

Уральское отделение Российской академии наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокотемпературной электрохимии

На правах рукописи

Хрустов Антон Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ КЕРМЕТА  $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$  И КОМПОЗИТНОГО  
ЭФФЕКТА В ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТОВ  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$**

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель

Ананьев Максим Васильевич  
доктор химических наук

Екатеринбург – 2022

## Оглавление

	<b>Введение</b>	4
<b>1</b>	<b>Литературный обзор</b>	12
1.1	Композитные Ni-YSZ материалы и их микроструктура	12
1.2	Трехмерная реконструкция микроструктуры композиционных материалов и моделирование электрохимических свойств	15
1.3	Кислород-ионная проводимость оксидных материалов на основе молибдатов лантана	19
1.4	Постановка цели и задач исследования	24
<b>2</b>	<b>Методическая часть</b>	25
2.1	Информация об исследуемых материалах	25
2.2	Экспериментальная установка для измерения электросопротивления керметов Ni-YSZ	28
2.3	Методы исследования массопереноса в оксидных материалах	30
2.4	Метод растровой электронной микроскопии	32
2.5	Метод дифракции обратно рассеянных электронов	32
2.6	Метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии	32
2.7	Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	32
2.8	Методика определения параметров микроструктуры	33
2.8.1	Пробоподготовка материалов	33
2.8.2	Выбор режимов съемки микрофотографий	34
2.8.3	Цифровая обработка микрофотографий	37
2.8.4	Расчет количественных параметров микроструктуры	38
2.9	Методика трехмерного моделирования микроструктуры	40
2.9.1	Общая концепция	40
2.9.2	Особенности трехмерного моделирования кермета Ni-YSZ	40
2.9.3	Особенности трехмерного моделирования композита $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	44
2.10	Расчет эффективной электропроводности методом конечных элементов	45
2.10.1	Общая концепция	45
2.10.2	Особенности расчета электропроводности моделей керметов Ni-YSZ	47
2.10.3	Особенности расчета электропроводности моделей композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	49

3	<b>Результаты и обсуждение</b>	50
3.1	Деградация керметов Ni-YSZ в условиях длительных испытаний в атмосферах $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$	50
3.1.1	Деградация электропроводности	50
3.1.2	Деградация микроструктуры	53
3.1.3	Трехмерное моделирование микроструктуры	62
3.1.4	Расчет эффективного сопротивления трехмерных моделей	67
3.1.5	Выводы по разделу 3.1	77
3.2	Композитный эффект в керамических материалах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	79
3.2.1	Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	79
3.2.2	Влияние приповерхностного слоя оксидов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ на механизм обмена с кислородом газовой фазы	82
3.2.3	Кинетика обмена кислорода газовой фазы с композитами $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	88
3.2.4	Локальный фазовый анализ композитов методом дифракции обратно рассеянных электронов	93
3.2.5	Микроструктура композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	95
3.2.6	Трехмерное моделирование микроструктуры композитов	98
3.2.7	Расчет эффективного электрического сопротивления трехмерных моделей	100
3.2.8	Природа композитного эффекта	103
3.2.9	Выводы по разделу 3.2	105
	<b>Заключение</b>	107
	<b>Список сокращений и обозначений</b>	109

## Введение

### Актуальность работы и степень разработанности темы

Водородная энергетика является одним из приоритетных направлений научно-технологического развития России. В октябре 2020 г. распоряжением правительства Российской Федерации утверждена дорожная карта по развитию водородной энергетике до 2024 года. План мероприятий направлен на использование водорода в качестве экологически чистого универсального энергоносителя, на увеличение его производства с целью вхождения страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту. Использование нового энергоносителя влечет создание новых устройств хранения и преобразования энергии. Электрохимические устройства рассматриваются как прямая альтернатива двигателям внутреннего сгорания наряду с газовыми турбинами для получения электрической энергии в широком спектре применений. Сфера применения электрохимических устройств весьма разнообразна: мобильные и стационарные приложения в робототехнике, для беспилотных летающих аппаратов, в электротранспорте, автономных хозяйствах и др. Преимуществом твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является возможность работы на углеводородном топливе (природный газ, продукты переработки твердых бытовых отходов, биогаз и др.), в том числе на водороде низкой очистки от CO.

ТОТЭ работают при высоких температурах (до 900 °C), что обуславливает высокую эффективность электродов и возможность прямой конверсии углеводородов. Высокая рабочая температура необходима для достижения приемлемой ионной проводимости твердых электролитов и дает возможность использования никеля в качестве катализатора на аноде вместо благородных металлов. Вместе с тем, высокая рабочая температура является причиной заметной деградации свойств функциональных материалов. Деградация электропроводности Ni-керамических электродов во время длительной эксплуатации является препятствием на пути коммерциализации ТОТЭ в народном хозяйстве. Это обуславливает актуальность исследований, связанных с изучением природы деградационных явлений, а также поиск новых и усовершенствование известных материалов, в том числе путем моделирования их свойств.

Одним из направлений по созданию новых электрохимических материалов является использование композитов, в том числе и в качестве электролитов. Использование композитов дает возможность влиять на свойства не только путем изменения химического состава, но и путем изменения микроструктуры. Для целенаправленного влияния на свойства композиционных материалов необходимо развивать методики моделирования их микроструктуры и свойств.



**Цель работы:** выявление природы деградиционных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с использованием методик моделирования микроструктуры и эффективной электрической проводимости.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи:**

1. Разработана методика определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа изображений микрофотографий растровой электронной микроскопии (РЭМ).
2. Разработана методика трехмерного моделирования микроструктуры электрохимических материалов.
3. Произведено количественное описание параметров микроструктуры (доли фаз, пористости, функций распределения размеров частиц и пор, среднего размера частиц), трехмерное моделирование микроструктуры и расчет проводимости методом конечных элементов моделей образцов-свидетелей керметов Ni-YSZ после 300, 1000, 3000 часов деградации в водородной атмосфере в диапазоне температур (700, 750 и 800 °C) и содержания воды (3, 45 и 80 об. %), а также композитов  $(100 - x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с мольным содержанием  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$   $x = 5, 10, 15, 30\%$ .
4. Получены взаимосвязи между параметрами микроструктуры и рассчитанными и измеренными значениями электросопротивления керметов Ni-YSZ.
5. Изучены зависимости кислород-ионной проводимости, скорости межфазного обмена кислорода, коэффициентов диффузии кислорода в композитах  $(100-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при  $T = 800\text{--}950$  °C и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.
6. Выполнен локальный фазовый анализ композитов  $(100 - x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  методом дифракции обратно рассеянных электронов.
7. Предложены модели для описания деградиционных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах  $(100 - x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

**Научная новизна:**

1. Предложен подход, позволяющий создать трехмерную модель микроструктуры, которая дает возможность связать параметры микроструктуры, определяемые из анализа изображений РЭМ, с электропроводностью. Апробация проведена на двух объектах: керметах Ni-YSZ и композитах  $(100 - x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .
2. На основе экспериментальных данных по электропроводности и количественного описания параметров микроструктуры керметов Ni-YSZ (содержания никеля, пористости, распределения размеров частиц, среднего размера частиц), выдержанных в течение 300, 1000 и 3000 часов в водороде, обнаружена прямая взаимосвязь между экспериментально измеренным относительным электрическим сопротивлением керметов

Ni-YSZ и связностью фазы Ni для всех исследованных условий ( $T = 700, 750$  и  $800$  °C,  $P_{H_2O} = 3, 45$  и  $80$  об. %).

3. Выявлено два процесса, обуславливающие природу деградационных явлений в керметах Ni-YSZ в данных условиях: улетучивание Ni (испарение, возгонка, переконденсация) через газовую фазу и огрубление микроструктуры Ni (поверхностная диффузия, переконденсация, диффузионное распространение фазы), приводящие к образованию и разрыву перешейков между зёрнами фазы Ni.
4. Выявлено, что отличие в механизме обмена кислорода в индивидуальных оксидах  $La_2Mo_2O_9$  и  $La_2Mo_3O_{12}$  обусловлено различием дефектной структуры внешнего слоя: в оксиде  $La_2Mo_2O_9$  поверхность терминирована La-O инкорпорирование кислорода является скоростьюопределяющей стадией обмена; в оксиде  $La_2Mo_3O_{12}$  поверхность терминирована Mo-O, стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода конкурируют.
5. Показано наличие не менее двух маршрутов диффузии кислорода в композитах  $(100 - x) La_2Mo_2O_9 + x La_2Mo_3O_{12}$ : в объёме и в межфазном слое между зёрнами  $La_2Mo_2O_9$  и  $La_2Mo_3O_{12}$  при  $T = 800-950$  °C и  $P_{O_2} = 10^{-2}$  атм.
6. Обнаружен композитный эффект в зависимости скорости межфазного обмена кислорода в условиях  $T = 800-950$  °C и  $P_{O_2} = 10^{-2}$  атм, который связан с высокой скоростью обмена кислорода газовой фазы на границе между зёрнами  $La_2Mo_2O_9$  и  $La_2Mo_3O_{12}$  в композите  $(100 - x) La_2Mo_2O_9 + x La_2Mo_3O_{12}$ .
7. Выявлено, что композитный эффект в зависимости кислородной проводимости от содержания фазы  $La_2Mo_3O_{12}$  связан с коэффициентом диффузии в межфазном слое между зёрнами  $La_2Mo_2O_9$  и  $La_2Mo_3O_{12}$ .
8. С помощью методов трехмерного моделирования и конечных элементов проведена оценка электрической проводимости межфазного слоя между зёрнами  $La_2Mo_2O_9$  и  $La_2Mo_3O_{12}$  обуславливающего композитный эффект.
9. Показано отсутствие стабилизации  $\beta$ -формы оксида  $La_2Mo_2O_9$  ниже температуры суперионного фазового перехода в композите  $(100 - x) La_2Mo_2O_9 + x La_2Mo_3O_{12}$ .
10. Доказано существование дополнительной высокопроводящей фазы  $La_5Mo_3O_{16}$  в межфазном слое между зёрнами  $La_2Mo_2O_9$  и  $La_2Mo_3O_{12}$  композита, обуславливающей композитный эффект.

### **Теоретическая значимость:**

Линейная взаимосвязь, обнаруженная между долей связанного кластера и относительным электрическим сопротивлением, может быть использована для создания прогностических моделей деградации керметов Ni-YSZ, а также для разработки способов влияния на микроструктуру, приводящих к снижению деградации.

### **Практическая значимость.**

1. Разработанная методика определения параметров микроструктуры композитных материалов позволяет проводить количественные исследования микроструктуры функциональных электрохимических материалов с целью оптимизации их параметров и увеличения эффективности работы твердооксидных электрохимических устройств.
2. Разработанная методика трехмерного моделирования микроструктуры позволяет проводить количественную оценку трехмерных параметров микроструктуры, таких как доля связанного кластера, протяженность двух- и трехфазных границ, с целью поиска новых корреляций с электрохимическими характеристиками твердооксидных электрохимических ячеек для повышения их производительности.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Методики *а)* определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа микрофотографий РЭМ; *б)* трехмерного моделирования микроструктуры многофазных пористых материалов.
2. Параметры микроструктуры (доля фаз, пористость, функции распределения размеров частиц и пор, средний размер частиц) для *а)* образцов-свидетелей Ni-YSZ после 300, 1000, 3000 часов деградации в атмосфере водорода при температурах 700, 750 и 800 °С и содержании воды 3, 45 и 80 об. %; *б)* для композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с мольными содержаниями  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$   $x = 5, 10, 15, 30\%$ .
3. Трехмерные модели микроструктуры кермета Ni-YSZ и композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .
4. Прямая взаимосвязь между относительным электрическим сопротивлением и связностью микроструктуры, значения доли связанного кластера для микроструктуры керметов Ni-YSZ.
5. Значения кислород-ионной проводимости, скорости межфазного обмена кислорода, коэффициентов диффузии кислорода, скорости диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода для композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в условиях  $T = 800\text{--}950$  °С и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.
6. Рассчитанные значения эффективной электрической проводимости для трехмерных моделей кермета Ni-YSZ и композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

7. Структура и электропроводность обнаруженной дополнительной фазы в межфазном слое между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .
8. Представления о механизме обмена оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с кислородом газовой фазы и состав их приповерхностного слоя.
9. Представления о природе деградационных явлений в керметах Ni-YSZ и композиционного эффекта в керамических материалах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

#### **Методы исследования.**

Для достижения цели работы и выполнения поставленных задач был использован комплекс современных вычислительных и физико-химических методик, включая такие аналитические и физико-химические методы как: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ для определения однофазности полученных материалов и расчета параметров их кристаллической структуры; растровая электронная микроскопия для исследования микроструктуры керамических материалов; энергодисперсионный микроанализ и дифракция обратно рассеянных электронов – для установления элементного и фазового состава керамических образцов; метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения элементного состава и зарядовых чисел ионов на поверхности изучаемых оксидов; метод рентгенофлуоресцентного анализа для контроля содержания никеля в керметах Ni-YSZ; а также методы исследования массо- и электропереноса в оксидах, такие как: метод изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и метод спектроскопии электрохимического импеданса. Определение параметров микроструктуры и построение трехмерных моделей было проведено при помощи оригинальных методик, разработанных в рамках данной диссертационной работы.

#### **Личный вклад соискателя.**

Разработка методики и определение параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа микрофотографий; разработка методики и проведение трехмерного моделирования микроструктур композитных материалов, проведение вычислительных экспериментов методом конечных элементов, планирование экспериментов, обработка и анализ экспериментальных данных.

Постановка цели, задач, выбор объектов исследования, интерпретация, обобщение и обсуждение результатов выполнены совместно с научным руководителем, д. х. н., М. В. Ананьевым.

Образцы кермета Ni-YSZ для исследования предоставлены R. Steinberger-Wilckens (Forschungszentrum Julich). Экспериментальные данные по электропроводности предоставлены

д.х.н. Д. И. Брониным и д.х.н. Д. А. Осинкиным, (ИВТЭ УрО РАН). Образцы индивидуальных оксидов и композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  а также экспериментальные данные по проводимости предоставлены д.х.н. И. Е. Анимицей и к.х.н. Н. А. Кочетовой (УрФУ).

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

Достоверность результатов обеспечивается применением сертифицированных оборудования и программного обеспечения. Для расчета электрической проводимости методом конечных элементов применялся коммерческое программное обеспечение Comsol Multiphysics. Для определения принадлежности выборок одному закону распределения использовали критерий Колмогорова-Смирнова. Для определения долей никеля в керметах Ni-YSZ применены два независимых метода: анализ микрофотографий РЭМ и рентгенофлуоресцентный анализ. Для определения порогового уровня для сортировки пикселей на два типа в диссертации использован метод Ostu, что полностью исключает субъективность в выборе значения порога бинаризации исследователем и позволяет автоматизировать алгоритм обработки. При расчетах методом конечных элементов, помимо встроенных в программное обеспечение механизмов достижения критериев сходимости, проведена серия расчетов на сетках с разным разрешением геометрических особенностей модели, чтобы убедиться в наличии сеточной сходимости решения задачи и получить окончательное решение задачи на оптимальной расчетной сетке.

Результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Суздаль, 2017; первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов), Екатеринбург, 2017; The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14) ONLINE, 2021

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 4 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Статьи по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК:

**Khrustov, A.V.** 3D-modeling of microstructure and electrical conductivity degradation of Ni-YSZ cermets / **A.V. Khrustov**, D.S. Pavlov, M.V. Ananyev // *Solid State Ionics*. – 2020. – № 346. – 115202.

1. Pikalova, E. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate-ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, L. Ermakova, **A. Khrustov**, A. Farlenkov, D. Bronin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021.

2. Pikalova, E. Development of composite  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  - based air electrodes for solid oxide fuel cells with a thin-film bilayer electrolyte / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, K. Shubin, L. Ermakova, N. Ereemeev, A. Farlenkov, **A. Khrustov**, E. Filonova, V. Sadykov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – № 46. – C.16947–16964.

3. **Khrustov, A.V.** Characterisation of Ni-cermet degradation phenomena II. Relationship between connectivity and resistivity / **A.V. Khrustov**, M.V. Ananyev, D.I. Bronin, D.A. Osinkin, D.S. Pavlov // *Journal of Power Sources*. – 2021. – № 497. – 229847.

4. Porotnikova, N. M Correlation between structure, surface defect chemistry and  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  exchange for  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  / N. M. Porotnikova, M. I. Vlasov, Y. Zhukov, C. Kirschfeld, A. V. Khodimchuk, E. Kh. Kurumchin, A. S. Farlenkov, **A. V. Khrustov**, M. V. Ananyev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – № 23. – C. 1739-1748.

5. Porotnikova, N. M Promising  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  composite oxygen-ionic electrolytes: interphase phenomena / N. M. Porotnikova, **A. V. Khrustov**, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, G. Partin, I. Animitsa, N. Kochetova, D. Pavlov, M. Ananyev // *Applied Materials and Interfaces*. – 2022. - № 14. – C. 6180–6193.

Тезисы по теме диссертации:

1. **Хрустов, А. В.** Тепло- и массоперенос в модуле трубчатых твердооксидных топливных элементов / **А. В. Хрустов**, А. К. Дёмин, В. П. Горелов // Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Суздаль, Россия, 2017. – С. 30.

2. **Хрустов, А.В.** Электрохимический генератор на трубчатых твердооксидных топливных элементах без принудительной подачи окислителя / **А.В. Хрустов**, А. К. Дёмин, А. В. Кузьмин, В. П. Горелов // «Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов)». – Екатеринбург, Россия, 2017. – С. 802-805.

3. **Khrustov, A.V.** Connectivity and Resistivity Degradation of Ni-YSZ Cermets / **A. V. Khrustov**, M. V. Ananyev, D. I. Bronin, D. A. Osinkin, D. S. Pavlov, N. M. Porotnikova // «The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14)». – ONLINE, 2021

4. **Khrustov, A. V.** Interphase phenomena in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  composite oxygen-ionic electrolytes / **A. V. Khrustov**, N. M. Porotnikova, M.V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, D. S. Pavlov // «The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14)». – ONLINE, 2021

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация содержит введение, три главы, заключение и библиографический список. Полный объем диссертации состоит из 123 страниц, включая 10 таблиц и 72 рисунка. Библиографический список содержит 154 ссылки.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Композитные Ni-YSZ материалы и их микроструктура

Использование в качестве топливных электродов в твердооксидных электрохимических устройствах с YSZ электролитом Ni-YSZ кермета обусловлено следующими соображениями: Ni является хорошим катализатором диссоциации водорода при рабочих температурах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], а также имеет высокую электропроводность около  $2 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [2]; керамический компонент в анодах стабилизирует их микроструктуру, предотвращает спекание частиц никеля и увеличивает зону электрохимической реакции и длину трехфазных границ: электронный проводник/ионный проводник/газ. Микроструктура Ni-YSZ кермета определяет его свойства и позволяет гибко настраивать материал под условия использования. Если для функционального слоя топливного электрода главным параметром является разветвленность трехфазной границы, то для коллекторного слоя на первый план выходит газопроницаемость.

При работе ТОТЭ на водороде в качестве топлива рабочей атмосферой анодной камеры является влажный водород ( $\sim 3$  об. %  $\text{H}_2\text{O}$ ) на входе в устройство, а на выходе смесь обедненного водорода ( $\sim 20$  об. %) с водяным паром ( $\sim 80$  об. %), см. например [3]. Твердооксидные топливные элементы работают при высоких температурах в условиях градиентов температур, химических и электрических потенциалов, поэтому все их компоненты склонны к ухудшению функциональных свойств во время эксплуатации. Этот процесс принято называть термином деградация. Микроструктура кермета Ni-YSZ существенно меняется в условиях эксплуатации твердооксидных электрохимических устройств [4]. Одним из следствий изменения микроструктуры кермета Ni-YSZ является уменьшение его электропроводности. Эта характеристика легко поддается измерениям и следует ожидать, что сопоставление данных по изменению электропроводности во времени с изменениями микроструктурных характеристикам позволит понять механизм деградационных явлений в анодах твердооксидных топливных элементов. Мониторинг микроструктурных свойств анодного функционального слоя, который непосредственно контактирует со слоем электролита, во время длительных экспериментов очень сложен. Несущий слой (коллекторный) ТОТЭ из кермета Ni-YSZ является удобным модельным объектом для изучения изменений микроструктуры и эволюции композитов Ni-YSZ. Электропроводность (удельное электрическое сопротивление) подложек из Ni-YSZ легко измерить [5, 6, 7, 8, 9], и природа деградационных явлений может быть, по крайней мере частично, распространена на свойства анодного функционального слоя.



Эволюция микроструктуры связана с процессами улетучивания Ni и огрубления микроструктуры анодов Ni-YSZ рассматриваемыми в качестве основных причин их деградации [10, 11, 12]. Систематические исследования этих явлений во время длительных испытаний занимают очень много времени [13, 14, 15, 16]. Наблюдается укрупнение частиц Ni, изменение структуры пор и уменьшение концентрации Ni в кермете Ni-YSZ. Chen с соавт. [17] при исследовании кермета Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> зафиксировали, что количество Ni в анодной пленке уменьшилось после многократных испытаний при высокой плотности тока в атмосфере с содержанием H<sub>2</sub> ≈ 6% и температуре 800 °С. Авторы на основе видимых изменений на микрофотографиях растровой электронной микроскопии (РЭМ) до и после испытаний заключили, что улетучивание гидроксида никеля из-за высокого содержания водяного пара при высокой плотности тока может быть основной причиной деградации Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> анода.

