Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Ackey

Скутина Любовь Сергеевна

Физико-химические свойства двойных перовскитов Sr₂MMoO₆ (M = Mg, Ni, Fe) и композитов на их основе как перспективных анодов твердооксидных топливных элементов

1.4.4. Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Работа выполнена в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук Медведев Дмитрий Андреевич

Официальные оппоненты:

Патракеев Михаил Валентинович, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем;

Садыков Владислав Александрович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт катализа им Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), главный научный сотрудник отдела гетерогенного катализа;

Истомин Сергей Яковлевич, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (г. Москва), доцент кафедры неорганической химии.

Защита состоится 11 ноября 2021 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2835.

Автореферат разослан « » октября 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, доцент

heremot

Кочетова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТИРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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 никелькерметные 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 °C (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: Sr₂NiMoO_{6-δ}, Sr₂MgMoO_{6-δ}, Sr₂FeMoO_{6-δ}, Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}. 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 Sr₂MMoO_{6-δ} (M = Ni, Mg, 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 Sr₂NiMoO_{6- δ} при синтезе систем Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6- δ} (x = 0.25, 0.5, 0.75) и Sr₂Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6- δ} (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 $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ мольн.% $SrMoO_4$ (x = 15 и 30), $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ мольн.% 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 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} 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: $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ (x = 0.25, 0.5, 0.75), $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$ (x = 0.05, 0.15, 0.25), $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ + x мольн.% $SrMoO_4$ (x = 0, 15 и 30), $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ + x мольн.% NiO (x = 0, 15, 50, 70 и 85).

2. Впервые показано, что двойные перовскиты $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ обладают высокой термодинамической стабильностью в различных атмосферах, в отличие от $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ и $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$, 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 (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2- δ}) при высоких температурах обжига, а также приемлемых значений коэффициентов термического расширения на воздухе и в водородсодержащей атмосфере.

3. Показаны перспективы модифицирования Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} добавками SrMoO₄ и NiO с целью увеличения электропроводности полученных композитов в восстановительных условиях наряду с термомеханической устойчивостью в условиях редоксциклов.

4. На основе комплексного изучения физико-химических свойств впервые показано, что Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆₋₈ обладает неудовлетворительными термомеханическими характеристиками при редокс-циклировании, несмотря на его хорошую фазовую устойчивость и высокую электропроводность.

5. Впервые на примере Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 мольн. % 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 Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ}, Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 30 мольн.% SrMoO₄, Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 мольн.% NiO(т), Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85

мольн.% NiO(p), Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} 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 – Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ}, обладающий высокой устойчивостью (однофазностью) как в окислительных, так и в восстановительных условиях, а также химической и термической совместимостью с перспективным материалом электролита La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85}. Это позволяет использовать его в качестве функционального анодного электрода ТОТЭ.

2. Подобран оптимальный состав композита – Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 30 мольн. % SrMoO₄, обладающий высокой электропроводностью и приемлемыми термомеханическими характеристиками, что позволяет использовать его в качестве коллекторного слоя анода ТОТЭ.

3. Предложены составы композитов $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 30$ мольн.% SrMoO₄ и $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ 85 мольн.% 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 органическосолевых 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. % SrMoO₄ и $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6 + 85$ мольн. % NiO на воздухе и после восстановления.

3. Особенности электротранспортных свойств композитов Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆ + х мольн. % SrMoO₄ и Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆ + х 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. % SrMoO₄ и $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$ + 85 мольн. % NiO в условиях редокс-циклирования.

5. Особенности фазового состава материалов Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ}, $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 30$ мольн.% SrMoO₄, $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн.% NiO и Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} после испытаний в среде CO₂ и C_xH_v/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 402С (Германия); хроматограф Agilent 7820A (США); анализатора по углероду LECO С 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 (Падуя, 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 112 страницах и включает 25 таблиц, 75 рисунков и список цитируемой литературы из 124 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Литературный затрагивает вопросы, обзор касающиеся принципов работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на водородном и углеводородном топливе. Перечислены альтернативные кислородпроводящие электролиты, способные функционировать при температурах 800 °C и ниже. Освещены наиболее важные требования к анодным материалам, функционирующих в среде углеводородного топлива или синтез-газа. Раскрыты основные недостатки традиционно используемой Ni-YSZ керамики, представлен краткий обзор наиболее перспективных на настоящий момент оксидных анодных материалов. Подробно описаны методы синтеза двойных перовскитов на основе молибдатов стронция Sr₂M_{1-x}Mo_xO_{6-δ} (M = Ni, Mg, Fe), их структурные особенности и физико-химические свойства. Указаны наиболее значимые преимущества и недостатки описанных материалов.

Во второй главе представлены экспериментальные методики синтеза исследуемых материалов и методики аттестации их физико-химических свойств. Двойные перовскиты $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ (x = 0.25, 0.5, 0.75), $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$ (x = 0.05, 0.15, 0.25) μ Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6- δ} были получены с помощью методов сжигания органическо-солевых композиций. Получение композитных систем $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ мольн. % SrMoO₄ (x = 15 и 30), $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ моль. %NiO (x = 15, 50, 70 и 85) осуществляли методом механического смешения Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} с молибдатом стронция (SrMoO₄) или оксидом никеля (NiO) с последующим получением керамических образцов. Фазовый состав и структура были исследованы с помощью программ Match, FullProf и Diamond на основе данных порошковой рентгеновской дифракции, которые получали на воздухе в $Cu_{K\alpha}$ -излучении с использованием дифрактометров Rigaku Mini Flex 600 и InelEquinox 3000. Термические свойства в окислительно-восстановительных условиях оценивали с помощью методов термогравиметрии и дилатометрии на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и дилатометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH соответственно. Устойчивость выборочных составов была исследована в среде 50%H₂/Ar, CO₂, природный газ + воздух. Электропроводность была измерена 4х-зондовым методом на воздухе и в среде 3%H₂O/H₂. Каталитическую активность в реакции окисления модельного природного газа (92.67 об. % CH₄, 4.94 об. % C₂H₆, 2.39 об. % C₃H₈) кислородом воздуха (отношение C_xH_y/чистый O₂ = 1.6) оценивали на гранулированных материалах, анализ газов осуществляли с помощью хроматографа Agilent 7820A (США). Возможность осаждения углерода после измерений исследовали с помощью анализатора по

углероду LECO C 744 (США). Анализ микроструктурных изменений образцов после различных экспериментов оценивали методом растровой микроскопии на сканирующих электронных микроскопах: AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS, Германия) и SEM, JSM-5900 LV. Изучение химической совместимости анодных материалов и электролитов проводили методом контактных отжигов с последующим рентгенофазовым анализом.

