

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Ищенко Аркадий Владимирович

**Исследование микроструктуры материалов
катодов, анодов и электролитов
твердооксидных топливных элементов методом
просвечивающей электронной микроскопии**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Зайковский Владимир Иванович

Новосибирск - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
2.1. Топливные элементы как альтернативные источники энергии	9
2.2. Компоненты электрохимической ячейки ТОТЭ	19
2.2.1. Материалы для электролитов ТОТЭ	19
2.2.2. Материалы для катодов ТОТЭ	22
2.2.3. Материалы для анодов ТОТЭ.....	23
2.3. Структурные типы исследованных материалов	25
2.3.1. Оксидные материалы со структурой флюорита	25
2.3.2. Оксиды со структурой перовскита	27
2.3.3. Силикаты лантана со структурой апатита	28
2.4. Применение метода ПЭМВР	29
ГЛАВА 3. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ	30
3.1. Объекты исследования.....	30
3.2. Методы синтеза компонентов ТОТЭ.....	34
3.3. Методы исследования физико-химических свойств образцов	37
3.4. Методика проведения электронно-микроскопических исследований.....	39
3.4.1. Получение экспериментальных данных методами ПЭМВР	40
3.4.2. Построение моделей кристаллических структур	42
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОТЭ	43
4.1. Формирование и стабилизация допированных оксидов церия и циркония	43
4.1.1. Предшественник ScSZ	43
4.1.2. Высушенный GdSZ	46
4.1.3. Прокаленный YSZ	46
4.1.4. Ln-Ce-Zr-O флюориты	49
4.2. Твердые электролиты со структурой апатита.....	51
4.2.1. Изменение морфологии и структуры частиц в процессе механохимической активации	52

4.2.2. Высокотемпературная обработка силикатов лантана.....	55
4.2.3. Генезис структуры апатита при использовании синтеза по методу Пекини.....	58
4.2.4. Допированные Fe силикаты лантана	60
4.3. Заключение.....	61
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КАТОДОВ ТОТЭ.....	64
5.1. Проводимость индивидуальных перовскитов и нанокompозитов	64
5.2. Катодные материалы на основе La-Sr-Mn перовскитов	67
5.3. Катодные материалы на основе La-Sr-Fe-Ni перовскитов	73
5.3.1. Данные рентгенофазового анализа	73
5.3.2. ПЭМВР композитов 50% La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.6} Ni _{0.4} O _{3-δ} + 50% Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	78
5.4. Композитные материалы La-Sr-Fe-Ni-O с апатитом La-Si-Fe-O	85
5.5. Заключение.....	87
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ТОТЭ.....	89
6.1. Анодные материалы на основе флюоритных фаз	89
6.1.1. Влияние метода приготовления на структурные особенности композитных материалов	89
6.1.2. Промотирование фазой флюорита.....	92
6.1.3. Промотирование фазой перовскита.....	94
6.1.4. Состояние металлического промотора.....	97
6.1.5. Микроструктура композитов с различным содержанием NiO и YSZ.....	98
6.1.6. Влияние реакционной среды на структуру анодных материалов	100
6.2. Анодные композиты для топливных элементов с электролитом на основе допированного силиката лантана со структурой апатита	105
6.3. Ni/Ce-Zr-O, полученные в сверхкритических условиях	106
6.4. Заключение.....	109
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	111
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТЕМ, ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
HRTEM, ПЭМВР	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
EDX	Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ
ЭМИ	Электронно-микроскопическое изображение
МА	Механохимическая активация
ТЭ	Топливный элемент
ЭХГ	Электрохимический генератор тока
SOFC, ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент
YSZ	ZrO ₂ , стабилизированный иттрием
ScCeSZ	ZrO ₂ , стабилизированный Sc и Ce
ПКМ	Паровая конверсия метана
УКМ	Углекислотная конверсия метана

ВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные оксиды со смешанной ионно-электронной проводимостью в настоящее время вызывают повышенный интерес в связи с широкими возможностями их применения в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов и каталитически активных мембран. Одним из основных функциональных свойств этих оксидов является высокая подвижность кислорода решетки, его реакционная способность, а также высокая каталитическая активность в реакциях окисления углеводородов молекулярным или решеточным кислородом. Эти свойства в значительной мере определяются микроструктурой образцов, сформированной в результате взаимодействия компонентов сложных кислородсодержащих соединений.

В этой связи в последнее время большой интерес вызывают нанокompозитные материалы, физико-химические свойства которых в значительной мере определяются структурой, её дефектностью, протяженностью межфазных границ, локальным атомным составом химически взаимодействующих фаз с различной кристаллической структурой.

Применение методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволяет получать уникальную информацию о морфологии, реальной кристаллической структуре и реальном элементном составе объектов исследования. Атомное разрешение микроскопа и возможность проведения микроанализа состава образца с локальностью порядка нескольких нанометров позволяет провести достаточно полную характеристику кристаллической структуры исследуемых объектов.

Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между особенностями микроструктуры и условиями приготовления, обработки оксидных материалов, пригодных для использования в качестве компонентов катодов, анодов и электролитов ТОТЭ методами просвечивающей электронной микроскопии.

В соответствии с этим **решались следующие задачи:**

- Отработка методики прецизионных электронно-микроскопических исследований микроструктуры и состава многокомпонентных оксидных материалов.

- Исследование модифицированных оксидов, их предшественников и композитных материалов со структурными типами перовскита, флюорита, апатита методами ПЭМВР
- Установление закономерностей между элементным, фазовым составом, методами приготовления и обработки компонентов ТОТЭ и особенностями их кристаллической структуры, определяющей физико-химические свойства.

В качестве объектов исследования были выбраны оксидные материалы, полученные с использованием различных подходов, и их предшественники:

- Материалы для электролитов – допированные оксиды церия, циркония (флюориты) и модифицированные силикаты лантана (апатиты);
- Катодные материалы, состоящие из фаз перовскита на основе La-Sr-(Mn,Fe,Ni) и флюорита (допированного CeO_2);
- Анодные материалы на основе традиционных композиций Ni/YSZ(ScCeSZ), допированных комплексными оксидами со структурой флюорита или перовскита с высокой кислородной подвижностью в сочетании с металлами платиновой группы. Исследованы системы Ni/Ce-Zr-O, синтезированные в сверхкритических условиях. Также были исследованы системы оксидов со структурой перовскита на основе $\text{LaSrMO}_{3-\delta}$, ($M = \text{NiFe}, \text{FeCo}, \text{Mn}$) и апатита на основе LaSiM ($M = \text{Al}, \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Fe}$).

Научная новизна. Впервые комплексом методов просвечивающей электронной микроскопии (электронно-микроскопические изображения, элементный микроанализ) микроскопии проведено систематическое исследование морфологии и структуры оксидных систем, пригодных для использования в качестве катодов, анодов и электролитов ТОТЭ (оксидов со структурами флюорита, перовскита, апатита и их композиций) на разных стадиях приготовления и обработки.

Научная и практическая значимость.

Изучена специфика образования фазового состава сложных оксидов со структурными типами перовскита, флюорита и апатита, синтезированных различными методами. Установлены взаимосвязи между особенностями морфологии и структуры оксидных материалов и их свойствами.

Результаты работы могут найти применение на стыке фундаментальных и прикладных исследований – как в ключе развития методов исследования много-

компонентных оксидных систем, так и применения их в прикладных разработках топливных элементов и катализаторов конверсии углеводородов.

На защиту выносятся:

- Установление различий морфологии и структуры допированных оксидов церия и циркония со структурой типа флюорита, приготовленных методами осаждения и Пекини, предназначенных для электролитов ТОТЭ.
- Установление подхода к гомогенизации материалов для электролитов ТОТЭ на основе допированного силиката лантана со структурой апатита: комбинирование методов Пекини, механохимической активации и термообработки.
- Обнаружение корреляции между структурой и неаддитивностью физико-химических свойств композитных катодных материалов ТОТЭ на основе фаз со структурами перовскита и флюорита.
- Влияние метода приготовления анодной системы на морфологию, размеры частиц и взаимодействие NiO с оксидами анодного материала ТОТЭ.
- Установление факта влияния природы катиона-допанта в составе силиката лантана на стабильность структуры анодного материала и устойчивость к углероживанию.

Личный вклад автора. Приведенные в диссертации результаты, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены электронно-микроскопические исследования образцов, обработка полученных результатов; обобщение полученных результатов, выявление закономерностей и формулировка основных выводов. Образцы для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии были получены сотрудниками Лаборатории катализаторов глубокого окисления Института катализа СО РАН под руководством д.х.н., проф. Садыкова В.А.

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы в соавторстве 10 статей в журналах, удовлетворяющих условиям ВАК (см. Список опубликованных работ) и обобщены в данной работе.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 125 страницах и содержит 71 рисунок, 8 таблиц и список литературы из 121 ссылки.

Работа выполнена в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в соответствии с общим планом научно-исследовательских работ СО РАН при поддержке проектов и грантов: РФФИ 09-03-12317-офи_м; РФФИ 09-03-93112-НЦНИЛ_а; Государственный контракт № 02.740.11.0852 от 28.06.2010; Государственный контракт № 14.740.12.1357 от 12.10.2011; Соглашение с Министерством образования и науки № 8190 от 27.07.2012; Российский Научный Фонд проект №16–13–00112; Программа ТОП 5-100 Министерства образования и науки РФ; ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» соглашение №14.616.21.0036 от 24.08.2015 «Дизайн наноматериалов на основе никель-содержащих оксидов церия–циркония путём непрерывного синтеза в сверхкритической среде: управление каталитическими свойствами».

Автор признателен своим соавторам и коллегам, всем сотрудникам Лаборатории структурных методов исследования, сотрудникам Лаборатории катализаторов глубокого окисления Института катализа СО РАН им. Г.К. Борескова за предоставленные образцы и обсуждение результатов, а также многим другим людям, внесшим своим участием вклад в реализацию данного исследования. Автор считает своим долгом выразить искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. В.И. Зайковскому, а также соавторам по отдельным этапам работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Топливные элементы как альтернативные источники энергии

Производство энергии в двигателях внутреннего сгорания, на тепловых, атомных и гидроэлектростанциях сопряжены с серьезными экологическими и сырьевыми проблемами. Генерация электроэнергии проходит через несколько последовательных ступеней (сжигание топлива, передача тепла через пар на турбину, преобразование механической энергии в электрическую в электрогенераторе) и характеризуется невысоким КПД ~20-40% [1].

Вместе с тем давно известны электрохимические способы прямого преобразования энергии топлива в электроэнергию. Идея создания топливных элементов была высказана в 1839 году В.Р. Гроувом после проведения экспериментов с электролизом воды [2]. Существенный вклад в становление и развитие электрохимических представлений внесли В. Нернст, В. Оствальд, академик А.Н. Фрумкин [3] и др.

В 1959 году Ф.Т. Бэкон продемонстрировал работоспособный образец батареи из 40 единичных водородно-кислородных (далее H_2-O_2) топливных элементов с щелочным электролитом, мощность которой достигала 5 кВт/час при КПД ~60% [4]. С этого момента интерес к автономным электрохимическим энергоустановкам стремительно вырос, и уже с 1960-х годов топливные элементы нашли свое практическое применение на космических кораблях «Джемини» и «Аполлон». (Рис. 1).

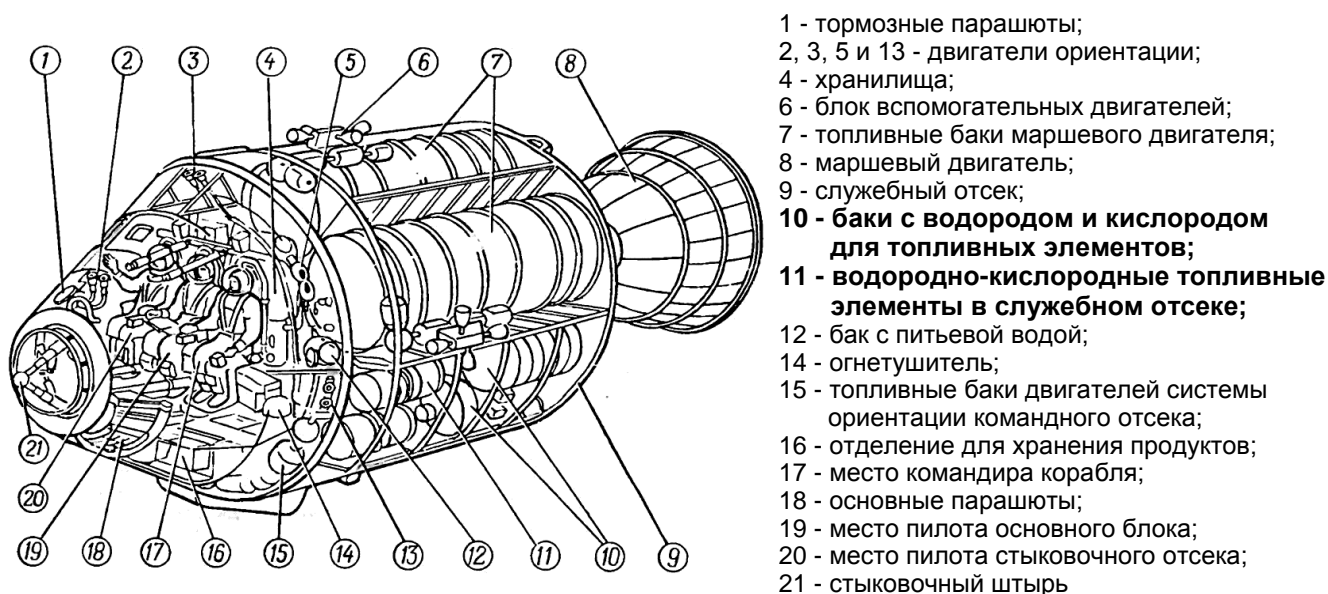


Рис. 1. Схема основного блока космического корабля «Аполлон» [5].

Современные тенденции развития мирового рынка электроэнергетики свидетельствуют о росте доли автономных и портативных источников электроэнергии, работающих на различных видах топлива. Так, если для двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин КПД находятся на уровне 30-40%, то КПД энергоустановок с твердооксидными топливными элементами достигает 85%. Работы по совершенствованию электрохимических энергоустановок ведутся по всему миру [6].

В электрохимических генераторах тока (ЭХГ) могут использоваться несколько типов топливных элементов. Каждый из них имеет свою собственную уникальную химию – рабочие температуры, катализаторы и электролиты. Эксплуатационные характеристики топливного элемента определяют области его применения – например, топливные элементы с низкой рабочей температурой **ПОМТЭ** и **ПМТЭ** используются для питания портативных устройств и легковых автомобилей, тогда как более высокотемпературные топливные элементы **РКТЭ**, **ТОТЭ** используются для стационарной выработки электроэнергии. На Рис. 2. продемонстрирована принципиальная схема работы топливной ячейки различных типов ТЭ (на основе [7]).

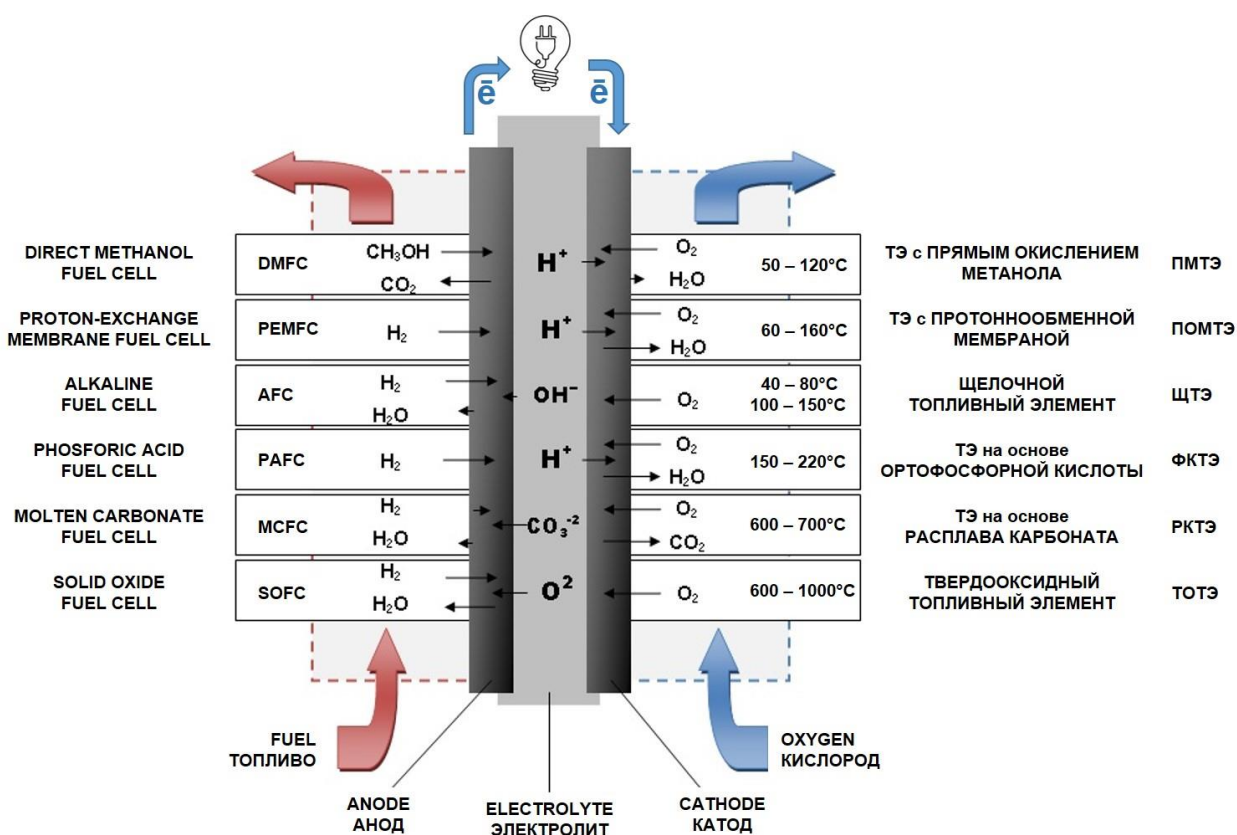


Рис. 2. Принципиальная схема топливной ячейки различных топливных элементов.

Началом успешного внедрения **топливных элементов с мембраной обмена протонов (ПОМТЭ)** считаются 1960-е годы. Корпорация "General Electric" для программы "Джемини" НАСА создала батарею из 3 блоков по 32 ячейки, мощностью 1кВт [8].

Рабочие температуры ПОМТЭ 60-160°C [9].

Реакция на аноде: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Реакция на катоде: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Общая реакция элемента: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

В качестве электролита в этих топливных элементах используется твердая полимерная мембрана. Катализаторы на катоде – в основном нанесённая на углеродный носитель платина; для увеличения времени работы анодных материалов предлагают использовать Pt-Ru, Ru-Ti, Ru-Ir сплавы и оксиды [10]. Высокие требования к качеству топлива из-за вероятности выхода мембраны из строя является существенным недостатком этих ТЭ.

Сегодня разрабатываются и демонстрируются установки мощностью от 1 Вт до 100 кВт и считаются перспективными для генерации электроэнергии на транспортных средствах. Они отличаются высокой удельной мощностью, позволяют быстро регулировать выходную мощность, могут быть быстро запущены или выключены. "Hyundai ix35 FCEV" или "Tucson Fuel Cell 100 kW" – первый массовый автомобиль на ТЭ (серийное производство было запущено в 2013 году в Корее). "Toyota" запустила производство модели "Mirai" (114 кВт) в декабре 2014 г. "Honda" испытывает модель "FCX Clarity" (100 кВт) с 2008 года, единичные автомобили линейки "F-Cell" (100 кВт) выпустила "Mercedes-Benz" в 2010 г. [11].

Топливные элементы с прямым окислением метанола (ПМТЭ) – отдельный тип ПОМТЭ с метанолом в качестве топлива. Электролит данного ТЭ – твердая полимерная мембрана, катализатором на катоде и аноде в большинстве случаев используют платину, Ru-Pt сплав и др. [12], реакция проходит в диапазоне температур от 50 до 120°C.

Реакция на аноде: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

Реакция на катоде: $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

Общая реакция элемента: $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

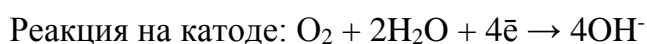
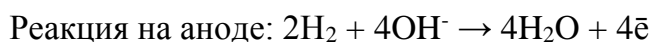
Разработка ПМТЭ была начата в начале 1990-х годов. После создания улучшенных катализаторов, применения специальных углеродных материалов (в том числе углеродных нанотрубок) и функциональных неорганических материалов (цеолитов) была увеличена удельная мощность и КПД [13,14]. Потенциально ПМТЭ могут применяться для небольших устройств (1-50 Вт), таких как ноутбуки, смартфоны, сетевых устройств (<1.5 кВт) и небольших транспортных средств [15].

Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) получили развитие с середины 1960-х гг. Агентство НАСА использовало ЩТЭ на борту космических кораблей для производства электроэнергии и питьевой воды в программах "Аполлон" (1968-1972г. – 3 параллельных модуля, вес 100 кг, мощность 1.5 кВт, пиковая мощность 2292 Вт при 20.5 В) и "Спейс Шаттл" (в 1989 г. – 3 модуля, вес 114 кг, мощность 7 кВт, пиковая мощность 12 кВт) [8].

Отечественными разработками были ЭХГ «Волна» для Лунной программы (1971-1975 гг. - мощность 1 кВт, ресурс 500-1000 часов), ЭХГ «Фотон» для космических кораблей «Буран» (1981-1993 гг. - 2 батареи по 128 ТЭ, мощность 10 кВт, ресурс 5000-7000 ч), разрабатывался ЭХГ «Луч» для многоэтажного космического корабля «Заря» (6 кВт, ресурс 6000 ч). Кроме того были разработаны модификации ЭХГ «Фотон» для подводных лодок (мощность 55 кВт, напряжение 240-385 В) и автомобилей с реагентами H₂-O₂ (мощность 45 кВт, напряжение 240 В, давление 0.4МПа) и H₂-воздух (мощность 25 кВт, напряжение 240 В, давление 0.3МПа) [16].

Электролитом ЩТЭ является водный раствор гидроксида К или Na. Электроды имеют двуслойную структуру – гидрофобный слой (политетрафторэтилен) и активный каталитический слой (углерод с Ni, Ag, Pt или Rh катализатором).

Наземные установки работают при атмосферном давлении и температуре 40-80°C; для ТЭ, используемых на космических кораблях и станциях, рабочая температура 100-150°C и давление 0.3-2.2 МПа [17].



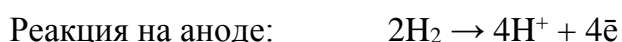
Побочным продуктом работы ЩТЭ является тёплая вода, что, с одной стороны, требует рециклинга электролита с охлаждением, с другой ЩТЭ используется как автономный генератор чистой воды, что актуально для космических станций и

подводных лодок. Существенным недостатком ЩТЭ, ограничивающем сферу их применения, является высокая чувствительность электролита к углекислому газу, который может присутствовать в воздухе или топливе. CO₂ вступает в реакцию с щелочью с образованием карбонатных форм и осадка, что приводит к резкому снижению эффективности ТЭ. Кроме того происходит коррозия матрицы и миграция компонентов катализатора катода в матрицу [18].

Топливные элементы на основе фосфорной (ортофосфорной) кислоты (ФКТЭ) стали первыми ТЭ, используемыми в коммерческих масштабах.

Применение фосфорной кислоты в качестве электролита ТЭ предложили в 1961 г. G.V. Elmore и H.A. Tanner – их ячейка проработала без износа более 6 месяцев при 0.25В и 90мА/см² [6]. После чего подобные ТЭ получили бурное развитие – в 1969 успешно протестированы установки на 15 кВт, в 1983 мощность топливных ячеек достигла 5 МВт, а в 1991 Toshiba продемонстрировала 11 МВт установку.

Рабочая температура ФКТЭ 150-220°С. Электролит – безводная фосфорная кислота в неорганической (Li-Al-O, Si-C) или органической (полибензимидазолы) матрице [19]. Электроды – углеродные Pt-содержащие газопроводящие материалы.



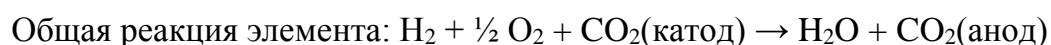
Диапазон рабочих температур позволяет использовать в качестве топлива водород после риформинга легких углеводородов (природный газ). Комбинирование ТЭ, реактора для риформинга, эффективных систем отвода тепла и электроэнергии позволяет достигнуть суммарного КПД 85% [20].

В настоящее время более 80% ФКТЭ в мире производится «ONSI Corporation» – совместным Японско-Американский предприятием (основано в 1991 году «Toshiba Corporation», Япония и «UTC Fuel Cell Company», США). Их установки на 200 кВт проработали суммарно более 2 миллионов часов по всему миру [1].

Очевидный недостаток – использование концентрированной кислоты в качестве электролита – может привести к коррозии рабочих элементов конструкции, задаёт высокие требования к утилизации отработанных ТЭ.

Аналогично другим видам ТЭ, начало развития и внедрения технологии **топливных элементов на основе расплава карбоната (РКТЭ)** пришлось 1960-е годы. Первое применение они получили в середине 60-х в армейских портативных источниках электроэнергии мощностью от 100 до 1000 Вт. Совершенствование технологического процесса и используемых материалов позволило существенно увеличить производительность ЭХГ, и с 1990-х г. РКТЭ начали активно внедряться в качестве стационарных установок. FuelCell Energy Solutions (США) разработала масштабируемую систему из 400 индивидуальных топливных ячеек составляющих блок на 350 кВт, комбинацией которых возможно строительство мегаваттных установок (например, в 2014 г. была запущена 59 МВт электростанция в Корее). MTU (Германия) выпускает 250 кВт модульные системы, в Японии разрабатываются и внедряются 1 МВт установки и т.д. [21,22]. Фактически, РКТЭ – второй после ПОМТЭ тип ТЭ, получивший широкое коммерческое применение.

Высокая рабочая температура (600-700°C) РКТЭ позволяет использовать природный газ без предварительного риформинга. Электролитом в РКТЭ является абсорбированная в LiAlO_2 керамической матрице эвтектическая смесь карбонатов щелочных металлов Li_2CO_3 , K_2CO_3 и Na_2CO_3 в различных соотношениях. Катод – NiO , допированный Li , Mg или Fe . Анод – Ni-Cr или Ni-Al сплав.

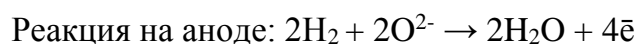


Важной особенностью ТЭ данного типа является возможность использования CO в качестве топлива [21], тогда как для низкотемпературных ТЭ, приведённых выше, CO токсичен.

Достоинством данного типа ТЭ является относительно недорогостоящие материалы, возможность масштабируемости установок и комбинирования с другими типами энергоустановок. В частности, выделяемое при работе ЭХГ тепло возможно использовать для вращения газовой турбины, или производства пара высокого давления для использования в различных промышленных и коммерческих целях. При этом КПД системы может достигать 62-75% при КПД ТЭ 50% [23].

Разработки в области технологии использования **твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)** ведутся с 1950-х годов. НАСА планировала использовать ТОТЭ на лунных станциях и на Марсе [8]. В 1987 первым прототипом, проработавшим 3000 часов, был 3 кВт модуль на трубчатых ячейках (Westinghouse и Osaka Gas). Первопроходцем в коммерциализации ТОТЭ была компания Siemens Westinghouse – в 2001 установила 250 кВт установку на Аляске [24]. Однако достойное развитие ТОТЭ получили только в начале 2000-х годов, после значительных финансовых вложений со стороны правительства США в их исследование и разработку [25]. Были анонсированы успешные запуски ЭХГ на 220 кВт, работающих на природном газе с КПД 60%. FuelCell Energy запустила 50 кВт установку с КПД 55%; LG 220 кВт установку с КПД 55%. Одним из первых коммерческих прорывов сделала компания Bloom Energy – запустив с 2008 г. в продажу 100 кВт системы «Bloom Energy Server», в настоящее время выпускаются установки на 200-250 кВт с КПД 52-65% [26]. В 2016 году получили распространение микро установки на технологии ТОТЭ мощностью от 700 до 2500 Вт [27], анонсирован выпуск модульных стационарных систем (по 5 кВт, КПД 60%) с возможностью инсталляции установки до 100кВт [28].

Рабочие температуры ТОТЭ 600-1000°C, в зависимости от природы электролита. Высокие температуры необходимы для обеспечения подвижности кислорода решетки в твердом оксидном электролите – газоплотной керамики, например, стабилизированный иттрием цирконий (YSZ). Катод – оксид, обладающий совместной электрон-ионной проводимостью и способный активировать молекулярный кислород – перовскиты типа LaSrMnO_3 . Анод – оксид никеля, нанесённый на оксид, близкий по структуре к оксиду электролита. В качестве топлива используется чистый водород, природный газ (высокие температуры позволяют не проводить его предварительный риформинг) и биотопливо.



КПД производимой электрической энергии является самым высоким из всех топливных элементов – около 60%.

Основным преимуществом ТОТЭ является возможность создание топливных ячеек и установок с различной выходной мощностью, что позволяет применять их в различных системах. ТОТЭ применяются в стационарных электроустановках (1 кВт-10 МВт), используются для транспорта (10 кВт — 5 МВт) и портативных переносных изделий (2-300 Вт). Кроме того, возможно использование гибридных электроустановок на основе ТОТЭ и газовых микротурбин с теоретическим общим КПД 73% и выше с дополнительным выводом из системы воды с температурой 85°C, либо с общим КПД 65% и выводом пара [29].

В завершении описания различных типов топливных элементов следует привести сравнительную таблицу их основных характеристик.

Табл. 1. Основные характеристики различных типов топливных элементов

Тип ТЭ	ПМТЭ	ПОМТЭ	ЩТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Английская аббревиатура	DMFC	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Рабочая температура	50-120°C	60-160°C	40-80°C 100-150°C	150-220°C	600-700°C	600-1000°C
Электролит	полимер	полимер	водный раствор KOH	фосфорная кислота	расплав карбоната	керамика YSZ
	(твердый)	(твердый)	(жидкий)	(жидкий)	(жидкий)	(твердый)
Проводник-ион	H ⁺	H ⁺	ОН ⁻	H ⁺	CO _{3-δ} ²⁻	O ²⁻
Топливо (альтернатива)	метанол	водород (метан, бензин, метанол)	водород	водород (бытовой газ, сжиженный нефтяной газ)	синтез газ (бытовой газ, сжиженный нефтяной газ, природный газ)	синтез газ (бытовой газ, сжиженный нефтяной газ, природный газ)
КПД	20-30%	40-50%	40%	40-45%	45-60%	50-60%
Области применения	портативные источники питания	портативные источники питания источники энергии для транспорта	источники энергии для космических кораблей	децентрализованные электрогенераторы	децентрализованные электрогенераторы	децентрализованные электрогенераторы

В работе *K. Hassman* [30] наглядно продемонстрировано сравнение значений КПД в зависимости от вырабатываемой мощности различными типами энергоустановок (Рис. 3). ТОТЭ с мощностью 1 МВт имеют КПД 55-60%, все остальные электроустановки не достигают столь высоких КПД, кроме современных газотурбинных установок с комбинированным циклом мощностью более 200 МВт.

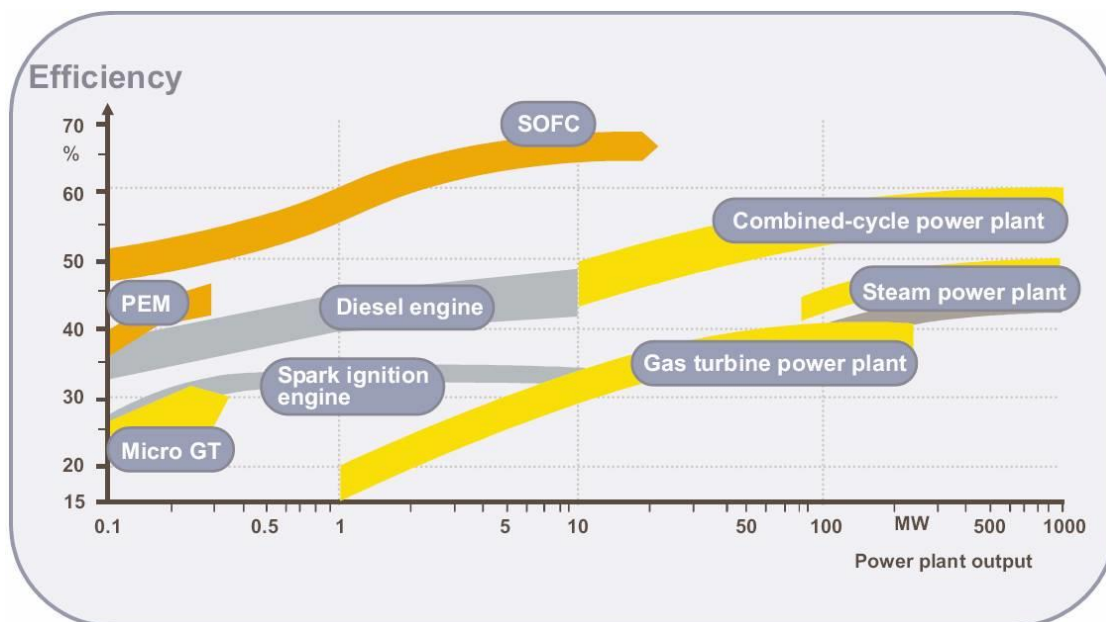


Рис. 3. Эффективность различных типов энергоустановок [30]

В сравнении с электрохимическими генераторами других типов ТОТЭ также выглядят привлекательно:

- Наибольший КПД переработки топлива в электричество и широкий диапазон выходной мощности.
- Использование различных видов топлива – водород, природный газ, биотопливо.
- При работе ТОТЭ чрезвычайно низкие выбросы, практически весь СО превращается в СО₂ при высоких рабочих температурах.
- ТОТЭ имеют потенциальный ресурс работы более 40000-80000 часов.
- Технология ТОТЭ подходит для децентрализованных стационарных установок в случае высоких затрат на создание систем подачи топлива к объекту.
- Высокая рабочая температура ТОТЭ создает высококачественный побочный продукт (пар и тепло), который может использоваться для совместной генерации или в приложениях с комбинированным циклом.

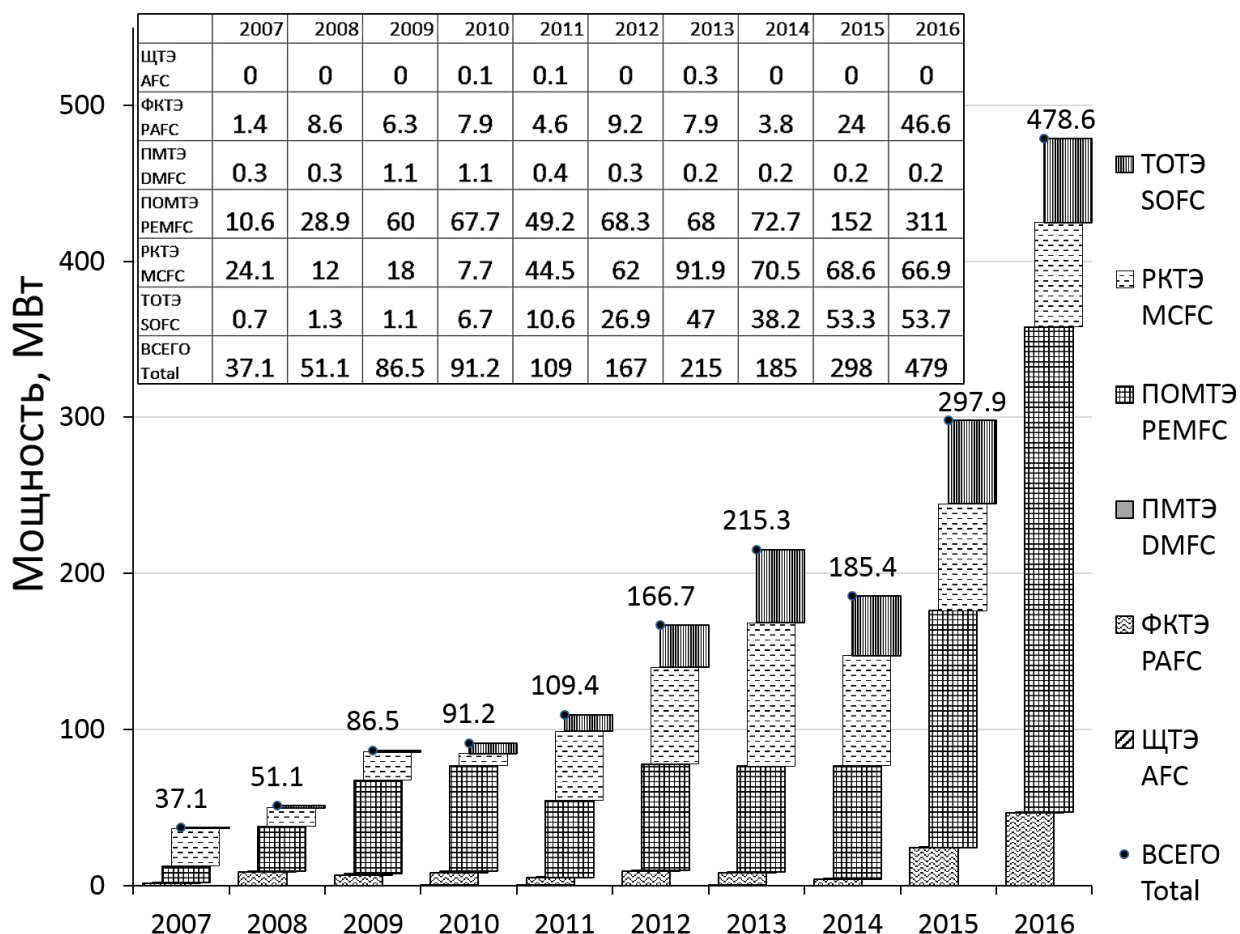


Рис. 4. Суммарная мощность ЭХГ различного типа ТЭ по годам.

Как видно из Рис. 4 (по материалам [27,31]) наблюдается очевидный рост суммарной мощности введённых в эксплуатацию ЭХГ с различными типами топливных элементов за 2007-2016 годы. Следует отметить, что суммарная мощность ЭХГ уже превысила мощность небольшой атомной электростанции, и нет оснований полагать, что в последующие годы замедлит свой рост. Хотя ФКТЭ и были первыми ТЭ на коммерческом рынке, они не нашли массового применения. TOTЭ показывают хорошую тенденцию к коммерческому использованию, и их следует относить к третьему поколению децентрализованных источников энергии после ПОМТЭ и РКТЭ.

Существенным ограничением их применения на данный момент является высокая себестоимость вырабатываемой электроэнергии, в связи с чем, в настоящее время ведется активный поиск высокоэффективных материалов пригодных для использования в качестве катодов, анодов и электролитов TOTЭ. Таким образом, очевидна актуальность выбора объектов исследования данной работы.

1.2. Компоненты электрохимической ячейки ТОТЭ

Систематические работы по созданию ТОТЭ начались в конце 50-х годов. Найдены материалы для основных компонентов топливных элементов, предложены конструкции ТОТЭ, способы их изготовления и коммутации в батарею. На данный момент продолжается активный поиск материалов, пригодных для применения в качестве основных компонентов электрохимической ячейки твердооксидных топливных элементов – оксидных материалов для катодов, анодов и электролитов.

1.2.1. Материалы для электролитов ТОТЭ

Исследование и поиск новых материалов с высокой кислородной ионной проводимостью ведутся уже давно. Наряду с высокой ионной проводимостью к таким системам предъявляются ряд дополнительных требований, ограничивающих количество материалов, которые могут быть использованы в качестве электролита ТОТЭ [32,33,34] и вопрос применения таких материалов в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов остается актуальным до сих пор [35, 36]. Это обусловлено возможностью варьирования физико-химических свойств путём допирования – изменения структуры с небольшими изменениями и сохранении типа кристаллической решетки, и создания новых материалов. Однако, материалы, пригодные для использования в качестве электролитов ТОТЭ, помимо высокой ионной проводимости должны обладать следующими характеристиками.

Во-первых, для предотвращения переноса электронов от анода к катоду, минуя потребитель энергии, электролит должен иметь низкую электронную проводимость.

Во-вторых, для исключения проникновения топлива со стороны анода и окислителя со стороны катода электролит должен быть газоплотным.

В-третьих, в связи с высокими рабочими температурами электролит должен иметь подходящие механические и термические свойства.

И, в-четвертых, электролит должен обладать достаточной стабильностью и химической устойчивостью при высоких рабочих температурах в окислительной и восстановительной средах.

В настоящее время материал, обладающий всеми перечисленными свойствами практически определен, это YSZ – оксид циркония, стабилизированный 8-10 мол.% оксидом иттрия. Высокая подвижность решеточного кислорода в оксидах

церия и циркония, была отмечена еще в 1889 В. Нернстом. В настоящее время материалы на основе стабилизированного иттрием оксида циркония (YSZ) входят в классическую схему высокотемпературных твердооксидных топливных элементов. Это связано с тем, что YSZ приобретает значимую ионную проводимость по кислороду в области температур более 800°C. Помимо YSZ в качестве электролита могут быть использованы оксиды церия, допированные Sc, Ce, Pr, Gd и др. В связи с высокой популярностью данных систем они достаточно хорошо исследованы в литературе.

Чистый оксид циркония является плохим ионным проводником, поэтому для создания вакансий в анионной подрешетке замещают ион Zr^{4+} ионами меньшей валентности (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}), при этом флюоритная структура не должна терять устойчивость. Создание одной кислородной вакансии в решетке ZrO_2 требует введения двух ионов Y^{3+} в катионную подрешетку. При этом происходит образование комплекса $Y_{Zr}-V[O]-Y_{Zr}$ – два иона иттрия окружают кислородную вакансию. Такие комплексы ведут к неупругой релаксации при механическом нагружении материала посредством диффузии ионов в энергетически выгодные позиции и к дополнительной устойчивости структуры флюорита. Таким образом, хорошая ионная проводимость, реализуемая путём перескакивания ионов кислорода в несвязанные вакансии отличает циркониевые керамики от других тугоплавких оксидов. При повышении температуры число вакансий резко увеличивается и проводимость повышается. Анионные проводники YSZ обладают высокой стабильностью, как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Аналогичными свойствами обладает допированный трехвалентными ионами оксид церия.

Кроме того, в качестве электролитов могут быть использованы и другие материалы – оксиды на основе $La_2Mo_2O_9$, допированные апатиты и т.д [36]. На Рис. 5 приведена зависимость ионной проводимости различных твердых оксидных электролитов от температуры.

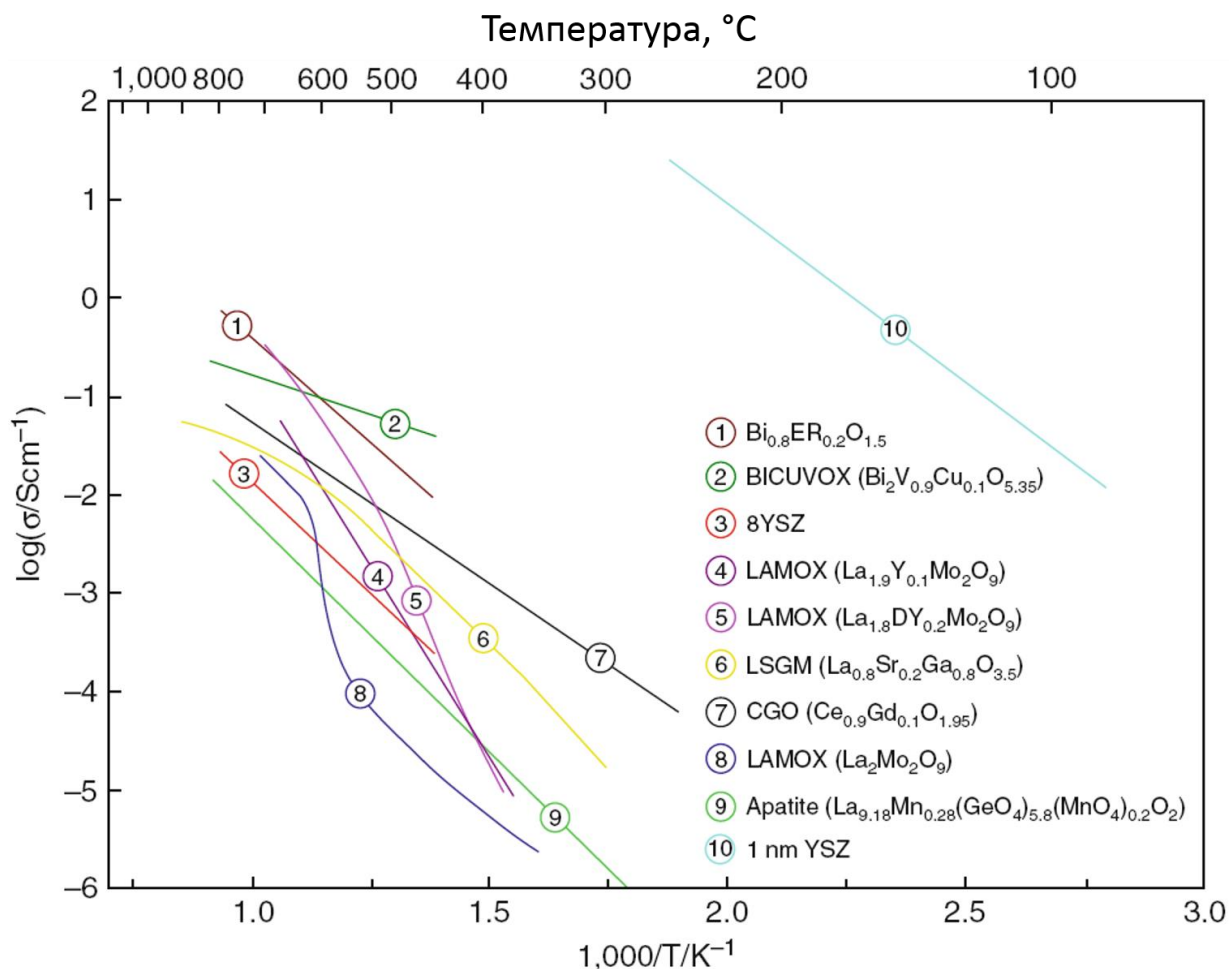


Рис. 5. Зависимость ионной проводимости оксидов от температуры [37]

В качестве альтернативы электролитам на основе YSZ могут использоваться оксоапатиты на основе силиката лантана. Так, *Nakayama* с соавторами обнаружил их высокую кислородную проводимость [38]. При этом низкая энергия активации в среднетемпературной области дает возможность к применению таких систем в качестве электролитов, работающих при существенно более низких температурах, чем YSZ электролиты. Традиционный твердофазный высокотемпературный синтез оксоапатитов заключается в прокаливании смеси исходных оксидов при температурах порядка 1000°C [39]. Однако данный метод синтеза не обеспечивает фазовую и стехиометрическую однородность керамических порошков, которая достигается для таких систем в условиях длительного прокаливания при более высоких температурах (1200–1500°C до 125 часов с промежуточным измельчением [40, 41, 42]). Кроме того, как известно, допирование различными элементами может привести к увеличению кислородной проводимости и/или увеличению механической прочно-

сти, химической стабильности, а метод длительного прокалывания не всегда позволяет добиться гомогенного распределения допирующих ионов.

