

*На правах рукописи*



**Охлупин Юрий Сергеевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА И ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  –  
 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  МЕТОДОМ РЕЛАКСАЦИИ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ**

02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск — 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
старший научный сотрудник  
**Уваров Николай Фавстович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
старший научный сотрудник  
**Немудрый Александр Петрович**

доктор химических наук  
старший научный сотрудник  
**Исупова Любовь Александровна**

**Ведущая организация:** Учреждение Российской академии наук  
Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Защита состоится «19» октября 2011 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН. Отзывы на автореферат просим высылать по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, ИХТМ СО РАН (e-mail: shah@solid.nsc.ru; факс: 383-332-2847).

Автореферат разослан «19» сентября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

*Шахтнер Т.П.* Шахтнер Т.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы:** Твердофазные материалы со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью представляют большой практический интерес в связи с возможностью их использования в качестве катодных материалов твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для селективного выделения кислорода из газовых смесей и парциального окисления метана в синтез-газ. Смешанной проводимостью могут обладать не только однофазные оксиды, такие как  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  со структурой перовскита, но и гетерогенные (композиционные) материалы, состоящие из равномерно распределенных фаз электронного и кислород-ионного проводников. Композиты обладают важным преимуществом перед однофазными материалами, поскольку транспортные, механические и другие физико-химические свойства таких материалов могут контролироваться в широких пределах за счет варьирования состава и микроструктуры. Перспективным классом композиционных материалов являются композиты типа «перовскит–флюорит», в которых фаза перовскита обладает преимущественной электронной, а фаза со структурой флюорита — униполярной кислород-ионной проводимостью. Композиты обладают рядом преимуществ по сравнению с однофазными материалами, в частности, низким поляризационным сопротивлением при их использовании в качестве катодов. При этом электрохимические свойства катодов и мембран зависят не только от соотношения компонентов, но являются многопараметрическими функциями, зависящими от особенностей микроструктуры. В связи со сложностью описания и моделирования функциональных свойств электрохимических материалов необходимо решать ряд актуальных задач, связанных с исследованием зависимости эффективных константы обмена и коэффициента диффузии кислорода от состава и параметров микроструктуры композитов. В работах Килнера и соавторов [1] с помощью изотопных методов был обнаружен эффект повышения константы обмена кислорода на поверхности композитов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью по сравнению с отдельными компонентами. Однако проблема количественной интерпретации данных, и моделирование зависимости эффективной константы обмена кислорода от соотношения компонентов композитов остается нерешенной.

В качестве объекта исследования была выбрана композиционная система  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (LSFN–CGO). Оксид CGO со структурой флюорита характеризуется высокой кислород-ионной проводимостью, тогда как оксид LSFN со структурой перовскита обладает преимущественной электронной проводимостью и высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода.

**Цель настоящей работы** состояла в изучении влияния соотношения фаз и микроструктуры на процессы химического обмена и диффузии кислорода, а также на электропроводность композиционных материалов

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (LSFN–CGO). Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1. Провести аттестацию образцов композиционных материалов LSFN–CGO методами рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режимах регистрации излучения вторичных, обратно рассеянных электронов и энерго-дисперсионного анализа.
2. Исследовать электропроводность композитов LSFN–CGO в зависимости от соотношения компонентов, температуры (на воздухе) и парциального давления кислорода ( $10^{-3}$ –0.2 атм, при  $700^\circ\text{C}$ ).
3. Исследовать процессы химического обмена и диффузии кислорода в системе LSFN–CGO методом релаксации электропроводности в зависимости от состава и парциального давления кислорода при температуре  $700^\circ\text{C}$ .
4. Изучить влияние содержания CGO на скорость достижения равновесия при сорбции-десорбции кислорода в композитах LSFN–CGO.
5. Провести исследование композиционных материалов LSFN–CGO методом РЭМ в режимах регистрации излучения вторичных и обратно рассеянных электронов с целью изучения количественного описания микроструктуры.
6. Изучить влияние протяженности межфазных границ на процессы химического обмена и диффузии кислорода в композиционных материалах LSFN–CGO. Провести моделирование зависимости константы обмена кислорода от состава с учетом вклада обмена на межфазных границах.

#### **Научная новизна:**

- Разработана методика проведения экспериментов по релаксации электропроводности с уникальным (прецзионным и высокоскоростным) методом регулирования парциального давления кислорода, использующим как напуск газа — Не,  $\text{O}_2$ , — так и регулирование электрохимическим кислородным насосом. Преимущества методики: установление давления за 1–5 с; низкая величина перерегулирования  $\leq 0.4$  с; низкая погрешность при поддержании парциального давления кислорода  $\Delta \lg(P_{\text{O}_2}) = 10^{-3}$ .
- Впервые систематически изучены процессы химического обмена и диффузии кислорода в системе LSFN–CGO в зависимости от содержания фазы CGO при парциальных давлениях кислорода  $10^{-3}$ –0.2 атм и температуре  $700^\circ\text{C}$ .
- Впервые для композитов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью на примере системы LSFN–CGO предложена модель, описывающая зависимость эффективной константы обмена кислорода от состава композитов с учетом обмена на межфазных границах. Проведен расчет константы химического обмена кислорода на межфазных границах.
- Предложен способ оценки скорости достижения равновесия при сорбции-десорбции кислорода в композитах по данным релаксации электропроводности на примере изучаемой системы LSFN–CGO.

## **Практическая значимость работы**

Разработана методика регулирования давления кислорода в экспериментах по релаксации электропроводности, применимая для исследования широкого ряда материалов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью в диапазоне парциальных давлений кислорода  $10^{-3}$ –0.2 атм и температурах 650–900°C.

Получены образцы керамических композиционных материалов LSFN–*g* CGO ( $g = 0; 10.5; 20.9; 31.1; 41.3; 51.3; 61.3; 71.1; 80.8; 100\%$ ) с пористостью  $5 \pm 1.5\%$ , обладающие высокими значениями коэффициента химической диффузии (до  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 0.2$  атм), химической константы обмена (до  $1.3 \cdot 10^{-3}$  см/с при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 0.2$  атм), и достаточно высокой удельной электропроводностью (3.5–335 См/см при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 0.2$  атм).

Предложен способ оценки скорости достижения равновесия при сорбции–десорбции кислорода в материалах на основе расчета времени полупревращения для процесса релаксации электропроводности. На основании полученных данных сделаны рекомендации по выбору оптимального состава для плотных композиционных мембранных материалов LSFN–CGO.

### **На защиту выносятся:**

- Зависимости электропроводности композитов LSFN–CGO от состава на воздухе при температурах 300–700°C с порогом перколяции 75% (объемн.) CGO. Зависимости электропроводности композитов LSFN–CGO от температуры и парциального давления кислорода.
- Эффект повышения константы обмена  $k_{\text{chem}}$  на композитах LSFN–CGO по сравнению с индивидуальными оксидами LSFN и CGO. Монотонное увеличение коэффициента химической диффузии кислорода в системе LSFN–CGO при увеличении объемной доли CGO.
- Зависимость протяженности МФГ в изучаемых композитах LSFN–CGO от объемной доли CGO с максимумом при 30–40%.
- Расчет константы химического обмена кислорода на межфазной границе LSFN|CGO и модель для описания зависимости эффективной константы обмена от состава композитов LSFN–CGO с учетом вклада межфазных границ.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 14 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях, таких как: 18<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (Варшава, Польша, 2011); 219<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society (Монреаль, Канада, 2011); Ninth Young Researchers' Conference «Materials Science and Engineering» (Белград, Сербия, 2010); 9<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Люцерна, Швейцария, 2010); Российский семинар с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз» (Новосибирск,

2010); XV Российской конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2010); II Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» (Москва, 2010); Конкурс проектов молодых ученых 3-й международной выставки «Международная химическая ассамблея ICA–2010» (Москва, 2010); 10-е международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», (Черноголовка, 2010); Всероссийская конференция с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2010); V Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009).