В третьей главе представлены результаты изучения физико-химических свойств конкретных систем двойных перовскитов и композитов. Проведен отбор оптимального анодного состава с помощью оценки фазовой устойчивости соединений в окислительных и восстановительных условиях, электропроводности, термической и химической совместимости с материалами электролитов, микроструктуры. На заключительном этапе наиболее перспективные составы были аттестованы с точки зрения их применения в присутствии углеводородного топлива.

<u>Физико-химические свойства сложных оксидов системы Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-б}</u>

Сравнивая свойства двойных перовскитов $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ и $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$, необходимо отметить, что первый из них обладает хорошей фазовой устойчивостью на воздухе, а второй – в восстановительной атмосфере. Энергия связи Ni—O в кристаллической решетке $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ ниже, чем энергия связи Mg—O в $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$. Это приводит к тому, что в восстановительной атмосфере в никельсодержащем молибдате может образовываться больше вакансий кислорода (Mo— V_0^{--} Ni) при пониженных температурах (T < 800 °C). При более высоких температурах данное соединение становится неустойчивым в среде 50%H₂/Ar по причине разрушения связи Ni—O с образованием металлического Ni и других примесных фаз. Противоположная ситуация наблюдается для сложного оксида $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$, в котором формирование кислородных вакансий и ионов Mo^{5+} в восстановительной среде происходит без разрушения структуры перовскита; однако данное соединение становится неистовительной среде происходит без разрушения.

Стратегия гомогенного допирования позволила улучшить свойства указанных соединений при получении двойных перовскитов Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6- δ} (x = 0.25, 0.5, 0.75). С помощью РФА было обнаружено, что из указанного ряда в однофазном виде на воздухе находятся двойные перовскиты состава Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6- δ} и Sr₂Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6- δ}. При x > 0.5 помимо перовскитной была зафиксирована также примесная фаза SrMoO₄. После восстановления в атмосфере 50%H₂/Ar при 800 °C все допированные материалы являются однофазными.

Установлено, что при значении x \leq 0.5 двойные перовскиты Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6- δ} имеют тетрагональную структуру с пространственной группой *I4/m* на воздухе, в то время как при x > 0.5 кристаллическая решетка становится триклинной (*I-1*). При увеличении температуры выше 250 °C все материалы переходят в кубическую сингонию (*Fm3m*). При увеличении содержания магния объем элементарной ячейки увеличивается по причине размерного эффекта (радиусы ионов *Ni*²⁺*vI* и *Mg*²⁺*vI* составляют 0.70 и 0.72 Å).

При нагревании в среде 3% H_2O/H_2 материалы $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ (x = 0.25, 0.5, 0.75) ведут себя как полупроводники (рисунок 1а), в которых вакансии кислорода, образующиеся согласно уравнению 1, обеспечивают ионный перенос, а смешанная окислительно-восстановительная пара Mo^{+6}/Mo^{+5} – электронный.

$$2Mo_{Mo}^{x} + O_{o}^{x} = 2Mo_{Mo}' + V_{0}^{"} + \frac{1}{2}O_{2}$$
(1)

При увеличении содержания магния в Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-δ} общая электропроводность образцов снижается. Как было отмечено выше, в никельсодержащих материалах возможно образование большего числа кислородных вакансий и свободных электронов, чем в магниевых

из-за слабой связи Ni—O. Так, из рисунка 16 видно, что общая потеря массы, связанная с выходом кислорода из кристаллической решетки в среде 50% H₂/Ar при 800 °C, для изучаемых образцов увеличивается с в ряду: x = 0.75 > x = 0.5 > x = 0.25, поэтому состав Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆₋₈ является более восстановленным и, соответственно, имеет более высокую электропроводность. Значения электропроводности изучаемых соединений в восстановительной атмосфере (3% H₂O/H₂) при 800 °C представлены в таблице 1. Следует также отметить, что введение магния позволило стабилизировать устойчивость перовскитной структуры в восстановительной атмосфере по сравнению с незамещенным оксидом Sr₂NiMoO₆₋₈.



Рисунок 1 – Температурные зависимости электропроводности в среде 3% H_2O/H_2 (а) и термогравиметрические кривые, полученные в атмосфере 50% H_2/Ar (б) для сложных оксидов $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$

Измеренные значения коэффициента термического расширения спеченных образцов $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ (таблица 1) на воздухе и в среде 50%H₂/Ar являются близкими к значениям электролита $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\delta}$ (КТР = $12.0\cdot10^{-6}$ K⁻¹). Дилатометрические кривые, несмотря на наличие кристаллоструктурных фазовых переходов, имеют линейный вид во всем исследованном интервале температур.

При редокс-цикле во время изотермической выдержки в среде 50%H₂/Ar наблюдается химической сжатие образцов, связанное с высвобождением кислорода из решетки при восстановлении. При уменьшении содержания магния это сжатие увеличивается, что подтверждает склонность никелевых образцов образовывать большее число кислородных вакансий по сравнению с магниевыми.

	Таблица	ı 1 − 3f	ачения	удельной	электроп	роводност	ги (σ)	при	800	°C, s	энергии	актив	ации
(E_a)	и КТР об	разцов	Sr ₂ Ni _{1-x} N	Ag _x MoO ₆	-б в темпе	ратурном	интер	вале	100-	850	°C		

Образец	σ, См·см ⁻¹	Ea, $\Im B$	$KTP \cdot 10^{6}, K^{-1}$	$KTP \cdot 10^{6}, K^{-1}$
	в смеси 3%	в смеси 3%	на воздухе	в смеси 50%
	H_2O/H_2	H_2O/H_2		H_2/Ar
$Sr_2Ni_{0.25}Mg_{0.75}MoO_{6-\delta}$	0.37	0.26	14.0	13.9
Sr2Ni0.5Mg0.5MoO6-8	0.60	0.27	13.9	13.6
$Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$	0.79	0.38	13.8	13.4

Варьирование соотношением магния и никеля в системе $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ также позволило получить состав, который химически не взаимодействует с электролитом $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM). После обжига смесей материалов и электролита при 1250 °C в течение 10 ч обнаружено, что с LSGM не реагирует только состав $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$. При использовании $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$ или $Sr_2Ni_{0.25}Mg_{0.75}MoO_{6-\delta}$ в качестве анодов совместно с электролитом LSGM необходимо наносить между ними защитный слой из оксида церия $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.85}$, с которым данные соединения, как установлено экспериментально, также не реагируют при этих же условиях обжига.