Испарение никеля в Ni-YSZ отмечалось в статье Hagen с соавт. [18] при температуре 850 °С. Kennouche [19] с соавт. исследовали ускоренное старение анодов Ni-YSZ при помощи просвечивающей рентгеновской спектроскопии и электрохимической импедансной спектроскопии при температурах до 1200 °С и временах выдержки до 800 часов. Измеренное увеличение со временем размеров частиц Ni и YSZ хорошо согласуется с предсказаниями модели переконденсации Оствальда [20]. Скорость огрубления частиц Ni была выше, чем у YSZ, указывая на то, что структура YSZ ограничивает огрубление Ni.

Simvonis с соавт. в работе [13] исследовали электропроводность кермета Ni-YSZ при выдержке при температуре 1000 °С в атмосфере 4% H<sub>2</sub>+3% H<sub>2</sub>O+93% Ar в течение 4000 ч. Анализ образцов показал, что размер частиц YSZ не менялся, а частицы Ni укрупнялись. Авторы установили, что процесс укрупнения частиц Ni в анодах является причиной уменьшения удельной поверхности анода, уменьшения протяженности трехфазной границы и уменьшения в уровне перколяции между частицами Ni.

Matsui и др. [21] обнаружили, что деградация анодов Ni-YSZ приводит к уменьшению их электропроводности. Tanasini с соавт. [14] и Faes с соавт. [22] также обнаружили связь между деградацией анодов, увеличением среднего размера частиц Ni и уменьшением длины трехфазной границы. Изменения удельного сопротивления анодов во времени изучались в нескольких работах, и был продемонстрирован экспоненциальный характер таких зависимостей, т.е. постоянная времени отражает скорость процессов деградации [14, 18, 22].

Pihlatie с соавт. [11] сообщили, что удельное электрическое сопротивление анодов Ni-YSZ увеличивается со временем и зависит от условий экспериментов (температуры и содержания H<sub>2</sub>O в газовой фазе). Авторы изучили кратковременную деградацию в течение 200 часов в зависимости от температуры при единственном значении влажности водорода, равном 20%, и обнаружили, что скорость деградации проводимости увеличивается с повышением

температуры. При температурах выше 800 °С атмосфера влажного водорода приводит к гораздо более сильной деградации анодов Ni-YSZ, чем сухой водород. После 30 часов выдержки электропроводность никель-керметов при 1000 °С в сухом водороде и при 850 °С в водосодержащей атмосфере снизилась с 750–800 См/см до 400-500 См/см. Изменения микроструктуры анодных материалов исследовали с помощью РЭМ. Было показано, что изменения электропроводности связаны с ростом частиц и потерей перколяции в фазе Ni. Данные, относящиеся к временной зависимости проводимости, описываются двумя экспоненциальными функциями с разными постоянными времени, что убедительно свидетельствует о наличии как минимум двух различных процессов ответственных за деградацию анода.

Атмосфера обедненного топлива с высоким содержанием H<sub>2</sub>O обычна для анодной камеры ТОТЭ при высоком значении коэффициента использования топлива. Высокое содержание H<sub>2</sub>O крайне неблагоприятно для анодов и приводят к их быстрой деградации [15, 23, 24, 25]. Matsui с соавт. [26] обнаружили, что влажность газовой фазы значительно влияет на долговечность анодов Ni-YSZ, и что гидроксид никеля может образовываться даже при относительно низком содержании H<sub>2</sub>O. По мнению некоторых авторов [26, 27, 28] причиной процесса спекания частиц никеля может быть образование, испарение и осаждение гидроксида никеля. К сожалению, не проводилось последовательного исследования деградации Ni-YSZ в зависимости от парциального давления воды.

Sehested с соавт. [28] сообщили, что гидроксиды Ni образуются при высоких парциальных давлениях воды в газовой фазе. В диссертации Thyden [29] было показано, что скорость поверхностной диффузии никеля вдоль его зерен увеличивается с увеличением содержания воды в газе, так что происходит укрупнение частиц никеля и уменьшение проводимости анода. Было сделано предположение о диффузии Ni по поверхности электролита YSZ с образованием гидроксида Ni. Анализ анодов Ni-YSZ, проведенный с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, позволил выявить, что содержание Ni снижалось во время работы ТОТЭ [17]. По мнению авторов, изменения микроструктуры, наблюдаемые при сравнении изображений РЭМ анодов до и после работы, указывают на испарение Ni. Хотя многие исследователи подозревали уменьшение количества никеля в анодах, прямых доказательств этого не было.

Nelson и др. [30] исследовали изменения в микроструктуре Ni-YSZ анодах с помощью рентгеновской томографии. Микроструктура образцов изучалась до и после экспериментов через 158, 240 и 1130 часов в условиях работы ТОТЭ. Было обнаружено, что изменения микроструктуры коррелируют с изменениями характеристик ТОТЭ. К сожалению, в своем исследовании [30] авторы не указали условия эксплуатации своего ТОТЭ. Также следует

учитывать, что разные части анода в ТОТЭ омываются топливом разного состава. На входе в элемент содержание  $H_2O$  в топливе низкое, а на выходе оно может быть очень высоким. Явления быстрой начальной деградации анодов ТОТЭ были изучены Jiao et al. [31] с использованием электронной микроскопии на протравленных образцах с помощью сфокусированного ионного пучка с последующей реконструкцией микроструктуры по изображениям. Деградация анодов выявила увеличение значений поляризационного и омического сопротивлений. Авторы связали деградацию с изменениями в микроструктуре фазы Ni, вызванными увеличением размеров частиц никеля, увеличением количества частиц, изолированных друг от друга, и уменьшением длины трехфазных границ.

В исследовании Lee с соавт. [32] Ni-YSZ анод топливного элемента выдерживали при 1100 °C и 1200 °C в условиях разорванной цепи в течение 50 часов при повышенной влажности водорода для ускорения микроструктурных изменений кермета. При помощи метода РЭМ с послойным травлением ионным пучком были определены микроструктурные изменения и установлено, что увеличение размеров частиц Ni с повышением температуры и влажности приводит к деградации анода. После 50 часов выдержки в атмосфере 40%  $H_2O$ +60%  $H_2$  при 1200 °C анод подвергся растрескиванию на отдельные островки, что привело к уменьшению электропроводимости.

Получение количественной информации, относящейся к микроструктурным изменениям в Ni-YSZ, необходимо для получения представлений о природе механизмов деградации. Анализ микроструктуры анода ТОТЭ и получение количественных параметров затруднены [4, 33], и универсальной методики не разработано.

## **1.2 Трехмерная реконструкция микроструктуры композиционных материалов и моделирование электрохимических свойств**

Как следует из изложенного выше, микроструктура явно влияет на электрохимические свойства материалов и имеет свойство меняться (деградировать) со временем. Для установления механизмов деградации и закономерностей между микроструктурой материалов и их свойствами необходимо описывать микроструктуру количественными параметрами. Терминологию и методологию в области определения параметров микроструктур на данный момент еще нельзя назвать установившейся. Среди авторов соответствующих исследований существуют разночтения как в названиях параметров микроструктуры, так и в способах их определения. Еще большую сумятицу привносит перевод англоязычных терминов на русский язык. В идеальном случае параметры микроструктуры должны быть однозначно определяемы и иметь прямое влияние на свойства материала. В реальности возникает ситуация, когда не

наблюдается однозначной зависимости свойств материала для однозначно определяемых параметров (пористость, доли фаз, извилистость). Параметры микроструктуры, для которых установлена взаимосвязь со свойствами материала, — функции распределения размеров частиц, средний размер частиц, геометрическая извилистость, фактор извилистости (tortuosity factor), связность (connectivity, percolation factor), сжимаемость (constrictivity), М-фактор (M-factor), протяженность трехфазной границы — требуют разработки методик для их вычисления. Приведем наиболее общепринятые определения для таких параметров. Под функцией распределения размеров частиц в литературных источниках понимается зависимость количества частиц от их размеров, из которой определяется средний размер частиц. В свою очередь геометрическая извилистость — это отношение длины канала к его ширине. Фактор извилистости определяется при помощи метода случайных блужданий отношением среднего перемещения в свободном пространстве к среднему перемещению в анализируемой среде. Связность микроструктуры определяется долей объема перколяционного кластера к общему объёму микроструктуры. Сжимаемость — это параметр, используемый для описания процессов переноса в пористых средах описывающий изменения поперечных сечений среды протекания. М-фактор — параметр позволяющий оценить влияние микроструктуры на эффективную проводимость относительно удельной проводимости сплошного материала и, чаще всего, определяемый как произведение доли фазы материала, связности, сжимаемости и обратного фактора извилистости. Часть из параметров возможно определить из снимков РЭМ. Часть параметров имеет трехмерную природу и для их определения необходимо исследовать объем микроструктуры с последующей реконструкцией трехмерной модели исследуемой микроструктуры. Экспериментальное исследование объема материала возможно с помощью растровой электронной микроскопии с послойным ионным травлением (FIB-SEM, ПИТ-РЭМ) либо с использованием рентгеновской микротомографии.

В последнее время количественные измерения микроструктуры электродов ТОТЭ изучают с использованием метода растровой электронной микроскопии с послойным травлением ионным пучком. Метод позволяет получить трехмерную модель электрода для изучения трехмерных характеристик. Holzer с соавт. [34] исследовали деградацию Ni-YSZ при окислительно-восстановительных циклах методом основанным на ПИТ-РЭМ и анализе изображений, который позволяет количественно оценить морфологические особенности микроструктуры, такие как сжимаемость, извилистость, связность (коэффициент перколяции) и объемную долю фазы. Рассчитанный М-фактор фазы никеля уменьшается с 3 до 1.2% после восьми окислительно-восстановительных циклов. Падение проводимости никеля в основном связаны с изменениями коэффициентов перколяции и сжимаемости. Их прогнозы хорошо

согласуются с экспериментальными измерениями до и после окислительно-восстановительного цикла при 950 °С.

Область исследования микроструктуры пористых сред методами РЭМ с послойным травлением ионным пучком и рентгеновской микротомографии с последующей трехмерной реконструкцией бывает недостаточна (порядка  $10 \times 5 \times 5 \text{ мкм}^3$ ) для статистически корректного описания пористой среды [35], и тем более недостаточна для исследования несущего слоя Ni-YSZ с размерами частиц 10–50 мкм. Эта проблема может быть решена путем разработки подходов для реконструкции или трехмерного моделирования микроструктуры Ni-YSZ из серии двумерных РЭМ изображений. Цифровая обработка микрофотографий РЭМ позволяет получить достаточно статистических данных из разных областей одного и того же образца или из серии образцов, что очень трудоемко для методов РЭМ с послойным ионным травлением или рентгеновской микротомографии.

Реконструкция трехмерной модели микроструктуры электрода позволяет провести не только расчет параметров микроструктуры, но и численное моделирование электрохимических процессов. В работе Häffelin с соавт. [36] представлены результаты расчета методом конечных элементов трехмерных моделей анодов Ni-YSZ твердооксидных топливных элементов. Для получения данных для трехмерной реконструкции анода используются данные РЭМ с послойным травлением ионным пучком. Полученные в результате моделирования значения поляризационного сопротивления анода согласуются с экспериментальными данными.

В статье [37] Choi с соавт. представлен численный метод для расчета эффективных транспортных свойств пористых электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) исходя из трехмерной реконструкции микроструктуры. Модель трехмерной микроструктуры пористых электродов строится из измеренных параметров, таких как пористость и распределение частиц по размерам. Метод конечных объемов используется для расчета эффективных транспортных свойств электрода. Показано, что эффективный коэффициент диффузии газов зависит от пористости, задаваемой в модели. Эффективные ионные и электронные проводимости зависят как от доли соответствующей фазы, так и от распределения частиц по размерам. Lei с соавт. [38] в своей работе провели моделирование эволюции микроструктуры электродов со временем при помощи модели фазового поля. Расчет эффективной электрической проводимости с помощью решения уравнения Пуассона методом последовательного приближения связанного заряда показал, что значение эффективной проводимости выше, когда перколированная объемная доля электродной фазы больше и извилистость электродной фазы меньше. Это указывает на то, что снижение эффективной проводимости является результатом потери связей в электроде из-за эволюции микроструктуры.

В работе Tanasini с соавт. [14] исследована связь между микроструктурными изменениями, происходящими в электродах ТОТЭ и деградацией ячеек LSM/YSZ/Ni-YSZ во времени. Экспериментальное исследование было проведено на основе измерений потенциала при постоянном токе четырех идентичных лабораторных ячеек, отработавших разное время (0, 24, 200, 1000 часов). Анализ изображений РЭМ выявил укрупнение частиц Ni со временем. Теоретический анализ включал в себя полуэмпирическую модель укрупнения частиц и одномерную электрохимическую модель переноса. Модели позволили получить величины сопротивления и перенапряжения анодов с разным содержанием никеля с учетом деградации, согласующиеся с экспериментальными данными.

Обобщая результаты изучения литературных источников, можно сделать общие выводы относительно процессов деградации керметов Ni-YSZ. Исследованию деградации кермета Ni-YSZ посвящено достаточно много работ в которых продемонстрировано применение разных подходов к описанию процессов. Уменьшение значения электропроводности имеет характер экспоненциального затухания. Микроструктура претерпевает значительные изменения, по-видимому, вызванные несколькими процессами, среди которых улетучивание Ni в газовую фазу и перекристаллизация Оствальда. В результате наблюдается укрупнение частиц, изменение пористой структуры и уменьшение доли Ni. Авторы используют для описания микроструктуры разные наборы параметров, которые зачастую сложно сопоставить между собой. Исследования деградации электропроводности проводились в течение максимум 1000 часов в небольшом диапазоне влажностей водорода и температур. Выявление закономерностей затруднено и требует систематического исследования при различных температурах и атмосферах.

Мониторинг проводимости функционального слоя Ni-YSZ очень сложен, в то же время исследование микроструктуры в объеме экспериментальными методами ограничено в размерах области исследования, что не дает возможность собрать достаточные данные о микроструктуре. Исследование электропроводности несущего слоя из кермета Ni-YSZ возможно, но исследование микроструктуры керметов затруднено по причине того, что характерные величины размеров частиц кермета несущего слоя еще выше, чем для функционального слоя. Исследование микроструктуры керметов методом РЭМ не ограничено в размерах области исследования, но из-за трудностей с достижением контраста между фазами кермета необходима разработка методики съемки. На проводимость оказывают непосредственное влияние трехмерные параметры микроструктуры, для расчета которых также необходима разработка методики по трехмерному моделированию микроструктур, поскольку несущий слой по характерным размерам частиц выходит за рамки существующих методов ПИТ-РЭМ и рентгеновской микротомографии.

### 1.3 Кислород-ионная проводимость оксидных материалов на основе молибдатов лантана

Современные исследования в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) направлены на поиск новых материалов для снижения рабочих температур ТОТЭ, улучшения их характеристик и долговечности. Известны различные оксиды с кислород-ионной проводимостью, которые рассматриваются в качестве электролитов для твердотельных электрохимических устройств. Активно развивается область исследований новых материалов для ТОТЭ на основе оксида молибдена. Сложные оксиды на основе  $\text{MoO}_3$  в последние годы привлекают большое внимание исследователей. Структура и свойства этих оксидов значительно изменяются в зависимости от природы и концентрации примеси. Оксиды  $\text{Sr}(\text{MoA})\text{O}_3$  (где А —  $3d$  элемент) с перовскитоподобной структурой могут быть использованы в качестве кислородных [39] и топливных электродов [40, 41, 42] для высокотемпературных электрохимических устройств. В случае если элемент А — железо, оксиды могут использоваться как кислородный и топливный электроды одновременно в составе симметричных электрохимических ячеек [43, 44]. Введение редкоземельных металлов, таких как лантан, приводит к образованию фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , которая имеет чисто кислородно-ионную проводимость и может использоваться в качестве электролита в ТОТЭ [45, 46, 47, 48].

Молибдаты лантана представляют собой сложные оксиды, и в зависимости от их химического состава —  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  — могут использоваться в различных устройствах, таких как кислородные насосы [49] и сенсоры [50], разделительные мембраны [51] и твердооксидные топливные элементы [52], для высокоселективной адсорбции и быстрого разделения органических красителей [53] и хемилюминесценции [54, 55], жидкостной хроматографии [56] и люминесценции [57, 58].  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  относится к полупроводникам с шириной запрещенной зоны 3.1 эВ [59].  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  имеет большую ширину запрещенной зоны (3.5 эВ) [60].

Кислородная проводимость  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  при 800 °С сопоставима с таковой для электролита YSZ [45]. Молибдаты лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , допированные щелочными и щелочноземельными элементами, исследованы как новые потенциальные электролиты [61, 62, 63]. Существует корреляция между кристаллической структурой и величиной кислородно-ионной проводимостью оксидов. В  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  обнаружен фазовый переход при 580 °С из моноклинной фазы  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в кубическую фазу  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , который приводит к резкому увеличению проводимости и изменению коэффициента теплового расширения материала [64].

Фазовый переход описывается как суперионный, наблюдаемый в ряде катионных проводников. Для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  обнаружено существование кислорода в трех различных

кристаллографических позициях. Рентгеноструктурные исследования с источником синхротронного излучения показали [46], что одна позиция кислорода полностью заполнена кислородом, а в двух других позициях наблюдаются вакансии, благодаря которым осуществляется транспорт кислорода. Структура молибдата лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  влияет на характеристики материала. Молибдат лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  имеет кристаллическую структуру типа шеелита с пространственной группой  $C2/c$ . Трехзарядный шеелит кристаллизуется в надстройке из трех элементарных ячеек примитивного шеелита, расположенных в сверхструктурной ячейке с моноклинной симметрией [65]. Структура характеризуется упорядочением трехзарядных катионов и катионных вакансий в позициях La в структуре шеелита  $\text{LaMoO}_4$  [66]. Молибдат лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  демонстрирует эффективный перенос заряда между ионами  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ , что приводит к сильному поглощению в ультрафиолетовой части спектра, а легированный трехзарядными редкоземельными активаторами (Eu, Tb и т. д.) имеет подходящие оптические свойства для широкого диапазона люминесцентных приложений [67, 68]. Материал  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  также как  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  характеризуется фазовыми переходами из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу при  $665^\circ\text{C}$  и из  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазу при  $848^\circ\text{C}$  [66, 69].

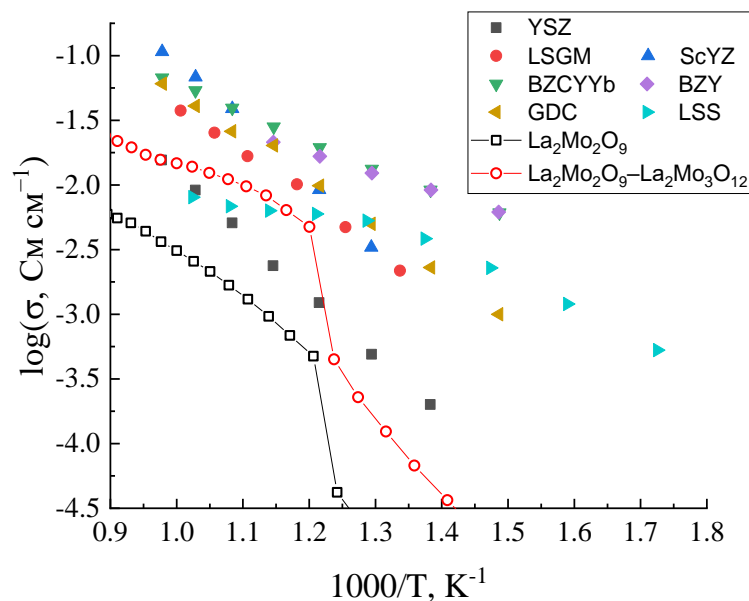


Рис. 1. Ионная проводимость для некоторых оксидных материалов применяемых в качестве электролита, включая  $\text{ZrO}_2$  стабилизированный 8 моль  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) [70],  $\text{ZrO}_2$  стабилизированный 8 моль  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ScSZ) [71],  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  (GDC) [70],  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) [72],  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY) [73],  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCYYb) [70],  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ScO}_{3-\delta}$  (LSS) [74],  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [75] и композит  $85\%\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9+15\%\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [75]

Химический состав приповерхностного слоя влияет на кинетические параметры [76, 77, 78]. Одним из прямых методов определения элементного состава поверхности является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [79, 80]. Результаты РФЭС для



$(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_9$  и  $(La_{1-x}Ba_x)_2Mo_2O_9$  показали, что ковалентный характер связи La-O усиливается при добавлении кальция, что положительно влияет на каталитические свойства материала [61]. Присутствие Mo в высших валентных состояниях подтверждено в  $La_{1.9}Y_{0.1}Mo_2O_9$  [79]. Спектр РФЭС основного уровня O 1s с широким диапазоном пиков при энергиях связи в диапазоне от 532.07 до 534.18 эВ показывает присутствие химически адсорбированных частиц La-O или Mo-O на поверхности  $La_2Mo_3O_{12}$  [80].

Для исследования свойств переноса кислорода в материалах на основе молибдатов лантана используется метод изотопного обмена  $^{18}O$  или  $H_2^{18}O$ . Лиу и др. [81] исследовали  $La_2Mo_2O_9$  и отметили, что невозможно получить профили диффузии кислорода в сухом кислороде методом вторичной ионной масс-спектрографии без активации поверхности при 450–700 °C. На поверхность образца наносили серебряное покрытие, чтобы активировать поверхность к обмену с кислородом газовой фазы. Покрытие улучшило поверхностный обмен и, таким образом, были получены профили распределения изотопов кислорода. Отмечено влияние влажности воздуха на процесс переноса кислорода [82, 83]. Уменьшение коэффициентов диффузии кислорода наблюдалось в атмосфере увлажненного кислорода. Допирование исходного соединения гадолинием и неодимом в подрешетку лантана и вольфрамом в подрешетку молибдена стабилизирует высокопроводящую кубическую  $\beta$ -форму, но снижает диффузионные характеристики  $La_2Mo_2O_9$  на порядок при высоких температурах [84]. В другой работе [85] исследования не показали существенных изменений профилей диффузии легированного материала. Исследования кинетики изотопного обмена кислорода в данных композитных материалах нам неизвестны.