### **Личный вклад соискателя**

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены разработка методики, измерительной ячейки, установки и эксперименты по методу релаксации электропроводности. Подготовлены образцы композитов необходимой геометрии, выполнена обработка всех экспериментальных данных по релаксации электропроводности, изготовлены шлифы образцов и проведена их съемка на растровом электронном микроскопе (под руководством с.н.с Института неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ) СО РАН к.х.н. Даниловича В.С.). Автору принадлежат обобщение полученных результатов, выявление закономерностей и формулировка основных выводов. Синтез оксидов ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ) и получение композитов проведены научным сотрудником Института катализа им. Г.К. Борескова (ИК) СО РАН к.х.н. Беспалко Ю.Н. Рентгенофазовый анализ и обработка дифракционных данных проведены научным сотрудником Института химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН к.х.н. Булиной Н.В. Количественный анализ микроструктуры по микрофотографиям проведен научным сотрудником Института высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН Ананьевым М.В.. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проводилось автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов (2 главы), выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 130 страницах и содержит 59 рисунков, 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 137 ссылок.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность изучения транспортных свойств композиционных материалов типа «перовскит – флюорит», к которым

относится система LSFN – CGO. Обсуждается необходимость детального исследования процессов обмена и диффузии кислорода в данных системах, в том числе в зависимости от их состава и микроструктуры. Сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится анализ литературных данных по кислородному переносу в ферритах и кобальтитах лантана-стронция и оксида  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . Проанализированы литературные данные по зависимости функциональных свойств композиционных катодных материалов (поляризационного сопротивления) от их состава. Кратко рассмотрены возможные механизмы обмена кислорода на поверхности композитов. Изложены известные экспериментальные данные по электропроводности, константам обмена и коэффициентам диффузии кислорода в зависимости от состава композитов типа «перовскит – флюорит». Представлены общепринятые подходы в рамках модели эффективной среды для описания обмена и диффузии кислорода в композитах, рассмотрены теоретические основы метода релаксации электропроводности. Обзор литературных данных показал, что в печатных работах имеется ограниченное количество экспериментальных данных по зависимости эффективной константы обмена кислорода от соотношения компонентов, выявил недостаточно удовлетворительную интерпретацию таких зависимостей, показал отсутствие информации о количественном влиянии микроструктуры композитов на константу обмена кислорода.

**Во второй главе** описаны методы синтеза исходных оксидов, подготовка и условия спекания композитов; рассмотрены использованные в работе инструментальные методы исследования оксидных материалов; изложены методы математической обработки экспериментальных данных.

Синтез оксидов (LSFN и CGO) осуществляли по цитрат-нитратной технологии (методом Пекини) с использованием нитратов металлов, лимонной кислоты, этиленгликоля и этилендиамина (реактивы квалификации ХЧ) [2].

Подготовку композитов проводили смешением оксидов (LSFN, CGO) и их ультразвуковым диспергированием в изопропиловом спирте (с добавлением поливинилбутираля) с последующим высушиванием, прокаливанием, прессованием в таблетки и спеканием композитов по ступенчатой программе нагрева с максимальной температурой 1330°C.

Рентгенографические исследования. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией 0.5 с при комнатной температуре в воздушной атмосфере с помощью линейного детектора LynxEye. Уточнение структуры оксидов и количественный анализ проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного комплекса Topas 4.2 (Bruker, Германия) с использованием базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-2 (2008 г.).

Метод растровой электронной микроскопии использовали для аттестации микроструктуры композиционных материалов на микроскопе JEOL JSM-6700F

с микроанализатором INCA Energy 200. Для этого на шлифах образцов были получены карты распределения элементов Ce и La, а также серии микрофотографий в режиме регистрации излучения вторичных (SE) и обратно-рассеянных электронов (BSE) при ускоряющем напряжении 10кВ и увеличении  $\times 1500$ , расстояние от образца до детектора составляло  $15 \pm 0.1$  мм. Обработку микрофотографий проводили в среде MATLAB 6.5 с использованием оригинальных программных кодов [3].

Удельную электропроводность измеряли на образцах в форме дисков толщиной 0.2–0.5 мм по четырехэлектродной схеме методом Ван дер Пау с использованием платиновых электродов и контактов в гальвансостатическом режиме при значении тока  $\leq 80$ mA.

Метод релаксации электропроводности использовали для изучения кинетики химического обмена и диффузии кислорода. Эксперименты проводили на оригинальной установке, позволяющей скачкообразно (за 1–5 с) менять парциальное давление кислорода над образцом, прецизионно его контролировать ( $\Delta \lg(P_{O_2}) = 10^{-3}$ ) в диапазоне  $-3 \leq \lg(P_{O_2}/\text{атм}) \leq 0$  и одновременно записывать кривые релаксации электропроводности образцов. Уникальность установки заключается в сопряжении двух типов регулирования давления кислорода: с помощью электрохимического кислородного насоса (Pt | 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> | Pt) и напуска газов (O<sub>2</sub>, He) в камеру реактора. Разработанная методика также позволяет значительно снизить величину перерегулирования по сравнению с традиционной проточной ячейкой (рис. 1 и 2).

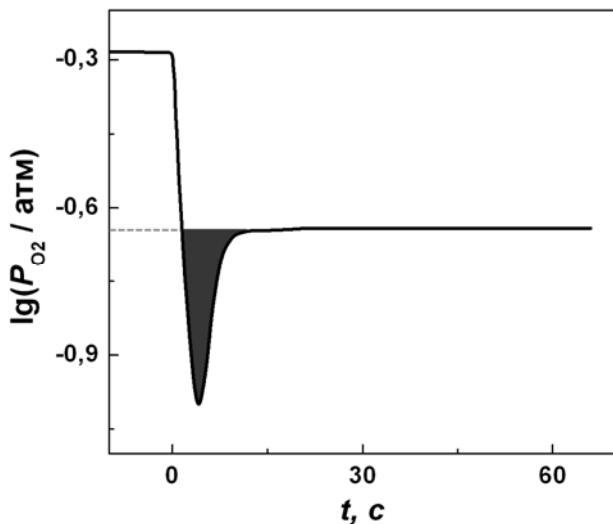


Рис. 1. Графическая оценка величины перерегулирования как площади закрашенной области ( $\approx 1.5$  с) для традиционной проточной ячейки [4].

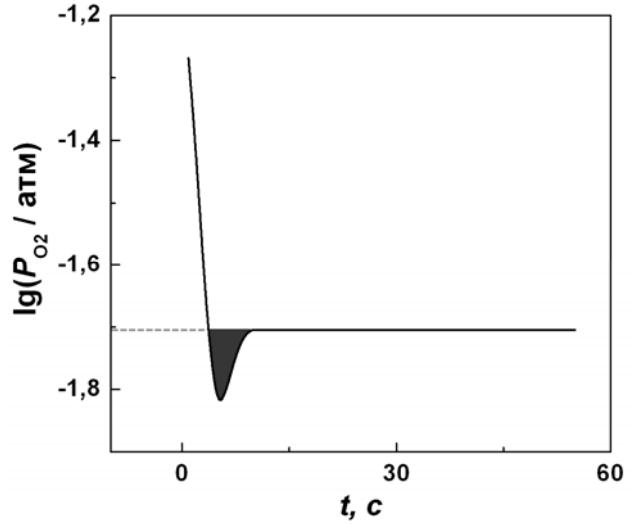


Рис. 2. Пример смены парциального давления кислорода в измерительной ячейке по разработанному методу. Величина перерегулирования  $\approx 0.37$  с.

Кривые релаксации получали при скачкообразном изменении давления кислорода в газовой фазе на величину  $|\lg(P_{O_2,1}/P_{O_2,2})| = 0.4$ , где индексы 1 и 2 относятся к начальному и конечному парциальному давлению кислорода. Для

расчета значений константы обмена  $k_{chem}$  и коэффициента диффузии  $D_{chem}$  использовали модель тонкой пластины [5]. Обработку кривых релаксации нормированной электропроводности  $(\sigma - \sigma_0)/(\sigma_\infty - \sigma_0)$ , проводили с помощью подгонки теоретической зависимости (1) под экспериментальные значения электропроводности.