Таким образом, стратегия допирования позволила улучшить свойства двойных перовскитов Sr₂NiMoO_{6-δ} и Sr₂MgMoO_{6-δ}. Состав Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} является наиболее перспективным по причине фазовой устойчивости как на воздухе, так и в восстановительной среде, а также химической и термической совместимости с материалом электролита LSGM.

Влияние SrMoO₄ на физико-химические свойства Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-б}

Оксид SrMoO₄ имеет структуру шеелита и очень часто встречается в небольшом количестве в виде примесных фаз в двойных перовскитах A₂BMoO_{6-δ}. На воздухе это соединение является диэлектриком, а в восстановительной атмосфере переходит в высокопроводящую перовскитную форму SrMoO₃ за счет восстановления ионов Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺. Использование SrMoO₃ в качестве анодного материала, однако, является затруднительным по причине нестабильности механических и термических свойств В окислительновосстановительных средах. SrMoO₃ быстро окисляется на воздухе даже при комнатной температуре, подвергаясь при этом сильному расширению. Это приводит к потере механической прочности и последующему отслоению от электролита. Создание композитных систем $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ мольн. % SrMoO₄ (x = 15 и 30) позволило скомбинировать положительные свойства отдельно взятых фаз и решить проблемы низкой электропроводности перовскита Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆₋₈ и существенной разницы в коэффициентах термического расширения SrMoO₄ и SrMoO₃.

С помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа установлено отсутствие взаимного растворения перовскитной и шеелитной фазы после спекания при 1350 °C на воздухе. Кроме того, после обжига материалов в среде 50%H₂/Ar при 800 °C было обнаружено, что SrMoO₄ также не внедряется в структуру перовскита Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ}, а восстанавливается до SrMoO₃. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} в композите совпадают с таковыми для индивидуального состава. Рассчитанные значения мольной доли компонентов в композитах до термообработки, после спекания на воздухе и после восстановления практически не изменяются.

После восстановления композиты подвергаются существенным изменениям: в перовските $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ образуются кислородные вакансии, а ионы Mo^{+6} частично восстанавливаются до Mo^{+5} , фаза SrMoO₄ за счет полного восстановления ионов Mo^{+6} до Mo^{+4} переходит в SrMoO₃, морфология образцов становится более пористой, но механическая прочность при этом сохраняется. Общая потеря массы образцов в среде 50% H₂/Ar (рисунок 2а) по большей части связана с преобразованием SrMoO₄ в SrMoO₃ и составляет 6 и 6.5% для композитов с 15 и 30 мольн. % SrMoO₄ соответственно.

Электропроводность композитных материалов значительно увеличивается по сравнению с индивидуальным составом Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆₋₈. Материал с 15 мольн. % SrMoO₃ остается полупроводником, а композит с 30 мольн. % SrMoO₃ проявляет металлический тип

проводимости, свойственный для чистого SrMoO₃ (рисунок 26). В последнем случае объемное содержание SrMoO₃ в композите, вероятно, достигает значения перколяции, поэтому электропроводность по большей части обусловлена делокализованными электронами, являющимися основными носителями заряда в SrMoO₃.

После окислительно-восстановительного цикла при изучении термических свойств методом дилатометрии (рисунок 3) полученные композиты оказались механически и химически стабильными, а значения коэффициентов термического расширения окисленных и восстановленных материалов слабо отличаются друг от друга (таблица 2).



Рисунок 2 – ТГ кривые в среде 50% H_2/Ar (а) и температурные зависимости электропроводности в среде 3% H_2O/H_2 (б) композитов $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ мольн. % SrMoO₄



Рисунок 3 – Временная зависимость относительного изменения линейных размеров композита Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 30 мольн. % SrMoO₄ в условиях окислительно-восстановительного цикла

Таким образом, двойной перовскит $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ выступает в качестве своеобразного каркаса в композитах, который сдерживает сильные механические деформации, связанные с изменением объема при превращении $SrMoO_4 \leftrightarrow SrMoO_3$.

Таблица 2 — Значения КТР композитных систем $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ + х мольн. % SrMoO₄ при окислительно-восстановительном цикле

	$KTP \cdot 10^{6}, K^{-1}$						
Х	Воздух	50% H ₂ /Ar	50% H ₂ /Ar	Воздух			
	(кривая 1)	(кривая 2)	(кривая 3)	(кривая 4)			
30	14.5	13.1	13.3	14.2			
15	14.2	13.7	13.9	14.0			

Влияние NiO на физико-химические свойства Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-б}

Композитные системы $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ мольн. % NiO (x = 15, 50, 70 и 85). были получены путем механического смешения $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ и NiO. Образец, содержащий 85 мольн. % NiO, также был приготовлен по растворной методике, аналогично двойному перовскиту $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$. Указанный состав, синтезированный методом твердофазного смешения, далее будет обозначаться как $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн. % NiO(т), а по растворной методике – $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн. % NiO(р).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при твердофазном смешении перовскитная фаза и оксид никеля не взаимодействуют друг с другом после спекания на воздухе при 1300 °C. Рассчитанное содержание оксида никеля совпадает с номинально заданным. При синтезе $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн.% NiO(p) по растворной методике никель может встраиваться в структуру перовскита, образуя при этом состав, отличающийся от $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$. После восстановления в среде 50% H₂/Ar при 850 °C все материалы представляют собой двухфазную систему из двойного перовскита и металлического никеля Ni.

коэффициента термического расширения Значения И электропроводности полученных материалов представлены в таблице 3. Видно, что при варьировании концентрацией NiO в окисленных образцах и концентрацией Ni в восстановленных значения коэффициента термического расширения изменяются незначительно, в то время как характер и значения электропроводности зависят от состава композитной системы. Материалы с содержанием 15, 30 и 70 мольн. % Ni демонстрируют явный полупроводниковый характер проводимости (рисунок 4), аналогично двойному перовскиту Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆₋₈. 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.