В связи с этим следует уделить внимание альтернативным методам синтеза, позволяющим снизить температуру приготовления керамических порошков недопированных силикатов лантана со структурой апатита – в частности, методы механохимической активации, позволяющие синтезировать недопированные силикаты лантана уже при комнатной температуре. Кроме того, интерес представляют допированные силикаты лантана с гомогенным распределением допирующих ионов.

1.2.2. Материалы для катодов ТОТЭ

Одной из важнейших задач при создании высокоэффективных катодов твердооксидных топливных элементов является синтез материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью: многокомпонентных перовскитов или композитов, состоящих из частиц фаз, обладающих в отдельности или высокой электронной, или высокой ионной проводимостью [43-51]. Наиболее высокой смешанной проводимостью, и, следовательно, подвижностью кислорода решетки обладают сложные оксиды со структурой перовскита [43]. Однако, их применение ограничивается недостаточной химической/фазовой стабильностью при контакте со средой, содержащими восстановители или CO_2 [44,45]. Различие коэффициентов термического расширения твердых электролитов и перовскитов может приводить к механическому разрушению при термоциклах [46]. Эти проблемы в значительной мере преодолеваются путем использования композитных материалов, состоящих из фаз перовскита и твердого электролита – допированного оксида церия или циркония [47].

Композиты с наилучшими характеристиками были получены при комбинировании допированного гадолинием диоксида церия (обладает высокой ионной проводимостью), с допированными манганитами, кобальтитами или смешанными ферро-кобальтитами лантана или гадолиния (обладают высокой электронной проводимостью) [48, 49, 50]. Традиционные методы синтеза композитов основаны на размолве смеси микронных порошков отдельных фаз с их последующей прессовкой и спеканием, что не может обеспечить однородное пространственное распределение компонентов, необходимое для хорошей перколяции. Более того, высокие (1200-1400°C) температуры, необходимые для спекания таких систем, часто приво-

дят к изменению фазового состава или образованию изолирующих межфазных границ, что снижает проводимость и кислородную проницаемость [49, 50, 51].

Спекание нанокристаллических оксидов или их композитов в плотную керамику протекает при существенно более низких температурах [52], что позволяет избежать нежелательного взаимодействия между частицами составляющих фаз.

Низкая равновесная растворимость катионов Ce^{4+} в перовскитах [52], равно как и катионов переходных металлов в CeO_2 [53,54], делает возможным получение нанокompозита с однородным пространственным распределением частиц перовскита и флюорита через приготовление гомогенного полимерного сложноэфирного предшественника, содержащего катионы лантаноидов (Ln) и переходного металла в нужных соотношениях. Поскольку нанокompозиты со смешанной ионно-электронной проводимостью могут быть использованы при контакте как с воздухом (катоды – воздушная сторона ТОТЭ), так и с восстановительной средой (аноды – топливная сторона ТОТЭ), в качестве переходного металла, входящего в состав перовскита, может быть выбран марганец. Этот выбор определяется, с одной стороны, устойчивостью оксида MnO при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ при контакте даже с чистым метаном, что позволяет избежать отложения углерода, катализируемого такими металлами как Fe, Co, Ni. С другой стороны, исследование восстановления метаном $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ показало высокую эффективность катионов марганца в активации молекул метана и их трансформации в синтез-газ путем окисления кислородом решетки [96]. Кроме того, $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ обладает высокой электронной проводимостью и эффективно активирует молекулярный кислород [96,98,54], что важно для использования нанокompозитов со смешанной проводимостью в качестве катодных материалов.

1.2.3. Материалы для анодов ТОТЭ

Необходимые для обеспечения ионной проводимости в твердом электролите высокие рабочие температуры ТОТЭ, позволяют применять топлива различного вида, например, синтез-газ и углеводороды без предварительного окисления углеводородов на аноде, позволяя упростить конструкцию энергетической установки и повысить производительность топливного элемента [55, 56, 57]. На данный момент существует ряд проблем интересных для решения с точки зрения дизайна многокомпонентных оксидных систем, в частности это нестабильность анода ТОТЭ на

основе Ni-металлокерамики в среде углеводородов, именно такие системы применяются в существующей технологии.

Использование никельсодержащего композита в качестве анода обусловлено наиболее высокой активностью Ni в окислении водорода, а также низкой стоимостью в сравнении с другими металлами (Fe, Co, Mn, Pt, Pd и Ru) [55, 58]. Для снижения коэффициента термического расширения материала анода применяют добавки в виде YSZ, делая его термически совместимым с используемым электролитом, улучшая активность системы в результате увеличения трехфазной поверхности раздела (электролит-Ni-газ) и препятствуя спеканию фазы металлического никеля [32, 58]. В случае прямого анодного окисления углеводородов высокая активность Ni приводит к быстрой дезактивации в результате образования углерода на поверхности активных частиц, их капсулирования и, соответственно, вывода из реакции окисления топлива. В итоге интенсивное зауглероживание, образование углеродных нановолокон может привести к разрушению материала анода и даже электролита [55,56,57].

Стабилизации никелевых анодов и разработке активных катализаторов в настоящее время посвящено много научных исследований. Ведётся поиск альтернативных систем, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях окисления углеводородов с одной стороны и обладающий близкими коэффициентами термического расширения с YSZ электролитом [55,58]

Например, показано, что существенное подавление углеродообразования происходит при введении Mo (~1%) в композит Ni/YSZ. При каталитическая активность системы практически не меняется. Добавление Ru или Pt также подавляет образование углерода с увеличением активности [55, 56]. Подавление коксообразования происходит при модифицировании Ni/YSZ оксидами церия, стронция и кальция [55, 58]. Другим подходом к стабилизации Ni-содержащих систем является частичное замещение никеля металлом, устойчивым к образованию углерода в условиях работы ТЭ, например медью. Также рассматривается использование Ni-металлокерамики на основе оксидов с высокой кислородной проводимостью (Ce-Zr-O, Pr-O, Ce-Sm-O и др.) [55, 59]. Альтернативой Ni/YSZ керамике могут являться оксидные материалы со высокой смешанной электрон-ионной проводимостью, такие как оксиды на основе CeO₂, хромиты, титанаты с нанесенными металлами

или сплавами не образующих карбиды в условиях реакции окисления углеводов (Ru, Cu, Co-Cu и др.) [55, 58].

Тем не менее, применение модифицированных и альтернативных анодов сопровождается увеличением стоимости используемых материалов, возможным снижением электрокаталитической активности, электронной проводимости в восстановительной среде, или деградации при длительных нагрузках. Таким образом, вопрос о разработке устойчивых к зауглероживанию, активных и при этом недорогих анодов остаётся открытым. С точки зрения соотношения активности и стоимости никелевые системы остаются наиболее приемлемыми, оставляя простор для попыток улучшения гомогенности фазового распределения компонентов, улучшения технологического процесса приготовления анодных материалов, улучшения электрохимических характеристик материалов путём дополнительной обработки полученных анодов, привлекает внимание и использование нетрадиционных методов синтеза металлокерамических систем [55].

1.3. Структурные типы исследованных материалов

Из вышеприведенного анализа литературных данных видно, что электрохимическая ячейка твердооксидных топливных элементов является собой результат наукоёмкого и высокотехнологичного производства с широким спектром используемых материалов. Однако имеет смысл несколько обобщить исследуемые в данной работе оксидные материалы по основным кристаллографическим типам, коими являются флюорит, перовскит и апатит.

1.3.1. Оксидные материалы со структурой флюорита

Идеальные оксиды со структурным типом флюорита (CaF_2) представляет собой ионные кристаллы AX_2 , в которых катионы располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки, а атомы кислорода – в центрах каждого октанта. Координационное число атомов катиона – 8, кислорода – 4. Структуру флюорита относят к гранецентрированной кубической решетке $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

Допирование оксида церия путем замещения катионов на катионы Zr, Gd, Y с сохранением структуры флюорита может происходить в достаточно широких пределах. Так, в работе [60] было показано, что структура флюорита сохраняется

для соединений $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ при $0 \leq x \leq 0.4$, при этом параметры решетки с увеличением x уменьшаются от $5.4113(1)\text{\AA}$ до $5.3110(1)\text{\AA}$. С дальнейшим увеличением количества Zr образуются смесь тетрагональной и кубической фаз.

В ниже приведенной таблице указаны основные межплоскостные расстояния, соответствующие различным составам флюоритных структур в зависимости от катионного состава.

Табл. 2. Основные межплоскостные расстояния флюоритов на основе Ce и Zr.

Состав	$d(111)$, Å	$d(200)$, Å	Источник, PDF №
ZrO_2	2.9646	2.5645	49-1642
$\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.926}$ (tetragonal)	2.9651 ⁽¹⁰¹⁾	2.5661 ⁽⁰⁰²⁾	70-4431
$\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.93}$	2.9680	2.5710	30-1468
$\text{Zr}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{1.9}$	2.9718	2.5736	82-1246
$\text{Zr}_{0.72}\text{Y}_{0.28}\text{O}_{1.862}$	2.9791	2.5800	77-2112
$\text{Zr}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ (tetragonal)	2.9507 ⁽¹⁰¹⁾	2.5804 ⁽⁰⁰²⁾	89-5477
$\text{Zr}_{0.82}\text{Sc}_{0.18}\text{O}_{1.91}$	2.9387	2.5450	89-5483
CeO_2	3.1234	2.7056	34-0394
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$	3.0900	2.6750	28-0271
$\text{Ce}_{0.60}\text{Zr}_{0.40}\text{O}_2$	3.0640	2.6550	38-1439
$\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ (tetragonal)	3.0510 ⁽¹⁰¹⁾	2.6520 ⁽⁰⁰²⁾	38-1436
$\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	3.1260	2.7077	50-0201
$\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	3.1367	2.7165	75-0158
$\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{1.5+x}$	3.1180	2.7010	52-1435

Из таблицы видно, что с увеличением концентрации допирующего элемента параметр решетки оксида циркония растет. В случае оксида церия параметр решетки увеличивается при допировании f -элементами и уменьшается при допировании p -элементами.

Важная особенность таких оксидов – высокая подвижность кислорода решетки с одновременно низкой электронной проводимостью, что позволяет использовать их в качестве электролитов ТОТЭ.

1.3.2. Оксиды со структурой перовскита

Структурный тип перовскита ABO_3 имеют многие соединения с кубической, либо слабо искаженной структурой [61]. Искажение идеальной кубической структуры оксидов в результате допирования приводит к образованию тетрагональных, гексагональных, орторомбических и моноклинных фаз со структурой перовскита.

Кристаллическая структура перовскита $CaTiO_3$ впервые была описана в 1925г. Бартом. Было предложено рассматривать её в рамках кубической пространственной группы симметрии $Pm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки порядка 3.84\AA . Атомы кальция занимают вершины элементарного куба, атом титана располагается в центре, атомы кислорода распределены по центрам граней. Центральный атом Ti окружен шестью атомами O и восьмью атомами Ca . Подробное исследование показало, что перовскит может иметь и более сложные кристаллические структуры, вызванные «качанием» октаэдров относительно всех трех ортогональных осей координат. Так, Говард и Стоукс [62] предложили 15 различных вариантов для описания искажений структуры перовскитов, которые приводят к образованию ромбических, тетрагональных и моноклинных элементарных ячеек.

Важной особенностью перовскитов является их способность к многочисленным изоморфным замещениям элементов как в А, так в В позициях. Структура перовскита способна аккумулировать в себе большое количество различных типов элементов в различной степени окисления, что дает широкие возможности для химического дизайна данных материалов. Поэтому в настоящее время появляются все новые перовскитные материалы с самыми разнообразными физико-химическими свойствами [63].

Для использования в качестве компонентов ТОТЭ могут применяться перовскитные материалы содержащие ионы переходных металлов и редкоземельные ионы. В частности, в $LaNiO_3$, содержащем Ni^{3+} в низкоспиновом состоянии, наблюдается коллективное взаимодействие d-электронов, что приводит к возникновению электронной проводимости, а изоморфное замещение катионов в позициях А и В приводит к возникновению кислородных вакансий и, соответственно, увеличению кислородной проводимости.

1.3.3. Силикаты лантана со структурой апатита

Описанный Вернером в 1788 г. фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, положил начало исследованиям широкого класса изоструктурных соединений. Многообразие элементного состава таких соединений, широкий спектр структурных особенностей и физико-химических свойств постоянно поддерживает интерес к поиску новых возможностей их применения [64]. Кристаллическая структура апатита образована сеткой тетраэдров $[\text{VO}_4]$, между которыми размещены ионы А и дополнительные подвижные анионы кислорода, локализованные вдоль одномерных каналов. На Рис. 6 схематично изображена структура апатита с каналами вдоль кристаллографической оси *c*.

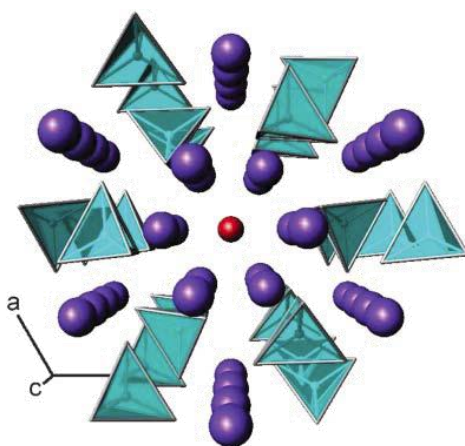


Рис. 6. Структура апатита $\text{A}_{10-x}(\text{VO}_4)_6\text{O}_{2\pm z}$ [65]
тетраэдры - VO_4 ; пурпурные сферы – элемент А; красная сфера – О в канале

Твердые электролиты со структурой апатита $\text{A}_{10-x}(\text{VO}_4)_6\text{O}_{2\pm z}$ (А – ионы щелочноземельных или редкоземельных металлов; В = Si, Ge) представляют собой новый класс кислородных проводников, высокая проводимость которых была обнаружена относительно недавно. Изоморфно замещая катионы в А и В позициях, можно регулировать концентрацию подвижных анионов и размер канала проводимости. В результате допирования удается получить электролиты с проводимостью $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ См/см² при 700-800°С. Недостатком систем со структурой апатита являются высокие температуры их синтеза – выше $\sim 1700^\circ\text{C}$. Механическая активация позволяет не только снизить температуру спекания, но и провести низкотемпературный механохимический синтез соединений со структурой апатита. Однако работ по синтезу изоморфно-замещённых систем с высокой кислородной проводимостью и возможностям их применения в качестве компонентов ТОТЭ в литературе не много, что делает актуальным их развитие.

1.4. Применение метода ПЭМВР

В настоящее время ни одно научное исследование, связанное с кристаллическими веществами, не может быть достаточно полным без привлечения методов просвечивающей электронной микроскопии. Данный метод основан на возможности получения электронно-микроскопических изображений, анализ которых позволяет говорить о морфологии и особенностях структуры исследуемых веществ. Путем прямого разрешения атомных рядов можно определять структуру границ и дефектов дисперсных кристаллических фаз, исследовать межфазные взаимодействия, а также наблюдать степень загрязнения поверхности частиц образцов.

Спектр возможностей исследования не ограничивается только получением электронно-микроскопических изображений и зависит от комплекса оборудования конкретного прибора. Так, применение энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) позволяет определять элементный состав образца с локальностью от десятков микрон до нескольких нанометров, современные установки проведения микроанализа позволяют строить картирование образца по элементам.

Информация о локальном элементном составе образца, а также информация о наблюдаемых межплоскостных расстояниях позволяет с достаточно высокой степенью достоверности определить фазовый состав образцов, что в совокупности с методами математического моделирования электронно-микроскопических изображений дает максимально полное описание структуры образца, которое может быть использовано при интерпретации данных, полученных другими физико-химическими методами.

Таким образом, выбор основного метода исследования диссертационной работы связан с очевидной сложностью исследуемых систем. Химический состав многокомпонентных оксидов не всегда полностью определяет их физико-химические свойства, особенно при формировании микро- и нано- композитов. Различия свойств при одинаковом химическом и фазовом составе оксидных систем, полученных при использовании различных подходов, в ряде случаев обусловлена микроструктурными особенностями полученных материалов. Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет связать микро- и наноструктурные особенности композитных многокомпонентных оксидных материалов и их физико-химические свойства.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ

2.1. Объекты исследования

В настоящее время актуальными для катализа, материаловедения и химии твердого тела являются фундаментальные проблемы дизайна и характеристики нанокompозитных и наноструктурированных материалов. Интерес к таким материалам возникает при необходимости создания нового поколения многофункциональных и высокоэффективных катализаторов, устройств генерирования и преобразования энергии, включая водородную энергетику и возобновляемые источники энергии – топливные элементы, мембранные реакторы для получения синтез-газа и водорода [66, 67, 68, 69, 70]. Специфика функциональных характеристик наноструктурированных и нанокompозитных материалов во многом определяется структурными особенностями материалов на атомном уровне – дефектностью кристаллической структуры, доменными и межфазными границами, перераспределением элементов между различными фазами. В частности, для нанокompозитных плотных мембран, состоящих из материалов с преимущественно электронной проводимостью (металлов, оксидов со структурой перовскита) и ионной проводимостью (типичных ионных проводников – допированных диоксидов церия или циркония) диффузионная подвижность кислорода существенно превышает аддитивную величину, что с феноменологической точки зрения объясняется сопряжением ионных и электронных токов на межфазных границах [71,72,73]. Использование композитов флюорит + шпинель [71,74] или перовскит + флюорит [75] с топливной (анодной) стороны мембраны позволило обеспечить стабильность фазового состава в реальных условиях работы мембранных реакторов получения синтез-газа путем селективного окисления метана кислородом, выделяемым из воздуха через кислородпроводящую мембрану.

В настоящее время в мире проводятся интенсивные исследования по созданию нового поколения твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих при пониженных (600-700°C) температурах. Решение этой задачи связано, в частности, с использованием вместо традиционной системы Y-Zr-O (YSZ) **новых типов твердых электролитов** на основе допированного гадолинием диоксида це-

рия (GDC), допированного скандием диоксида циркония (ScDZ), твердых электролитов на основе силикатов лантана. Помимо этого, решаются вопросы, связанные с созданием катодных и анодных материалов, способных эффективно активировать молекулярный кислород и углеводороды в данной температурной области, и обладающих необходимой химической и фазовой устойчивостью при контакте с воздухом или топливной смесью при условии высокой каталитической способности [76].

Для известных **катодных материалов** твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе композитов (перовскит La-Sr-Mn-O (LSM) + твердый электролит Y-Zr-O (YSZ)), повышенная эффективность их работы объясняется развитой трехфазной границей воздух-композит-электролит, необходимой для эффективной трансформации молекул O₂ в ионы O²⁻ и электроны [77, 78]. В среднетемпературной области традиционная катодная система не обеспечивает высокую производительность вследствие низкой подвижности кислорода в решетке. Поэтому в качестве новых материалов для катодных систем предлагаются как однофазные сложные перовскитные системы (на основе допированных ферритов, кобальтитов и никелатов лантана или их комбинаций), так и композитные системы, состоящие из частиц перовскитной фазы с высокой электронной проводимостью и частиц электролита с высокой ионной проводимостью. Использование катодных композитов перовскит (La-Sr-Fe-Ni(Co)-O, LSFN(C) - флюорит (GDC), особенно в варианте нанесения на электролит YSZ слоев с последовательно изменяющимся составом, позволяет решить проблему несоответствия коэффициентов термического расширения перовскитов и YSZ, а также предотвратить миграцию катионов лантана из перовскита в электролит YSZ, приводящее к образованию изолирующих слоев цирконата лантана [79,80,81].

Традиционные композитные **анодные материалы** высокотемпературных ТОТЭ - Ni/YSZ, обладают высокой эффективностью в окислении водорода и трансформации метана в синтез-газ при высоких температурах и больших избытках пара. Усложнение состава такого композитного кермета (композиция металла с оксидной керамикой) путем добавления оксидов с высокой подвижностью кислорода (допированный диоксид церия, церий-циркониевые твердые растворы и/или сложные перовскиты – допированные хроматы никеля), а также промотирование металлами платиновой группы позволяет повысить его активность в паровой кон-

версии метана в среднетемпературной области и обеспечить стабильную активность в смесях с малым избытком пара за счет развития границы металл-оксид [82, 83, 84]. В то же время, проблема устойчивости анодных материалов к примеси сернистых соединений в природном газе остается достаточно острой [85] и требует разработки новых типов наноструктурированных анодов среднетемпературных топливных элементов, не отравляемых примесями серы.

Проблемы реализации углекислотной конверсии метана обусловлены также сильным зауглероживанием катализаторов, кроме того, эта реакция является эндотермической – требует дополнительных расходов тепла [86]. Эти проблемы могут быть решены в комбинированном процессе кислородной/паровой-углекислотной конверсий метана [87]. Одновременное осуществление экзотермической кислородной конверсии и углекислотной конверсии позволяет снизить энергетические расходы и препятствует зауглероживанию, также как и добавление некоторого количества пара, и позволяет регулировать состав синтез-газа. Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективными системами для разработки нового поколения высокоэффективных наноструктурированных катализаторов комбинированной углекислотной конверсии метана являются кластерные образования на основе никеля и платиновых металлов (Pt, Ru) [88].

Большая устойчивость к зауглероживанию и высокая активность нанесенных металлов обеспечиваются за счет стабилизации металлических наночастиц в матрицах оксидов с высокой кислородной подвижностью (сложные оксиды Ce-Zr-O) [89], перовскиты La-Sr-Fe(Co)-O, La-Ca-Ru-Ni-O, Ca-Sr-Ti-O и т.д. [34,90,91]), что объясняется участием кислорода носителя в газификации предшественников кокса. Образование наночастиц сплавов Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Pt(Ru,Rh) на различных носителях [92] повышает активность в целевой реакции и стабильность катализаторов в отношении зауглероживания, что объясняется как эффектом разбавления ансамблей атомов никеля, так и изменением прочности связи и реакционной способности атомов кислорода и углерода при образовании сплавов. Такие наночастицы сплавов могут образовываться как непосредственно в реакционной среде, так и в процессе восстановительной активации сложных оксидных предшественников [91].

Другой важной задачей, требующей решения для практического применения материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью в ТОТЭ, является

снижение их стоимости, поскольку чистые соли редкоземельных элементов достаточно дороги. Поэтому непосредственный практический интерес представляло изучение возможности синтеза нанокompозитов $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ – допированный CeO_2 с использованием дешевых и доступных промышленных смесей соединений лантаноидов, содержащих как церий, так и другие лантаноиды (La, Pr, Nd, Sm и др).

Таким образом, несмотря на достигнутые практические успехи, фундаментальные основы дизайна нанокompозитных и наноструктурированных материалов продолжают оставаться актуальной проблемой гетерогенного катализа и материаловедения. Это объясняется недостатком информации о зависимости специфической атомной структуры и локального состава доменных/межфазных границ от состава и структуры, входящих в состав нанокompозитов фаз и размеров их доменов, влияющих на перераспределение элементов между наночастицами в процессе формирования из них реальных элементов устройств (слоев и пр.). В том числе, отсутствуют систематические исследования таких систем методами просвечивающей электронной микроскопии.

Настоящая работа направлена на изучение закономерностей генезиса структуры систем с высокой ионной и электронной проводимостью на основе комплексных перовскитов – ферритов, кобальтитов, никелатов и манганитов лантана и их комбинаций, а также нанокompозитов из электронных проводников (перовскитов, никеля) и кислородпроводящих среднетемпературных твердых электролитов со структурами флюорита или апатита. Исследование генезиса структуры методами ПЭМВР предполагает изучение влияния различных методов приготовления, влияния температурной обработки и реакционной среды на структурные особенности и физико-химические свойства объектов исследования.

Выбранные системы целесообразно разбить на три основные группы, согласно их функциональным назначениям:

- электролиты – допированные оксиды церия, циркония (флюориты) и модифицированные силикаты лантана (оксоапатиты);
- катодные материалы – перовскиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$, ($\text{M} = \text{Mn}; \text{Ni-Fe}; \text{Fe-Co}$) нанокompозиты перовскитов с флюоритами (допированный CeO_2) и оксоапатитами LaSiMO ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Fe}$);

- анодные материалы – традиционные композиции NiO/YSZ(ScCeSZ), модифицированные комплексными оксидами со структурой флюорита и/или перовскита с высокой кислородной подвижностью в сочетании с металлами платиновой группы.

2.2. Методы синтеза компонентов ТОТЭ

Образцы для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии были получены сотрудниками лаборатории катализаторов глубокого окисления Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН под руководством д.х.н., проф. Садыкова В. А.

Нанокристаллические однофазные сложные оксиды со структурными типами перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN_x), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSMCr), $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LPMCr), $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_{3-\delta}$ (LST); флюорита $\text{A}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (A=Gd, Pr, Sm), $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.05}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$ (ScCeSZ), $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-y}$ (YSZ); апатита $\text{La}_{10-y}\text{Sr}_y\text{Si}_{6-x}(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{O}_{26+z}$ (LSSi, LSiAl(Fe)) были приготовлены с использованием оптимизированных процедур синтеза через разложение сложноэфирных предшественников (метод Пекини), золь-гель метод, механохимическую активацию и в условиях сверхкритических спиртов [93, 94].

Метод Пекини [95] является одним из перспективных методов синтеза нанокристаллических сложных оксидов в виде плотных слоев или высокодисперсных порошков [96, 97]. Данный метод был применен как в варианте двухстадийного синтеза (синтез перовскитной фазы в нанодисперсном состоянии и разложение суспензии данной фазы в растворе предшественников флюоритной фазы), так и при одностадийном процессе получения нанокомпозита в процессе разложения многокомпонентного полимеризованного предшественника. Процедуры синтеза композитных материалов включали мощную ультразвуковую обработку смеси нанокристаллических оксидов в органических растворителях (изопропанол, ацетон) с последующим спеканием.

Двухстадийный вариант метода Пекини был использован и для синтеза нанокомпозитов со смешанной ионно-электронной проводимостью, состоящих из фаз $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ и диоксида церия, допированного катионами гадолиния или празеодима [98]. В данном варианте синтеза полученный по первой стадии ультрадис-

персний порошок $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ был диспергирован в водном растворе полимерного предшественника допированного CeO_2 , упаривание которого приводило к образованию твердой полимерной сложноэфирной матрицы с равномерно распределенными в ней наночастицами перовскита. Нанокompозитный оксидный материал был получен путем разложением на воздухе данной матрицы с последующим отжигом при повышенных температурах.

Анодные композитные материалы, состоящие из NiO, электролита YSZ и сложных оксидов, обладающих высокой кислородной подвижностью со структурами перовскита (La-Pr-Mn-Cr-O) и флюорита (Me-Ce-Zr-O, Me = Pr, Sm, La) были получены различными способами с вариацией состава и соотношения фаз. Содержание компонентов в композитах варьировалось в пределах: NiO 10–60 вес.%, YSZ 10-35 %, сложного оксида со структурой флюорита или перовскита – 10-90 вес.%. Небольшое количество (около 1%) металлов платиновой группы (Pd, Pt, Ru) было нанесено методом пропитки по влагоемкости из растворов соответствующих солей с последующей сушкой и прокалкой при 800°C. Нанокompозиты были синтезированы с использованием различных методов синтеза: 1. пропитка смеси оксидов NiO+YSZ растворами полимерных сложноэфирных (лимонная кислота + этиленгликоль) предшественников многокомпонентных оксидов; 2. приготовление нанокompозитных систем с использованием модифицированного метода Пекини из общего полимерного предшественника; 3. пропитка смеси оксидов NiO+YSZ смешанными нитратными растворами солей катионов, соответствующих составам сложных оксидов. Ni/YSZ и Ni/ScSZ были приготовлены с использованием коммерческих источников NiO и допированного диоксида циркония с использованием традиционных процедур. В качестве основных добавок вводили флюоритоподобные (Pr(2%)-Gd(18%)-Ce-O; Gd(20%)-Ce-O; Ce(50%)-Zr(50%)-O) и перовскитоподобные (La-Pr-Mn-Cr-O) смешанные оксиды путем пропитки композитов водными или метанольными растворами полимерных сложноэфирных (уксусная кислота – этиленгликоль) предшественников с последующей сушкой и прокалкой при 800°C. Оксид меди и палладий вводили последующей пропиткой растворами PdCl_2 или нитрата меди.

Для повышения дисперсности никеля в композитном аноде и однородности пространственного распределения всех компонентов был использован метод, ана-

логичный двухстадийному методу Пекини при получении катодных нанокompозитов. В этом случае высокодисперсный образец твердого электролита (35 вес.%) был диспергирован в водном растворе полимерного предшественника перовскитоподобного оксида La-Sr-Pr-Mn-Cr-O, куда также вводился нитрат никеля (в расчете на 30 вес.% Ni в конечном композите).

Для приготовления допированных силикатов лантана со структурой апатита применяли метод механохимической активации в планетарной мельнице АГО-2 (1200 об/мин, диаметр шаров – 8 мм, объем 150 мл), отношение массы образца к массе шаров – 1/20. При необходимости использовали метод Пекини с пиролизом при 600°C. Механохимически обработанную смесь прокаливали при температурах 900°C и 1200°C [99].

При приготовлении образцов по методу Пекини на стадии смешения компонентов использовали растворы нитратов солей металлов (Me) и тетраэтоксилана в этаноле с комплексообразователем – лимонная кислота (ЛК), этиленгликоль (ЭГ) и этилендиамин (ЭДА) в соотношении ЛК:ЭГ:Me 3:15.2:1 или ЛК:ЭГ:ЭДА:Me 3.75:11.25:3.75:1. ЛК и соли металлов растворяли в этиленгликоле при 80°C и в дистиллированной воде при комнатной температуре, соответственно, приготовленные растворы смешивали при комнатной температуре, затем добавляли в ЭДА. Приготовленный раствор в течении часа взбалтывали ультразвуковым диспергатором и затем сушили 24 час при 70°C до образования геля. Гель прокаливали при температурах 25-700°C.

При использовании механохимической обработки исходные оксиды (гидроксиды, или карбонаты) смешивали в планетарной мельнице АГО-2 в соотношении по весу компоненты/стальной шар порядка 12/200, затем прокаливали до требуемых температур.

Еще один метод приготовления смешанных оксидов - использование сверхкритических спиртов для синтеза различных твердых оксидов позволяет проводить процесс в непрерывных, масштабируемых условиях, в результате чего образуются наночастицы оксидов. Данный метод успешно применяется для синтеза различных неорганических материалов (металлов, полупроводников, нитридов, оксидов и т.д.) с контролируемым размером частиц, сложным составом и структурой. Синтез в сверхкритических спиртах включает в себя такие преимущества, как обеспечение

высокой удельной поверхности оксида, пространственной однородности распределения элементов [100], а также легкость масштабирования процесса, являясь привлекательной технологией получения наноматериалов с контролируемыми объемными и поверхностными свойствами. В частности представляет интерес синтез Ce-Zr оксидов с нанесенным оксидом никеля однородным пространственным распределением элементов в доменах оксидных фаз.

Образцы Ce-Zr оксидов были получены сольвотермальным методом с использованием сверхкритического изопропанола ($T_{\text{крит}}=235.1^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит}}=4.76$ МПа) в реакторе проточного типа. В качестве исходных веществ использовали $\text{Zr}(\text{O}i\text{Bu})_4$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворы предшественников церия и циркония готовили растворением в изопропанол. В раствор предшественника Zr добавляли двукратный мольный избыток ацетилацетона. В раствор оксихлорида циркония помимо ацетилацетоната вносили 5-кратный мольный избыток муравьиной кислоты. Полученные растворы предшественников смешивали в соотношении необходимом для получения в конечном продукте отношения Ce/Zr=1. Смесь вводили в смеситель со скоростью 5 мл/мин. В этот же смеситель подавали предварительно нагретый спирт ($T=300^{\circ}\text{C}$) со скоростью 9 мл/мин. Синтез проводили при температурах 400-480⁰C и давлении 120-140 атм. После выхода из реактора и сброса давления продукт охлаждали в теплообменнике и собирали в накопительной емкости. Для отделения твердого продукта от маточного раствора использовали метод декантации. Полученные осадки сушили и прокачивали при температуре 600⁰C в течение 2 часов. На полученные оксиды наносили Ni из раствора нитратов [101].

2.3. Методы исследования физико-химических свойств образцов

Для детального описания физико-химических свойств полученных образцов были использованы различные методы в сотрудничестве с лабораториями Института катализа СО РАН, Института ядерной физики СО РАН, зарубежными коллегами.

Химический анализ образцов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 4300DV.

Рентгеновские дифракционные картины были с использованием монохроматизированного излучения Cu K_{α} ($\lambda=1.5418$ Å) на дифрактометрах URD-6M

(Германия) в области углов 2θ 8-60° с шагом 0.01°, Dron-3M с вторичным монохроматором, ARL' TRA θ - θ (Thermo, Швейцария) с Si(Li) полупроводниковым детектором и холодильником Пельтье, D8 Advance (Bruker, Германия) в интервале 2θ углов 5-90° или 10-50° с шагом 0.05° временем накопления 3 с.

Удельную поверхность образцов определяли из данных экспрессного варианта метода БЭТ в проточной установке СОРБИ N.4.1. Для определения количества адсорбированного газа (аргона) использовали метод термодесорбции.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu FTIR-8300 в диапазоне 300-6000 cm^{-1} ,

Общая электропроводность образцов была измерена на воздухе с использованием прибора 4284 A Precision LCR Meter.

Поверхностную/решеточную подвижность кислорода характеризовали динамической степенью изотопного обмена кислорода с использованием статической установки с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы в соответствии с описанными в [96,102] процедурами. Перед проведением изотопных экспериментов образец предварительно тренировали на воздухе при 650°C в течение 2 часов, затем подвергали вакуумной ($p \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ торр) обработке при 50°C в течение 90 минут. В динамических экспериментах устанавливался температурный режим со скоростью нагрева реактора 5°C /мин от 100 до 750°C. Для проведения изотермических экспериментов на образце выбирались 2-3 температуры на основе данных, полученных в предваряющем динамическом измерении.

Для характеристики изменения изотопных переменных использовалась динамическая степень изотопного обмена X_s , выражающая текущее количество обменявшегося кислорода в образце в монослоях:

$$X_s = \lambda_s (\alpha^\circ - \alpha) / (\alpha - \alpha^\circ_s), \text{ где}$$

α° – начальная фракция атомов ^{18}O в газовой фазе;

α – текущая фракция атомов ^{18}O в газовой фазе, $\alpha = 2x_1 + x_2$

x_1 и x_2 – доли молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$;

α°_s – начальная фракция атомов ^{18}O в оксиде.

$\lambda_s = N/N_s$ (число монослоев),

N – число количество атомов кислорода в газовой фазе;

N_s – число способных к обмену атомов кислорода в монослоях оксида.

Электрохимические характеристики ячейки ТОТЭ измеряли для предварительно приготовленной и обработанной таблетки из стандартной полуячейки NiO-YZC/YZC(ScYSZ)/катод с нанесённым функциональным слоем или без него. Схематично установка представлена на Рис. 7, детально процедура подготовки и проведения эксперимента описана в работах [103] и [96]. Водород подавался на анодную сторону таблетки, ячейка тестировалась при 700, 750, 800°C

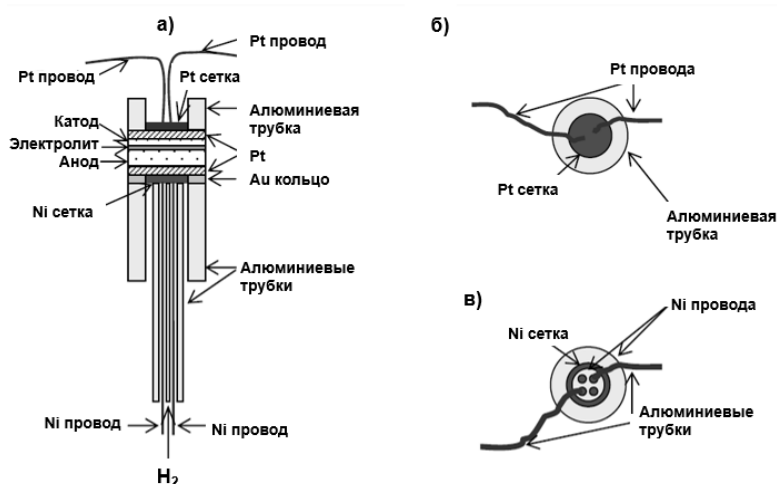


Рис. 7. Схема установки для определения характеристик ячейки ТОТЭ: а) поперечное сечение, б) верхняя и в) нижняя сторона установки [103]

Каталитические свойства анодных материалов были изучены в реакции паровой и углекислотной конверсии метана и этанола, в разбавленных и концентрированных смесях, в области температур 500-850°C в проточном реакторе при малых временах контакта (10-50 мс) для фракции катализаторов 0.2-1 мм, полученной раздавливанием и растиранием таблеток, спеченных при разных температурах. Кроме того, были изучены процессы термопрограммированной десорбции кислорода, восстановления водородом или метаном в интервале температур 25-900°C (скорость нагрева 5-10°/мин) в проточных установках, оснащенных кварцевыми микрореакторами, катарометрами и ИК-абсорбционным анализатором ПЕМ-2М с использованием методик, описанных в [96,102,104].

2.4. Методика проведения электронно-микроскопических исследований

Исследование образцов проводили на комплексной установке, включающей в себя просвечивающий электронный микроскоп, оснащенный CCD камерой и

оборудованием для проведения энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX).

Электронный просвечивающий микроскоп JEM-2010 (JEOL, Япония) имел ускоряющее напряжение 200 кВ и позволял получать изображения с разрешением по решетке 1.4 Å. Микроскоп был оснащен приставкой для проведения локального рентгеновского анализа элементного состава образцов (EDX) – энергодисперсионный EDAX спектрометр «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии порядка 130 эВ. Расчет атомного состава по полученным спектрам проводили с использованием встроенного функционала программы. Изображения STEM получали на электронном микроскопе JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония), оснащенном EDX спектрометром для локального элементного анализа и возможностью картирования состава образца по элементам.

2.4.1. Получение экспериментальных данных методами ПЭМВР

Исследование объектов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения состоит из следующих основных этапов:

- подготовка образца и нанесение на подложку;
- подготовка микроскопа к проведению исследования;
- получение электронно-микроскопических изображений и спектров EDX;
- обработка полученных изображений и спектров.

Далее приведено краткое описание каждого этапа эксперимента.

Предварительно очищенный излучатель ультразвукового диспергатора смазывался спиртом, в который помещали небольшое количество образца. Плавно увеличивая мощность излучения, добивались распыления взвеси образца в спирте в виде тумана, который собирался на медную дырчатую подложку.

Далее подложка с нанесенным образцом устанавливалась в держатель, который помещался в камеру предварительной откачки (шлюз). При достижении требуемого уровня вакуума держатель вставлялся в колонну микроскопа, после чего проводилась предварительная настройка электронного микроскопа. На малых увеличениях (300-500х) находилась область, пригодная для исследования, затем на увеличении 50000 положение держателя сдвигали по высоте в область стандартно-

го фокуса, далее на увеличениях порядка 600-800 тыс. настраивался стигматор объективной линзы.

Исследование образца начинали на низких увеличениях (10-50 тыс.), при этом проводился общий обзор образца, и определялись характерные для него морфологические особенности. Характерные и информативные участки образца фотографировали с использованием CCD камеры. Электронно-микроскопические изображения на увеличениях 10-150 тыс. использовали для определения морфологии образца. Данные о кристаллической структуре образца получали на увеличениях 400-800 тыс. Электронную микродифракцию от интересующей области образца (SAED) получали при длине камеры 40 см. Калибровку камеры производили по известным межплоскостным расстояниям для напылённого на дырчатую подложку частиц золота.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ состава частиц образца проводили в узком пучке таким образом, чтобы основная область пучка фокусировалась в области интересной для исследования. Интегральный спектр получали в широком пучке, при необходимости образец перемещался в процессе накопления сигнала. Калибровка положения проводилась по K-линиям меди и алюминия.

Обработку полученных электронно-микроскопических изображений проводили с использованием программы Gatan DigitalMicrograph. Данная программа позволяет проводить Фурье-анализ области изображения (быстрое Фурье преобразование FFT); его фильтрацию (инверсия FFT или IFFT); создание изображения дифракции выделенной области, по которой, с использованием дополнительных скриптов, определяли периодический мотив изображения кристаллической структуры.

Полученные данные о наблюдаемых межплоскостных расстояниях соотносились с кристаллографическими характеристиками объектов исследования, опубликованными в базах данных: X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD и ICSD-for-WWW(база данных Fachinformationszentrum(FIZ),Karlsruhe,Germany,2003-2010).

Расчет состава образцов из EDX спектров проводили по встроенным в программу методикам. Для некоторых случаев рассчитанные данные не могли определяться однозначно. В частности, L-линии Zr и M-линии Pt расположены по энерги-

ям ближе фактического разрешения спектрометра, и для определения состава использовали L-линии Pt и K-линии Zr с учетом корреляционных коэффициентов.

Для сложных многокомпонентных оксидов расчет элементного состава проводили следующим образом. Из химического состава, определенного независимым методом и состава образца по интегральному EDX анализу с широкой области определяли корреляционные коэффициенты для каждого элемента. Состав участка образца по точечному микроанализу рассчитывали с учетом полученных коэффициентов. Для примера, при расчете состава композитов LaSrFN+GDC состава

A %вес $\text{La}_{x1}\text{Sr}_{x2}\text{Fe}_{y1}\text{Ni}_{y2}\text{O}_{3-\delta}$ + B %вес $\text{Ce}_{z1}\text{Gd}_{z2}\text{O}_{1.9}$
использовали следующие формулы:

$$A = \frac{C(\text{La}) * \text{Mr}(\text{La}) + C(\text{Sr}) * \text{Mr}(\text{Sr}) + C(\text{Fe}) * \text{Mr}(\text{Fe}) + C(\text{Ni}) * \text{Mr}(\text{Ni}) + 3 * \text{Mr}(\text{O})}{C(\text{La}) * \text{Mr}(\text{La}) + C(\text{Sr}) * \text{Mr}(\text{Sr}) + C(\text{Fe}) * \text{Mr}(\text{Fe}) + C(\text{Ni}) * \text{Mr}(\text{Ni}) + C(\text{Ce}) * \text{Mr}(\text{Ce}) + C(\text{Gd}) * \text{Mr}(\text{Gd}) + (3 + 1.9) * \text{Mr}(\text{O})} * 100 ;$$

$$B = \frac{C(\text{Ce}) * \text{Mr}(\text{Ce}) + C(\text{Gd}) * \text{Mr}(\text{Gd}) + 1.9 * \text{Mr}(\text{O})}{C(\text{La}) * \text{Mr}(\text{La}) + C(\text{Sr}) * \text{Mr}(\text{Sr}) + C(\text{Fe}) * \text{Mr}(\text{Fe}) + C(\text{Ni}) * \text{Mr}(\text{Ni}) + C(\text{Ce}) * \text{Mr}(\text{Ce}) + C(\text{Gd}) * \text{Mr}(\text{Gd}) + (3 + 1.9) * \text{Mr}(\text{O})} * 100 ;$$

$$x1 = \frac{C(\text{La})}{C(\text{La}) + C(\text{Sr})} ; x2 = \frac{C(\text{Sr})}{C(\text{La}) + C(\text{Sr})} ; y1 = \frac{C(\text{Fe})}{C(\text{Fe}) + C(\text{Ni})} ; y2 = \frac{C(\text{Ni})}{C(\text{Fe}) + C(\text{Ni})} ; z1 = \frac{C(\text{Ce})}{C(\text{Ce}) + C(\text{Gd})} ; z2 = \frac{C(\text{Gd})}{C(\text{Ce}) + C(\text{Gd})} ;$$

где C – атомное содержание элемента из EDX спектра, Mr – атомный вес элемента.

Ошибка, возникающая при указанных операциях, может быть достаточно высокой, особенно при низком содержании элемента, и в каждом конкретном случае может колебаться от 10 до 50 %. Однако информацию о соотношении элементов в многокомпонентных системах на качественном уровне извлечь из EDX спектров можно с хорошей достоверностью. Данная методика расчетов была апробирована автором для многокомпонентных Mo-V-Te-Nb-O катализаторов селективного превращения пропана [105].

2.4.2. Построение моделей кристаллических структур

Генерация начальных моделей кристаллических структур проводилась по координатам атомов решетки, взятых из баз данных или литературных источников.

Модели массивных объектов (до нескольких тысяч атомов) с определяемыми последующими задачами моделирования размерами и ориентацией создавались в программах HyperChem, CaRIne Crystallography 3.1 и CrystalMaker 2.3.2. С использованием программы CaRIne Crystallography 3.1 и SingleCrystall 2.1.0 проводили построение модельных дифрактограмм для сравнения положений рефлексов с полученными при использовании DigitalMicrograph.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОТЭ

В данной работе были поставлены задачи по исследованию методами ПЭМВР генезиса структуры стабилизированных оксидов циркония и церия, а также определение условий гомогенности распределения допирующего катиона. Были исследованы оксиды, близкие к структуре флюорита, на основе допированных оксидов циркония и церия, приготовленных по различным методикам и прокаленных при различных температурах, а также оксиды со структурой апатита на основе силикатов лантана, полученных с использованием методов механохимической активации.

3.1. Формирование и стабилизация допированных оксидов церия и циркония

Для изучения формирования кристаллической структуры флюоритоподобных оксидных систем в качестве объектов исследования были выбраны высушенные на воздухе при комнатной температуре гидроксильные предшественники допированного оксида циркония, прокаленные при промежуточных температурах оксиды, и, в итоге, оксиды, прокаленные при высоких температурах:

- ScSZ – высушенный на воздухе гидроксид $Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O(OH)_x \times nH_2O$;
- GdSZ – прокаленный при $180^\circ C$ оксид состава $Zr_{0.89}Gd_{0.1}Ce_{0.01}O_x$;
- YSZ – прокаленный при $500^\circ C$ оксид состава $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_x$;
- LnCeZr – прокаленные оксиды $Ln_{1-x}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_xO_{2-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Sm+Pr)

Исследование указанных допированных оксидов интересно не только с точки зрения их индивидуальности – полученные данные будут использованы при создании композитных материалов, составляющих основу для катодов и анодов твердооксидных топливных элементов.

