавливаются до Mo<sup>+5</sup> в перовските SNMM0.25 и до Mo<sup>+4</sup> в SrMoO<sub>4</sub>, а морфология образцов становится более пористой (рисунок 3.27). Следует отметить, что такое восстановление также приводит к значительной потере массы: 6 и 6.5% для SNMM0.25 + 15SMO и SNMM0.25 + 30SMO соответственно (рисунок 3.28) по сравнению с 1.5% для индивидуального SNMM0.25. В связи с этим электропроводность резко возрастает.

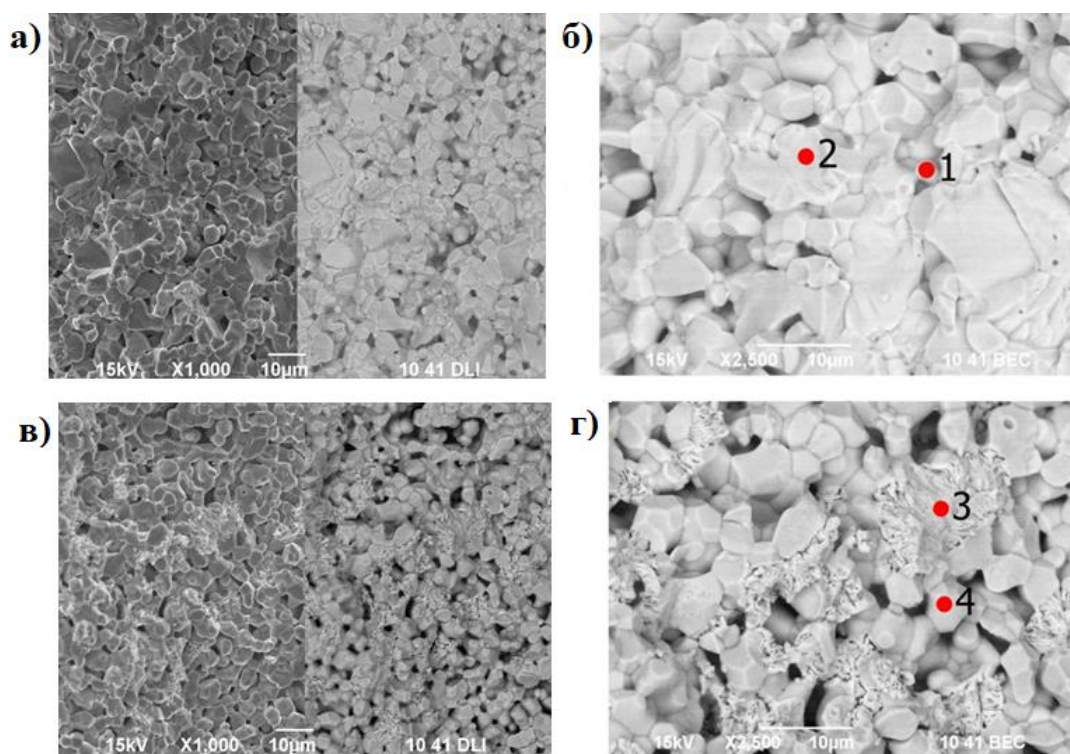


Рисунок 3.27 – Микрофотографии композита SNMM0.25 + 30SMO (а–б) – на воздухе (●1 – перовскит SNMM0.25, ● 2 – SrMoO<sub>4</sub>), (в–г) – после восстановления (●3 – SrMoO<sub>3</sub>, ● 4 – перовскит SNMM0.25)

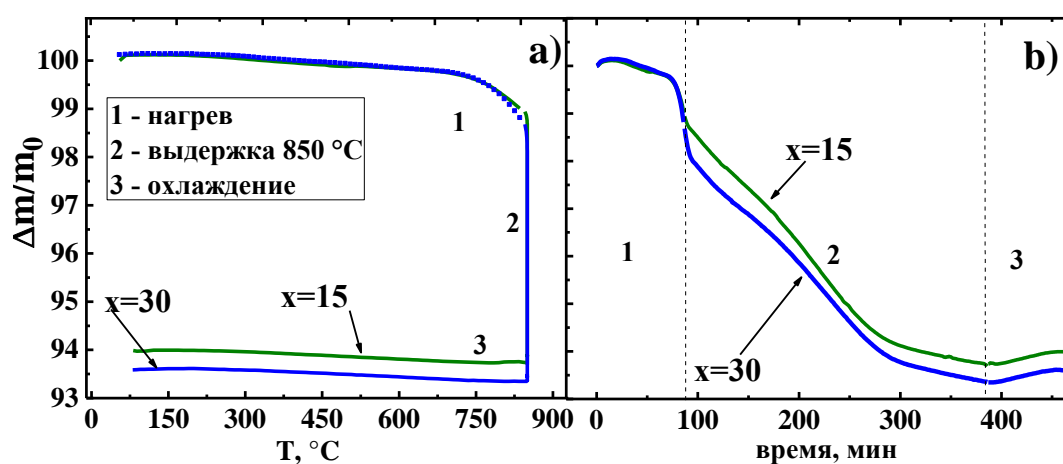


Рисунок 3.28 – Термогравиметрические измерения композитов SNMM0.25 + xSMO: а) изменение массы в зависимости от температуры; б) изменение массы в зависимости от времени.

Несмотря на то, что степень восстановления материалов с 15 и 30 мольн. % SrMoO<sub>3</sub> практически одинаковая, характер и значение проводимости для этих материалов отличаются. Так, для композита с 15 мольн. % SrMoO<sub>3</sub> наблюдается полупроводниковый тип проводимости, а для композита с 30 мольн. % SrMoO<sub>3</sub> – металлический, свойственный для чистого SrMoO<sub>3</sub> [120]. Такое различие связано с тем, что в образце SNMM0.25 +

30SMO фаза  $\text{SrMoO}_3$  распределяется по всему объему, достигая, по-видимому, значения перколяции (объемные доли  $\text{SrMoO}_3$  составляют 8 и 18% в  $\text{SNMM0.25} + 15\text{SMO}$  и  $\text{SNMM0.25} + 30\text{SMO}$  соответственно). Это предположение можно сравнить с литературными данными относительно композитов  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta} + 28, 40$  и  $51$  мольн. %  $\text{SrMoO}_3$  ( $\text{SMM} + x\text{SMO}$ ). Авторы [78], отмечают, что эффект перколяции в указанных материалах также происходит при 28 мольн. %  $\text{SrMoO}_3$  (17 об. %). Однако необходимо отметить, что композиты на основе двойного перовскита  $\text{SNMM0.25}$  являются более перспективными, чем с  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ , поскольку требуют меньшего количества фазы  $\text{SrMoO}_3$  для достижения высокой проводимости.

Результаты данного раздела опубликованы в работе [121]

### 3.4 Влияние NiO на физико-химические свойства двойного перовскита



#### 3.4.1 Рентгенофазовые характеристики

В предыдущем разделе было показано, что с помощью высоко проводящей фазы  $\text{SrMoO}_3$  удалось улучшить электротранспортные свойства сложного оксида  $\text{SNMM0.25}$  в восстановительной атмосфере. Получение композитных систем  $\text{SNMM0.25} + x\text{NiO}$  в данной работе также проводили для этих целей. Кроме того, в некоторых исследованиях, например, при использовании  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  в качестве анодного материала авторы сообщают о высокой удельной мощности топливной ячейки при  $800^\circ\text{C}$  [14, 56]. Однако, по результатам работ [14, 69] и согласно данным, полученным в этом исследовании, двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  при указанной температуре в восстановительной среде разлагается на фазы, в состав которых входит металлический никель, поэтому электрохимические свойства ячейки резко возрастают. В связи с этим в данной работе была поставлена задача изучить влияние добавок оксида никеля на электротранспортные и термические свойства сложного оксида  $\text{SNMM0.25}$ .

Синтез материалов осуществляли путем твердофазного смешения двойного перовскита  $\text{SNMM0.25}$  с номинально заданным количеством оксида никеля NiO: 15, 30, 70 и 85 моль % или 3, 7, 30, 50 масс % (далее  $\text{SNMM0.25} + 15\text{NiO}$ ,  $\text{SNMM0.25} + 30\text{NiO}$ ,  $\text{SNMM0.25} + 70\text{NiO}$  и  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO}(\text{т})$ ). Композит  $\text{SNMM0.25} + 85$  моль % NiO также был получен в растворе (далее  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO}(\text{р})$ ). Подробная методика описана в разделе 2.1. После спекания на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$  образцы  $\text{SNMM0.25} + 70\text{NiO}$  и  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO}(\text{т})$  содержали в себе только изначально зашихтованные фазы двойного перовскита и оксида никеля, в то время как в материалах с 15 и 30 моль % NiO

было обнаружено наличие примеси молибдата стронция  $\text{SrMoO}_4$ , которая также появилась в  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO(p)}$  (рисунок 3.29а). Однако следует отметить, что после восстановления в среде  $50\%\text{H}_2/\text{Ar}$  все образцы представляли собой двухфазные системы, состоящие только из двойного перовскита и металлического Ni (рисунок 3.29б).

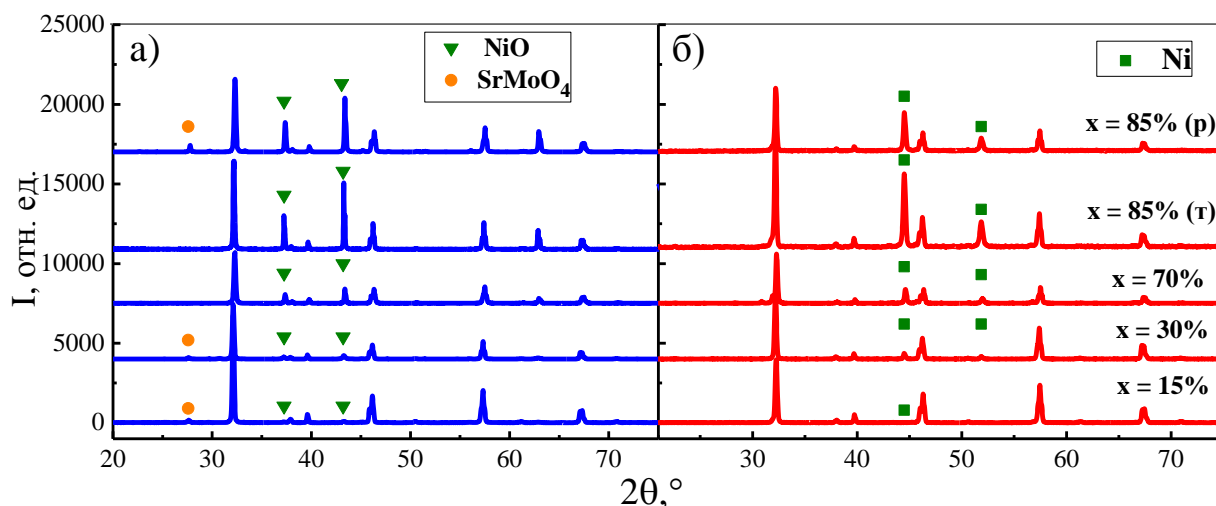


Рисунок 3.29 – Рентгенограммы композитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-x} + x$  мол. % NiO после спекания на воздухе (а) и восстановления в смеси  $50\% \text{H}_2/\text{Ar}$  при  $850^\circ\text{C}$  (б)

Поскольку композит  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO}$  был получен двумя методами, необходимо более подробно проанализировать и сопоставить характеристики указанного материала в зависимости от предыстории его получения. Так, например полнопрофильный рентгеноструктурный анализ по Ритвелду (рисунки 3.30 и 3.31) позволил установить, что соотношение фаз в  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO(r)}$  и в  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO(p)}$  несколько отличается. Из таблицы 3.10 видно, что композит, синтезированный в растворе на воздухе, содержит меньшее количество оксида никеля, чем композит, полученный твердофазным смешением. Можно предположить, что часть никеля во время пиролиза встраивается в структуру перовскита и, возможно, по этой причине образуется дополнительная фаза  $\text{SrMoO}_4$ . Кроме того, следует заметить, что параметры элементарной ячейки  $\text{SNMM0.25}$  в композите  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO(p)}$  несколько меньше, чем в  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO(r)}$ . Это также свидетельствует о различном химическом составе полученных сложных оксидов.

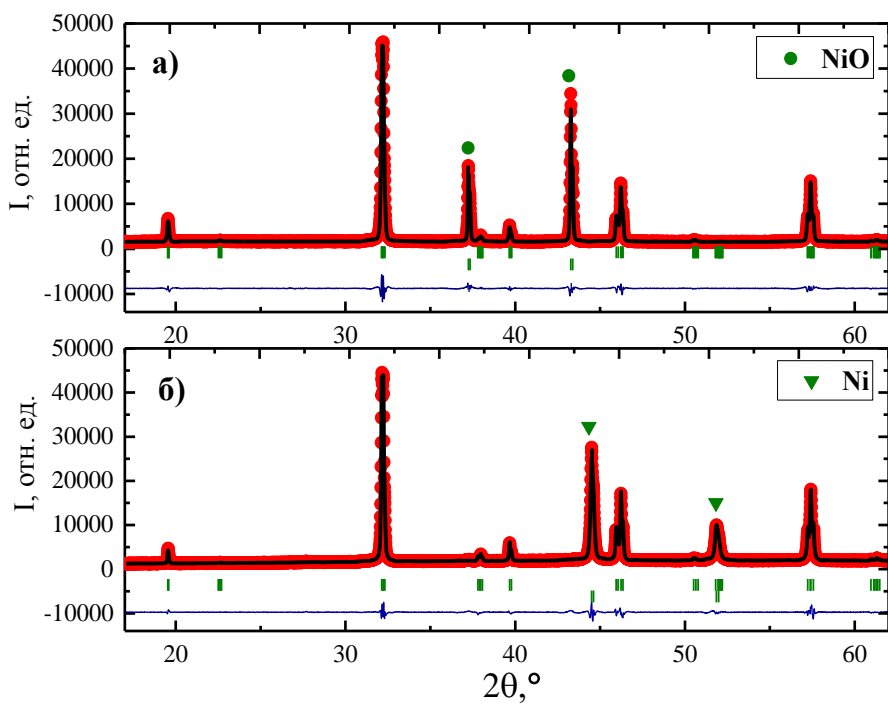


Рисунок 3.30 – Экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм:

(а)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. % NiO(т),

(б)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. % Ni(т)