Проводимость  $La_2Mo_2O_9$  сопоставима с известными ионными оксидными проводниками  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$  и  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  при 600–800 °C [86, 87]. Соответственно применение электролита  $La_2Mo_2O_9$  в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) кажется очень многообещающим. Тем не менее, применение  $La_2Mo_2O_9$  в качестве электролита затруднено по трем причинам: его кристаллическая структура может быть нестабильной в восстановительных условиях, его коэффициент теплового расширения (ТКЛР) больше, чем у обычных электродных материалов, и он реагирует с типичными катодными материалами [88]. Сообщается, что  $La_2Mo_2O_9$  теряет кислород при 600–1000 °C в потоке 10%  $H_2$  – Ar [89]. Проблема восстановления в водороде может быть решена путем частичного замещения Mo на W, что повышает стабильность, однако это приводит к уменьшению проводимости [63, 90].

Коэффициент теплового расширения электролитов является важным параметром, поскольку необходимо согласовать эти значения между электролитами и электродами топливного элемента. Коэффициент теплового расширения материала  $La_2Mo_2O_9$  при температурах ниже 400 °C равен  $(14-15) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , при более высоких температурах —

примерно  $(16-30) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [64, 91, 92, 93]. ТКЛР  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  выше, чем у обычно используемых с электролитом на основе диоксида циркония или оксида церия, герметизирующих составов и электродных материалов, коэффициенты теплового расширения которых составляют  $(10 - 11) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Высокие значения коэффициента теплового расширения могут указывать в пользу совместного использования с электродными материалами, такими как двойные лантаноидные кобальтиты или никелиты. С другой стороны, можно значительно снизить коэффициент теплового расширения материала  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  за счет легирования решетки как лантана, так и молибдена, например, коэффициент теплового расширения  $\text{La}_2\text{Mo}_{0.8}\text{W}_{1.2}\text{O}_9$  снижается до  $9.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в диапазоне температур 100–1200 °С по [94].

При рассмотрении  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  как перспективного материала для применения в качестве электролита необходимо учитывать возможное химическое взаимодействие с электродными материалами. Lасotte и др. [95] исследовали реакционную способность между материалами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Обнаружено образование электроизоляционной фазы шеелита  $\text{SrMoO}_4$ , которое является результатом реакции оксида молибдена с сегрегированным стронцием на поверхности фазы перовскита  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ .

Таблица 1

Коэффициенты линейного термического расширения по данным [96]

Состав	Температурный диапазон, °С	ТКЛР, $10^{-6} \text{ K}^{-1}$
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	до 580	15.7
	580–1000	20.1
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$	до 635	12.2
	635–1000	18.8
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	до 425	16.3
	425–1000	24.5
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	до 800	11.9

G. Corbel и соавторы [96] выяснили, что в промежуточном диапазоне рабочих температур 600–700 °С, происходит химическая реакция между  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  с материалом электрода  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , тогда как с  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  реакция начинается только между 700–800 °С. Эти реакции происходят из-за диффузии стронция из перовскитных оксидов, который затем вступает в реакцию с молибденом в  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , образуя соединения такие как  $\text{SrMoO}_4$  и/или  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ . Авторы делают вывод, что для использования с  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  лучше избегать электродных материалов, содержащих стронций (и, возможно, другие щелочноземельные катионы  $A^{2+}$ ). И напротив авторы отметили хорошую химическую совместимость с  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . По данным термодифракционного исследования, авторы продемонстрировали

что  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  имеет коэффициент теплового расширения близкий к таковому у  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Однако операции замещения редкоземельными элементами [92] или вольфрамом [94] в  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  снижают ТКЛР, и такие материалы можно рассматривать как возможные альтернативы для достижения близкого теплового расширения с электродными материалами. Те же авторы [97] изучали совместимость  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  с Ni-содержащими материалами и показали, что существует значительное взаимодействие между оксидами и  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  даже при относительно низкой температуре (600 °C), исключающее совместное использование этих материалов в твердооксидном топливном элементе. В то же время авторы не наблюдали никакой реакции между Ni или NiO и  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  даже до 1000 °C. Авторы заявляют о перспективности керметов  $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  в качестве анодных материалов для электролитов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , поскольку наблюдается хорошая химическая совместимость и сопоставимые коэффициенты термического расширения.

В работе Ло с соавторами [98] исследовали применимость ионных проводников на основе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в качестве электролита ТОТЭ. Составы  $\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MoWO}_9$  использованы в качестве электролита в однокамерном ТОТЭ с анодом из  $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  и катодом  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . По словам авторов пиковая мощность ТОТЭ составила 220 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 700 °C в трубчатой ячейке диаметром 15 мм с общим потоком метан/воздуха 350 мл/мин и отношением  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ . Yao с соавторами [99] при тестировании однокамерной ячейки  $\text{NiO} + \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95} + \text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Fe-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  достигли пиковой плотности мощности 437 мВт/см<sup>2</sup>.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  был выбран авторами в качестве катодного материала из-за его каталитической активности при 600-800 °C, высокой по отношению к восстановлению кислорода и низкой по отношению к реакции окисления метана в смеси метан/воздух. Катод был нанесен методом трафаретной печати в четыре слоя с разным соотношением компонентов.

Как было показано выше, одним из способов повышения проводимости молибдатов является легирование соединений на основе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  для стабилизации высокотемпературной кубической  $\beta$ -формы в областях температур ниже 580 °C. Частичное замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  и/или  $\text{Mo}^{6+}$  приводит к увеличению электропроводности молибдатов в низкотемпературной области. При высоких температурах проводимость уменьшается или остается на том же уровне. Другой подход [100] к улучшению проводимости  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  заключается в создании композитов при добавлении в матрицу  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  второй фазы с идентичным составом элементов, но другой структурой. Это фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , которая имеет более низкую проводимость, чем матрица. Положительный композитный эффект в проводимости может достигаться путем увеличения проводимости границ между фазами или за счет стабилизации высокопроводящей формы кристаллической структуры. Подобные материалы часто используются в качестве анода для

водных суперконденсаторов [101], диэлектрических резонаторов [102] и люминофоров в связи с быстрым развитием диодных лазеров [55, 57, 103, 104]. Авторы [100] исследовали электрические свойства композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 15$  моль. %) и показали, что введение инертной дополнительной фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (примыкающей к  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  фаза на фазовой диаграмме) приводит к увеличению проводимости композита примерно на порядок. Однако причина эффекта не была объяснена, поскольку исследовался один состав.

#### 1.4 Постановка цели и задач исследования

Анализ литературных источников позволил сформулировать следующую **цель диссертационной работы**: выявление природы деградационных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с использованием методик моделирования микроструктуры и эффективной электрической проводимости.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие **задачи**:

1. Разработка методики определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа изображений микрофотографий растровой электронной микроскопии (РЭМ).
2. Разработка методики трехмерного моделирования микроструктуры электрохимических материалов.
3. Количественное описание параметров микроструктуры (доли фаз, пористости, функций распределения размеров частиц и пор, среднего размера частиц), трехмерное моделирование микроструктуры и расчет проводимости методом конечных элементов моделей образцов-свидетелей керметов Ni-YSZ после 300, 1000, 3000 часов деградации в водородной атмосфере в диапазоне температур 700, 750 и 800 °C и содержания воды 3, 45 и 80 об. %, и композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с мольным содержанием  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$   $x = 5, 10, 15, 30\%$ .
4. Получение взаимосвязи между параметрами микроструктуры и рассчитанными и измеренными значениями сопротивления керметов Ni-YSZ.
5. Измерение кислород-ионной проводимости, скорости межфазного обмена кислорода, коэффициентов диффузии кислорода в композитах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при  $T = 800\text{--}950$  °C и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.
6. Локальный фазовый анализ композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  методом дифракции обратно рассеянных электронов.
7. Разработка представлений для описания деградационных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

## 2 Методическая часть

### 2.1 Информация об исследуемых материалах

В данной диссертационной работе в качестве образцов для испытаний использовались подложки анода из Ni -кермета, производимые Forschungszentrum Jülich. Они были изготовлены в виде больших пластин путем спекания смеси NiO и YSZ. Пластина из композита NiO-YSZ была разрезана лазерной резкой на бруски размером примерно  $0.55 \times 5 \times 28$  мм<sup>3</sup>. Перед восстановлением образцы нагревали до 900 °С на воздухе. Затем воздух заменяли на аргон и через 15 мин — смесью 2 об. % H<sub>2</sub> + 98 об. % Ar с постепенным увеличением концентрации водорода до 50 об. %. Полный процесс восстановления длился около двух часов. После этого восстановленные образцы охлаждали в атмосфере 4 об. % H<sub>2</sub> + 96 об. % Ar до комнатной температуры. После восстановления образцы считались референтными

Образцы La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> и La<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> были приготовлены стандартным методом твердофазного синтеза из оксидов La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> высокой чистоты (99.99%, РЕАХИМ, Россия). Перед взвешиванием материалы были высушены. Порошки MoO<sub>3</sub> были высушены при 500 °С в течение 3 часов. Порошки La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были высушены при 1100 °С в течение 3 часов так как имеют способность к формированию гидроксидов и карбонатов с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в воздухе. Стехиометрические количества начальных оксидов взвешивали, а затем смеси вручную измельчали в агатовой ступке в чистом этаноле для обеспечения хорошей гомогенности, а затем прокаливали. Оптимальные условия синтеза молибдатов лантана выбраны на основании литературных данных. [105, 106]. Известно, что реакция в смеси La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MoO<sub>3</sub> начинается при 440–490 °С [107], поэтому такая низкотемпературная обработка как первая стадия синтеза позволяет избежать потерь MoO<sub>3</sub> из-за сублимации. Процесс синтеза включал несколько стадий по 24 ч с промежуточными помолами и с конечной температурой спекания 900 °С.

Композиты  $(100 - x)$  La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> +  $x$  La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> с мольной долей  $x = 5, 10, 15, 20$  и 30% были приготовлены механическим смешиванием с последующим нагревом в воздушной атмосфере при температуре 950 °С (ниже температуры эвтектики в соответствии с данными [108, 109]) в течение 24 часов.

Фазовый состав контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (RIGAKU, Japan) используя излучение CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54$  Å) при комнатной температуре на воздухе. Дифрактограммы были собраны в 2 $\theta$  диапазоне 15–80° со скоростью сканирования 2°/мин. Структурное уточнение рентгенограмм по методу Ритвельда было выполнено с помощью программного обеспечения FullProf.

Рентгенофазовый анализ показал однофазность порошков  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (Рис. 2). Оксид  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  имеет моноклинную структуру с пространственной группой  $P2_1$ , а параметры ячейки решетки составляют  $a = 7.146(0)\text{\AA}$ ,  $b = 7.145(8)\text{\AA}$ ,  $c = 7.160(2)\text{\AA}$  и  $\beta = 89.49(9)^\circ$ . Оксид  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  имеет структуру шеелита с пространственной группой  $C2/c$ , а параметры ячейки решетки составляют  $a = 17.009(3)\text{\AA}$ ,  $b = 11.944(8)\text{\AA}$ ,  $c = 16.058(5)\text{\AA}$ , и  $\beta = 108.49(9)^\circ$ . Пористость керамики для обоих молибдатов лантана не превышала  $5 \pm 2\%$ .

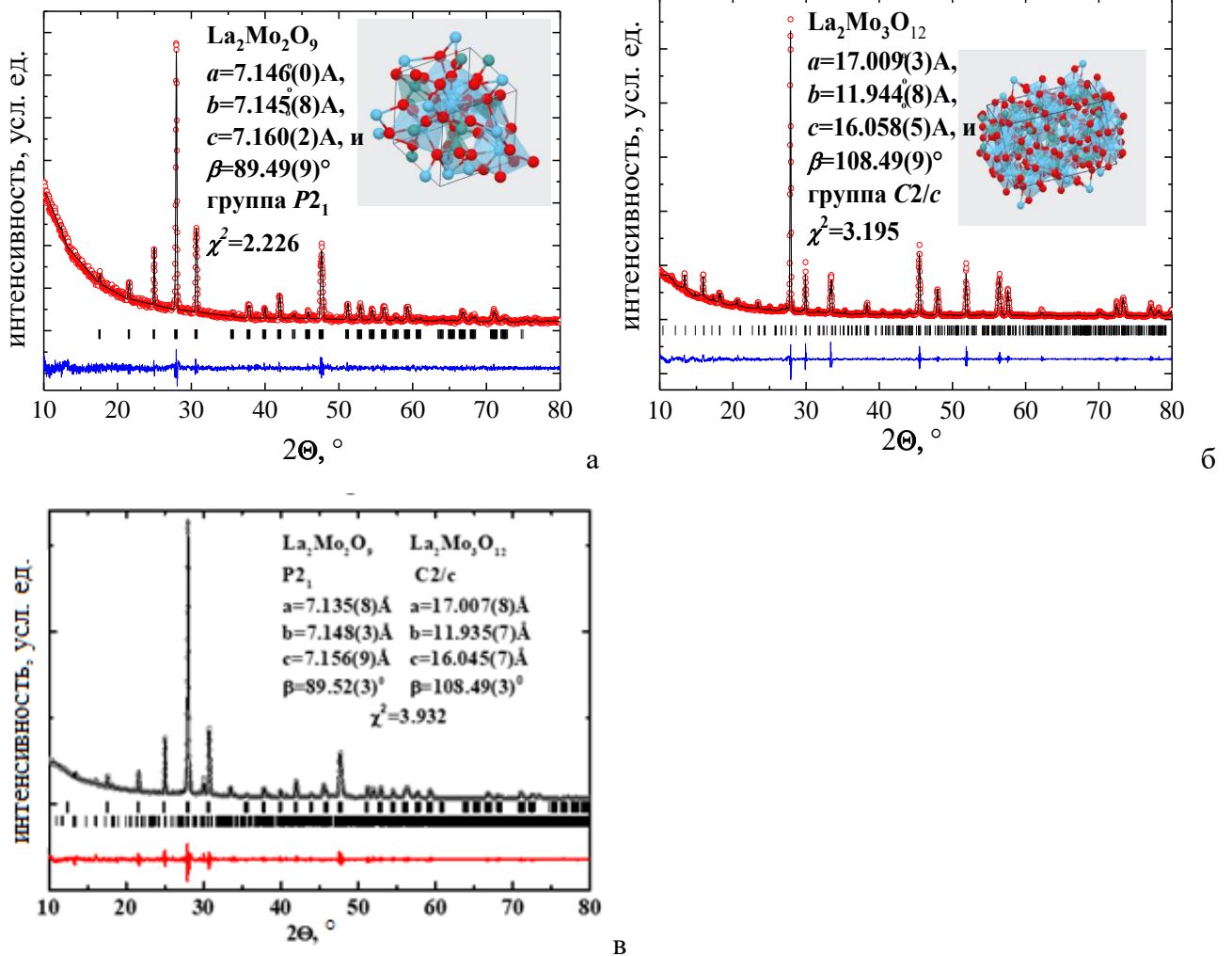


Рис. 2. Результаты полнопрофильного анализа методом Ритвелда: а)  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ; б)  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ; в) 90 моль.%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ –10 моль.%  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ; Серые точки — экспериментальные, черные линии внизу изображения — разностные рентгеновские профили, серые риски соответствуют угловым положениям рефлексов

Максимальная плотность образцов оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  была достигнута при  $950^\circ\text{C}$ . Все поры были закрыты при относительной плотности 95%; сквозных газодиффузионных каналов не было. При значительном повышении температуры соотношение катионов изменяется из-за частичного испарения молибдена. Для получения керамики с меньшей пористостью необходимо использование спекающих добавок, что в нашем случае

недопустимо, так как примеси могут влиять на кинетические параметры кислородного обмена. Погрешность расчета кинетических параметров на геометрической поверхности минимальна, поскольку для керамики характерна закрытая пористость.

Метод твердофазной реакции демонстрирует отличную применимость, поскольку он способствует образованию поликристаллических образцов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и плотной керамики  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 30, 100$  моль. %). Дифрактограммы для композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  показаны на Рис. 2в. Хорошо видно, что пиков, соответствующих примесным фазам, не наблюдается. Структурные параметры обеих фаз в композитах уточнялись отдельно с последующей оценкой их массового соотношения. Как установлено, фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  существует в виде моноклинной  $\alpha$ -фазы для всех составов, поэтому гетерогенное допирование не привело к стабилизации  $\beta$ -фазы. Наличие кубической фазы не подтвердилось. Параметры ячеек  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в композитах не менялись при изменении концентрации фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Таким образом, можно сделать вывод, что композитная керамика состоит из двух фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , других фаз в составе композитов методом РФА не обнаружено.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  представлены в Табл. 2. Катионный состав соответствует номинальным значениям, указанным в формулах.

Табл. 2.

Катионный состав композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , полученный методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа

x, моль. %	Индивидуальный оксид в композите	Катионный состав, относительный атомная доля,	
		La	Mo
0	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$0.49 \pm 0.03$	$0.51 \pm 0.02$
5	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$0.49 \pm 0.03$	$0.51 \pm 0.02$
	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$0.40 \pm 0.02$	$0.60 \pm 0.01$
10	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$0.49 \pm 0.03$	$0.51 \pm 0.02$
	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$0.42 \pm 0.03$	$0.58 \pm 0.02$
15	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$0.50 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.01$
	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$0.43 \pm 0.04$	$0.57 \pm 0.03$
30	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$0.46 \pm 0.04$	$0.54 \pm 0.04$
	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$0.38 \pm 0.03$	$0.62 \pm 0.02$
100	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$0.39 \pm 0.02$	$0.61 \pm 0.01$

## 2.2 Экспериментальная установка для измерения электросопротивления керметов Ni-YSZ

Электрическое сопротивление образцов Ni-кермета измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. К образцам подводили потенциальные и токовые контакты с помощью двойной скрученной проволоки диаметром 0.1 мм из Ni (чистота никеля  $\geq 99,99\%$ ). Расстояние между потенциальными контактами составляло примерно 21 мм. Проволоки были обмотаны вокруг образца и покрыты пастой для достижения надлежащего электрического контакта. Образцы, установленные в держателе, показаны на Рис. 3а.

Измерительный стенд (Рис. 3б) состоял из ЭВМ, преобразователя RS-232 в RS-485 ICP CON I-7520R, универсального модуля аналогового ввода восьмиканального ADAM 4019, термоконтроллеров TPM101, блока питания постоянного тока GWInstek GPS-1850D, двух трубчатых печей с держателями образцов и испарителями  $H_2O$ , баллонов с газообразным водородом, контроллеров расхода газа и системы стабильного электроснабжения (ИБП). Эта экспериментальная установка может одновременно измерять шесть образцов в каждом из двух держателей образцов с разными температурами и составами газа.

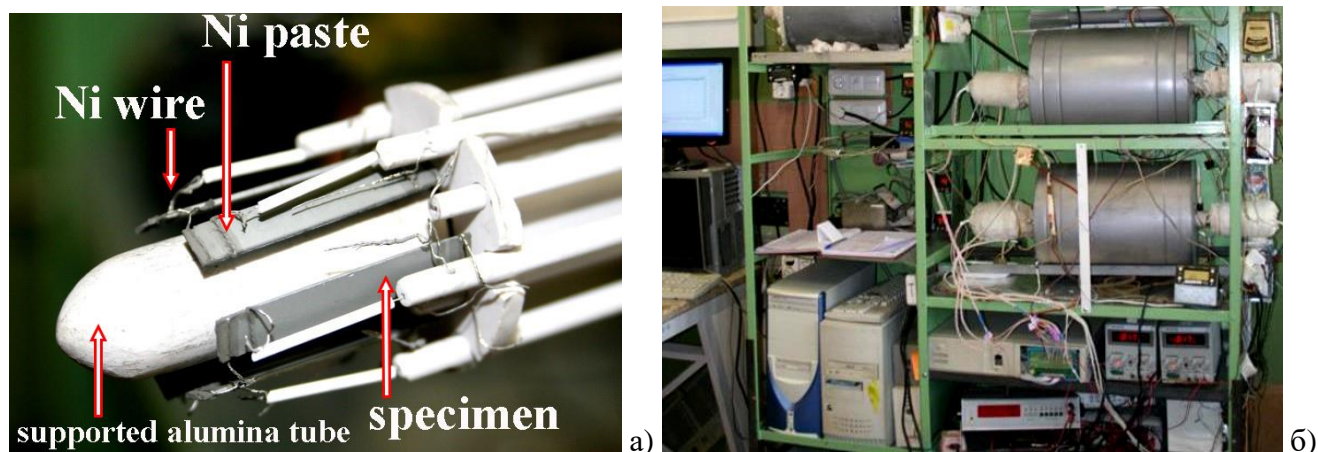


Рис. 3. а) Фотография держателя образцов с образцами, б) Экспериментальный стенд

Эксперимент проводился в смеси  $H_2 + H_2O$  с концентрацией воды 3, 45 и 80 об. % при температурах 700, 750, 800 °С. Расход  $H_2$  составлял  $1 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Контроль напряжения между датчиками потенциала производился каждые 9 минут при постоянной нагрузке по току ( $750 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Для контроля измеряемых значений, каждые 333 часа снимались вольтамперные зависимости и рассчитывался их наклон для расчета сопротивления (Рис. 4б). Для каждого условия эксперимента проводились параллельные измерения на двух разных образцах. Пример экспериментальных зависимостей относительного сопротивления от времени представлен на Рис. 4а для двух образцов измеряемых параллельно в одних условиях. Точками нанесены значения относительного сопротивления, полученного из вольтамперных измерений.