Значения проводимости композитов $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн. % Ni, синтезированных разными методами, существенно отличаются. Это связано с тем, что в образце, полученном по растворной методике, частицы никеля меньше, чем при разложении Ni(NO₃)₂·6H₂O, и распределяются более равномерно, в то время как в образце, полученном твердофазным смешением, никель образует неразделимые мостики, по которым электрический заряд, по-видимому, проходит лучше. Этот факт может быть подтвержден многослойной картой распределения ЭДС (рисунок 5), на которой видно, что морфология композита $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн. % Ni(p) является более пористой, а частицы никеля хуже контактируют друг с другом.

	Таблица	3	—	Значения	КТР	И	электропроводности	$Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$	+
х мо	ольн. % NiC)(Ni) и	оксида ник	еля Ni	0			

X	$KTP \cdot 10^{6}, K^{-1}$	$KTP \cdot 10^{6}, K^{-1}$	σ, См∙см ^{−1}
	на воздухе	в среде 50% H ₂ /Ar	в среде 3% H ₂ O/H ₂ при 800 °C
15	15.1	13.7	0.7
30	15.6	13.9	0.9
70	15.5	13.9	2.7

85 т	15.2	14.6	385
85 p	15.0	14.5	44.7
NiO	23.1 (200–235 °C)	17.0 (200–580 °C)	-
	16.6 (200–800 °C)	21.2 (580-800 °C)	



Рисунок 4 — Температурная зависимость электропроводности композитов $sr_{2}Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ + x % Ni в атмосфере 3%H2O/H2



Рисунок 5 – Многослойные карты распределения ЭДС для композитов: a) $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн.% Ni(T), б) $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн.% Ni(p)

Изучение термических свойств композитов Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 мольн. % NiO при окислительно-восстановительном цикле (рисунок 6) показало, что при повторном окислении материалы подвергаются сильному расширению. После испытаний было также отмечено, что бруски покрылись частичками оксида никеля зеленого цвета, которые, повидимому, диффундировали из объема на поверхность. Однако следует отметить, что спеченная керамика не раскрошилась и никаких заметных трещин не было обнаружено.



Рисунок 6 – Временная зависимость относительного изменения линейных размеров композита Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 % NiO(т) в условиях окислительно-восстановительного цикле

На заключительном этапе аттестации физико-химических свойств композитов проведено изучение их химической совместимости с материалом электролита состава Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}. Выявлено, что рассматриваемые анодные материалы и указанный электролит не взаимодействуют друг с другом при 1250 °C.

<u>Физико-химические свойства Sr₂Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-δ}</u>

Стратегия допирования железом по подрешетке никеля в двойном перовските $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ была выбрана по причине хорошей устойчивости в восстановительной атмосфере и высокой электропроводности состава – $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Поскольку указанный оксид имеет низкую фазовую устойчивость на воздухе, допирование железом при синтезе системы $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$ проводили в небольших количествах (x = 0.05, 0.15 и 0.25).

По результатам РФА установлено, что материалы $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$ во всем изученном интервале составов являются многофазными как после синтеза на воздухе, так и после восстановления. Значения коэффициентов термического расширения лежат в допустимых пределах (таблица 4), однако немного завышены по сравнению с двойными перовскитами $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$. Являясь полупроводниками, аналогично недопированному $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$, материалы имеют достаточно низкое значение электропроводности по сравнению с $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (таблица 4). По этой причине использование полученных соединений в качестве анодов является нецелесообразным.

Состав	КТР·10 ⁶ , К ⁻¹ на	КТР·10 ⁶ , К ⁻¹ в	σ, См·см ⁻¹ при 800°С
	воздухе	среде 50%H ₂ /Ar	в среде 3%H ₂ O/H ₂
$S_{r2}Ni_{0.75}Fe_{0.25}MoO_{6-\delta}$	14.7	14.2	10.9
$S_{r2}Ni_{0.85}Fe_{0.15}MoO_{6-\delta}$	15.4	14.2	11.6
$S_{r2}Ni_{0.95}Fe_{0.05}MoO_{6-\delta}$	14.5	13.6	1.5

Таблица 4 – Значение КТР и электропроводности двойных перовскитов $Sr_2Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-\delta}$

<u>Физико-химические свойства Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}</u>

Сложный оксид Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6- δ} хорошо изучен в литературе и зарекомендован не только в качестве анодного, но и в качестве катодного материала ТОТЭ. За счет наличия ионных пар со смешанной валентностью Mo⁵⁺/Mo⁶ и Fe²⁺/Fe³⁺ указанный материал демонстрирует хорошие электротранспортные свойства. Интересно, что в отличие от двойного перовскита Sr₂FeMoO_{6- δ} это соединение проявляет фазовую устойчивость как в

окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Однако, несмотря на привлекательные характеристики, в литературе существуют ощутимые разногласия касательно значений его электропроводности и коэффициента термического расширения. Кроме того, отсутствует информация о термическом поведении образца при окислительновосстановительном цикле. В связи с этим в настоящей работе сложный оксид $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ был синтезирован по аналогичной методике, что и предыдущие составы, и исследован в тех же самых условиях с целью более корректного сопоставления полученных результатов.

Показано, что двойной перовскит Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} находится в однофазном виде как на воздухе, так и в среде 50% H₂/Ar при 850 °C. При нагревании в восстановительных условиях (рисунок 7) этот материал ведет себя как полупроводник n-типа за счет образования делокализованных электронов, а величина удельной электропроводности в среде 3% H₂O/H₂ составляет 36.6 См см⁻¹ при 800 °C. Это значение немного выше по сравнению с результатами, полученными в работах [16–18], однако энергия активации остается примерно такой же, что указывает на схожий характер проводимости. Следует заметить, что свойства двойного перовскита Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} сильно зависят от наличия окислительно-восстановительных пар Mo⁶⁺/Mo⁵⁺ и Fe³⁺/Fe²⁺, которые в разном соотношении сосуществуют как до восстановления материала, так и после. Поэтому методы синтеза и условия проведения эксперимента по измерению проводимости оказывают сильное влияние на конечный результат.



Рисунок 7 – Температурные зависимости электропроводности двойного перовскита Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} в восстановительной атмосфере

Результаты изучения термических свойств $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ представлены на рисунках 8–9 и в таблице 5. Значения коэффициента термического расширения материала являются высокими по сравнению с электролитом LSGM. При этом имеются два участка с разными наклонами на дилатометрических кривых, что может быть связано с наличием химического расширения как на воздухе, так и в восстановительной среде.