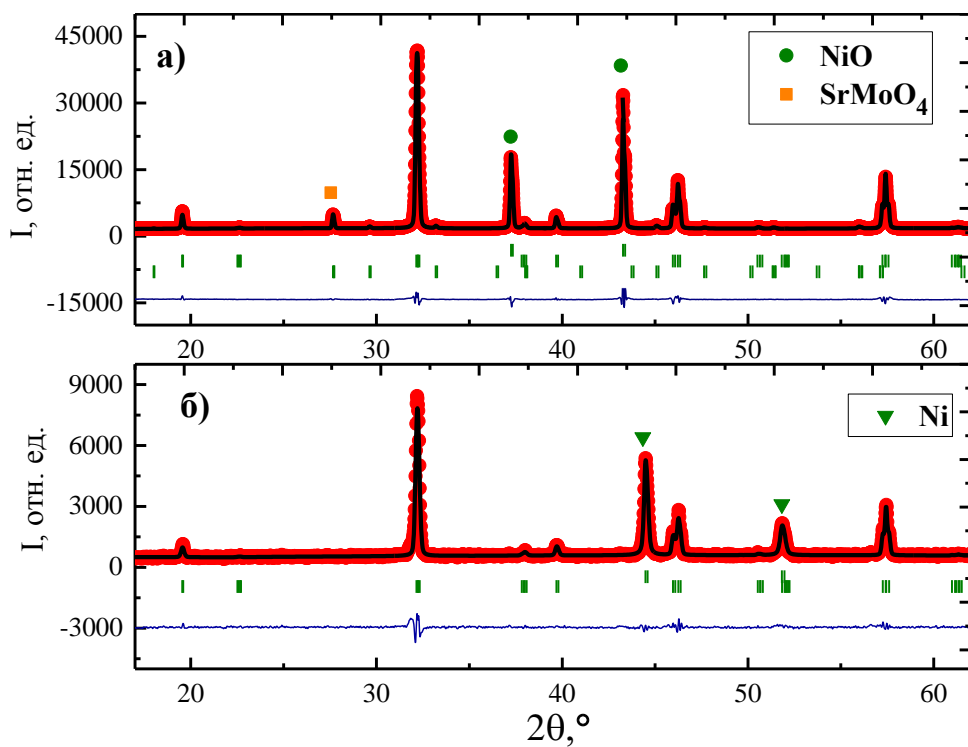


Рисунок 3.31 – Экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм:

(а)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. % NiO(р),

(б)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. % Ni(р)

Таблица 3.10 – Результаты рентгенографического исследования композитов SNMM0.25 + xNiO

Параметры	На воздухе		После восстановления	
	85 NiO <sub>T</sub>	85 NiO(p)	85 Ni(T)	85 Ni(p)
$a = b, \text{ \AA}$	5.5513(3)	5.5499(3)	5.5496(3)	5.5474(3)
$c, \text{ \AA}$	7.8940(3)	7.8927(3)	7.8939(3)	7.8913(3)
Массовое содержание, %*	50	47		
$\chi^2$	1.9	1.7	1.5	1.8

\* доверительный интервал  $\pm 1.5$

### 3.4.2 Термические свойства

Термическое поведение композитных материалов оценивали на воздухе и в восстановительных условиях. Как можно видеть из рисунка 3.32, дилатометрические кривые для чистого NiO и металлического Ni имеют несколько участков с разным углом наклона как на воздухе, так и в смеси 50% H<sub>2</sub>/Ar соответственно, что указывает на наличие нежелательных фазовых переходов. Однако в композитных системах эти фазовые переходы исчезают, что приводит к линейному изменению теплового расширения во всем изученном диапазоне температур.

Согласно таблице 3.11, средние значения КТР, рассчитанные из наклона дилатометрических кривых, незначительно изменяются при варьировании концентрацией NiO в окисленных образцах и концентрацией Ni в восстановленных. Однако следует отметить, что по сравнению с чистым SNMM0.25 полученные материалы расширяются сильнее.

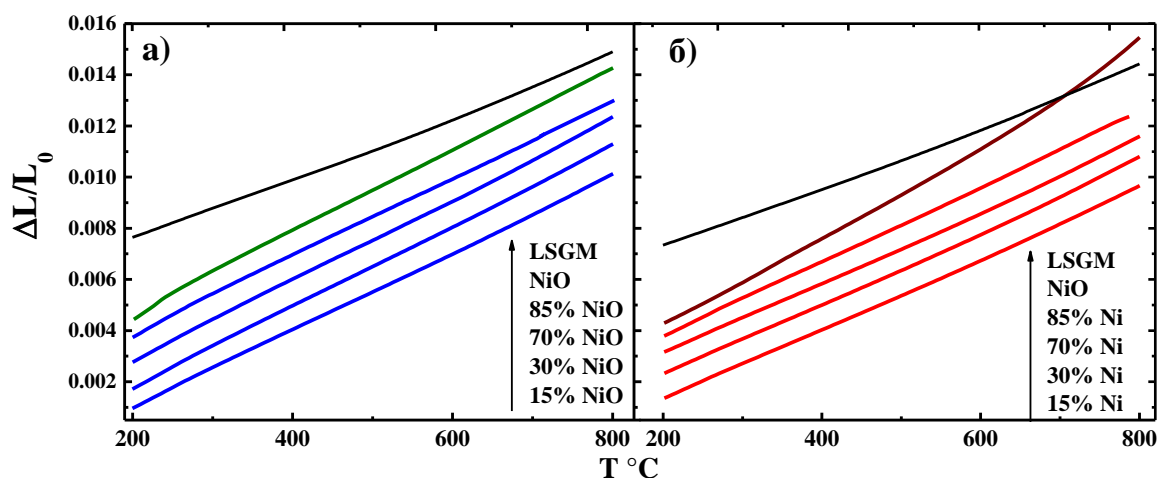


Рисунок 3.32 – Дилатометрические кривые композитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн. % NiO(Ni) (а) на воздухе, (б) в смеси 50%H<sub>2</sub>/Ar

Таблица 3.11 – Значения коэффициентов термического расширения спеченных композитов SNMM0.25 + xNiO (Ni) и оксида никеля NiO.

х	КТР·10 <sup>6</sup> К <sup>-1</sup> на воздухе	КТР·10 <sup>6</sup> К <sup>-1</sup> в среде 50% H <sub>2</sub> /Ar
15	15.1	13.7
30	15.6	13.9
70	15.5	13.9
85(т)	15.2	14.6
85(р)	15.0	14.5
NiO(Ni)	23.1 (200-235С) 16.6 (200-800 С)	17.0 (200-580 С) 21.2 (580-800С)

Дилатометрическое циклирование в окислительно-восстановительной среде проводили на образцах SNMM0.25 + 85NiO(т) и SNMM0.25 + 85NiO(р). В связи с тем, что материалы показали идентичный характер расширения/сжатия, на рисунке 3.33 показана временная зависимость относительного удлинения только для SNMM0.25 + 85NiO(т). Было обнаружено, что при повторном окислении материалы подвергаются достаточно сильному расширению, что является существенным недостатком таких систем. После испытаний было также замечено, что бруски покрылись частичками оксида никеля зеленого цвета, которые, по-видимому, диффундировали из объема на поверхность. Однако следует отметить, что спеченная керамика не раскрошилась и никаких заметных трещин не было обнаружено. Выявленную проблему можно избежать, если проводить окисление при низких температурах. Кроме того, указанные композиты можно получать путем пропитки жесткой матрицы SNMM0.25 раствором соединений никеля. В таком случае топливная ячейка предполагает конструкцию с несущим анодом.

Термическое поведение композитов SNMM0.25 + 85NiO(т) и SNMM0.25 + 85NiO(р) оценивали также с помощью термогравиметрии. На рисунке 3.34 можно проследить за изменением массы указанных образцов при нагревании и изотермической выдержке при 850 °С в среде 50% H<sub>2</sub>/Ar. Процент потери массы (~11%) является типичным для никель-керамических материалов, однако это значение достаточно высокое по сравнению с индивидуальным двойным перовскитом SNMM0.25 и композитами SNMM0.25 + xSMO, что также может повлиять на механические и микроструктурные характеристики анода.



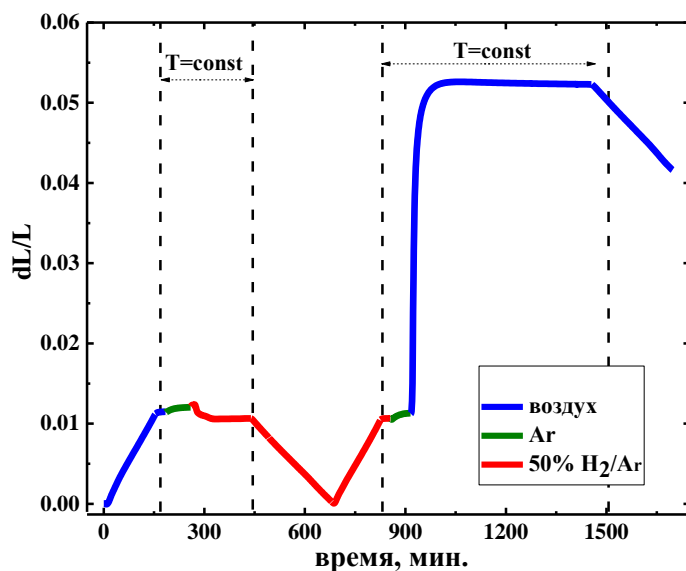


Рисунок 3.33 – Временная зависимость относительного удлинения спеченного композита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн %  $\text{NiO}(\text{т})$  при окислительно-восстановительном цикле

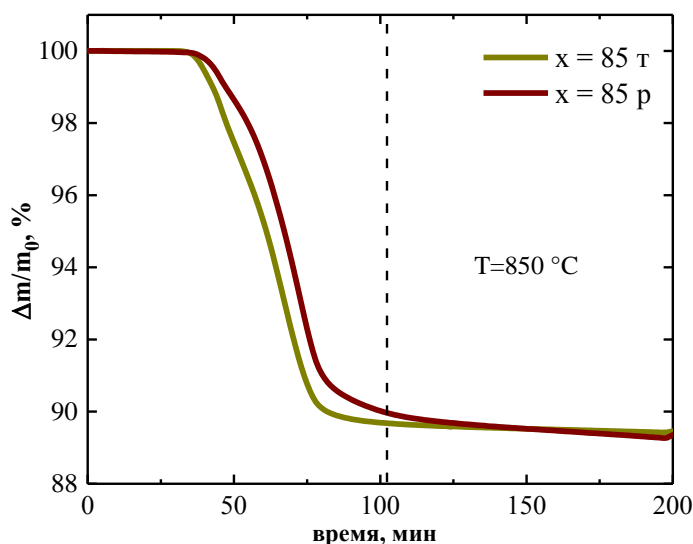


Рисунок 3.34 – Термогравиметрические кривые образцов  $\text{SNMM0.25} + x\text{NiO}$ , полученные при нагревании и изотермической выдержке в среде  $50\% \text{H}_2/\text{Ar}$

Как видно из рисунка 3.35, после спекания на воздухе при  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  образцы  $\text{SNMM0.25} + 15\text{NiO}$ ,  $\text{SNMM0.25} + 70\text{NiO}$  и  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO}(\text{т})$  являются достаточно плотными, при этом можно заметить, что чем больше оксида никеля, тем материал лучше спекается. После восстановления при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  в среде  $50\% \text{H}_2/\text{Ar}$  бруски указанных композитов становятся пористыми за счет образования металлического никеля. Этот эффект является скорее преимуществом, чем недостатком рассматриваемых систем, поскольку в данном случае для создания пористого анода можно не использовать метод введения порообразователя.

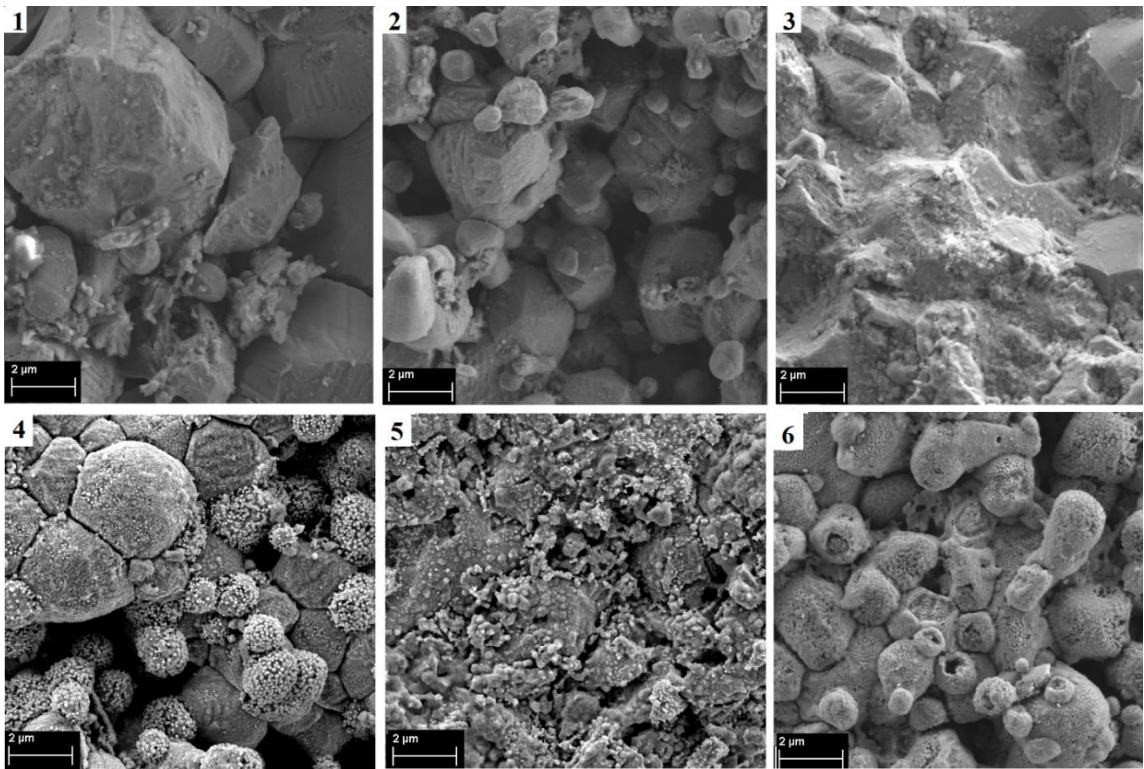


Рисунок 3.35 – Микроструктура композитов SNMM0.25 + xNiO после спекания на воздухе: (1) – 15NiO, (2) – 70NiO, (3) – 85NiO(т); после восстановления: (4) – 15Ni, (5) – 70Ni, (6) – 85Ni(т).

### 3.4.3 Электротранспортные свойства

Изучение электротранспортных свойств проводили на предварительно восстановленных образцах в среде 3% H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. На рисунке 3.36 можно видеть, что композиты с содержанием 15, 30 и 70 моль % Ni при нагревании ведут себя как полупроводники аналогично двойному перовскиту SNMM0.25. Несмотря на то, что значения энергии активации немного ниже, чем для индивидуального SNMM0.25, удельная электропроводность этих композитов не превышает 3 См·см<sup>-1</sup> (таблица 3.12). Композит с содержанием 85 мольн. % Ni, полученный по растворной методике, также остается полупроводником, однако значения электропроводности гораздо выше и слабо меняются с повышением температуры. Композит с содержанием 85 мольн. % Ni, полученный по стандартной керамической технологии демонстрирует металлический тип проводимости, которая слегка снижается при нагревании образца. Объемная доля никеля в последнем случае составляет 32% и указывает на достижение перколяционного значения.