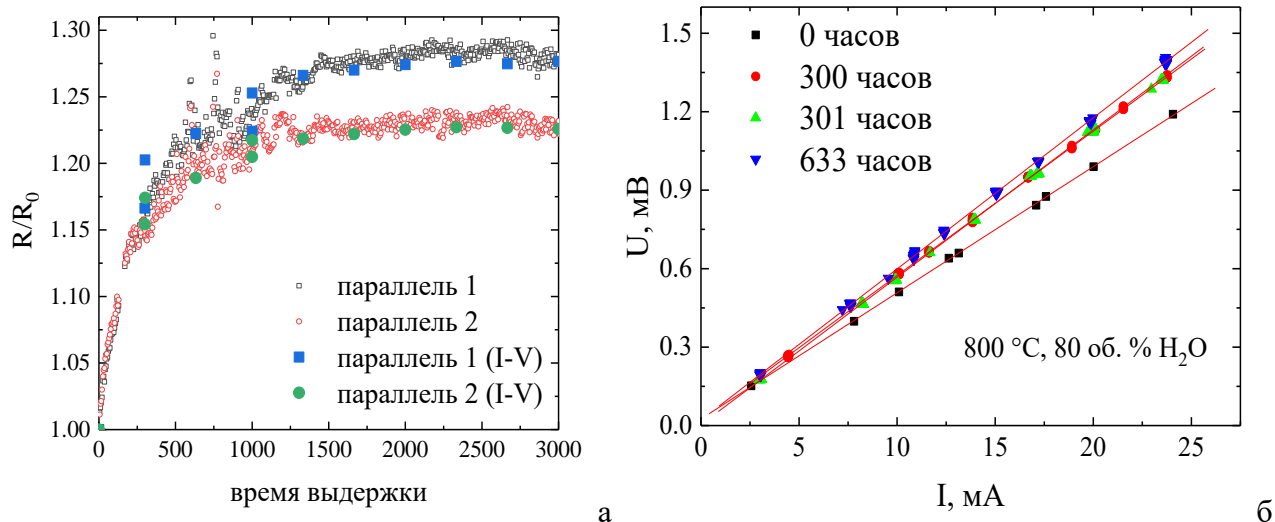


Рис. 4. Пример экспериментальных зависимостей для кермета Ni-YSZ в условиях  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  и атмосфере  $\text{H}_2$  с 80 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ : а) относительное электрическое сопротивление четырехзондовым методом, б) Вольтамперные зависимости, снятые при разных временах выдержки (данные, соответствующие 301 часам, получены после охлаждения и повторного нагрева)

Удельное электрическое сопротивление, полученное из вольтамперных диаграмм для образцов, приведено в Табл.3. Погрешности расчета не превышают  $\pm 1$ . В некоторых случаях для проверки воспроизводимости измерений вольтамперные характеристики получали дважды. Разница между двумя значениями сопротивлений очень мала и не превышала 0.7%.

Табл.3.

Значения удельного сопротивления [ $\mu\text{Ом см}$ ] при разных временах выдержки в условиях  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  и атмосфере 20 об. %  $\text{H}_2 + 80$  об. %  $\text{H}_2\text{O}$

№	Время выдержки, час											
	0	300	301	633	1000	1001	1333	1666	2000	2333	2666	3000
1	605	711	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	546	649	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	527	602	616	632	637	-	-	-	-	-	-	-
5	573	653	672	677	689	-	-	-	-	-	-	-
5	554	645	666	676	693	677	701	703	705	707	705	707
6	603	696	707	717	726	734	735	737	738	740	740	740

Данные четырехзондового метода и данные, полученные из наклона вольтамперных характеристик, хорошо согласуются между собой, что подтверждает надежность измерения.

### 2.3 Методы исследования массопереноса в оксидных материалах

Взаимодействие оксидов с кислорода газовой фазы изучали методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (IE GPE). Эксперименты проводились на образцах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 5, 15, 30$  и 100% моль) при 800–950 °С и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм. Чистота кислорода, использованного для экспериментов, составляла 99.999%, а обогащение [ $^{18}\text{O}$ ] составляло 83.6%. Образцы для экспериментов имеют вид дисков из плотной керамики, толщина которых не превышала 1 мм.

Подробное описание проведения эксперимента, расчета кинетических параметров, оценка точности определения скорости межфазного обмена кислорода ( $r_H$ ,  $\text{атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и коэффициента диффузии кислорода ( $D$ ,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ), расчета скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода ( $r_a$  и  $r_i$ ,  $\text{атом} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) приведено в [78, 110]. Перед началом эксперимента образец помещали в атмосферу природного кислорода при температуре и давлении эксперимента до установления равновесия. Кварцевый реактор с образцом перекрывался вакуумным краном, после чего изотопно обогащенный кислород с аналогичным давлением подавался в замкнутый газовый контур. Началом эксперимента считалось открытие вакуумного крана между кварцевым реактором и замкнутым газовым контуром. Циркуляция газа в системе осуществляется с помощью циркуляционного насоса. Изменение концентрации изотопмеров кислорода  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  ( $C_{32}$ ,  $C_{34}$  и  $C_{36}$  соответственно) регистрировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра Agilent 5973N. Обработку экспериментальных данных проводили по модели Езина с соавт. [111], которая основана на модели Клира и Кучеры [112]. Алгоритм подбора параметров и решения уравнений модели реализован в запатентованном программном обеспечении [113] для обработки экспериментальных данных, полученных на установке «Изотопный обмен» [114]. Модель предполагает, что обменивающиеся атомы кислорода эквивалентны, поверхность оксида однородна, а количество адсорбированных атомов кислорода из газовой фазы пренебрежимо мало по сравнению с количеством атомов или ионов кислорода на поверхности оксида в решетке.

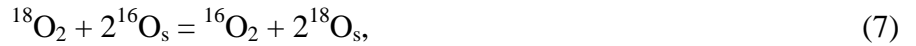
$$\dot{\alpha} = D\nabla^2\alpha, \quad (1)$$

$$\dot{\alpha} = r_H(\alpha_s - \alpha), \quad (1)$$

$$\dot{Z} = -rZ + r_2(\alpha_s - \alpha)^2, \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha_s$  — доли  $^{18}\text{O}$  изотопа кислорода в газовой фазе и на поверхности твердого тела;  $D$  — коэффициент диффузии в газовой фазе;  $r_H$  — скорость межфазного обмена кислорода;  $r_2$  — скорость  $r_2$ -типа обмена кислорода;  $Z$  — отклонение концентрации  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе от его равновесного значения. В уравнениях использована безразмерная форма величин. Три типа

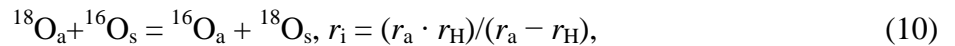
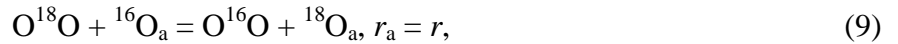
кислородного обмена соответствуют количеству атомов кислорода поверхности оксида, участвующих в одном элементарном взаимодействии. Соответствующие реакции можно записать как:



где реакция (4)  $r_0$ -типа описывает прямое взаимодействие между атомами кислорода на поверхности оксида без вовлечения решеточного кислорода из твердого тела; реакции  $r_1$ -типа (5) и (6) описывают обмен одного атома с поверхности оксида; и  $r_2$ -типа реакция (7) соответствует обмену с двумя атомами кислорода поверхности оксида. Общая скорость обмена  $r$  записывается как сумма индивидуальных скоростей:

$$r = r_0 + r_1 + r_2. \quad (8)$$

Скорости трех типов обмена используются для расчета скоростей диссоциативной адсорбции  $r_a$  и инкорпорирования кислорода  $r_i$  в рамках двухступенчатой модели [78], согласно которой кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом описывается двумя последовательными стадиями: диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода:



где скорость диссоциативной адсорбции ( $r_a$ ) равна общей скорости обмена ( $r$ ), а скорость инкорпорирования можно рассчитать по уравнению (10) из величин скоростей  $r_a$  и  $r_H$ . Образцы для электрохимических измерений получали спеканием при 950 °C в течение 24 часов на воздухе. Обе стороны образцов были покрыты платиновой пастой, высушены и термически обработаны при 950 °C в течение 2 часов на воздухе. Электрические измерения проводились на импедансном спектрометре Elins Z-1000P в диапазоне частот 500 Гц – 3 МГц с приложенным напряжением 150 мВ с использованием двухэлектродной конфигурации. Измерения проводились в интервале температур 200–900 °C со скоростью нагрева/охлаждения 1 °C/мин с выдержкой не менее 1 часа для уравнивания. Измерения проводились в контролируемой атмосфере  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Воздух комнатной температуры постепенно пропускали через дистиллированную воду, а затем через насыщенный раствор KBr ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм). Сухой газ получали путем его циркуляции через  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм). Влажность газов измерялась  $\text{H}_2\text{O}$ -сенсором («Honeywell» НН-3610). Электропроводность также измерялась при различных парциальных давлениях кислорода  $P_{\text{O}_2}$ , значения которого контролировали электрохимическим методом. Кислородный насос и датчик на основе керамики YSZ использовался для контроля и измерения  $P_{\text{O}_2}$ . Перед измерениями образцы уравнивали до постоянных значений

сопротивления в течение 3–5 часов. Для согласования данных импеданса с эквивалентной схемой использовалась программа ZView (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC)

## **2.4 Метод растровой электронной микроскопии**

Исследование микроструктуры образцов кермета Ni-YSZ проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM 5900LV (Jeol, Япония) с детекторами вторичных и обратно рассеянных электронов.

Исследование микроструктуры композитов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с детектором обратно рассеянных электронов и с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) Oxford Instruments INCA Energy 350 с негелевым детектором X-max 80.

## **2.5 Метод дифракции обратно рассеянных электронов**

Локальный фазовый анализ образцов композитов проводили на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) и системой дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) INCA Synergy Premium diffraction system с детектором Nordlys II F+.

## **2.6 Метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии**

Содержание фазы Ni в кермете Ni-YSZ было определено с помощью рентгеновской флуоресцентной спектроскопии с помощью прибора XRF-1800 (Shimadzu, Япония) с волнодисперсионным детектором. Для этого типа анализа использовали поперечные сечения образцов площадью 15–30 мм<sup>2</sup>.

## **2.7 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

Элементный состав поверхности оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  определяли при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на спектрометре PREVAC (PREVAC, Польша) с анализатором EA15 HP, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения  $\text{Al}_{K\alpha}$  (1486.6 эВ). Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии прохода при 200 эВ. Выделение пиков проводили с помощью программного обеспечения CasaXPS, настроенного на вычитание фона Shirley, с последующей подгонкой пиков к функциям Войта с 80% гауссовым и 20% лоренцевым характером. Поверхность

образцов сначала механически очищалась стекловолокном, а затем протравливалась пучком ионов Ag ( $E = 5$  кэВ) в течение 10 мин. Сначала были получены обзорные спектры XPS при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  в условиях сверхвысокого вакуума  $7 \cdot 10^{-11}$  атм в диапазоне энергий связи от 1200 до 0 эВ, а также были получены основные спектры уровней La 3*d*, La 4*d*, La 4*p*, Mo 3*d*, Mo 3*p* и O 1*s*. Затем образцы нагревали до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $35\text{ }^\circ\text{C/ч}$  (с использованием вольфрамового резистивного нагревателя) и при этой температуре получали обзорные спектры и спектры на уровне ядра. После этого при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  измерительная камера была заполнена чистым кислородом (чистота 99.9999%) с давлением  $2 \cdot 10^{-3}$  атм и снова были получены обзорные спектры и спектры на уровне ядра. Затем в атмосфере кислорода при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  атм образцы нагревали до  $825\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $100\text{ }^\circ\text{C/ч}$ , при этом обзорные спектры и требуемые спектры на уровне ядра получали каждые 10 минут. В конце, после выдержки образцов в течение 130 мин при  $825\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  атм, был получен еще один обзорный спектр. Толщина анализируемого приповерхностного слоя составляла 8–12 нм. Погрешность в определениях значения энергии связи оценивается в величину, не превышающую 0.1 эВ. Относительная погрешность определения процентных содержаний не превышает 5% от значения.

## 2.8 Методика определения параметров микроструктуры

### 2.8.1 Пробоподготовка материалов

Процедура подготовки пористых образцов для исследования микроструктуры с помощью растрового электронного микроскопа включала пропитку эпоксидной смолой в низком вакууме (остаточное давление  $10^3$  Па), шлифовку и полировку.

Порошки прессовали в диски толщиной около 2 мм и диаметром около 15 мм одноосным прессованием на гидравлическом прессе при давлении  $8\text{ МПа/см}^2$ . После этого образцы обжигались при  $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 часов на воздухе. Толщину керамики доводили до величины менее 1 мм для экспериментов по изотопному обмену и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Затем пластины полировали алмазными пастами (с размером зерна 5–7 мкм ASM 7/5 NVM и с размером зерна 1 мкм ASM 1/0 NOM).

Для анализа РЭМ (а также для методов EDX, EBSD) подготовка поперечного сечения образцов проводилась на механической полировальной машине Allied MetPrep 4 / PH-4 с алмазными суспензиями. Пористые керамические образцы предварительно обрабатывались пропиткой эпоксидной смолой в вакууме для сохранения пористой структуры.

### 2.8.2 Выбор режимов съемки микрофотографий

В методе РЭМ при попадании электронов зонда на поверхность мишени-образца происходит множество явлений, связанных с передачей энергии электронов исследуемому образцу. Основные источники сигналов, используемые в РЭМ для формирования изображения это отраженные электроны (обратно рассеянные электроны, BSE) и вторичные электроны (электроны, эмитированные мишенью при бомбардировке её первичным электронным пучком, SE). Первый режим обычно используется для получения контраста по среднему атомному номеру мишени, второй — для получения топографии поверхности образца. С увеличением среднего атомного номера образца растет упругое рассеяние электронов падающего пучка и, соответственно, доля отраженных электронов увеличивается. Отражение электронов от плоской массивной мишени однозначно зависит от атомного номера мишени и для сильно различающихся по атомному номеру бинарных систем, возможен количественный анализ на основе отраженных электронов (Рис. 5).

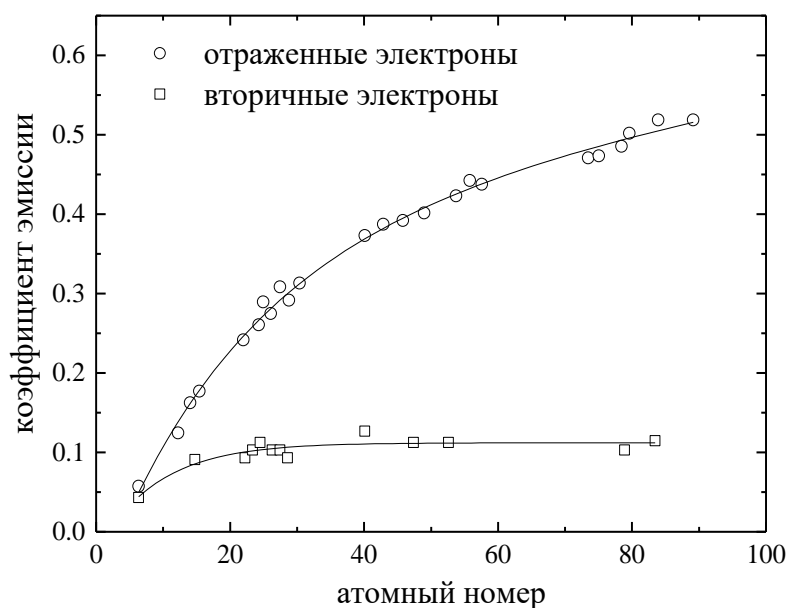


Рис. 5. Зависимость коэффициента эмиссии электронов мишенью от среднего атомного номера мишени

Фазы Ni (28 а.е.м.), LSM (25.73 а.е.м.) и YSZ (27.8 а.е.м.) имеют близкие значения среднего атомного номера. Разницы в среднем значении атомного номера достаточно для получения контраста для композита LSM-YSZ в случае изготовления шлифа методом ионного травления (Рис. 6). В случае использования механической шлифовки получение контраста между фазами с использованием детектора обратно рассеянных электронов затруднено.

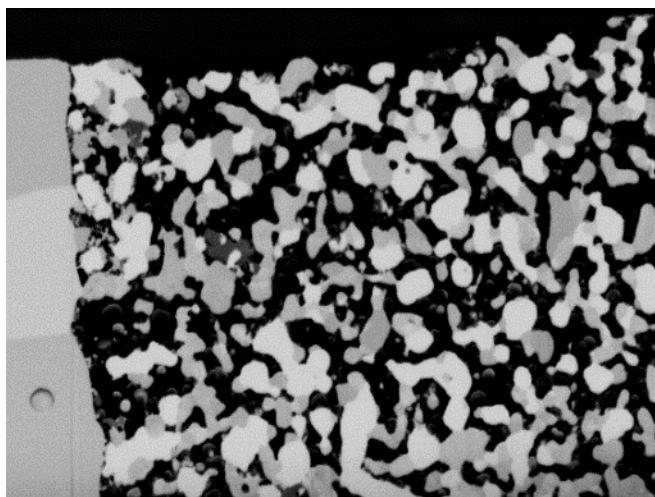


Рис. 6. Контраст на микрофотографии поперечного шлифа с электрода LSM-YSZ в контакте с YSZ электролитом (полировка ионным пучком). Ширина изображения 10 мкм. Изображение предоставлено J. Andreas Shuler

В случае с фазами Ni и YSZ отличий в среднем атомном номере не хватает для получения контраста на микроизображениях в режиме обратно рассеянных электронов даже при использовании полировки ионным пучком. В работе Thyden [29] автору удалось получить контраст между фазами Ni и YSZ благодаря уменьшению ускоряющего напряжения при использовании детектора вторичных электронов. Для частиц Ni, которые имеют перколяционную связь с заземлением, будет характерен высокий отклик вторичных электронов. Однако изолированные частицы Ni и непроводящая фаза YSZ не могут эффективно снабжаться электронами, чтобы заменить вторично испускаемые. Как следствие, эти фазы будут заряжаться положительно и не будут засвечены на изображении детектора вторичных электронов. На Рис. 7а представлена зависимость фактора эмиссии электронов для фазы Ni и YSZ при разных значениях ускоряющего напряжения. Однако, этот эффект достигается не всегда, и хорошо проявляется на мелких частицах. Кроме того, уменьшение ускоряющего напряжения влечет появление других артефактов на микроизображениях, связанных с рельефом поверхности. Для примера приведены микрофотографии композитов Ni-YSZ (Рис. 7б). Видно, что при использовании данного подхода никель засвечивается на микроизображениях.

Для решения задачи по получению контраста на микроизображениях РЭМ в данном диссертационном исследовании использован другой подход. Наш подход основан на различной электропроводности никеля (высокая металлическая проводимость) и YSZ (широкозонный диэлектрик). При наличии достаточно крупных частиц, а в случае с несущими керметами Ni-YSZ это условие выполнялось, электроны в электронно-оптической системе растрового электронного микроскопа достаточно легко «стекали» с фазы никеля, и никель оставался

темным), тогда как этот процесс затруднялся на частицах YSZ, в результате на них копился заряд и эти частицы засвечивались в изображении детектора вторичных электронов (Рис. 8).