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2 + L)} \cdot \exp\left(\frac{4\beta_n^2 D_{chem} t}{l^2}\right) \quad (1)$$

где  $\sigma_0$ ,  $\sigma$ , и  $\sigma_\infty$  — значения электропроводности в начальный момент времени ( $t = 0$ ), в процессе релаксации, и в конечном стационарном состоянии ( $t \rightarrow \infty$ ), соответственно;  $L = \frac{l k_{chem}}{2 D_{chem}}$ ;  $l$  — толщина образца, а коэффициент  $\beta_n$  является  $n$ -ым корнем уравнения (2).

$$\beta_n \cdot \operatorname{tg}(\beta_n) = L \quad (2)$$

Используя алгоритмы минимизации функции суммы квадратов отклонений между экспериментально полученными и рассчитанными значениями нормированной электропроводности  $\Phi$  (3) определяли значения константы химического обмена и коэффициента химической диффузии.

$$\Phi = \sum_{i=0}^N (\sigma_i^{cal} - \sigma_i^{exp})^2 \quad (3)$$

где индексы *cal* и *exp* относятся к рассчитанным и экспериментально полученным значениям электропроводности, соответственно;  $i$  — номер точки;  $N$  — общее число точек. Расчеты проводили с помощью оригинального программного обеспечения «ECRPro», написанного в среде Borland Delphi 7.0 [6]. После расчета двух параметров  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  проводили процедуру уточнения электропроводности  $\sigma_\infty$  в стационарном состоянии ( $t \rightarrow \infty$ ) и, соответствующее уточнение искомых  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$ . Процесс анализа экспериментальных данных также включал приближенную оценку погрешности расчета варьируемых параметров ( $D_{chem}$  и  $k_{chem}$ ) с помощью процедуры построения эллипса равной вероятности. Величину ошибки оценивали также по разбросу данных в серии измерений. Для состава LSFN–40%CGO погрешности определения  $\Delta \lg(D_{chem}) \approx 0.4$ ,  $\Delta \lg(k_{chem}) \approx 0.25$ .

**В третьей главе** изложены результаты аттестации композиционных материалов LSFN–CGO методами РФА и РЭМ с целью изучения кристаллической структуры оксидов, микроструктуры композитов и содержание микропримесей; приводятся результаты исследования электропроводности материалов.

Результаты исследования системы LSFN–CGO методом РФА показали, что оксид LSFN в композитах и индивидуальном состоянии имеет структуру ромбоэдрического перовскита (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) и содержит микропримесь NiO со структурой каменной соли (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Оксид CGO имеет структуру кубического флюорита

(пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Результаты уточнения структуры оксидов показывают, что параметры решетки и объем элементарной ячейки оксида LSFN монотонно увеличиваются с ростом доли CGO (рис. 3). Параметры решетки и объем элементарной ячейки оксида CGO, напротив, уменьшаются при увеличении доли CGO (рис. 4).

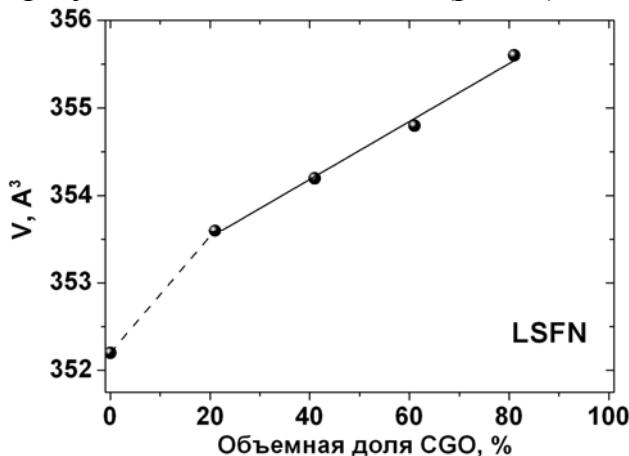


Рис. 3. Объем элементарной ячейки LSFN в системе LSFN–CGO.

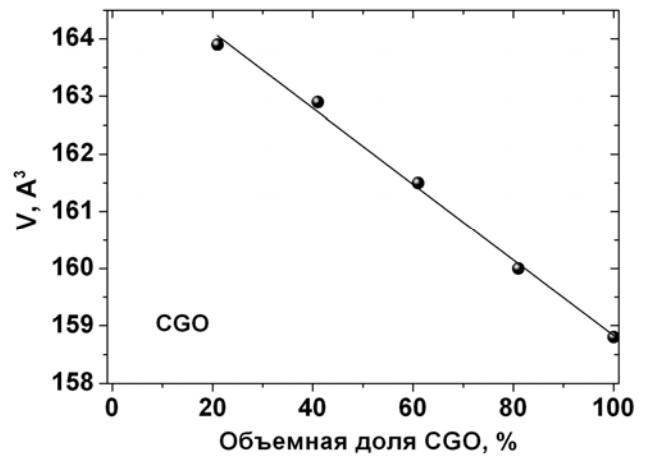


Рис. 4. Объем элементарной ячейки CGO в системе LSFN–CGO.

Таблица 1. Массовая доля компонентов и микропримеси NiO в композитах LSFN–CGO методом Ритвельда по результатам РФА.

Массовая доля CGO, %	LSFN, %	CGO, %	NiO, %
0	99,3	0	0,7
20	77,4	21,3	1,3
40	60,4	37,7	1,9
60	39,8	58,5	1,7
80	19,8	79,3	0,9

Оценка содержания микропримеси NiO в системе LSFN–CGO показала, что массовая доля NiO в образцах не превышает 2% (табл. 1).

Карта распределения элементов Ce и La на фронтальном шлифе образца LSFN–41,3%CGO, полученная в режиме энергодисперсионного анализа, позволила наглядно увидеть распределение элементов на поверхности шлифов (рис. 5), которое соответствует контрасту на микрофотографиях между фазами LSFN и CGO. На рис. 6 и 7 представлены микрофотографии для композита LSFN–41,3%CGO, полученные на растром электронном микроскопе в режиме вторичных (SE) и обратно-рассеянных электронов (BSE), соответственно. Из микрофотографий в SE-режиме выделяли черные поры, а границы фаз LSFN и CGO определяли по изображениям в BSE-режиме. Для проведения статистического анализа и определения погрешности измерений величин, определяемых из анализа микрофотографий, для каждого шлифа снимали 5 микрофотографий в SE и BSE режимах.

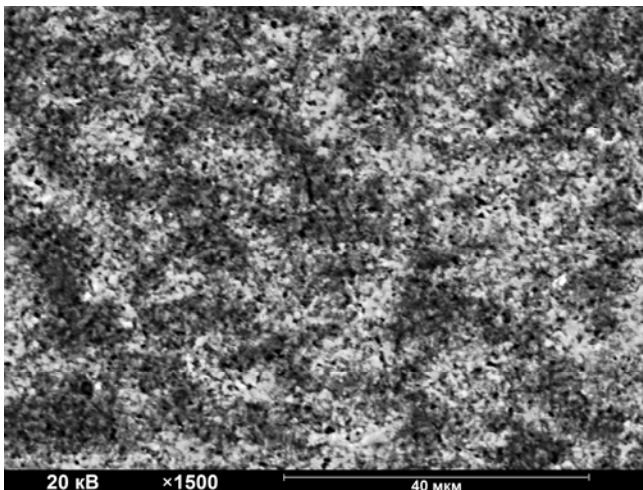


Рис. 5. Карта элементов Ce (светло-серый цвет) и La (темно-серый) для LSFN–41,3%CGO.

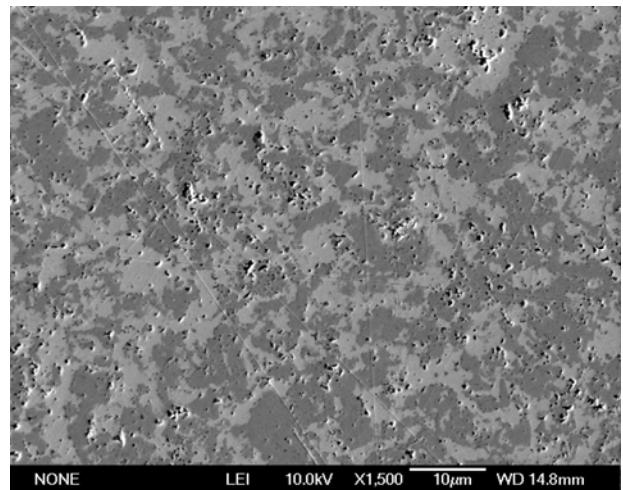


Рис. 6. РЭМ-микрофотография в режиме SE для LSFN–41,3%CGO.