3.1.1. Предшественник ScSZ

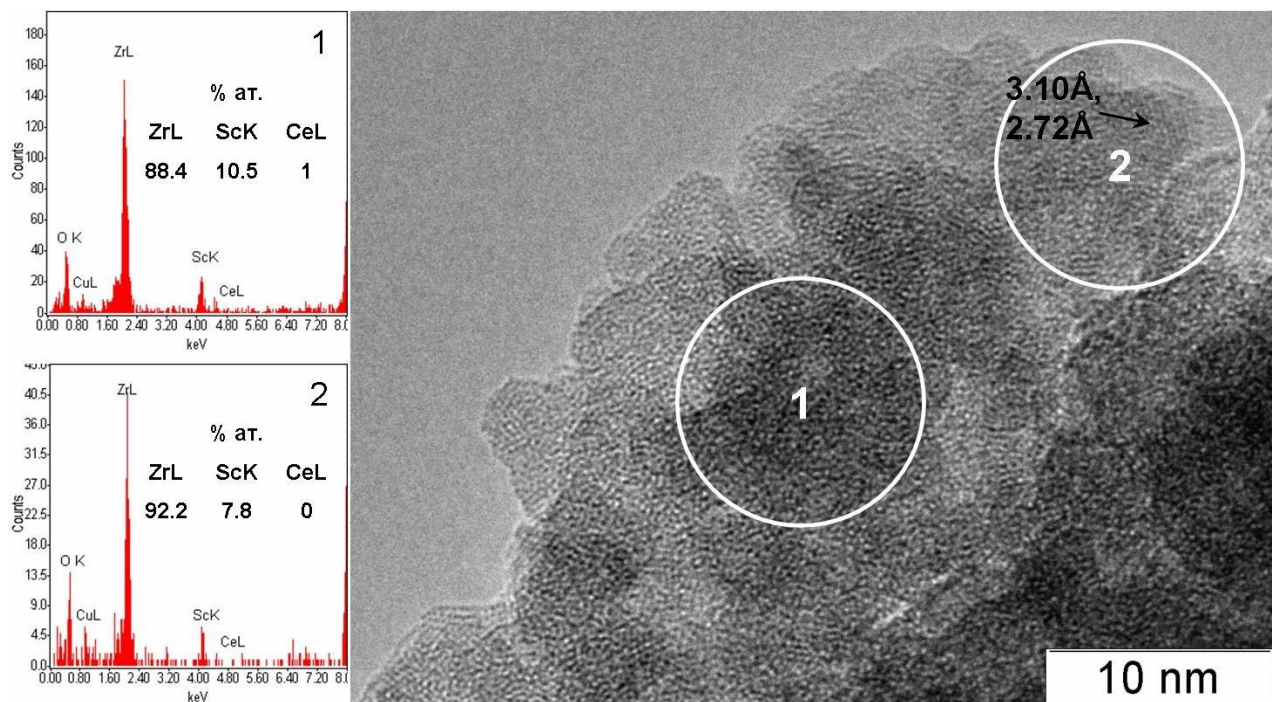
Предшественник ScSZ представляет собой смесь крупных плотных агрегатов с размерами от 200 до 500 нм. Частицы, образующие агрегаты, аморфизованы и в основном не имеют четкой огранки и границ между составляющими агрегатов (Рис. 8.б.). Энерго-дисперсионный анализ крупных агрегатов показывает в основном одинаковый состав – как для крупных агрегатов. Однако, в пределах одного

агрегата наблюдается неравномерность распределения допирующих катионов. Так, в более темной по контрасту области 1 наблюдается повышенное содержание церия и скандия, по сравнению с краем (область 2). При этом в области 2 при детальном рассмотрении можно увидеть присутствие кристаллической составляющей, о чем свидетельствуют упорядоченные области с размером порядка 2-3 нм. Наблюдаемые межплоскостные расстояния 2.72Å и 3.11Å близки к расстояниям между соответствующими плоскостями (200) и (111) кубической фазы допированного ZrO₂.

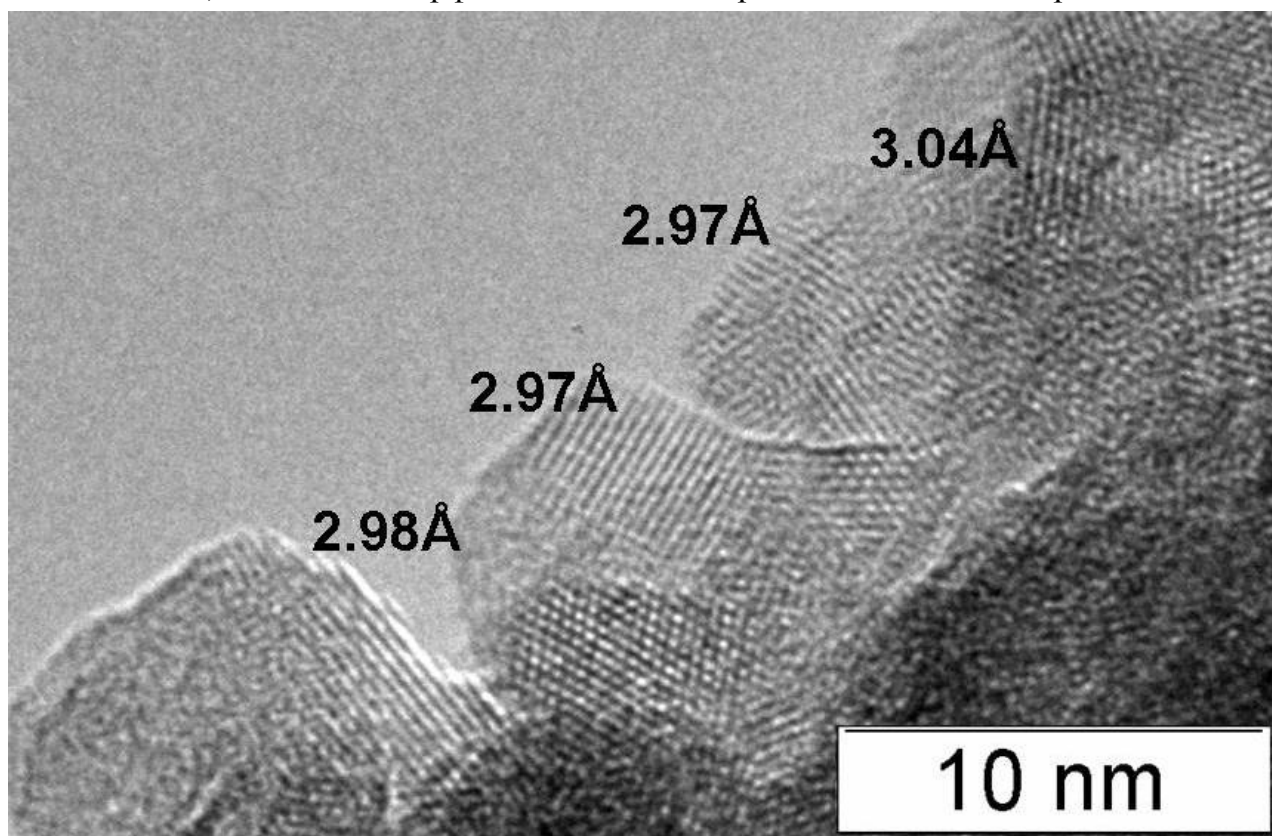
После длительного воздействия узконаправленным пучком электронов в колонне микроскопа на поверхности агрегата происходит образование кристаллитов с размерами более 2-4 нм. Локальный разогрев в области воздействия возможен до 100-200°C, не стоит забывать и о том, что в колонне микроскопа поддерживается вакуум порядка 10⁻⁶Па и через образец подвержен воздействию свободных электронов с высокой кинетической энергией. Этих факторов оказывается достаточно для удаления из приповерхностных слоев агрегатов гидроксильных групп и молекул воды с образованием кристаллических частиц.

Наблюдаемые межплоскостные расстояния 2.97-2.98Å, указанные на рисунке, коррелируют с известными по базе данных расстояниям между плоскостями (101) тетрагональной фазы состава Zr_{0.92}Sc_{0.08}O_{1.96} [106].

Таким образом, формирование кристаллической фазы допированного оксида циркония начинается с образования приповерхностных наноразмерных кристаллитов близкого состава и структуры.



а) исходное аморфное состояние гидроксида и EDX спектры



б) тоже место образца после воздействия узконаправленным пучком электронов

Рис. 8. Высушенный $Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O(OH)_x \cdot nH_2O$

3.1.2. Высушенный GdSZ

Высушенный в течение 2 часов при температуре 180°C образец $Zr_{0.89}Gd_{0.1}Ce_{0.01}O_x$ состоит из плотных крупных (до нескольких мкм) агрегатов, но составляющие их частицы уже достаточно хорошо окристаллизованы и в отдельных случаях имеют размеры до 40-50 нм (Рис. 9. а). На электронномикроскопическом изображении высокого разрешения (Рис. 9. б) видна развитая дефектная структура кристаллитов образца: краевые дислокации (обозначены ♀), винтовые и смешанные дислокации (♂), а также плоскостные дефекты (|). Наблюдаемые межплоскостные расстояния относятся к набору плоскостей (111) допированного оксида циркония.

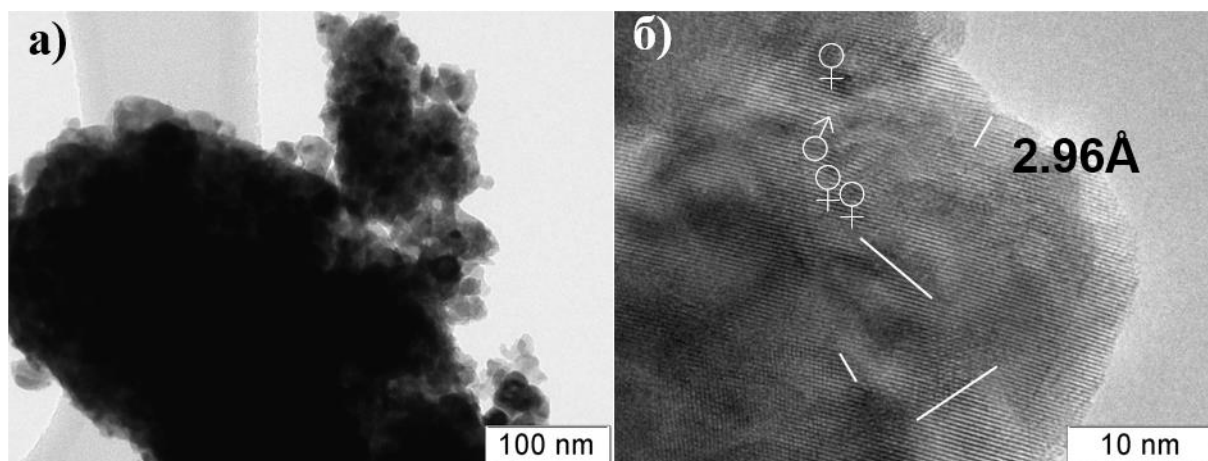


Рис. 9. $Zr_{0.89}Gd_{0.1}Ce_{0.01}O_x$ высушенный при 180°C, 2 часа

3.1.3. Прокаленный YSZ

Прокаливание образца $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_x$ (YSZ), приготовленного по методу Пекини, при температуре 500°C приводит к образованию агрегатов двух морфологических типов – пористые агрегаты из кристаллитов с размерами от 5 до 15 нм и плотные агрегаты из частиц с размерами от 20 до 50 нм. По составу такие агрегаты практически идентичны (Рис. 10).

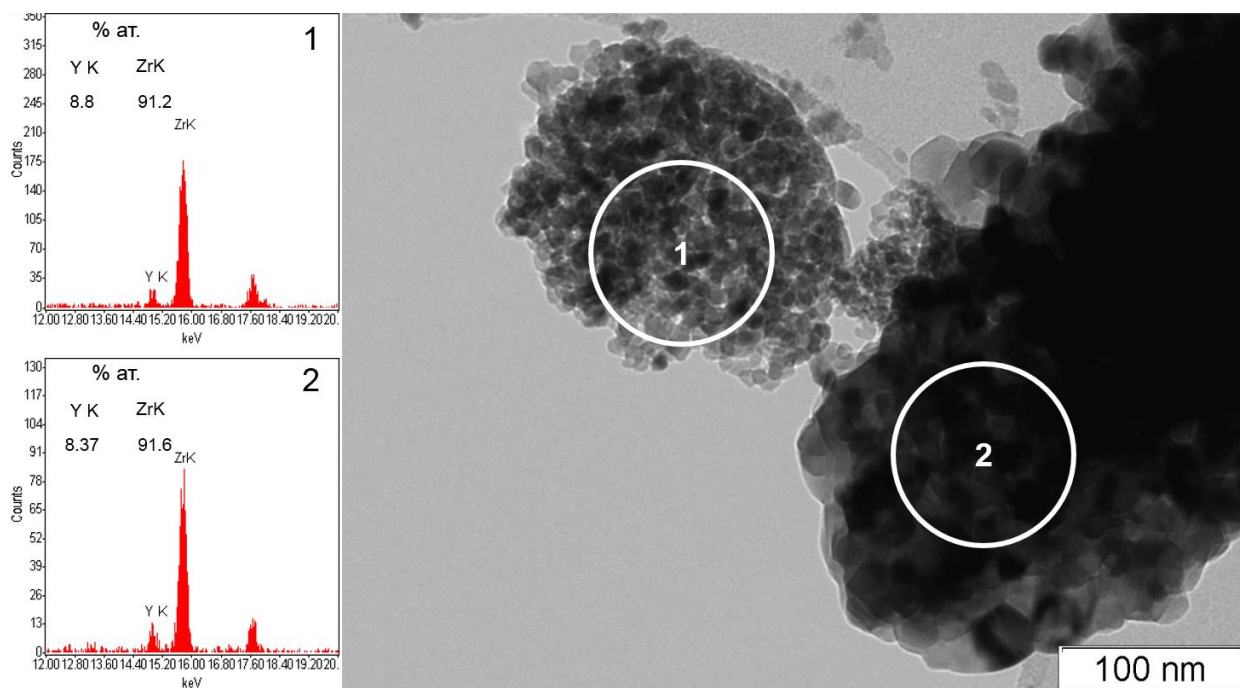
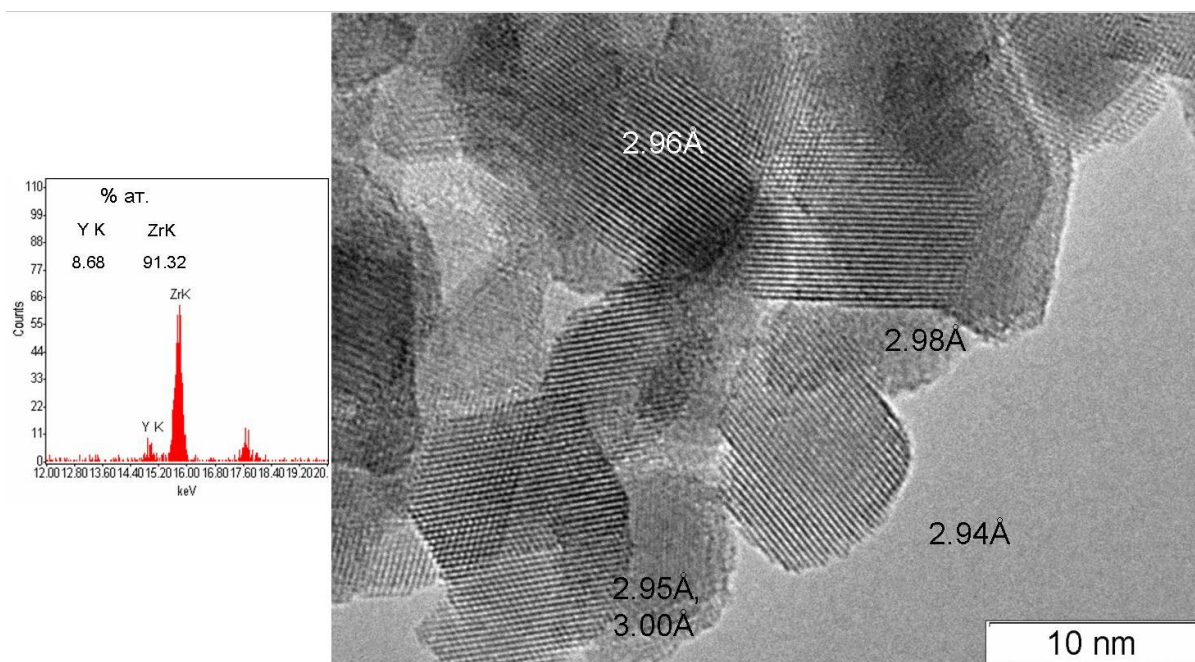


Рис. 10. YSZ прокаленный при температуре 500°C

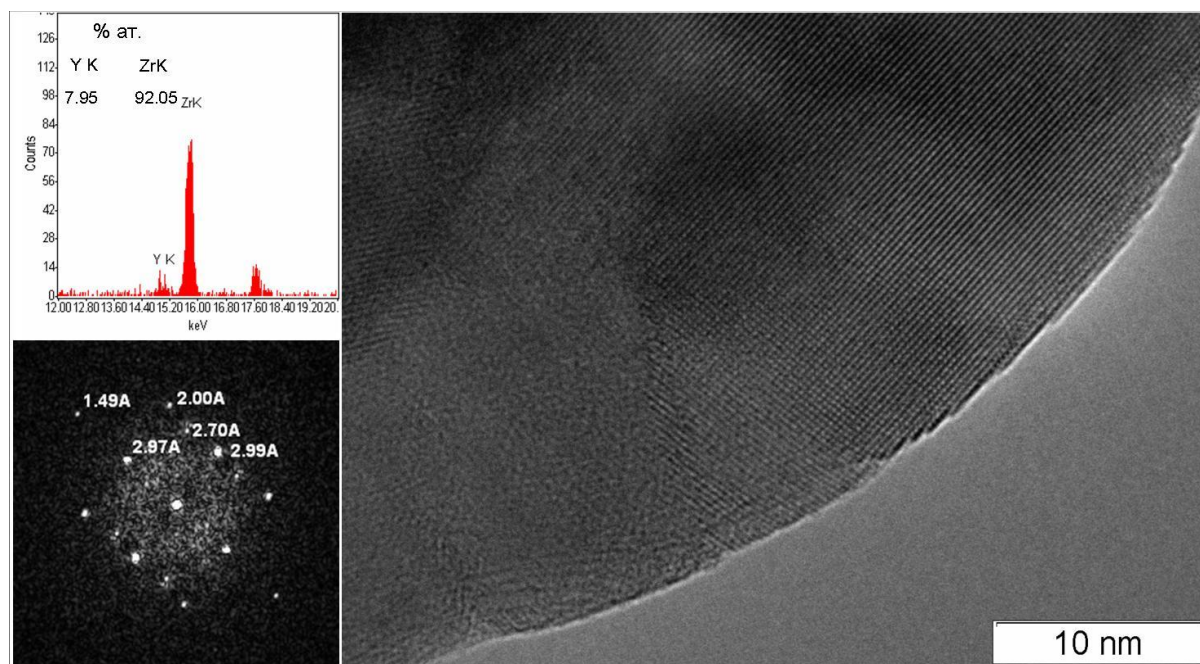
Следует отметить, что по EDX анализу отдельные частицы имеют практически такой же состав, что и агрегаты. Однако, несмотря на хорошее распределение катионов, неоднородность по размерам частиц может оказать неблагоприятное влияние на физико-химические свойства конечного электролита или композита на его основе.

ЭМИ высокого разрешения и EDX спектры от составляющих агрегаты отдельных частиц представлены на Рис. 11. Наблюдаемые межплоскостные расстояния хорошо коррелируют с рентгенографическими данными допированного Y оксида циркония $((\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08})_{0.926}$ (PDF# 70-4431). Небольшие расхождения наблюдаемых межплоскостных расстояний связаны с возможным различным содержанием допирующего агента в различных частицах образца. В отличие от крупных частиц (Рис. 11. б), наноразмерные частицы образца (Рис. 11. а), образующие пористые агрегаты, практически не имеют структурных дефектов, а их срастание приводит к образованию развитой сети граничных дефектов.

Дальнейшее прокалывание образцов приводит к увеличению размеров отдельных кристаллитов, уменьшению пористости агрегатов, при этом состав частиц сохраняется.



a)



б)

Рис. 11. ЭМИ высокого разрешения частиц YSZ различной морфологии

3.1.4. Ln-Ce-Zr-O флюориты

Перспективными в качестве электролитов рассматриваются системы на основе Ce-Zr и лантаноидов. Методами ПЭМВР были исследованы прокаленные при различных температурах оксиды общей формулы $\text{Ln}_{1-x}(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.9-0.3$; Ln = Pr, Sm, Sm+Pr, Gd). Целесообразно привести типичные для этих систем электронно-микроскопические изображения.

Основной особенностью оксидов указанного состава, приготовленных с использованием метода Пекини с последующей прокалкой, является образование пластинчатых агрегатов с размерами до десятков микрон (Рис. 12), при этом их составляющие кристаллиты имеют размеры от 3 до 10 нм, которые сохраняются вплоть до высоких температур прокаливания.

Различие наблюдаемых межплоскостных расстояний (Δ на Рис. 12):

$$\Delta = d_{\text{exp}} - d_{111}(\text{CeO}_2), \text{ где } d_{111}(\text{CeO}_2) = 3.12 \text{ \AA} \text{ (PDF\#34-0394)}$$

указывает на различный катионный состав наноразмерных кристаллитов. Т.е. отдельно рассмотренный кристаллит агрегата может значительно отличаться по катионному составу от своих соседей. Однако агрегат в целом, и даже фрагмент агрегата порядка 500 нм^2 (область EDX анализа на Рис. 12) имеют усредненный состав, близкий к заданному.

Развитая сеть межзеренных границ способствует повышению ионной проводимости полученных по методу Пекини флюоритоподобных оксидов.

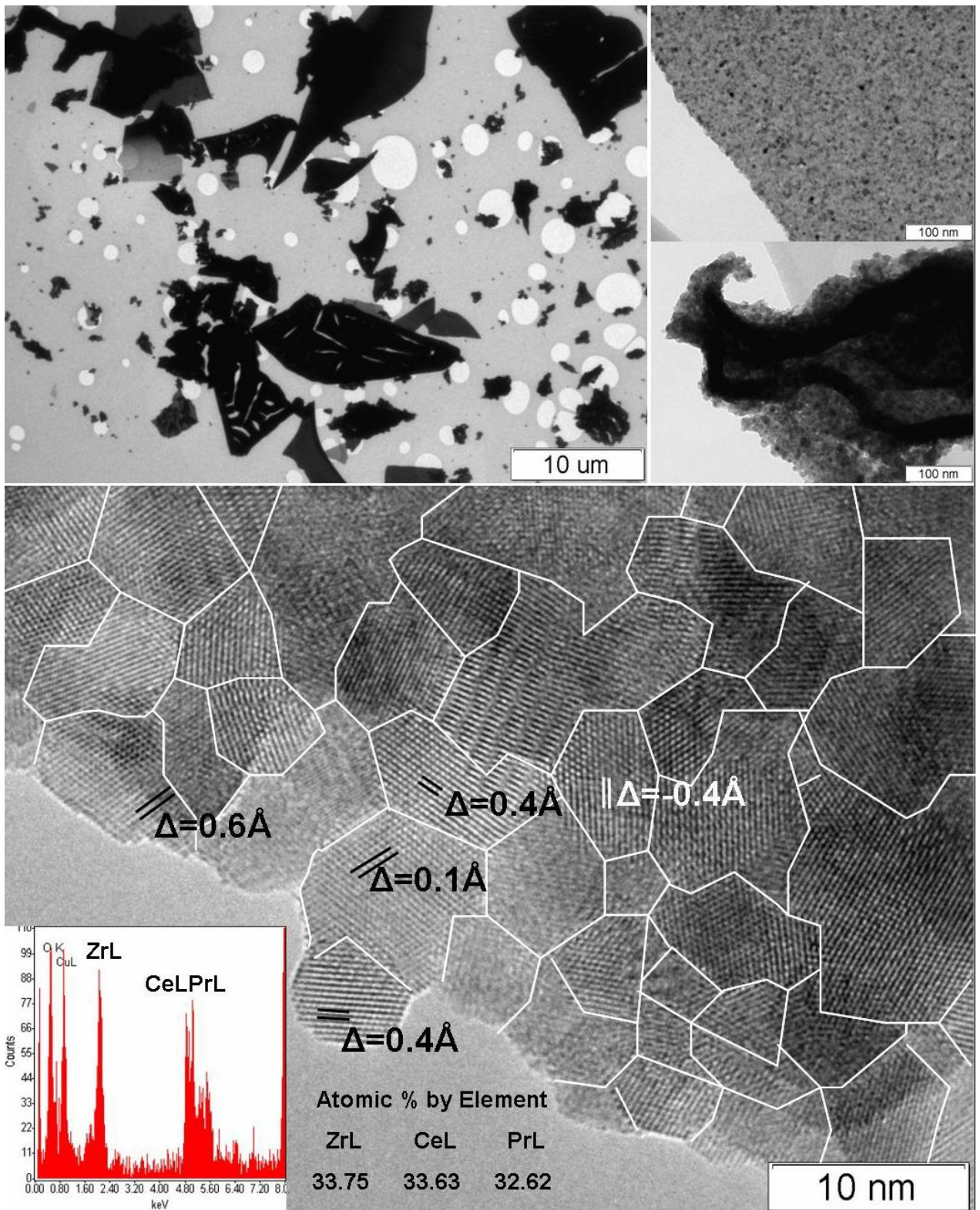


Рис. 12. ЭМИ морфологии и структуры $\text{Pr}_{0.3}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_{2-\delta}$

3.2. Твердые электролиты со структурой апатита

Поиск альтернативных материалов для использования в качестве электролитов ТОТЭ показал на возможность применения допированных силикатов лантана со структурой апатита [107]. Так замещение катионов Si на Al и Fe приводит к резкому росту кислородной проводимости (Рис. 13).

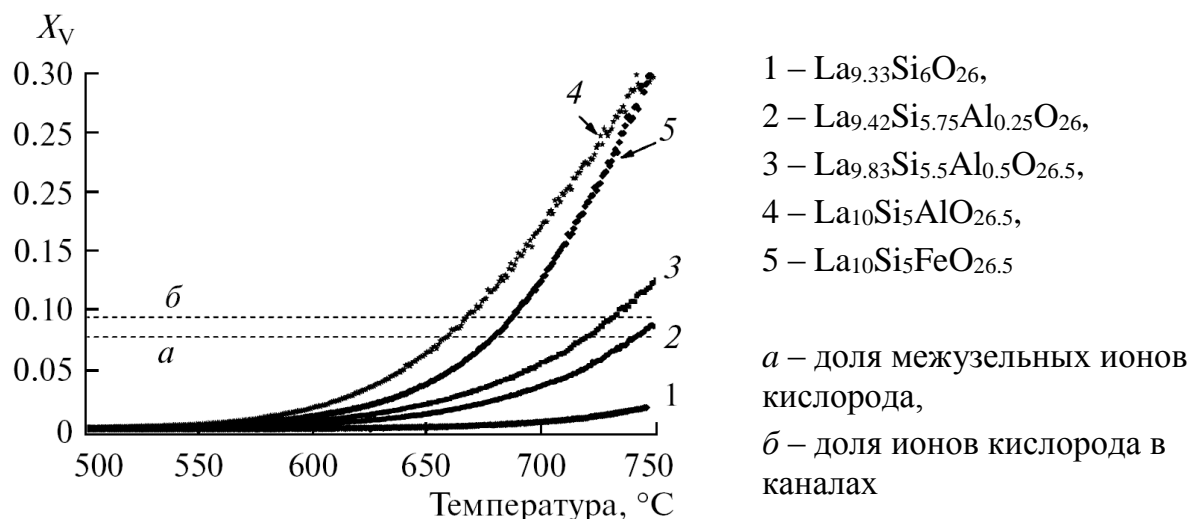


Рис. 13. Зависимость динамической степени изотопного обмена кислорода X_v для силикатов лантана, прокаленных при 1200°C [107].

В данной работе проведено исследование генезиса формирования структуры электролитов на основе допированных силиката лантана $\text{La}_{10-x-z}\text{A}_x\text{Si}_{6-y}\text{B}_y\text{O}_{27-x/2-y/2-3z/2}$ ($\text{A} = \text{Sr}$; $\text{B} = \text{Al, Fe}$; $x=0\div3$; $y=0,5\div1,5$; $z=0\div0,67$) в процессе механохимического синтеза и высокотемпературной обработки [108, 109].

В качестве объектов исследования были использованы силикаты лантана, допированные Al и Fe в позиции Si и Sr в позиции лантана, приготовленные активацией смеси исходных оксидов (гидроксидов):

- $\text{La}_{9,33}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26,5}$ после 5,20,30,35 мин МА исходной смеси (La_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$)
- $\text{La}_{9,33}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26,5}$ после 15,20,30 мин МА и прокаливании при 900°C , 1200°C
- $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26,5}$ после 10 мин МА исходной смеси и прокаливании при 1200°C и механохимической активацией смеси после пиролиза полиэфира (метод Пекини):
- $\text{La}_{9,33}\text{Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{26,5}$ пиролиз при 600°C , 5 мин МА, отжиг при 900°C 5ч.
- $\text{La}_{9,33}\text{Si}_{4,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_{26,5}$ пиролиз при 600°C , 5 мин МА, отжиг при 900°C 5ч.
- $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26,5}$ пиролиз при 600°C , 5 мин МА, отжиг при 900°C 5ч.

3.2.1. Изменение морфологии и структуры частиц в процессе механохимической активации

Для изучения формирования допированного Al силиката лантана со структурой апатита в процессе механохимической активации были исследованы образцы, полученные в течение 5, 20 и 35 минут активации смеси La_2O_3 , SiO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ соответствующей составу $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{26}$ [110].

Процесс изменения фазового состава, согласно данным РФА, представлен на Рис. 14. На рентгенограмме смеси исходных компонентов присутствуют рефлексы La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, а также слабые рефлексы $\text{Al}(\text{OH})_3$; La_2O_3 является основной La-содержащей фазой. После активации смеси в течение 1 мин наблюдается сильное увеличение интенсивности рефлексов фазы $\text{La}(\text{OH})_3$, в то время как интенсивность рефлексов фазы La_2O_3 значительно уменьшается. В дополнение, на рентгенограмме исчезают рефлексы $\text{Al}(\text{OH})_3$.

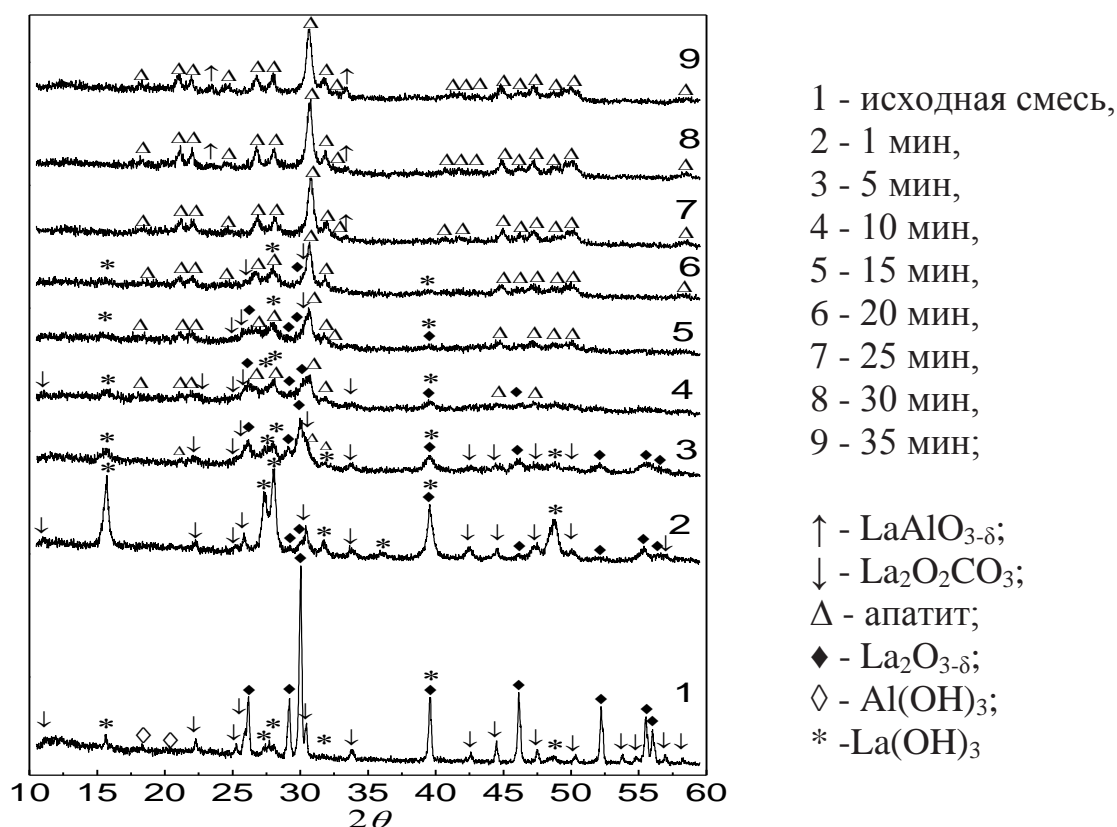


Рис. 14. Рентгенограммы смеси SiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, соответствующей $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{26}$, до и после МА [111]

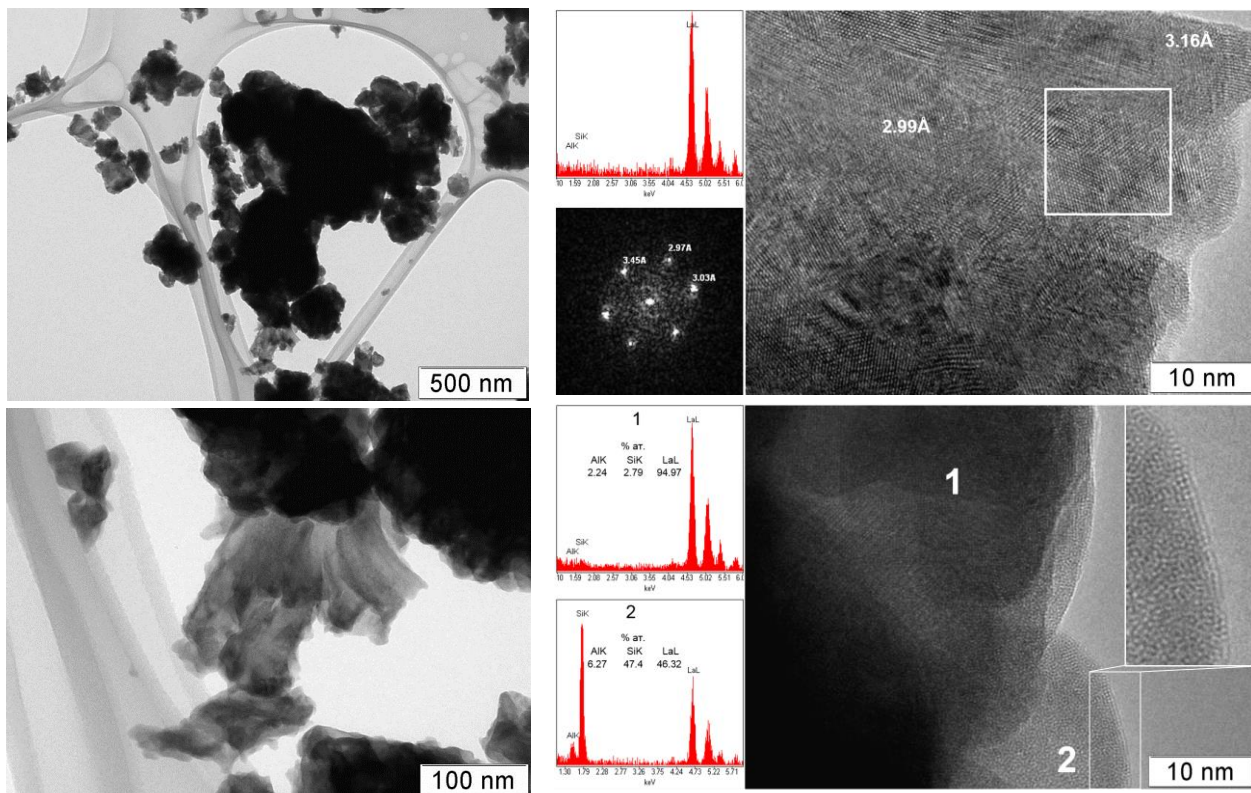
Дальнейшая активация приводит к уменьшению интенсивности рефлексов $\text{La}(\text{OH})_3$ – после 5 мин обработки она уменьшается практически до значений для

исходной смеси. Относительная интенсивность рефлексов фазы La_2O_3 при этом увеличивается, однако остается значительно меньше, чем для смеси до активации. Кроме того, на рентгенограмме смеси, активированной в течение 5 мин, появляется рефлекс новой фазы при 21.1° (2θ), который был отнесен к 200 линии кремниевого апатита (PDF 49-0443). Другие рефлексы фазы апатита могут перекрываться с рефлексами исходных фаз, что затрудняет их идентификацию. При этом рефлексы всех фаз на рентгенограмме уширены, что также усложняет анализ полученных данных. Уширение линий на рентгенограмме обусловлено, как сильным разупорядочением решетки исходных веществ так и малыми размерами частиц образующихся фаз.

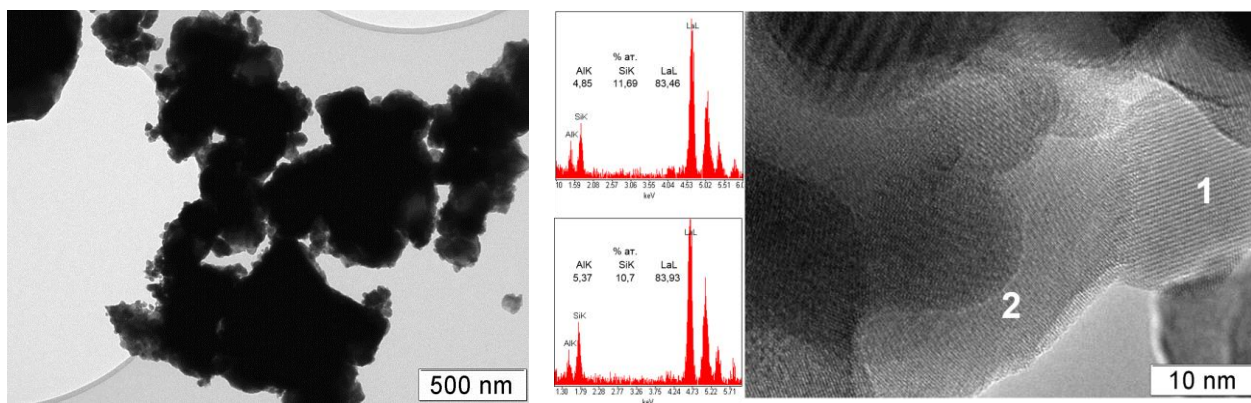
После активации в течение 10 мин, рефлексы фазы апатита становятся явными, а интенсивность рефлексов La_2O_3 существенно уменьшается. После 20 мин активации апатит является основной фазой, однако небольшие количества La_2O_3 и $\text{La}(\text{OH})_3$ все еще присутствуют в смеси. Рефлексы этих фаз исчезают на рентгенограмме образца, активированного в течение 25 мин. При этом наряду с рефлексами апатита проявляются рефлексы фазы LaAlO_3 (PDF 31-0022). После активации в течение 30-35 мин, наблюдаются только основная фаза и следы LaAlO_3 .

На Рис. 15 показано изменение морфологии и структуры частиц при увеличении времени механохимической активации.

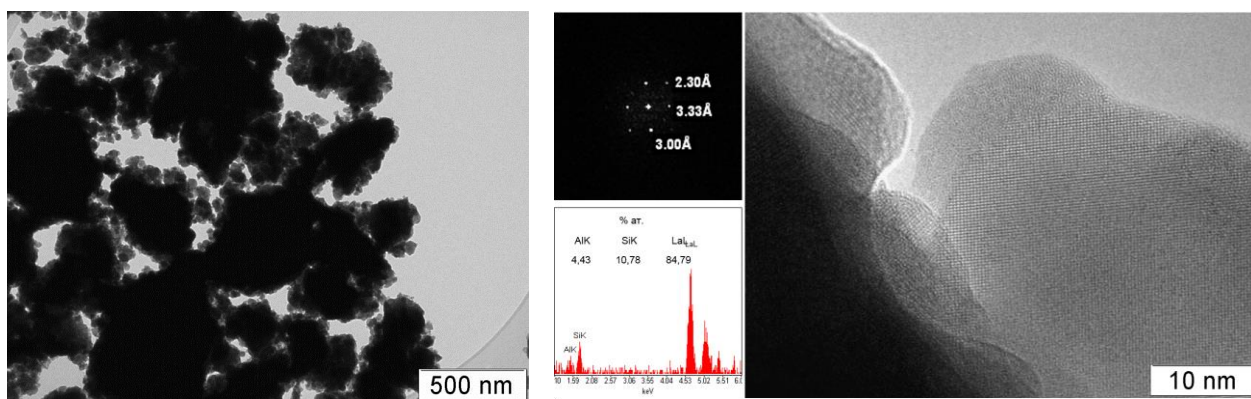
При активации в течение 5 минут (Рис. 15.а.) образец представляет собой смесь плотных агрегатов, отдельных крупных (порядка 200 нм) частиц La_2O_3 и частиц SiO_2 . Частицы оксида лантана имеют в своей структуре большое число протяженных и точечных дефектов, в некоторых случаях происходит полное расслоение отдельных частиц. По краям частицы обрамлены аморфизованным слоем оксида, а в приповерхностных слоях наблюдается увеличение межплоскостных расстояний, по сравнению с расстояниями, представленными в базе данных для La_2O_3 (PDF 05-0602).



а) 5 минут МА



б) 20 минут МА



в) 35 минут МА

Рис. 15. Изменение морфологии и структуры частиц в процессе МА

После 20 минут активации (Рис. 15.б.) отдельные частицы уменьшаются в размерах, агрегаты становятся плотнее. При этом практически не наблюдается отдельных частиц оксида лантана. Согласно локальному EDX анализу от различных частиц образца Si и Al гомогенно распределены не только по объему отдельно взятой частицы, но и между различными частицами, и соответствуют заданному составу апатита. Наблюдаемые межплоскостные расстояния соответствуют расстояниям фазы $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (PDF#49-0443). В образце после 35 минутной активации (Рис. 15.в.) присутствуют, в основном, хорошо окристаллизованные частицы фазы апатита с размерами от 10 до 60 нм, образующие агрегаты от 100 до 500 нм. Если не принимать в расчет аморфизованный приповерхностный слой, фаз, отличных от апатита, не наблюдается.

3.2.2. *Высокотемпературная обработка силикатов лантана*

Для установления влияния термической обработки на морфологию и структуру частиц были исследованы образцы, прокаленные при 900°C и 1200°C после 15 и 30 минутной механохимической активации. Сравнение морфологии образцов приведено на Рис. 16.

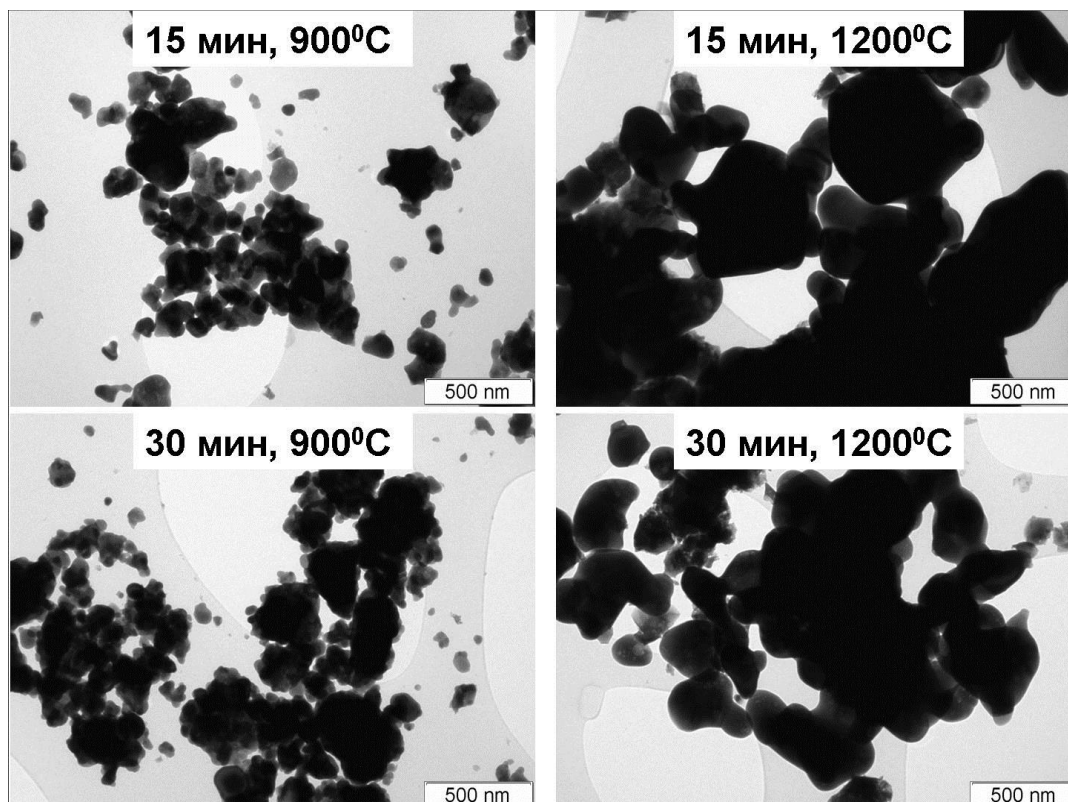


Рис. 16. Изменение морфологии частиц в процессе термической обработки

Образцы, прокаленные при 900°C после МА, представлены хорошо окристаллизованными крупными частицами с гомогенным распределением элементов в различных кристаллитах (Рис. 17). Редко попадаются частицы с повышенным содержанием Si (частица 4).

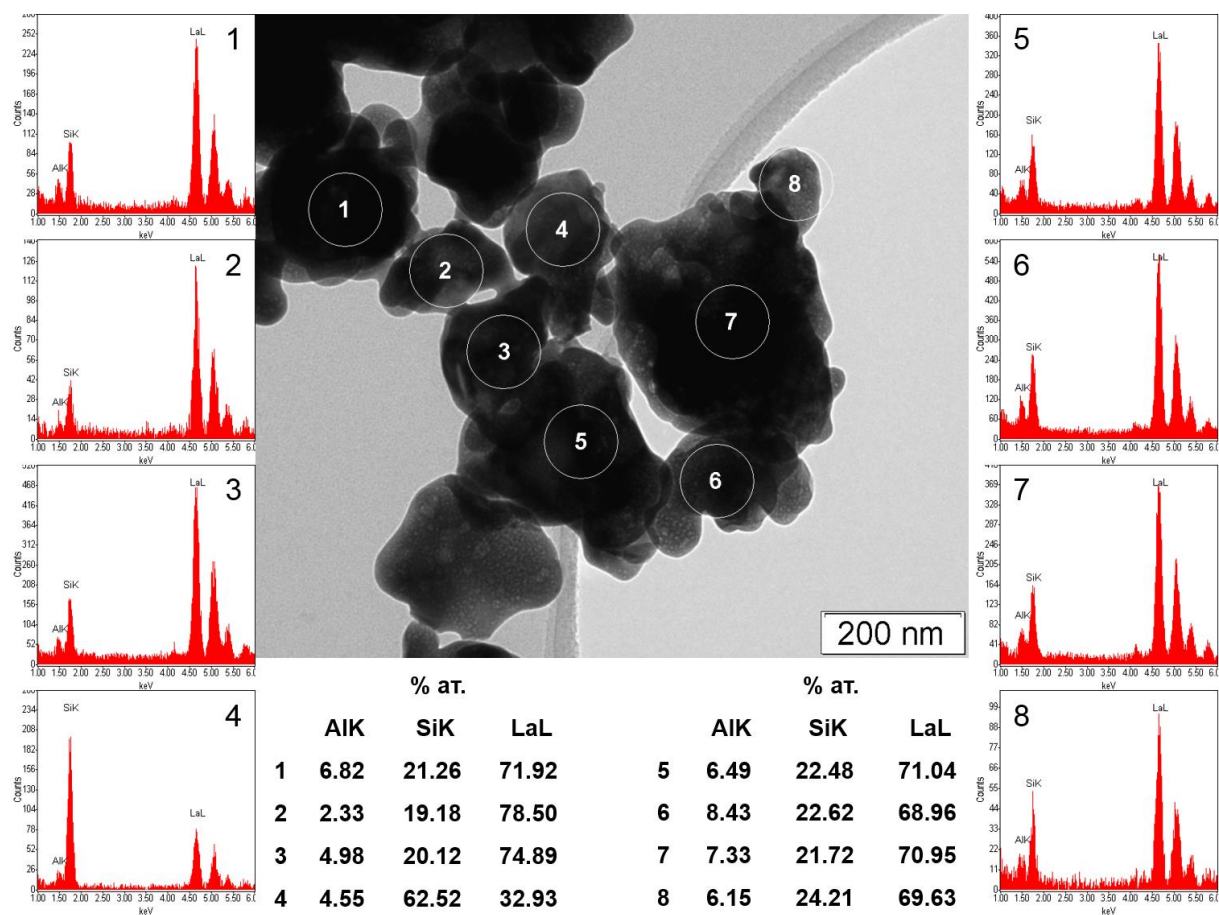


Рис. 17. Морфология и состав частиц образца (прокалка при 900°C после 15 мин МА)

В агрегатах частицы приблизительно одного состава хорошо взаимодействуют друг с другом по плотным больше-угловым границам (Рис. 18). Достаточно редко попадаются эпитаксиально взаимодействующие частицы – такой тип взаимодействия не характерен для механохимически активированных образцов.