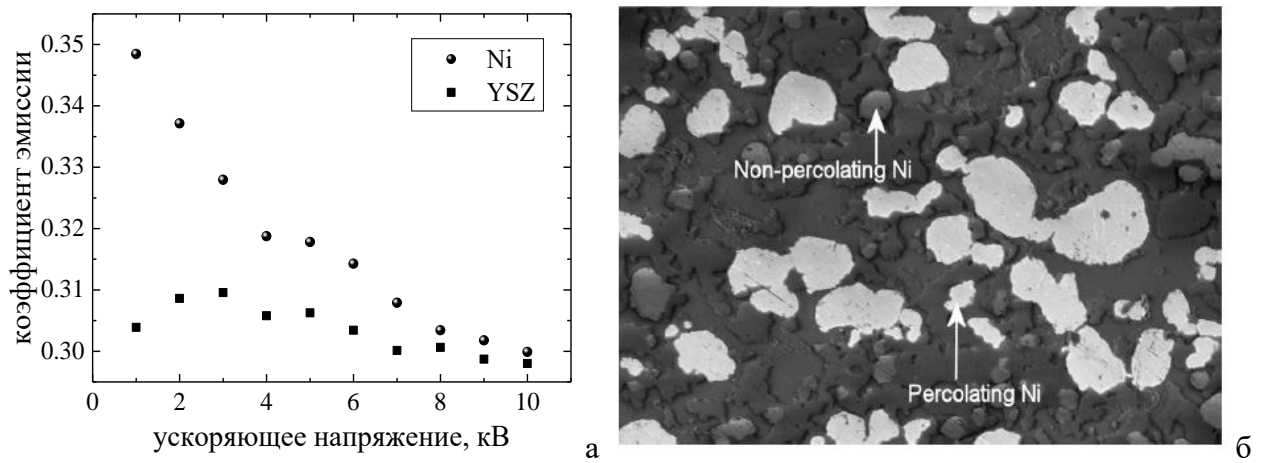


Рис. 7. а) Зависимость коэффициента эмиссии электронов с фаз Ni и YSZ от ускоряющего напряжения, б) контраст на микрофотографии композита Ni-YSZ полученный Thyden [29]

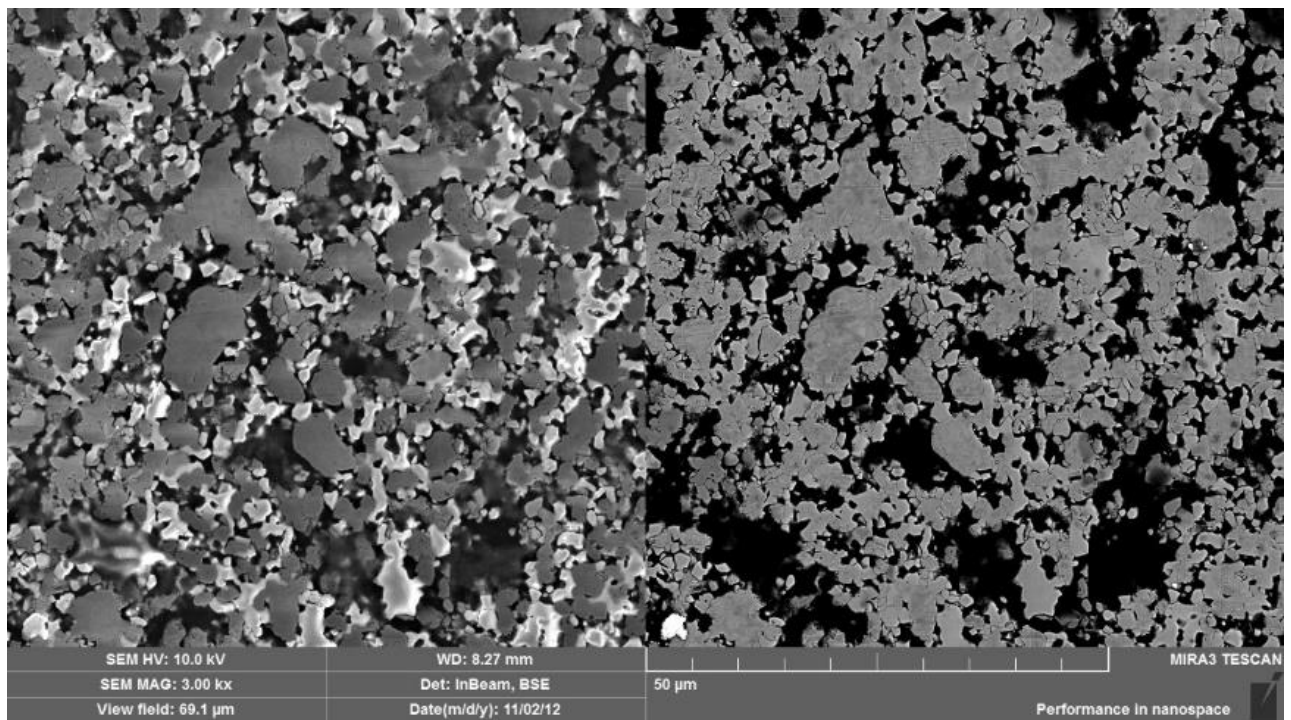


Рис. 8. Микрофотографии поперечного шлифа кермета Ni-YSZ, полученные в режиме регистрации вторичных (слева) и обратно рассеянных электронов (справа). Более светлые участки в режиме вторичных электронов соответствуют фазе YSZ, серые участки — Ni, темные участки — поры

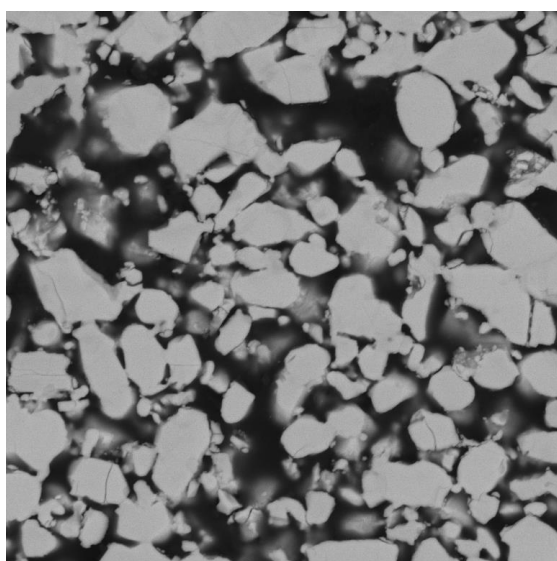
На изображении РЭМ в режиме регистрации вторичных электронов более светлые участки соответствуют фазе YSZ. На изображении РЭМ в режиме регистрации обратно



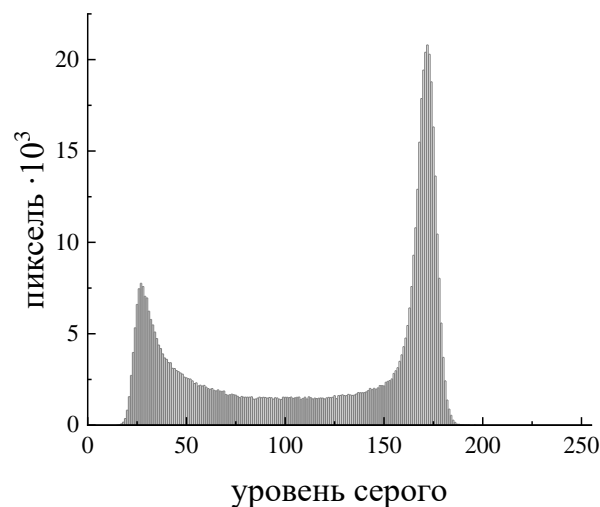
рассеянных электронов контраст между фазами Ni и YSZ отсутствует. Корректность контрастирования фаз Ni и YSZ дополнительно контролировали путем сравнения долей Ni в керметах полученных двумя способами: расчётом из анализа изображений и измерением методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

### 2.8.3 Цифровая обработка микрофотографий

Для описания микроструктуры пористых материалов необходимо определить количественные характеристики микроструктуры такие как: пористость, доля фаз, средний размер частиц, протяженность межфазной границы. Анализ РЭМ изображений (Рис. Рис. 9а) позволяет нам получить количественные параметры микроструктуры. В первую очередь проводится бинаризация изображения в оттенках серого, в котором цвет пикселей распределен по шкале от черного к белому. Результатом бинаризации является двоичное изображение с двумя уровнями серого. Все пиксели изображения делятся на два типа: материал и поры. Из такого изображения становится возможным извлечение количественных параметров, характеризующих микроструктуру материала.



а



б

Рис. 9. а) Пример изображения для бинаризации; б) гистограмма оттенков серого

На гистограмме изображения в оттенках серого имеется два отчетливых пика (Рис. 9б). Левый и правый пики принадлежат темным и светлым пикселям, соответственно. Присутствие пикселей с цветом, лежащим между основными пиками на гистограмме, может быть вызвано шумами и особенностями поверхности образца. Участок гистограммы между двумя пиками является основной причиной неоднозначности в определении порога бинаризации.

Для определения порогового уровня для сортировки пикселей на два типа в диссертации использован метод Ostu [115], что полностью исключает субъективность в выборе значения

порога бинаризации исследователем и позволяет полностью автоматизировать алгоритм обработки. Предварительно применяются морфологические операции закрытия и удаления высокочастотного шума для устранения размытых границ изображения и удаления малых групп пикселей.

#### **2.8.4 Расчет количественных параметров микроструктуры**

После получения бинаризованного изображения пористость материала может быть определена как отношение количества пикселей, соответствующих порам к общему числу пикселей изображения.

Еще один важный параметр микроструктуры – средний размер частиц и функция распределения размеров частиц (Particle Size Distribution, PSD). PSD может быть получена несколькими методами, такими как: метод секущих [116]; распределения длин хорд [117, 118]; дискретное фазовое распределение по размерам [119, 120]; максимальной длины лучей [121]; и непрерывное фазовое распределение [122]. Для изолированных округлых объектов, таких как закрытые поры, все методы применимы и выдают близкие функции распределения. Но для функциональных материалов твердооксидных электрохимических устройств характерна высокая пористость, при которой поры срастаются в протяженную извилистую структуру. В этом случае функции распределения по размерам, определенные разными методами, не совпадают. Например, если частицы не изолированы друг от друга, дискретное распределение частиц по размерам показывает только одну большую и извилистую «частицу», тогда как непрерывное распределение частиц по размерам дает реальные значения частиц, соответствующие расстоянию между порами в извилистом материале. Методы для определения функций распределения размеров частиц в пористых материалах были сравнены в работе [4]. Показано, что для описания пористых функциональных материалов со сложной микроструктурой оптимальна функция непрерывного распределения размеров частиц (continuous Particle Size Distribution, cPSD).

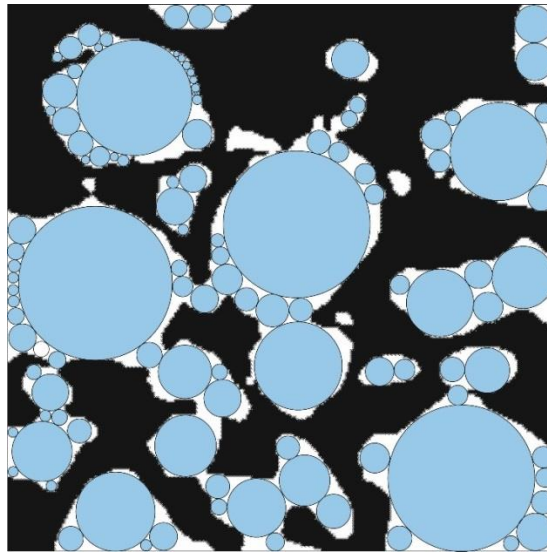


Рисунок 10 Демонстрация методики вычисления cPSD: черный цвет — фон (поры); круги — вырезанные из изображения морфологические элементы; белый цвет — остаток фазы, который будет заполнен на следующем шаге алгоритма

Использованная методика вычисления cPSD содержит в своей основе операцию «top-hat transform» [123]. Эта операция вычитает морфологические элементы из анализируемого бинарного изображения. В качестве морфологического элемента вычитаемого из изображения используется диск. Алгоритм, итерационно меняя размер диска от большего к меньшему, записывает площадь изображения пористого материала закрытыми дисками. Диски большого диаметра закрывают большие частицы материала, в то время как более мелкие частицы остаются незакрытыми. При уменьшении диаметра диска закрывается все большая площадь материала вплоть до дисков с диаметром в один пиксель которые могут закрыть весь материал на изображении. В результате получена зависимость площади материала, закрытой дисками от диаметра диска, что и является функцией cPSD. В случае если дисками покрывалась область пор материала, то cPSD соответствует порам. Значение функции cPSD нормировано на общее содержание анализируемой среды. Описанная процедура может быть выполнена для всех фаз в композитном материале. Методика определения количественных параметров микроструктуры электрохимических материалов изложена и использовалась в наших работах [124, 125].

## 2.9 Методика трехмерного моделирования микроструктуры

### 2.9.1 Общая концепция

Построение трехмерной модели микроструктуры материалов из двумерных снимков РЭМ основано на предположении об изотропности микроструктуры. Цель алгоритма создание трехмерной модели микроструктуры, сечения которой обладают количественными параметрами микроструктуры, совпадающими с параметрами двумерных изображений материалов. Основная идея методики моделирования заключается в случайном заполнении трехмерной среды сферами с заданным распределением по размерам. Необходимая функция распределения вычисляется из cPSD микрофотографии, полученной методом РЭМ. После нахождения распределения, обеспечивающего соответствие параметров микроструктуры модели и реальной микроструктуры, строятся трехмерные модели со случайным пространственным распределением сфер.

### 2.9.2 Особенности трехмерного моделирования кермета Ni-YSZ

Для расчета эффективной электропроводности кермета Ni-YSZ достаточно создать трехмерную модель фазы Ni. Поэтому модель состоит из сфер, которые соединяясь образуют извилистую частицу фазы никеля в композите. Остальное пространство куба модели остается незаполненным и содержит поры и фазу YSZ. Методика трехмерного моделирования изложена в нашей статье [126].

Разработан алгоритм моделирования, основной задачей которого является подбор распределения размеров сфер для создания трехмерной модели микроструктуры фазы Ni кермета Ni-YSZ удовлетворяющей двум критериям. Первый — совпадение значений доли фазы Ni полученных из трехмерной модели и из изображений РЭМ. Второй — непрерывное распределение размеров частиц для сечений трехмерной модели удовлетворяет условию однородности по критерию Колмогорова-Смирнова [127] непрерывному распределению размеров частиц, рассчитанному из микрофотографий.

Построение трехмерной модели Ni фазы анода основано на предположении об изотропности микроструктуры. Изотропность проверялась экспериментально изготовлением и анализом шлифов Ni-YSZ во взаимно перпендикулярных направлениях. В таком случае статистическая информация из нескольких изображений, случайно взятых из поперечного сечения, будет достаточна для восстановления трехмерной модели. На Рис. 11 представлены обработанные микрофотографии шлифов, выполненных в перпендикулярных направлениях

одного образца. Сравнение распределения частиц никеля по размерам приведено на Рис. 12. Применяя критерий Колмогорова-Смирнова, можно сделать вывод о принадлежности распределений к одному закону. Это свидетельствует об аналогичности микроструктуры в перпендикулярных направлениях, а следовательно, об изотропности образца.

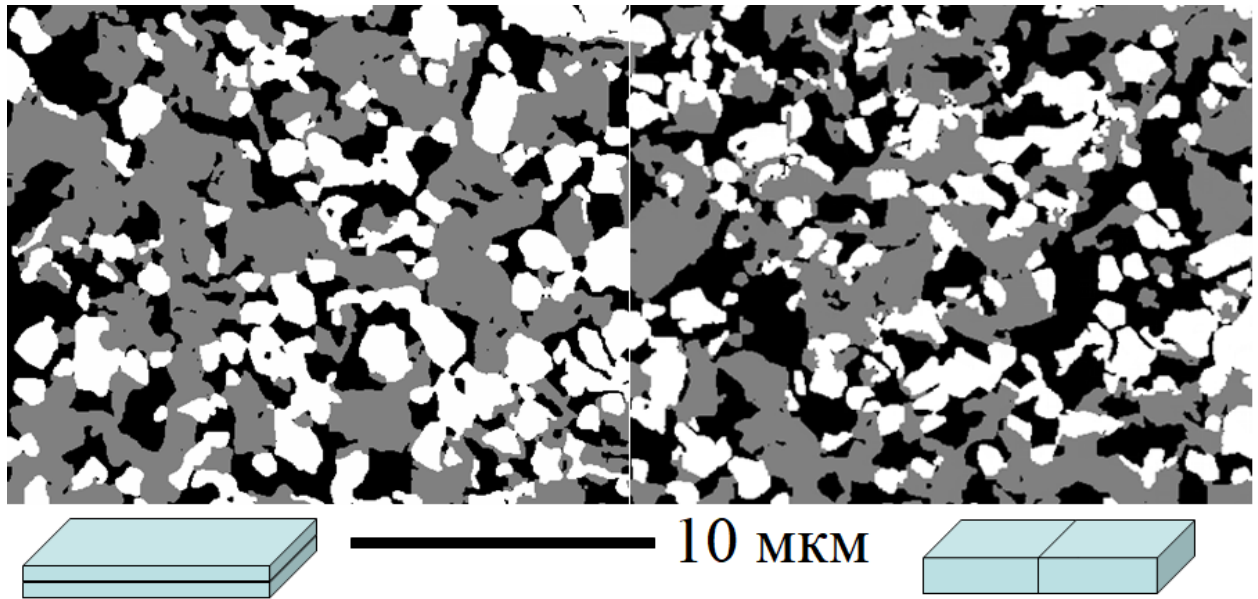


Рис. 11. Обработанные РЭМ снимки шлифов Ni-кермета в перпендикулярных направлениях. Белый — YSZ, серый — Ni-YSZ, черный — поры.

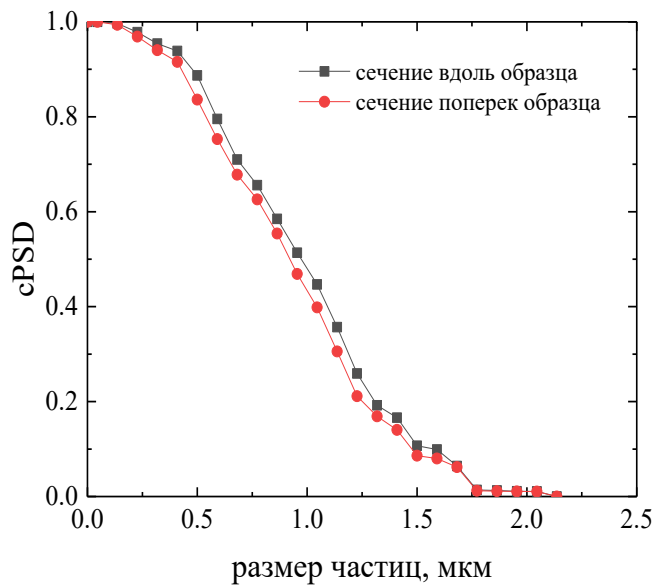


Рис. 12. Распределение размеров частиц в микрофотографиях шлифов Ni-YSZ кермета в перпендикулярных направлениях

Начальное приближение для распределения размеров сфер выбиралось в соответствии с cPSD, рассчитанным из микрофотографий. На каждой итерации алгоритм проводит уточнение распределения размеров сфер для поиска соответствия доли фазы Ni и однородности cPSD сечений трехмерной модели с cPSD для микрофотографий.

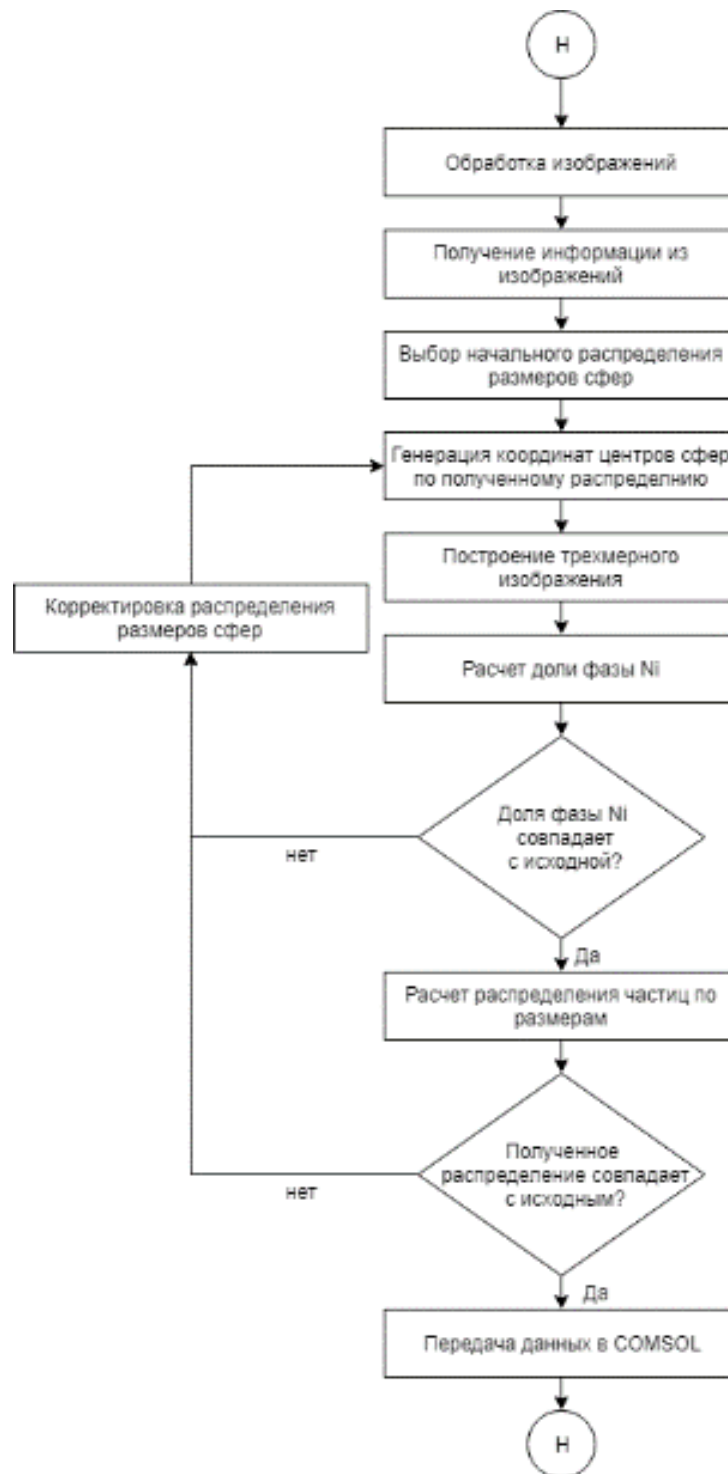


Рис. 13. Алгоритм трехмерного моделирования микроструктур

Блок-схема алгоритма трехмерного моделирования показана на Рис. 13. На первом шаге генерируются координаты центров сфер по убыванию радиусов. Для определения доли фазы никеля рассчитывается среднее значение трехмерной бинарной матрицы модели, где единицы представляют собой фазу никеля. Для достижения нужной доли фазы  $N_i$  изменяются значения количества всех сфер в распределении. После расчета доли фазы  $N_i$  алгоритм рассчитывает cPSD сечений модели и сравнивает с cPSD микрофотографий. Сечения модели выполнялись

через 1 мкм, рассчитывалась cPSD и соответствующие значения размеров частиц усреднялись. Корректировка распределения размеров сфер производилась исходя из сравнения среднеквадратичных отклонений между значениями размеров, взятых с шагом 0.2 мкм из cPSD сечений модели и микрофотографий. При изменении распределения размеров сфер изменяется доля фазы Ni, поэтому необходимо заново проводить проверку на отклонение доли фазы Ni. Конечным результатом алгоритма при удовлетворении всех критериев являются массив координат и диаметров сфер. Построение этого массива сфер в трехмерном пространстве дают трехмерную структуру, которая по содержанию материала и распределению размеров частиц будет эквивалентна реальной микроструктуре. В качестве примера на Рис. 14б приведено сравнение распределений размеров сфер до и после настройки алгоритма.