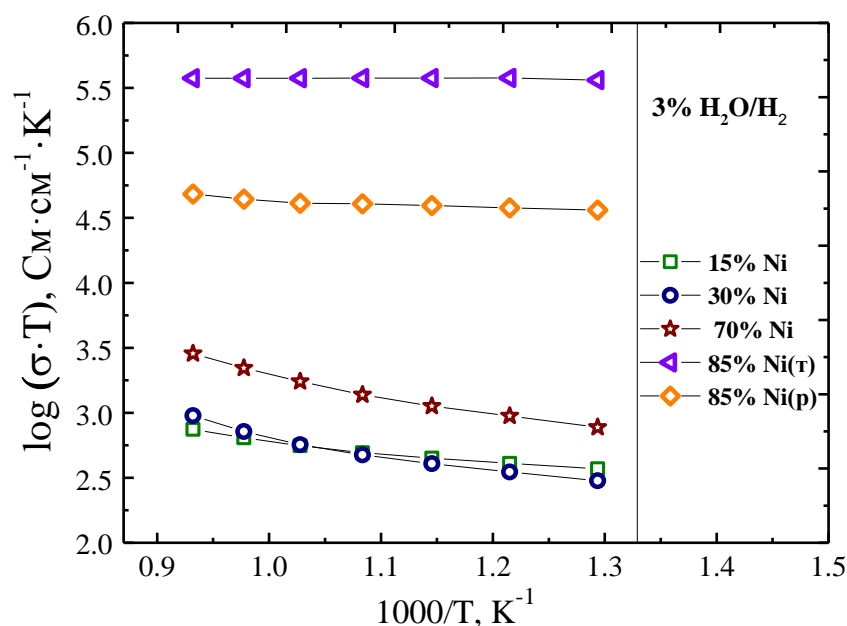


Рисунок 3.36 – Температурная зависимость электропроводности композитов  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$  мольн. % Ni, измеренной в атмосфере 3% $H_2O/H_2$

Таблица 3.12 – Значения электропроводности и энергии активации, измеренные для композитов  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$  мольн % Ni в среде 3% $H_2O/H_2$

x	$\sigma$ , См/см при 800°C	$E_a$ , эВ (500–800 °C)
15	0.7	0.17
30	0.9	0.26
70	2.7	0.26
85 т	385	0.02 (500–600 °C) 0.21 (650–800 °C)
85 p	44.7	0.06 (500–800 °C)

Следует обратить внимание, что значения проводимости композитов  $SNMM0.25 + 85Ni(t)$  и  $SNMM0.25 + 85Ni(p)$  отличаются друг от друга, что может быть обусловлено несколькими причинами. Первая из них связана с тем, что рассчитанное из рентгеноструктурного анализа количество Ni в образце  $SNMM0.25 + 85Ni(t)$  (см таблицу 3.10) немного выше, чем в  $SNMM0.25 + 85Ni(p)$ . Также следует отметить, что частицы никеля, полученные в растворе, меньше, чем при разложении  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (рисунок 3.37б) и распределяются более равномерно, в то время как в образце, полученном твердофазным смешением, Ni образует неразделимые мостики, по которым электрический заряд проходит лучше. Этот факт может быть подтвержден картой распределения никеля, показанной на рисунке 3.38, а также на рисунке 3.39, на котором видно, что морфология композита  $SNMM0.25 + 85Ni(p)$  является более пористой, а частицы никеля хуже контактируют друг с другом.

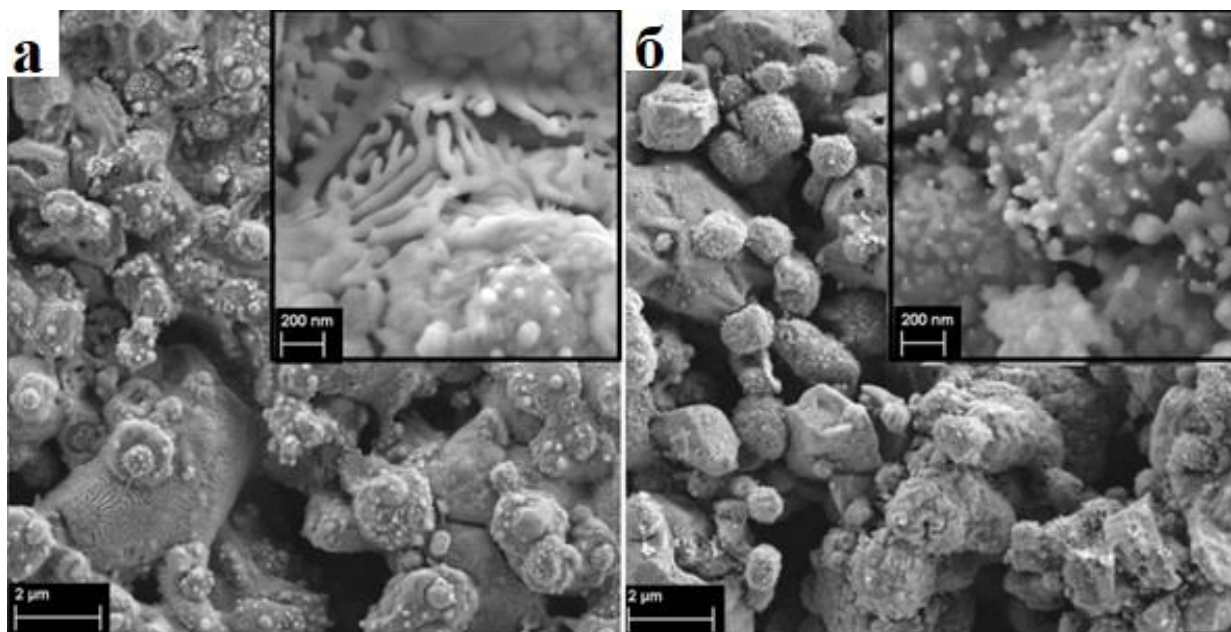


Рисунок 3.37 – Микрофотографии восстановленных композитов

а)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 мольн % Ni(т), б)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 мольн % Ni(р)

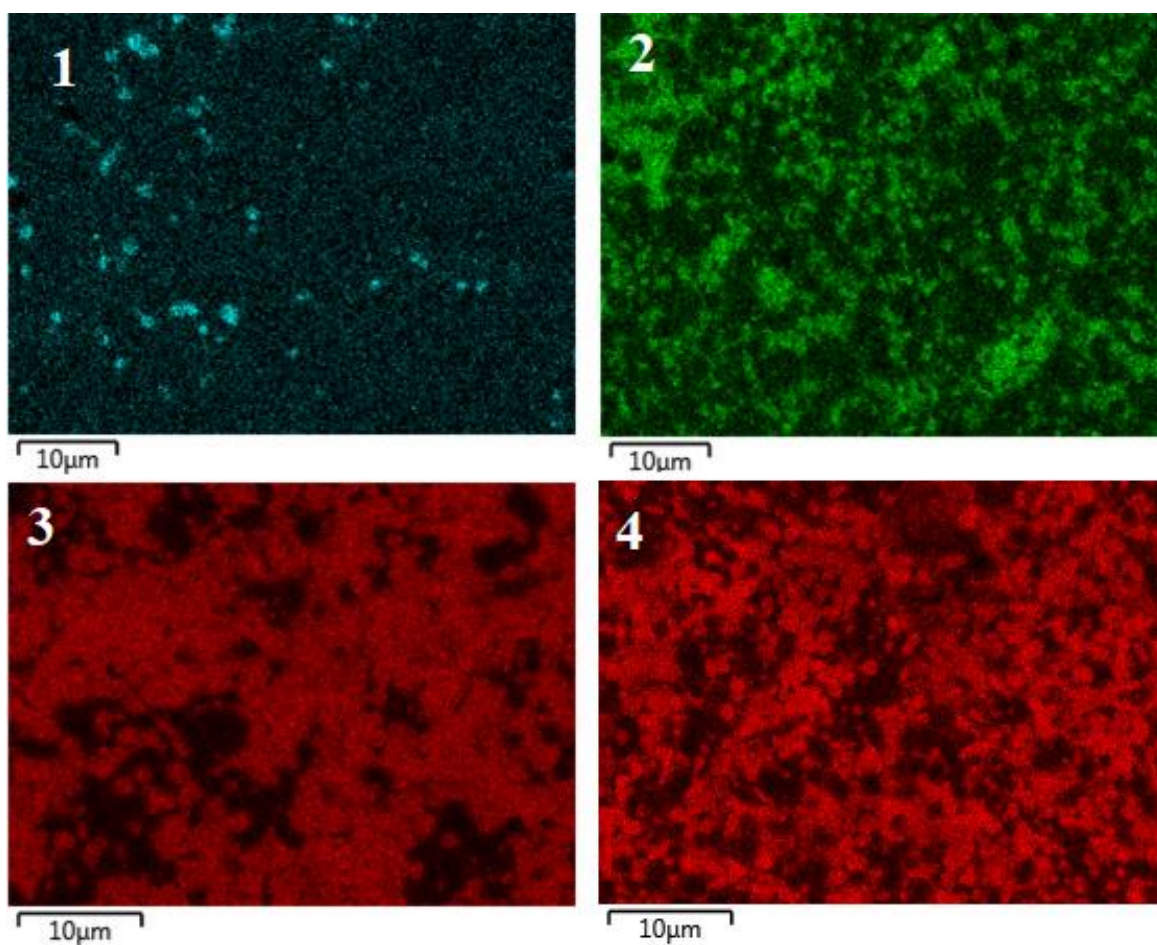


Рисунок 3.38 – Карты распределения никеля в композитах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + x мольн % Ni: x = 15 (1), x = 70 (2), x = 85, (т) (3) и x = 85, (р) (4)



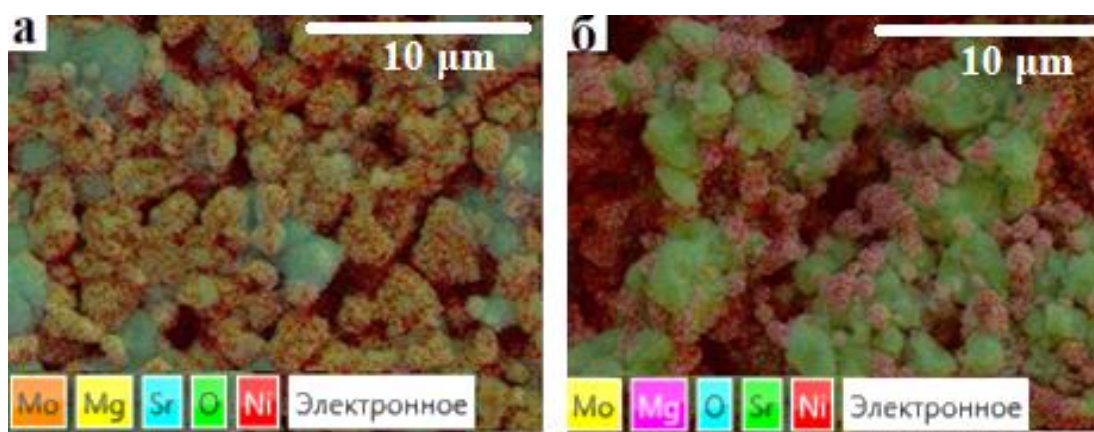


Рисунок 3.39 – Многослойные карты распределения ЭДС для композитов  
 а)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн %  $\text{Ni}(\tau)$ ,  
 б)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн %  $\text{Ni}(\rho)$

### 3.4.4 Химическая совместимость с материалами электролитов

На заключительном этапе аттестации физико-химических свойств композитов  $\text{SNMM0.25} + x\text{NiO}(\text{Ni})$  в данной работе была проверена их химическая совместимость с материалом электролита на основе оксида церия  $\text{CSO}$ . Было обнаружено, что рассматриваемые анодные материалы и указанный электролит не взаимодействуют друг с другом при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3.40). Таким образом, открывается возможность их совместного использования в топливной ячейке.

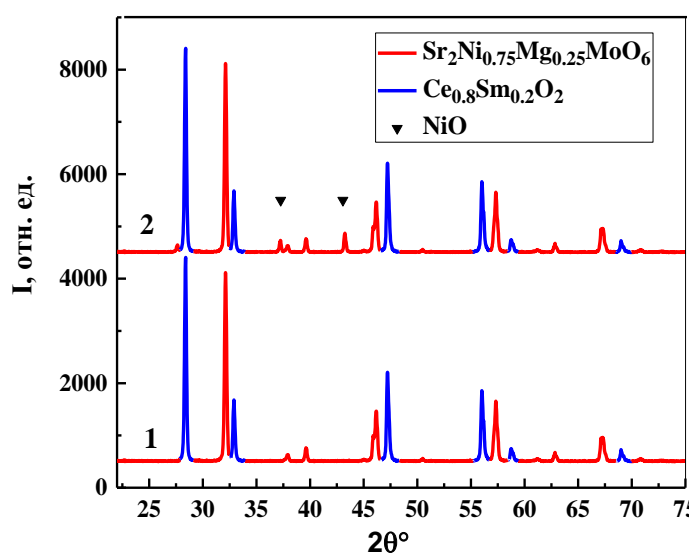


Рисунок 3.40 – Рентгенограммы смеси порошков, отожжённых при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч: (1)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ; (2)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн %  $\text{NiO}(\tau) + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$

Результаты данного раздела опубликованы в [122].

### 3.5 Физико-химические свойства двойных перовскитов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$

#### 3.5.1 Рентгенофазовые характеристики

Ряд двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  (далее  $\text{SNMF}_x$ ) был выбран для исследования по тем же причинам, что и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ . Сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  устойчив на воздухе в отличие от  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , который в свою очередь обладает высоким значением

электропроводности [8]. Поэтому в данной работе были предприняты попытки объединения полезных свойств указанных оксидов при получении системы  $\text{SNMF}_x$  ( $x = 0.05; 0.15; 0.25$ ). Добавление железа проводили в небольших количествах, однако все синтезированные материалы представляли собой многофазную систему (рисунок 3.41а), аналогично двойному перовскиту  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Кроме того, данные соединения имели примесные фазы даже после восстановления (рисунок 3.41 б–г).

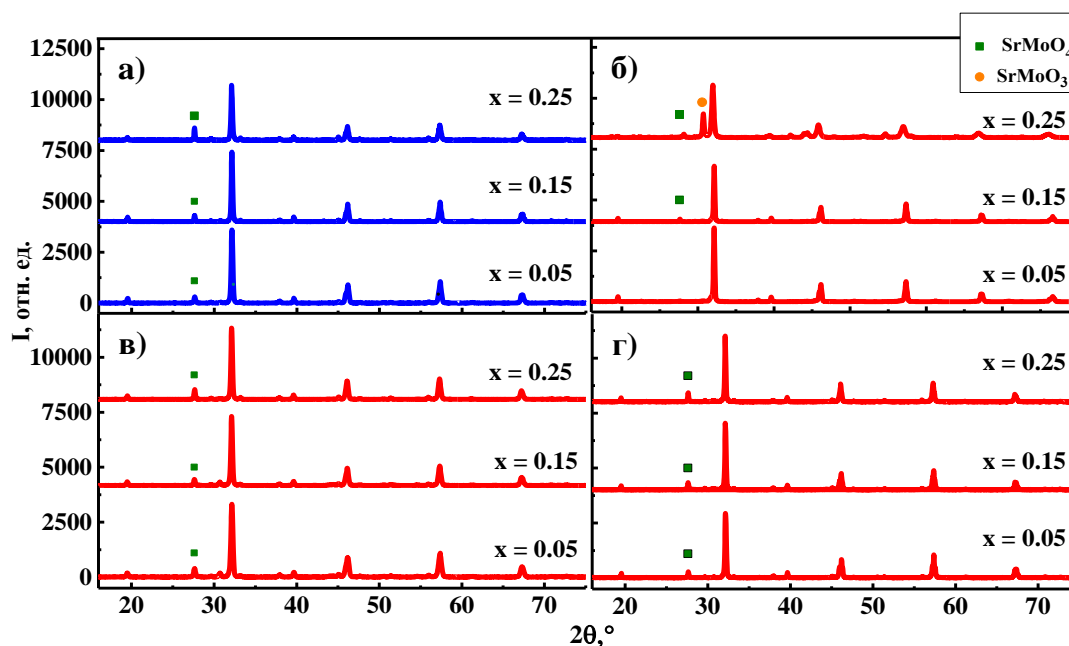


Рисунок 3.41 – Рентгенограммы  $\text{SNMF}_x$ , полученные а) после синтеза на воздухе и спекания при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ; после восстановления в среде  $50\% \text{H}_2/\text{Ar}$ : б) при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , в) при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , г) при  $850\text{ }^\circ\text{C}$

С помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.42) было установлено, что фаза двойного перовскита имеет тетрагональную кристаллическую решетку с пространственной группой  $I4/m$ . Массовая доля примесной фазы  $\text{SrMoO}_4$  увеличивается при увеличении содержания железа в образцах (таблица 3. 13), поэтому дальнейшее допирование данным элементом должно приводить к еще большей неоднородности

соединений. В качестве примера на рисунке 3.42 представлена обработанная по методу Ритвелда рентгенограмма образца SNMF0.25, полученного после синтеза на воздухе.