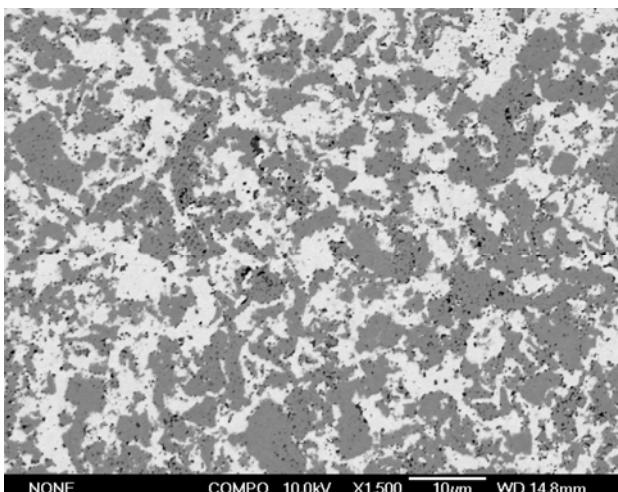


Рис. 7. РЭМ-микрофотография для LSFN–41,3%CGO в режиме BSE.

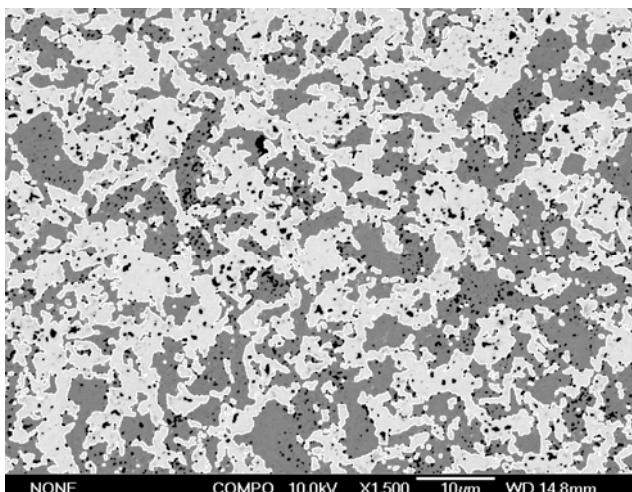


Рис. 8. Результат обработки РЭМ-микрофотография для LSFN–41,3%CGO (BSE).

По результатам обработки микрофотографий (рис. 8) рассчитывали объемные доли компонентов композита, пористость и длину межфазной границы (МФГ). Пористость композитов составила  $5 \pm 1.5\%$ , оценка объемной доли фаз совпала со значениями заданных при синтезе с точностью  $\pm 5\%$ . Протяженность МФГ,  $L_{MFG}$  [ $\text{мкм}^{-1}$ ], рассчитывали как суммарную длину границ между светло- и темно-серыми областями (рис. 8), отнесенную к единичной площади поверхности.

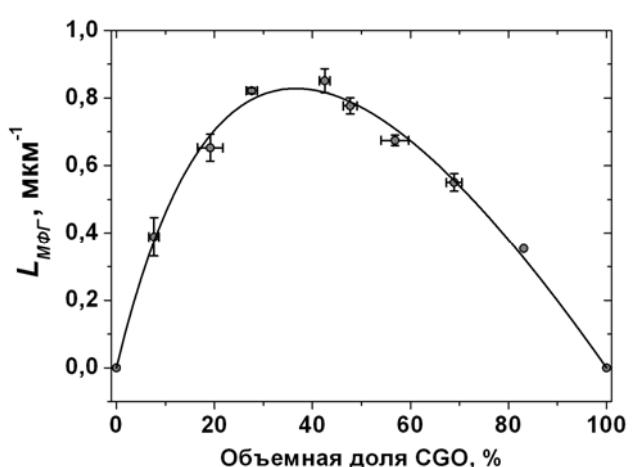


Рис. 9. Зависимость протяженности МФГ от состава композитов LSFN–CGO.

Результаты оценки МФГ для исследуемых композитов представлены на рис. 9. Обнаружено, что зависимость  $L_{MFG}$  от состава представляет собой кривую с максимумом при  $35 \pm 5\%$  CGO. Интерполяция обнаруженной зависимости  $L_{MFG}$  от состава проводили на основе модели, предложенной в работе [7].

Исследование электропроводности композитов LSFN–CGO в диапазоне температур 100–700°C и парциальных давлений кислорода  $-3 \leq \lg(P_{O_2}/\text{атм}) \leq 0$  показало, что общая проводимость образцов уменьшается при понижении  $P_{O_2}$  с наклоном  $\partial \lg(\sigma) / \partial \lg(P_{O_2}) \approx 0.01–0.03$  (рис. 10). Общая электропроводность исследованных композитов определяется дырочной проводимостью фазы LSFN, которая на несколько порядков превышает ионную проводимость, что соответствует данным для других оксидов на основе феррита лантана-стронция [8]. Значения эффективной энергии активации электронной проводимости,

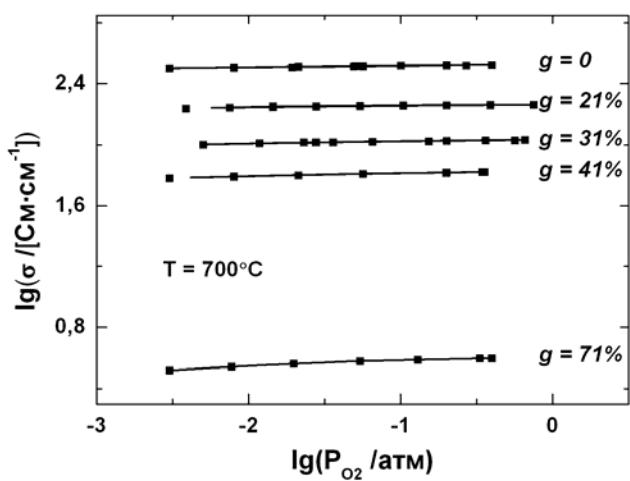


Рис. 10. Барические зависимости электропроводности композитов LSFN–g%CGO при температуре 700°C.

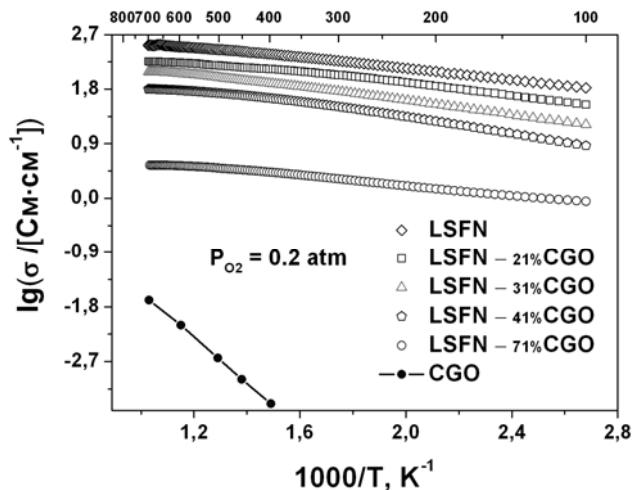


Рис. 11. Температурная зависимость электропроводности композитов LSFN–CGO в координатах Аррениуса.

определенные из температурных зависимостей в координатах Аррениуса (рис. 11), уменьшаются с ростом температуры от 3.5 (в области температур 100–300°C) до 2.5 кДж/моль (в области температур 300–700°C). Общая проводимость композитов понижается при увеличении содержания фазы CGO (рис. 11 и 12). Проводимость чистого CGO в исследованном интервале парциальных давлений кислорода является преимущественно ионной и на несколько порядков ниже электропроводности исследованных композитов. На рис. 12 показаны результаты моделирования найденных зависимостей электропроводности в рамках *общего уравнения эффективной среды* (4), которое применительно к исследуемым композитам может быть записано следующим образом:

$$\frac{g}{100} \left( \sigma_{CGO}^{1/\alpha} - \sigma^{1/\alpha} \right) + \frac{(100-g)}{100} \cdot \frac{\left( \sigma_{LSFN}^{1/\alpha} - \sigma^{1/\alpha} \right)}{\sigma_{LSFN}^{1/\alpha} + Y \sigma^{1/\alpha}} = 0, \quad (4)$$

где  $g$  — объемная доля CGO;  $\sigma_{CGO}$  и  $\sigma_{LSFN}$  — электропроводность соответствующих оксидов;  $\alpha$  — показатель экспоненты, зависящий от формы зерен компонент и микроструктуры композитов, который для трехмерных композитов обычно находится в пределах 1.5–2;  $Y = (1 - g_c)/g_c$ , где  $g_c$  — критическая (перколяционная) объемная доля CGO. Расчет параметра  $\alpha$  дал значение 2. Найденные значения порога перколяции в системе LSFN–CGO для температур 300–700°C соответствуют  $77 \pm 5\%$ .