При изотермической выдержке при 800 °С (участок рисунка 8а, обозначенный *) образец подвергается сжатию, которое не достигает постоянной величины даже после 3 ч подачи смеси 50% H₂/Ar. Значения КТР, относящиеся к нагреванию и охлаждению

материала на воздухе, также отличаются друг от друга, что свидетельствует о разной степени восстановления ионов железа и молибдена при нагревании и охлаждении.



Рисунок 8 – Дилатометрические исследования образца Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}: а) относительное изменение линейных размеров на воздухе и в смеси 50%H₂/Ar в условиях нагрева и охлаждения; б) температурная зависимость относительного изменения линейных

размеров



Рисунок 9 – Температурные зависимости изменения массы образца Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} (зеленая кривая) и КТР (синяя кривая) на воздухе (а) и в среде 50%H₂/Ar (б)

$KTP \cdot 10^{6}, K^{-1}$					
На воздухе	в среде 50%H ₂ /Ar	в среде 50%H ₂ /Ar	на воздухе		
(кривая 1)	(кривая 2)	(кривая 3)	(кривая 4)		
16.7 (150–450 °C)	16.0 (150–550 °C)	16.5 (150–550 °C)	15.2 (150–450 °C)		
20.0 (450-800°C)	18.5 (500–800 °C)	18.9 (500–800 °C)	19.1 (450–800 °C)		

Таблица 5 – Значения КТР Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} в редокс-средах

С помощью сопоставления результатов дилатометрических и термогравиметрических исследований (рисунок 9) было сделано предположение, что высвобождение кислорода из решетки, сопровождающееся образованием кислородных вакансий и частичным восстановлением ионов Mo^{6+} и Fe³⁺, начинается при T \geq 400 °C на воздухе и при T \geq 500 °C в среде 50%H₂/Ar. Эти данные согласуются с результатами, полученными в работе [19], в

которой с помощью температурно-программируемого восстановления в среде 10% H₂/Ar показано, что восстановление ионов Fe³⁺ и Mo⁶⁺ происходит при температурах 410 и 500 °C.

Обсуждая механические свойства $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, следует отметить, что спеченная керамика исследуемого соединения раскрошилась как после измерения электропроводности в среде 3% H_2O/H_2 , так и после редок-цикла. Таким образом, несмотря на хорошую фазовую устойчивость и высокую электропроводность, $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ характеризуется термической несовместимостью с электролитом LSGM и механической нестабильностью.

Оценка возможности эксплуатации материалов в углеводород содержащих средах

объектов исследования были В качестве выбраны следующие составы: $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ (SNMM0.25), $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ + 30 мольн. % SrMoO₄ (SNMM0.25 + 30SMO), Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 мольн. % NiO(т) (SNMM0.25 + 85NiOт), Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 мольн. % NiO(p) (SNMM0.25 + 85NiOp), Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} (SFMO). Для определения возможности использования указанных материалов в условиях углеводородного топлива были проведены исследования по изучению их устойчивости в среде СО2, измерению каталитических свойств в реакции окисления модельного природного газа воздухом, оценке фазовых, микроструктурных особенностей и степени зауглероженности катализаторов после проведенных экспериментов.



Рисунок 10 - a) Изменение массы образцов со временем в среде CO₂, б) рентгенограммы образцов, полученных после отжига в среде CO₂. 1) S SNMM0.25, 2) SNMM0.25 + NiO(т), 3) SNMM0.25 + 30SMO, 4) SNMM0.25 + NiO(т), 5) SFMO

С помощью термогравиметрии и РФА (рисунок 10) было обнаружено, что устойчивыми в среде CO_2 являются составы SFMO, SNMM0.25 + 30SMO и SNMM0.25 + 85NiOp. Остальные материалы содержали примеси карбоната стронция SrCO₃. Интересным представляется то, что композит SNMM0.25 + 85NiOp по сравнению с SNMM0.25 + 85NiOt не прореагировал с углекислым газом. Это можно объяснить тем, что частицы оксида никеля в первом случае равномерно распределяются по всему объему, выступая при этом в качестве защитного слоя для перовскитной фазы SNMM0.25, которая в чистом виде взаимодействует с CO_2 .

При изучении каталитических свойств показано, что для перовскитных материалов SNMM0.25 и SFMO степень конверсии достигает своего максимального значения уже

после 15-минутной выдержки при 800 °С и не изменяется со временем. Реакция полного окисления метана до углекислого газа и воды (уравнение 2) превалирует над реакцией частичного окисления (уравнение 3). В случае с композитными материалами SNMM0.25 + 30SMO, SNMM0.25 + NiO(T)SNMM0.25 + NiO(p)наблюдается И противоположная ситуация, которая описывается двухстадийным механизмом: сначала происходит полное окисление до CO_2 и H_2O_3 , а затем образуется синтез-газ в результате паровой и углекислотной конверсии (реакции 4 и 5). Так, после 15-минутной выдержки катализаторов анализ газов показал присутствие большого количества CO₂ и H₂O, селективность по СО и H₂ была достаточно низкой. После 3-х часов работы катализаторов конверсия значительно увеличивается, приводя к образованию преимущественно H₂ и CO в соотношении 2:1. Следует также заметить, что весь подаваемый кислород был полностью израсходован. Данный механизм может описываться теорией Марса-ван Кревелена и Углеводородный характерен для оксидных катализаторов. реагент окисляется поверхностным кислородом решетки, а когда десорбируется, то в двойных перовскитах образуется кислородная вакансия, а NiO и SrMoO₄ восстанавливаются до Ni и SrMoO₃ соответственно. На следующем этапе вакансии снова заполняются кислородом из газовой фазы, а Ni и SrMoO3 окисляются до NiO и SrMoO4.

$\mathrm{CH}_4 + 2\mathrm{O}_2 = \mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O},$	(2)
114 + 202 = 002 + 21120,	(2)

(3)

 $CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2H_2$

 $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$, (4) (5)

 $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$.

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 SrMoO₄ и NiO.

Сравнивая композиты на основе оксида никеля, следует отметить, что после испытаний SNMM0.25 + 85NiO(т) содержал полностью восстановленную фазу Ni, 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 11). Вероятно, по этой причине достигается более высокая степень конверсии для композита, полученного твердофазным смешением, чем для композита, синтезированного растворным методом.