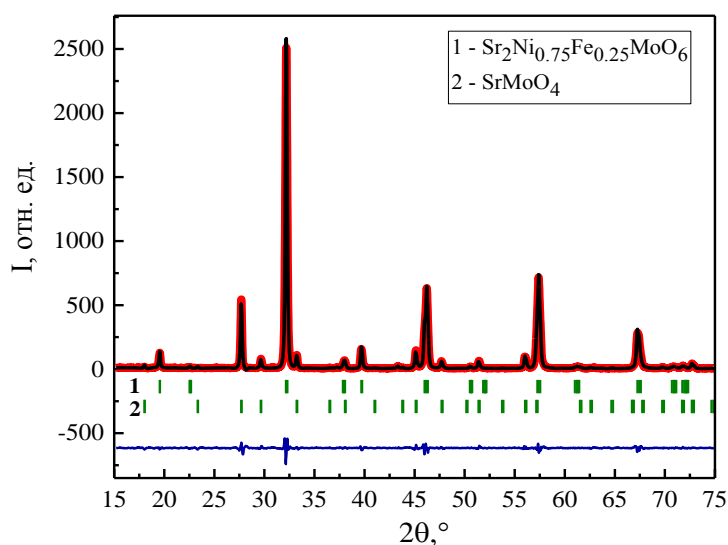


Рисунок 3.42 – Экспериментальный и расчетный профиль рентгенограммы образца  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , полученного после синтеза на воздухе

Значения параметров элементарной ячейки (таблица 3.13) для системы образцов  $\text{SNMF}_x$  ( $x = 0.05; 0.15; 0.25$ ) немного больше, чем для двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  ( $a = 5.540(3)$ ,  $c = 7.890(3)$  [52, 65, 66]) и меньше по сравнению с  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  ( $a = b = 5.575(3)$ ,  $c = 7.907(3)$  [91]).

Таблица 3.13 – Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки системы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.15; 0.25$ ) на воздухе и после восстановления

параметры	x		
	0.05	0.15	0.25
<b>После спекания на воздухе</b>			
a, Å	5.5535 (4)	5.5515 (4)	5.5515 (4)
b, Å	5.5535 (4)	5.5515 (4)	5.5515 (4)
c, Å	7.8966 (4)	7.8888 (4)	7.8881 (4)
$\alpha = \beta = \gamma, ^\circ$	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	243.54 (2)	243.13(2)	243.11 (2)
простр. гр.	<i>I4/m</i>	<i>I4/m</i>	<i>I4/m</i>
Wмас (SrMoO <sub>4</sub> ), %	8.3 (1)	11.5 (1)	14.2 (1)
<b>После восстановления в среде 50% H<sub>2</sub>/Ar при 750 °C</b>			
a, Å	5.5600(4)	5.5577(4)	5.5501(4)
b, Å	5.5600(4)	5.5577(4)	5.5501(4)
c, Å	7.9079(4)	7.9092(4)	7.8980(4)
$\alpha = \beta = \gamma, ^\circ$	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	244.47(2)	244.31(2)	243.29(2)
простр. гр.	<i>I4/m</i>	<i>I4/m</i>	<i>I4/m</i>

Сравнивая SNMF0.05 и SNMF0.15 в разных атмосферах, следует отметить, что значения параметров, посчитанных после обработки в среде 50% H<sub>2</sub>/Ar при 700 °С, слегка выше, чем для окисленных материалов (полученных после синтеза на воздухе). Это можно объяснить растворением фазы SrMoO<sub>4</sub> в двойном перовските после восстановления. Что касается состава SNMF0.25, то после восстановления данный материал содержал некоторое количество оксида SrMoO<sub>3</sub>, который появился в результате восстановления шеелитной формы SrMoO<sub>4</sub>, не вошедшей в структуру перовскита. Таким образом, после обработки материала SNMF0.25 в среде водорода, значения параметров ячейки слегка уменьшались.

### 3.5.2 Термические свойства

Обсуждая термическое поведение материалов SNMF<sub>x</sub> (x = 0.05; 0.15; 0.25) (рисунок 3.43 и таблица 3.14), следует отметить, что значения КТР лежат в допустимых пределах, однако по сравнению с системой Sr<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>MoO<sub>6-δ</sub> являются несколько завышенными.

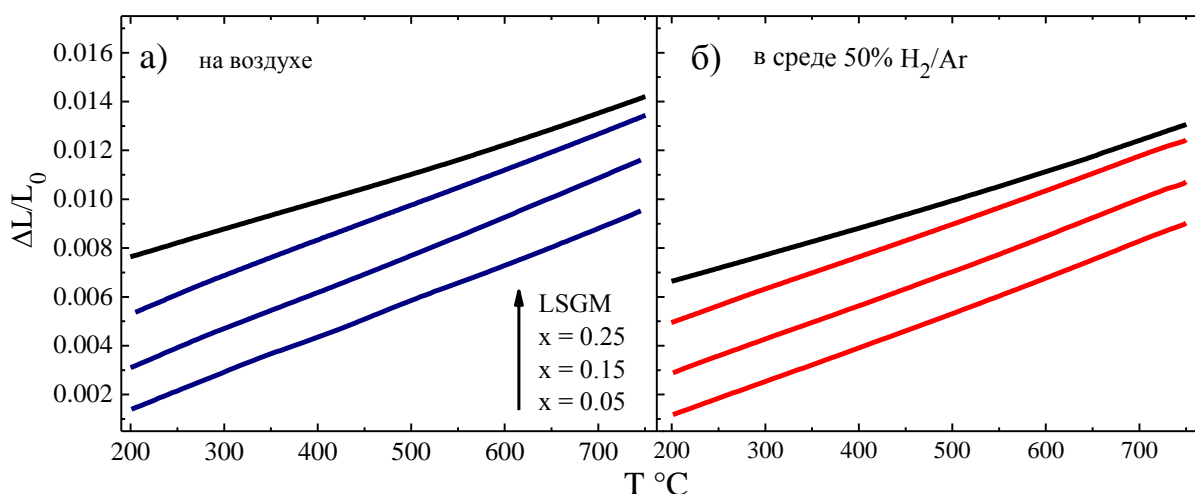


Рисунок 3.43 – Термическое поведение Sr<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>MoO<sub>6-δ</sub> (x = 0.05; 0.15; 0.25) и электролита LSGM а) на воздухе, б) в среде 50% H<sub>2</sub>/Ar

Таблица 3.14 – Значение коэффициента термического расширения материалов Sr<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>MoO<sub>6-δ</sub> на воздухе и в среде 50% H<sub>2</sub>/Ar в температурном интервале 200–750 °С

Состав	КТР·10 <sup>6</sup> , K <sup>-1</sup> на воздухе	КТР·10 <sup>6</sup> , K <sup>-1</sup> в среде 50%H <sub>2</sub> /Ar
Sr <sub>2</sub> Ni <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> MoO <sub>6-δ</sub>	14.7	14.2
Sr <sub>2</sub> Ni <sub>0.85</sub> Fe <sub>0.15</sub> MoO <sub>6-δ</sub>	15.4	14.2
Sr <sub>2</sub> Ni <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> MoO <sub>6-δ</sub>	14.5	13.6



### 3.5.2 Электротранспортные свойства

Заключительным этапом проверки перспективности полученных соединений было измерение электропроводности, которая для данных материалов оказалась выше, чем для системы  $\text{SrNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{MoO}_{6-\delta}$  однако недостаточной для реального применения в ТОТЭ (таблица 3.15). Температурные зависимости электропроводности в Аррениусовских координатах представлены на рисунке 3.44.

Таблица 3.15 – Значения электропроводности и энергии активации системы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$

Состав	$\sigma$ , См/см при 800°C в среде 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$E_a$ , эВ (500-800 °C)
$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{MoO}_6$	1.5	0.22
$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{MoO}_6$	11.6	0.15
$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{MoO}_6$	10.9	0.16

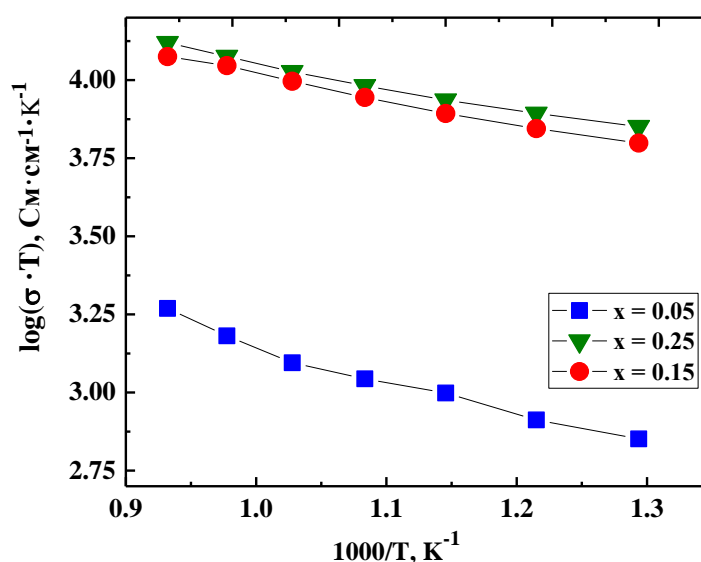


Рисунок 3.44 – Температурные зависимости электропроводности сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.15; 0.25$ )

Из полученных результатов видно, что сложные оксиды системы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  затруднительно считать перспективными материалами для анодов в ТОТЭ. Использование двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  представляется более разумным по причине его фазовой стабильности в восстановительных средах и высокой электропроводности по сравнению с допированными никелем составами.

## 3.6 Физико-химические свойства двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

### 3.6.1 Рентгенофазовые характеристики

Из литературного обзора видно, что данные по электротранспортным и термическим свойствам сложного оксида  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (SFMO) у разных авторов отличаются друг от друга. Кроме того, отсутствует информация о термическом поведении образца в восстановительных атмосферах. В связи с этим в настоящем исследовании была поставлена цель синтезировать двойной перовскит SFMO по аналогичной методике, используемой для предыдущих систем, исследовать свойства материала в тех же самых условиях и сравнить полученные результаты.

Как и в литературных источниках в данной работе двойной перовскит SFMO получен на воздухе в однофазном виде. Кроме того, была также подтверждена его хорошая устойчивость в восстановительной атмосфере (рисунок 3.45).

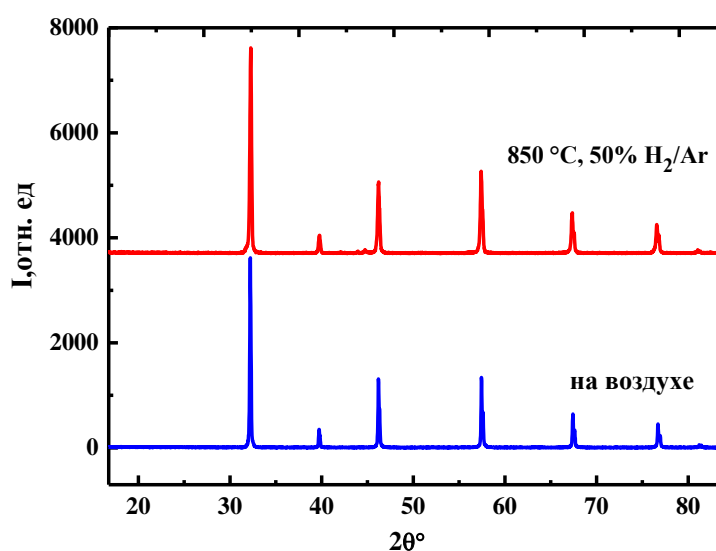


Рисунок 3.45 – Рентгенограммы  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , полученные после синтеза на воздухе и после восстановления в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при 850 °C в течение 5 ч

Элементарная ячейка двойного перовскита SFMO может описываться в рамках кубической ( $Fm\bar{3}m$  [61, 98, 101–103],  $Pm\bar{3}m$  [11, 69, 94]) или тетрагональной  $I4/mcm$  структуры [104]. Известно, что с помощью порошковой рентгенографии отличить кубическую кристаллическую решетку от тетрагональной достаточно сложно, поскольку этот метод не чувствителен к атомам кислорода по сравнению с нейтронографией. Поэтому в рамках настоящей работы для обработки рентгенограммы образца SFMO кроме кубической модели ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Pm\bar{3}m$ ) использовали также тетрагональную  $I4/mcm$  и  $I4/m$ , поскольку последняя была доказана методом нейтронографии в работе [104]. После

уточнения параметров элементарной ячейки бесструктурным методом, было обнаружено, что для полученного на воздухе образца SFMO наиболее близка примитивная кубическая  $Pm\bar{3}m$  или объёмно-центрированная тетрагональная  $I4/m$  структура. Результаты уточнения представлены на рисунке 3.46 и в таблице 3.16. Следует также отметить, что значения параметров ячейки восстановленного образца оказались неизменными. Данный факт может быть объяснен выводами работы [104], в которой сообщается, что при нагревании в среде водорода тетрагональная структура переходит в кубическую, а после охлаждения возвращается в исходное состояние. Другое возможное объяснение связано с тем, что материал изначально на воздухе имеет кубическую решетку ( $Pm\bar{3}m$ ) и после восстановления не совершает никаких структурных изменений.