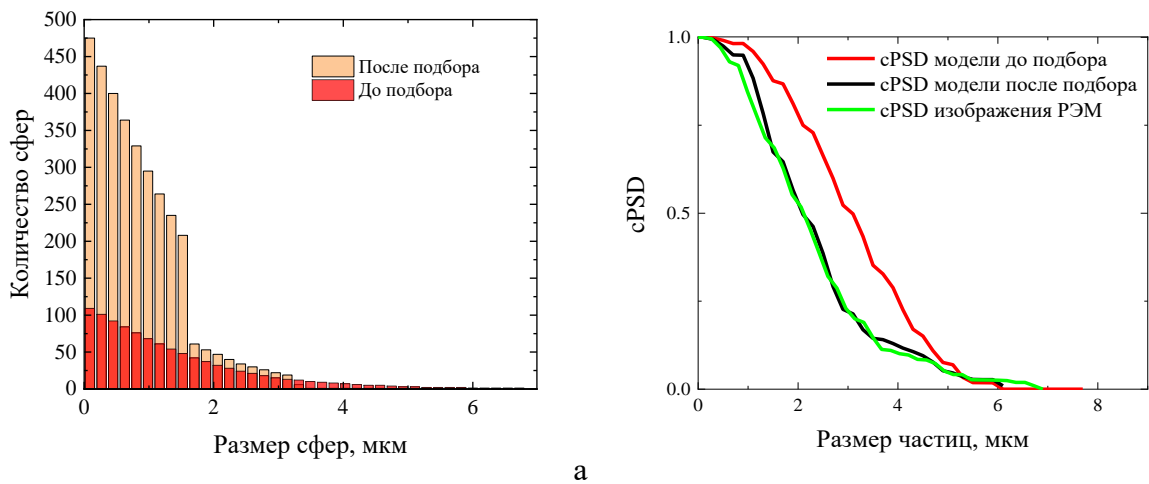


Рис. 14. Результаты работы алгоритма по подбору распределения сфер: а) распределения количества сфер по размерам в модели до и после подбора подходящей функции распределения; б) непрерывные распределения размеров частиц полученных из микрофотографии РЭМ и сечений модели до и после подбора распределения сфер

Объем моделируемой области в  $8000 \text{ мкм}^3$  предполагается достаточным для описания рассматриваемой микроструктуры. В частности, в работе Wilson с соавт. [128] авторы рекомендуют использовать объем не менее  $500 \text{ мкм}^3$ , чтобы получить микроструктурные свойства, которые будут описывать электрод в целом. Choi с соавт. [129] обнаружили, что размер области  $10d \times 10d \times 10d$ , где  $d$  — средний диаметр частиц, достаточен для расчета эффективных свойств. На Рис. 15 показана зависимость объемной доли связанного кластера частиц Ni от доли фазы никеля.

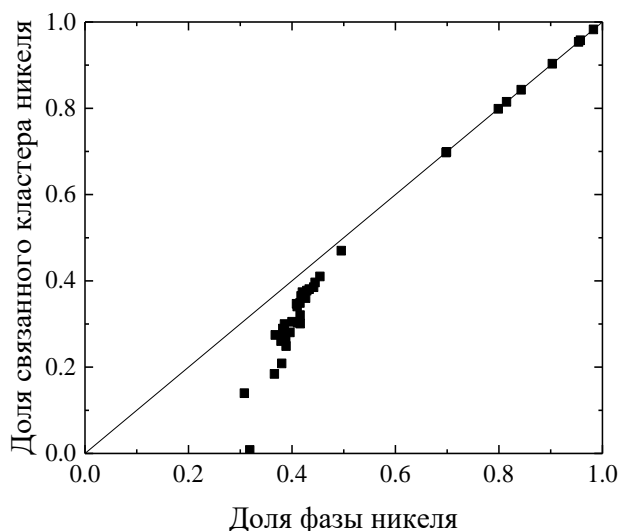


Рис. 15. Объёмная доля связанного кластера никеля в общем объёме трехмерных моделей.

С уменьшением доли никеля и изменения размеров частиц изменяется размер связанного кластера. Примерно со значения объемной доли никеля равной 0.5 наблюдается отклонение от линейной зависимости, что позволяет сделать вывод о появлении изолированных частиц, не принимающих участия в переносе электронов между гранями расчетной модели. В выбранных для расчета размерах модели  $20 \times 20 \times 20 \text{ мкм}^3$  связанный кластер не образуется при значении доли фазы никеля порядка 0.3. Для изучения моделей с долей фазы никеля менее 0.3 необходимо увеличение размеров модели.

### 2.9.3 Особенности трехмерного моделирования композита



Подход, применяемый для моделирования микроструктуры кермета Ni-YSZ, не может быть применен для моделирования композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Для расчета электропроводности этих композитов нам необходимо учесть проводимость обеих фаз и, кроме того, описать в трехмерной модели два типа границ: материал – пора и  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Построение трехмерных моделей композитов основано на предположении об изотропности микроструктуры. Для создания трехмерной модели используется информация об объемной доле композитных фаз и функции распределения размеров частиц, полученная из нескольких изображений РЭМ. Основная идея подхода к моделированию заключается в последовательном случайном заполнении трехмерной среды сферами с контролируемым распределением диаметров для фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и пор в композите.



Был разработан и реализован алгоритм трехмерного моделирования микроструктуры композита, который, упрощенно говоря состоит в последовательном применении алгоритма для моделирования однофазной микроструктуры. Основная задача алгоритма – поиск распределений размеров сфер для создания трехмерной модели микроструктуры композита, удовлетворяющей двум параметрам. Первый, это совпадение объемных долей пор и фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  на трехмерные модели и РЭМ-изображениях. Второй — непрерывные распределения частиц по размерам (сPSD) фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и пор для трехмерных сечений модели удовлетворяют условию однородности в соответствии с критерием Колмогорова-Смирнова [127] с соответствующими непрерывными распределениями по размерам, рассчитанными на основе изображений РЭМ.

Начальное приближение для распределения размеров сфер, моделирующих фазу  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , выбиралось в соответствии с сPSD, рассчитанным из результатов анализа изображений РЭМ. Алгоритм итеративно корректирует распределение сфер по размерам, чтобы найти соответствие фазовой доли  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и однородности распределений частиц по размерам сечений трехмерной модели с распределением, соответствующем результатам анализа изображений РЭМ. После получения трехмерной модели фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , удовлетворяющей указанным выше критериям, алгоритм повторяется для получения трехмерной модели пор в оставшемся пространстве модели. Моделирующие поры сферы не изменяют уже созданную трехмерную модель фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Оставшееся не заполненное сферами  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и порами пространство является моделью фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

## **2.10 Расчет эффективной электропроводности методом конечных элементов**

### **2.10.1 Общая концепция**

Для расчета электрической проводимости использовался пакет мультифизического моделирования Comsol Multiphysics [130], основанный на методе конечных элементов [131, 132]. Сгенерированная в MatLab трехмерная геометрия, представляющая собой массив координат центров и радиусов сфер, размерами  $20 \times 20 \times 20 \text{ мкм}^3$  для модели Ni-YSZ и  $50 \times 50 \times 50 \text{ мкм}^3$  для композитов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  передается в Comsol. Выбор размера модели обусловлен балансом между подробностью описания моделью микроструктуры и имеющимися вычислительными возможностями. Большой объем модели позволяет получить большой объем статистической информации, но оперирование с трехмерной моделью и конечно-элементный расчет требуют значительного машинного времени. Для компенсации возможных неточностей описания микроструктуры, исходящих из случайной природы алгоритма генерации трехмерной модели, создавалось несколько моделей для усреднения

результатов. Расчет выполнен на персональной ЭВМ, включающей восьмиядерный центральный процессор Intel Core i7-7820X частотой 3.60 ГГц и 128 Гбайт оперативной памяти.

К объему трехмерной модели применяли процедуры построения конечноэлементной сетки. Использовали неструктурированную сетку с тетраэдральными элементами построенную с помощью триангуляции Делоне [133, 134]. Для получения достоверных результатов моделирования проводили исследование сеточной сходимости решения (Рис. 16). Сетка конечных элементов должна адекватно разрешать геометрические особенности расчетной модели. Поиск оптимальных настроек расчётной сетки очень важен: более подробная сетка дает более точные результаты в каждой области модели, но требует большего расчётного времени. Чрезмерно грубая сетка приведет к неверным результатам расчета. Результатом вычислительных экспериментов в диссертации является интегральный параметр — эффективное электрическое сопротивление модели, следовательно поиск точных решений в каждой точке модели не требуется и становится возможным выбор оптимальных параметров построения расчетной сетки путем исследования зависимости результата расчета от подробности сетки.

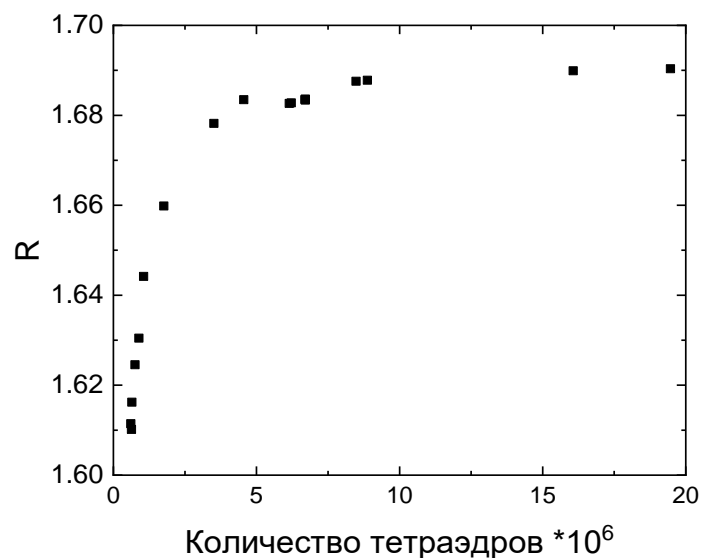


Рис. 16. Зависимость основного результата расчета — эффективного сопротивления модели в зависимости от количества тетраэдров, использованных в расчетной сетке

На Рис. 16 изображен пример исследования сеточной сходимости расчетной модели кермета Ni-YSZ. При небольшом количестве тетраэдров, задействованных в построении конечноэлементной сетки, наблюдалась сильная зависимость решения задачи от их количества. При использовании сетки с количеством тетраэдров порядка  $10^7$  результаты расчета выходят на плато, следовательно вычислительный эксперимент следует проводить при этих настройках построения расчетной сетки.

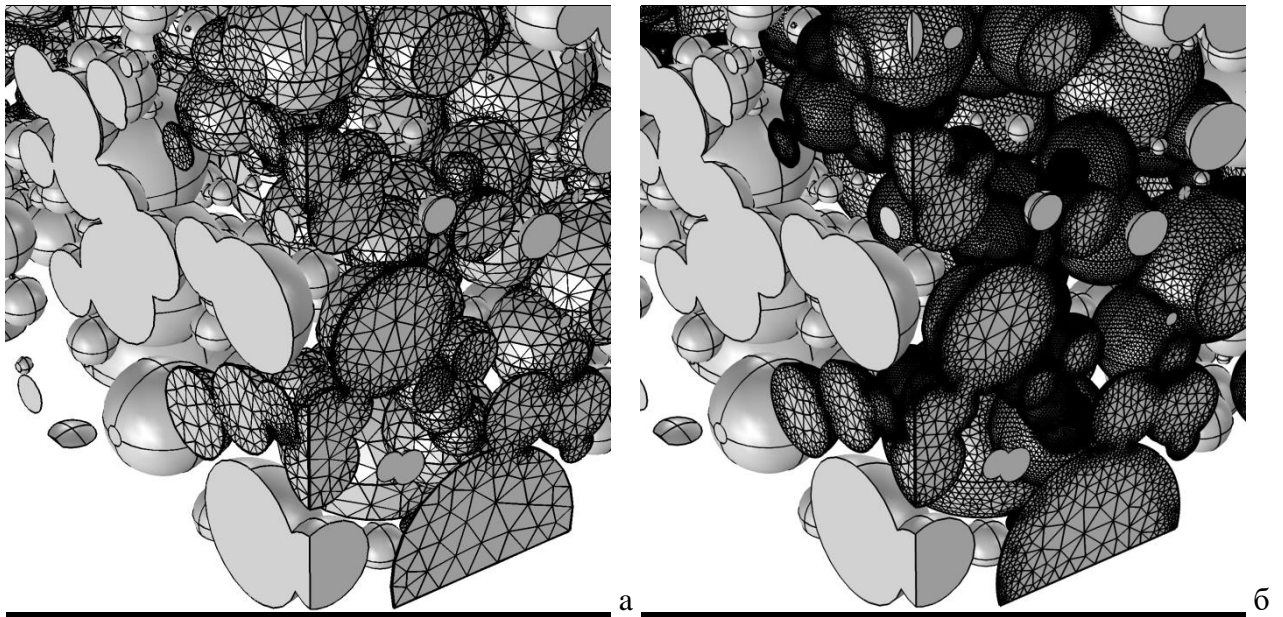


Рис. 17. Сетки конечных элементов для модели кермета Ni-YSZ. Сетка слева содержит  $2 \cdot 10^6$  тетраэдров (а), справа —  $9 \cdot 10^6$  (б)

На Рис. 17 видно различие между грубой и более подробной сетками — подробная сетка обеспечивает лучшее описание кривизны поверхностей и обеспечивает большую плотность конечных элементов в узких перешейках между сферами, где при расчете задачи будут максимальные плотности электрического тока. Общее время построения расчетной сетки для одной трехмерной модели до пяти рабочих дней. Расчет методом конечных элементов применялся в работах [135, 136].

### 2.10.2 Особенности расчета электропроводности моделей керметов Ni-YSZ

Перекрывающиеся сферы объединяются в частицы сложной формы и образуют связанный кластер — часть фазы Ni сложной формы, по которой возможна электропроводность между противоположными гранями расчетной области. Отдельно расположенные сферы и группы сфер образуют неактивные объемы фазы никеля. Для вычисления объемной доли связанного кластера фазы никеля в трехмерных моделях кермета Ni-YSZ использовался алгоритм Хошена-Копельмана [137]. В зависимости от содержания фазы никеля построенная сетка имела от 5 до 20 миллионов тетраэдров для описания геометрических особенностей.

Схематичное изображение модели приведено на Рис. 18. На двух противоположных гранях расчетной модели устанавливались граничные условия разности потенциалов в 1 В. На остальных поверхностях расчетной области и на границах фазы никеля применено граничное условие нулевого потока, что означает симметрию относительно боковых граней куба. Для

определения электропроводности трехмерной модели микроструктуры фазы никеля решается уравнение переноса

$$\nabla \cdot (-\sigma_{\text{объем}} \nabla \phi) = 0. \quad (11)$$

Здесь  $\sigma_{\text{объем}}$  — объемная проводимость никеля в условиях эксперимента по старению, равная при 800 °С —  $2.38 \cdot 10^6$  См/м [2].

Эффективное электрическое сопротивление  $R_{\text{eff}}$  структуры рассчитывается с использованием закона Ома. Для каждой микроструктуры соответствующей кермету Ni-YSZ после эксперимента по старению генерировалось и рассчитывалось по 5 трехмерных моделей. Результаты моделирования эффективной проводимости усреднялись. Машинное время расчета составляло от 30 до 60 минут.

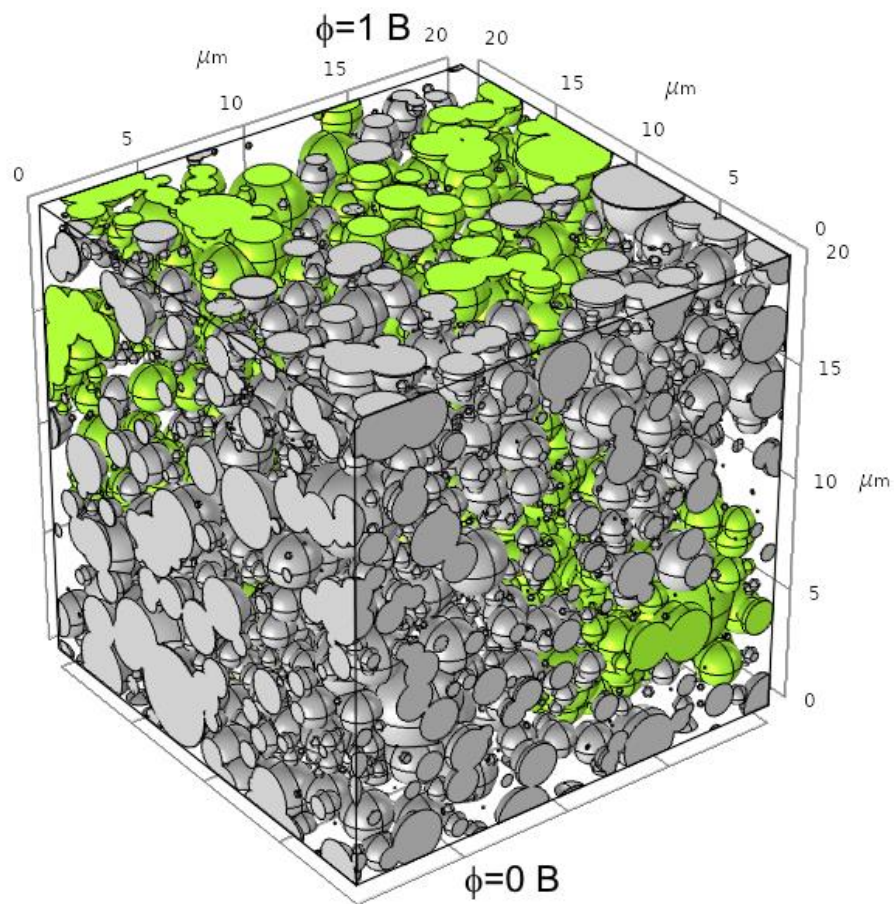


Рис. 18. Схематичная модель расчета эффективной проводимости методом конечных элементов. Зеленым цветом выделен связанный кластер фазы никеля

### 2.10.3 Особенности расчета электропроводности моделей композитов



Трехмерные модели композитов позволяют рассчитывать их эффективную проводимость с учетом проводимости межфазного слоя между зёрнами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Рассмотрим модель композита, состоящего из зёрен двух различных фаз с проводимостью  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  и пор. Проводимость межфазного слоя  $\sigma_3$  — неизвестная величина, параметр, влияющий на общую проводимость трехмерной модели. Протяженность межфазного слоя зависит от относительных объемов фаз, размеров зёрен и их взаимного расположения. Изменения этих параметров в соответствии с фактической микроструктурой композитов будут менять эффективную проводимость модели композита, которую можно рассчитать с помощью метода конечных элементов.

Удельная электропроводность, измеренная экспериментально для отдельных фаз, задавалась для геометрических объектов, моделирующих фазы композита. Значения удельной проводимости фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  были установлены соответственно  $\sigma_1 = 2.89 \cdot 10^{-5}$  и  $\sigma_2 = 5.39 \cdot 10^{-7}$  См/м, что соответствует экспериментально измеренным значениям проводимости при 730 °С. Результаты моделирования прохождения электрического тока в трех перпендикулярных направлениях усреднялись. Для расчета эффективной проводимости к противоположным граням модели применялись граничные условия нулевого потенциала и электрического тока величиной  $10^{-7}$  А. На остальных гранях модели применялось условие нулевого потока — симметрии относительно боковых граней. Процедура построения конечно-элементной сетки применялась ко всему объему трехмерной модели за исключением пор. Использована неструктурированная сетка с тетраэдрическими элементами, построенная с помощью триангуляции Делоне [133, 134].

### 3 Результаты и обсуждение

#### 3.1 Деградация керметов Ni-YSZ в условиях длительных испытаний в атмосферах $H_2+H_2O$

##### 3.1.1 Деградация электропроводности

Для анализа деградационных явлений в керметах Ni-YSZ были использованы данные из статей [5, 138] полученные на экспериментальной установке, описанной ранее (раздел 2.2). Измерение проводили в двух параллелях на образцах предоставленных Forschungszentrum Jülich (раздел 2.1). Измерения электросопротивления кермета Ni-YSZ проводили в течение 3000 часов при температурах ( $T = 700, 750$  и  $800$  °C) в атмосфере влажного водорода ( $P_{H_2O} = 3, 45$  и  $80$  об. %). Изменение относительного сопротивления показано на Рис. 19. Экспериментальные данные приведены в форме изменения от времени выдержки сопротивления кермета отнесенного к начальному значению. За начальный момент времени принято достижение референтными образцами температуры эксперимента после процедуры восстановления.