**В четвертой главе** изложены результаты исследования процессов химического обмена и диффузии кислорода в системе LSFN–CGO. Изложены результаты исследования барических зависимостей константы обмена  $k_{chem}$  и коэффициента диффузии  $D_{chem}$  кислорода, обсуждается зависимость  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  от состава композитов. Проводится моделирование зависимости  $k_{chem}$  от соотношения компонентов композитов с учетом обмена на межфазных границах.

Константа химического обмена и диффузии кислорода для образцов определялась из экспериментов по релаксации электропроводности. Типичные кривые релаксации электропроводности для композита LSFN–41%CGO, полученные при восстановительных и окислительных шагах (резких изменениях давления в сторону уменьшения или увеличения давления кислорода, соответственно) приведены на рис. 13.

Обнаружено, что кривые релаксации электропроводности при окислительных и восстановительных шагах с одним и тем же конечным давлением кислорода мало отличаются друг от друга. Поэтому считали, что найденные при анализе кривой параметры  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  соответствуют конечному давлению кислорода.

Найденные зависимости параметров  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  от парциального давления кислорода в диапазоне  $-3 \leq \lg(P_{O_2}) \leq 0$  носят степенной характер  $k_{chem} \sim (P_{O_2})^n$  и  $D_{chem} \sim (P_{O_2})^m$  (рис. 14). Значения показателей степеней  $n$  и  $m$ , т.е.

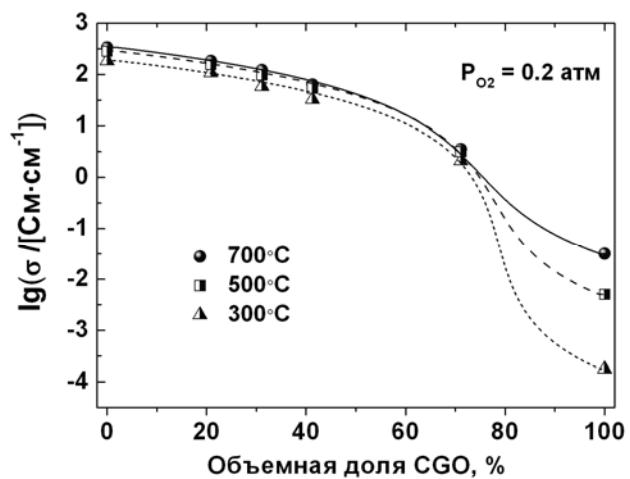


Рис. 12. Перколяционный переход в зависимости общей проводимости композитов LSFN–CGO от объемной доли фазы CGO.

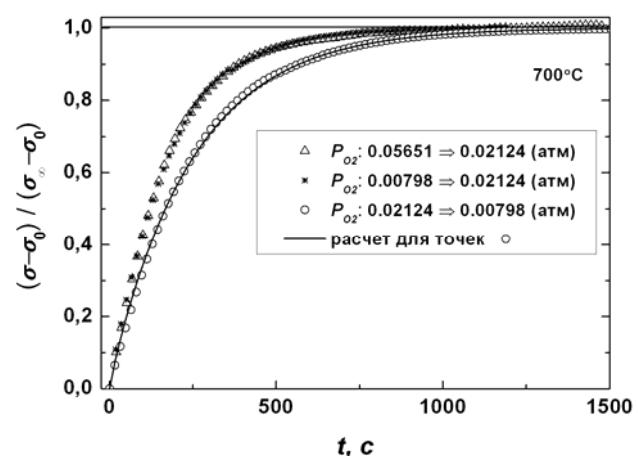


Рис. 13. Кривые релаксации электропроводности образца LSFN–41%CGO при смене парциального давления кислорода.

тangenса углов наклона зависимостей  $\lg(k_{chem})$  и  $\lg(D_{chem})$  от  $\lg(P_{O_2})$ , соответственно, в диапазоне давлений  $0.2\text{--}10^{-3}$  атм, зависят от состава композитов (рис. 15). В композитах LSFN–g CGO с  $20 \leq g \leq 100\%$  с ростом объемной доли фазы CGO происходит монотонное уменьшение параметров  $n$  и  $m$  (значения  $n$  и  $m$  для CGO взяты из работы [9]). Подобная зависимость величины  $n$  от содержания фазы CGO может быть связана с изменением лимитирующей стадии обмена кислорода на композитах.

Уменьшение параметра  $m$  с ростом доли оксида CGO (рис. 15) может быть связано с аддитивным влиянием CGO, для которого  $m \approx 0$ , так как кислородная нестехиометрия CGO в данных условиях практически не зависит от  $P_{O_2}$ .

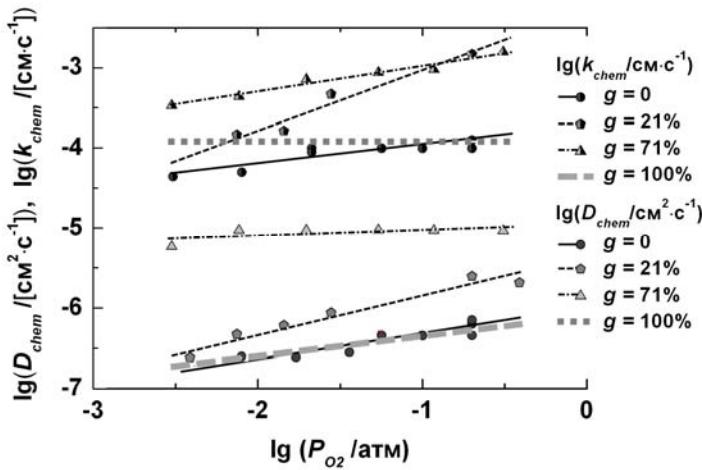


Рис. 14. Зависимости параметров  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  от парциального давления кислорода для композитов LSFN–CGO при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

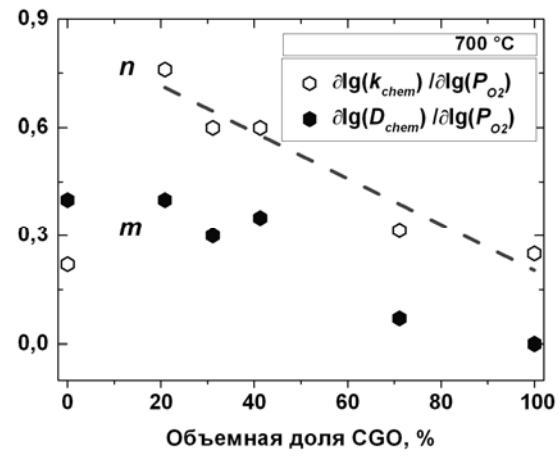


Рис. 15. Значения  $n$  и  $m$  в степенных зависимостях  $k_{chem} \sim (P_{O_2})^n$  и  $D_{chem} \sim (P_{O_2})^m$  как функции объемной доли CGO в LSFN–CGO при  $700^\circ\text{C}$ .

На основании данных, представленных на рис. 14, были получены зависимости  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  от состава композитов (рис. 16). При этом значения параметров  $k_{chem}$  и  $D_{chem}$  для поликристаллического оксида CGO оценивали на основе результатов работы [10]. Значения коэффициента химической диффузии в композитах LSFN–CGO монотонно увеличиваются с ростом содержания фазы CGO, которая характеризуется высоким коэффициентом  $D_{chem}$ . Зависимости  $k_{chem}$  композитов от объемной доли CGO (рис. 16), имеют вид кривых с пологими максимумами в интервале 30–70%, положение и ширина которых зависят от парциального давления кислорода. Наблюдаемые экстремальные зависимости  $k_{chem}$  от состава композитов неудовлетворительно описываются в рамках простейшей аддитивной модели (5), учитывающей только вклады обмена кислорода на отдельных фазах.

$$k_{chem} = \frac{g}{100} k_{CGO} + \frac{(100-g)}{100} k_{LSFN}, \quad (5)$$

где  $k_{CGO}$  и  $k_{LSFN}$  — константы обмена кислорода индивидуальных компонентов. На рис. 16 показана расчетная зависимость  $k_{chem}$  от состава композитов для давления кислорода 0.2 атм, полученная на основе уравнения (5).