После каталитических измерений все материалы оказались углерод-стойкими и фазово-устойчивыми. Имеющиеся сотые доли углерода могли образоваться после выгорания картофельного крахмала, который добавляли в катализаторы для создания пористости, либо после каталитических измерений в результате реакций (6)-(8). Однако такое следовое количество не должно повлиять на дальнейшую работу катализаторов или анодных материалов при использовании углеводородов в ТОТЭ

$CH_4 = C + 2H_2$	(6)
$2CO = C + CO_2$	(7)
$CO + H_2 = C + H_2O$	(8)



Рисунок 11 – Микрофотографии поверхности гранул после каталитических измерений: a) SNMM0.25 + 85NiOt, б) SNMM0.25 + 85NiOp

выводы

По результатам проделанных исследований сделаны следующие наиболее важные выводы:

- Проведен синтез двойных перовскитов Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-δ} (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 Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-δ} состав Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} обладает наиболее привлекательными характеристиками: он термодинамически устойчив на воздухе (в отличие от Sr₂MgMoO_{6-δ}) и в среде 50%H₂/Ar (в отличие от Sr₂NiMoO_{6-δ}), а также химически и термически совместим с материалом электролита La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}. Ввиду недостаточной электронной проводимости Sr₂Mg_{0.25}Ni_{0.75}MoO_{6-δ} 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 (SrMoO₄) и оксида никеля NiO на термические и электротранспортные свойства двойного перовскита Sr₂Mg_{0.25}Ni_{0.75}MoO₆₋₈. Установлены пределы концентрационной перколяции полученных композитов, при которых достигаются высокие значения электропроводности в восстановительной среде: 30 мольн. % SrMoO₃ (18 об. % SrMoO₃) и 85 мольн. % Ni (32 об. % Ni).
- 3. Обнаружено, что в композитных системах $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + x$ мольн.% SrMoO₄ фаза двойного перовскита сдерживает сильные механические деформации, связанные с объема SrMoO₄ окислительно-восстановительных изменением В процессах. Полученные характеристики высокой указанных композитов наряду с электропроводностью позволяют применять их в качестве коллекторного анодного слоя в ТОТЭ.
- 4. Установлено, что двойные перовскиты Sr₂Ni_{1-x}Fe_xMoO_{6-δ} (x = 0.05, 0.15 и 0.25) во всем интервале составов являются неоднофазными как на воздухе, так и после восстановления. Значения КТР высоки, а электропроводность значительно ниже, чем для недопированного Sr₂FeMoO_{6-δ}.

- 5. Подтверждена хорошая фазовая устойчивость и высокая электропроводность Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆₋₈ 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 редоксциклирования. По этим причинам использование данного материала в ТОТЭ затруднительно.
- 6. Дана оценка каталитическим свойствам материалов Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ}, Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 30 мольн. % SrMoO₄, Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 мольн. % NiO(т), Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} + 85 мольн. % NiO(p) и Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} в реакции окисления кислородом воздуха. Обнаружено, что углеводородов для перовскитов $Sr_2Mg_{0.25}Ni_{0.75}MoO_{6-\delta}$ и $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ превалирует процесс глубокого окисления до углекислого газа и воды, а для композитов – до синтез-газа (CO+H₂). Наиболее высокие значения степени конверсии характерны для материала состава Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-б} +85 мольн. % NiO. После измерений все образцы содержали следовое количество углерода, что подтверждает возможность применения данных соединений в присутствии углеводородного топлива.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Khan, M. S. Fundamental Mechanisms Involved in the Degradation of Nickel-Yttria stabilized Zirconia (Ni-YSZ) Anode during Solid Oxide Fuel Cells / M. S. Khan, S. B. Lee, R. H. Song, Jo. W. Lee, T.H. Lim, S. Jo Park // Ceramics International. – 2015. – V. 42. – P. 35–48.
- Jablonski, W. S. A comparison of H₂S, SO₂, and COS poisoning on Ni/YSZ and Ni/K₂O-CaAl₂O₄ during methane steam and dry reforming / W. S. Jablonski, S. M. Villano, A. M. Dean // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 502. P. 399–409.
- Takeguchi, T. Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets / T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguch, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa // Journal of Power Sources. – 2002. – V. 112. – P. 588–595.
- Ringuedé, A. Electrochemical behavior and degradation of (Ni,M)/YSZ cermet electrodes (M=Co,Cu,Fe) for high temperature applications of solid electrolytes / A. Ringuedé, D. P. Fagg, J. R. Frade // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 1355–1358.
- Graves, C. R. Molybdate Based Ceramic Negative-Electrode Materials for Solid Oxide Cells / C. R. Graves, B. Reddy Sudireddy, M. B. Mogensen // ECS Transactions. – 2010. – V 28(11). – P. 173–192.
- 6. Zheng K. and Świerczek K. A- and B-site doping effect on physicochemical properties of Sr_{2-x}Ba_xMMoO₆ (M= Mg, Mn, Fe) double perovskites candidate anode materials for SOFCs. // Functional Materials Letters. 2016. V. 9. No. 4. P. 164–1002.
- Vasala, S. Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides, Sr₂MMoO_{6-δ} (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) / S. Vasala, M. Lehtimäki, Y. H. Huang, H. Yamauchi, J.B. Goodenough, M. Karppinen // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V. 183. – P. 1007–1012.