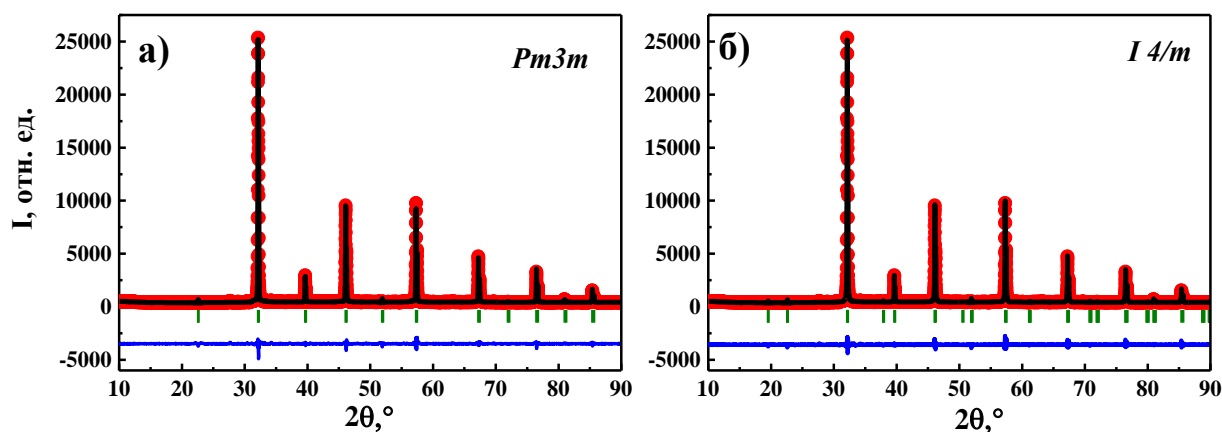


Рисунок 3.46 – Рентгенограммы  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ , обработанные бесструктурным методом в рамках а) кубической  $Pm\bar{3}m$  и б) тетрагональной  $I4/m$  модели элементарной ячейки

Таблица 3.16 – Значения параметров ячейки  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  для кубической  $Pm\bar{3}m$  и тетрагональной  $I4/m$  сингонии

Параметры ячейки	Пространственная группа	
	$Pm\bar{3}m$	$I4/m$
$a, \text{Å}$	3.9349 (4)	5.5653 (4)
$c, \text{Å}$	-	7.8666 (4)
$\alpha = \beta = \gamma, ^\circ$	90	90
$V, \text{Å}^3$	60.926 (3)	243.659 (3)
$\chi$ -фактор	1.72	1.66

### 3.6.2 Термические свойства

При изучении термических свойств в данной работе впервые для двойного перовскита SFMO были проанализированы дилатометрические кривые, полученные при окислительно-восстановительном цикле (рисунок 3.47). Обнаружено, что, несмотря на

отсутствие существенных структурных изменений до и после восстановления, рассматриваемый материал демонстрирует нелинейное изменение относительного удлинения как на воздухе, так в среде 50% H<sub>2</sub>/Ar. Кроме того, при изотермической выдержке при 800 °С (участок, обозначенный \* на рисунке 3.47а) образец подвергается сжатию, которое не достигает постоянной величины даже после 3 ч подачи смеси 50% H<sub>2</sub>/Ar. Значения КТР, относящиеся к нагреванию и охлаждению материала на воздухе, также отличаются друг от друга (таблица 3.17). Наблюдаемые результаты можно объяснить тем, что свойства двойного перовскита SFMO сильно зависят от наличия окислительно-восстановительных пар Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>5+</sup> и Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, которые, как сообщают авторы [11, 61, 97] в разном соотношении сосуществуют как до восстановления материала, так и после.

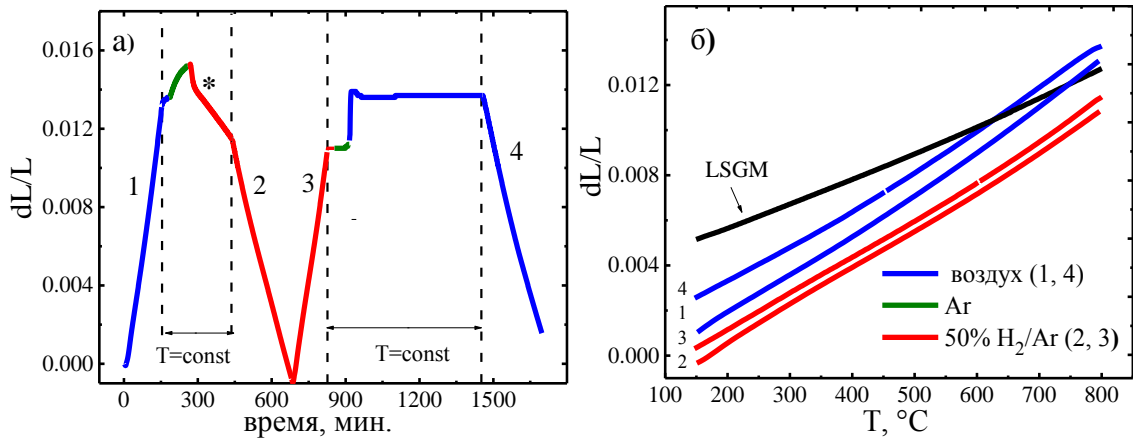


Рисунок 3.47 – Дилатометрические исследования Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>: а) изменение относительного удлинения образца со временем на воздухе (кривые 1,4) и в смеси 50% H<sub>2</sub>/Ar (кривые 2, 3); б) температурная зависимость относительного линейного расширения

Таблица 3.17 – Значения коэффициентов термического расширения двойного перовскита Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> при окислительно-восстановительном цикле

КТР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>			
На воздухе (кривая 1)	в среде 50%H <sub>2</sub> /Ar (кривая 2)	в среде 50%H <sub>2</sub> /Ar (кривая 3)	на воздухе (кривая 4)
16.7 (150-450 °С) 20.0 (450-800°С)	16.0 (150-500 °С) 18.5 (500-800 °С)	16.5 (150-500 °С) 18.9 (500-800 °С)	15.2 (150-450 °С) 19.1 (450-800 °С)

При нагревании образца на воздухе примерно до 450 °С материал имеет более низкое значение КТР, по сравнению с тем, которое наблюдается выше этой температуры. Данный факт, как объясняют авторы [61], связан с тем, что при T > 450 °С происходит высвобождение кислорода из решетки и образование кислородных вакансий, что в свою

очередь влияет не только на изменение линейных размеров материала, но и на его потерю веса. Так, на термогравиметрической кривой (рисунок 3.48) можно выделить 2 участка потери массы образца, граница которых лежит примерно в области 450 °С. Первый участок относится к процессу удаления адсорбированных газов, а второй связан с образованием кислородных вакансий. Кроме того, на этом же рисунке можно видеть, что выше 450 °С значение  $\alpha$  также начинает резко увеличиваться.

Во время высвобождения кислорода решетки происходит частичное восстановление ионов  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , при этом значения КТР, полученные на воздухе при нагревании и при охлаждении после повторного окисления образца, вероятно, отличаются по причине разного соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ .

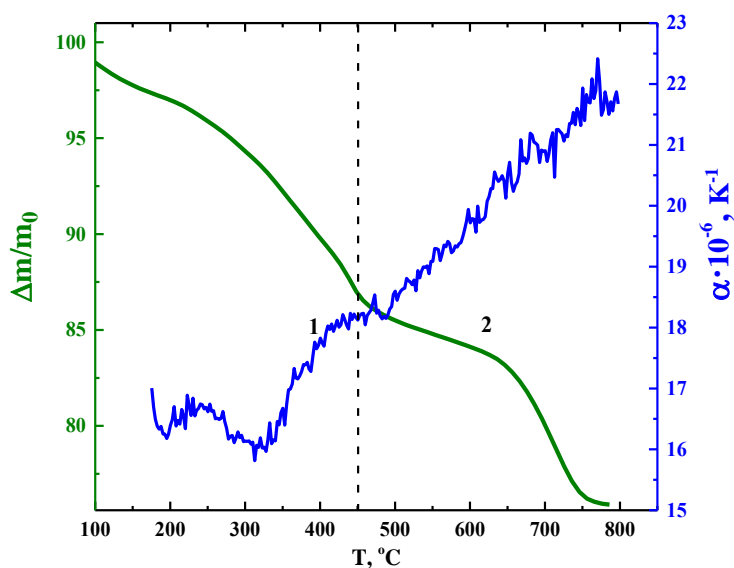


Рисунок 3.48 – Температурные зависимости изменения массы образца  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (зеленая кривая) и КТР (синяя кривая) на воздухе.

После восстановления и последующего нагревания и охлаждения в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  материал также демонстрирует нелинейное изменение относительного удлинения. С помощью температурно-программируемого восстановления в среде 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  авторами [97] было обнаружено, что при температурах 410 и 500 °С происходит восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ . В нашем случае данный процесс можно проследить на температурных зависимостях изменения массы образца SFMO и КТР (рисунок 3.49).

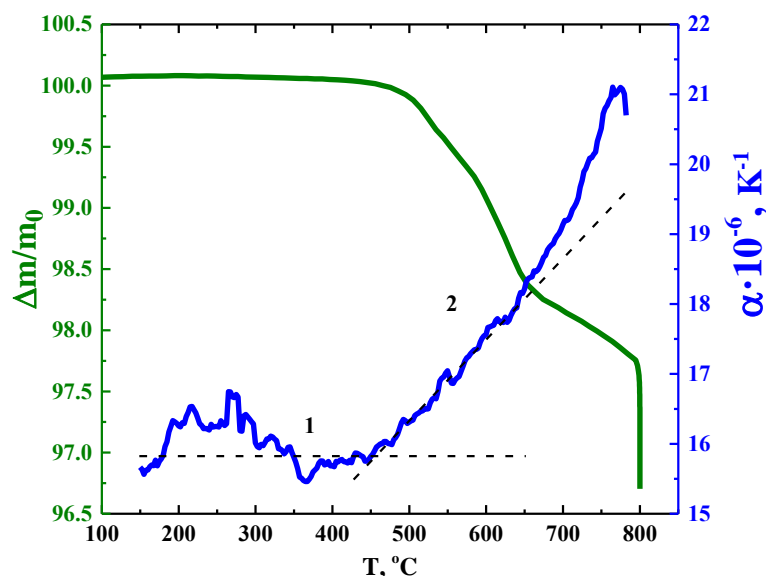


Рисунок 3.49 – Температурные зависимости изменения массы образца  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (зеленая кривая) и КТР (синяя кривая) в среде 50% $\text{H}_2/\text{Ar}$

Таким образом, анализ термических свойств двойного перовскита SFMO показал, что данный материал имеет достаточно высокие значения КТР, а окислительно-восстановительные процессы, описанные выше, негативно влияют на механические характеристики спеченной керамики, и подтверждением этому служит тот факт, что после испытаний брусок исследуемого материала сильно раскрошился.

### 3.6.3 Электротранспортные свойства

Изучение электротранспортных свойств образца проводили на воздухе и в атмосфере 3%  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ . Температурная зависимость электропроводности в указанных средах представлена на рисунке 3.50. Установлено, что при нагревании в восстановительных условиях материал ведет себя как полупроводник n-типа, а величина удельной электропроводности составляет  $36.6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при 800 °C. Это значение немного выше по сравнению с результатами, полученными в работах [97, 99, 100], однако энергия активации остается примерно такой же, что указывает на схожий характер проводимости, который связан с изменением степени окисления Fe- и Mo-ионов из-за потери кислорода.

Отличительной особенностью двойного перовскита SFMO, как было сказано выше, является тот факт, что его свойства сильно зависят от соотношения окислительно-восстановительных пар  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Кроме того, кислородные вакансии предпочтительно образуются вдоль направления Fe–O–Fe, чем вдоль Mo–O–Fe или Mo–O–Mo из-за более слабых связей Fe–O, а их распределение имеет спонтанный характер. По этой причине использование разных методик синтеза, а также условий восстановления

объясняет наблюдаемую разницу в свойствах одного и того же материала. Подтверждением этому служат также результаты, полученные в работах [61, 94, 97], в которых с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сообщается о разном соотношении окисленных и восстановленных ионов  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

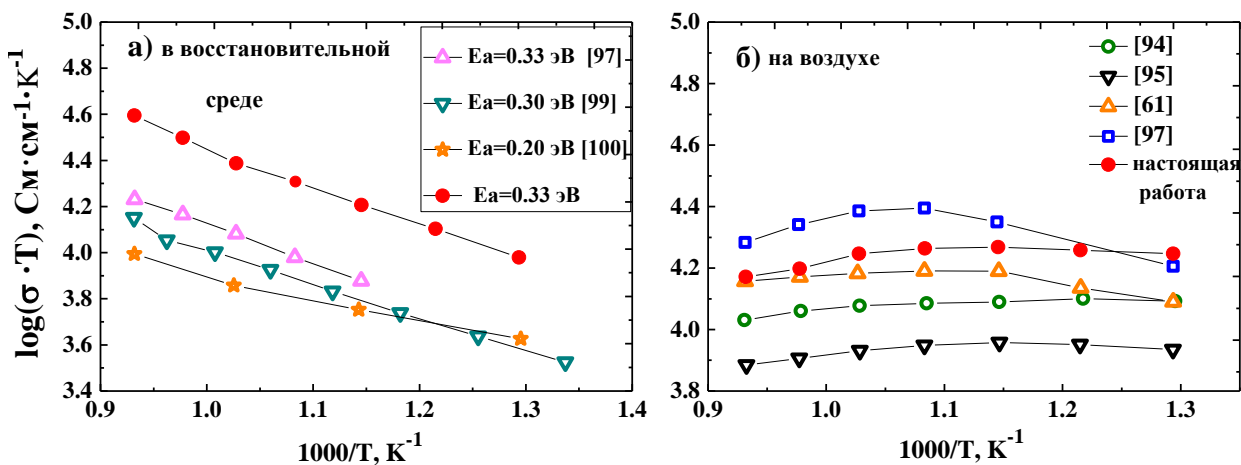


Рисунок 3.50 – Температурные зависимости электропроводности двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ : а) в восстановительной атмосфере; б) на воздухе

Следует отметить, что после испытаний в среде 3%  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  спеченный брусок двойного перовскита SFMO, также как и после дилатометрических испытаний, раскрошился. Таким образом, по результатам данной работы установлено, что, несмотря на хорошую фазовую устойчивость и высокую электропроводность, указанный оксид механически нестабилен и обладает высокими значениями КТР как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере.

### 3.7 Оценка возможности применения анодных материалов в условиях углеводородного топлива

#### 3.7.1 Устойчивость в атмосфере $\text{CO}_2$

Проблемой поиска анодных материалов, способных работать в условиях углеводородного топлива, как было отмечено в литературном обзоре, занимаются многие ученые по всему миру. Научные работы, в которых сообщается о перспективности применения двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_6$  в ТОТЭ, основной акцент делают на устойчивости данных материалов к осаждению углерода и отравлению серой, а также их хорошей каталитической активности в реакции окисления метанового топлива [19–32]. В этом заключается главное преимущество рассматриваемых соединений перед

традиционно используемыми керметами Ni-YSZ. В настоящей работе для проверки данного утверждения были изучены такие характеристики, как устойчивость материалов в  $\text{CO}_2$  и в компонентах природного газа, а также дана оценка их каталитической активности в реакции окисления топлива кислородом воздуха и степени зауглероженности после испытаний. Для этих целей были выбраны следующие составы:  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (SNMM0.25),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$  моль %  $\text{SrMoO}_4$  (SNMM0.25 + 30SMO),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  моль %  $\text{NiO}(\text{T})$  (SNMM0.25 + 85NiOт),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  моль %  $\text{NiO}(\text{p})$  (SNMM0.25 + 85NiOp),  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (SFMO).

Устойчивость анодных материалов в среде углекислого газа необходимо изучать по причине его образования при электрохимическом окислении синтез-газа (уравнения 1.2–1.3) или углеводородного топлива (уравнение 1.4). Оценку стабильности в  $\text{CO}_2$  в настоящем исследовании проводили с помощью термогравиметрии (рисунок 3.51) и рентгенофазового анализа (рисунок 3.52). Установлено, что двойной перовскит SNMM0.25 и композит SNMM0.25 + 85NiOт начинают химически взаимодействовать с  $\text{CO}_2$  уже при нагревании с образованием карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$ . Другие материалы SNMM0.25 + 30SMO, SNMM0.25 + 85NiOp и SFMO продемонстрировали хорошую устойчивость в указанной атмосфере, поскольку рентгенографические данные после синтеза и после выдержки в  $\text{CO}_2$  для этих соединений имеют один и тот же вид.