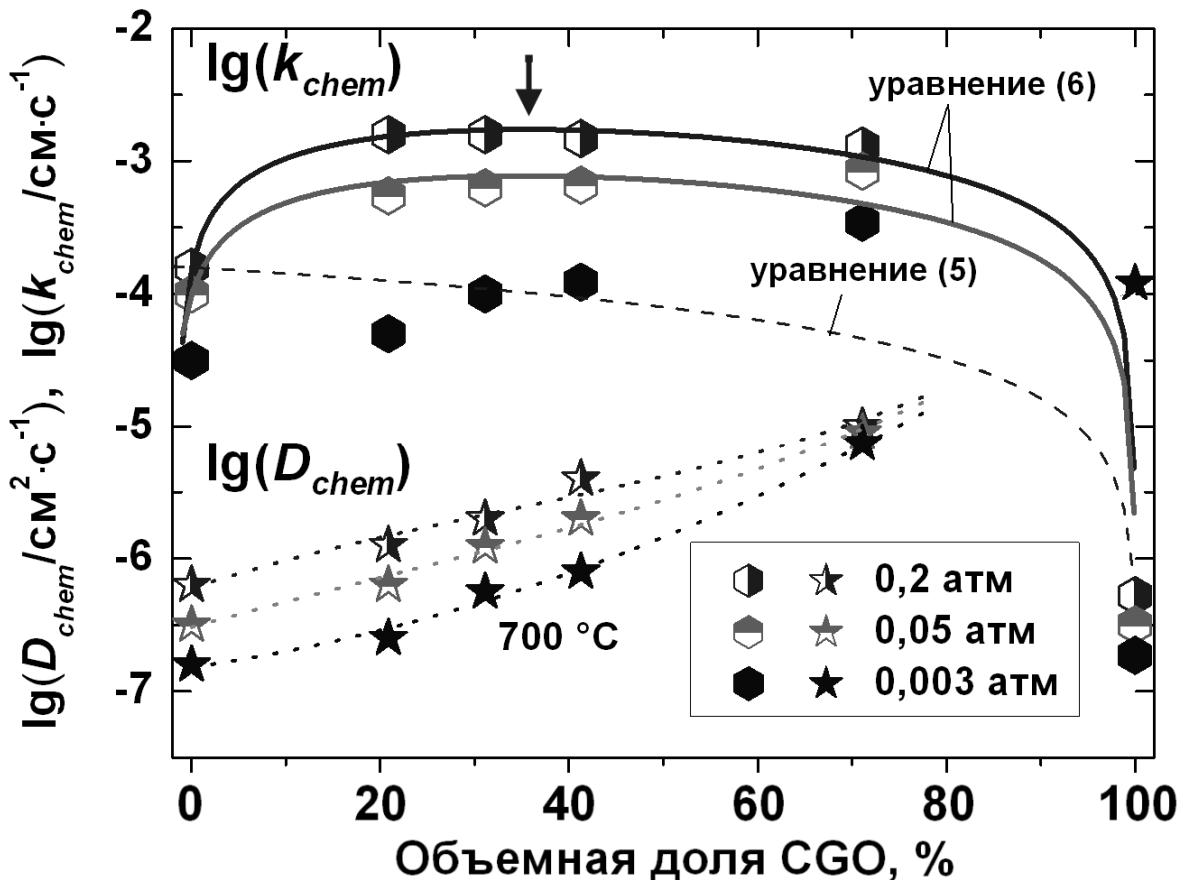


Рис. 16. Зависимости константы обмена  $k_{chem}$  и коэффициента диффузии  $D_{chem}$  от объемной доли оксида CGO в композитах LSFN–CGO при температуре 700°C и различных парциальных давлениях кислорода.

Видно, что соотношение (5) не объясняет максимума на зависимости  $k_{chem}$  от соотношения компонентов, поскольку задает математическое среднее между значениями  $k_{CGO}$  и  $k_{LSFN}$ . Для описания поведения  $k_{chem}$  при изменении объемной доли оксида CGO с учетом обмена на МФГ предложена аддитивная модель (6):

$$k_{chem} = \frac{g}{100} k_{CGO} + \frac{(100-g)}{100} k_{LSFN} + L_{MFG} \Delta_{MFG} k_{MFG}, \quad (6)$$

где  $L_{MFG}$  — удельная протяженность МФГ;  $\Delta_{MFG}$  — эффективная толщина МФГ;  $k_{MFG}$  — константа обмена кислорода на МФГ. При этом принимается, что эффективная площадь, занимая межфазными границами значительно меньше участков, занимаемых компонентами композита. С учетом интерполированной экспериментальной зависимости протяженности МФГ  $L_{MFG} = f(g)$  (рис. 9) моделирование зависимости  $k_{chem}$  от состава сводилось к подбору только одного варьируемого параметра  $\Delta_{MFG} k_{MFG}$ . Найденные таким образом значения  $\Delta_{MFG} k_{MFG}$  приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетная величина константы обмена кислорода на межфазных границах LSFN–CGO при 700°C.

Параметр	0.2 атм	0.05 атм	0.003 атм
$lg(\Delta_{M\Phi\Gamma} k_{M\Phi\Gamma})$ , $c^{-1}$	-2.7	-3.1	-3.8

Из рис. 16 видно, что уравнение (6) хорошо описывает экспериментальную зависимость  $k_{chem}$  от доли CGO при парциальных давлениях кислорода 0.05–0.2 атм. Значительно хуже описывается константа обмена кислорода при низком давлении 0.003 атм. Наблюдаемые отклонения могут быть вызваны различными причинами: высокой экспериментальной ошибкой, влиянием низкопроводящей примеси NiO, изменением микроструктуры за счет частичного восстановления катионов фазы LSFN. Проведенная оценка эффективной толщины МФГ согласно простейшим геометрическим соображениям показала, что при максимальном значении  $L_{M\Phi\Gamma} \approx 1 \text{ мкм}^{-1}$  (рис. 9)  $\Delta_{M\Phi\Gamma}$  не может превышать 1 мкм. Тогда из рассчитанных величин  $\Delta_{M\Phi\Gamma} k_{M\Phi\Gamma}$  (табл. 1) следует, что константа обмена кислорода на МФГ не менее чем на 3 порядка превышает величину  $k_{chem}$  для отдельных фаз. При расчете также выявлена зависимость параметра  $\Delta_{M\Phi\Gamma} k_{M\Phi\Gamma}$  от парциального давления кислорода.

Обнаруженные закономерности для константы химического обмена и диффузии кислорода в композитах LSFN–CGO наряду с другими характеристиками композитов могут быть использованы для выработки рекомендаций по оптимизации состава функциональных композиционных материалов. В работе предложен способ оценки скорости достижения равновесия при сорбции-десорбции кислорода для низкопористых композиционных материалов (например, для кислородопроницаемых мембран). На рис. 17 представлены расчетные кривые релаксации электропроводности оксидов LSFN и CGO, а также композита состава LSFN – 71%CGO при заданной толщине образцов. Процесс релаксации электропроводности протекает значительно быстрее в композите, чем в чистых фазах LSFN и CGO. Количественная оценка скорости сорбции-десорбции кислорода может быть получена из характерных времен релаксации электропроводности образцов с одинаковой геометрией. В настоящей работе сравнивались времена полупревращения  $t_{1/2}$ , при которых нормированная электропроводность  $(\sigma - \sigma_0)/(\sigma_\infty - \sigma_0)$  достигала значения 0.5. На рис. 18 сопоставлены рассчитанные параметры  $t_{1/2}$  в зависимости от содержания CGO для двух различных толщин образцов ( $l_1, l_2 > D_{chem}/k_{chem}$ , где  $D_{chem}/k_{chem}$  — критическая толщина) при температуре 700°C и парциальном давлении кислорода 0.2 атм. При этом большему значению  $-lg(t_{1/2}/c)$  соответствует меньшее время  $t_{1/2}$ . Результаты расчета показывают, что выбор толщины образцов влияет на положение максимума зависимости  $-lg(t_{1/2}/c)$  от состава, который и соответствует оптимальному составу. При выборе толщины меньшей, чем критическая, когда перенос кислорода ограничен только скоростью обмена кислорода, зависимость на рис. 18 будет повторять поведение константы обмена  $k_{chem}$  на рис. 16.