Дальнейшее прокаливание приводит к образованию крупных, хорошо окристаллизованных частиц с гладкой поверхностью. Агрегаты состоят преимущественно из разориентированных кристаллитов с близким составом и структурой. Монокристаллические частицы могут иметь размеры до 200-500 нм, при этом элементный состав различных областей таких частиц практически идентичен. Состав различных кристаллитов также варьируется в узкой области.

Протяженные дефекты представлены, в основном, плотными больше-угловыми границами между кристаллитами. Наблюдаются частицы с ярко выраженной дефектной структурой (Рис. 19).

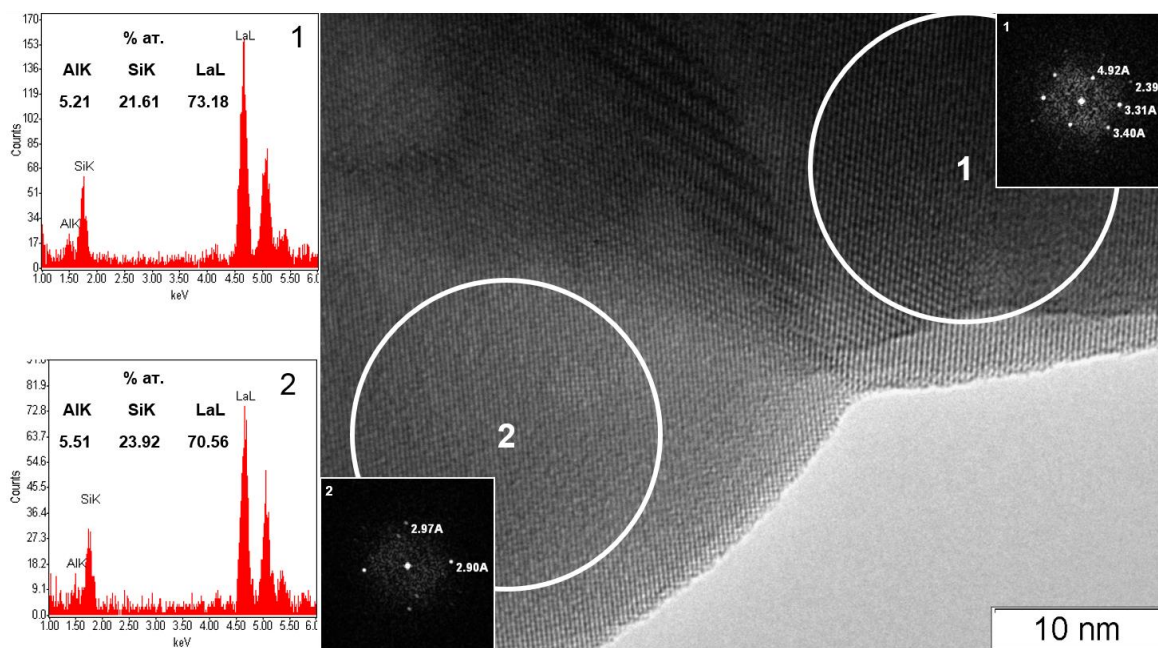


Рис. 18. Взаимодействие частиц образца прокаленного при 900°C после 15 мин МА

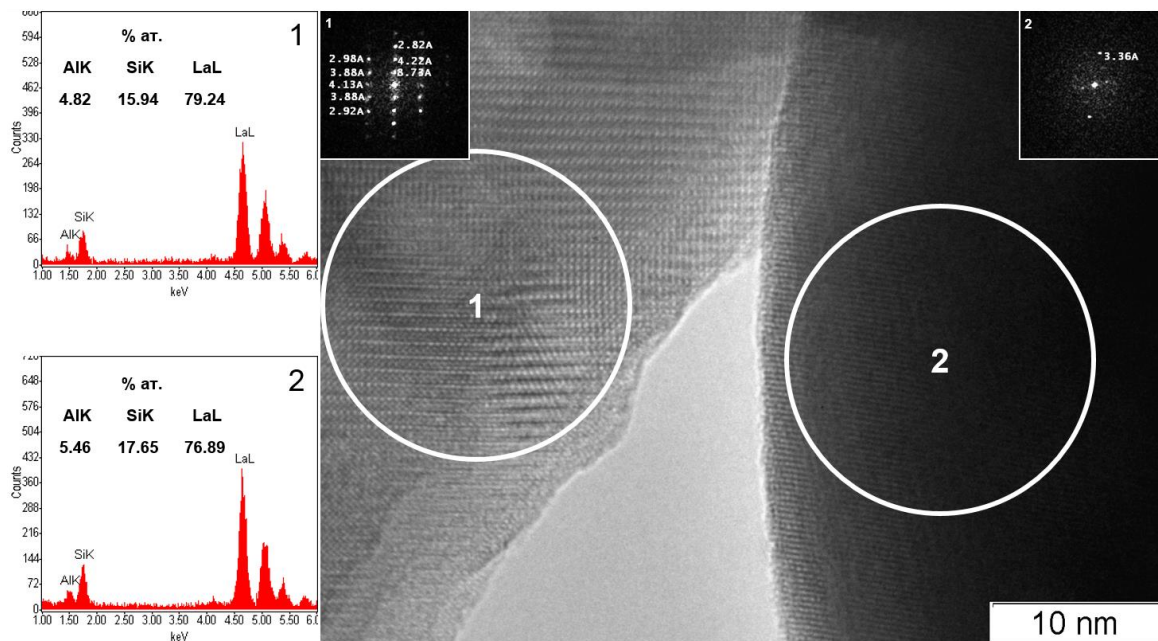


Рис. 19. Частицы образца прокаленного при 1200° после 30 минут МА

На поверхности частиц в образцах, прокаленных при 1200°C, изредка наблюдаются различные островковые образования, имеющие как аморфную (SiO_2), так и кристаллическую структуру. С увеличением температуры прокаливания происходит увеличение размеров кристаллитов и уменьшение количества плотных протяженных границ в частицах вплоть до образования монокристаллических областей с микронными размерами.

3.2.3. Генезис структуры апатита при использовании синтеза по методу Пекини

Как известно, синтезированные по методу Пекини многокомпонентные оксидные системы характеризуются хорошим распределением допирующих элементов в основной матрице.

В данной работе было проведено исследование влияния последовательности стадий синтеза на структурные особенности допированных оксоапатитов на примере соединения с атомным соотношением элементов отвечающему составу $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$.

В Табл. 3 представлена последовательность синтеза, температурной обработки и фазовый состав согласно данным РФА и ИКС. Сравнение морфологии образцов приведено на Рис. 20.

Табл. 3. Образцы $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$, исследованные методами ПЭМВР

Образец	Последовательность синтеза и температурной обработки	РФА, ИКС
1	метод Пекини, прокалка при 900°C 6 ч.	La_2O_3 , SiO_2 , апатит
2	метод Пекини, пиролиз при 600°C , МА 5 мин.	карбонаты, SiO_2 ; рентгеноаморфен
3	метод Пекини, пиролиз при 600°C , МА 5 мин, прокалка при 900°C 3 ч.	апатит

Образец, приготовленный по методу Пекини без использования механохимической активации, в основном, содержит крупные пористые агрегаты из высокодефектных частиц оксида лантана. Редко попадаются частицы апатита. В активированном в течение 5 мин после пиролиза образце наблюдаются крупные аморфные частицы с гомогенным распределением элементов по объему. Прокаливание такого образца при 900°C уже в течение 3 часов приводит к образованию хорошо окристаллизованных крупных частиц апатита (Рис. 21), при этом гомогенность элементного состава сохраняется и лишь изредка обнаруживаются частицы $\text{La}_2\text{O}_{3-\delta}$.

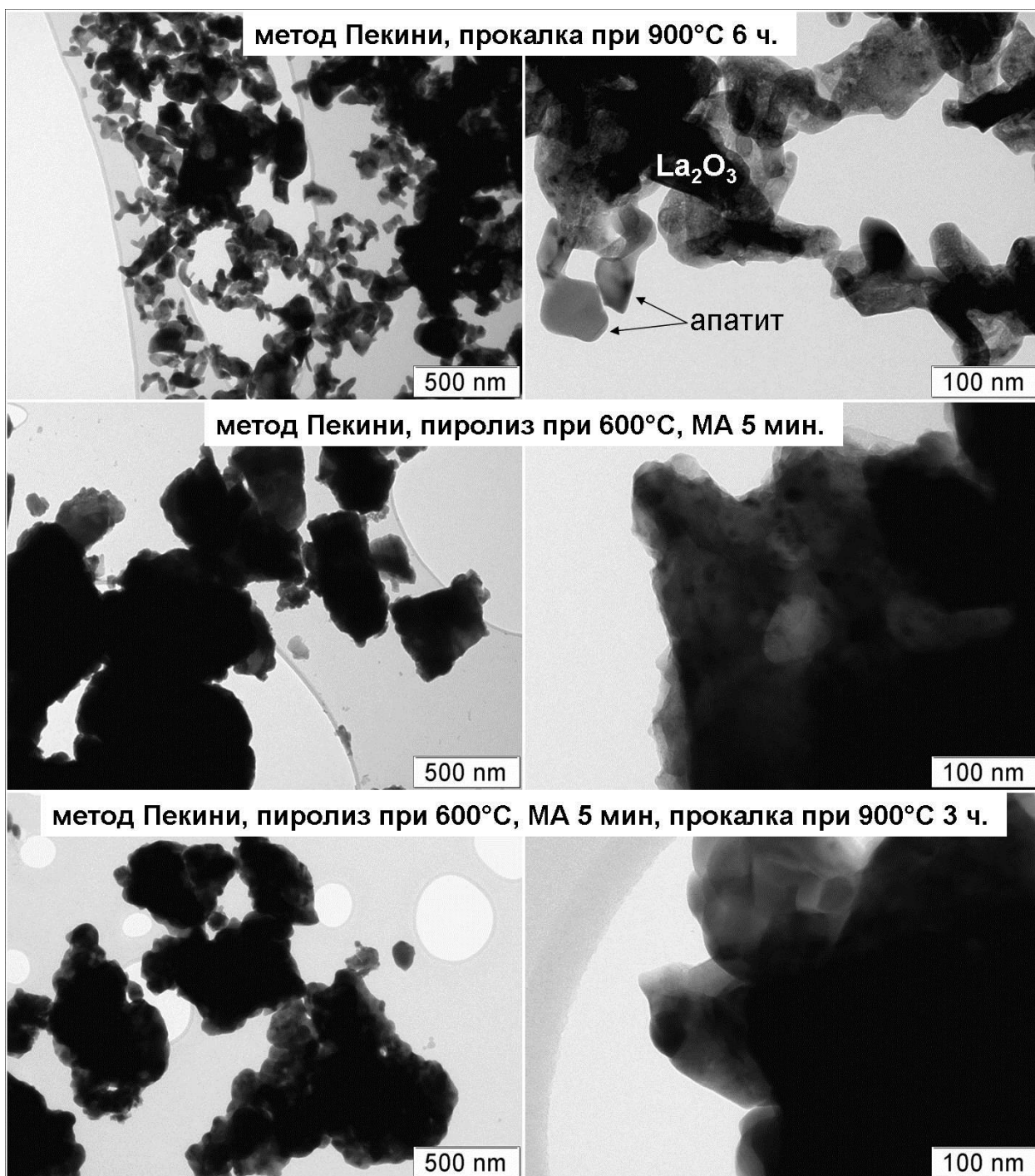


Рис. 20. Морфология образцов $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ приготовленных с использованием метода Пекини

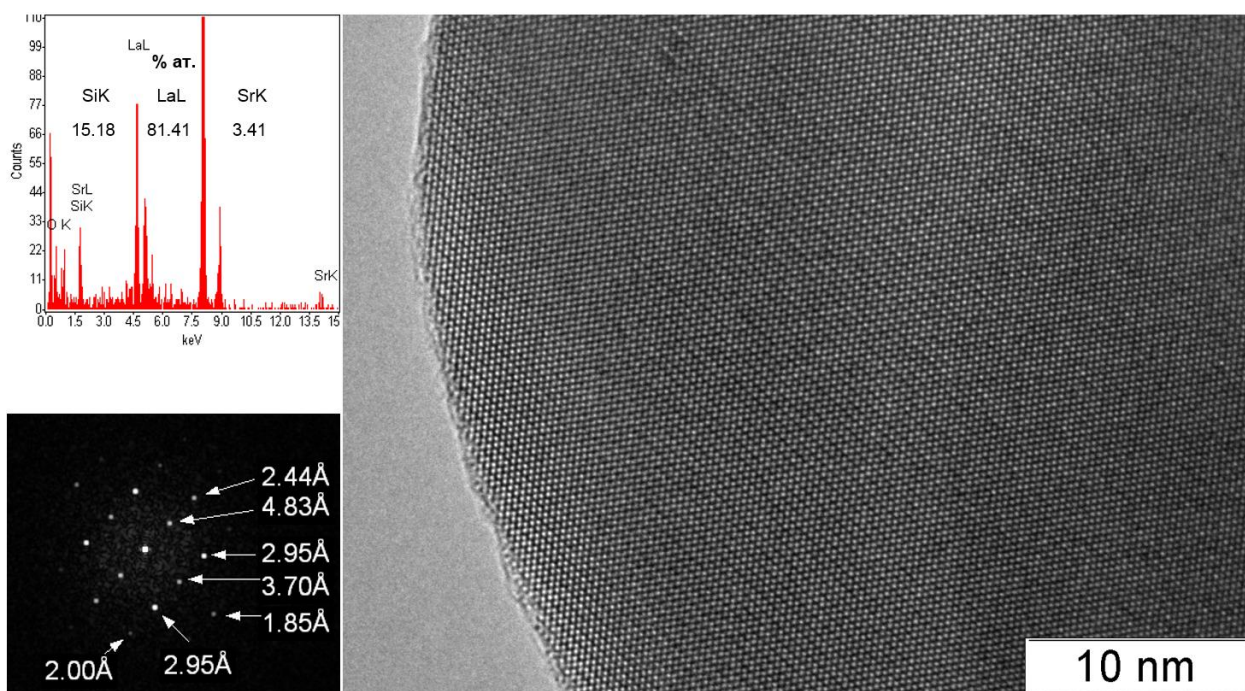


Рис. 21. Частица допированного апатита в образце $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$, приготовленного по методу Пекини с последующей МА и прокалкой при 900° после 30 минут МА

Таким образом, по результатам ПЭМВР можно сделать вывод, что механо-химическая активация предшественника электролита в значительной степени гомогенизирует систему даже при малых временах активации.

3.2.4. Допированные Fe силикаты лантана

Для силикатов лантана со стехиометрией $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$, полученных из смеси La_2O_3 , SiO_2 и $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$, характерны более высокие времена активации для образования фазы апатита. Так, после 15 минут на электронно-микроскопических изображениях наблюдаются преимущественно аморфная фаза, содержащая одновременно атомы La, Si и Fe (Рис. 22.a). Достаточно редко в аморфную матрицу заключены фрагменты кристаллических структур. Наблюдаемые межплоскостные расстояния на ЭМИ Рис. 22.b. близки к основным расстояниям апатита. Состав таких доменов несколько отличается от состава окружающей матрицы, но близок к заданному стехиометрическому составу.

Интересно отметить, что на поверхности аморфных частиц наблюдается тонкий упорядоченный слой толщиной 2-3 атомных ряда. Расстояния в таком слое порядка 3.30Å в базальном и 3.05Å в латеральном направлении, близкие к кристаллографическим (102) и (210) $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (PDF#49-0443)

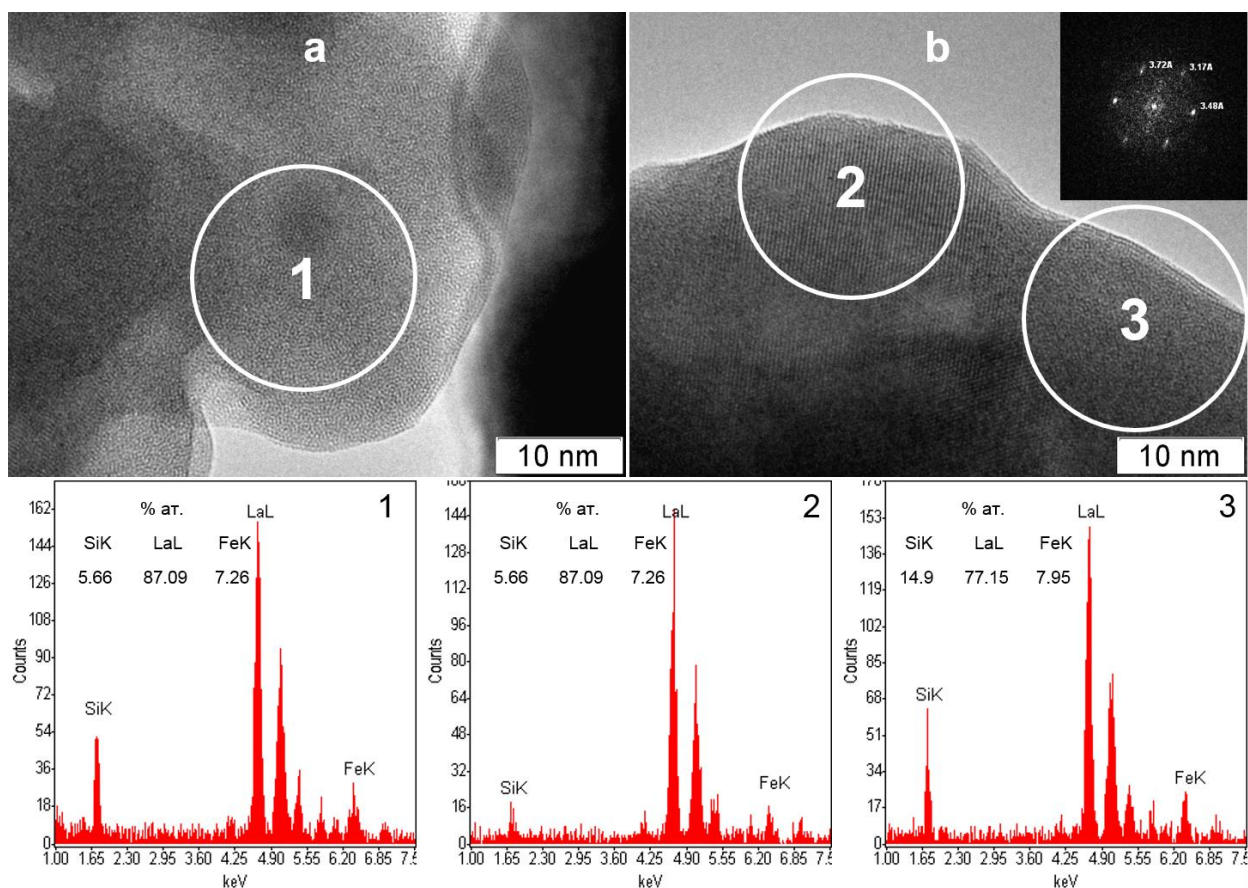


Рис. 22. Частицы $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{5.5}\text{O}_{26}$ после 15 минут МА исходной смеси

3.3. Заключение

Методами ПЭМВР были изучены различные пути формирования материалов, пригодные для использования в качестве электролитов ТОТЭ на основе фаз типа флюорита и апатита. Исследованы предшественники допированных оксидов церия и циркония – высушенных на воздухе и прокалённых при 180°C и 500°C образцов.

Обнаружено, что под электронным пучком в колонне микроскопа из аморфного предшественника могут образовываться кристаллиты фазы флюорита с различными наблюдаемыми межплоскостными расстояниями.

Для образцов, полученных методом соосаждения наблюдаются частицы с существенной разницей по морфологии. Крупные хорошо, окристаллизованные частицы с редкими линейными (дислокации) и двумерными дефектами (террасы), а также агрегаты частиц на порядки меньшего размера с неплотными границами между кристаллитами, образующими поры (Рис. 23.а). Таким образом, неоднород-

ности структуры и морфологии формируются на стадии подготовки предшественника.

Применение метода Пекини для введения в структуру флюорита на основе оксида церия химических элементов флюорита химических элементов III группы 6-го периода (Pr, Sm, Sm+Pr, Gd) позволяет синтезировать крупные пластинчатые агрегаты, состоящие из кристаллитов с размерами от 3 до 5 нм. Двумерные дефекты между кристаллитами агрегата – малоугловые и большеугловые границы наклона и границы кручения (Рис. 23.б) – образуют плотную протяженную сеть дефектов в объеме агрегата, что способствует повышению подвижности кислорода по вакансионному механизму. Наличие большого числа различного типа приповерхностных дефектов – стыковок кристаллитов под разными углами, ступеней, – способствует увеличению активности при адсорбции и активации как кислорода на катодной стороне ячейки, так, водорода и/или углеводородов с анодной стороны ячейки ТОТЭ.

Прослежены этапы низкотемпературного синтеза сложных оксидных соединений на основе силиката лантана со структурой апатита. При малых временах МА происходит существенное изменение морфологии, удаление воды из структуры предшественников и образования на поверхности аморфного предшественника тонкого упорядоченного слоя близкого к структуре апатита (Рис. 23.в). Далее происходит образование фазы апатита, при этом количество оксида лантана уменьшается. После 35 мин МА в образце присутствуют только следовые количества примесных фаз предшественников (Рис. 23.г) и фаза со структурой апатита (Рис. 23.д). После прокаливания образуются крупные агрегаты из частиц, взаимодействующих по границам кручения и наклона.

Показано, что при допипировании силиката лантана катионами Al, Sr, и Fe механохимическая активация предшественника гомогенизирует систему даже при малых временах активации, в отличие от метода Пекини.

Комбинирование метода Пекини и метода механохимической активации на стадии смешения предшественников позволяет добиться гомогенного распределения допирующего катиона для оксидов со сложной пространственной структурой. Данный факт был использован при синтезе многокомпонентных композитных материалов для катодов и анодов ТОТЭ.

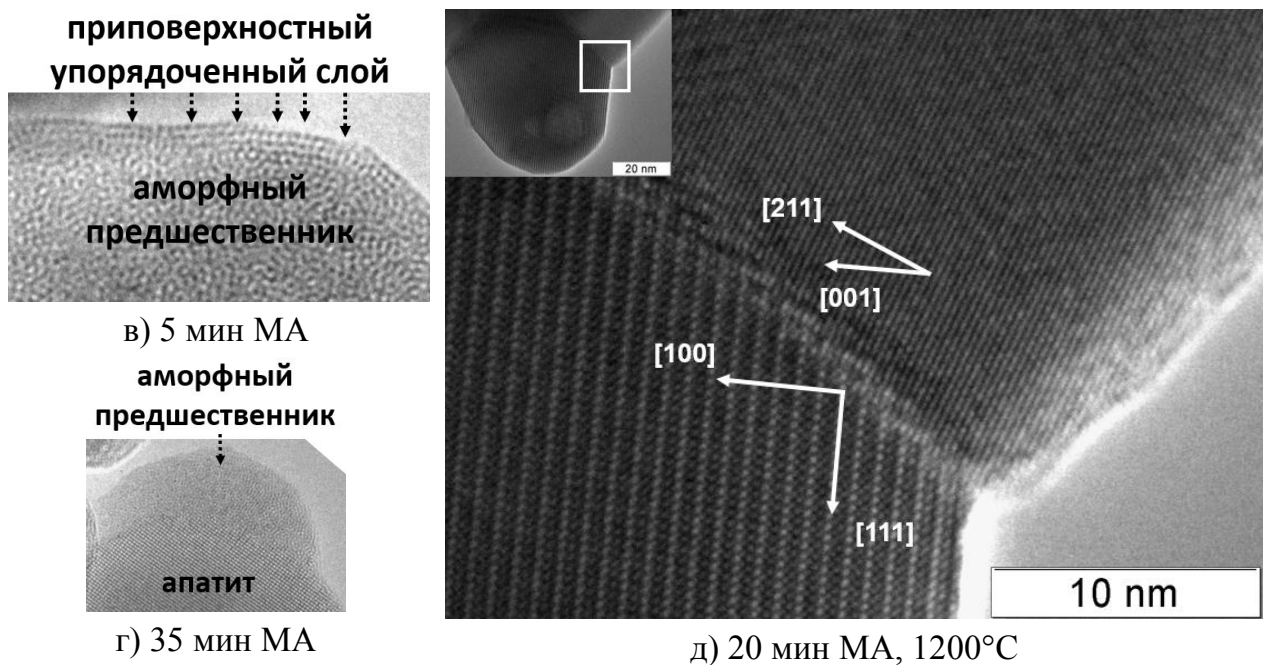
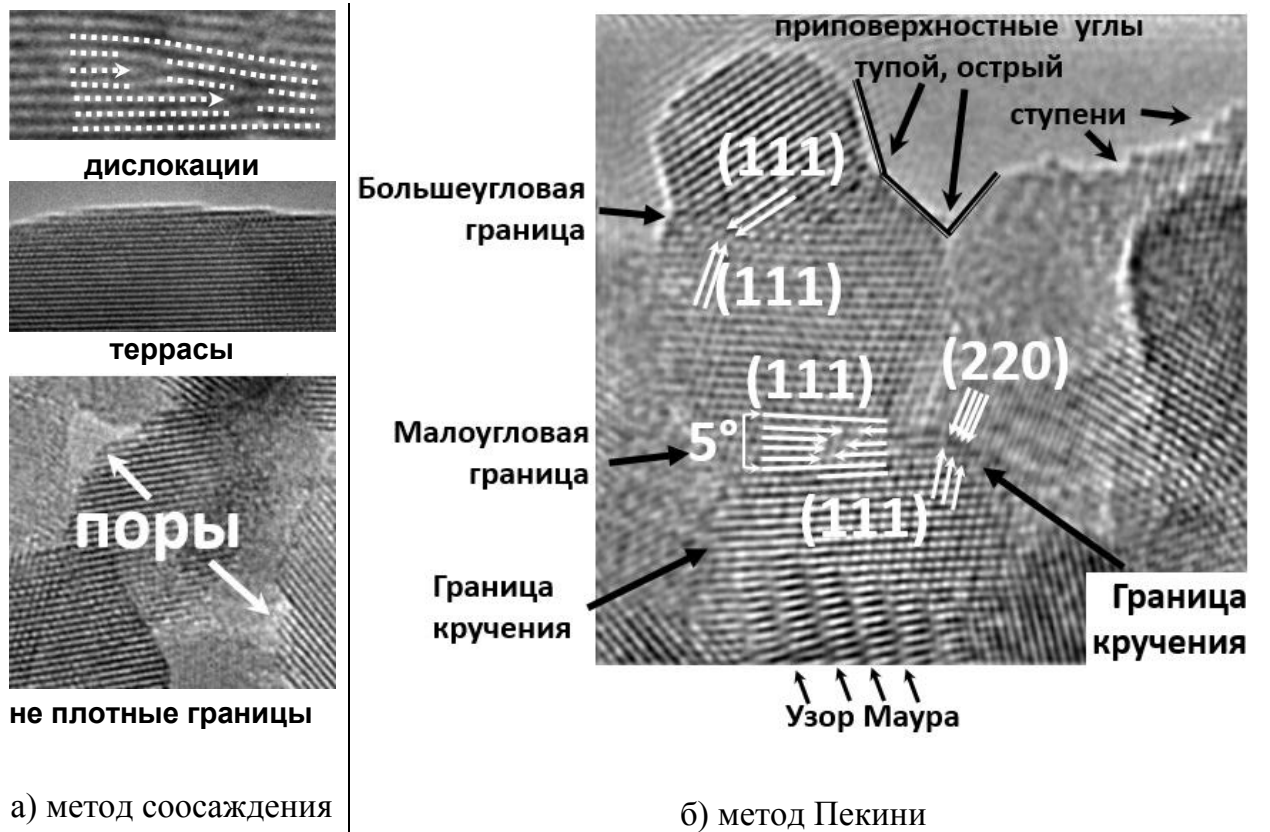


Рис. 23. Структурные особенности фаз на основе флюорита а), б); полученные механохимической активацией предшественники в), г) и фаза апатита д).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КАТОДОВ ТОТЭ

Однофазные перовскиты, в том числе допированные щелочноземельными катионами, не обладают необходимой фазовой стабильностью в реальных условиях работы топливных элементов и, как правило, сильно различаются коэффициентами термического расширения с твердыми электролитами, что приводит к механическому разрушению элементов при термоциклах. В связи с этим для катодных систем в качестве новых материалов предлагаются как однофазные сложные перовскитные системы (на основе допированных ферритов, кобальтитов и никелатов лантана или их комбинаций), так и композитные системы, состоящие из частиц перовскитной фазы с высокой электронной проводимостью и частиц электролита с высокой ионной проводимостью. Буферный промежуточный тонкий слой из композитного материала наносится для предотвращения прямого химического взаимодействия между перовскитным катодом и твердым флюоритным электролитом. Требуемыми свойствами обладают композиты на основе перовскитных материалов $\text{LnMO}_{3-\delta}$ (M – Mn, Fe, Ni, Co) и нанокompозитов на основе перовскита и флюорита Ce-Gd-O [112].

4.1. Проводимость индивидуальных перовскитов и нанокompозитов

Результаты термопрограммированной десорбции кислорода (ТПД- O_2) характеризуют энергию связи поверхностных форм кислорода и его подвижность в условиях градиента химического потенциала кислорода между газовой фазой и объемом оксида, т.е. в условиях наиболее близких к реальным условиям функционирования катода ТОТЭ

Типичные спектры ТПД- O_2 для исследуемых образцов перовскитов с различным содержанием никеля, прокаленных при 1200°C представлены на Рис. 24. Спектры показывают, что с увеличением содержания никеля в перовските, максимальная скорость выделения кислорода увеличивается, при этом основной пик десорбции кислорода наблюдается при высоких ($\sim 880^\circ\text{C}$) температурах и может быть отнесен к десорбции терминальных форм кислорода М-О, связанных с катионами переходных металлов, которая сопровождается миграцией кислорода из объема к поверхности. Количество десорбированного кислорода во всех случаях пре-

вышает монослой, что подтверждает удаление части объемного (решеточного) кислорода из оксида.

На Рис. 25 представлены кривые десорбции образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, прокаленных при разных температурах. Очевидно, что с увеличением температуры прокаливания до 1200°C максимальная скорость выделения кислорода значительно увеличивается.

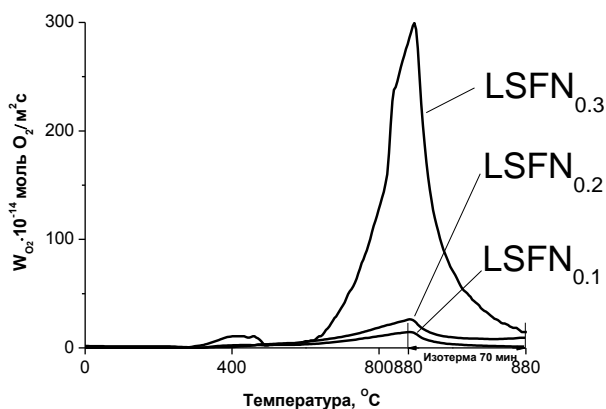


Рис. 24. Кривые ТПД- O_2 для перовскитов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, прокаленных при 1200°C [93].

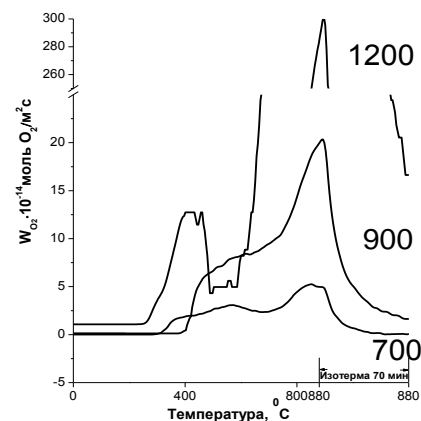
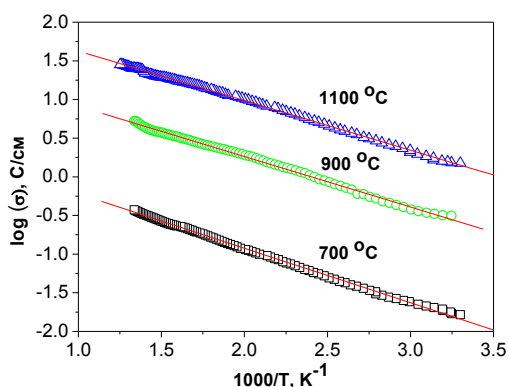
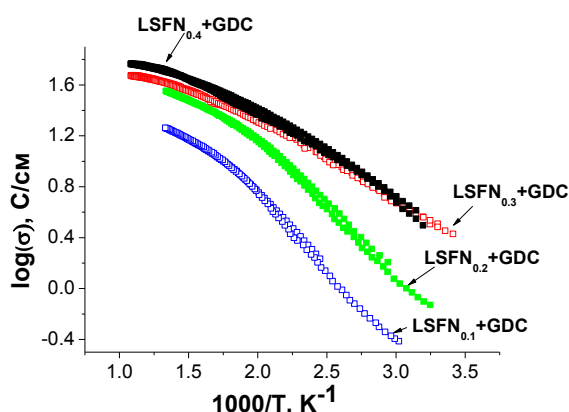


Рис. 25. Кривые ТПД- O_2 для перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, прокаленного при $700, 900, 1200^\circ\text{C}$ [93]

Общая проводимость нанокомпозитов, определяемая в основном электронной проводимостью фазы перовскита, растет при повышении температуры спекания (до $\sim 100 \text{ C}/\text{cm}$ при 800 K для композитов, содержащих LSM или LSNF) вследствие отжига пор и улучшения перколяции (Рис. 26).



а.



б.

Рис. 26. Температурная зависимость проводимости для нанокомпозитов LSM-ScCeSZ (а) и LSFN-GDC (б), прокаленных при $700\text{-}1100^\circ\text{C}$ (а) или 1330°C (б) [93].

Поверхностная/решеточная подвижность кислорода (X_S) увеличивается с температурой спекания (Рис. 27), При этом композитные материалы имеют значительно большие значения подвижности кислорода, чем отдельные его компоненты.

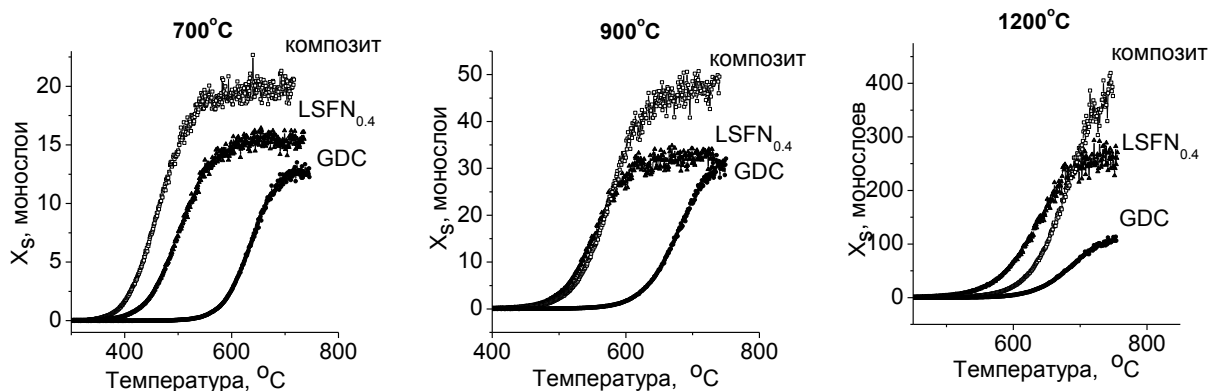


Рис. 27. Динамическая степень изотопного обмена кислорода для образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и нанокompозита из этих фаз, прокаленных при 700, 900 и 1200°C [93].

Аналогичный вид зависимости подвижности кислорода от температуры имеют композиты на основе перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ и силиката лантана со структурой апатита $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$ (Рис. 28).

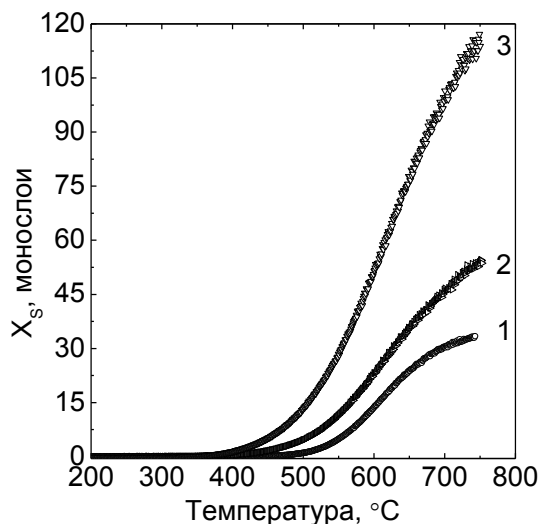


Рис. 28. Температурная зависимость степени динамического обмена X_S для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, прокаленного при 1100°C (1), и композита с $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$, прокаленного при 1100°C (2) и 1200°C (3) [93]

Неаддитивное увеличение кислородной подвижности в нанокompозитах объясняется эффективным сопряжением ионных и электронных токов на химически модифицированных межфазных границах перовскит-флюорит.

Полученные уровни подвижности объемного кислорода и удельная скорость изотопного обмена кислорода близка для композитов, содержащих перовскиты

LSM или LSFN. Благодаря сравнимой общей удельной проводимости композитов, содержащих эти перовскиты, оба материала привлекательны для использования в качестве промежуточных слоев между катодом из LSNF и YSZ электролитом. Данные по термодесорбции кислорода в общем случае согласуются с данными изотопного обмена, демонстрируя легкость десорбции кислорода как с поверхности, так и объема нанокompозитов.

В рамках настоящей работы были поставлены задачи по исследованию методами просвечивающей электронной микроскопии индивидуальных перовскитных материалов $\text{LnMO}_{3-\delta}$ (M – Mn, Fe, Ni), а также их нанокompозитов с флюоритом $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и оксоапатитом $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$ с целью определения влияния фазового состава, методов приготовления и температурной обработки на электронную проводимость.

4.2. Катодные материалы на основе La-Sr-Mn перовскитов

Для изучения влияния термообработки на структурные особенности перовскитных материалов, пригодных для использования в качестве катодных элементов ТОТЭ, объектами исследования были выбраны приготовленные по методу Пекини перовскиты с составом $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, прокаленные при температурах 700°C, 900°C, 1100°C и 1200°C, а также композитные материалы с составом 50% $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ + 50% $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{2-\delta}$, приготовленные ультразвуковым диспергированием механической смеси порошков исходных соединений в изопропанол с добавлением поливинилбутираля и прокаленные в течение 2 часов при 700°C, 900°C и 1100°C [113].

На Рис. 29 представлено изменение морфологии частиц образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ при прокаливании.

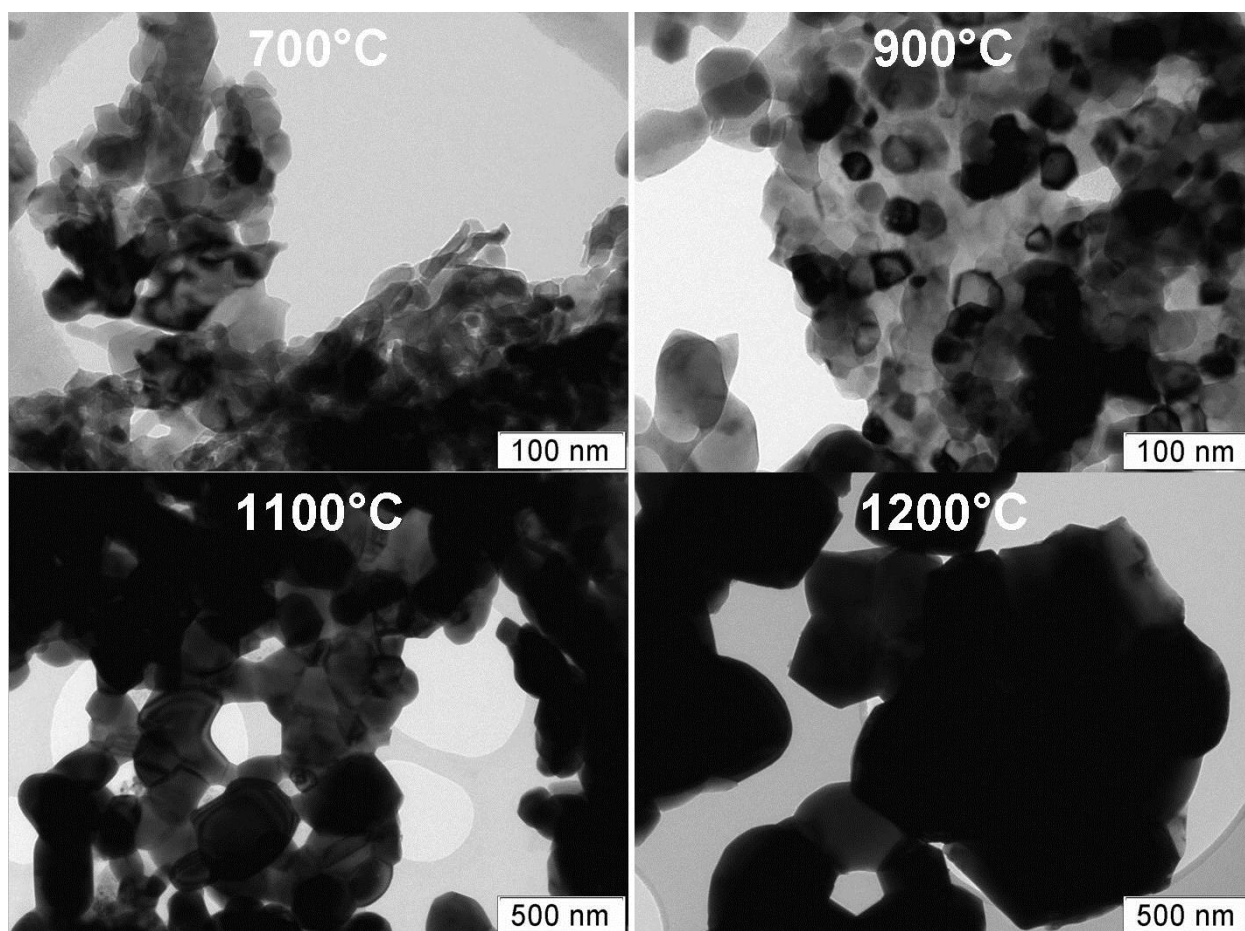


Рис. 29. Изменение морфологии $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ при температуре прокаливания от 700°C до 1200°C

При температуре 700°C образец представлен агрегатами из частиц от 10 до 50 нм с хорошо развитой поверхностью. Прокаливание при 900°C не приносит существенных изменений в морфологию – несколько увеличиваются размеры частиц – до 30-100 нм. Дифракционный контраст в пределах одного агрегата свидетельствует об их фрагментарной доменной субструктуре. После прокаливания при 1100°C образуются крупные, хорошо окристаллизованные частицы с плотными границами внутри агрегата. При 1200° в образце наблюдаются частицы с размерами до 500-800 нм.

Для разных кристаллитов одного агрегата образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, прокаленного при 700°C , наблюдаются существенные различия по элементному составу (Табл. 4). Интересным фактом является то, что для разных частиц количество Mn оказывается значительно заниженным, в сравнении с заданным составом (возможно, вследствие образования частиц оксида марганца в виде отдельной фазы), при этом количество Sr в наночастицах варьируется в пределах от 12 до 21 ат.%, что может быть связано с замещением катионов Mn на катионы Sr.

Табл. 4. Элементный состав кристаллитов образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, 700°C

Область анализа (Рис. 30)	Атомное соотношение элементов по EDX спектрам		
	La (L-линия)	Sr (L-линия)	Mn (K-линия)
1	50.77	13.93	35.30
2	48.36	20.94	30.70
3	55.92	12.13	31.96
4	49.53	14.56	35.91

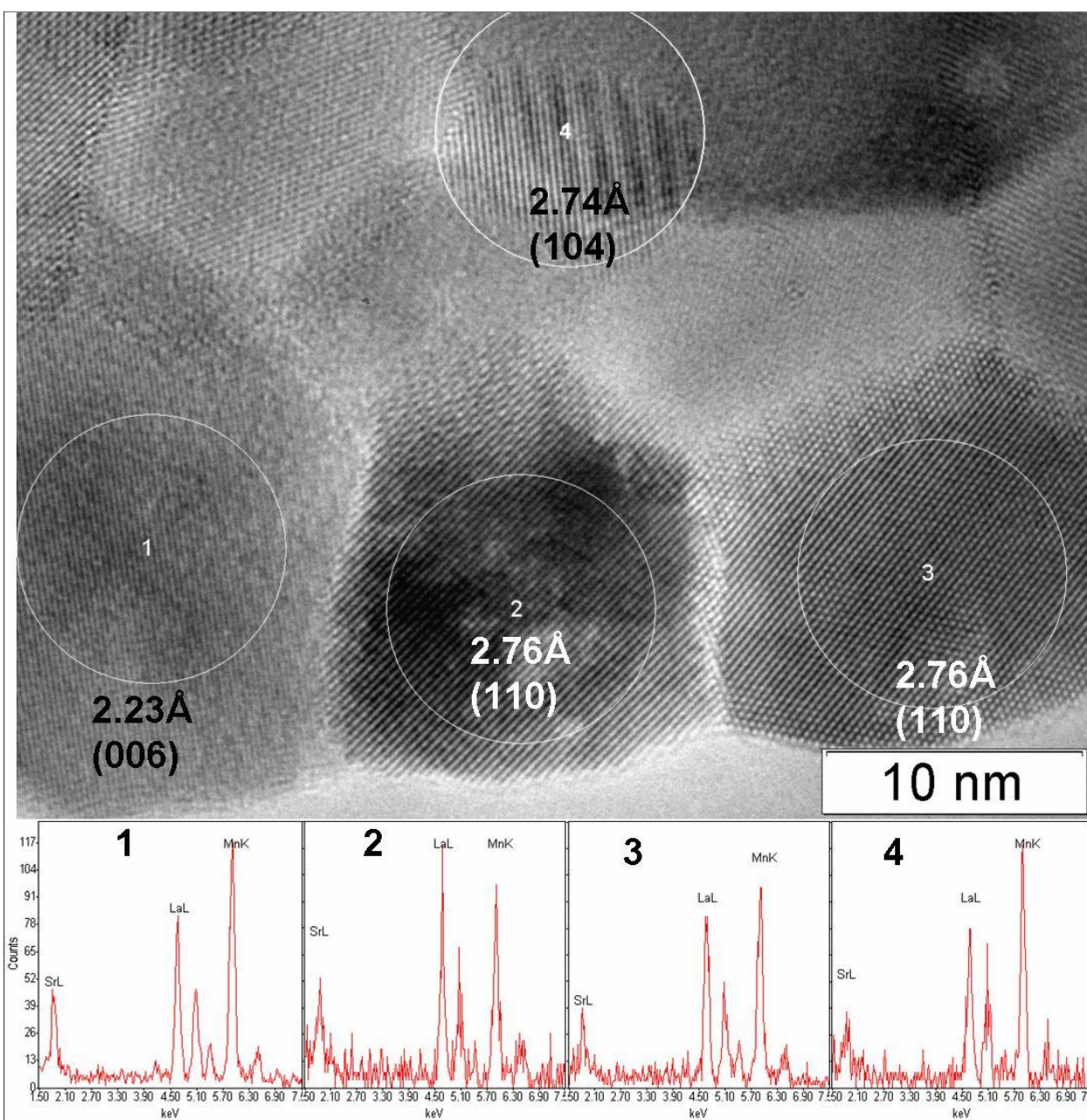


Рис. 30. Кристаллиты в агрегате образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, 700°C

Наблюдаемые межплоскостные расстояния достаточно четко совпадают с межплоскостными расстояниями, представленными в базе данных для соединения $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PDF# 53-0058) (Рис. 30). Границы между кристаллитами чаще представлены большеугловыми границами, однако наблюдаются и эпитаксиальные границы – например, между кристаллитами 2 и 3 (Рис. 30) с углом стыковой дис-клинации порядка 5° . Также в крупных агрегатах наблюдается достаточно большое количество пор с размерами от 5 до 20 нм.