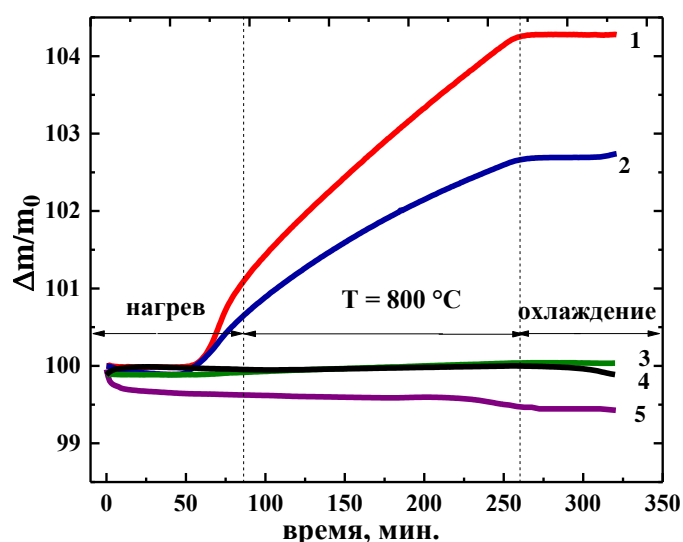


Рисунок 3.51 – Изменение массы образцов со временем в среде  $\text{CO}_2$  для материалов:

- 1)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , 2)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. %  $\text{NiO}(\text{T})$ ,
- 3)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6 + 30$  мольн. %  $\text{SrMoO}_4$ ,
- 4)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. %  $\text{NiO}(\text{p})$ , 5)  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$



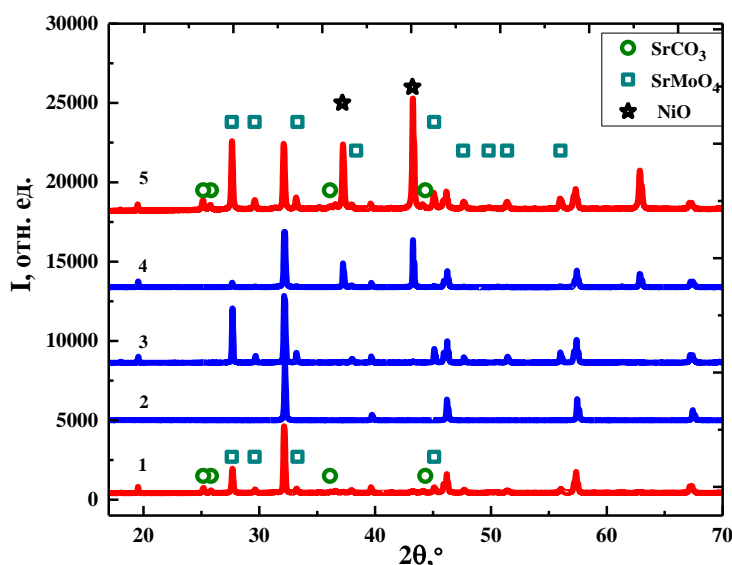


Рисунок 3.52 – Рентгенограммы образцов, полученных после отжига в среде  $\text{CO}_2$  для:

- 1)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , 2)  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,
- 3)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 30 мольн. %  $\text{SrMoO}_4$ ,
- 4)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 мольн. %  $\text{NiO}(\text{p})$ ,
- 5)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 мольг. %  $\text{NiO}(\text{т})$

Из полученных результатов можно заключить, что наличие второй фазы SMO в композите  $\text{SNMM0.25} + 30\text{SMO}$  повышает химическую стабильность материала как в среде  $\text{H}_2$ , так и в  $\text{CO}_2$ . Интересный результат наблюдается для композитов с никелем. Так, в разделе 3.4 с помощью энергодисперсионного анализа было показано, что в материале  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiOp}$ , синтезированном растворным методом, частицы никеля равномерно распределяются по всему объему по сравнению с композитом  $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiOt}$ , полученным твердофазным смешением компонентов. Таким образом, в первом случае частицы никеля выступают в качестве защитного слоя для перовскитной фазы  $\text{SNMM0.25}$ , которая в чистом виде взаимодействует с  $\text{CO}_2$ .

### 3.7.2 Каталитические характеристики

При прямом использовании углеводородного топлива в ТОТЭ необходимо понимать какие реакции происходят при его подаче в электродное пространство, а также насколько эффективно анодный материал будет катализировать процесс окисления согласно уравнению 1.4. Кроме того фазовую устойчивость анодного материала также необходимо изучать непосредственно перед его эксплуатацией. Для оценки каталитической активности в настоящей работе была выбрана степень конверсии (X) модельного

природного газа (92.67% CH<sub>4</sub>, 4.94% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 2.39% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) и селективность (S) CO и H<sub>2</sub> (уравнения 2.8–2.10). Кроме того, было определено соотношение H<sub>2</sub>:CO и измерена массовая доля углерода (W<sub>C</sub>) в образцах после испытаний. Полученные результаты представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Результаты каталитических измерений (индекс \* относится к предварительно восстановленному образцу)

Образец	Степень конверсии X, %				Селективность (S), %		Отношение H <sub>2</sub> :CO	W <sub>C</sub> , %
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>		
<b>После выдержки 15 мин</b>								
SFMO	27.0	79.0	98.8	85.7	26.0	10.7	1:1.5	-
SNMM0.25	24.2	82.1	99.3	87.8	16.7	14.7	1:1	
SNMM0.25 + 30SMO	27.0	65.7	91.0	91.7	12.3	23.0	2:1	
SNMM0.25 + 30SMO*	22.8	84.6	99.3	88.1	24.3	11.7	1:1	
SNMM0.25 + 85NiO(т)	72.5	96.8	99.3	100	7.0	9.1	2:1	
SNMM0.25 + 85NiO(p)	64.2	96.0	98.5	100	17.6	25.8	2:1	
<b>После выдержки 180 мин</b>								
SFMO	27.4	79.4	98.7	85.5	28.6	11.3	1:1.5	0.046 ± 0.015
SNMM0.25	24.7	85.8	99.2	87.8	22.6	25.9	1:1.5	0.060 ± 0.011
SNMM0.25 + 30SMO	53.3	72.9	91.6	100	72.8	79.1	2:1	0.027 ± 0.012
SNMM0.25 + 30SMO*	25.1	84.9	99.2	81.6	32.5	14.6	1:1	0.065 ± 0.003
SNMM0.25 + 85NiO(т)	96.8	99.3	100	100	90.8	92.5	2:1	0.036 ± 0.002
SNMM0.25 + 85NiO(p)	73.5	100	100	100	88.8	94.1	2:1	0.027 ± 0.023

Было обнаружено, что для перовскитных материалов SNMM0.25 и SFMO степень конверсии достигает своего максимального значения уже после 15-минутной выдержки при 800 °C и практически не изменяется со временем. Реакция полного окисления метана

до углекислого газа и воды (уравнение 1.7) превалирует над реакцией частичного окисления (уравнение 1.8). В случае с композитными материалами SNMM0.25 + 30SMO, SNMM0.25 + NiO(т) и SNMM0.25 + NiO(p) наблюдается противоположная ситуация, которая описывается двухстадийным механизмом: сначала происходит полное окисление до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а затем образуется синтез газ в результате паровой и углекислотной конверсии (реакции 1.9 и 1.10) [123, 124]. Так, после 15-минутной выдержки катализаторов анализ газов показал присутствие большого количества CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, селективность по CO и H<sub>2</sub> была достаточно низкой. После 3-х часов работы катализаторов конверсия значительно увеличивается, приводя к образованию преимущественно H<sub>2</sub> и CO в соотношении 2:1. Следует также заметить, что весь подаваемый кислород был полностью израсходован.

Механизм конверсии на используемых материалах может описываться теорией Марса-ван Кревелена и характерен для оксидных катализаторов [3, 43]. Углеводородный реагент сначала адсорбируется из газовой фазы на поверхность катализатора, затем окисляется кислородом решетки, а когда десорбируется, то в двойных перовскитах образуется кислородная вакансия, а NiO и SrMoO<sub>4</sub> восстанавливаются до Ni и SrMoO<sub>3</sub> соответственно. На следующем этапе вакансии снова заполняются кислородом из газовой фазы, а оксид никеля и молибдат стронция повторно окисляются

В качестве сравнения композит SNMM0.25 + 30SMO\* перед измерениями был предварительно восстановлен в среде водорода. Обнаружено, что в таком виде материал ведет себя как индивидуальный перовскит SNMM0.25. Полученный результат может свидетельствовать о том, что в композитных системах процесс конверсии связан с процессом восстановления SrMoO<sub>4</sub> и NiO. При этом можно заметить, что после испытаний SNMM0.25 + 85NiO(т) содержал полностью восстановленную фазу Ni (рисунок 3.53), тогда как на рентгенограмме образца SNMM0.25 + 85NiO(p) помимо металлического никеля также присутствовало некоторое количество невосстановленного NiO. Кроме того, микроструктура SNMM0.25 + 85NiO(т) является более пористой по сравнению с образцом SNMM0.25 + 85NiO(p) (рисунок 3.54). Вероятно, по этой причине мы наблюдаем более высокую степень конверсии для композита, полученного твердофазным смешением, чем для композита, синтезированного растворным методом.

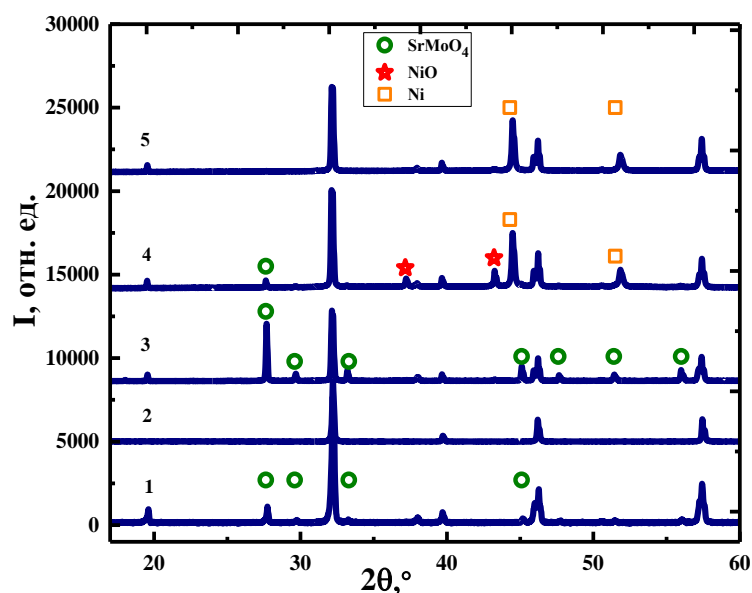


Рисунок 3.53 – Рентгенограммы образцов после каталитических измерений для:  
 1)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , 2)  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , 3)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 30 моль %  $\text{SrMoO}_4$ ,  
 4)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 моль %  $\text{NiO(p)}$ , 5)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 моль %  $\text{NiO(t)}$

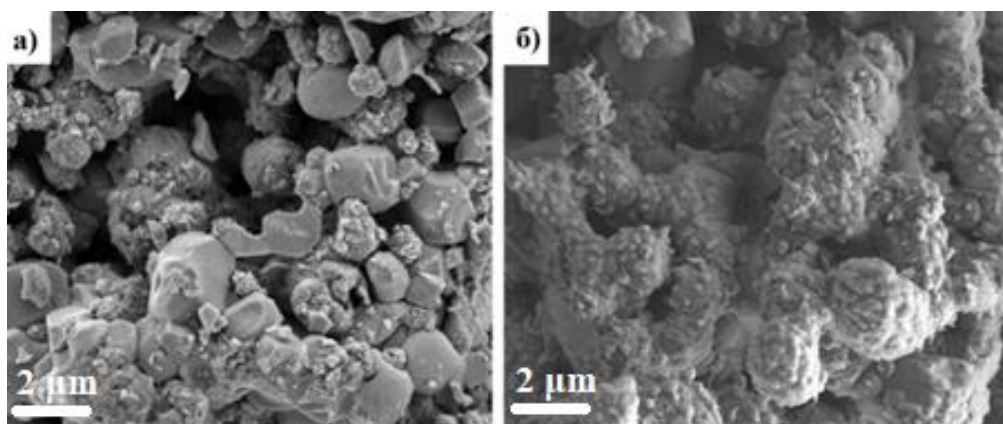


Рисунок 3.54 – Микрофотографии поверхности гранул после каталитических измерений:  
 а)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 моль %  $\text{NiO(t)}$ , б)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 85 моль %  
 $\text{NiO(p)}$

Морфология катализаторов SNMM0.25, SFMO и SNMM0.25 + 30SMO после испытаний представлена на рисунке 3.55. Следует отметить, что пористость материалов играет немаловажную роль в процессе катализа. Чем более пористый материал, тем больше время контакта подаваемых газов с катализатором и процесс конверсии протекает намного лучше. В случае с перовскитами SNMM0.25 и SFMO сравнивать микроструктуру и каталитическую активность достаточно сложно, поскольку решающую роль играет именно химический состав, в то время как для SNMM0.25 + 30SMO пористость, несомненно, вносит свой вклад. Так, на рисунке 3.55в можно видеть, что катализатор

SNMM0.25 + 30SMO является достаточно пористым, поэтому степень конверсии выше, чем для SNMM0.25 и SFMO (таблица 3.18).

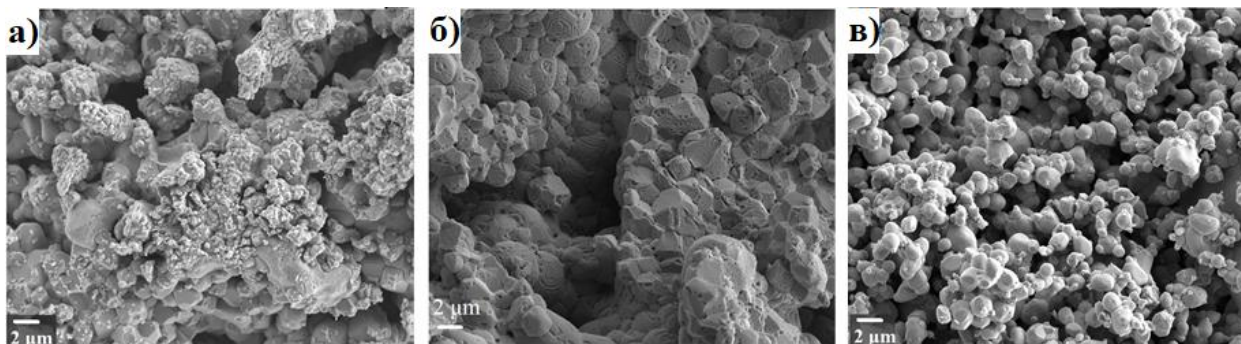


Рисунок 3.55 – Микрофотографии поверхности гранул после каталитических измерений:

- а)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , б)  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  
в)  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  + 30 моль %  $\text{SrMoO}_4$

Оценивая результаты измерения массовой доли С в образцах (таблица 3.18), следует отметить, что все используемые материалы, содержали малое количество углерода, который мог образоваться после выгорания картофельного крахмала, либо после каталитических измерений в результате реакций 1.11–1.13. В любом случае, столь небольшое содержание углерода не должно повлиять на дальнейшую работу катализаторов или анодных материалов при использовании углеводородов в ТОГЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей диссертационной работы проведено систематическое исследование, направленное на выявление взаимосвязей между составом, структурой и функциональными свойствами как индивидуальных молибдатов со структурой двойного перовскита, так и композитных систем с целью их дальнейшего применения в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.