- Liu, Q. F. Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as a regenerative anode for solid oxide fuel cells / Q. Liu, D. E. Bugaris, G. Xiao, M. Chmara, S. Ma, H.-C. zur Loye, F. Chen// Journal of Power Sources. 2011. V. 196(22). P. 9148–9153.
- Kharton, V. V. Electron-hole transport in (La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.98}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte: effects of ceramic microstructure / V. V. Kharton, A. L. Shaula, N. P. Vyshatko, F. M. B. Marques // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 1817–1828.
- **10.** Gwan, M. A. Carbon tolerance effects of $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ as an alternative anode in solid oxide fuel cell under methane fuel condition / M. A. Gwan, Je. W. Yun // Journal of Electroceramics. -2018. V. 40. P. 171-179.
- Li, C. Double perovskite oxides Sr₂Mg_{1-x}Fe_xMoO_{6-δ} for catalytic oxidation of methane / C. Li, W. Wang, C. Xu, Y. Liu, B. He, C. Chen // Natural Gas Chemistry. – 2011. – V. 156. – P. 345–349.
- **12.** Li, C. Structure properties and catalytic performance in methane combustion of double perovskites $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ / C. Li, W. Wang, N. Zhao, Y. Liu, B. He, F. Hu, C. Chen // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 102. P. 78–84.
- Howell, T. A₂MgMoO₆ (A=Sr, Ba) for use as sulfur tolerant anodes / T. Howell, C. Kuhnell, T. Reitz // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 231. – P. 279–284.
- 14. Zheng, K. Coking Study in Anode Materials for SOFCs: Physicochemical Properties and Behavior of Mo-containing Perovskites in CO and CH₄ Fuels / K. Zheng, K. Świerczek, N. M. Carcases, T. Norby // Journal of the Electrochemical Society. – 2014. – V. 64. – P. 103–116.
- **15.** Wang, Z. Direct CH₄ fuel cell using Sr₂FeMoO₆ as an anode material / Z. Wang, Y. Tian, Y. Li // Journal of Power Sources. 2011. V. 196. P. 6104–6109.
- 16. Feng, J. Investigation into the effect of Fe-site substitution on the performance of Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ anodes for SOFCs / J. Feng, G. Yang, N. Dai, Zh. Wang, W. Sun, D. Rooney, J. Qiao, K. Sun // Journal of Materials Chemistry. 2014. V. 2. P. 17628–17634.
- 17. Xiao, G. Sr₂Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_{6-δ} as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / G. Xiao, Q. Liu, S. Nuansaeng, F. Chen // ECS Transactions. 2012. V. 45. I. 1. P. 355–362.
- 18. Wright, J. H. Electrical characterization and water sensitivity of Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as a possible solid oxide fuel cell electrode / J. H. Wright, A. V. Virkar, Q. Liu, F. Chen // Journal of Power Sources. 2013. V. 237. P. 13–18.
- 19. Gou, M. Nb-doped Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} electrode with enhanced stability and electrochemical performance for symmetrical solid oxide fuel cells / M. Gou, R. Ren, W. Sun, C. Xu, X. Meng, Z. Wang, K. Sun // Ceramics International. 2019. V. 45. I. 12. –P. 15696–15704.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

Skutina, L. Undoped Sr₂MMoO₆ double perovskite molybdates (M = Ni, Mg, Fe) as promising anode materials for solid oxide fuel cells / L. Skutina, E. Filonova, D. Medvedev, A. Maignan // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 1715. (1.75 п.л./ 0.44 п.л.) Scopus, Web of Science.

- Filonova, E.A. Sr₂Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_{6-δ}: Correlation between synthesis conditions and functional properties as anode material for intermediate-temperature SOFCs / E.A. Filonova, O.V. Russkikh, L.S. Skutina, A.I. Vylkov, T.Yu. Maksimchuk, A.A. Ostroushko // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. (0.81 п.л./ 0.06 п.л.) Scopus.
- Skutina, L.S. Catalytic properties of Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} based composites for application in hydrocarbon-fuelled solid oxide fuel cells / L.S. Skutina, A.I. Vylkov, K.A. Chistyakov, D.K. Kuznetsov, O.B. Pavlenko, D.A. Medvedev // International Journal of Hydrogen Energy. - 2021. – V. 46. – P. 16899–16906. (0.5 п.л./ 0.1 п.л.) Scopus, Web of Science.
- 4. Skutina, L.S. Tailoring Ni and Sr₂Mg_{0.25}Ni_{0.75}MoO₆ cermet compositions for designing the fuel electrodes of solid oxide electrochemical cells / L.S. Skutina, A.I. Vylkov, D.K. Kuznetsov, D.A. Medvedev, V.Ya. Shur // Energies. 2019. V. 12. P. 2394. (0.687 п.л./ 0.25 п.л.) Scopus, Web of Science.
- 5. Filonova, E.A. Double Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO₆ perovskites (x = 0, 0.25) as perspective anode materials for LaGaO₃-based solid oxide fuel cells / E.A. Filonova, A.R. Gilev, L.S. Skutina, A.I. Vylkov, D.K. Kuznetsov, V.Y. Shur // Solid State Ionics. 2018. V. 314. P. 112–118. (0.44 п.л./0.035 п.л.) Scopus, Web of Science.
- 6. Filonova, E.A. Influence of synthesis conditions on phase formation and functional properties of prospective anode material Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-δ} / E.A. Filonova, O.V. Russkikh, L.S. Skutina, N.A. Kochetova, D.V. Korona, A.A. Ostroushko // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 48. P. 671–678. (0.5 п.л./ 0.16 п.л.) Scopus, Web of Science.
- Скутина, Л.С. Кристаллическая структура и фазовые переходы твердых растворов Sr₂Ni_{1-y}Mg_yMoO₆ / Л.С. Скутина, А.И. Вылков, К.В. Гржегоржевский, А.Ю. Чуйкин, А.А. Остроушко, Е.А. Филонова // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1325–1330. (Skutina, L.S.Crystal structure and phase transitions of Sr₂Ni_{1-y}Mg_yMoO₆ solid solutions / L.S. Skutina, A.I. Vylkov, K.V. Grzhegorzhevskii, А.Yu. Chuikin, А.А. Ostroushko, Е.А. Filonova // Inorganic Materials. 2017. V. 53. № 12. Р. 1293–1299. (0.44 п.л./ 0.25 п.л.) Scopus, Web of Science.
- 8. Skutina, L.S. Features of structural, thermal and electrical properties of Mo-based composite materials as fuel electrodes for high-temperature applications / L.S. Skutina, A.I. Vylkov, D.A. Medvedev, E.A. Filonova // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 705. P. 854–861. (0.5 п.л./0.125 п.л.) Scopus, Web of Science.