В четырех экспериментальных условиях наблюдалась значительная деградация электросопротивления. В то же время образцы, которые выдерживались в условиях с объемным содержанием  $H_2O$  80% и температурах 700 и 750 °C, не показали значительной деградации. Временные зависимости относительного сопротивления с заметной степенью деградации хорошо описываются экспоненциальной функцией затухания, соответствующей линейной комбинации двух экспоненциальных функций:

$$\rho = A_0 - A_1 \cdot \exp(-t / \tau_1) - A_2 \cdot \exp(-t / \tau_2), \quad (12)$$

где  $A_0$  — электрическое сопротивление никель-кермета, когда оба процесса деградации завершены,  $A_1$  и  $A_2$  — предэкспоненциальные коэффициенты для первого и второго процессов деградации соответственно, а  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена релаксации первого и второго процессов деградации, соответственно. В условиях  $T = 700$  и  $750$  °C с 80 об. % водяного пара образцы Ni-YSZ не показали значительного ухудшения электропроводности. Аппроксимированные зависимости деградации электросопротивления представлены на рисунке Рис. 20.

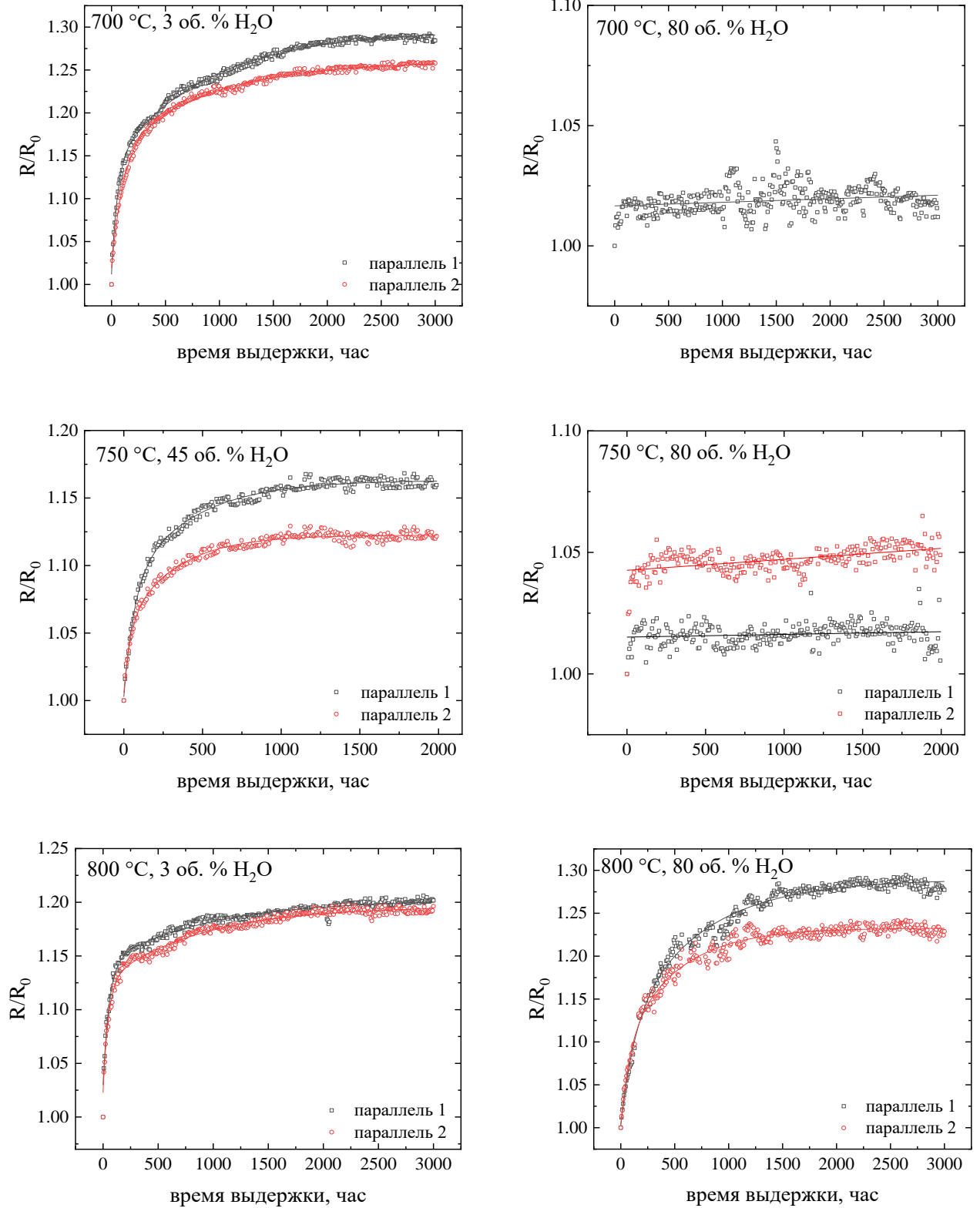


Рис. 19. Относительное электрическое сопротивление керметов Ni-YSZ в зависимости от времени выдержки. Температура и содержание H<sub>2</sub>O в атмосфере H<sub>2</sub> указаны на рисунках.  $R_0$  — сопротивление образца в начальный момент времени

Результаты обработки зависимости электросопротивления образцов от времени экспоненциальной функцией затухания с двумя слагаемыми

атмосфера		Т °С	Время выдержки образца (час)	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	τ <sub>1</sub> (h)	A <sub>2</sub>	τ <sub>2</sub> (h)	R <sup>2</sup> коэфф.
H <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %								
97	3	700	300, 1000, 3000	1.29587 ± 9E-5	-0.1310 ± 4E-4	56 ± 0.3	-0.1535 ± 2E-4	882 ± 2	0.9946
				1.26100 ± 8E-5	-0.1362 ± 3E-4	108.8 ± 0.4	-0.1057 ± 2E-4	898 ± 3	0.9962
55	45	750	300, 1000, 2000	1.16318 ± 7E-5	-0.0807 ± 5E-4	64.6 ± 0.7	-0.0800 ± 5E-4	410 ± 3	0.9962
				1.12248 ± 4E-5	-0.0481 ± 4E-4	40.6 ± 0.7	-0.0688 ± 4E-4	314 ± 2	0.9788
97	3	800	300, 1000, 3000	1.20247 ± 9E-5	-0.1136 ± 4E-4	55.8 ± 0.3	-0.0594 ± 1E-4	937 ± 6	0.9792
				1.19627 ± 8E-5	-0.1031 ± 4E-4	48.2 ± 0.3	-0.0708 ± 1E-4	859 ± 4	0.9829
20	80	800	300, 1000, 3000	1.2895 ± 2E-4	-0.108 ± 1E-3	124 ± 2	-0.1798 ± 1E-4	694 ± 5	0.9846
				1.23280 ± 9E-5	-0.0881 ± 9E-4	81.3 ± 1.6	-0.1416 ± 9E-4	496 ± 3	0.9756

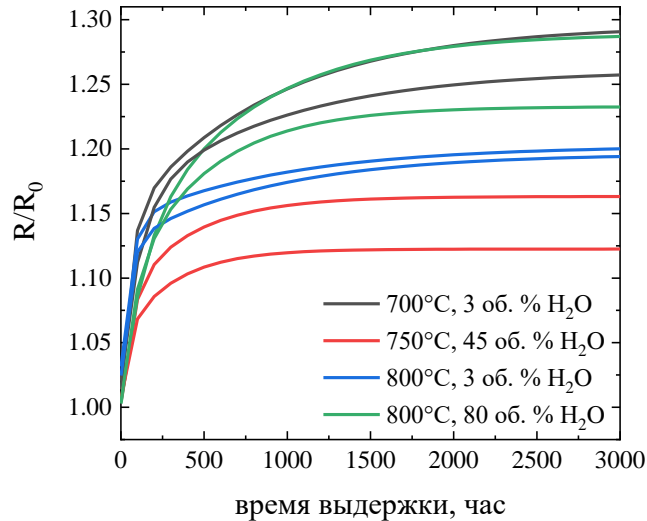


Рис. 20. Аппроксимированные временные зависимости относительного электрического сопротивления образцов керметов Ni-YSZ. Температура и объемное содержание H<sub>2</sub>O в атмосфере H<sub>2</sub> указаны на рисунках. R<sub>0</sub> — сопротивление образца в начальный момент времени

Зависимость величины деградации проводимости кермета Ni-YSZ от условий выдержки имеет сложный характер. При влажности водорода 3 об. % кермет, выдержанный при температуре 700 °С, показывает большую степень деградации, чем кермет, выдержанный при



температуре 800 °С. При влажности водорода 80% наблюдается обратная тенденция: кермет, выдержанный при температуре 800 °С, показывает высокую степень деградации, а при температурах 700 и 750 °С — деградация практически отсутствует. Это указывает на многостадийный характер протекающих процессов, по-разному влияющих на микроструктуру керметов в зависимости от условий эксперимента. Для понимания природы изучаемых явлений перейдем к изучению микроструктуры образцов-свидетелей.

### 3.1.2 Деградация микроструктуры

Сложная зависимость величины деградации проводимости кермета от условия эксперимента приводит к необходимости изучить более детально изменения, происходящие в микроструктуре образцов. Для этого после 300, 1000 и 3000 (2000 для  $T = 750$  °С) часов извлекали по два образца-свидетеля, микроструктуру которых изучали методами РЭМ и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Параметры микроструктуры определяли при помощи разработанной методики (раздел 2.8).

Исходные изображения РЭМ и результат сегментации для всех времен экспозиции и условий представлены на Рис. 21 – Рис. 26. Благодаря методике (раздел 2.8.2) удалось достичь контрастирования между фазами кермета на изображениях РЭМ в режиме излучения вторичных электронов: фаза Ni темная, фаза YSZ — светлая.

При визуальной оценке микроструктуры видно, что микроструктура фазы YSZ практически не изменяется при выдержке во всех выбранных условиях. Наименьшие изменения в микроструктуре фазы Ni характерны для образца после 3000 часов выдержки при 700 °С и 80 об. % влажности водорода. В образцах-свидетелях, выдержанных при других условиях, наблюдается появление крупных участков фазы Ni. В условиях  $T = 750$  °С и 80 об. % влажности крупные частицы появляются только на фотографиях образцов после 2000 часов выдержки, после 300 и 1000 часов микроструктура мало отличается от референтного образца. Наиболее «рыхлая» микроструктура (с максимальной долей и средним размером пор) наблюдается для 800°С и 80 об. % влажности водорода.

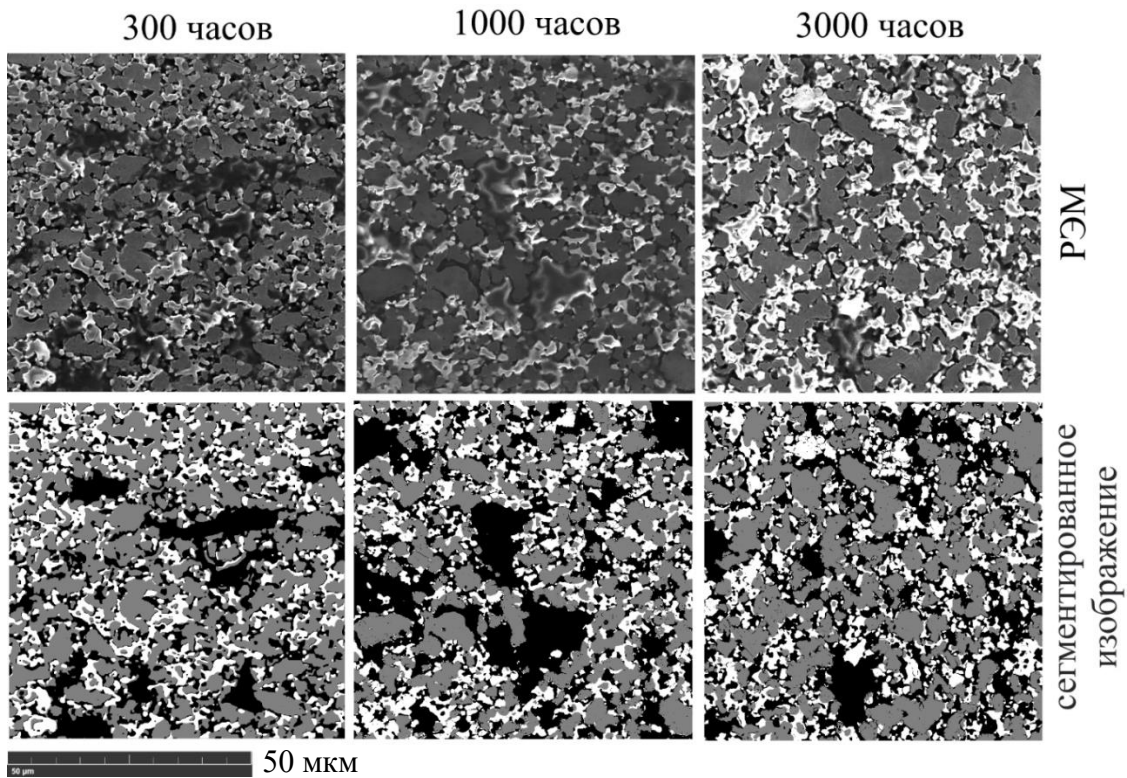


Рис. 21. РЭМ изображения керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 3000 часов выдержки при 700°C в атмосфере 97% H<sub>2</sub> + 3% H<sub>2</sub>O: сверху исходные фотографии; снизу результат сегментации.

Светлые пиксели — YSZ; серые — Ni; темные — поры

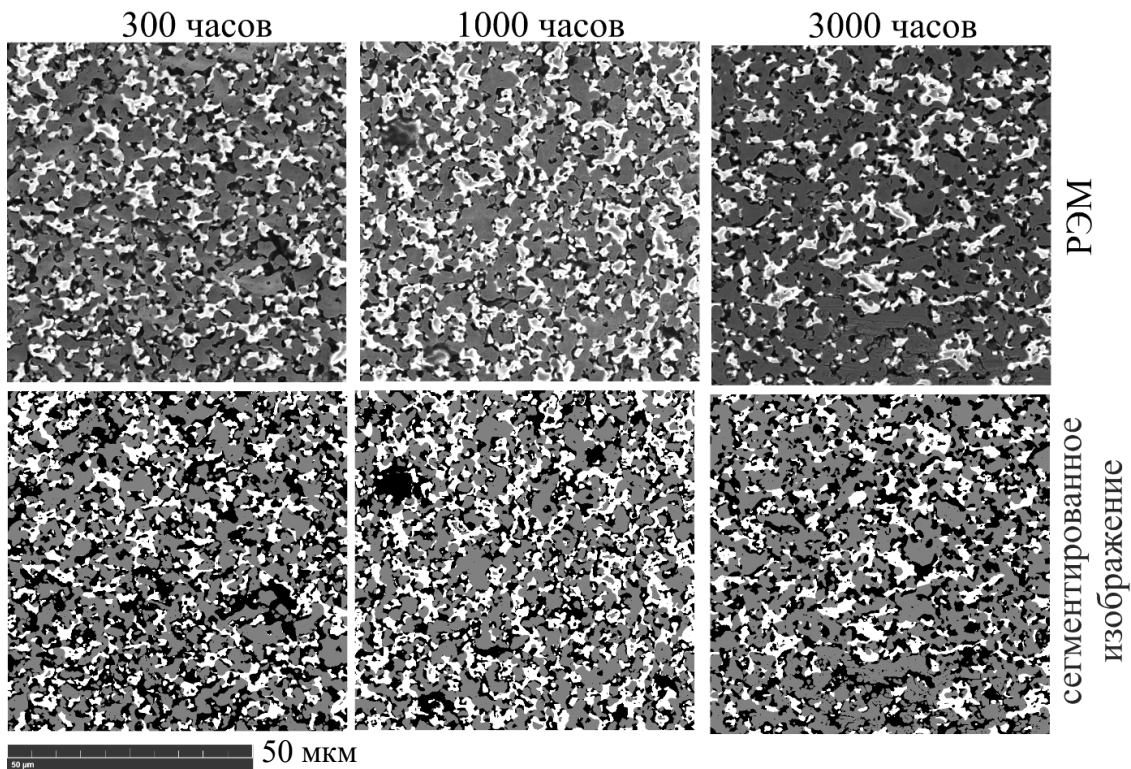


Рис. 22. РЭМ изображения керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 3000 часов выдержки при 700°C в атмосфере 20% H<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub>O: сверху исходные фотографии; снизу результат сегментации.

Светлые пиксели — YSZ; серые — Ni; темные — поры



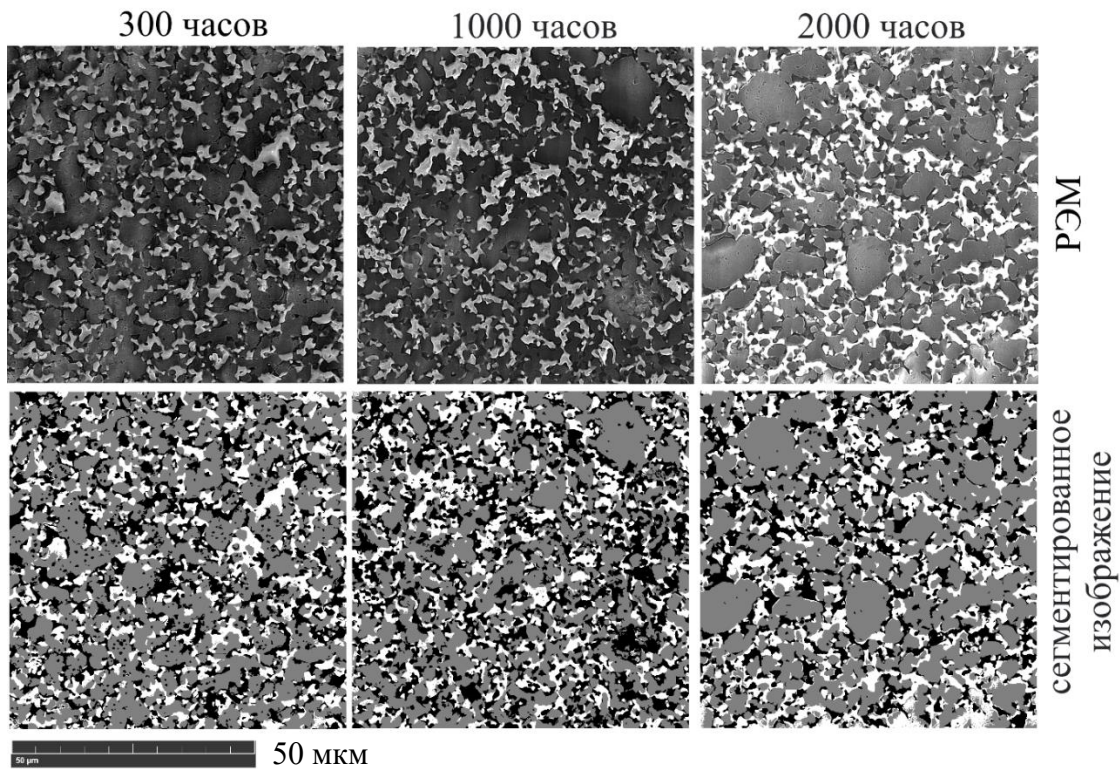


Рис. 23. РЭМ изображения керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 2000 часов выдержки при 750 °С в атмосфере 55%  $\text{H}_2$  + 45%  $\text{H}_2\text{O}$ : сверху исходные фотографии; снизу результат сегментации. Светлые пиксели — YSZ; серые — Ni; темные — поры

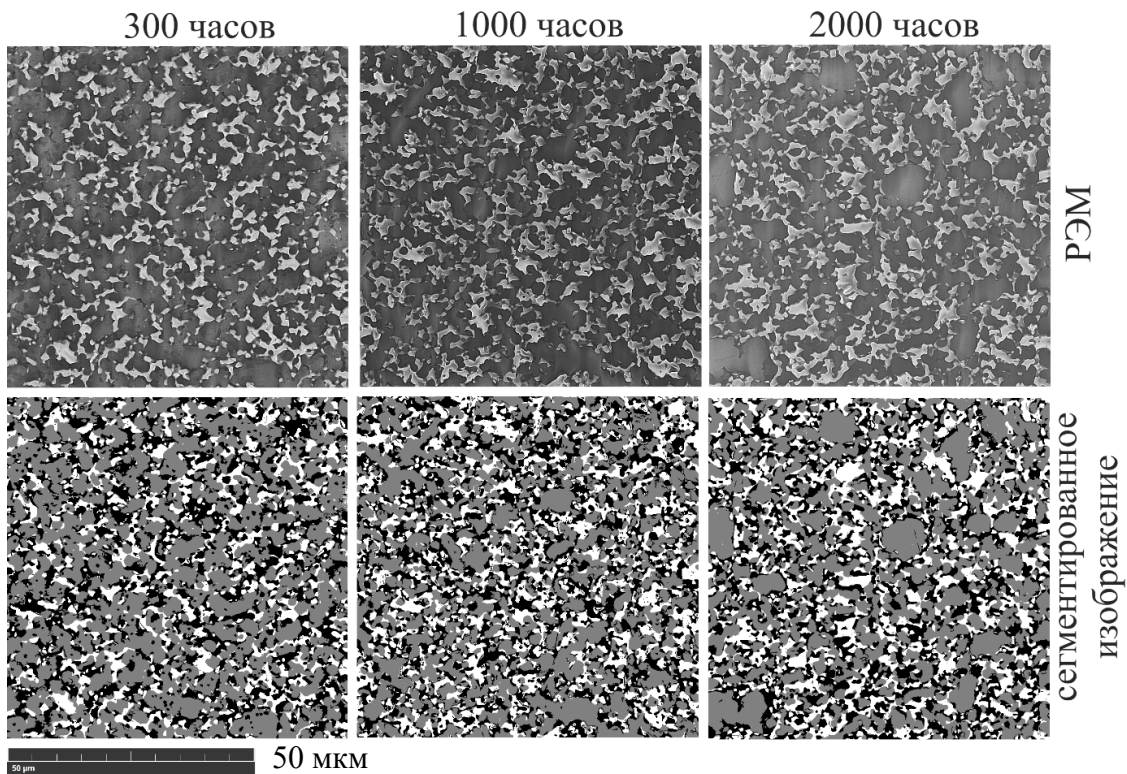


Рис. 24. РЭМ изображения керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 2000 часов выдержки при 750 °С в атмосфере 20%  $\text{H}_2$  + 80%  $\text{H}_2\text{O}$ : сверху исходные фотографии; снизу результат сегментации. Светлые пиксели — YSZ; серые — Ni; темные — поры