### Выводы

По результатам выполненных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Проведен синтез двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ). Дана оценка изменениям их фазовых, структурных, термических и электротранспортных свойств при смене окислительной атмосферы на восстановительную. Показано, что из всего ряда двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  состав  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  обладает наиболее привлекательными характеристиками: он термодинамически устойчив на воздухе (в отличие от  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ ) и в среде 50% $\text{H}_2/\text{Ar}$  (в отличие от  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ ), а также химически и термически совместим с материалом электролита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Ввиду недостаточной электронной проводимости  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  может выступать только как функциональный слой при конструировании топливной ячейки.
2. С помощью термогравиметрии, дилатометрии, сканирующей микроскопии и 4-х зондового метода измерения электропроводности изучено влияние концентрации добавок молибдата стронция ( $\text{SrMoO}_4$ ) и оксида никеля  $\text{NiO}$  на термические и электротранспортные свойства двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$ . Установлены пределы концентрационной перколяции полученных композитов, при которых достигаются высокие значения электропроводности в восстановительной среде: 30 мольн. %  $\text{SrMoO}_3$  (18 об. %  $\text{SrMoO}_3$ ) и 85 мольн. %  $\text{Ni}$  (32 об. %  $\text{Ni}$ ).
3. Обнаружено, что в композитных системах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн. %  $\text{SrMoO}_4$  фаза двойного перовскита сдерживает сильные механические деформации, связанные с изменением объема  $\text{SrMoO}_4$  в окислительно-восстановительных процессах. Полученные характеристики указанных композитов наряду с высокой электропроводностью позволяют применять их в качестве коллекторного анодного слоя в ТОТЭ.
4. Установлено, что двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.15$  и  $0.25$ ) во всем интервале составов являются неоднородными как на воздухе, так и после

восстановления. Значения КТР высоки, а электропроводность значительно ниже, чем для недопированного  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

5. Подтверждена хорошая фазовая устойчивость и высокая электропроводность  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  на воздухе и в восстановительных условиях. Показано, что наличие сильного химического расширения наряду с термическим расширением приводят к формированию высоких значений КТР (в воздушной и водородсодержащей средах) и потери механической прочности соответствующей керамики после проведения редокс-циклирования. По этим причинам использование данного материала в ТОГЭ затруднительно.
6. Дана оценка каталитическим свойствам материалов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$  мольн. %  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. %  $\text{NiO}(т)$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. %  $\text{NiO}(р)$  и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  в реакции окисления углеводородов кислородом воздуха. Обнаружено, что для перовскитов  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  превалирует процесс глубокого окисления до углекислого газа и воды, а для композитов – до синтез-газа ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ). Наиболее высокие значения степени конверсии характерны для материала состава  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн. %  $\text{NiO}$ . После измерений все образцы содержали следовое количество углерода, что подтверждает возможность применения данных соединений в условиях углеводородного топлива.

#### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

В данной работе основное внимание было сосредоточено на фазовое, термомеханическое и транспортное поведение молибденсодержащих двойных перовскитов и их композитов как в окислительных, так и в восстановительных условиях; подобные исследования в литературе встречаются крайне редко. Дальнейшее развитие направления настоящей диссертационной работы может быть связано с исследованием электрохимического поведения электродов, сформированных из изученных материалов, и изучением влияния состава и микроструктуры таких электродов на основные выходные характеристики твердооксидных топливных элементов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$T$  – абсолютная температура

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – параметры элементарной ячейки

$I_{hkl}$  – интенсивность дифракционных линий

$n$  – порядок отражения

$P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода

$t$  – фактор толерантности

$r$  – эффективный ионный радиус атома в таблице Шеннона

$N_A$  – число Авогадро

$n_F$  – число формульных единиц в элементарной ячейке

$\chi^2, R_{Br}, R_f, R_{wp}$  – факторы сходимости

$\rho$  – плотность

$M$  – молярная масса

$C$  – концентрация

$m$  – масса

$V$  – объём элементарной ячейки

$R$  – сопротивление

$U$  – напряжение

$\sigma$  – удельная электропроводность

$l$  – длина проводника

$S$  – площадь поперечного сечения проводника

$d$  – межплоскостное расстояние в кристалле

$\theta$  – угол скольжения;

$\lambda$  – длина волны излучения

$\alpha$  (КТР) – коэффициент термического расширения

$\delta$  – кислородная нестехиометрия

$X$  – степень конверсии

$S$  – Селективность

$W_C$  – массовая доля углерода

ТОТЭ – твёрдооксидный топливный элемент

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ПВС – поливиниловый спирт

КТР – коэффициент термического расширения



YSZ – стабилизированный оксид циркония  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$

LSGM –  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$

CSO –  $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ ,

CGO –  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$

SNMM<sub>x</sub> –  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$

SNMF<sub>x</sub> –  $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$

SFMO –  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$

SNMM0.25 + xSMO –  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x \% SrMoO_4 (SrMoO_3)$

SNMM0.25 + xNiO(Ni) –  $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x \% NiO(Ni)$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan M. S., Lee S. B., Song R. H., Lee Jo. W., Lim T.H., Park S. Jo. Fundamental Mechanisms Involved in the Degradation of Nickel-Yttria stabilized Zirconia (Ni-YSZ) Anode during Solid Oxide Fuel Cells. // *Ceramics International*. – 2015. – V. 42. – P. 35–48.
2. Boldrin, P.; Ruiz-Trejo, E.; Mermelstein, J.; Menendez, J.M.B.; Reina, T.R.; Brandon, N.P. Strategies for carbon and sulfur tolerant solid oxide fuel cell materials, incorporating lessons from heterogeneous catalysis. // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116. – P. 13633–13684.
3. Gur T. M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2016. – V. 54. – P. 1–64.
4. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 72. – P. 141–337.
5. Jablonski W. S., Villano S. M., Dean A. M. A comparison of H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, and COS poisoning on Ni/YSZ and Ni/K<sub>2</sub>O-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> during methane steam and dry reforming // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 502. – P. 399-409.
6. Takeguchi T., Kani Y., Yano T., Kikuchi R., Eguchi K., Tsujimoto K., Uchida Y., Ueno A., Omoshiki K., and Aizawa M., Study on steam reforming of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets. // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 112. – P. 588–595.
7. Ringuedé A., Fagg D. P., and Frade J. R. Electrochemical behavior and degradation of (Ni,M)/YSZ cermet electrodes (M=Co,Cu,Fe) for high temperature applications of solid electrolytes. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. –P. 1355–1358.
8. Graves, C. R., Reddy Sudireddy, B., & Mogensen, M. B. Molybdate Based Ceramic Negative-Electrode Materials for Solid Oxide Cells. // *ECS Transactions*. – 2010. – V. 28(11). – P. 173–192.
9. Zheng K. and Świerczek K. A- and B-site doping effect on physicochemical properties of Sr<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>MMoO<sub>6</sub> (M= Mg, Mn, Fe) double perovskites — candidate anode materials for SOFCs // *Functional Materials Letters*. – 2016. – V. 9. – No. 4. – P. 164–1002.
10. Vasala S., Lehtimäki M., Huang Y. H., Yamauchi H., Goodenough J.B., Karppinen M. Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides,

- $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – V. 183. – P. 1007–1012.
11. Liu Q., Bugaris D. E., Xiao G., Chmara M., Ma S., zur Loye H.-C., Chen, F.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  as a regenerative anode for solid oxide fuel cells. // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196(22). – P. 9148–9153.
  12. Zheng K., Swierczek K. Physicochemical properties of rock salt-type ordered  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni) double perovskites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – V.34. – P. 4273–4284.
  13. Zheng K., Swierczek K., Zając W., Klimkiewicz A. Rock salt ordered-type double perovskite anode materials for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 257 – P. 9–16.
  14. Huang Y. H., Liang G., Croft M., Lehtimäki M., Karppinen M., and Goodenough J. B. Double-Perovskite Anode Materials  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  (M = Co, Ni) for Solid Oxide Fuel Cells// *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 2319-2326.
  15. Xie Z., Zhao H., Du Z., Chen T., Chen N. Electrical, chemical and electrochemical properties of double perovskite oxides  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  as anode materials for solid oxide fuel cells // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 18853–18860.
  16. Chronos A., Yildiz B., Tarancón A., Parfitt D., Kilner J.A. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: Mechanistic insights from atomistic simulations // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V. 4. – P. 2774–2789.
  17. Kharton V. V., Shaula A. L., Vyshatko N. P., Marques F. M. B. Electron–hole transport in  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte: effects of ceramic microstructure // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 1817–1828.
  18. Giddey S., Munnings C., Kulkarni A. Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells. // *Journal of Australian Ceramic Society*. – 2014. – V. 50. – P. 23–37.
  19. Gwan M. A., Yun Je. W. Carbon tolerance effects of  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  as an alternative anode in solid oxide fuel cell under methane fuel condition // *Journal of Electroceramics*. – 2018. – V. 40 (3). – P. 171–179.
  20. Li C., Wang W., Xu C., Liu Y., He B., Chen C. Double perovskite oxides  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  for catalytic oxidation of methane // *Natural Gas Chemistry*. – 2011. – V. 156. – P. 345–349.
  21. Li C., Wang W., Zhao N., Liu Y., He B., Hu F., Chen C. Structure properties and catalytic performance in methane combustion of double perovskites  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 102. – P. 78–84.

22. Howell T., Kuhnell C., Reitz T.  $A_2MgMoO_6$  (A=Sr, Ba) for use as sulfur tolerant anodes // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 231. – P. 279–284.
23. Zheng K., Świerczek K., Carcases N. M., Norby T. Coking Study in Anode Materials for SOFCs: Physicochemical Properties and Behavior of Mo-containing Perovskites in CO and CH<sub>4</sub> Fuels // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – V. 64. – P. 103–116.
24. Tan W., Pan C., Yang S., Zhong Q. Application of symmetric solid oxide fuel cell in fuel containing sulfur: I. Effect of electrodes // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 277. – P. 416–425.
25. Wang Z., Tian Y., Li Y. Direct CH<sub>4</sub> fuel cell using Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> as an anode material // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 6104–6109.
26. Escudero M., Gómez de Parada I., Fuerte A., Daza L. Study of Sr<sub>2</sub>Mg(Mo<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>)O<sub>6-δ</sub> as anode material for solid oxide fuel cells using hydrocarbons as fuel // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 243. – P. 654–660.
27. Falcon H., Barbero J. A., Araujo G., Casais M. T., Martínez-Lope M. J., Alonso J.A., Fierro J. L. Double perovskite oxides  $A_2FeMoO_{6-δ}$  (A=Ca, Sr and Ba) as catalysts for methane combustion // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 53 – P. 37–45.
28. Goodenough J., Huang Y.H. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 173. – P. 1–10.
29. Ji Y., Huang Y.-H., Ying J. R., Goodenough J. B. Electrochemical performance of La-doped Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> in natural gas // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9. – P. 1881–1885.
30. Wang F. Y., Zhong G. B., Luo S., Xia L., Fang L.-H., Song X., Hao X., Yan G. Porous Sr<sub>2</sub>MgMo<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6</sub> ceramics as anode materials for SOFCs using biogas fuel // *Journal of Catalysis Communications*. – 2015. – V.67. – P. 108–111.
31. Chen Y., Zhang Y., Xiao G., Yang Z., Han M., Chen F. Sulfur-Tolerant Hierarchically Porous Ceramic Anode-Supported Solid-Oxide Fuel Cells with Self-Precipitated Nanocatalyst. // *ChemElectroChem*. – 2015. – V. 2. – I. 5. – P. 672–678.
32. Chang, H., Chen, H., Yang, G., Shi, J., Zhou, W., Bai, J., Li, S.-D. Enhanced coking resistance of Ni cermet anodes for solid oxide fuel cells based on methane on-cell reforming by a redox-stable double-perovskite Sr<sub>2</sub>MoFeO<sub>6-δ</sub>. // *International Journal of Energy Research*. – 2018. – V. 43. – P. 1–11.
33. Li G., Gou Yu., Qiao J., Sun W., Wang Zh., Sun K. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: From materials to applications. // *Journal of Power Sources*. – 2020. – V. 477. – P. 228693

34. Собянин В. А. Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и конверсия метана // Российский химический журнал. – 2003.– Т. 47, № 6. – С. 62–70.
35. Kawada T., Mizusaki J. Current electrolytes and catalysts // Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Application / Ed. by W. Vielstich, A. Lamm, A. Gasteiger.-Wiley and Sons: Chichester, England, 2003. – V.4. – P. 987
36. Ramadhani, F., Hussain, M. A., Mokhlis, H., & Hajimolana, S. Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 76. – P. 460–484.
37. Saadabadi S. A., Thattai A. T., Fan L., Lindeboom R. E. F., Spanjers H., Aravind P. V. Solid Oxide Fuel Cells Fuelled with Biogas: Potential and Constraints. // Renewable Energy. –2019. – V. 134. – P. 194-214
38. Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A. Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells. // Journal of Australian Ceramic Society. – 2014. – V. 50. – P. 23–37.
39. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R., Kumar D., Uppadhya S., Parkash O. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 781. – P. 984-1005.
40. Kawashima T., Miyoshi S., Shibuta Y., Yamaguchi S. Particle size dependence of polarization of Ni/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells. // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 234. – P. 147–153.
41. Barnett S. A., Park B.-K., Scipioni R. Effect of Infiltration on Performance of Ni-YSZ Fuel Electrodes. // ECS Transactions. – 2019. – V. 91. – P. 1791–1797.
42. Rösch B., Tu H., Störmer A. O., Müller A. C., Stimming U. Electrochemical characterization of Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> for SOFC anodes. // Solid State Ionics. – 2004. –V. 175. – P. 113–117.
43. Siang T. J., Jalil A. A., Hambali H. U., Hussain I., Azami M. S. Catalytic partial oxidation of methane to syngas over perovskite catalysts. // E3S Web Conf. 2019. V. 90. P. 01006
44. Shu L., Sunarso J., Hashim S. S., Mao J., Zhou W., Liang F. Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review. // The International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. V. 44. – P. 31275-31304.
45. Alvarado Flores J. J., Ávalos Rodríguez M. L., Andrade Espinosa G., Alcaraz Vera J. V. Advances in the development of titanates for anodes in SOFC. // The International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 12529–12542.