Увеличение температуры прокаливания образца приводит к росту отдельных доменов без изменения упорядоченности кристаллической структуры. Несмотря на различия в составе отдельных кристаллитов образца, прокаленного при 900°C (Рис. 31), наблюдаемые межплоскостные расстояния четко соответствуют ромбоэдрическому $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PDF# 53-0058). Этот факт свидетельствует об устойчивости структуры перовскита к замещению катионов Mn катионами Sr. Т.е., судя по дан-ным ПЭМВР, ионы Sr замещают не только ионы лантана в А-подрешетке структу-ры перовскита $\text{ABO}_{3-\delta}$, но и катионы Mn в октаэдрическом окружении.

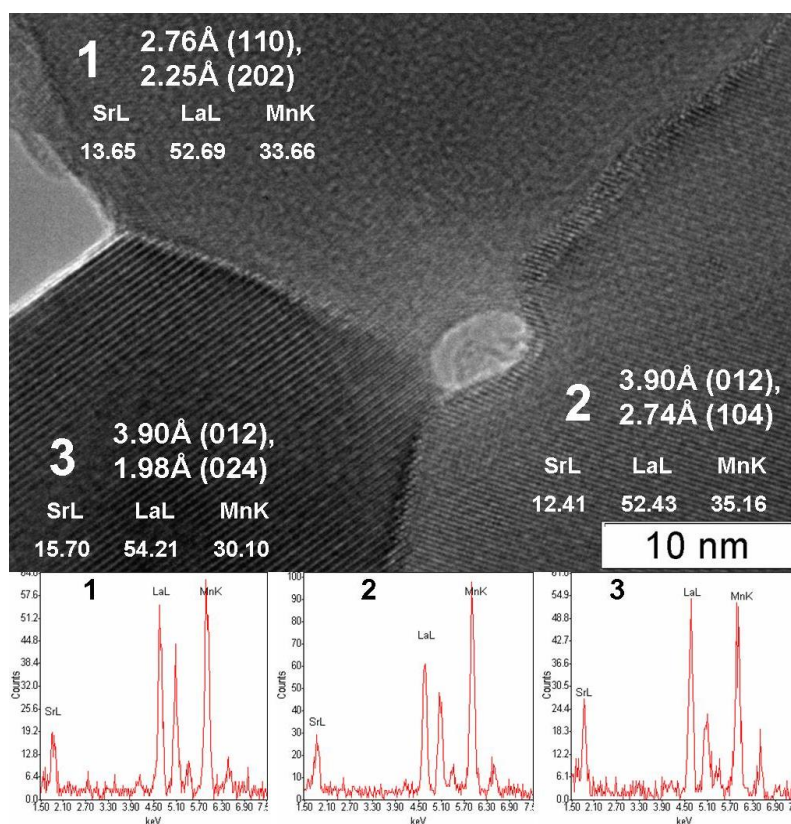


Рис. 31. Частицы образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, 900°C

Для композитных материалов с составом 50% $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ + 50% $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_2$, также характерно увеличение размеров частиц с увеличением температуры прокаливания (Рис. 32). По данным элементного анализа сегрегированные частицы фазы перовскита (обозначены как P) имеют значительно меньшие размеры кристаллитов, чем частицы фазы флюорита (F). Существенная разница в размерах исходных компонентов не позволяет добиться достаточно гомогенного композитного материала.

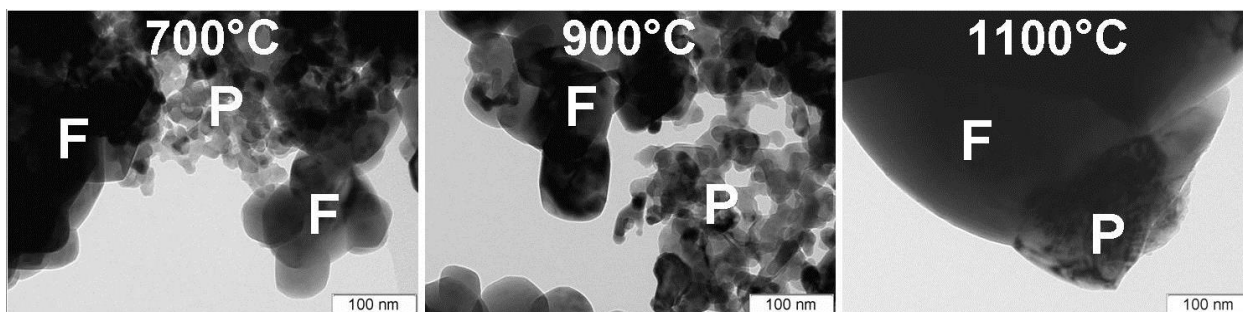


Рис. 32. Изменение морфологии композита 50% $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ + 50% $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{2-\delta}$, при температурах прокаливания 700°C, 900°C и 1100°C
P – частицы фазы перовскита; F – частицы фазы флюорита

При температуре прокаливания 700°C наблюдаются только отдельно расположенные частицы фаз. Взаимодействие между различными фазами композита начинает проявляться при температуре 900°C. На Рис. 33. представлен фрагмент агрегата, содержащего в себе кристаллиты фаз перовскита и флюорита, что свидетельствует о начале их взаимодействия. Наблюдаемые на спектре 3 линии от элементов перовскитной фазы можно считать, как примеси, возникшие в результате захвата анализирующим пучком области, содержащей перовскит. Наблюдаемые межплоскостные расстояния хорошо согласуются с расстояниями представленными в базе данных для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PDF# 53-0058) и CeZrO_2 (PDF# 54-0017). Здесь следует отметить, что основная масса агрегатов состоит преимущественно из чистых, невзаимодействующих перовскитных и флюоритных фаз.

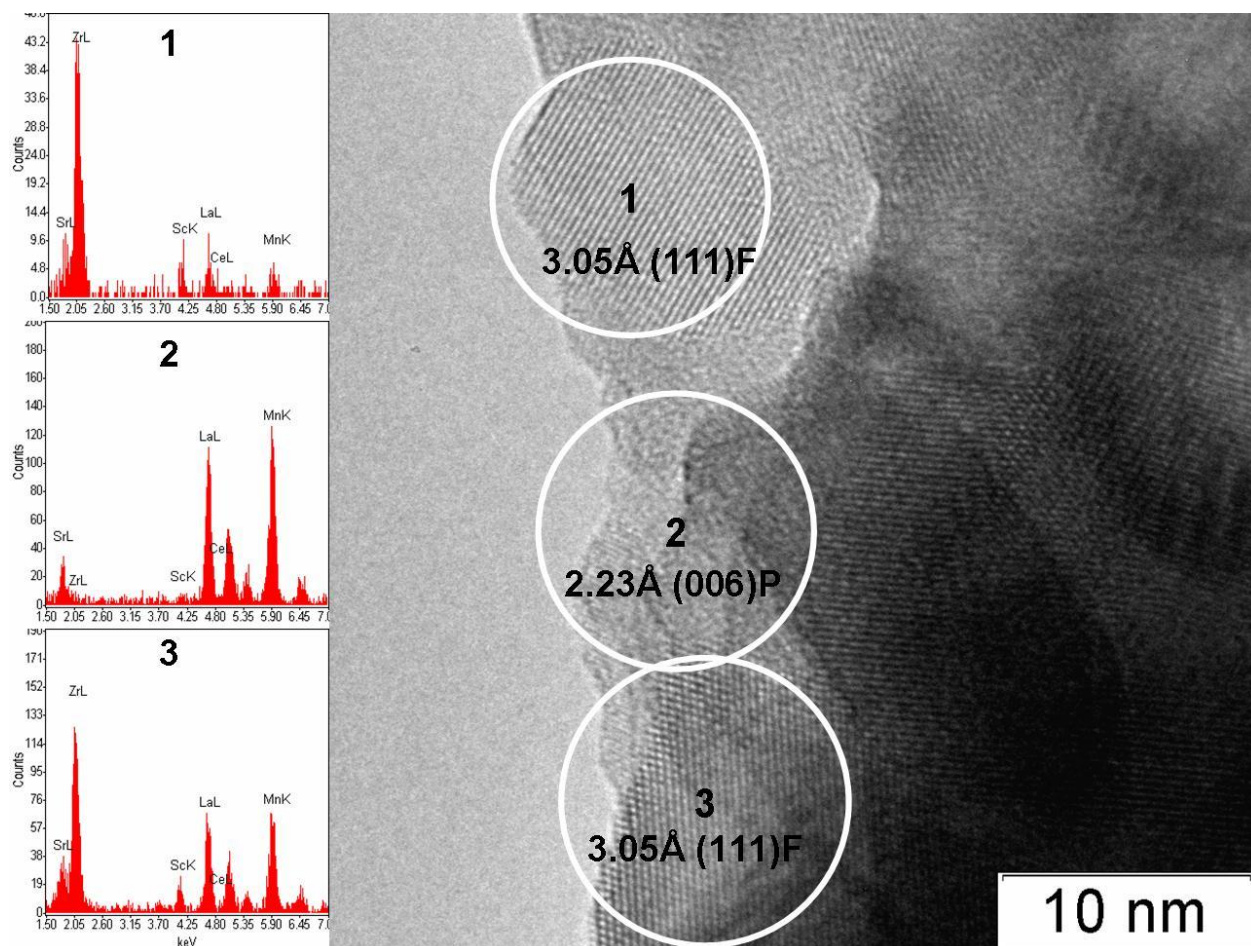


Рис. 33. Взаимодействие фаз перовскита (P) и флюорита (F) в композите 50% $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ + 50% $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{2-\delta}$, при температуре 900°C

Наиболее значительное увеличение размеров частиц происходит при температуре 1100°C, при этом наблюдаются плотно взаимодействующие по большеугловым границам частицы фаз перовскита и флюорита.

Таким образом, если для чистой перовскитной фазы $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ формирование кристаллической структуры происходит уже при 700°C и дальнейшее прокаливание приводит только к изменению размеров кристаллитов без существенного изменения структуры, то для композитных материалов наблюдается взаимодействие между различными фазами при температурах выше 900°C. Более подробно этот эффект будет исследован в дальнейшем при описании композитных материалов на основе FeNi-содержащих перовскитов, имеющих более значимые значения электронной проводимости и скорости кислородного обмена.

4.3. Катодные материалы на основе La-Sr-Fe-Ni перовскитов

4.3.1. Данные рентгенофазового анализа

Анализ данных РФА композитов $50\%La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta} + 50\%GDC$ и их компонентов показывает, что структура и фазовый состав индивидуальных перовскитов зависит от содержания никеля и температуры прокаливания. Перовскит с содержанием никеля $x=0.4$ при температурах $700-1200^\circ C$ имеет ромбоэдрическую структуру. В случае перовскита состава $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ орторомбическая структура, наблюдаемая после прокаливания при $700-900^\circ C$, переходит в ромбоэдрическую при $1200^\circ C$. Образцы перовскитов с содержанием Ni $x=0.1$ и $x=0.2$ имеют орторомбическую структуру при $700-1200^\circ C$.

На Рис. 34 приведены рентгенограммы перовскитов $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$, прокаленных при температуре $1200^\circ C$. В образце с $x=0.7$ содержится, в основном, фаза перовскита ромбоэдрической структуры. На рентгенограмме также присутствуют рефлексы тетрагональной фазы, неизвестной фазы и рефлексы оксида никеля. Эти данные показывают то, что образец является не однофазным.

Уменьшение содержания никеля до $x=0.3$ приводит к тому, что после прокаливания при $700^\circ C$ и $900^\circ C$, в образцах присутствует только фаза перовскита орторомбической структуры. Прокаливание при $1200^\circ C$ приводит к изменению структуры на ромбоэдрическую, сужению рефлексов и появлению слабых рефлексов тетрагональной фазы и неизвестной фазы (Рис. 35). Отметим, что рефлексы оксида никеля отсутствуют, а рефлексы тетрагональной фазы значительно менее интенсивные по сравнению с образцом $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$. По-видимому, в перовските происходят взаимодействия, которые влияют на изменение структуры. Тетрагональная фаза в образцах с содержанием никеля $x=0.4$ и $x=0.3$ имеет структуру типа La_2NiO_4 . В образцах с содержанием никеля $x=0.1$ и $x=0.2$ присутствует, в основном, фаза перовскита орторомбической структуры, а также присутствует в примесных количествах неизвестная фаза.

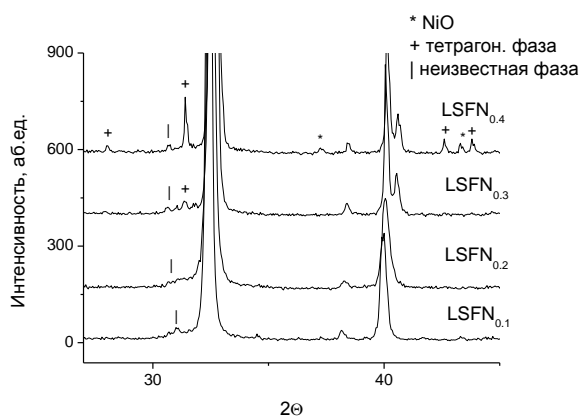


Рис. 34. Фрагменты рентгенограмм $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, 1200°C . [93]

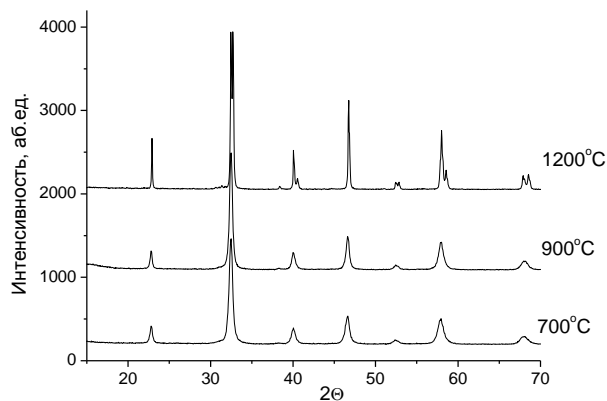


Рис. 35. Рентгенограммы $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. [93]

На Рис. 36 представлены фрагменты рентгенограмм **композитных материалов** $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, прокаленных при температуре 1200°C . Наряду с характерными рефлексами перовскита и флюорита в образцах композита на основе перовскита с содержанием никеля $x=0.4$ и $x=0.3$, присутствуют также рефлексы оксида никеля. В образце, содержащем перовскит состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, рефлексы менее интенсивные, чем в образце, содержащем перовскит состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. В образцах композита, содержащих $x=0.2$ и $x=0.1$ никеля, рефлексы оксида никеля отсутствуют.

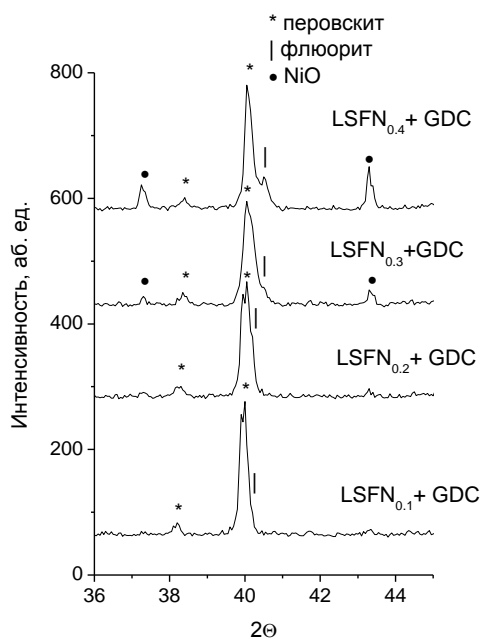


Рис. 36. Фрагменты рентгенограмм $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (1200°C). [93]

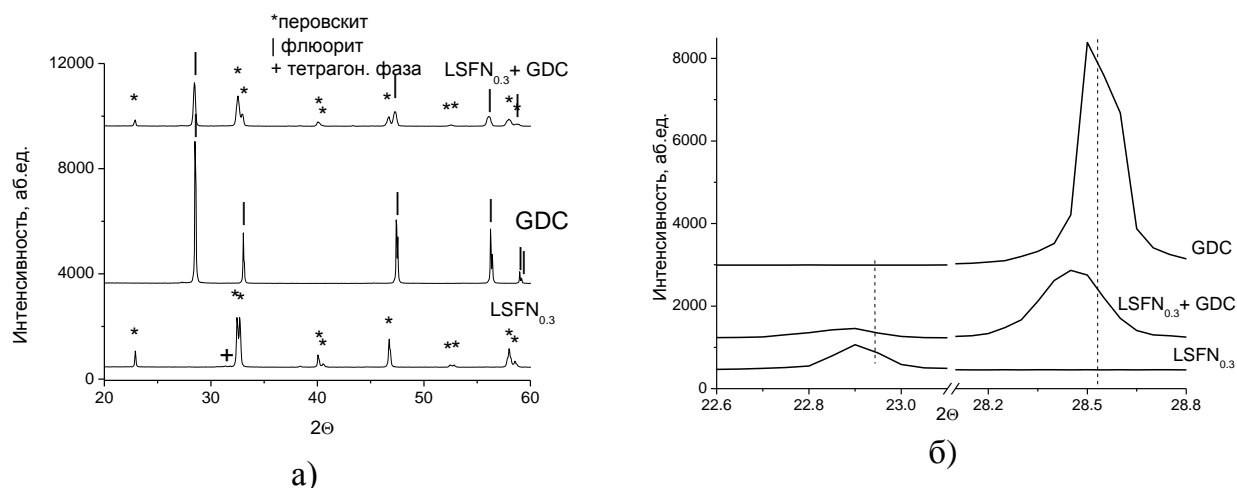


Рис. 37. а) Рентгенограммы $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и образца композита $50\%\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} + 50\%\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (1200°C), б) фрагмент в области углов $22.6\text{-}23.2$ и $28\text{-}28.8^\circ$ [93]

На Рис. 37 приведены рентгенограммы исходных компонентов: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, и образца композита, прокаленного при 1200°C . Рефлексы, наблюдаемые для исходного $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, типичны для кубической фазы флюорита. На рентгенограмме $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ наряду с рефлексами, относящимися к ромбоэдрическому перовскиту, присутствуют малоинтенсивные линии тетрагональной фазы и неизвестной фазы.

Для образца композита характерно присутствие линий, относящихся к орторомбическому перовскиту и кубическому оксиду церия, а также слабых рефлексов NiO. Наблюдаемое появление малоинтенсивных рефлексов NiO по сравнению с исходным перовскитом может быть связано как с разложением тетрагональной фазы (типа La_2NiO_4), рефлексы которой отсутствуют на рентгенограммах образцов композита, так и с частичным разложением перовскита. При этом катионы Ni или Fe могут входить в структуру флюорита, о чем свидетельствует заметное смещение линий кубического оксида в малоугловую область (Рис. 37.б.), одновременно наблюдается небольшое смещение и рефлексов перовскита.

На Рис. 38 приведены рентгенограммы композита $50\%\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} + 50\%\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, прокаленного при разных температурах. Видно, что только после прокаливания при 1200° , на рентгенограмме проявляются малоинтенсивные рефлексы оксида никеля.

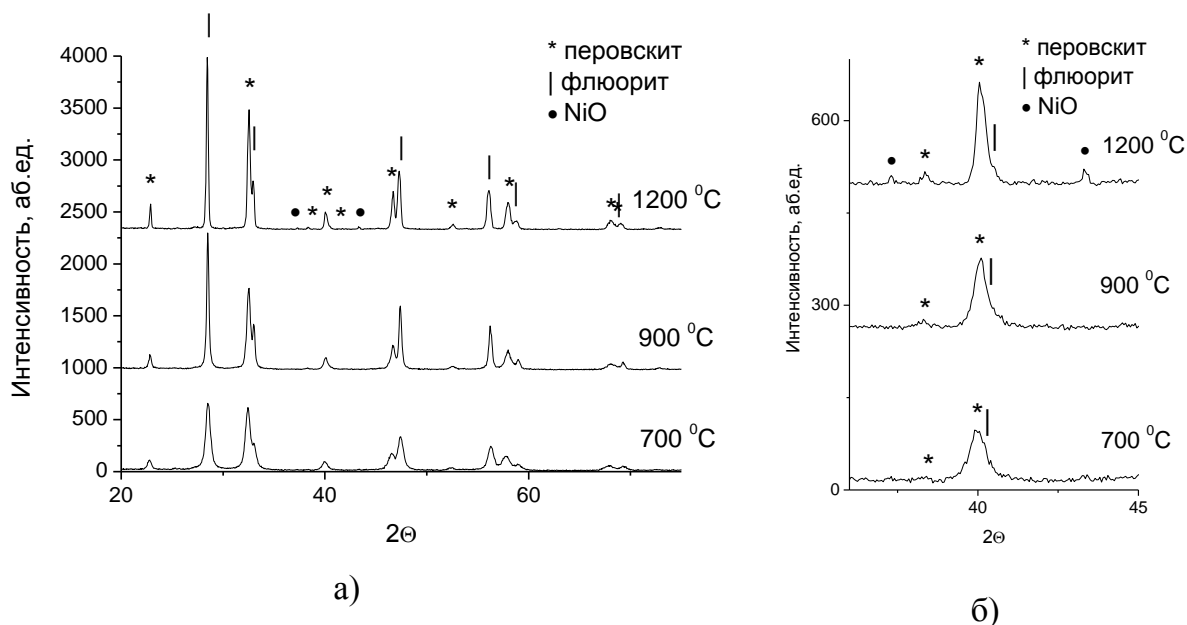


Рис. 38. а) Рентгенограмма прокаленного при 700, 900, 1200°С температурах композита $50\% \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} + 50\% \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, б) её фрагмент в области углов $34\text{-}35^\circ$ [93]

Из обобщенных данных РФА композитов $50\% \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta} + 50\% \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и их компонентов, приведенных в Табл. 5, видно, что структура перовскитов в составе композита определяется содержанием никеля и не зависит от температуры прокаливания. В композите $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ перовскит сохраняет орторомбическую структуру и при 1200°С. Наблюдаемые изменения структуры перовскита и изменения параметров решетки перовскитов и GDC указывают на существенное взаимодействие компонентов композита. При этом фазы перовскита и флюорита в композите сохраняются. Увеличение температуры прокаливания влияет на размер частиц, как исходных компонентов, так и композитов. С увеличением температуры прокаливания частицы агломерируются.

Однако из этих данных нельзя сказать о локальной структуре образцов. В частности, нет ответа на вопросы: «являются ли указанные образцы действительно композитными материалами, или же это лишь механическая смесь двух фаз – перовскита и флюорита»; «происходит ли локальное перераспределение катионов между фазами». Ответ на эти вопросы позволяет получить ПЭМВР.

Табл. 5. Структурные характеристики перовскитов, флюорита и композитов. [93,]

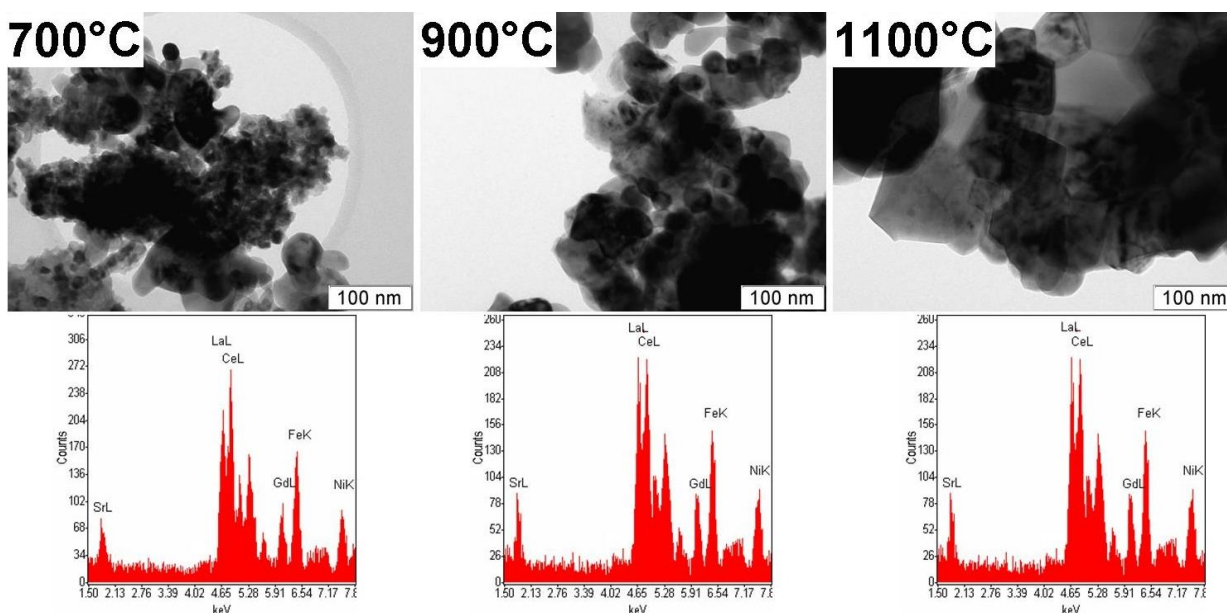
Образец / T, °C	S уд., м ² /г	Флюорит		Перовскит			
		ОКР, нм	Параметр решетки, Å)	ОКР, нм	Параметр решетки, (Å)		
			a		a	b	c
LSFN _{0.4} /700	21.6	-	-	22	5.516	5.516	13.364
LSFN _{0.4} /900	12	-	-	31	5.502	5.502	13.364
LSFN _{0.4} /1200	1.4	-	-	69	5.503	5.503	13.336
LSFN _{0.3} /700	26	-	-	23	5.547	5.488	7.779
LSFN _{0.3} /900	12	-	-	28	5.530	5.486	7.775
LSFN _{0.3} /1200	2.3	-	-	77	5.519	5.519	13.364
LSFN _{0.2} /700	23	-	-	23	5.505	5.550	7.830
LSFN _{0.2} /900	12	-	-	27	5.534	5.505	7.815
LSFN _{0.2} /1200	6.5	-	-	76	5.534	5.498	7.797
LSFN _{0.1} /700	22	-	-	22	5.514	5.555	7.861
LSFN _{0.1} /900	11	-	-	30	5.520	5.550	7.810
LSFN _{0.1} /1200	7	-	-	79	5.520	5.547	7.810
GDC/700	32	24	5.419	-	-	-	-
GDC/900	12	40	5.418	-	-	-	-
GDC/1200	3	72	5.418	-	-	-	-
LSFN _{0.4} +GDC/700	27.0	18	5.418	20	5.508	5.508	13.364
LSFN _{0.4} +GDC/900	9.5	36	5.423	35	5.500	5.500	13.363
LSFN _{0.4} +GDC/1200	1.0	37	5.454	59	5.501	5.501	13.344
LSFN _{0.3} +GDC/700	30	14	5.4179	21	5.493	5.560	7.790
LSFN _{0.3} +GDC/900	12	30	5.4243	29	5.480	5.532	7.789
LSFN _{0.3} +GDC/1200	2.4	39	5.4450	50	5.491	5.535	7.802
LSFN _{0.2} +GDC/700	23	39	5.418	21	5.548	5.498	7.814
LSFN _{0.2} +GDC/900	22	28	5.417	31	5.540	5.495	7.796

4.3.2. ПЭМВР композитов 50% $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$ + 50% $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$

Методами ПЭМВР были исследованы образцы композитов, приготовленных с использованием ультразвукового смешения перовскита, отвечающего составу $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$, и флюорита $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$. Компоненты композита были приготовлены с использованием метода Пекини.

По данным ПЭМВР при увеличении температуры прокаливания изменяется как морфология частиц и агрегатов, так и их размеры (Рис. 39). Так, если при температуре прокаливания $700^{\circ}C$ образец состоит из агрегатов в основном двух типов: агрегаты с нечеткими границами между частицами составляющими их, а также агрегаты с более четкими границами между частицами частицы, то при температуре прокаливания $900^{\circ}C$ и $1100^{\circ}C$ образцы представлены только плотными агрегатами с четко выраженными границами между частицами. Размеры первичных частиц увеличиваются с увеличением температуры от 20-50 нм при $700^{\circ}C$ до 50-100 нм при $900^{\circ}C$, и до 100-500 нм при $1100^{\circ}C$. Интегральные EDX спектры показывают, что состав образцов соответствует заданному при синтезе композитов.

Расчет локального состава из EDX спектров при исследовании композитных материалов проводился по методике, указанной в Главе 2.



700 48% вес $La_{0.86}Sr_{0.14}Fe_{0.63}Ni_{0.37}O_{3.00}$ + 52% вес $Ce_{0.81}Gd_{0.19}O_{1.90}$

900 48% вес $La_{0.84}Sr_{0.16}Fe_{0.61}Ni_{0.39}O_{3.00}$ + 52% вес $Ce_{0.77}Gd_{0.23}O_{1.90}$

1100 48% вес $La_{0.83}Sr_{0.17}Fe_{0.62}Ni_{0.38}O_{3.00}$ + 52% вес $Ce_{0.78}Gd_{0.22}O_{1.90}$

Рис. 39. Общий вид и интегральные EDX спектры композита LSFN-GDC

Детальное исследование структуры показало, что для образца, прокаленного при 700°C, характерно наличие частиц перовскитной фазы, содержащих в своей структуре кластеры с размерами до 3 нм (Рис. 40). Локальный элементный состав различных областей одной частицы, определенный по EDX спектрам, показывает, что область 1 – это 100% перовскитная фаза $\text{La}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{Fe}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}\text{O}_{3-\delta}$, а в области 2, содержащей кластерные образования, присутствуют катионы Ce и Gd (состав области 2 – 96%вес. $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{Fe}_{0.71}\text{Ni}_{0.29}\text{O}_{3-\delta}$ + 4%вес. $\text{Ce}_{0.63}\text{Gd}_{0.37}\text{O}_{1.9}$). Таким образом, можно предположить, что кластерные частицы относятся к флюоритной фазе. Из Фурье-дифрактограмм областей 1 и 2 видно, что происходит увеличение наблюдаемых межплоскостных расстояний в области, содержащей кластеры. Наличие узора Муара указывает на эпитаксиальное взаимодействие между перовскитной фазой и кластерами Ce-Gd-O, а размытие рефлексов – на дефектность окружающей матрицы.

Следует отметить, что на поверхности частиц образца не наблюдаются кластерных образований. Это позволяет утверждать, что кластеры локализируются в объеме частиц перовскита. Вопрос о возможности образования таких структур является открытым, но можно предположить, что кластеры образуются в результате совместной диффузии кислорода и катионов флюоритной фазы по протяженным дефектам в структуре перовскита, наблюдаемым в непосредственной близости с кластерными образованиями.

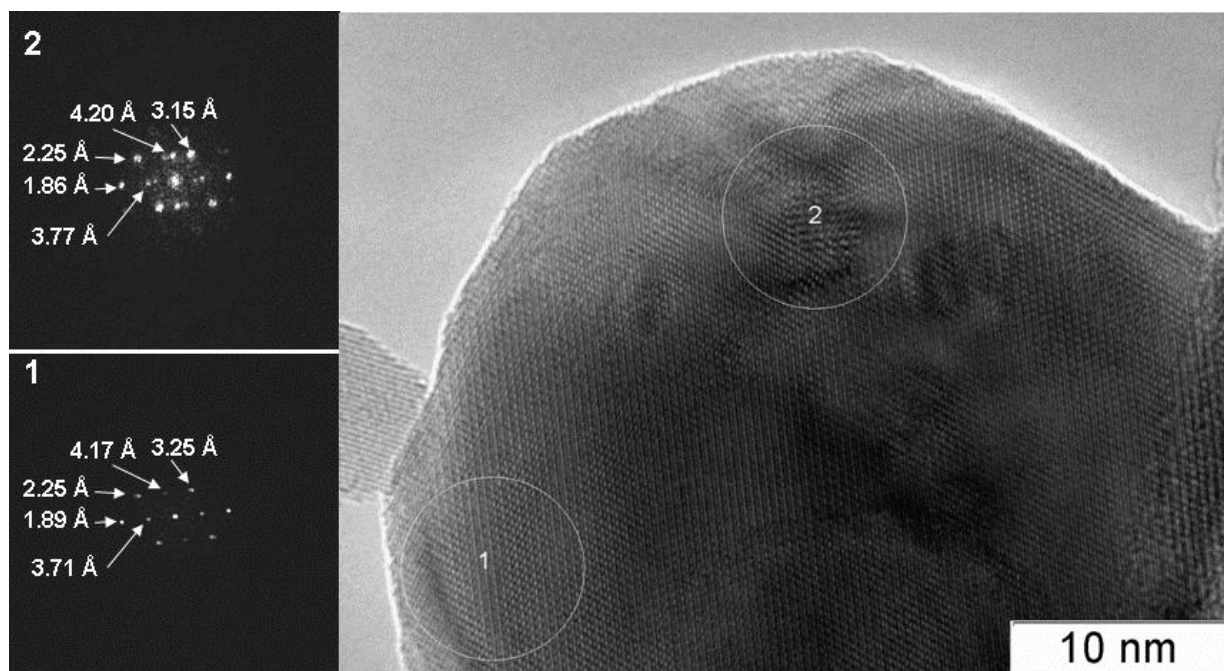


Рис. 40. Композит LSFN-GDC, прокаленный при 700°C.

Образец, прокаленный при 900°C, содержит крупные частицы с хорошо развитой системой межфазных границ. На Рис. 41 представлено изображение частиц, взаимодействующих между собой перовскитной и флюоритной фаз. Состав и наблюдаемые межплоскостные расстояния свидетельствуют о частичном замещении катионов между фазами перовскита и флюорита:

- область 1 - 9%вес. $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Fe}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}\text{O}_{3-\delta}$ + 91%вес. $\text{Ce}_{0.79}\text{Gd}_{0.21}\text{O}_{1.9}$,
- область 2 - 33%вес. $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ + 67%вес. $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.9}$,
- область 3 - 85%вес. $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.59}\text{Ni}_{0.41}\text{O}_{3-\delta}$ + 15%вес. $\text{Ce}_{0.61}\text{Gd}_{0.39}\text{O}_{1.9}$.

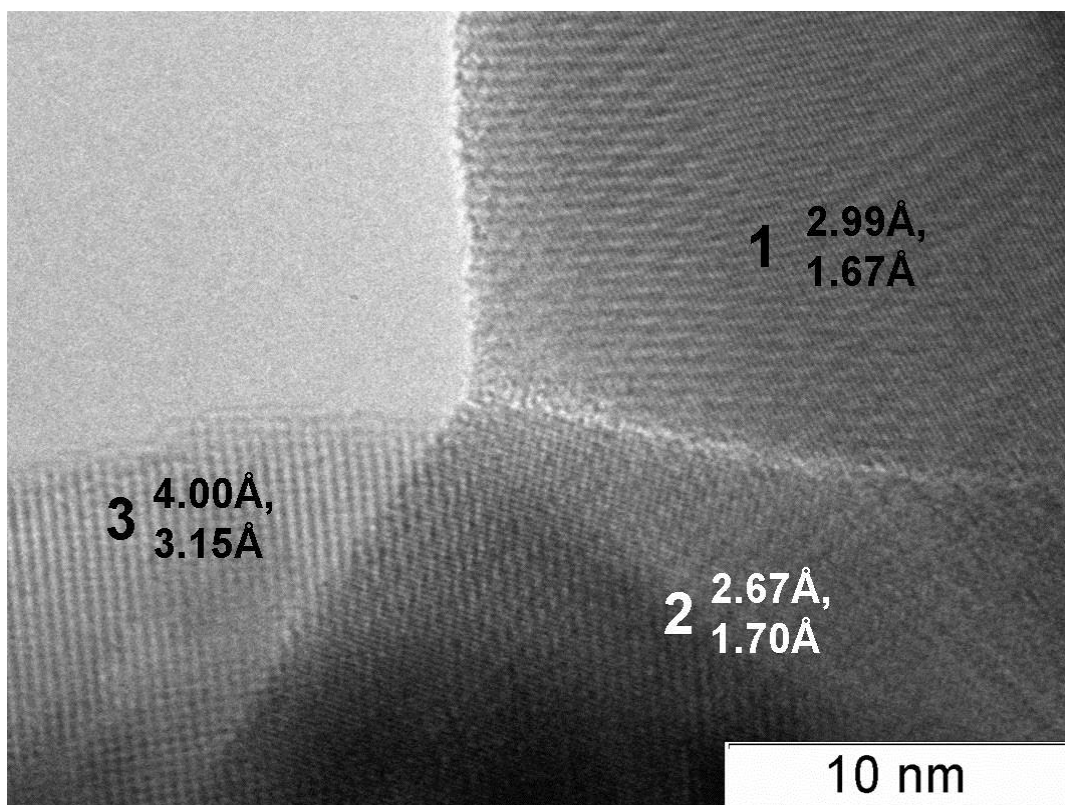


Рис. 41. Композит, прокаленный при 900°C. Фазы перовскита (1,2) и флюорита (3)

Кроме этого, как и в образце, прокаленном при 700°C, наблюдаются частицы перовскита, содержащие в своей структуре кластеры Ce-Gd-O и протяженные дислокационные дефекты в непосредственной близости с кластерными образованиями (Рис. 42). В области 1 состав по EDX анализу 92%вес. $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{Fe}_{0.69}\text{Ni}_{0.31}\text{O}_{3-\delta}$ и 8%вес. $\text{Ce}_{0.60}\text{Gd}_{0.40}\text{O}_{1.9}$, а в области 2 – чистая фаза перовскита с составом $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{Fe}_{0.63}\text{Ni}_{0.37}\text{O}_{3-\delta}$. Область взаимодействия частиц перовскитных фаз выделена на рисунке в виде фильтрованного Фурье изображения.

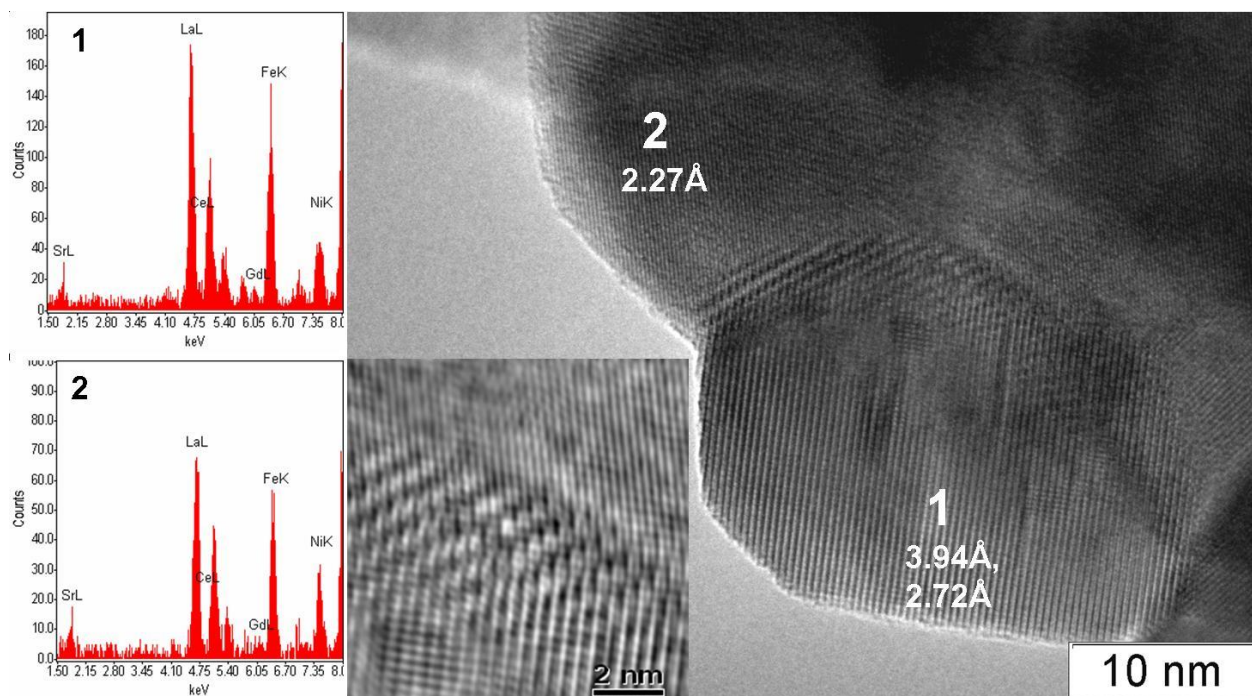
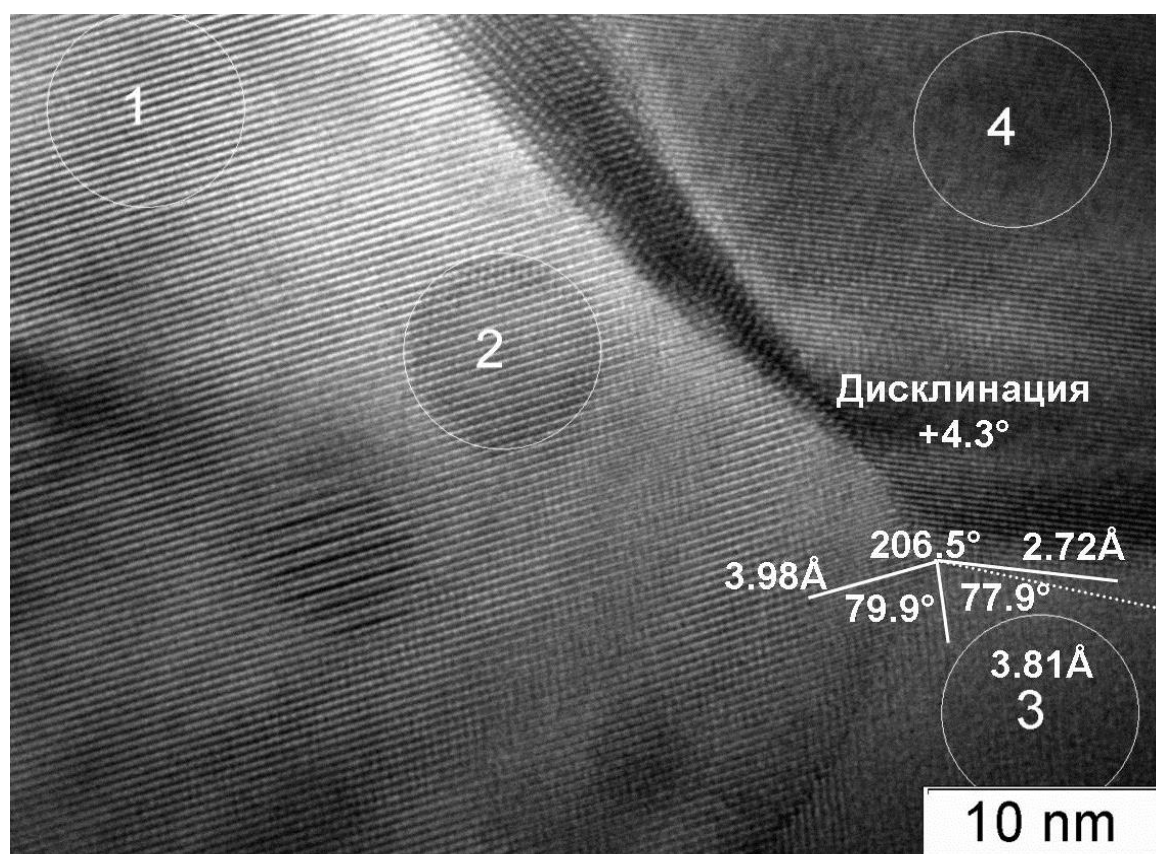


Рис. 42. Композит, прокаленный при 900°C – кластеры и протяженные дефекты



- 1 100%вес $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$
- 2 94%вес $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Fe}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_3$ + 6%вес $\text{Ce}_{0.60}\text{Gd}_{0.40}\text{O}_{1.90}$
- 3 95%вес $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Fe}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}\text{O}_3$ + 5%вес $\text{Ce}_{0.40}\text{Gd}_{0.60}\text{O}_{1.90}$
- 4 94%вес $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{Fe}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\text{O}_3$ + 6%вес $\text{Gd}_{1.00}\text{O}_{1.90}$

Рис. 43. Композит, прокаленный при 1100°C

Для образца композита, прокаленного при 1100°C , также характерно наличие большого количества межфазных границ, протяженных дефектов и кластеров с размерами большими, чем в 700° и 900° образцах.

На Рис. 43 представлено ЭМИ области взаимодействия частиц перовскитной фазы. Частица слева содержит в своей структуре кластерные образования порядка 8 нм, отражающиеся изменением интенсивности изображения и/или наличием узора Муара (что говорит об эпитаксиальном взаимодействии кластера и окружающей матрицы). Разница в составе области свободной от кластерного образования и с кластером заключается в присутствии линий на EDX спектрах, отвечающих за наличие элементов флюоритной фазы. Детальный анализ границы между частицами перовскитной фазы указывает на эпитаксиальное взаимодействие частиц с углом дисклинации порядка 4° .

Помимо этого, обнаруживаются крупные, хорошо окристаллизованные частицы со структурой флюорита, в составе которых содержатся катионы перовскитной фазы – La, Sr, Fe. На Рис. 45 приведена частица со структурой флюоритной фазы, отвечающая при этом составу 15%вес. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3-\delta}$ + 85%вес. $\text{Ce}_{0.83}\text{Gd}_{0.17}\text{O}_{1.9}$, что говорит о возможности замещения катионов Ce и Gd катионами, относящимися к фазе перовскита.