Оптимальный состав в данном случае ( $35 \pm 5\%$  CGO) соответствует наибольшей протяженности межфазных границ (рис. 9). Для низкопористых образцов (или мембран) толщиной больше, чем критическая, сорбция-десорбция кислорода определяется процессом диффузии кислорода и оптимальный состав может отличаться от  $35 \pm 5\%$  (рис. 18).

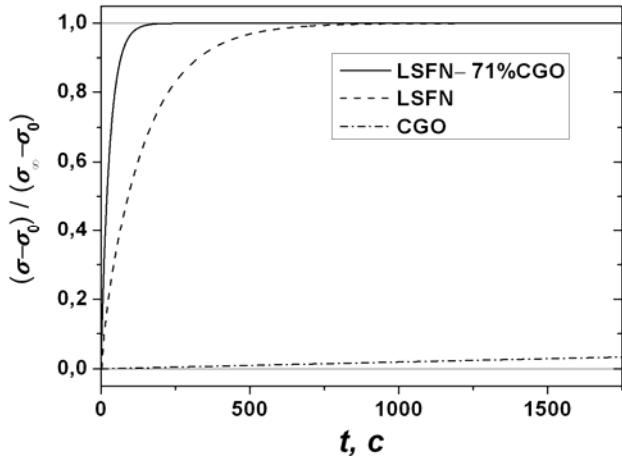


Рис. 17. Расчетные кривые релаксации электропроводности образцов в форме пластины толщиной 0.32 мм при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 0.05\text{атм}$ .

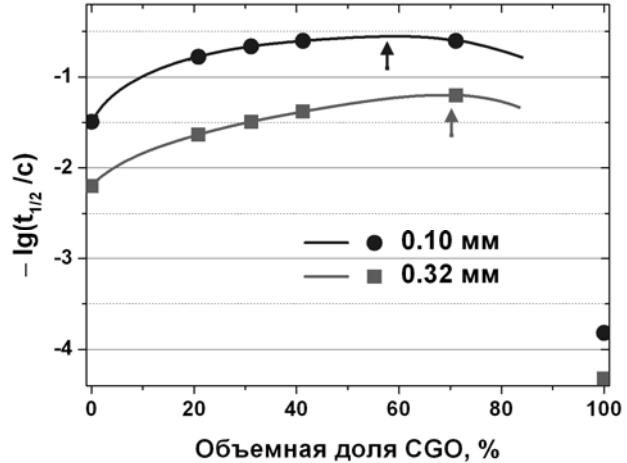


Рис. 18. Смещение оптимального состава в сторону уменьшения доли CGO при понижении толщины образцов композитов LSFN–CGO.

Рекомендации для оптимизации состава функциональных композиционных материалов должны также учитывать поведение электропроводности. Для плотных композитов LSFN–CGO порог перколяции электропроводности соответствует  $77 \pm 5\%$  CGO (рис. 12), следовательно, оптимальный состав композитов должен иметь существенно меньшее содержание CGO. Таким образом, рекомендуемая доля CGO в низкопористых функциональных материалах зависит от толщины мембранны и для LSFN–CGO при  $700^{\circ}\text{C}$  может находиться в интервале 35–70%. При этом для тонких образцов (мембран) и, вероятно, для пористых катодных материалов оптимальной является доля  $35 \pm 5\%$  CGO, соответствующая максимуму протяженности межфазных границ.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика проведения экспериментов по релаксации электропроводности с высокоскоростным и прецизионным регулированием парциального давления кислорода на основе сопряжения двух типов регулирования: с помощью электрохимического кислородного насоса ( $\text{Pt} | 8\% \text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2 | \text{Pt}$ ) и напуска газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{He}$ ) в камеру реактора. Преимуществами разработанной методики являются: короткое время установления давления 1–5 с; низкая величина перерегулирования  $\leq 0.4$  с; высокая точность поддержания парциального давления кислорода  $\Delta \lg(P_{\text{O}_2}/\text{атм}) = 10^{-3}$ ;

2. Показано, что при увеличении содержания CGO электропроводность композитов LSFN–CGO монотонно уменьшается и описывается *общим уравнением эффективной среды* с перколяционным переходом  $77 \pm 5\%$  объемных долей CGO. Общая проводимость образцов уменьшается при уменьшении  $P_{O_2}$  с малым наклоном  $\partial \lg(\sigma) / \partial \lg(P_{O_2}) \approx 0.01 - 0.03$ . Энергия активации электронной проводимости уменьшается от 3.5 до 2.5 кДж/моль с ростом температуры от 100 до 700°C.
3. Обнаружено, что в композитах LSFN–CGO коэффициент химической диффузии кислорода  $D_{chem}$  монотонно возрастает с увеличением доли CGO и приближается к теоретическому значению параметра  $D_{chem}$  для фазы CGO.
4. Экспериментально установлено, что зависимости константы обмена  $k_{chem}$  от объемной доли фазы CGO в интервале парциальных давлений кислорода  $0.2 - 3 \cdot 10^{-3}$  атм имеют погодие максимумы в интервале 30–70% CGO, положение и ширина которых зависят от парциального давления кислорода.
5. Предложена модель для описания константы обмена кислорода на композитах типа «перовскит–флюорит», учитывающая обмен на межфазных границах, которая хорошо описывает зависимость  $k_{chem}$  от состава композитов LSFN–CGO при температуре 700°C и парциальных давлениях кислорода 0.05–0.2 атм. При этом моделирование искомой зависимости сводится к подбору только одного варьируемого параметра, пропорционального константе обмена кислорода на межфазных границах.
6. Предложен критерий оценки скорости достижения равновесия при сорбции-десорбции кислорода в низкопористых композитах по данным релаксации электропроводности на основе вычисления времени полупревращения. На основании критерия показано, что для образцов изучаемых композитов LSFN–CGO с толщиной меньше критической ( $D_{chem} / k_{chem}$ ) оптимальной объемной долей CGO является  $35.5 \pm 5\%$ , что соответствует максимуму в протяженности межфазных границ. Для более толстых образцов композитов выбор оптимального состава (от 35.5 до 70% CGO) зависит от их толщины.

### **Цитируемая литература:**

- [1] Ji Y., Kilner J.A., Carolan M.F. Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)–La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3±δ</sub> (LSM) composites // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 937–943.
- [2] Kharlamova T., Smirnova A., Sadykov V., Zarubina V., Krieger T., Batuev L., Ishchenko A., Salanov A., Uvarov N. Intermediate temperature solid oxide fuel cells based on nano-composite cathode structures // ECS Transactions. 2008. V. 13. P. 275–284.
- [3] Ананьев М. В. Свидетельство авторской регистрации в РОСПАТЕНТ программного средства «IEPro» №2011614002 от 24.05.2011.

- [4] Lane J.A., Kilner J.A. Measuring oxygen diffusion and oxygen surface exchange by conductivity relaxation // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 997–1001.
- [5] Crank J. The mathematics of diffusion. Bristol: Oxford University press. 1975. 414 P.
- [6] Ананьев М. В. Свидетельство авторской регистрации в РОСПАТЕНТ программного средства «ECRPro» №2011614003 от 24.05.2011.
- [7] Janardhanan V.M., Heuveline V., Deutschmann O. Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 368–372.
- [8] Ishihara T. Perovskite Oxide for Solid Fuel Cells. Springer. 2009. 302 P.
- [9] Lane J.A., Kilner J.A. Oxygen surface exchange on gadolinia doped ceria // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 927–932.
- [10] Yashiro K., Onuma S., Kaimai A., Nigara Y., Kawada T., Mizusaki J., Kawamura K., Horita T., Yokokawa H.. Mass transport properties of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  at the surface and in the bulk // Solid State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 469–476.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

#### **Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. Sadykov V., Mezentseva N., Usoltsev V., Sadovskaya E., Ishchenko A., Pavlova S., Bespalko Yu., Kharlamova T., Zevak E., Salanov A., Krieger T., Bobrenok O., Uvarov N., **Okhlupin Yu.**, Smorygo O., Smirnova A., Singh P., Vlasov A., Korobeynikov M., Bryazgin A., Kalinin P., Arzhannikov A. SOFC composite cathodes based on perovskite and fluorite structures // Journal of Power Sources. 2010. V. 196. P. 7104–7109.
2. **Охлупин Ю.С.**, Ананьев М.В., Уваров Н.Ф., Беспалко Ю.Н., Павлова С.Н., Садыков В.А. Влияние фазового состава на транспортные свойства композитов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 6. С. 709–716.
3. **Охлупин Ю.С.**, Уваров Н.Ф. Транспортные свойства композиционных катодных материалов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 3. С. 335–338.
4. Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., Bespalko Y., Krieger T., Pelipenko V., Belyaev V., Muzykantov V., Alikina G., **Okhlupin Y.**, Uvarov N., Smirnova A. Nanocomposite cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells // ECS Transactions. 2011. V. 35. P. 2331–2340.