Тезисы докладов:

- Skutina, L. Catalytic activity of Sr₂Mg_{0.25}Ni_{0.75}MoO₆ (SrMoO₄, NiO) composites as alternative anodes for solid oxide fuel cell under methane fuel condition / L. Skutina, A. Vylkov, D. Kuznetsov // Chemistry conference for young scientists. Blankenberge, Belgium 2020. P. 246. (0.0625 п.л./ 0.02 п.л.).
- Filonova, E.A. Sr₂Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO₆: Correlation between synthesis conditions and physicochemical properties / E.A. Filonova, E.A. Moreva, O.V. Russkikh, L.S. Skutina, A.I. Vylkov // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Book 3: Abstracts. – Saint Petersburg. – 2019. – P. 399. (0.0625 п.л./ 0.01 п.л.).
- **3.** Тарутин, А.П. Перспективные анодные материалы для ТОТЭ на основе двойного перовскита Sr₂Mg_{0.25}Ni_{0.75}MoO₆ и NiO / А.П. Тарутин, **Л.С. Скутина**, А.И. Вылков, Д.А. Медведев // 14-я Конференция с международным участием "Физико-химические

проблемы возобновляемой энергетики. – Черноголовка. – 2018. – С. 118. (0.0625 п.л./ 0.02 п.л.).

- 4. Белоусов, Е.М. Альтернативные катализаторы для ТОТЭ на основе молибдатов щелочноземельных металлов / Е.М. Белоусов, Л.С. Скутина, А.И. Вылков // 14-я Конференция с международным участием "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики". Черноголовка. 2018. С. 134. (0.0625 п.л./ 0.025 п.л.).
- 5. Морева, Е.А. Влияние условий пиролиза на высокотемпературное поведение Sr₂Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO₆ / Е.А. Морева, Л.Н. Талипова, Л.С. Скутина, А.И. Вылков, Е.А. Филонова // XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург. 2018. С. 185. (0.0625 п.л./ 0.01 п.л.).
- 6. Скутина, Л.С. Молибдаты щелочноземельных металлов как перспективные катализаторы для обеспечения работы электрохимического генератора, использующего в качестве топлива метан / Л.С. Скутина, А.И. Вылков, А.Ю. Чуйкин, А.В. Хрустов // Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Суздаль, Владимирская область. 2017. С. 91. (0.0625 п.л./ 0.03 п.л.).
- Filonova, E.A. Investigation of double perovskites Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO₆ (x=0, 0.25) as anode materials for LaGaO-based solid-oxide fuell cell / E.A. Filonova, A.R. Gilev, L.S. Skutina, A. I. Vylkov // 21st International Conference on Solid State Ionics. Padua, Italy. 2017. P. 566–567. (0.125 п.л./ 0.04 п.л.).
- 8. Скутина, Л.С. Получение, кристаллическая структура и термические свойства композитов (1-у)Sr₂Mg_{0.25}Ni_{0.75}MoO_{6-у}A (A=SrMoO₄, NiO) / Л.С. Скутина, А.И. Вылков, А.К. Демин // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Екатеринбург. 2017. С. 670–673. (0.25 п.л./ 0.1 п.л.).
- 9. Skutina, L.S. The influence of SrMoO₄ modifier on the thermal and electrical properties of Sr₂Mg_{1-x}Ni_xMoO_{6-δ} in oxidizing and reducing atmospheres / L.S. Skutina, A.I. Vylkov, D.A. Medvedev, E.A. Filonova // 21st International Conference on Solid State Ionics. Padua, Italy. 2017. P. 551–552. (0.125 п.л./ 0.03 п.л.).
- 10. Носенко, А.М. Физико-химические свойства композитных материалов на основе молибдатов стронция / А.М. Носенко, Л.С. Скутина, А.И. Вылков, А.Ю. Чуйкин, Д.А. Медведев, Е.А. Филонова // Тез. докл. XXVI Рос. молодёж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» УрФУ. Екатеринбург. 2016. С. 252–253. (0.125 п.л./ 0.02 п.л.).
- 11. Филонова, Е.А. Изучение влияния механизма пиролиза на фазовый состав и физикохимические свойства сложных оксидов Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO₆ / Е.А. Филонова, О.В. Русских, А.М. Носенко, А.А. Мельникова, Д.В. Корона, Н.А. Кочетова, **Л.С. Скутина** // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. – 2016. – С. 148– 149. (0.125 п.л./ 0.01 п.л.).
- **12.** Скутина Л.С., Кристаллоструктурные фазовые переходы в ряду твердых растворов Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO₆ / Л.С. Скутина, Е.А. Филонова, А.А. Мельникова, И.Л. Иванов, К.В. Гржегоржевский // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и

функциональные материалы-2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург. – 2016. – С. 319. (0.0625 п.л./ 0.03 п.л.).

- 13. Скутина, Л. С. Влияние допирования и температуры на кристаллическую структуру и термическое расширение A₂NiMoO₆ (A=Sr, Ba) / Л. С. Скутина, И. Л. Иванов, А. И. Вылков, А. Ю. Чуйкин, Е. А. Филонова // Тез. докл. XXVI Рос. молодёж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» УрФУ. Екатеринбург. 2016. С. 262–263. (0.125 п.л./ 0.03 п.л.).
- **14.** Скутина, Л.С. Термическое расширение композитных материалов на основе сложных оксидов Sr₂Ni_{1-x}Mg_xMoO₆ / Л.С. Скутина, А.А. Мельникова, А.М. Носенко, А.Ю. Чуйкин, А.И. Вылков, Е.А. Филонова // Третья Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2016. Екатеринбург. 2016. С. 371–372. (0.125 п.л./ 0.02 п.л.).
- **15.** Скутина, Л.С. Оптимизация физико-химических свойств двойных перовскитов молибдатов стронция –перспективных анодных материалов для твердооксидных топливных элементов / Л.С. Скутина // Тезисы студенческих научных работ XVIII Областного конкурса студенческих научно-исследовательских работ " Научный Олимп", направление "Естественные науки". Екатеринбург. 2015. С. 71–73. (0.25 п.л./ 0.25 п.л.).
- 16. Скутина, Л.С. Оптимизация физико-химических свойств сложных оксидов на основе Sr₂NiMoO₆, используемых в качестве анодов для твёрдооксидных топливных элементов / Л.С. Скутина // Международный научный форум молодых ученых «Наука будущего – наука молодых». – Севастополь. – 2015. – С. 296–299. (0.25 п.л./ 0.25 п.л.).
- **17.** Скутина, Л.С. Влияние Мg-допирования на кристаллическую структуру и термическое расширение Sr₂NiMoO₆ / Л.С. Скутина, И.Л. Иванов, А.И. Вылков, А.Ю. Чуйкин // Термодинамика и материаловедение: тез. докл. 10 Всероссийского симпозиума с международным участием. Санкт-Петербург. 2015. С. 167. (0.0625 п.л./ 0.01 п.л.).