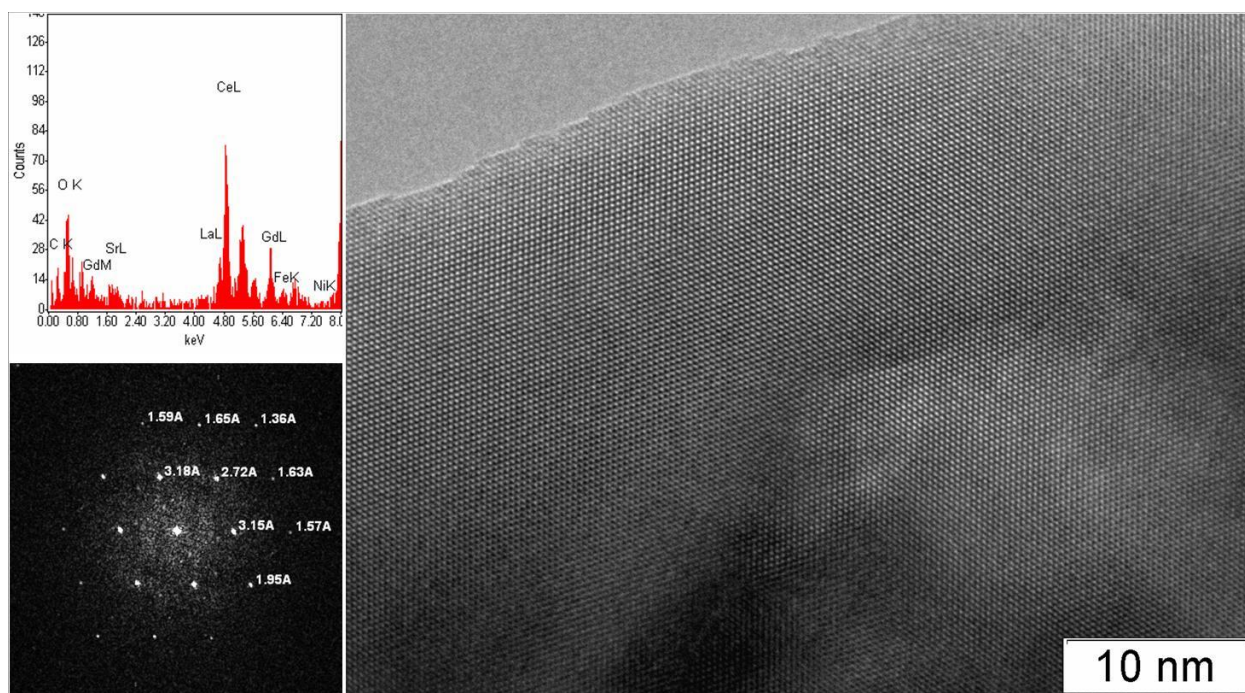


Рис. 44. Фаза флюорита с замещенными катионами.

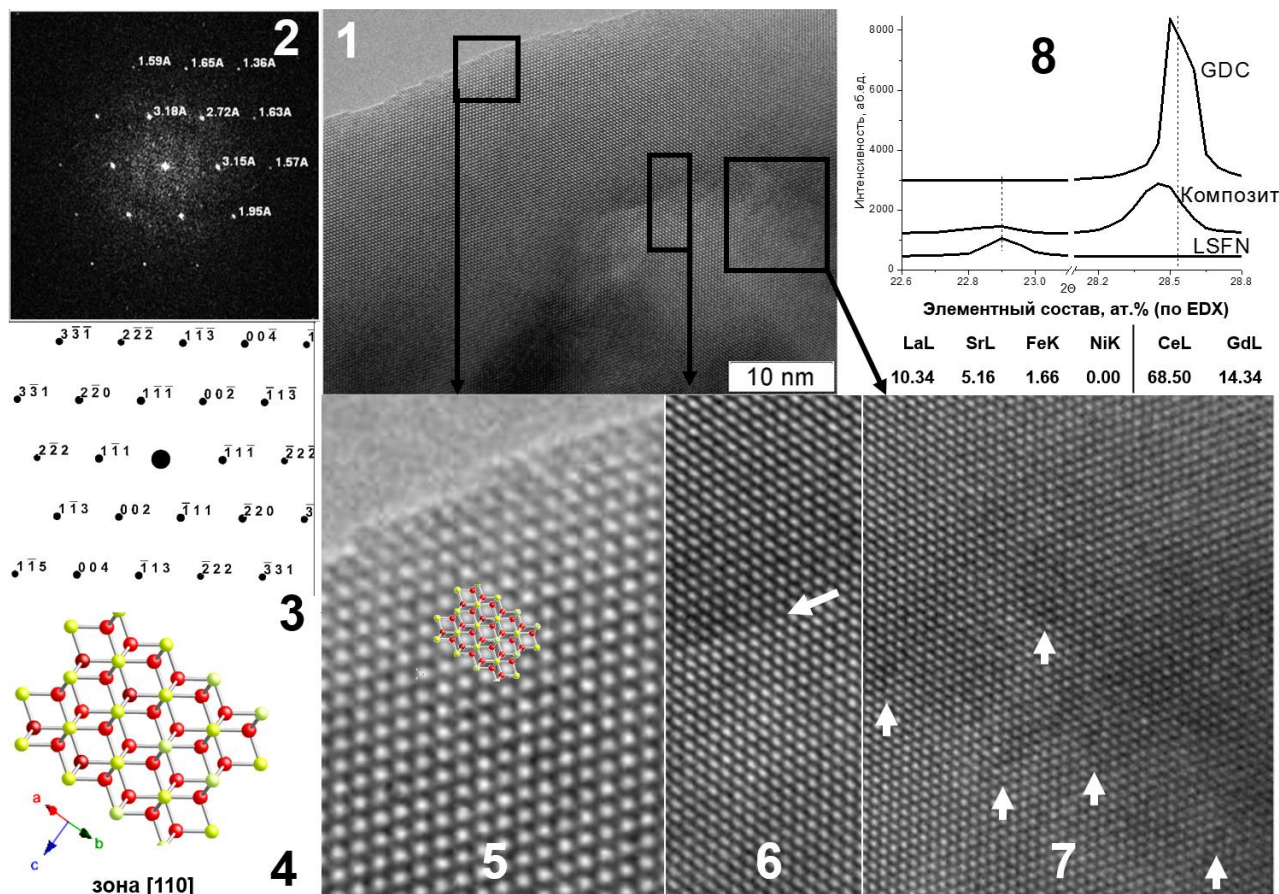


Рис. 45. Частица фазы флюорита с замещенными катионами (пояснение в тексте).

При детальном рассмотрении ЭМИ частицы флюорита (Рис. 45, 1) можно видеть, что в целом наблюдаемые межплоскостные расстояния, обозначенные на Фурье-дифрактограмме (Рис. 45, 2), близки к расстояниям, указанным в базе данных для $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ PDF № 50-0201: (111) 3.1260Å, (200) 2.7077Å, (220) 1.9154Å, (311) 1.6339Å, (222) 1.5651Å, (400) 1.3548Å. Положение рефлексов на Фурье-дифрактограмме соответствует модельной дифракционной картине (Рис. 45, 3) модельного монокристалла (Рис. 45, 4). Т.е. в целом структура частицы совпадает со структурой флюорита с небольшим искажением кристаллической решетки. На рентгенограмме (Рис. 45, 8) это отражается сдвигом рефлексов фазы флюорита в композитном образце в сравнении с чистой фазой флюорита (обозначена как GDC).

Кроме того в частице присутствуют как без дефектные области (Рис. 45, 5), так и места с резким изменением контраста (Рис. 45, 6), а также области с неравномерным островковым контрастом (Рис. 45, 7). Именно в таких местах могут локализоваться примесные атомы La, Sr, и Fe без существенного нарушения кристаллической структуры флюорита.

Наблюдаемые ПЭМВР микроискажения, перераспределение катионов перовскита и флюорита между фазами, межфазные границы, образование дефектов и кластерных включений существенно влияют на электрохимические свойства материалов. На Рис. 46 наглядно показано существенные различия чистого перовскита LSNF и композитного материала LSNF–GDC при использовании в их в качестве катодов для ТОТЭ.

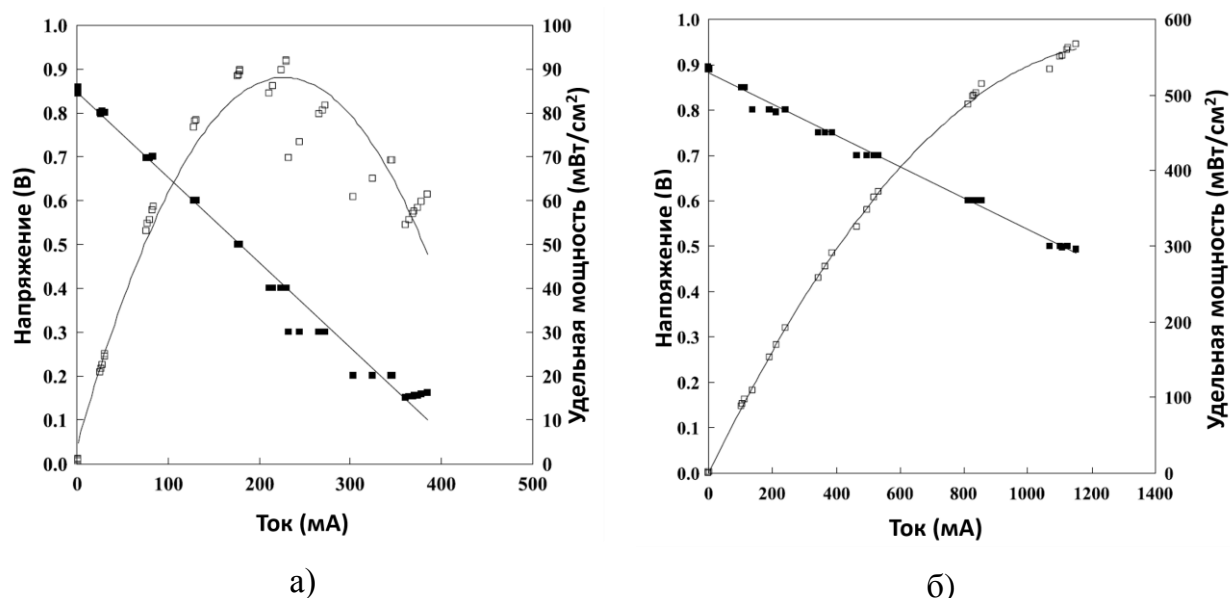


Рис. 46. Электрохимические характеристики а) LSNF и б) композита LSNF–GDC при 800°C [114].

Для сравнения электрохимических свойств катодных материалов в первом случае чистый перовскит наносили непосредственно на YSZ электролит.

Во втором случае создавали «функционально-градиентный слой». Суспензию LSFN наносили на заранее синтезированный пористый промежуточный слой GDS, покрывая его на толщину порядка 30 микрон и последующем спеканием. Т.е. фактически *in-situ* синтез LSNF–GDC композита с градиентом соотношения флюоритной и перовскитной фазы от 100% GDC у электролита YSZ, до 100% LSNF у поверхности катодной стороны ячейки.

Максимальная удельная мощность составила менее 1 мВт/см² для ячейки с чистым перовскитом (Рис. 46, а) и почти 600 мВт/см² для ячейки с функционально-градиентным композитным слоем (Рис. 46, б) [114].

4.4. Композитные материалы La-Sr-Fe-Ni-O с апатитом La-Si-Fe-O

Некоторые характеристики $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$ (LSiF) образца и композита 50% $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ + 50% $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$ (LSiF+LSFN) представлены в Табл. 6.

Табл. 6. Структурные характеристики апатита и композитов с перовскитом [94,115].

Образец / Т прокаливания, °C	S уд., м ² /г	Апатит				Перовскит			
		ОКР, нм	Параметр решетки, Å			ОКР, нм	Параметр решетки, Å		
			a	b	c		a	b	c
LSiF / 900	1.3	32.1	9.743	9.743	7.226	-	-	-	-
LSiF+LSFN / 900	6.7	41.4	9.743	9.743	7.238	25.7	3.908	3.908	3.908
LSiF+LSFN / 1100	2.8	42.9	9.741	9.741	7.241	45.1	3.892	3.892	3.892
LSiF+LSFN / 1200	0.9	45.2	9.725	9.725	7.243	60.1	3.895	3.895	3.895

Исходный $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ + $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$ образец, по данным РФА, представляет собой смесь используемых для его приготовления нанокристаллических компонентов и, согласно данным РФА, содержит фазы со структурами апатита и перовскита, а также SrCO_3 и NiO в качестве примесных фаз (Рис. 47). Наличие примесных фаз в композите обусловлено их присутствием в исходных компонентах, в частности, в прокаленном при 700°C $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ образце. Относительно слабые рефлексы LaFeO_3 перовскита, присутствующего в небольшом количестве в используемом $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$ образце (Рис. 47), на рентгенограмме композита перекрываются с интенсивными рефлексами основной $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ фазы со структурой перовскита.

Прокаливание при 900-1200°C приводит к снижению удельной поверхности композита и росту размера кристаллитов фаз апатита и перовскита в нем в результате спекания (Табл. 6). В отношении фазового состава, прокаливание композита приводит к исчезновению рефлексов SrCO_3 и NiO примесных фаз на соответствующих рентгенограммах (Рис. 47). Согласно данным РФА, после прокаливании при 900-1100°C образец содержит только фазы апатита и перовскита. На рентгенограмме образца, прокаленного при 1200°C, дополнительно имеются слабые рефлексы, идентифицировать которые не удалось.

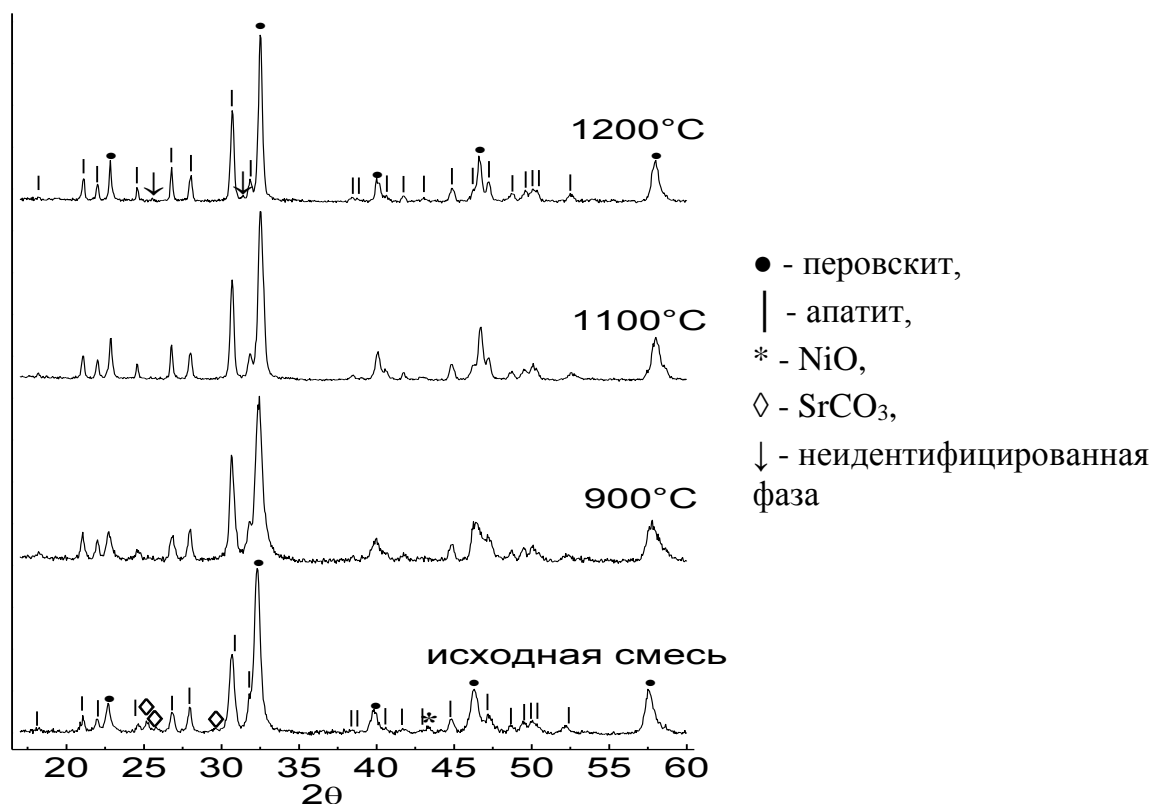


Рис. 47. Рентгенограммы $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta} + \text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$ композита, прокаленного при различных температурах [94,115].

В отличие от LSFN образца, фаза перовскита в композите, прокаленном при 900-1200°C, имеет кубическую симметрию, что может быть обусловлено взаимодействием компонентов в процессе прокаливания. При этом с повышением температуры наблюдается увеличение параметров решетки перовскита и изменение параметров решетки апатита, что также отражает изменение состава соответствующих фаз вследствие взаимной диффузии атомов. Это подтверждается результатами исследования методами ПЭМВР.

Так, результаты EDX анализа частиц при исследовании образца, прокаленного при 1200°C, наглядно показывают специфическое распределение между частицами различных фаз (Рис. 48).

Для частиц силиката лантана (области 1,2,4) характерно присутствие значительного количества атомов Sr и Ni, отсутствующих в исходном апатите, в то время как для частиц перовскита (область 3) характерно содержание небольшого количества атомов Si. При этом наблюдаемые межплоскостные расстояния перовски-

та несколько меньше, чем соответствующие базе данных для (111) $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (PDF#88-0638), а расстояния для апатита близки к базовым для $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (PDF#49-0443).

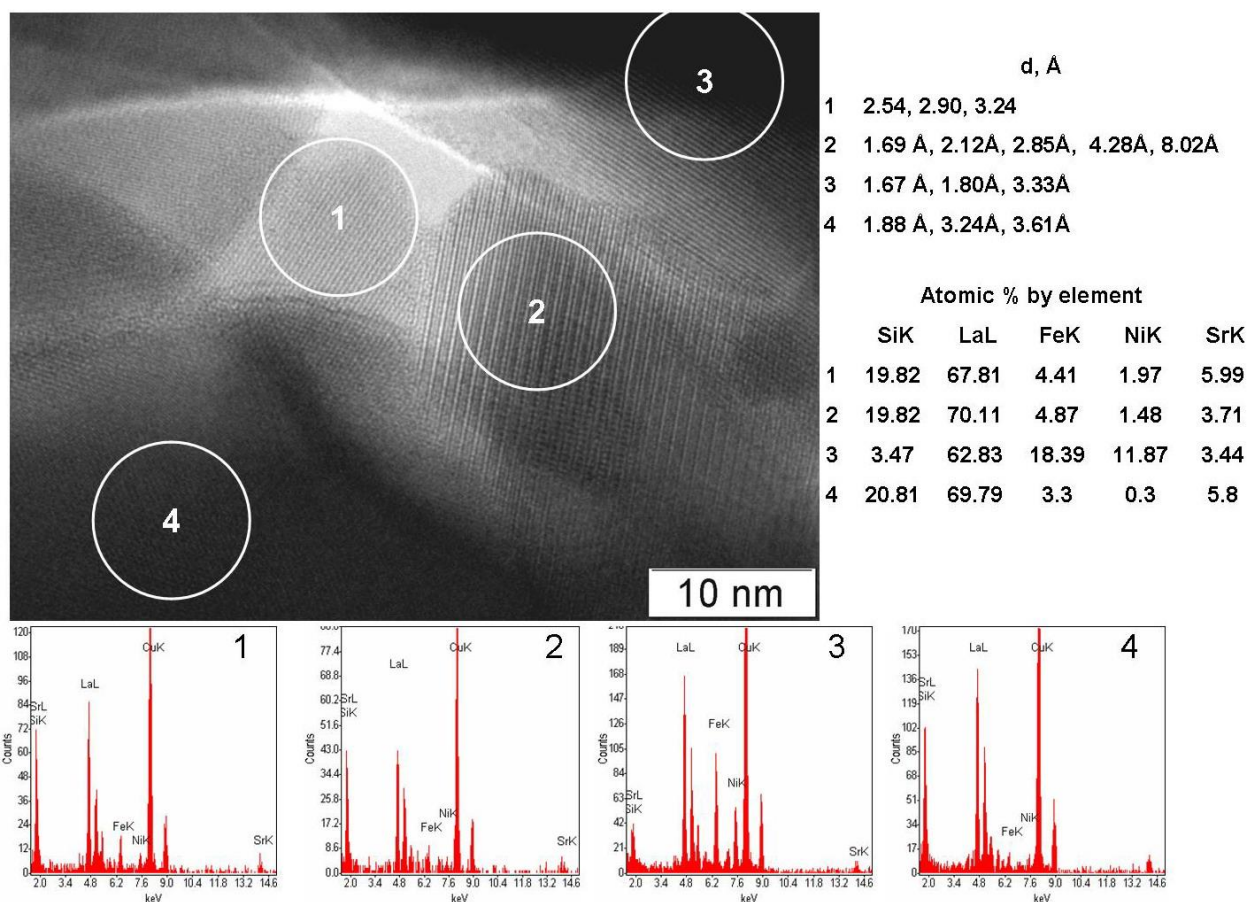


Рис. 48. Композит $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ + $\text{La}_{9.83}\text{Si}_{4.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{26}$, прокаленный при 1200°C

4.5. Заключение

Катодная система на основе допированного стронцием манганита лантана не обеспечивает высокой производительности вследствие низкой подвижности кислорода в решетке (малой ионной проводимости), а также ввиду блокирования его поверхности стабильными в области средних температур гидроксокарбонатами. Поскольку для данного материала эффективное протекание катодного процесса требует развитой трехфазной границы перовскит-воздух-электролит, блокирование центров поверхности карбонатами подавляет как активацию молекулярного кислорода, так и переход ионов кислорода из перовскита в электролит.

Исследование с помощью ПЭМВР и микроанализ границ доменов перовскитной и флюоритной фаз показал их хорошую стыковку, чему способствует об-

разование протяженных дефектов. Для композитных материалов характерна высокая степень взаимодействия между фазами перовскита и флюорита с образованием межфазных границ, объемных кластерных включений и перераспределение катионов между фазами. Это предполагает возможность наличия дополнительных факторов к увеличению подвижности решеточного кислорода как по вакансионному, так и по междоузельному механизму, с ростом кислородной проводимости исследуемых композитов в сравнении с их индивидуальными компонентами. Указанные факты хорошо коррелируют с легкостью десорбции кислорода как с поверхности, так и из объема нанокompозитов, что следует из данных по термодесорбции кислорода и изотопного обмена, а также неаддитивным увеличением кислородной подвижности в нанокompозитах, которое объясняется эффективным сопряжением ионных и электронных токов на химически модифицированных межфазных границах перовскит-электролит. Общая удельная проводимость композитов, содержащих перовскиты $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, делает их привлекательными для использования в качестве промежуточных слоев между LSNF катодом и YSZ электролитом.

Исследование катодных материалов на основе силиката лантана, допированного Fe, со структурой апатита и перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, показало отсутствие взаимодействия между компонентами, которое приводило бы к образованию новых фаз при температурах 900-1100°C, включая сегрегацию SiO_2 на поверхности композита. При этом наблюдается перераспределение катионов между фазами перовскита и апатита, что сопровождается увеличением кислородной проводимости образцов. Результаты изотопного обмена кислорода и ТПД- O_2 показали высокую подвижность решеточных атомов кислорода в объеме, а также высокую реакционную способность систем по отношению к реакции активации молекулярного кислорода, что исключает торможение процесса окисления топлива на аноде ТОТЭ поверхностным обменом кислорода и транспортом ионов кислорода в объеме со стороны катода к электролиту. Применение композита перовскит-apatит непосредственно в качестве катода может быть ограничено в среднетемпературной области относительно низкой электрической проводимостью [93, 94].

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ТОТЭ

Аноды на основе композитов Ni-YSZ в области средних температур в присутствии остаточного метана в топливной смеси полностью зауглероживаются, что исключает их возможность практического использования. Новые типы анодных систем базируются либо на сложных перовскитах – допированных смешанных хромитах-манганитах лантана, титанатах и ванадатах лантана, либо на нанокompозитах, включающих металлические никель или медь, электролит и флюоритоподобные оксиды (допированный диоксид церий, смешанный оксид церия-циркония), способствующие эффективному переносу кислорода из электролита на поверхность частиц металла и удалению углеродных отложений. К повышению активности приводит промотирование никеля металлами Pt, Pd и Ru и д.р.

Метод приготовления, включающий последовательное упаривание нитратного раствора солей с диспергированной в нем твердой фазой приводит к частичному выщелачиванию катионов иттрия из допированного диоксида циркония, появлению примеси моноклинной фазы диоксида циркония и развитию микропористости в его частицах, что способствует внедрению в них катионов никеля. Кроме того, происходит также декорирование частиц оксида никеля оксидными фрагментами, что отражается в изменении их реакционной способности.

Сложные флюоритоподобные оксиды снижают зауглероживание катализаторов в реакциях конверсии метана и других углеводородов. Это связано с увеличением подвижности кислородсодержащих частиц на поверхности промотированных керметов (способствует газификации углеродистых отложений), модификации кислотно-основных свойств поверхности и модификации поверхности никеля за счет образования никель-рутениевых сплавов, менее активных в пиролизе молекул топлив.

5.1. Анодные материалы на основе флюоритных фаз

5.1.1. Влияние метода приготовления на структурные особенности композитных материалов

Нанокompозиты синтезировали с помощью метода полимеризованных сложноэфирных комплексных предшественников и механохимической активации. Ме-

тод Пекини был применен как в варианте двухстадийного синтеза (синтез перовскитной фазы в нанодисперсном состоянии и разложение суспензии данной фазы в растворе предшественников флюоритной фазы), так и при одностадийном процессе получения нанокompозита в процессе разложения многокомпонентного полимеризованного предшественника. Для повышения эффективности работы в среднетемпературной (600-700°C) области композиты были дополнительно промотированы добавлением палладия (0.3 вес.%) или оксида меди (до 10 вес.%).

Для исследования влияния условий метода синтеза композитных материалов на их структурные особенности были изучены материалы на основе Ni/YSZ(ScSZ) и различных допирующих компонентов. Химический состав и методика синтеза, а также условные обозначения приведены в Табл. 7.

Табл. 7. Композитные материалы, исследованные методами ПЭМРВ

Шифр	Состав, вес. %	Метод приготовления
C1	60% NiO + 40% $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-y}$ (YSZ)	Механохимическая активация смеси, прокаливание при 900°C [116]
C2	60% NiO + 40% $Sc_{0.1}Ce_{0.01}Zr_{0.89}O_{2-y}$ (ScSZ)	Механохимическая активация смеси, прокаливание при 1200°C [117]
C1F1	90% (60% NiO+40% YSZ) + 10% $La_{0.15}Pr_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_{2-y}$	Пропитка C1 раствором полиэфиров уксусной кислоты и этиленгликоля прекурсора F1, прокалка при 700°C [116]
C1P1	90% (60% NiO + 40% YSZ) + 10% $La_{0.8}Pr_{0.2}Mn_{0.2}Cr_{0.8}O_{3-\delta}$	Пропитка C1 раствором полиэфиров уксусной кислоты и этиленгликоля прекурсора P1, прокалка при 700°C [116]
C3F1	55% NiO + 35% YSZ + 10% $La_{0.15}Pr_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_{2-y}$	Разложение многокомпонентного полимеризованного предшественника (метод Пекини), прокалка при 700°C [118]
C3P1	55% NiO + 35% ScCeSZr + 10% $La_{0.8}Pr_{0.2}Mn_{0.2}Cr_{0.8}O_{3-\delta}$	Разложение многокомпонентного полимеризованного предшественника (метод Пекини), прокалка при 700°C [118]

Композитный материал C1, полученный механохимической активацией отдельных компонентов с последующей прокалкой, представляет собой смесь практически не взаимодействующих хорошо окристаллизованных фаз оксида никеля и YSZ, что указывает на отсутствие заметного химического или адгезионного взаимодействия между компонентами. На Рис. 49 представлены типичная морфология частиц образца.

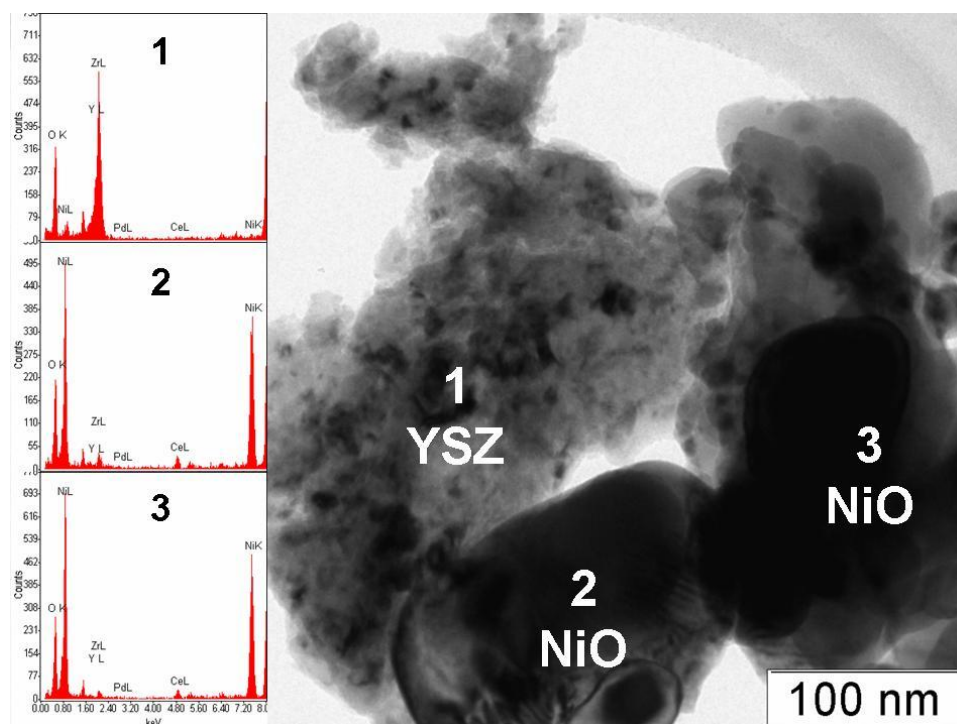


Рис. 49. Морфология композита C1

Композит C2, по данным электронной микроскопии с элементным анализом, состоит из плотно контактирующих между собой зерен NiO и ScSZ (Рис. 50). Наблюдаемые межплоскостные расстояния для плоскостей (111) кристаллической структуры ScSZ варьируется в относительно широких пределах 3.0\AA - 3.2\AA , что указывает на неравномерность пространственного распределения допирующих элементов в решетке ZrO_2 . Наблюдаемые межплоскостные расстояния 2.4\AA соответствуют (101) NiO (PDF 44-1159) и остаются постоянным во всем объеме композита. Когерентное взаимодействие кристаллитов NiO и ScSZ отражается наличием сопряженных рефлексов на Фурье-дифрактограмме.

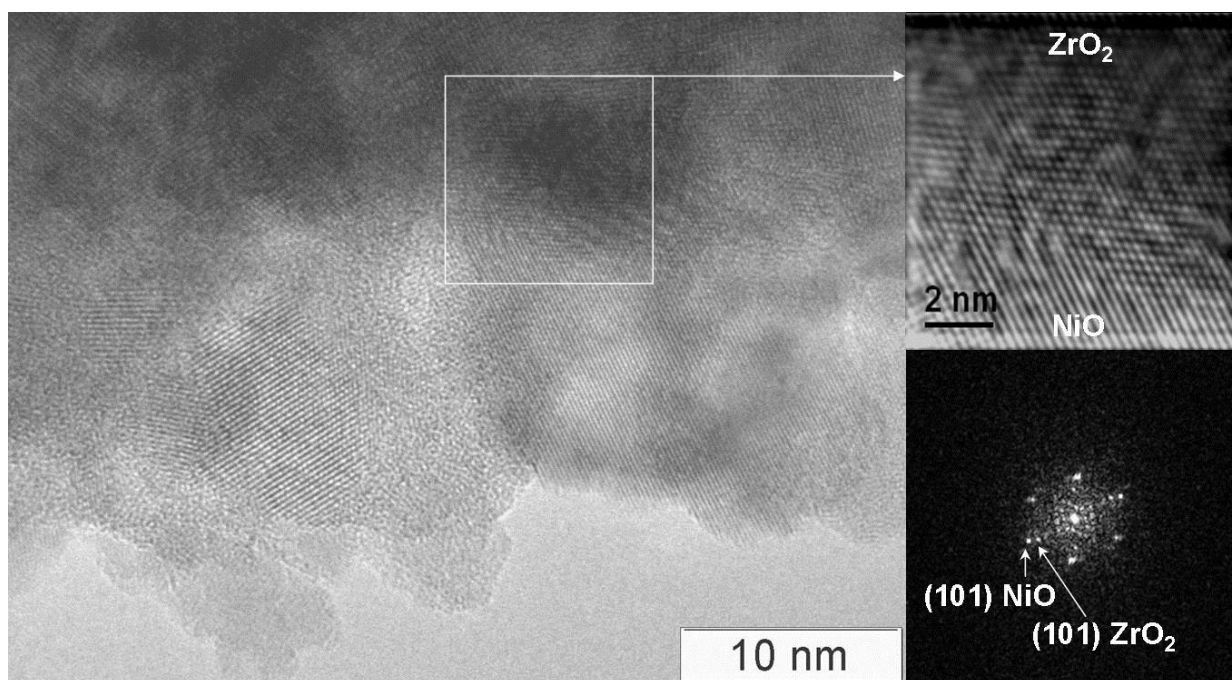


Рис. 50. Структура композита С2. Фурье-дифрактограмма с обозначенными рефлексами оксидов

5.1.2. Промотирование фазой флюорита

Для исследования влияния метода внесения допирующего агента на структурные особенности композитных материалов, перспективных для применения в качестве анодов ТОТЭ, были исследованы композиции, отвечающие составу 10% ($\text{La}_{0.15}\text{Pr}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_{2-y}$) / 90% (60%NiO+40%YSZ), приготовленные методом пропитки (С1F1) и методом Пекини (С3F1) с последующей прокалкой при 800°C.

По данным ПЭМВР образец С1F1 (Рис. 51.а.) представляет собой неоднородную смесь фаз. При этом отдельные агрегаты представлены в основном индивидуальными, практически чистыми фазами. Достаточно редко наблюдаются области с когерентными границами между фазами оксида никеля и фазой флюорита. Так, на Рис. 52.а. показана область эпитаксиального взаимодействия крупной (порядка 200 нм) частицы оксида никеля и частицы флюоритной фазы.

Для образца С3F1 (Рис. 51.а.) характерно более однородное распределение составляющих фаз. Пористые, крупные агрегаты состоят из взаимодействующих доменов с размерами от 10 до 15 нм (Рис. 52.б.).

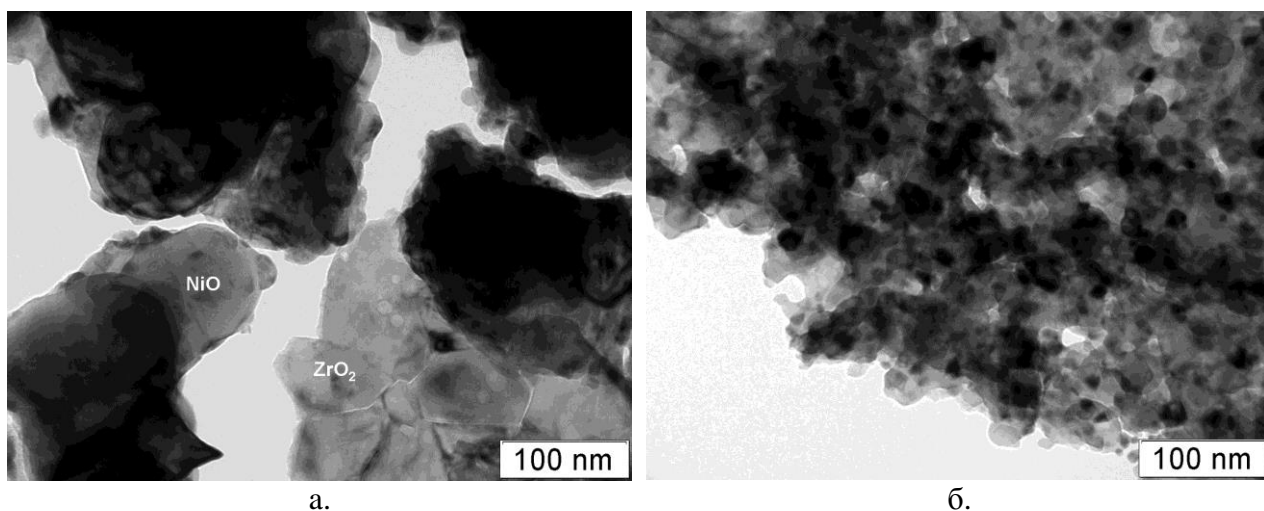


Рис. 51. Типичная морфология композитов 10% $\text{La}_{0.15}\text{Pr}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_{2-y}$ + 90% (60%NiO+40% YSZ), приготовленных по методу пропитки C1F1 (а) и Пекини C3F1 (б)

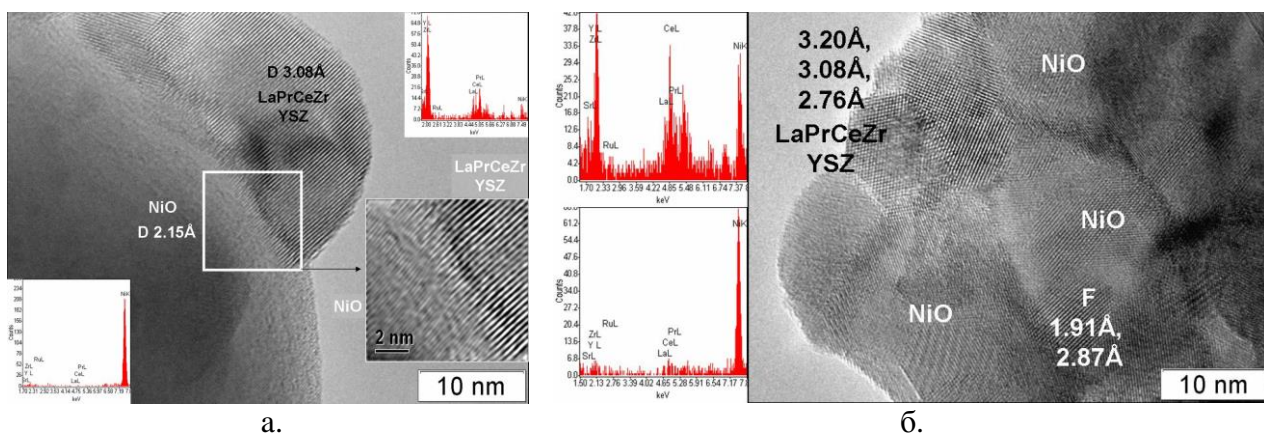


Рис. 52. Фазовые взаимодействия в композитах, приготовленных по методу пропитки C1F1 (а) и Пекини C3F1 (б)

Таким образом, методами ПЭМВР показано, что при использовании метода Пекини происходит образование композитного материала со значительно большим количеством межфазных границ NiO-флюорит, чем при использовании метода пропитки.

Такое существенное различие в морфологии и структуре частиц не может не сказываться на каталитических свойствах полученных по разным методикам композитных материалов. И, действительно, как показано в [119], для реакции паровой конверсии метана ($8\%\text{CH}_4+8\%\text{H}_2\text{O}+\text{He}$, время контакта 10мс, температура 650°C) образец C1F1 показывает степень конверсии метана 36%, тогда как C3F1 40%.

5.1.3. Промотирование фазой перовскита

Перовскит $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, добавленный к композитному материалу С1, формируется в виде крупных дефектных частиц (Рис. 53). При этом состав частиц не всегда соответствует заданному составу перовскита, в частности, частица 1 (Рис. 53.а.) преимущественно состоит из Pr и Cr, тогда как в состав наноразмерных частиц на поверхности YSZ (Рис. 53.б.) входят все катионы, соответствующие перовскитной фазе $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

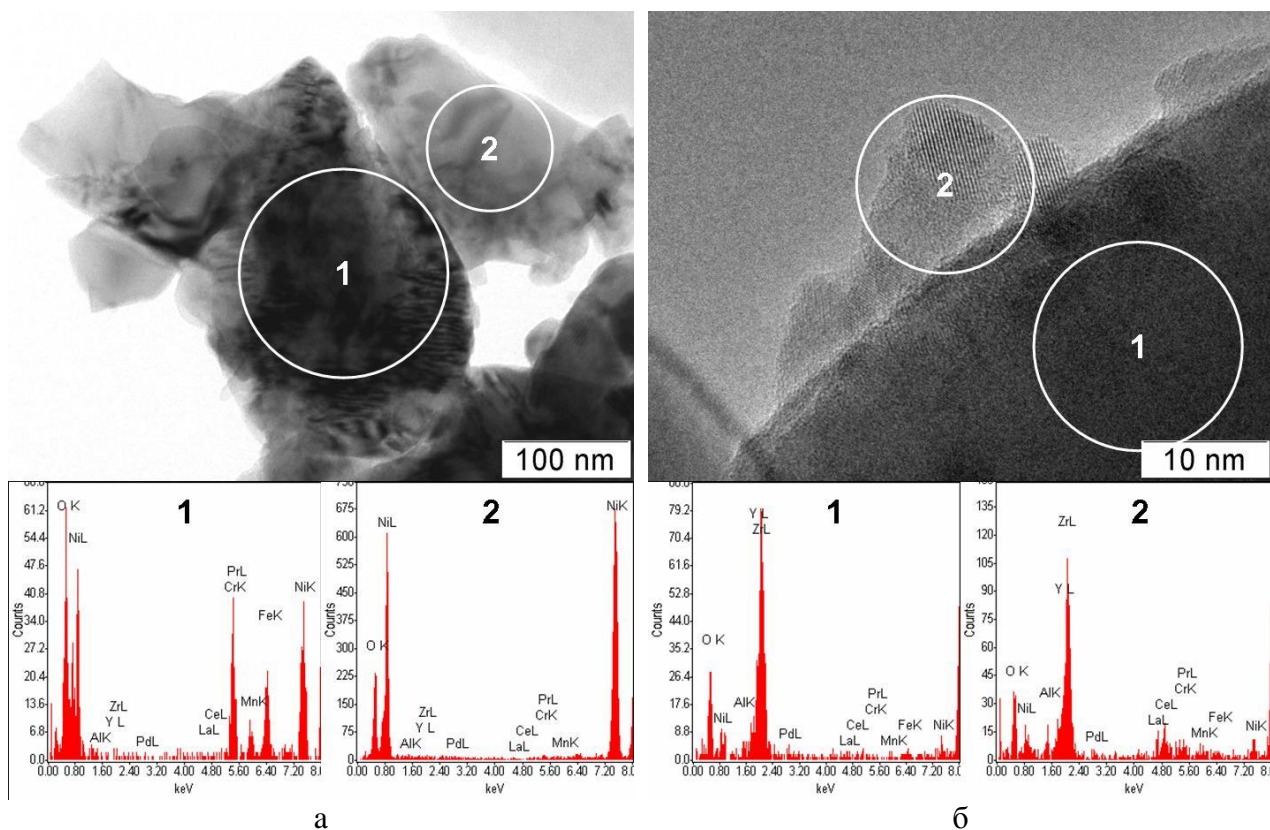


Рис. 53. Морфология композита С1Р1(а), частицы перовскитной фазы на YSZ (б)

Полученный по одностадийному методу образец СЗР1, содержащий 10% фазы перовскита $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, 55%NiO и 35% ScSZr, состоит из пористых агрегатов микронного размера с хорошо развитой доменной структурой (Рис. 54.).

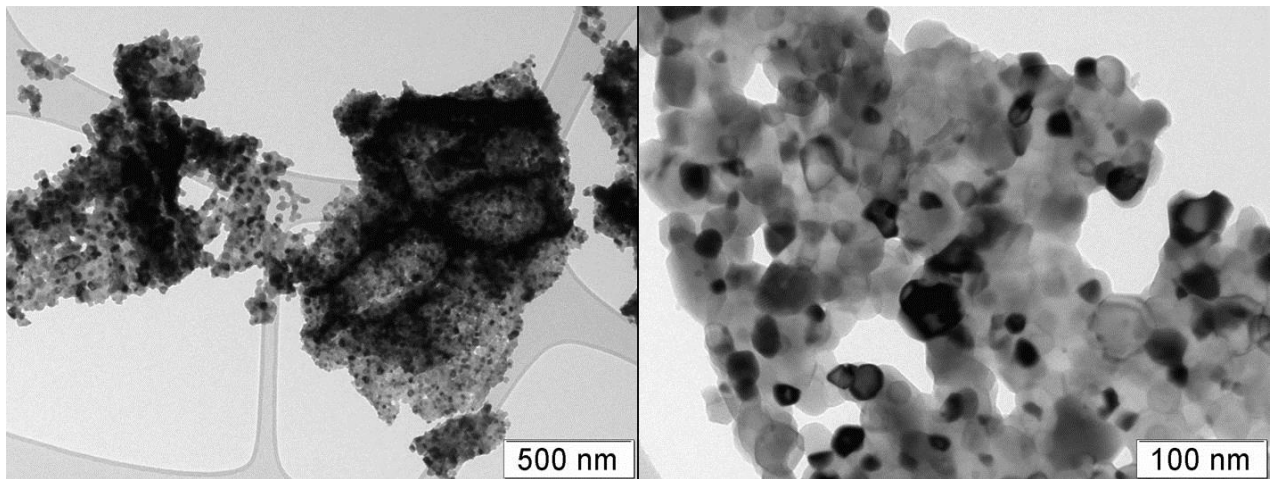


Рис. 54. Морфология композита СЗР1

При промотировании фазой перовскита в таких условиях возникает большое количество плотных межфазных границ, причем размеры доменов в агрегатах порядка 20-50 нм, что обеспечивает высокую протяженность границ раздела между фазами композитного материала. Один из примеров взаимодействия представлен на Рис. 55. На электронно-микроскопическом изображении эпитаксиально взаимодействующие частицы NiO (частицы а и б) с частицей перовскитной фазы (с).

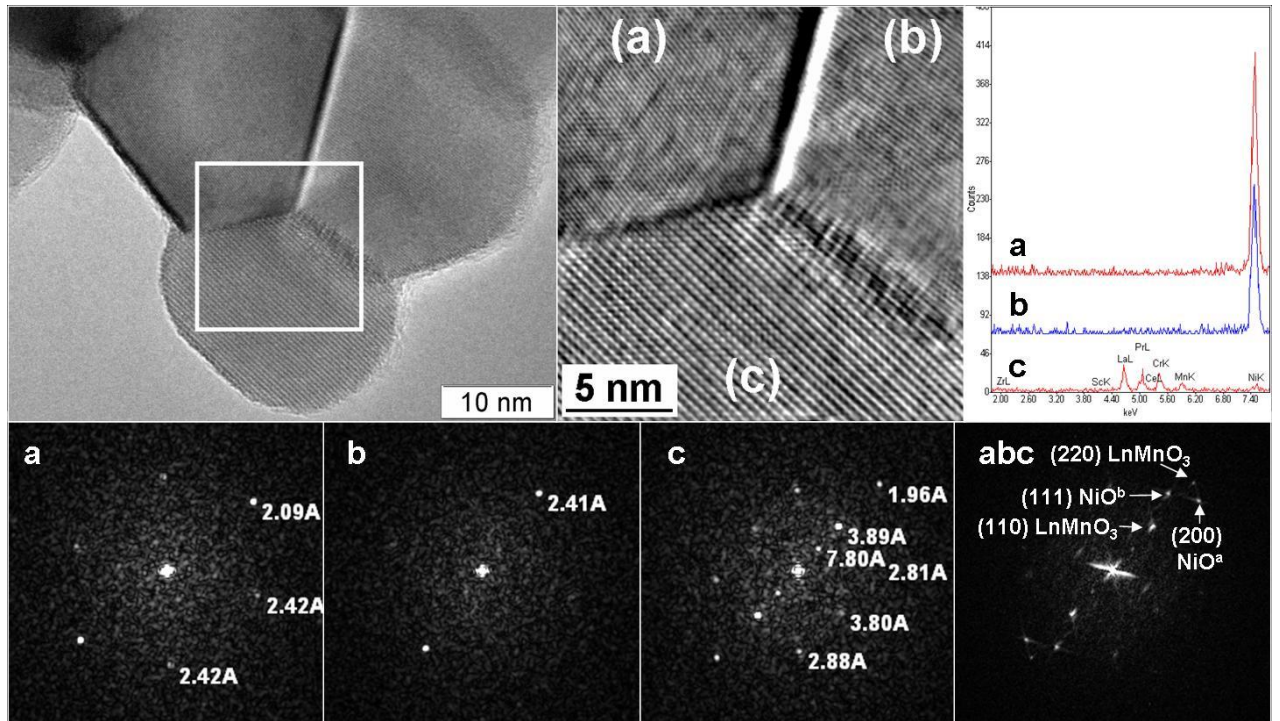


Рис. 55. Эпитаксиальное взаимодействие NiO (а и б) и перовскита (с) в композите СЗР1, ЭМИ, фильтрованное изображение, EDX спектры и Фурье-дифрактограммы.