46. Zhou X. W., Yan N., Chuang K. T., Luo, J. L. Progress in La-doped SrTiO<sub>3</sub> (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells. // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 118–131.
47. Channu V.S.R., Holze R., Walker E.H., Kalluru R.R. 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> nanoparticles using a combustion method for solid oxide fuel cells. // Glass Ceramics. – 2011. – V. 1. – P. 58–62.
48. Royer S., Alamdari H., Duprez D., Kaliaguine S. Oxygen storage capacity of La<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> perovskites (with A'=Sr, Ce; B=Co, Mn)—relation with catalytic activity in the CH<sub>4</sub> oxidation reaction. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2005. – V. 58, – P. 273–288.
49. Li J., Wei B., Cao Z., Yue X., Zhang Y., Lü Z. Niobium Doped Lanthanum Strontium Ferrite as A Redox-Stable and Sulfur-Tolerant Anode for Solid Oxide Fuel Cells. // ChemSusChem, – 2017. – V. 11. – P. 254–263.
50. Cao Z., Fan L., Zhang G., Shao K., He C., Zhang Q., Zhu B. Titanium-substituted ferrite perovskite: An excellent sulfur and coking tolerant anode catalyst for SOFCs. // Catalysis Today. 2019. – V. 330. – P. 217–221
51. Cheng Z., Zha S., Aguilar L., Wang D., Winnick J., Liu M. A solid oxide fuel cell running on H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> fuel mixtures. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2006. – V. 9. – P. A31–A33.
52. Eriksson A. K., Eriksson S.-G., Ivanov S. A., Knee C. S., Eriksen J., Rundlöf H., Tseggai M. High temperature phase transition of the magnetoelectric double perovskite Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub> by neutron diffraction // Materials Research Bulletin. – 2006. – V. 41. – P. 144–157.
53. Troncoso L., Martínez-Lope M. J., Alonso J. A., Fernández-Díaz M. T. Evaluation of Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M=Mg, Mn) as anode materials in solid-oxide fuel cells: A neutron diffraction study // Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 023511.
54. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallographica. – 1969.–V. 25. – P. 925–946.
55. Serrate D., Teresa J. M. D., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 19. – P. 02320.
56. Wei T., Ji Y., Meng X., Zhang Y. Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> as anode material for LaGaO<sub>3</sub>-based solid oxide fuel cell // Electrochemistry Communications. – 2008. – V. 10. – P. 1369–1372.
57. Jiang L., Liang G., Han J., Huang Yu. Effects of Sr-site deficiency on structure and electrochemical performance in Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub> for solid-oxide fuel cell // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 270. – P. 441–448.

58. Huang Y.-H., Dass R. J., Deniszyn J. C., Goodenough J. B. Synthesis and characterization of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  an anode material for the solid oxide fuel cell // Electrochemical Society.– 2006. – V. 153. – P. 1266–1272.
59. Zhang L., Zhou Q., He Q., He T. Double-perovskites  $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (A = Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells // Journal of Power Sources. – 2010. – V. 159. – P. 6356–6366.
60. Li H., Tian Y., Wang Z., Qie F., Li Y. An all perovskite direct methanol solid oxide fuel cell with high resistance to carbon formation at the anode. // RSC Advances. – 2012. – V.2(9). – P. 3857.
61. Gou M., Ren R., Sun W., Xu C., Meng X., Wang Z., Sun K. 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. // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – I. 12. –P. 15696–15704.
62. Prasatkhetragarn A., Kaowphong S., Yimnirun R.. Synthesis, structural and electrical properties of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  ceramics // Applied Physics A. – 2012. – V. 107. – P 117–121.
63. Sereda V. V., Tsvetkov D. S., Sednev A. L., Druzhinina A. I., Malyskin D. A., Zuev A. Yu. Thermodynamics of  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  and their stability under reducing conditions// Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – V. 20(30). P. 20108–20116.
64. Gagulin V. V., Korchagina S. K., Ivanova V. V., Shevchuk Yu. A. Synthesis and properties of  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  // Inorganic Materials. – 2003. – V. 39. – P. 625–626.
65. Eriksson A. K., Eriksson S. G., Ivanov S. A. Phase transitions of the magnetoelectric  $\text{A}_2\text{NiMoO}_6$  (A = Ba, Sr) and  $\text{Ca}_2\text{NiWO}_6$  by neutron diffraction // Ferroelectrics. – 2014. – V. 339. – P. 235–243.
66. Kumar P., Kumar R., Singh P. Structural and Electrical Behavior of Double Perovskite Material  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  // Advanced Science Letters. – 2014. – V. 20. – P. 647–649.
67. Bijelić J., Tatar D., Hajra S., Sahu M., Kim S. J., Jagličić Z., Djerdj I. Nanocrystalline Antiferromagnetic High- $\kappa$  Dielectric  $\text{Sr}_2\text{NiMO}_6$  (M = Te, W) with Double Perovskite Structure Type. // Molecules. – 2020. – V. 25(17). – P. 3996.
68. Kumar P., Presto S., Sinha A.S.K., Varma S., Viviani M., Singh P. Effect of samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ) doping on structure and electrical conductivity of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  as anode material for SOFC // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 725. – P. 1123–1129.

69. dos Santos-Gómez L., León-Reina L., Porras-Vázquez J.M., Losilla E.R., Marrero-López D. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 239. – P. 1–7.
70. He B., Wang Zh., Zhao L., Pan X., Wu X., Xia Ch. Ti-doped molybdenum-based perovskites as anodes for solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 241. – P. 627–633.
71. Tietz F. Thermal Expansion of SOFC Materials // *Ionics*. – 1999. – V. 5. – P. 129–139.
72. Tsepis E. V., Kharton V. V., Frade J. R. Electrochemical behavior of mixed-conducting oxide cathodes in contact with apatite-type  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$  electrolyte // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 4428–4435.
73. Sasaki K., Shin-Mura K. Electrical conductivity of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  for solid oxide fuel cell anodes // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2017. – V. 125. – P. 487–493.
74. Kinoshita M., Hara K., Onozawa T., Shin-Mura K., Otani Yu, Ogawa S., Niwa E., Hashimoto T., Sasaki K. Synthesis of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  by atmosphere-controlled calcination method and characterization for Solid Oxide Fuel Cells // In *Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics II: Ceramic Engineering and Science Proceedings XXXVII*. – 2017. – V. 37.
75. Takano Sh., Shin-Mura K., Niwa E., Hashimoto T., Sasaki K. Chemical compatibility of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  with representative electrolyte materials and interlayer materials for solid oxide fuel cells // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2018. – V. 126. – P. 482–487.
76. Thomas T., Qi He, Liua X., Zondlo J., Sabolsky E. M., Hart R. Effect of Mg/Mo Ratio in a Stoichiometric  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  (SMM) Redox-Stable Anode // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – V. 78. P. 1205–1215.
77. Bernuy-Lopez C., Allix M., Bridges C. A., Claridge J. B., Rosseinsky M. J.  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ : structure, phase stability and cation site order control of reduction // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19. – P. 1035–1043.
78. Vasala S., Yamauchi H., Karppinen M. Role of  $\text{SrMoO}_4$  in  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  synthesis // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – P. 1312–1315.
79. Vasala S., Lehtimaki S., Haw S.W., Chen J. M., Liu R. S., Yamauchi H., Karppinen M. Isovalent and aliovalent substitution effects on redox chemistry  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  SOFC-anode material // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P.754–759.
80. Xie Z., Zhao H., Du Z., Chen T., Chen N., Liu X., Skinner S. J. Effects of Co doping on the electrochemical performance of double perovskite oxide  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  as an anode



- material for solid oxide fuel cells // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2012. – V. 36. – P. 9734–9743
81. Xie Z., Zhao H., Chen T., Zhou X., Du Z. Synthesis and electrical properties of Al-doped  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  as an anode material for solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 7257–7264.
  82. Zhang L., He T. Performance of double-perovskite  $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$  as solid-oxide fuel-cell anodes // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 8352–8359.
  83. Dorai A. K., Masuda Yo., Joo J. H., Woo S. K., Kim S. D. Influence of Fe doping on the electrical properties of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 139. – P. 360–363.
  84. Marrero-López D., Penã-Martínez J., Ruiz-Morales J. C. High temperature phase transition in SOFC anodes based on  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 1027–1034.
  85. Matsuda Y., Karppinen M., Yamazaki Y., Yamauchi H. Oxygen-vacancy concentration in  $\text{A}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  double-perovskite oxides // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 279–284.
  86. Montenegro-Hernández A., Dager P., Caneiro A., Mogni L. Structural properties and electrical conductivity of perovskite type oxides in SOFCs // *Physics Conference Series* 1219:012001.
  87. Dager P. K., Chanquía C. M., Mogni L., Caneiro A. Synthesis of pure-phase  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  nanostructured powder by the combustion method // *Materials Letters* – 2015. – V. 141. – P. 248–251.
  88. Marrero-López D., Penã-Martínez J., Ruiz-Morales J. C., Pérez-Colla D., Arandab M. A. G., Núñeza P. Synthesis, phase stability and electrical conductivity of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  anode // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – V. 43. – P. 2441–2450.
  89. Osinkin D. A., Zabolotskaya E. V., Kellerman D. G., Suntsov A. Yu. The physical properties and electrochemical performance of Ca-doped  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  as perspective anode for solid oxide fuel cells // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2018. – V. 22. – P. 1209–1213.
  90. Huang Y.-H. Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells. // *Science*. – 2006. – V. 312. – P. 254–257.
  91. Manasa K. Rath, Ki-Tae Lee. Superior electrochemical performance of non-precious Co-Ni-Mo alloy catalyst-impregnated  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  as an electrode material for symmetric solid oxide fuel cells. // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 212. – P. 678–685.

92. Wei T., Zhang Q., Huang Yu.H. Structural parameters, phase durability and TEC for the Double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  SOFC Anode Materials // Abstract #332, 221st ECS Meeting, 2012 The Electrochemical Society.
93. 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. // *Chemistry of Materials*. – 2011. – V. 23. – P. 4525–4536.
94. Xiao G., Liu Q., Zhao F., Zhang L., Xi Ch., Chen F.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  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 // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2011. V. 158. – P. B455–B46.
95. Dai N., Feng J., Wang Z., Jiang T., Sun W., Qiao J. and Sun K. Synthesis and characterization of B-site Ni-doped perovskites  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$ ) as cathodes for SOFCs // *Journal of Materials Chemistry. A*. – 2013. – V. 1. – P. 14147–14153.
96. Qiao J., Chen W., Wang W., Wang Z., Sun W., Zhang J., Sun, K. The Ca element effect on the enhancement performance of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskite as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 331. – P. 400–407.
97. Feng J., Yang G., Dai N., Wang Zh., Sun W., Rooney D., Qiao J. and Sun K. Investigation into the effect of Fe-site substitution on the performance of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  anodes for SOFCs // *Journal of Materials Chemistry*. – 2014. – V. 2. – P. 17628–17634.
98. Pan X., Wang Z., He B., Wang S., Wu X., Xi C. Effect of Co doping on the electrochemical properties of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  electrode for solid oxide fuel cell // *International Journal of Hydrogen energy*. – 2013. – V. 38. – P. 4108–4115.
99. Xiao G., Liu Q., Nuansaeng S., Chen F.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$  as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // *ECS Transactions*. – 2012. – V. 45. – I. 1. – P. 355–362.
100. Wright J. H., Virkar A. V., Liu Q., Chen F. 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. // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 237. P. 13–18.
101. Yang G., Feng J., Sun W., Dai N., Hou M., Hao X., Sun K. The characteristic of strontium-site deficient perovskites  $\text{Sr}_x\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 1.9–2.0$ ) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 268. P. 771–777.
102. Wang Y., Li P., Li H., Zhao Y., Li Y. Synthesis and Enhanced Electrochemical Performance of Sm-Doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ . // *Fuel Cells*. – 2014. – V. 14. – I. 6. – P. 973–978.

103. Liu Q., Dong X., Xiao G., Zhao F., Chen F. A Novel Electrode Material for Symmetrical SOFCs. // *Journal of Advanced Materials*. – 2010. – V. 22(48). – P. 5478–5482.
104. Li H., Zhao Y., Wang Y., Li Y. Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> perovskite as an anode in a solid oxide fuel cell: Effect of the substitution ratio. // *Catalysis Today*. – 2016. – V. 259. – P. 417–422.
105. Bugaris D. E., Hodges J. P., Huq A., Chance W. M., Heyden A., Chen F., Loye H.-C. zur. Investigation of the high-temperature redox chemistry of Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> via in situ neutron diffraction. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2(11). P. 4045–4054.
106. Liu Q., Xiao G., Howell T., Reitz T. L., Chen F. A Novel Redox Stable Catalytically Active Electrode for Solid Oxide Fuel Cells. // *ECS Transactions The Electrochemical Society*. – 2011. – V. 35 (1). – P. 1357–1366.
107. Match! software // URL: <http://www.crystalimpact.com/match/>.
108. Fullprof Suite // URL: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
109. Toby B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? // *Powder Diffraction*. 2006. – V. 21(01). – P. 67–70.
110. Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization // URL: <https://crystalimpact.com/diamond/>
111. Bishop S.R., Marrocchelli D., Chazichristodoulou C., Perry N.H., Mogensen M.B., Tuller H.L., Wachsman, E.D. Chemical expansion: Implications for electrochemical energy storage and conversion devices. // *Annual Review of Materials Research*. – 2014. – V. 44. –P. 205–239.
112. Marrocchelli D., Perry N.H., Bishop S.R. Understanding chemical expansion in perovskite-structured oxides // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – P. 10028–10039.
113. Sameshima S., Kawaminami M., Hirata Y. Thermal Expansion of Rare-Earth-Doped Ceria Ceramics. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2002. – V. 110(1283). – P. 597–600.
114. Zhao S., Gao L., Lan C., Pandey S; Hayase S., Ma T. First principles analysis of oxygen vacancy formation and migration in Sr<sub>2</sub>BMoO<sub>6</sub> (B = Mg, Co, Ni). // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 31968–31975.
115. Скутина Л.С., Вылков А.И., Гржегоржевский К.В., Чуйкин А.Ю., Остроушко А.А., Филонова Е.А. Кристаллическая структура и фазовые переходы твердых растворов Sr<sub>2</sub>Ni<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>MoO<sub>6</sub>. // *Неорганические материалы*. – 2017. – Т. 53.

- № 12. – С. 1325-1330. (Skutina L.S., Vylkov A. I., Grzhegorzhevskii K.V., Chuikin A.Yu., Ostroushko A.A., Filonova E.A. Crystal structure and phase transitions of  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$  solid solutions. // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – № 12. – P. 1293–1299).
116. Filonova E.A., Gilev A.R., Skutina L.S., Vylkov A.I., Kuznetsov D.K., Shur V.Y. Double  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  perovskites ( $x = 0, 0.25$ ) as perspective anode materials for  $\text{LaGaO}_3$ -based solid oxide fuel cells. // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 314. – P. 112–118.
117. Filonova E.A., Russkikh O.V., Skutina L.S., Kochetova N.A., Korona D.V., Ostroushko A.A. Influence of synthesis conditions on phase formation and functional properties of prospective anode material  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ . // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 48. – P. 671–678.
118. Kumar M. B.; Hrudananda J.; Asuvathraman R.; Kutty K.V. Govindan. Electrical conductivity and thermal expansion behavior of  $\text{MMoO}_4$  ( $M=\text{Ca, Sr and Ba}$ ). // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 640. – P. 475–479.
119. Yamanaka Sh.; Kurosaki K.; Maekawa T.; Matsuda T.; Kobayashi Sh.; Uno M. Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – V. 344. – P. 61–66.
120. T. Maekawa, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. Thermal and electrical properties of perovskite-type strontium molybdate // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 390. – P. 314–317.
121. Skutina L.S., Vylkov A.I., Medvedev D.A., Filonova E.A. Advanced Mo-based composite materials attractive as fuel electrodes for high-temperature applications. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 705. – P. 854–861.
122. Skutina L. S., Vylkov A. I., Kuznetsov D. K., Medvedev D. A., Shur V. Ya. Tailoring Ni and  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6$  Cermet Compositions for Designing the Fuel Electrodes of Solid Oxide Electrochemical Cells // *Energies*. – 2019. – V. 12. – P. 2394.
123. Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies // *Wiley-Interscience*. – 2009. – P. 533.
124. Jun J.H., Lim T.H., Nam S.-W., Hong S.-A., Yoon K. J., Mechanism of partial oxidation of methane over a nickel-calcium hydroxyapatite catalyst. // *Applied Catalysis A*. 2006. V. 312. P. 27.