#### **Главы монографий, статьи в сборниках:**

5. Sadykov V.A., Pavlova S. N., Kharlamova T.S., Muzykantov V.S., Uvarov N.F., **Okhlupin Yu.S.**, Ishchenko A.V., Bobin A.S., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Larina T.V., Bulgakov N.N., Tapilin V.M., Belyaev V.D., Sadovskaya E.M., Boronin A.I., Sobyanin V.A.,

- Bobrenok O.F., Smirnova A.L., Smorygo O.L., Kilner J.A. Perovskites and their nanocomposites with fluorite-like oxides as materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygenconducting membranes: mobility and reactivity of the surface/bulk oxygen as key factor of their performance // Perovskites: Structure, Properties and Uses / Ed.: Borowski M. Nova Science Publishers Inc. 2010. Chapter 2. P. 67–178.
6. **Okhlupin Yu.S.**, Uvarov N.F., Skovorodin I.N., Safonov P.G., Skovorodin D., Arakcheev A.S. Automated system for electrical conductivity relaxation study of solid oxide materials // ACIT – Control, Diagnostics, and Automation (Proc. IASTED International Conf. on Automation, Control, and Information Technology) / Ed.: Shokin Yu.I., Bychkov I.V., Potaturkin O.I. ACTA Press. 2010. P. 195–202.

7. Pavlova S., Kharlamova T., Savykov V., Krieger T., Muzykantov V., Bespalko Yu., Ishchenko A., Rogov V., Belyaev V., **Okhlupin Yu.**, Uvarov N.. Structural features and transport properties of  $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  nanocomposites // Innovative Materials for Processes in Energy Systems / Ed.: Saha B.B., Chakraborty A., Choon K. Ng. IMPRES. 2010. P. 128–135.

#### **Тезисы докладов:**

8. **Ю.С. Охлупин**, Н.Ф. Уваров, В.А. Садыков, Диффузия кислорода в композитных катодных материалах типа флюорит-перовскит. // Тезисы докладов V Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». Санкт-Петербург, 16–18 ноября 2009. С. 191.
9. **Охлупин Ю.С.** Кислородный и электронный перенос в композитных катодных материалах  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  // Материалы XLVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск, 10–14 апреля 2010. С. 192.
10. **Охлупин Ю.С.**, Ананьев М.В., Сафонов П.Г., Сковородин Д.И., Сковородин И.Н., Уваров Н.Ф. Усовершенствование метода релаксации проводимости для исследования процессов переноса кислорода в материалах с высоким коэффициентом диффузии // Труды 10-го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка, 14–16 июня 2010. С. 110.
11. **Охлупин Ю.С.**, Уваров Н.Ф., Садыков В.А. Влияние содержания фазы флюорита на кислородный и электронный перенос в композитах  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$  // Труды Всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». Черноголовка, 16–18 июня 2010. С. 36.
12. Садыков В.А., Усольцев В.В., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н., Беляев В.Д., Аликина Г.М., Лукашевич А.И., Музыкантов В.С., Боронин А.И., Садовская Е.М., Кригер Т.А., Ищенко А.В., Саланов А.Н., Бобренок О.Ф., Предтеченский М.Р., Уваров Н.Ф., **Охлупин Ю. С.**, Сморыго О.Л., Смирнова А.Л., Килнер Дж. Дизайн нанокомпозитных /nanostructured/ катодных материалов для среднетемпературных

- твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) // Труды Всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». Черноголовка, 16–18 июня 2010. С. 18.
13. Sadykov V., Mezentseva N., Usoltsev V., Sadovskaya E., Ishchenko A., Pavlova S., Bespalko Yu., Kharlamova T., Zevak E., Salanov A., Krieger T., Bobrenok O., Uvarov N., **Okhlupin Yu.**, Smorygo O., Smirnova A., Singh P., Vlasov A., Korobeynikov M., Bryazgin A., Kalinin P., Arzhannikov A. SOFC composite cathodes based on perovskite and fluorite structures // Proceedings of 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Lucerne, Switzerland, 29 June – 2 July 2010. Р. 104.
  14. **Охлупин Ю.С.**, Уваров Н.Ф., Беспалко Ю.Н., Павлова С.Н., Садыков В.А. Варьирование содержания фазы флюорита в композитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  как стратегия оптимизации кислородного и электронного переноса. // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик, 13–19 сентября 2010. С. 96.
  15. **Ю.С. Охлупин**, Измерительно-вычислительный комплекс для аттестации материалов со смешанной кислород-электронной проводимостью, применяемых в топливных элементах // Тезисы докладов II Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Иновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов». Москва, 28 сентября 2010. С. 75.
  16. **Ю.С. Охлупин**, Измерительно-вычислительный комплекс для аттестации материалов со смешанной кислород-электронной проводимостью, применяемых в топливных элементах // Тезисы докладов конкурса проектов молодых ученых 3-й Международной выставки «Международная химическая ассамблея ICA–2010». Москва, 28 сентября 2010. С. 23.
  17. **Охлупин Ю.С.**, Ананьев М.В., Уваров Н.Ф., Беспалко Ю.Н., Садыков В.А. Исследование процессов химической диффузии и обмена кислорода в композиционных материалах  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  методом релаксации электропроводности // Тезисы докладов Российского семинара с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз». Новосибирск, 4–7 октября 2010. С. 49.
  18. **Okhlupin Yu.S.**, M.V. Ananyev, Yu.G. Mateyshina, N.F. Uvarov. Exchange kinetics and diffusion of oxygen in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  composites with different microstructures // Proceedings of Ninth Young Researchers' Conference «Materials Science and Engineering». Belgrade, Serbia, 20–22 December, 2010. Р. 31.
  19. Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., Bespalko Y., T. Krieger, Pelipenko V., Belyaev V., **Okhlupin Y.**, Uvarov N., Smirnova A. Nanocomposite cathode

- materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells // 219<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society. Book of abstracts. Montreal, Canada, 1 May – 6 May 2011. P. 693
20. **Okhlupin Yu.S.**, Ananyev M.V., Gavrilyuk A.L., Bespalko Yu.N., Uvarov N.F., Sadykov V.A. Effect of the microstructure on the oxygen exchange and chemical diffusion in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  composites // Poster abstracts on 18<sup>th</sup> International conference on Solid State Ionics. Warsaw, Poland, 3–8 July 2011. P. 190.
21. Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., Bespalko Y., Krieger T., Alikina G., Pelipenko V., Belyaev V., **Okhlupin Y.**, Boronin A., Muzykantov V., Uvarov N. Structural and transport properties of  $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  mixed conducting nanocomposites // Poster abstracts on 18<sup>th</sup> International conference on Solid State Ionics. Warsaw, Poland, 3–8 July 2011. P. 191.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Уварову Н.Ф. за руководство научной работой и неоценимую помощь в обсуждении полученных результатов, д.х.н., проф. Садыкову В.А. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов. Особую благодарность автор выражает Ананьеву М.В. за тесное сотрудничество в научной работе и критическое обсуждение результатов. Автор признателен к.х.н. Беспалко Ю.Н. за синтез оксидов, к.х.н. Булиной Н.В. за проведение аттестации композитов методом РФА, Даниловичу В.С. за помощь при электронно-микроскопическом исследовании образцов, а также всем соавторам печатных работ и сотрудникам Лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН за участие и помощь в работе.

Изд. Лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 15.09.2011

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура «Times New Roman»

Печать оперативная. Печ. л. 1.5. Уч.-изд. л. 1.2. Тираж 120. Заказ № 101

Учреждение Российской академии наук

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090