EDX спектры от отдельных частиц и Фурье-дифрактограммы с обозначенными наблюдаемыми межплоскостными расстояниями однозначно указывают, что

частицы *a* и *b* – оксид никеля, частица *c* – перовскит $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$. В Табл. 8 указано соответствие наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях межплоскостных расстояний с литературными данными для подобных оксидов.

Табл. 8. Наблюдаемые и базовые межплоскостные расстояния

Частица на Рис. 55.	Наблюдаемые межплоскостные расстояния, Å	Соответствие базе данных (hkl) d, Å
<i>a</i>	2.09 2.42	NiO Fm3m (PDF#47-1049) (200) 2.0890 (111) 2.4120
<i>b</i>	2.41	NiO Fm3m (PDF#47-1049) (111) 2.4120
<i>c</i>	1.96 2.81, 2.88 3.80 3.89	LnMnO ₃ Pbnm (PDF#35-1353) (220) 1.9930 (112) 2.7680 (002) 3.8440 (110) 3.9830

Небольшое расхождение наблюдаемых межплоскостных расстояний частицы перовскита с расстояниями из базы данных объясняется присутствием допирующих элементов Pr и Cr в структуре перовскита.

На Фурье дифрактограмме от Рис. 55. отчетливо прослеживается коллинеарность рефлексов оксида никеля и перовскита, что отражается на отфильтрованном Фурье-изображении практически параллельным расположением атомных рядов. Границы между частицами проходит по плоскостям:

(100) LnMnO₃ и (111) NiO (a), угол дисторсии составляет 0.0°;

(110) LnMnO₃ и (002) NiO (b), угол дисторсии составляет 5.3°.

Малые углы дисторсии говорят об эпитаксиальном взаимодействии фазы перовскита и оксида никеля. Таким образом, при сравнительном исследовании материалов, приготовленных по различным методикам, отчетливо прослеживается увеличение протяженности межфазных границ в случае применения одностадийного смещения компонентов по методики Пекини. Такие образцы показывают лучшие каталитические свойства, чем образцы, приготовленные методом последовательной пропитки [116, 118].

5.1.4. Состояние металлического промотора

Металлический промотор, нанесенный методом пропитки, в композитах С1Р1 локализуется преимущественно в виде частиц с размерами порядка 5 нм на крупных частицах оксида никеля. На Рис. 56 представлены изображения таких частиц. На снимке высокого разрешения хорошо видно, что частица Pd представляет собой не однородную металлическую частицу, а так называемую структуру core-shell: поверхность частицы Pd образована оксидным слоем толщиной порядка 2 нм, а внутри металлическая сердцевина.

При использовании добавок на основе флюоритоподобных оксидов отдельные частицы палладия, а также Pt и Ru, не наблюдаются, возможно, вследствие сильного взаимодействия с такими добавками.

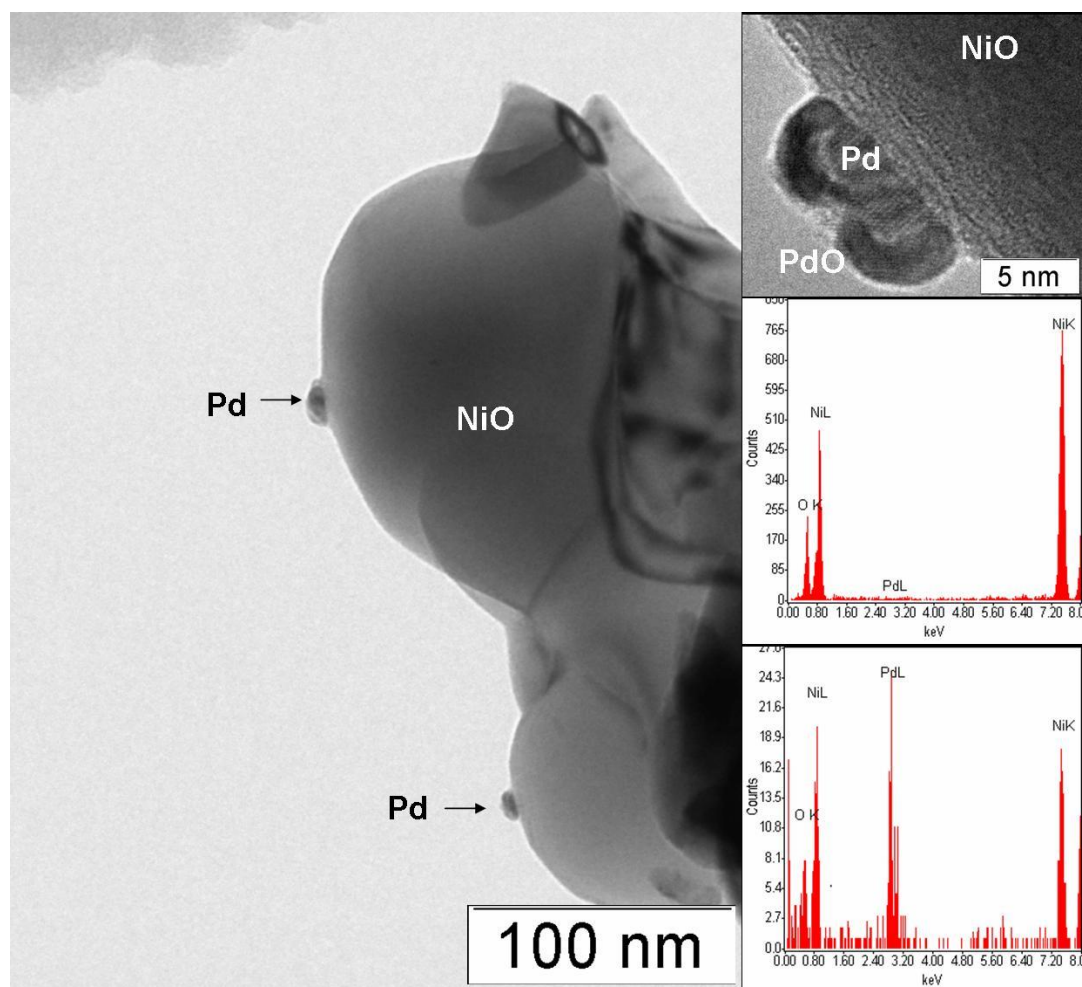


Рис. 56. Частицы Pd на поверхности NiO

5.1.5. Микроструктура композитов с различным содержанием NiO и YSZ

При приготовлении композитных анодов для ТОТЭ часто используется много слоевой последовательный метод нанесения активных слоев. При этом используют смеси с различным содержанием флюоритных добавок и Ni/YSZ. В этом ключе интересно проследить изменение морфологических и структурных особенностей при варьировании содержания флюоритной фазы.

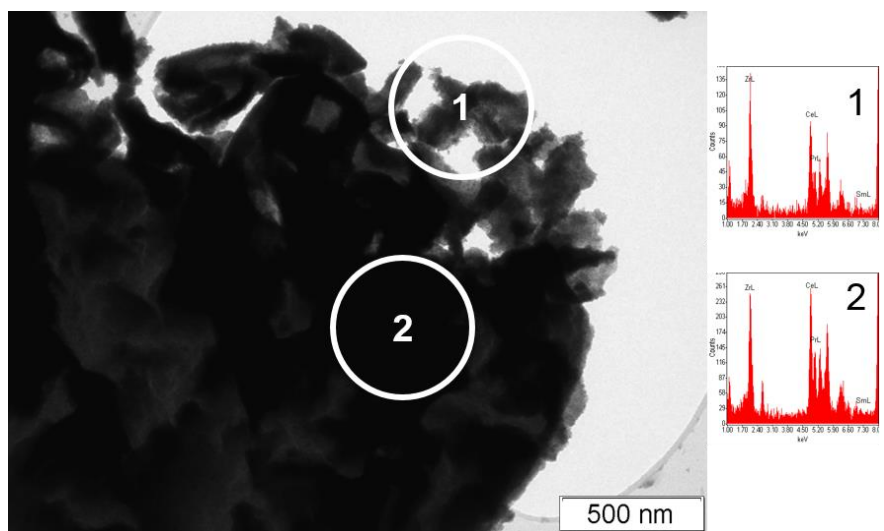
Методами ПЭМВР были исследованы следующие системы, приготовленные с использованием одностадийного метода Пекини:

- чистая флюоритная фаза $\text{Sm}_{0.25}\text{Pr}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_x$ (далее по тексту F2);
- композитный материал 80%F2 + 10% NiO + 10% YSZ (далее C80F2);
- композитный материал 10%F2 + 55% NiO + 35% YSZ (далее C10F2).

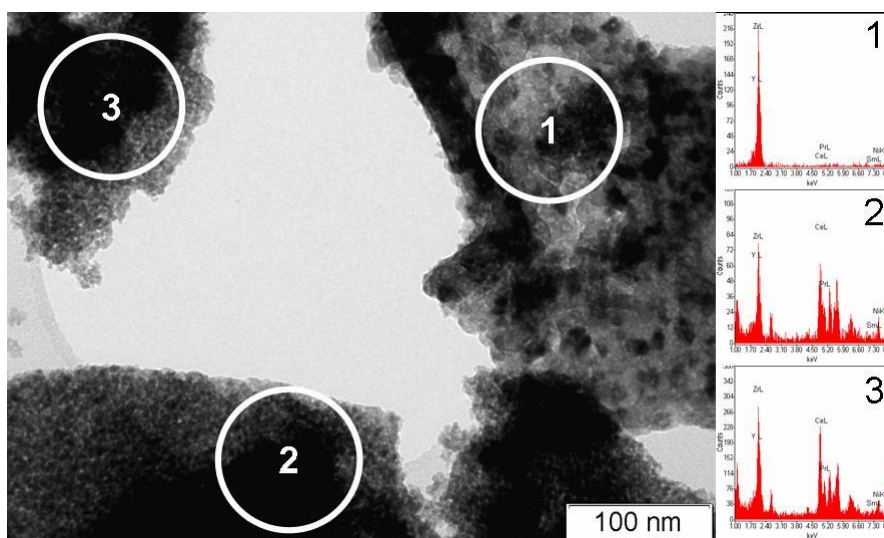
На Рис. 57. представлены типичные электронно-микроскопические изображения морфологии образцов и EDX спектры с отмеченных на рисунках областей.

Для образца F2 наблюдается достаточно хорошее перераспределение всех составляющих флюоритную фазу элементов, как в центре крупного агрегата, так и на его краях. Образующие плотные агрегаты кристаллиты имеют размеры от 3 до 5 нм.

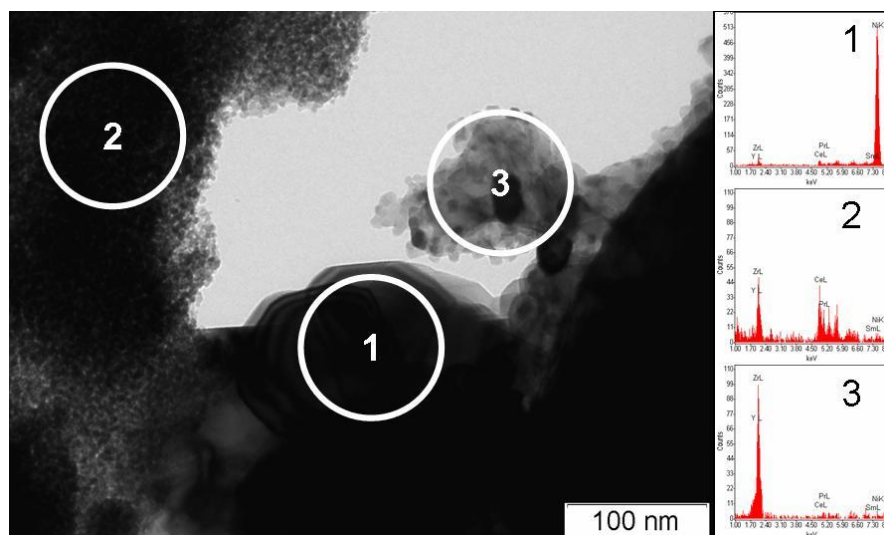
В композитных материалах C80F2 и C10F2 наблюдаются агрегаты, относящиеся к YSZ и F2, при этом составляющие эти агрегаты кристаллиты имеют существенно различающиеся размеры: размеры кристаллитов YSZ – 10-50 нм, тогда как кристаллиты фазы F2 – 3-5 нм. Взаимодействие между фазами YSZ и F2 происходит лишь на границах агрегатов этих фаз, причем перераспределения элементов по объему между фазами не наблюдается, что отражается отсутствием соответствующих пиков на EDX спектрах.



a



б



в

Рис. 57. Морфология и EDX спектры образцов F2 (а), C80F2 (б) и C10F2 (в)

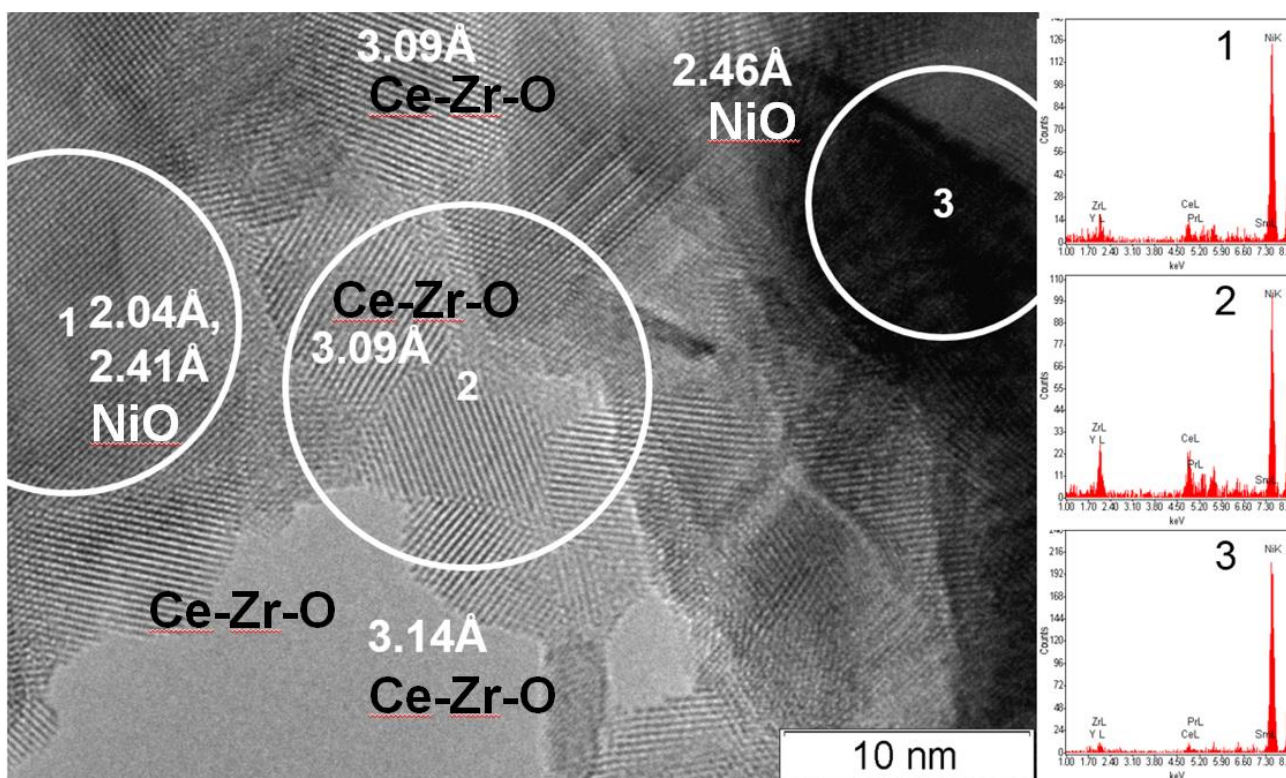


Рис. 58. Взаимодействие между частицами NiO (1,3) и фазы F2 (2) (композит C10F2)

Оксид никеля в образцах композитов представлен наноразмерными и крупными спеченными частицами, взаимодействующими как с фазой YSZ, так и с фазой F2. Пример такого взаимодействия, зафиксированный при высоком увеличении, представлен на Рис. 58 (композит C10F2). Стоит отметить четко выраженные плотные границы между частицами оксида никеля (области 1,3) и F2 (область 2), обеспечивающие хорошее межфазное взаимодействие.

5.1.6. Влияние реакционной среды на структуру анодных материалов

Одним из важнейших свойств анодных материалов является устойчивость к образованию углерода в процессе паровой конверсии углеводородов на анодной стороне твердооксидного топливного элемента

Показано, что для исходных недопированных композитов C1 и C2 реакция паровой конверсии начинается только при температурах выше 700°C и сопровождается интенсивным отложением углерода, ведущим к забиванию реактора. Этот процесс более интенсивен для композита с NiO/ScCeSZ. Как видно из Рис. 59, углерод в основном осаждается либо в виде многослойных покрытий на поверхности крупных частиц металлического никеля, либо в виде нановолокон, которые растут с поверхности наночастиц Ni. По данным элементного EDX микроанализа состав

флюоритной и перовскитной фаз не изменяется (Рис. 61), образование углерода происходит только на поверхности никеля (Рис. 60).

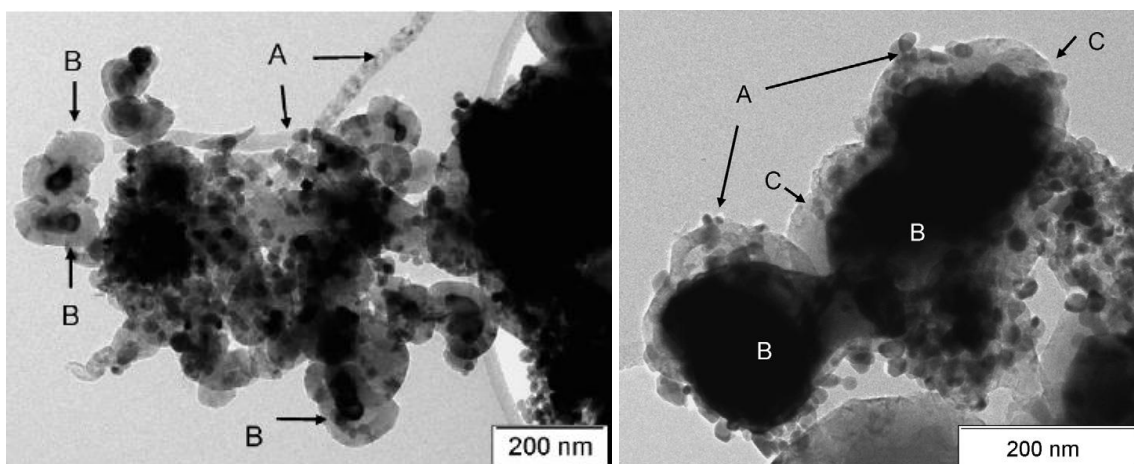


Рис. 59. Слои (A) и нанотрубки (B) углерода, и Ln-Pr-Mn-Cr-O частицы (C), образующиеся в композите C2.

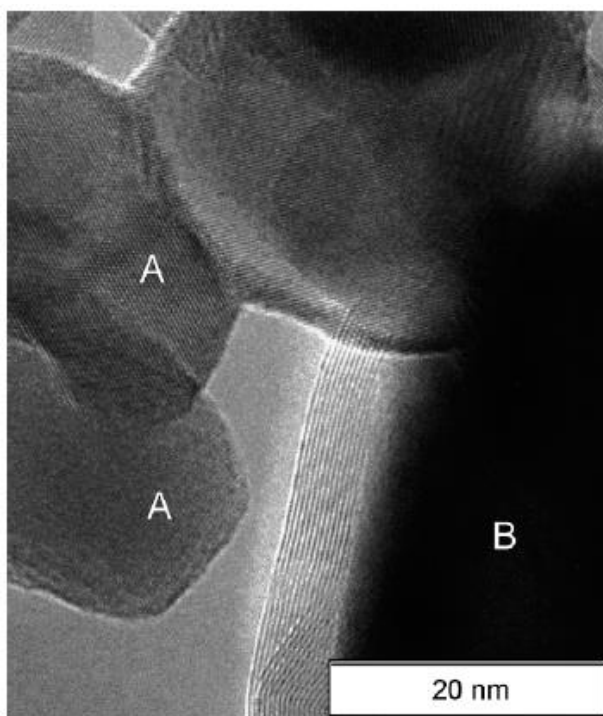


Рис. 60. Частицы ScCeSZ, непокрытые углеродом (A), и частица Ni (B), покрытая слоем углерода в композите C2 извлеченном из реактора.

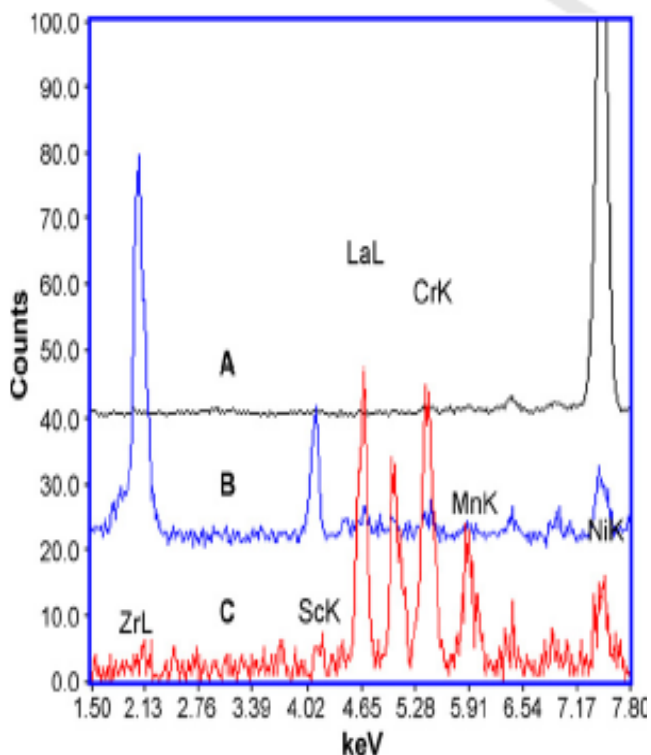


Рис. 61. EDX-спектр, полученный на различных частицах композита СЗР1 после выгрузки из реактора: (А) – частица Ni, (В) – ScCeSZ и (С)- частица перовскита

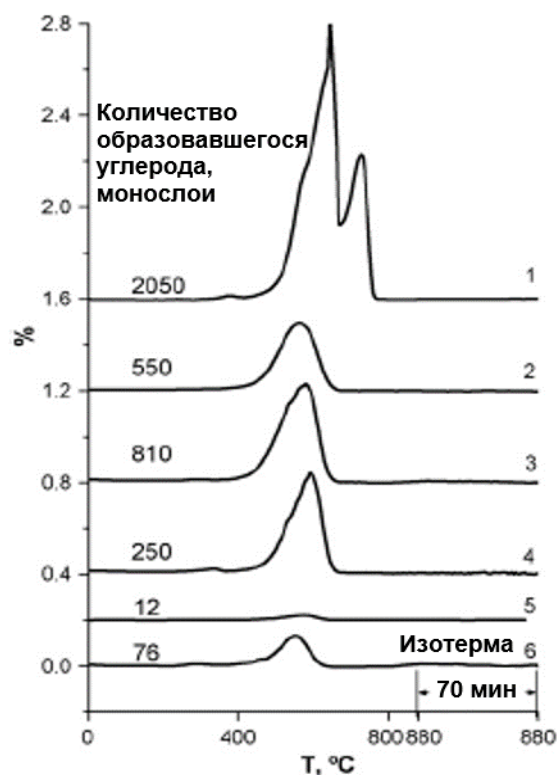


Рис. 62. Кривые термопрограммируемого окисления углерода, осажденного на поверхности керметного анодного материала, вес образца - 0.02 г, скорость нагрева – 5°C/мин [120]

- (1) композит С2;
- (2) 0.3% Pd/ композит СЗР1;
- (3) композит СЗР1;
- (4) 10% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ / композит С1,
- (5) 0.3% Pd/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ / композит С1,
- (6) 10% $\text{Cu}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ / композит С1.

Введение оксидных промоторов позволяет подавить отложение углерода (Рис. 62) и увеличить активность в области средних (~ 550°C) температур. Добавление Pd позволяет еще более повысить активность в стехиометрических смесях в области средних температур до уровня, достаточного для практического применения. При использовании комбинации Pd с флюоритоподобными оксидами в качестве промоторов увеличение содержания воды в смеси приводит к снижению активности в области средних температур вследствие стабилизации оксидных форм палладия. В то же время, промотирование композитов сложными перовскитами с добавкой палладия обеспечивает высокий уровень среднетемпературной активности во всех смесях.

Типичный вид кривых термопрограммированного окисления метана представлен на Рис. 63.

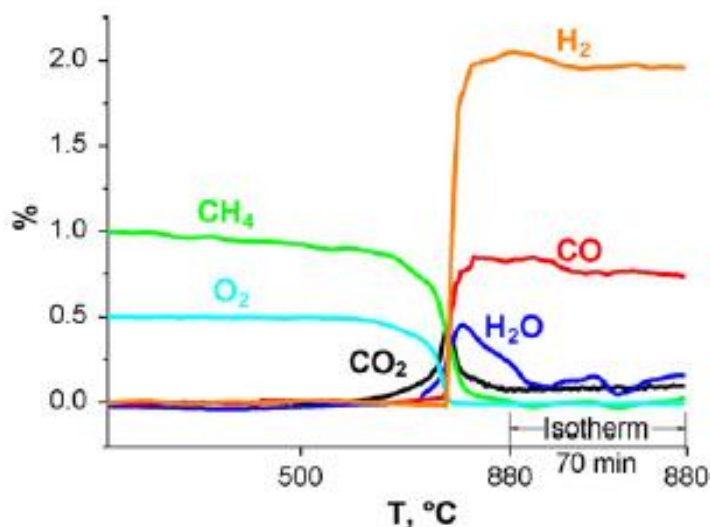


Рис. 63. Кривая термопрограммированного окисления CH_4 кислородом на предварительно окисленном катализаторе $\text{Pd}/\text{Pr}_{0.02}\text{Gd}_{0.18}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ / композит С1, в смеси 1% CH_4 + 0.5% O_2 с He , время контакта 5 мс, скорость нагрева – $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ [120].

Максимальный уровень среднетемпературной активности в реакциях паровой конверсии метана при положительном влиянии некоторого избытка пара был достигнут для промотированных комплексными перовскитами и палладием или медью систем [120]. При этом более высокий уровень активности был достигнут на образцах после окислительной тренировки, вследствие более высокой дисперсности никеля. Сходным образом данные системы были высокоэффективны в реакции парциального окисления метана в синтез-газ в области температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Указанные промотированные системы могут быть использованы как активные пористые слои на поверхности анодов, непосредственно контактирующие с углеводородной смесью. В то же время, промотированные образцы стабильно работают в реакциях парциального окисления метана в синтез-газ без зауглероживания, что делает их перспективными для использования в качестве компонентов анодов работающих на прямом окислении углеводородов в топливных элементах.

Для проведения реакции паровой конверсии метана в условиях работы ТОТЭ Суспензию нанокompозита в изопропанолe с добавлением поливинилбутирала с использованием мощной ультразвуковой обработки наносили на стандартные 2 мм подложки ECN (Нидерланды) и 0.8 мм FRZ (Jülich, Германия). После нанесения суспензии образцы сушили и прокаливали на воздухе.

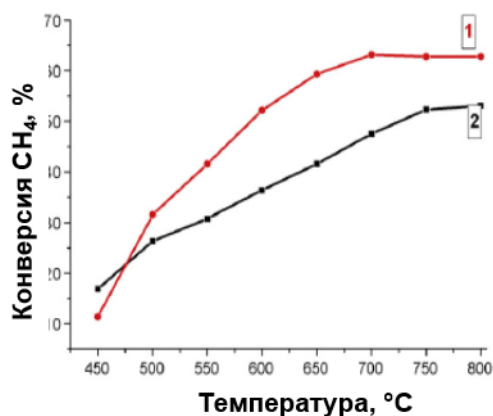


Рис. 64. Температурная зависимость конверсии метана для слоев 0.5 вес.% Ru/La_{0.8}Pr_{0.2}Mn_{0.2}Cr_{0.8}O_{3-δ}/Ni/YSZ (1) и 0.5 вес.% Ru/Pr_{0.3}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O₂/Ni/YSZ (2) на толстых (2 мм) планарных анодных пластинах. 8% CH₄ + 8% H₂O в He, время контакта 25 мс. [121]

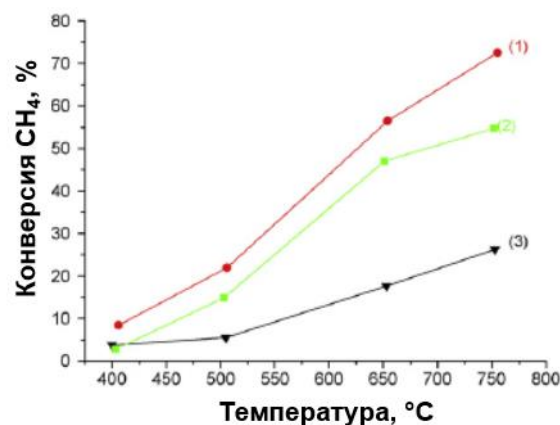


Рис. 65. Температурная зависимость конверсии метана для слоев нанокompозитов: 0.8 вес.% Ru/La_{0.8}Pr_{0.2}Mn_{0.2}Cr_{0.8}O_{3-δ}/Ni/YSZ (1) или 0.39 вес.% Pt/Pr_{0.3}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O₂/Ni/YSZ; (2), нанесенных на одну сторону тонкой (0.8 мм) пористой анодной подложки Ni/YSZ. Активность чистой пористой анодной подложки (3). [121]

Время контакта реакции в указанном эксперименте – 25 мс. Сопоставимая, или даже более высокая, активность при меньших временах контакта (12 мс) обнаружена для слоев нанокompозита, покрывающих одну сторону пористого ECN (Нидерланды) анода (Рис. 65). По-видимому, в этом случае пористость подложки оказывает благоприятный эффект. Еще более высокая активность наблюдалась для композита, содержащего сложный перовскит и рутений в качестве промоторов.

Изучение стабильности (до 35 часов работы) непромотированных и покрытых нанокompозитом анодных пластин FRZ (Jülich, Германия) показало медленное снижение активности непромотированного образца, тогда как промотированная пластина оказалась более стабильной. Для проведения эксперимента была использована смесь 20% CH₄ + 20% H₂O в Ar при времени контакта 24 мс и температуре 650°C.

Сочетание платины и оксида-промотора со структурой флюорита в нанесенном слое на подложках различного типа также обеспечивает высокую и стабильную активность ПКМ даже при высоком содержании метана (>20%) (Смесь 20% CH₄ + 20% H₂O в Ar) близком к реально используемым в промышленности концентрациям

5.2. Анодные композиты для топливных элементов с электролитом на основе допированного силиката лантана со структурой апатита

Приготовлены анодные композиты на основе NiO (в расчете на 15 масс.% Ni) и силикатов лантана, допированных Sr, Mg и Al, с использованием методов пропитки и металлоорганических предшественников (Пекини). В качестве промотирующих компонентов анодных композитов использовали оксиды (10 вес.%) с высокой кислородной подвижностью – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_{3-\delta}$, имеющих высокую проводимость в восстановительных условиях. Исследование композитов показало, что использование в реакции ПКМ допированного силиката лантана в позиции А стронцием способствует повышению устойчивости системы к зауглероживанию в сравнении с силикатом лантана допированного Al (Рис. 66). Это связано с образованием нанодисперсных частиц оксида стронция на поверхности оксида никеля.

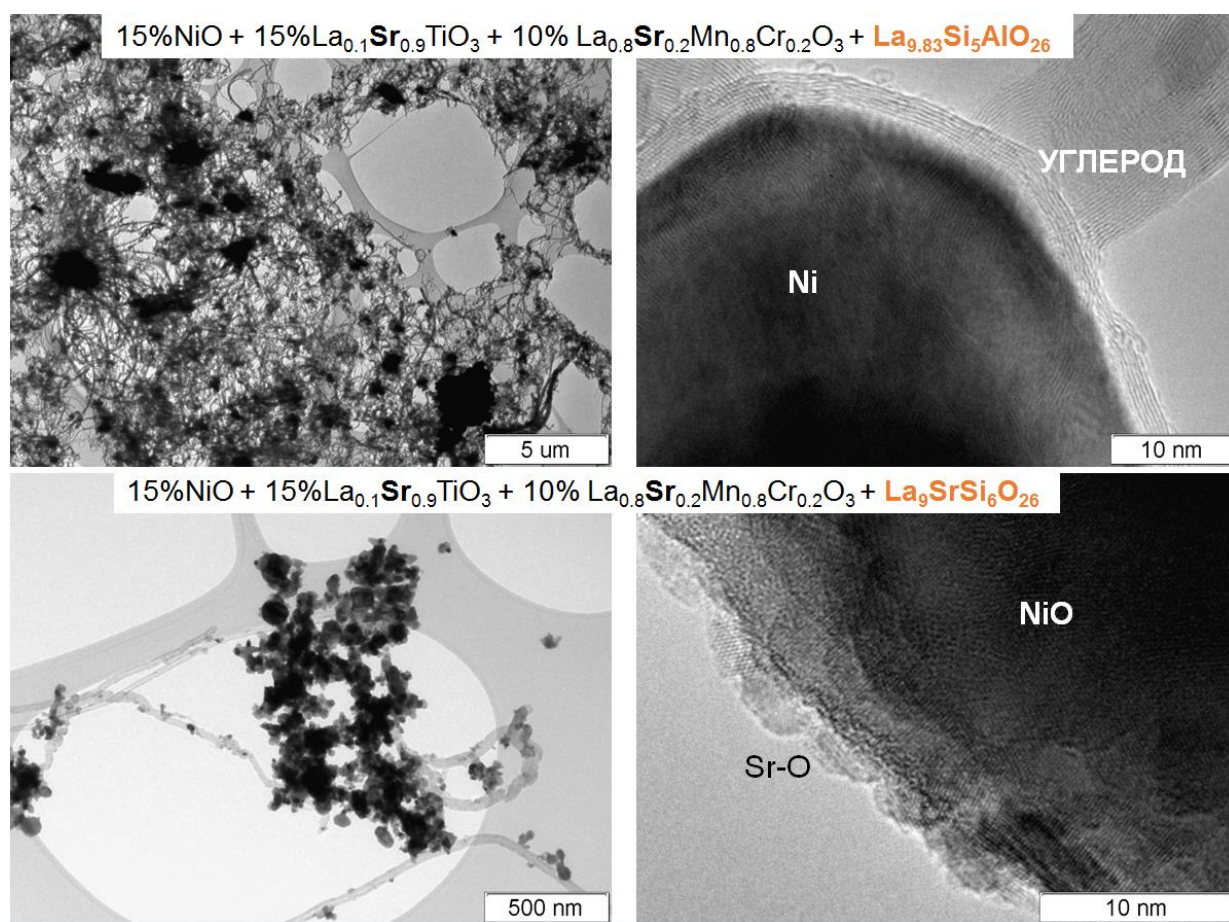


Рис. 66. Морфология и ПЭМВР изображение композитов на основе силиката лантана после реакции ПКМ

5.3. Ni/Ce-Zr-O, полученные в сверхкритических условиях

Для приготовления высокоэффективных и стабильных к зауглероживанию материалов был применён метод непрерывного многостадийного синтеза в сверхкритических спиртах (СКС) материалов на основе смешанных Ce-Zr-оксидов с нанесённым никелем.

Были исследованы образцы Ni, нанесенного на Ce-Zr оксиды полученные в сверхкритическом бутаноле из разных предшественников. В качестве исходных солей были использованы нитрат церия и буюксид циркония. Синтез проводили при температурах 400°C (B-1) и 480°C (B-2) и давлении 120-130 атм. После охлаждения, декантации и сушки прокаливали при температуре 600°C в течение 2 часов. На синтезированные оксиды пропиткой по влагоемкости наносили нитрат никеля из раствора, содержащего добавки оксихлорида циркония и нитрата церия [101]. Реперным был образец, синтезированный по методу Пекини. Каталитические испытания в реакции углекислотной конверсии проводили в интервале температур 600-800°C в смеси 5% метана и 5% CO₂ в He в проточном реакторе при атмосферном давлении и времени контакта 7.5 миллисекунд. Образцы, синтезированные в сверхкритических условиях, показали лучшую селективность в УКМ 62-75% в сравнении 46.7% с катализатором полученных по методу Пекини.

Для определения гомогенности распределения Ce, Zr, и Ni образцы исследовали в сканирующем режиме (STEM) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS.

На Рис. 67. Приведены STEM изображение и данные EDX-картирования частиц образца 5%Ni/B-1. Как видно, из картирования по элементам образца 5%Ni/CeZrO (Рис. 67.б.) церий и цирконий распределены равномерно по объему, в то время как никель сегрегирован на поверхности Ce-Zr-O частиц, что связано со способом его нанесения (пропитка по влагоемкости). В приповерхностной области толщиной 10-15 нм наблюдается изменение объемного отношения Ce/Zr=1 в сторону его снижения, то есть обогащение поверхности цирконием (Рис. 67.а.) На расстоянии более 20 нм от поверхности отношение Ce/Zr становится равным объемному или загрузочному (Ce/Zr=1).

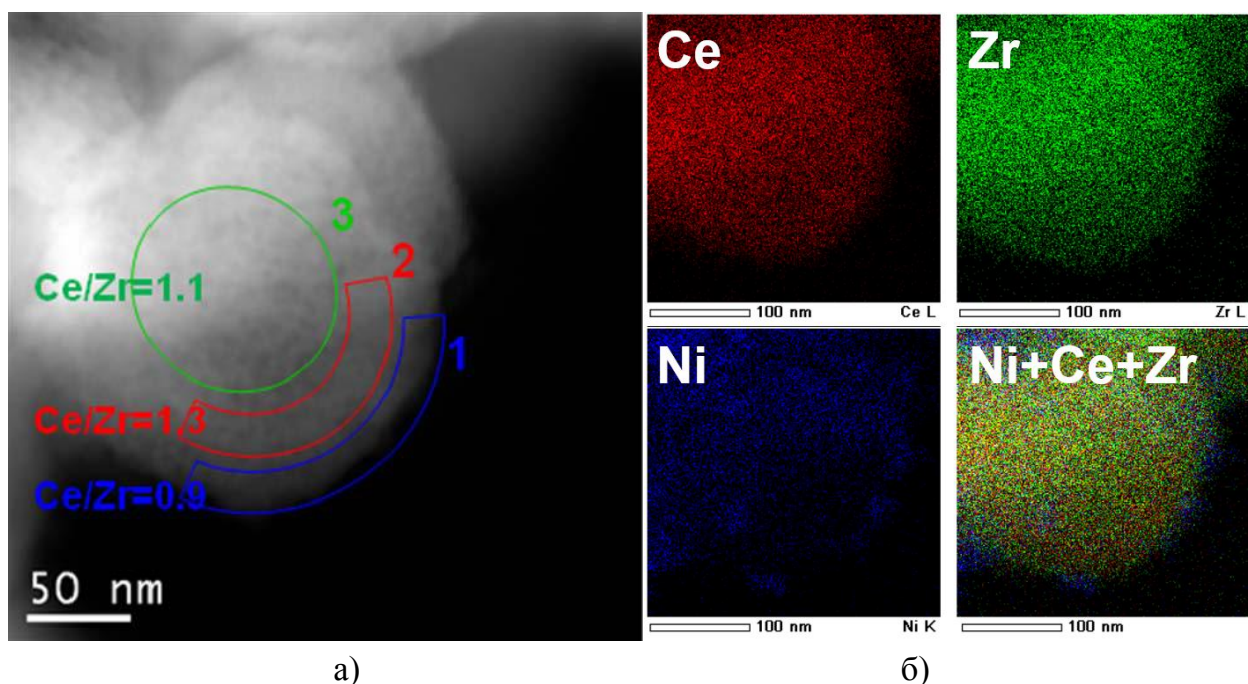


Рис. 67. STEM изображение с рассчитанным соотношением Ce/Zr в выделенных областях и картирование по элементам Ce, Zr, Ni частицы образца B-1.

На Рис. 68.а. показана морфология 5%Ni/CeZr. Полученный в сверхкритических условиях Ce-Zr-O образует плотные глобулярные агрегаты из кристаллитов с размерами 20-50 нм. Частицы нанесённого Ni 15-30 нм располагаются на поверхности носителя. На Рис. 68.б. изображена частица оксида никеля с обозначенными стрелками островковыми образованиями Ce-Zr-O толщиной 1-2 атомных слоя.

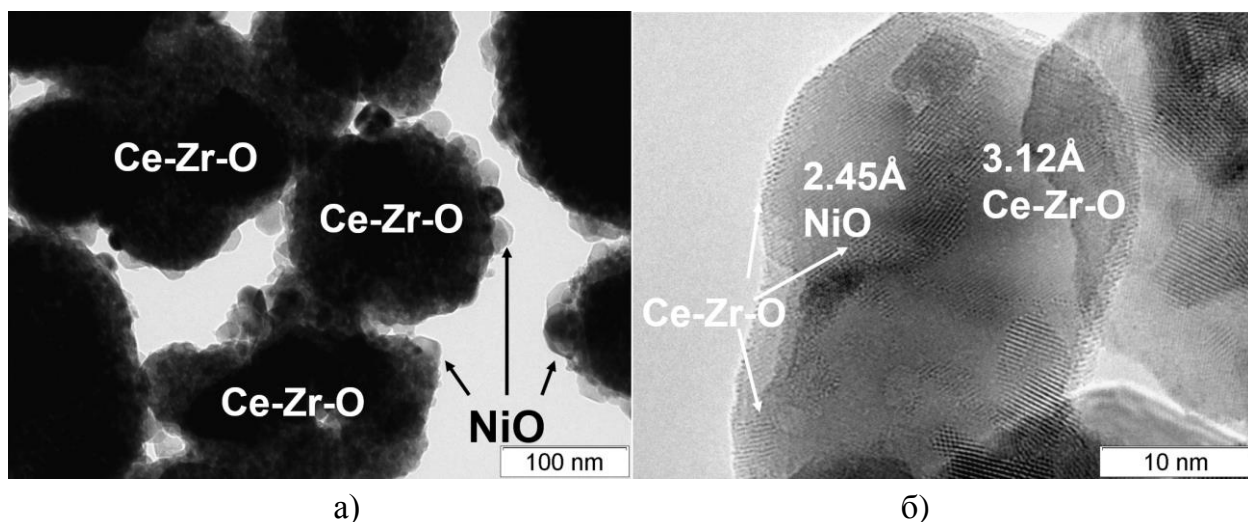


Рис. 68. Ni/CeZr, полученный из СКС при 400°C
а) типичная морфология и б) структура

Для образцов полученных из СКС при 480°C также наблюдается сильное взаимодействие частиц никеля и оксида Ce-Zr (Рис. 69.а) и в некоторых случаях Ni погружается в объем носителя практически полностью.

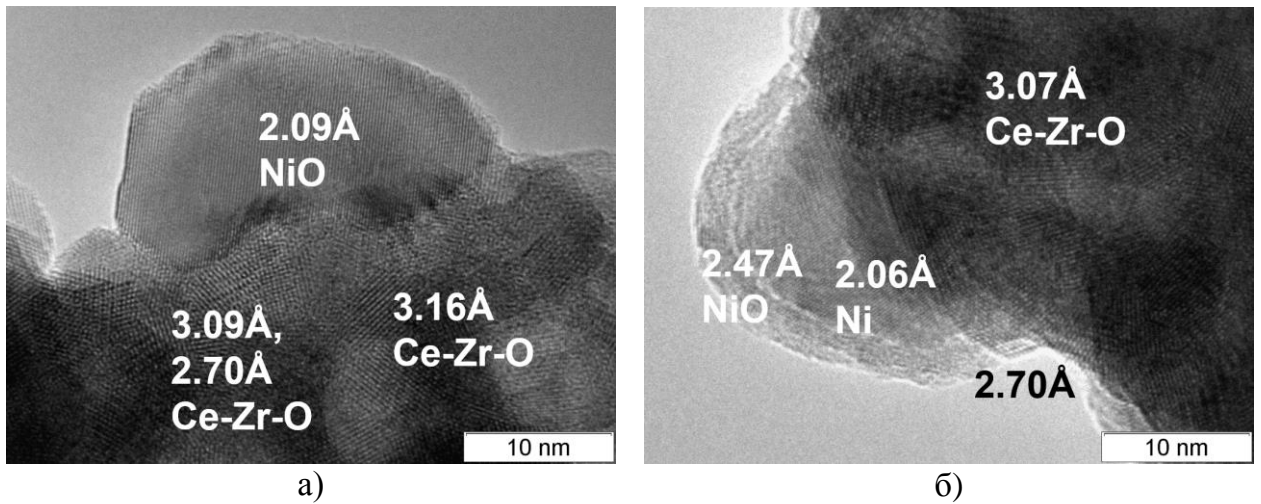


Рис. 69. Ni/CeZr, полученный из СКС при 480°C
 а) исходный б) после восстановительной обработки

После восстановительной обработки (Рис. 69.б) частицы Ni претерпевают значительные изменения. Образуются *core-shell* Ni-NiO структуры с наблюдаемыми межплоскостными расстояниями 2.03-2.06Å в центре частицы (Ni) и 2.39-2.47Å в приповерхностном слое толщиной 2-4 нм (NiO). По данным EDX (Рис. 70), помимо Ni и кислорода присутствуют катионы Ce и Zr в атомном соотношении Ni/(Ce+Zr) порядка 1:1 и от 7:1 до 11:1 в приповерхностном слое и центре частицы, соответственно.

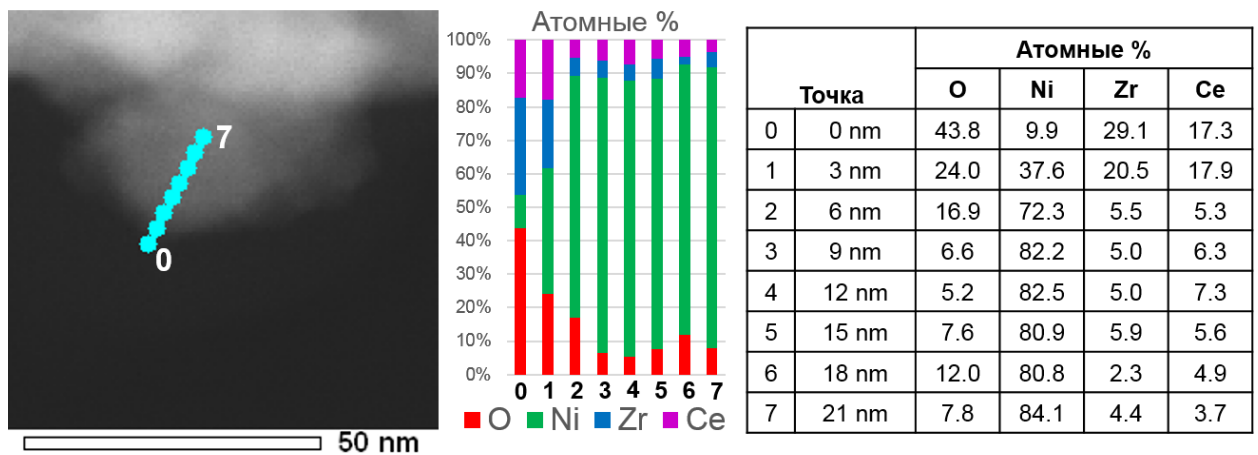


Рис. 70. Линейный EDX анализ частицы Ni в образце Ni/CeZrO при 480°C

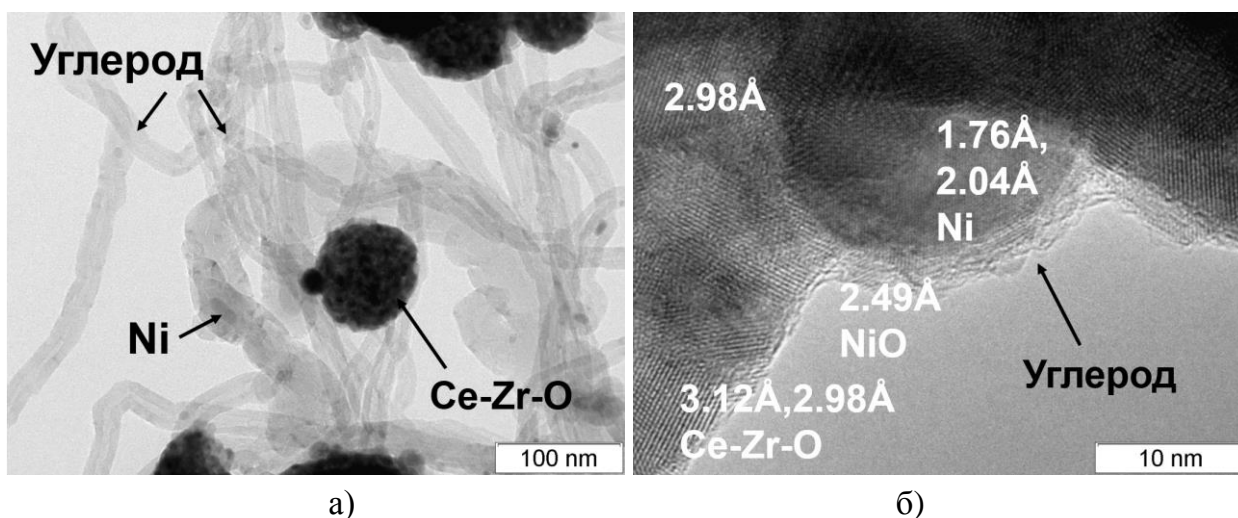


Рис. 71. Углеродные отложения после УКМ в образцах Ni/CeZrO, полученных из сверхкритических спиртов при 400°C (а) и при 480°C (б).

После реакции углекислотной конверсии метана в образцах полученных при 400°C наблюдается большое количество углеродных отложений в виде протяженных углеродных волокон, приповерхностных слоёв на частицах катализатора и носителя. При образовании углеродных волокон Ni диспергируется и выносится с поверхности носителя, оставаясь внутри нановолокон углерода и становясь не доступным для участия в реакции.

В образце, синтезированном при 480°C, углеродные отложения наблюдаются только в виде аморфизованного слоя толщиной 2-3 нм на поверхности частиц никеля. Однако этот образец показал меньшую степень конверсии метана при 650°C - 62%, против 75% для образца, синтезированного при 400°C. Частицы оксида никеля погружены в носитель

Таким образом, изменение температуры на 80°C в процессе синтеза материалов в сверхкритических условиях оказывает существенное влияние на свойства катализаторов.

В настоящее время продолжается дальнейшая работа по подбору исходных солей и условий синтеза материалов в сверхкритических условиях для повышения стабильности и каталитической активности оксидных материалов.

5.4. Заключение

Для каталитических систем на основе модифицированного оксида циркония в качестве ионного проводника и оксида никеля, как активатора реакции окисления, характерны следующие закономерности. Промотирование предложенными

добавками приводит к общему повышению каталитической активности независимо от их типа, метода и последовательности введения, что говорит о правильном выборе компонентов. Смешение компонентов методом механохимической активации приводит к образованию крупных практически не взаимодействующих хорошо окристаллизованных фаз оксида никеля и YSZ. Последующее нанесение промотирующей добавки приводит к образованию как отдельных частиц промотирующего оксида, так и взаимодействующего с оксидом никеля.

При использовании одностадийного метода Пекини происходит образование композитного материала со значительно большим количеством межфазных границ NiO-флюорит или NiO-перовскит, чем при использовании метода пропитки. Такие образцы проявляют большую устойчивость к зауглероживанию. Так, при добавлении фазы перовскита в условиях разложения многокомпонентного полимеризованного предшественника с последующей прокалкой при 700°C возникает большое количество плотных межфазных границ, причем размеры доменов в агрегатах порядка 20-50 нм, что обеспечивает высокую протяженность эпитаксиальных границ между фазами NiO и фазы перовскита композитного материала.

Исследование состояния металлического промотора выявило, что Pd образует core-shell структуры: поверхность частицы Pd образована оксидным слоем толщиной порядка 2 нм с металлической сердцевиной. При использовании добавок на основе флюоритоподобных оксидов отдельных частиц палладия, а также Pt и Ru, не наблюдаются, вследствие сильного взаимодействия и растворения в структуре, либо в области межзеренных границ. Такие материалы испытывают наименьшее влияние реакционной среды при конверсии углеводородов.

Синтезированные в сверхкритических условиях оксиды Ce-Zr с последующим нанесением никеля показали большую активность в углекислотной конверсии метана, в сравнении с оксидами, полученными по методу Пекини. Наблюдается сильное взаимодействие между носителем и оксидом никеля, причем изменение условий сверхкритического синтеза оказывает существенное влияние на степень зауглероженности образцов.

Анодные композиты для топливных элементов с электролитом на основе допированного силиката лантана со структурой апатита наиболее устойчивы к зауглероживанию при использовании Sr качестве допанта.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Исследование катодных нанокompозитных материалов, полученных в одну стадию из сложноэфирных комплексов по модифицированному методу Пекини, показало, что их структура определяется формированием в качестве промежуточной метастабильной фазы флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида церия с избыточной, по сравнению с равновесной, концентрацией катионов Ln^{3+} . Формирование перовскитной фазы начинается при отжиге при температурах выше 800°C , когда происходит выделение части катионов Ln^{3+} из частиц твердого раствора. Показано, что при температурах отжига до 1100°C образцы представляют собой агрегаты, состоящие из доменов с хорошей пространственной однородностью распределения фаз и наличием высокой концентрации доменных стенок. Элементный анализ доменов позволил предполагать взаимный переход катионов между фазами перовскита и флюорита, при этом не сопровождалось изменением фазового состава или снижением проводимости образцов.

Для катодного композита на основе силиката лантана, допированного Fe, и La-Sr-Fe-Ni-O со структурой перовскита было показано, что сильного химического взаимодействия между компонентами композита с образованием нежелательных фаз при прокаливании системы до 1100°C нет, хотя наблюдается перераспределение элементов между фазами компонентов. Подвижность решеточного кислорода в композите существенно выше, чем в исходном перовските. Однако общая электрическая проводимость композита, отражающая, главным образом, вклад электронной проводимости, заметно ниже.

Для анодных материалов на основе металла платиновой группы, нанесенного на композит, содержащий NiO, стабилизированный оксидами Y или Sc-Ce ZrO₂ (YSZ и ScCeSZ) и промотированный флюоритной ($\text{Pr}_{0.02}\text{Gd}_{0.18}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-y}$, $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-y}$) или перовскитной ($\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) фазами, характерна пространственная вариация кристаллических доменов с различным содержанием модифицирующего агента. Наблюдается также эпитаксиальное взаимодействие частиц оксида никеля и перовскитной фазы, что, возможно, определяет подвижность кислорода решетки и его реакционную способность.

Изучение допированных силикатов лантана показало высокую лабильность структуры апатита, позволяющую проводить допирование в широком диапазоне

составов и элементов. При этом возможно контролировать количество дефектов решетки (вакансий в катионной подрешетке, сверхстехиометрический кислород), которые оказывают сильное влияние на локальную структуру. Исследование транспортных свойств исследуемых систем показало, что допирование, позволяющее регулировать количество дефектов структуры, в свою очередь, дает возможность целенаправленно влиять на подвижность кислорода решетки.

Исследование анодных композитов на основе силикатов лантана, допированных Al или Sr, показало, что каталитические свойства зависят как от метода приготовления (пропитка или модифицированный метод Пекини), так и от состава силиката, которые в свою очередь, определяют дисперсность образующихся при восстановлении оксида никеля частиц никеля и кислотно-основными свойствами поверхности Sr- и Al-содержащих силикатов лантана.

Ниже приведены основные выводы из проделанной работы.

Методами аналитической электронной микроскопии с высоким пространственным разрешением ($\sim 1\text{\AA}$) и локальностью определения элементного состава ($\sim 1\text{нм}$) изучена наноструктура и фазовый состав основных компонентов ТОТЭ – электролитов, катодов и анодов. Установлены следующие особенности морфологии и структуры сложных оксидов со структурами перовскита, флюорита и апатита синтезированных различными методами, в том числе, изменения после реакции окисления углеводов.

1. Оксидные структуры Y(Sc)-Zr-O флюоритного типа, для материалов электролитов ТОТЭ, полученные методом кристаллизации из раствора нитрата циркония, допированные иттрием (YSZ) или скандием (ScSZ), неоднородны по структуре и морфологии кристаллитов с размерами от 10 до 200 нм. Структуры на основе оксида Ce-Zr, допированного катионами 6-ой группы (La, Pr, Sm), полученные методом многокомпонентных солевых композиций (метод Пекини), однородны по размерам нанокристаллитов (размер 3-5 нм). Дефектная структура имеет вид разветвленной сети межзёренных границ, обеспечивающей кислородную проводимость, устойчива вплоть до температуры 800°C.

2. Структура апатита на основе силиката лантана формируется при комнатной температуре при малых временах механохимической активации предшественников. Гомогенизация фазового и элементного состава при допировании элементами Al, Fe и Sr силикатов лантана для электролитов ТОТЭ достигается комбинацией метода Пекини, механохимической активации и температурной обработки. Последовательность синтеза: метод Пекини – пиролиз при 600°C – механохимическая активация – прокаливание при температурах 1200° в течении 2-х часов.
3. Протяжённые дефекты и кластерные включения в структуре перовскита, а также перераспределение катионов между фазами перовскита и флюорита наблюдаются в композитных материалах для катодов ТОТЭ с неаддитивным увеличением кислородной и электронной проводимости. Эти особенности микроструктуры возникают в условиях прокаливания обработанной ультразвуком суспензии полученных по методу Пекини предшественников фаз со структурой La-Sr-Fe-Ni-O типа перовскита и Gd-Ce-O типа флюорита.
4. Для материалов анодов ТОТЭ обнаружено, что нанесение никеля на оксид церия-циркония, приготовленный в сверхкритических условиях или при одностадийном смешивании предшественников, приводит к более тесному взаимодействию NiO и фаз оксидов, чем нанесение никеля на носитель, приготовленный методами соосаждения или смешения. Это проявляется в особенностях границ контакта NiO и фаз оксидов.
5. Показано, что анодный композитный материал на основе силиката лантана со структурой апатита, допированного стронцием, более устойчив к коксованию, в сравнении с материалом, допированным алюминием. Оксид стронция образует пленку дискретного строения на поверхности оксида никеля, что препятствует образованию углеродных отложений в виде волокон и слоев.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в рецензируемых журналах

1. **А.В. Ищенко**, Е.В. Ищенко, Т.В. Андрушкевич Исследование многокомпонентных MoVTe(Nb)O катализаторов селективного превращения пропана методами просвечивающей электронной микроскопии // Журнал структурной химии. – 2014. – т.55. – №5. – с. 997 – 1006.
2. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, O. Lapina, D. Khabibulin, T. Krieger, V. Zaikovskii, **A. Ishchenko**, M. Chaikina, Chr.Argirusis Low-temperature synthesis methods of doped apatite-type lanthanum silicates // J. Chem. Engin. Japan. – 2007. – №13(40). – P. 1187-1191.
3. Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Bunina R.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Kharlamova T.S., Rogov V.A., Zaikovskii V.I., **Ishchenko A.V.**, Krieger T.A., Bobrenok O.F., Smirnova A., Irvine J., Vasylyev O.D., Effect of complex oxide promoters and Pd on activity and stability of Ni/YSZ (ScSZ) cermets as anode materials for IT SOFC. // Catalysis Today. – 2008. – V.131. – P.226–237.
4. T.Kharlamova, S. Pavlova, V.Sadykov, M. Chaikina, T. Krieger, O.Lapina, D. Khabibulin, **A. Ishchenko**, V. Zaikovskii, C. Argirusis, J. Frade Al-doped apatite-type nanocrystalline lanthanum silicates prepared by mechanochemical synthesis: phase, structural and microstructural study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – Iss 6. – P.939–947.
5. T. Kharlamova, A. Smirnova, V. Sadykov, V. Zarubina, T. Krieger, L. Batueva, **A.Ishchenko**, A. Salanov, N. Uvarov Intermediate temperature solid oxide fuel cells based on nano-composite cathode structures // ECS Transactions. – 2008. – V.13(26). – P. 275-284.
6. V. Sadykov, S. Pavlova, V. Zarubina, A. Bobin, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Muzykantov, V. Usoltsev, T. Kharlamova, A. Boronin, S. Koscheev, T. Krieger, **A. Ishchenko**, N. Mezentseva, A. Salanov, A. Smirnova, O. Bobrenok, N. Uvarov Design and characterization of functionally graded cathode materials for solid oxide fuel cells // ECS Transactions. – 2009. – V. 25. – P. 2403-2412.
7. V. Sadykov, T. Kharlamova, L. Batuev, V. Muzykantov, N. Mezentseva, T. Krieger, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Rogov, V. Zaikovskii, **A. Ishchenko**, A. Salanov, A. Boronin, S. Koscheev, S. Pavlova, N. Uvarov, A. Smirnova and O. Vasylyev $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ nanocomposite as mixed ionic–electronic conducting material for SOFC cathode and oxygen permeable membranes: synthesis and properties // Composite Interfaces. – 2009. – V. 16. – P. 407–431.
8. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, M. Chaikina, T. Krieger, **A. Ishchenko**, Y. Pavlyukhin, S. Petrov, C. Argirusis Mechanochemical Synthesis of Fe-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 2010. – Iss. 4. – P. 589-601.
9. V. Sadykov, N. Mezentseva, V. Usoltsev, E. Sadovskaya, **A. Ishchenko**, S. Pavlova, Y. Bepalko, T. Kharlamova, E. Zevak, A. Salanov, T. Krieger, V. Belyaev, O. Bobrenok, N. Uvarov, Y. Okhlupin, O. Smorygo, A. Smirnova, P. Singh, A. Vlasov, M. Korobeynikov, A. Bryazgin, P. Kalinin, A. Arzhannikov, Solid oxide fuel cell composite cathodes based on perovskite and fluorite structures // Journal of Power Sources. – 2011. – V.196(17). – P. 7104-7109.
10. Sadykov V.A., Simonov M.N., Mezentseva N.V., Pavlova S.N., Fedorova Y.E., Bobin A.S., Bepalko Y.N., **Ishchenko A.V.**, Krieger T.A., Glazneva T.S., Larina T.V., Cherepanova S.V., Kaichev V.V., Saraev A.A., Chesalov Y.A., Shmakov A.N., Roger A., Adamski A. Ni-loaded nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions prepared via modified Pechini route as stable to coking catalysts of CH_4 dry reforming // Open Chemistry. - 2016. - V. 14. - N 1. - P. 363–376.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ngô C., Natowitz J.B. Our Energy Future: Resources, Alternatives and the Environment // John Wiley & Sons, 2009. — (Volume 11 of Wiley Survival Guides in Engineering and Science). — 506 p. — ISBN 0470473789, 9780470473788.
2. Grove M. Note sur une pile voltaïque d'une grande énergie, construite par M. Grove; communication de M. Becquerel // Comptes Rendus. — 1839. — V.8. — P.497.
3. R. Parsons Frumkin Memorial Medal Lecture. Alexander Naumovich Frumkin // Electrochimica Acta. — 2001. — V. 46. — p. 1095 – 1100.
4. F.T. Bacon Fuel cell: power source of the future // The new scientist. — 1959. — V6. — № 145. — P. 271-274
5. И.Юдин «Союз» и «Аполлон» – корабли для совместного полета // Наука и жизнь. — 1975. — №03. — с. 36 – 43.
6. Breeze P., Fuel Cells // Academic Press, 2017. - 100 p. - ISBN: 9780128095157, 9780081010396.
7. Электронный документ
http://hfcarchive.org/base.cgim?template=types_of_fuel_cells
8. Warshay M., Prokopius P.R. The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow // Prepared for the Grove Anniversary (1839-1989) Fuel Cell Symposium, London, Great Britain, September 18-21, 1989.
9. Qin, C., Wang, J., Yang, D., Li, B.,Zhang, C. Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal: A Review // Catalysts. - 2016. - V. 6. - Iss. 12. – Pp. 197.
10. Ralph, T.R., Hudson, S.,Wilkinson, D.P. Electrocatalyst Stability In PEMFCs And The Role Of Fuel Starvation And Cell Reversal Tolerant Anodes // ECS Transactions. - 2006. - V. 1. - Iss. 8.- Pp. 67-84.
11. Rojas, A. C., Lopez L., G., Gomez-Aguilar, J., Alvarado, V., Sandoval Torres, C. Control of the Air Supply Subsystem in a PEMFC with Balance of Plant Simulation // Sustainability. - 2017. - V. 9. - Iss. 1.- Pp. 73.
12. Moura, A.S.; Fajín, J.L.C.; Mandado, M.; Cordeiro, M.N.D.S. Ruthenium–Platinum Catalysts and Direct Methanol Fuel Cells (DMFC): A Review of Theoretical and Experimental Breakthroughs. // Catalysts. — 2017. — 7. — p. 47-67.
13. Kumar P., Dutta K., Das S., Kundu, P.P. An overview of unsolved deficiencies of direct methanol fuel cell technology: Factors and parameters affecting its widespread use.// Int. J. Energy Res.- 2014 - V.- 38 - p. 1367–1390.
14. Batty S., Dawson C., Shanmukham S. P., Roberts E. P. L., Holmes S. M., Improvement of direct methanol fuel cell performance using a novel mordenite barrier layer // J. Mater. Chem. A.- 2016 V. 4. — Iss. 28. — p. 2050-7488.
15. Sgroi M.F., Zedde F., Barbera O., Stassi A., Sebastián D., Lufrano F., Baglio V., Aricò A.S., Bonde J.L., Schuster M. Cost Analysis of Direct Methanol Fuel Cell Stacks for Mass Production. // Energies. -2016, V.9(12) . – Iss. 1008 p. 1-19
16. Матренин В.И., Овчинников А.Т., Поспелов Б.С., Соколов Б.А., Стихин А.С. От энергетики орбитального корабля «Буран» к энергетике космических кораблей и станций // Космическая техника и технологии. — 2013 - № 3 стр. 57-65.
17. McLean G.F., Niet T., Prince-Richard S., Djilali N. An assessment of alkaline fuel cell technology // International Journal of Hydrogen Energy. - 2002. - V. 27. - Iss. 5.- Pp. 507-526.

18. Зайков Ю.П., Дёмин А.К., Матрёнин В.И., Овчинников А.Т., Поспелов Б.С. Ресурс водородно-кислородного топливного элемента со щелочным матричным электролитом // Электрохимическая энергетика. - 2013. - Т. 13. - № 4. - С. 213-218.
19. J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte // J. Electrochem. Soc. - 1995. - V.142.- Iss. 7 p. L121-L123;
20. Kanuri S.V., Motupally S. Phosphoric acid fuel cells for stationary applications // in Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. – 2012. Springer Science+Business Media, LLC. - New York, Dordrecht, Heidelberg, London – Ed.tor R.A. Meyers. ISBN 978-0-387-89469-0, 978-1-4419-0851-3, ISBN 978-1-4419-0852-0. – p.7866-7880.
21. Lee C.-G. Molten Carbonate Fuel Cells // там же, p. 6721-6740
22. Электронный документ <http://www.powermag.com/59-mw-fuel-cell-park-opening-heralds-robust-global-technology-future/>
23. Ghezal-Ayagh, H., Walzak, J., Patel, D., Daly, J., Maru, H., Sanderson, R., Livingood, W. State of direct fuel cell/turbine systems development // Journal of Power Sources. - 2005. - V. 152. - Iss. Pp. 219-225.
24. Электронный документ <http://www.powerengineeringint.com/articles/2001/08/siemens-westinghouse-to-provide-a-250-kw-solid-oxide-fuel-cell-system-to-bp-in-alaska.html>
25. Электронный документ https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/htac_apr14_13_molot.pdf, <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/energy%20systems/fuel%20cells/2016-Factsheet-SOFC-Program.pdf>
26. Электронный документ <http://www.bloomenergy.com/newsroom/press-release-02-24-10-b/>
27. Hart D., Lehner F., Rose R., Lewis J. Fuel Cell Today Industry Review 2016 // www.FuelCellIndustryReview.com –2016 - p. 24,46
28. Ceres, Cummins win DOE award for SOFC power in data centres // Fuel Cells Bulletin. – 2016. – V. 2016.- Iss 9.- September 2016.- P. 6
29. Y. Kobayashi, K. Tomida, M. Nishiura, K. Hiwatashi, H. Kishizawa, K. Takenobu Development of Next-Generation Large-Scale SOFC toward Realization of a Hydrogen Society // Mitsubishi Heavy Industries Technical Review - 2015. -V. 52. - No. 2. - p.111-116
30. Hassmann K. SOFC Power Plants, the Siemens – Westinghouse Approach // Fuel Cells. – 2001. – V.1. – No. 1. – p. 78–84.
31. Fuel Cell Today Industry Review 2011 // FuelCellToday.com Johnson Matthey PLC trading – 2011. - ISSN: 1756-3186. – p.35
32. Gover R.K.B., Slater P.R. Conducting solids // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. – 2003. – V. 99. – p. 477 – 504.
33. Singhal S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology // Solid State Ionics. – 2000. – V. 135. – p. 305 – 313.
34. Song C. Fuel processing for low – temperature and high – temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. // Catal. Today. – 2002. – V. 77. – p. 17 – 49.

35. Sansom J.E.H., Slater P.R. Conducting solids // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A, 2005. – V 101. – p. 489 – 512.
36. 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. - Iss. Pp. 141-337.
37. A. Atkinson, S. J. Skinner, J. A. Kilner Solid oxide fuel cells // Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. – 2012. Springer Science+Business Media, LLC. - New York, Dordrecht, Heidelberg, London – Ed.tor R.A. Meyers. ISBN 978-0-387-89469-0, 978-1-4419-0851-3, ISBN 978-1-4419-0852-0. – p.9885-9904.
38. Nakayama S., Kageyama T., Aono H., Sadaoka Y. Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). // J. Mater. Chem. – 1995. – V.5. – p. 1801 – 1805.
39. Takeda H., Ohgaki M., Kizuki T., Hashimoto K., Toda Y., Udagawa S., Yamashita K. Formation Mechanism and Synthesis of Apatite-Type Structure $\text{Ba}_{2+x}\text{La}_{8-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$. // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – p. 2884 – 2886.
40. Tolchard J.R., Islam M. S., Slater P.R. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite – type materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. // J. Mater. Chem. – 2003. – V. 13. – p. 1956 – 1961.
41. Leon – Reina L., Porras – Vazquez J.M., Losilla E.R., Aranda M.A.G. Interstitial oxide positions in oxygen–excess oxy–apatites. // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177 N.15–16. – p. 1307 – 1315.
42. Sansom J.E.H., Richings D., Slater P.R. A powder neutron diffraction study of the oxide – ion – conducting apatite – type phases, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. // Solid State Ionics. – 2001. – V. 139. – p. 205 – 210.
43. Balachandran U., Dusek J.T., Mieville R.E., Poeppel R.B., Kleefisch M.S., Pei S., Kobylinski T.P., Udovich C.A., Bose A.C. Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas. // Appl. Catal. A. – 1995. – V. 133. – P. 19 – 29.
44. Ma B., Balachandran U. Phase stability of $\text{SrFeCo}_{0.5}$ in reducing environment. // Mat. Res. Bull. – 1998. – V. 33. – P. 223 – 236.
45. Hendriksen P.V., Larsen P. H., Mogensen M., Poulsen F.W., Wiik K. Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes. // Catal. Today. – 2000. – V. 56. – P. 283 – 295.
46. McIntosh S., Vente J.F., Haije W. G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Phase stability and oxygen non – stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction. // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 833 – 842.
47. В.А.Садыков, Ю.В.Борхерт, Г.М.Аликина, А.И.Лукашевич, Н.В.Мезенцева, В.С.Музыкантов, Е.М.Мороз, В.А.Рогов, В.И.Зайковский, Д.А.Зюзин, Н.Ф.Уваров, А.В.Ищенко, В.В.Зырянов, А.Смирнова Нанокomпозиты со смешанной ионно-электронной проводимостью на основе оксидных фаз со структурой перовскита и флюорита: синтез и свойства // Химия и физика стекла. – 2007. – т.33 . – №4 . – стр. 449-469.
48. Dusastre V., Kilner J.A. Optimization of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. // Solid State Ionics. – 1999. – V. 126. – P. 163 – 174

49. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Biskup A.P. Shaula A.L., Figueiredo F.M., Naumovich E.N., Marques F.M.B. Oxygen transport in $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ – based composite membranes. // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 160. – P. 247 – 258.
50. Nigge U., Wiemhöfer H.-D., Römer E.W.J., Bouwmeester H.J.M., Schulte T.R. Composites of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ and $Gd_{0.7}Ca_{0.3}CoO_{3+\delta}$ as oxygen permeable membranes for exhaust gas sensors. // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 146. – P.163 – 174.
51. Zyryanov V.V., Uvarov N.F., Sadykov V.A. Frolova Y.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Ivanovskaya M.I., Criado J.M., Neophytides S., Mechano-synthesis of complex oxides and preparation of mixed conducting nanocomposites for catalytic membrane reactors // *Cat. Today*. – 2005. – V. 104. – P. 114 – 119.
52. Kosacki I., Suzuki T., Petrovskii V., Anderson H.U. Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136 – 137. – P. 1225 – 1233
53. Murray E. P., Barnett S.A. $(La,Sr)MnO_3 - (Ce,Gd)O_{2-x}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells. // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 143. – P. 265 – 273.
54. Mori M., Hiei Y., Yamamoto T., Itoh H. Lanthanum Alkaline – Earth Manganites as a Cathode Material in High – Temperature Solid Oxide Fuel Cells. // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146. – P. 4041 – 4047.
55. Jiang S.P., Chan S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. // *J. Mater. Science*. – 2004. – V. 39. – p. 4405 – 4439.
56. Finnerty C.M., Coe N.J., Cunningham R.H., Ormerod R.M. Carbon formation on and deactivation of nickel – based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane // *Catal. Today*. – 1998. – V. 46. – P.137 – 145.
57. Gross M.D., Vohs J.M., Gorte R.J. Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons. // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V.17. – P.3071 – 3077
58. Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects. // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – V.12. – P.1367 – 1391.
59. Kim H., Lu C., Worrell W.L., Vohs J.M., Gorte R.J. Cu – Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid – Oxide Fuel Cells. // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V.149. – P. A247 – A250.
60. Varez A., Garcia – Gonzalez E., Jolly J., Sanz J., Structural characterization of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) samples prepared at 1650°C by solid state reaction: A combined TEM and XRD study // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – Iss.13–15. – P. 3677 – 3682.
61. Брэгг У., Кларинбул Г. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир. – 1967. – 341 с.
62. Howard C. J., Stokes H. T. Group – Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites // *Acta Cryst.* – 1998. – B54 – P. 782 – 789.
63. Pena M. A., Fierro J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 1981–2017.
64. L. – C. Leu, S. Thomas, M. T. Sebastian, S. Zdziszynski, S. Misture and R. Ubic, crystal structure of apatite type rare – earth silicate $(Sr_2Re_2)(Re_6)(SiO_4)_6O_2$ (Re=La, Pr, Tb, Tm, and Y) // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94. – Iss. 8. – P. 2625 – 2632.

65. E. Kendrick, M.S. Islamb, P.R. Slater Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties // *J. Mater. Chem.* – 2007. – 17. – p.3104–3111.
66. Abrutis A., A. Teiserskis, G. Garcia, V. Kubilius, Z. Saltyte, Z. Salciunas, V. Faucheux, A. Figueras, S. Rushworth. Preparation of dense, ultra – thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray – pyrolysis technique // *Journal of Membrane Science.* – 2004. – V. 240. – P. 113 – 122.
67. J.M. Xue, D.M. Wan, J. Wang, Functional ceramics of nanocrystallinity by mechanical activation // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 151. – P. 403 – 412.
68. Tim Van Gestel, Doris Sebold, Wilhelm A. Meulenberg, Martin Bram, Hans – Peter Buchkremer, Manufacturing of new nano – structured ceramic – metallic composite microporous membranes consisting of ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ and stainless steel // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P. 1360 – 1366
69. Tim Van Gestel, Doris Sebold, Wilhelm A. Meulenberg, Martin Bram, Hans – Peter Buchkremer, Development of thin – film nano – structured electrolyte layers for application in anode – supported solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 2008. – V.179. – P.428 – 437.
70. Philippe Knauth, Ionic and electronic conduction in nanostructured solids: Concepts and concerns, consensus and controversies // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P.2495 – 2502.
71. Kyle S. Brinkman, Takashi Iijima and Hitoshi Takamura, The Thickness Dependence of Oxygen Permeability in Sol – Gel Derived Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ – CoFe₂O₄ Thin Films on Porous Ceramic Substrates: A Sputtered “Blocking” Layer for Thickness Control // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2004. – V.1126. – P. S13 – 04.
72. U. Balachandran, T.H. Lee, S. Wang, S.E. Dorris, Use of mixed conducting membranes to produce hydrogen by water dissociation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2004. – V.29. – P.291 – 296.
73. Y. Liu, L. Hong, Fabrication and characterization of (Pd/Ag) – La_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-δ} composite membrane on porous asymmetric substrates. // *J. Membr. Sci.* – 2003. – V. 224. – P.137 – 150.
74. Hitoshi Takamura, Masayuki Ogawa, Koichi Suehiro, Hiroo Takahashi, Masuo Okada, Fabrication and characteristics of planar – type methane reformer using ceria – based oxygen permeable membrane // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P.1354 – 1359.
75. E.D. Wachsman, Functionally gradient bilayer oxide membranes and electrolytes // *Solid State Ionics.* – 2002. – V.152 – 153. – P.657 – 662.
76. Keegan C. Wincewicz, Joyce S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. // *J. Power Sources.* – 2005. – V.140. – P. 280-296.
77. T. Tsai, S. A. Barnett, Effect of LSM – YSZ cathode on thin – electrolyte solid oxide fuel cell performance // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 93. – P.207 – 217.
78. Jimmi Nielsen, Torben Jacobsen, SOFC cathode/YSZ — Non – stationary TPB effects // *Solid State Ionics.* – 2008. – V.179. – P.1314 – 1319.
79. Hun – Gi Jung, Yang – Kook Sun, Hwa Young Jung, Jong Sung Park, Hae – Ryoung Kim, Gyeong – Ho Kim, Hae – Weon Lee, Jong – Ho Lee, Investigation of anode – supported SOFC with cobalt – containing cathode and GDC interlayer // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P.1535 – 1539.

80. Xingyan Xu, Changrong Xia, Guoliang Xiao, Dingkun Peng, Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT – SOFCs based on doped ceria electrolytes // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P.1513 – 1520.
81. Laura Millar, Hiran Taherparvar, Neil Filkin, Peter Slater, Julie Yeomans, Interaction of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3 - \text{Zr}_{1-z}\text{Y}_z\text{O}_{2-\delta}$ cathodes and $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ current collecting layers for solid oxide fuel cell application // *Solid State Ionics*. – 2008. – V.179. – P.732 – 739.
82. K. C. Wincewicz, J. S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // *Journal of Power Sources*. – 2005. – V.140. – P. 280 – 296.
83. M. D. Gross, J. M. Vohs and R. J. Gorte, Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V.17. – P.3071 – 3077.
84. R.J. Gorte, J.M. Vohs, S. McIntosh, Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – P.1 – 6.
85. P. Lohsoontorn, D.J.L. Brett, N.P. Brandon, Thermodynamic predictions of the impact of fuel composition on the propensity of sulphur to interact with Ni and ceria – based anodes for solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V.175. – P. 60 – 67.
86. Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO_2 reforming // *Adv. Catal.* – 2004. – V. 48. – P. 297 – 345.
87. Wei Wang, Susan M. Stagg – Williams, Fabio B. Noronha, Lisiane V. Mattos, Fabio B. Passos, Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce – promoted catalysts // *Cat.Today*. – 2004. – V.98. – Iss.4. – P. 553 – 563.
88. Junmei Wei, Enrique Iglesia, Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts // *J. Catal.* – 2004. – V. 224. – Iss. 2. – P.370 – 383.
89. J. A. Montoya, E. Romero – Pascual, C. Gimón, P. Del Angel, A. Monzon, Methane reforming with CO_2 over $\text{Ni/ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ catalysts prepared by sol – gel // *Cat. Today*. – 2000. – V.63. – Iss.1. – P. 71 – 85.
90. G. C. de Araujo, S. M. de Lima, J. M. Assaf, M. A. Peca, J. L. G. Fierro and M. do Carmo Rangel, Catalytic evaluation of perovskite – type oxide $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ in methane dry reforming // *Cat. Today*. – 2008. – V. 133 – 135. – P. 129 – 135.
91. M. R. Goldwasser, M. E. Rivas, M. L. Lugo, E. Pietri, J. Perez – Zurita, M. L. Cubero, A. Griboval – Constant and G. Leclercq, Combined methane reforming in presence of CO_2 and O_2 over $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ mixed – oxide perovskites as catalysts precursors // *Cat. Today*. – 2005. – V.107 – 108. – P. 106 – 113.
92. Yun Hang Hu, Eli Ruckenstein, Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO_2 Reforming // *Adv. Catal.* – 2004. – V. 48. – P. 297–345.
93. V.A. Sadykov, S. N. Pavlova, T. S. Kharlamova, V. S. Muzykantov, N.F. Uvarov, Yu. S. Okhlupin, A. V. Ishchenko, A. V. Bobin, N. V. Mezentseva, G.M. Alikina, A.I. Lukashevich, T.A. Krieger, T. V. Larina, N. N.Bulgakov, V. M. Tapilin, V.D. Belyaev, E.M. Sadovskaya, A. I. Boronin, V. A. Sobyenin, O. F. Bobrenok, A. L. Smirnova, O. L.Smorygo, J. A. Kilner, Perovskites and their nanocomposites with fluorite – like oxides as materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen – conducting membranes: mobility and reactivity of the surface/bulk oxygen as a key factor of their performance. // Chapter in a Book “Perovskites: Structure, Properties and Uses.”, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY. – 2010. – p. 1 – 116.

94. V. Sadykov, T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Muzykantov, A. Ishchenko, T. Krieger, O. Lapina, N. Uvarov, M. Chaikina, Yu. Pavlyukhin, Ch. Argiris, S. Bebelis, H. Gasparian, V. Stathopoulos, E. Jothinathan, O. Van der Biest Doped lanthanum silicates with the apatite structure as oxide – ion conducting electrolytes: synthesis, characterization and application for design of intermediate temperature solid oxide fuel cell // Chapter in a Book "Lanthanum: Compounds, Production and Applications", Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, ISBN: 978–1–61728–111–2. – 2011. – p. 1–108.
95. US Patent 3,330,697. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / M.P. Pechini, filed 08.1963, patented 11.07.1967.
96. Sadykov V. A., Bulgakov N. N., Muzykantov V. S., Kuznetsova T. G., Alikina G. M., Lukashovich A. I., Potapova Yu. V., Rogov V. A., Burgina E. B., Zaikovskii V. I., Moroz E. M., Litvak G. S., Yakovleva I. S., Isupova L. A., Zyryanov V. V., Kemnitz E., Neophytides S. Mobility and Reactivity of the Surface and Lattice Oxygen of Some Complex Oxides with Perovskite Structure // Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy System, (N.Orlovskaya, N. Browning Eds.), Kluwer Academic Publ., Boston/Dordrecht/London. – 2004. – P. 49 – 70.
97. В.А. Садыков, С.Н. Павлова, Р.В. Бунина, Г.М. Аликина, С.Ф. Тихов, Т.Г. Кузнецова, Ю.В. Фролова, А.И. Лукашевич, О.И. Снегуренко, Н.Н. Сазонова, Е.В. Казанцева, Ю.Н. Дятлова, В.В. Усольцев, И.А. Золотарский, Л.Н. Боброва, В.А. Кузьмин, Л.Л. Гогин, З.Ю. Востриков, Ю.В. Потапова, В.С. Музыкантов, Е.А. Паукштис, Е.Б. Бургина, В.А. Рогов, В.А. Собянин, В.Н. Пармон, Селективное окисление углеводородов в синтез – газ при малых временах контакта: дизайн блочных катализаторов и основные параметры процессов. // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46., №2. – С. 243 – 268.
98. Frolova – Borchert Yu. V., Sadykov V.A., Alikina G.M., Lukashovich A.I., Moroz E.M., Kochubey D.I., Kriventsov V.V., Zaikovskii V.I., Zyryanov V.V., Uvarov N.F. Nanocomposites comprised of doped cerium dioxide and lanthanum manganite for syngas production. // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 2533 – 2538.
99. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, O. Lapina, D. Khabibulin, T. Krieger, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, A. Salanov, V. Muzykantov, N. Mezentseva, M. Chaikina, N. Uvarov, J. Frade, Chr. Argiris Low – temperature synthesis and characterization of apatite – type lanthanum silicates // Solid State Ionics. – 2008. – V.179. – Iss.21 – 26. – P. 1018 – 1023.
100. Slostowski C., Marre S., Babot O., Toupance T., Aymonier C. CeO₂ Nanocrystals from Supercritical Alcohols: New Opportunities for Versatile Functionalizations? // Langmuir. – 2014. – V. 30 (20). – P. 5965–5972.
101. Смирнова М.Ю., Павлова С.Н., Кригер Т.А., Беспалко Ю.Н., Аникеев В.И., Чесалов Ю.А., Каичев В.В., Мезенцева Н.В., Садыков В.А. Синтез оксидов Ce_{1-x}Zr_xO₂ в сверхкритических спиртах и катализаторов для углекислотной конверсии метана на их основе // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2017. - Т. 12. - № 1. - С. 15-28.
102. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Alikina G.M., Frolova Y.V., Lukashovich A.I., Potapova Y. V., Muzykantov V.S., Rogov V.A., Kriventsov V.V., Kochubei D.I., Moroz E.M., Zyuzin D.I., Zaikovskii V.I., Kolomiichuk V.N., Paukshtis E.A., Burgi-

- na E.B., Zyryanov V.V., Uvarov N.F., Neophytides S., Kemnitz E. Ceria – based fluorite – like oxide solid solutions as catalysts of methane selective oxidation into syngas by the lattice oxygen: synthesis, characterization and performance // *Cat. Today*. – 2004. – V. 93 – 95. – P. 45 – 53.
103. T. Kharlamova, A. Smirnova, V. Sadykov, V. Zarubina, T. Krieger, L. Batueva, A. Ishchenko, A. Salanov, N. Uvarov Intermediate temperature solid oxide fuel cells based on nano-composite cathode structures // *ECS Transactions*. – 2008. – V.13(26). – P. 275-284.
104. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Frolova – Borchert Yu.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Rogov V.A., Muzykantov V.S., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Ivanova Yu. A., Paukshtis E.A., Mezentseva N.V., Batuev L.Ch., Parmon V.N., Neophytides S., Kemnitz E., Scheurell K., Mirodatos C., van Veen A.C. Fuel – rich methane combustion: role of the Pt dispersion and oxygen mobility in a fluorite – like complex oxide support. // *Cat. Today*. – 2006. – V. 117. – P. 475 – 483.
105. А.В. Ищенко, Е.В. Ищенко, Т.В. Андрушкевич Исследование многокомпонентных $\text{MoVTe}(\text{Nb})\text{O}$ катализаторов селективного превращения пропана методами просвечивающей электронной микроскопии // *Журнал структурной химии*. – 2014. – т.55. – №5. – с. 997 – 1006.
106. Fujimori, H., Yashima, M., Kakihana, M., Yoshimura, M. Structural changes of scandia – doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81 – P.2885 – 2893.
107. В. А. Садыков, Т. С. Харламова, Н. В. Мезенцева, С. Н. Павлова, Е. М. Садовская, В. С. Музыкантов, Ю. Н. Беспалко, В. В. Усольцев, Е. Г. Зевак, Т. А. Кригер, А. В. Ищенко, Н. Ф. Уваров, А. С. Улихин, М. В. Чайкина, Х. Аргирисис Изучение механизма переноса кислорода в электролитах на основе допированного силиката лантана со структурой апатита методами изотопного гетерообмена кислорода и спектроскопии импеданса // *Электрохимия*. – 2011. – т. 47. – № 4. – с. 453–467
108. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, O. Lapina, D. Khabibulin, T. Krieger, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, A. Salanov, V. Muzykantov, N. Mezentseva, M. Chaikina, N. Uvarov, J. Frade, Chr. Argiris Low-temperature synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicates // *Solid State Ionics*. – 2008. – V.179. – Iss.21-26. – P. 1018-1023.
109. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, M. Chaikina, T. Krieger, A. Ishchenko, Y. Pavlyukhin, S. Petrov, C. Argiris Mechanochemical Synthesis of Fe-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 2010. – Iss. 4. – P. 589-601.
110. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, O. Lapina, D. Khabibulin, T. Krieger, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, M. Chaikina, Chr. Argiris Low-temperature synthesis methods of doped apatite-type lanthanum silicates // *J. Chem. Engin. Japan*. – 2007. – №13(40). – P. 1187-1191.
111. T.Kharlamova, S. Pavlova, V.Sadykov, M. Chaikina, T. Krieger, O.Lapina, D. Khabibulin, A. Ishchenko, V. Zaikovskii, C. Argiris, J. Frade Al-doped apatite-type nanocrystalline lanthanum silicates prepared by mechanochemical synthesis: phase, structural and microstructural study // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Iss 6. – P.939–947.

112. V. Sadykov, V. Usoltsev, N. Yermeev, N. Mezentseva, V. Pelipenko, T. Krieger, V. Belyaev, E. Sadvovskaya, V. Muzykantov, Yu. Fedorova, A. Lukashevich, **A. Ishchenko**, A. Salanov, Yu. Okhlupin, N. Uvarov, O. Smorygo, A. Arzhannikov, M. Korobeynikov, Ma.K.A. Thumm Functional nanoceramics for intermediate temperature solid oxide fuel cells and oxygen separation membranes // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33(12) . – P. 2241–2250.
113. V. Sadykov, G. Alikin, A. Lukashevich, V. Muzykantov, V. Usoltsev, A. Boronin, S. Koscheev, T. Krieger, A. Ishchenko, A. Smirnov, O. Bobrenok, N. Uvarov Design and characterization of LSM/ScCeSZ nanocomposite as mixed ionic–electronic conducting material for functionally graded cathodes of solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 192. – №1. – P. 540-546.
114. V. Sadykov, T. Kharlamova, L. Batuev, V. Muzykantov, N. Mezentseva, T. Krieger, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Rogov, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, A. Salanov, A. Boronin, S. Koscheev, S. Pavlova, N. Uvarov, A. Smirnova and O. Vasylyev $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3\text{--Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ nanocomposite as mixed ionic–electronic conducting material for soft cathode and oxygen permeable membranes: synthesis and properties // *Composite Interfaces*. – 2009. – V. 16. – P. 407–431.
115. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, T. Krieger, N. Mezentseva, V. Muzykantov, G. Alikina, A. Boronin, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, V. Rogov, N. Uvarov, J. Frade, Chr. Argiris Perovskite and composite materials for intermediate temperatures solid oxide fuel cells nanophase and nanocomposite materials // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2008. – Vol. 1056E. – P. HH03–64.1–6.
116. V.A. Sadykov, N.V. Mezentseva, R.V. Bunina, G.M. Alikina, A.I. Lukashevich, V.A. Rogov, E.M. Moroz, V.I. Zaikovskii, A.Ishchenko, O.F. Bobrenok, A. Smirnova, J.Irvine, O.Vasylyev Design of Anodes for IT SOFC: Effect of Complex Oxide Promoters and Pd on Activity and Stability in Methane Steam Reforming of Ni/YSZ (ScSZ) Cermets // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2007. – V. 972. – AA03 – 06
117. V.A. Sadykov, Y.V. Frolova – Borchert, N.V. Mezentseva, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, E. A. Paukshtis, V. S. Muzykantov, L. Ch. Batuev, T. G. Kuznetsova, E.M. Moroz, D.A. Zyuzin, V.P. Kol'ko, E.B. Burgina, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, E.Kemnitz, K. Scheurell. Nanocrystalline catalysts based on $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ doped by praseodymium or gadolinium: synthesis and properties. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* – 2006. – 900E. – O10.04
118. A. Smirnova, V. Sadykov, V. Muzykantov, N. Mezentseva, V. Ivanov, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, N. Sammes, O. Vasylyev, J. Kilner, J. Irvine, V. Vereschak, I. Kosacki, N. Uvarov, and V. Zyryanov, Scandia – Stabilized Zirconia: Effect of Dopants on Surface/Grain Boundary Segregation and Transport Properties // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2007. – Vol. 972. – AA10 – 05
119. V. Sadykov, N. Mezentseva, G. Alikina, R. Bunina, V. Pelipenko, A. Lukashevich, Z. Vostrikov, V. Rogov, T. Krieger, A. Ishchenko, V. Zaikovskiy, L. Bobrova, J. Ross, O. Smorygo, A. Smirnova, B. Rietveld and F. van Berkel Nanocomposite Catalysts for Steam Reforming of Methane and Biofuels: Design and Performance // Chapter in a Book «Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications» (Ed. Boreddy Reddy.). – ISBN: 978-953-307-165-7, InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. – 2011. – P.909 – 947

120. V. Sadykov, N. Mezentseva, R. Bunina, G. Alikina, A. Lukashevich, T. Kharlamova, V. Rogov, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, T. Krieger, O. Bobrenok, A. Smirnova, J. Irvin Effect of complex oxide promoters and Pd on activity and stability of Ni/YSZ (ScSZ) cermets as anode materials for IT SOFC // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 131. – Iss. 1–4. – P. 226 – 237.
121. Sadykov V., Mezentseva N., Alikina G., Bunina R., Pelipenko V., Lukashevich A., Tikhov S., Usoltsev V., Vostrikov Z., Bobrenok O., Smirnova A., Ross J., Smorygo O., Rietveld B. Nanocomposite Catalysts for Internal Steam Reforming of Methane and Biofuels in Solid Oxide Fuel Cells: Design and Performance // *Catalysis Today*. - 2009. - V. 146. - N 1-2. - P. 132-140.