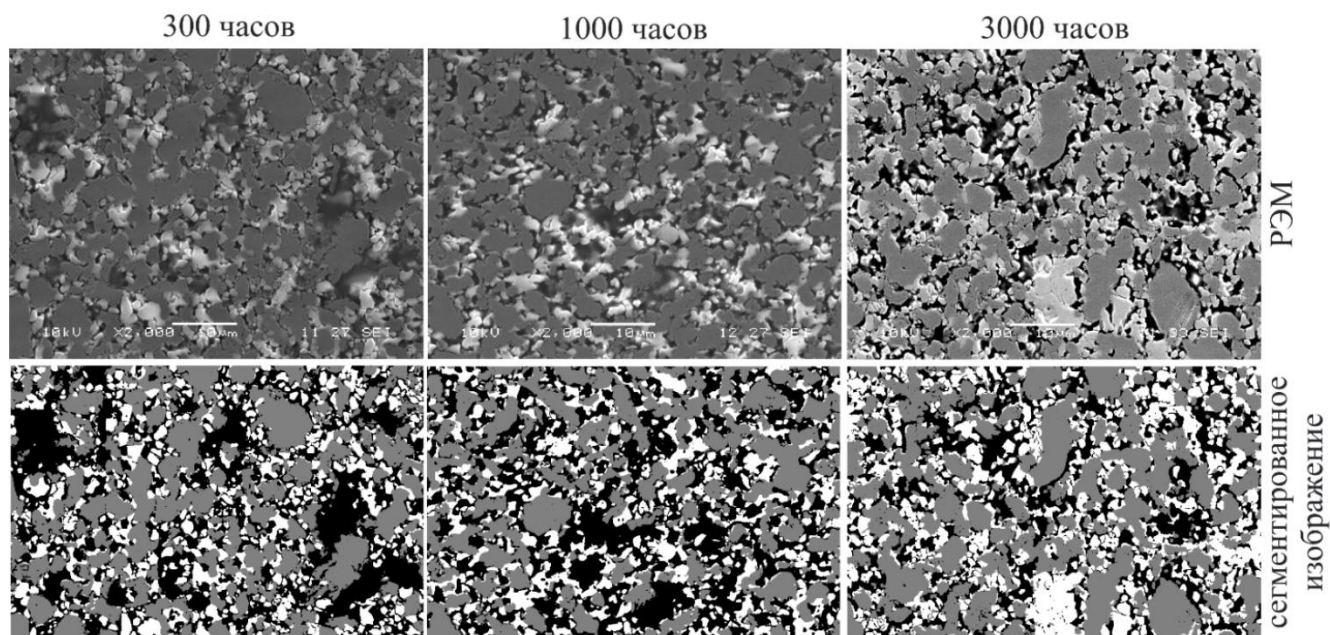


Рис. 25. РЭМ изображения керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 3000 часов выдержки при 800 °С в атмосфере 97%  $H_2$  + 3%  $H_2O$ : сверху – исходные фотографии; снизу – результат сегментации. Светлые пиксели — YSZ; серые — Ni; темные — поры

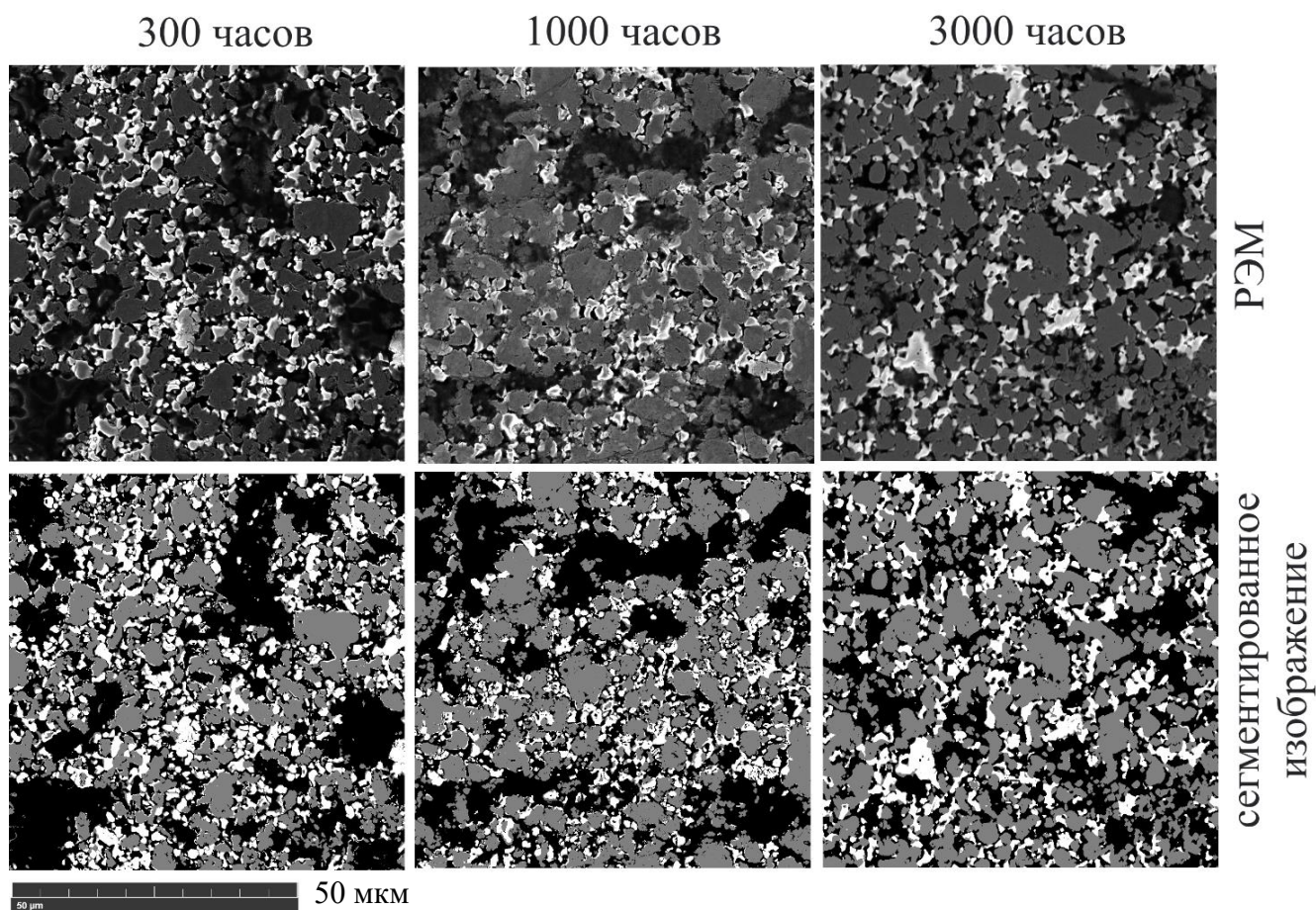


Рис. 26. РЭМ изображения керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 3000 часов выдержки при 800 °С в атмосфере 20%  $H_2$  + 80%  $H_2O$ : сверху исходные фотографии; снизу результат сегментации. Светлые пиксели — YSZ; серые — Ni; темные — поры

Предварительный анализ показывает довольно сложный характер изменения скоростей процессов, ответственных за деградацию несущих керметов Ni-YSZ в зависимости от температуры и влажности водорода. Для детального описания изменений микроструктуры необходимо провести количественную оценку параметров. Сегментированное изображение микрофотографий РЭМ позволяет путем определения доли черных пикселей рассчитать пористость. Использование разработанной методики (раздел 2.8.3) и алгоритма Ostu [115] для определения порога бинаризации позволяет автоматизировать процесс и сделать его независимым от субъективности исследователя. Эволюция пористости подложек в течение эксперимента представлена на Рис. 27. Пористость увеличивалась в течение первых 300 часов выдержки при 700 и 800 °С. Сложное поведение пористости во времени, может быть, связано как минимум с двумя конкурирующими процессами. Первый процесс приводит к увеличению пористости в течение первых 300 часов воздействия. Второй процесс развивается заметно более медленно и вызывает уменьшение пористости. Предположительно эти процессы связаны с улетучиванием фазы никеля и укрупнением частиц соответственно.

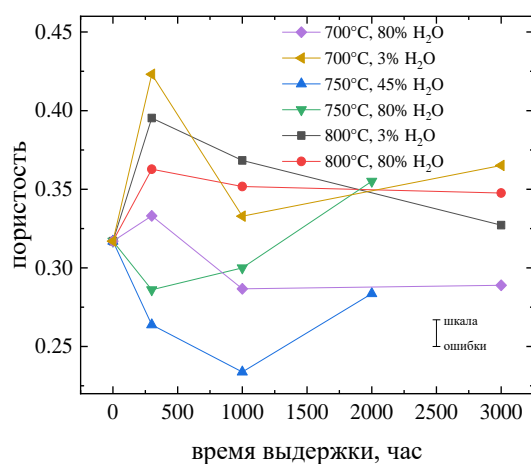
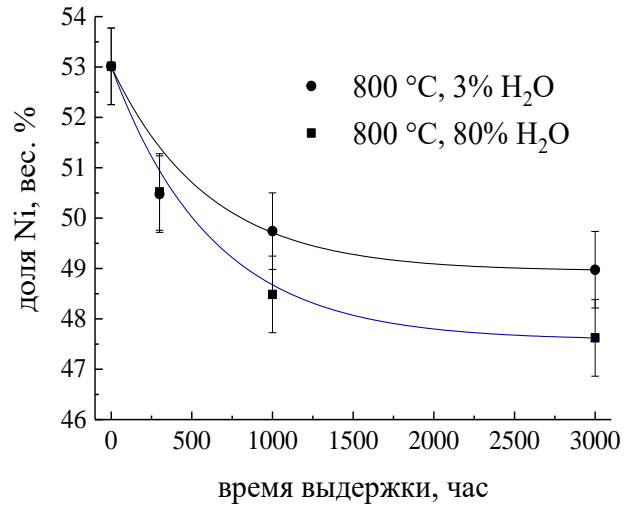
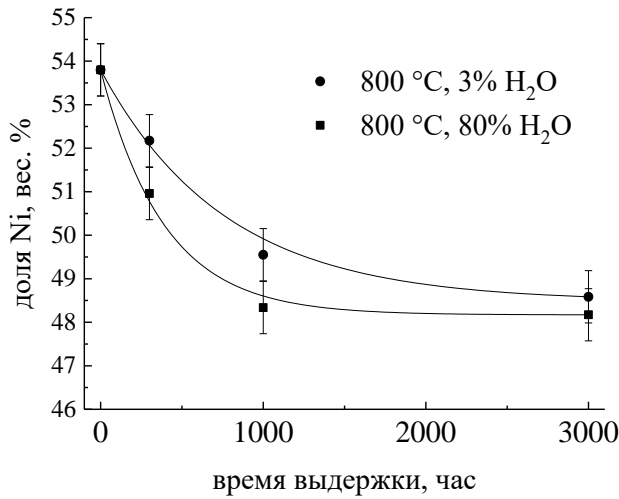


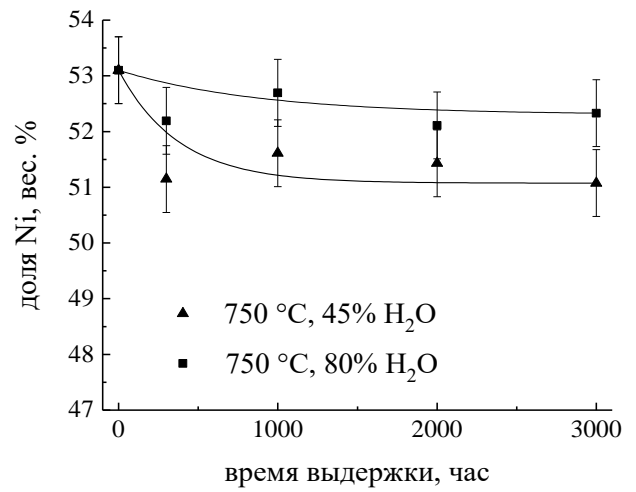
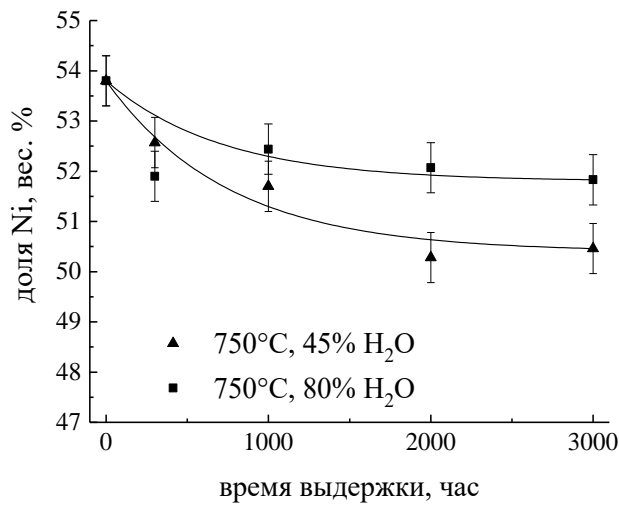
Рис. 27. Изменение пористости кермета Ni-YSZ со временем выдержки. Температура и объемное содержание H<sub>2</sub>O в атмосфере H<sub>2</sub> указаны на рисунках

Перейдем к рассмотрению содержания Ni в кермете, которое определяется как доля серых пикселей на сегментированных изображениях. На Рис. 28 представлены зависимости содержания никеля в образцах-свидетелях как функция времени при различных условиях испытаний. Для проверки полученных результатов и обоснования методики получения контраста на микрофотографиях между фазами кермета, основанной на различии в проводимости Ni и YSZ, содержание Ni также было определено независимым методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Оба метода дают согласующиеся результаты, что позволяет анализировать влияние обоих факторов: температуры и влажности водорода, на концентрацию никеля в кермете.



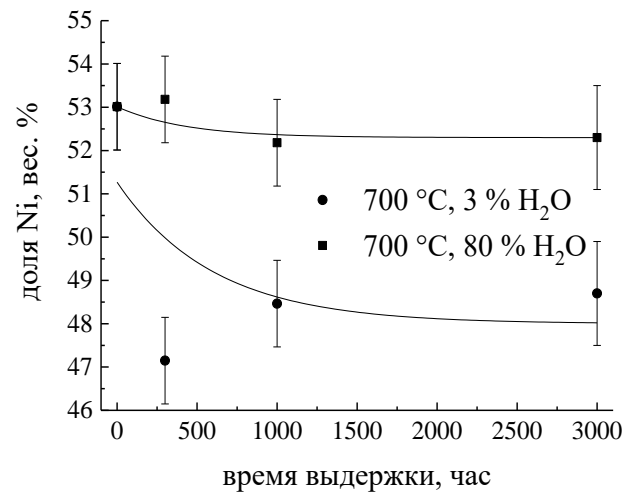
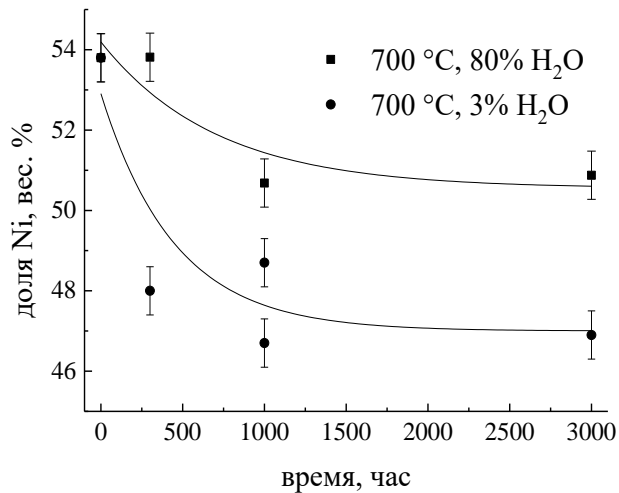
а

б



в

г



д

е

Рис. 28. Зависимость массовой доли никеля в кермете Ni-YSZ в зависимости от времени выдержки при различных температурах испытаний: (а, б) 800 °C; (в, г) 750 °C; (д, е) 700 °C; по результатам анализа изображений (а, в, д) и рентгено-флуоресцентного спектрального анализа (б, г, е)



При высокой влажности водорода никель испаряется активно, и этот процесс тем более выражен, чем выше температура. Для значения влажности водорода 3 об. % наблюдается совершенно противоположная тенденция: никель более активно испаряется при более низкой температуре.

Изменение значений содержания Ni по данным рентгено-флуоресцентного спектрального анализа более плавное, чем изменение по результатам анализа изображений. Метод рентгено-флуоресцентного спектрального анализа показывает данные, полученные из объема образца, а анализ изображений зависит от выбора области съемки. В дальнейшей работе использованы данные по содержанию Ni, полученные методом рентгено-флуоресцентного спектрального анализа. На Рис. 29 показан сводный график изменения содержания никеля. Видно, что наибольшее уменьшение содержания Ni произошло в условиях при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  при влажности 3 и 80 об.% и при  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  при влажности 3 об. %. Наиболее активно испарение Ni происходит в течение первых 1000 часов деградации. Этот факт связан с наличием мелких частиц Ni, наиболее легко переходящих в летучие соединения. После 1000 часов процесс испарения Ni замедляется.

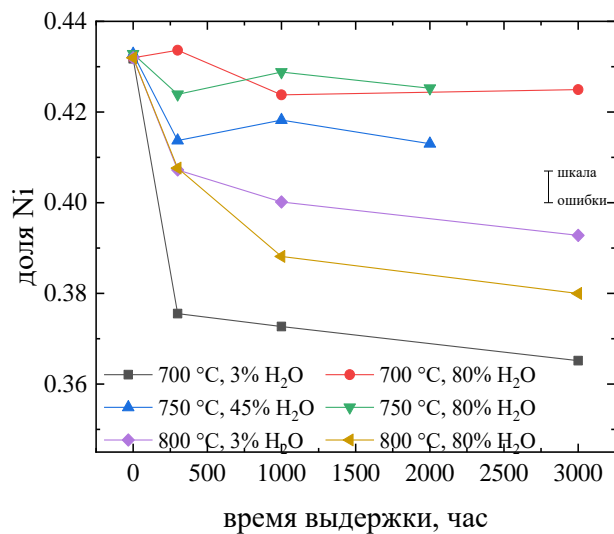


Рис. 29. Изменение объемной доли Ni в зависимости от времени выдержки. Температура и объемное содержание H<sub>2</sub>O в атмосфере H<sub>2</sub> указаны на рисунках

Чтобы получить информацию об эволюции размеров частиц, для всех образцов была определена функция непрерывного распределения размеров частиц (сPSD) (раздел 2.8.4). Использование разработанной нами методики позволяет проанализировать как размеры частиц фазы Ni, так и фазы YSZ. На Рис. 30 приведена функция сPSD фазы YSZ для образцов-свидетелей, выдержанных при температуре 800 °C и содержании H<sub>2</sub>O 80 об. %. По критерию Колмогорова-Смирнова [127] эти функции принадлежат одному закону распределения. Это

подтверждает сделанное ранее предположение, что микроструктура YSZ не меняется за время испытаний в условиях эксперимента. Следовательно деградация микроструктуры и электросопротивления кермета Ni-YSZ главным образом связаны с изменениями в микроструктуре фазы Ni.

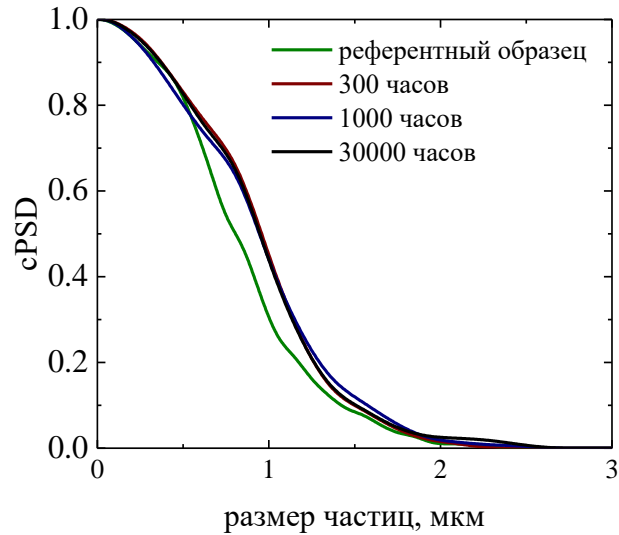


Рис. 30. Пример непрерывного распределения размеров частиц для фазы YSZ кермета Ni-YSZ выдержанного при условиях  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  содержания  $\text{H}_2\text{O}$  80 об. %

Рассмотрим сPSD фазы Ni для всех условий эксперимента представленные на Рис. 31. На графиках значению сPSD = 0.5 соответствует средний размер частиц, значению сPSD = 0.05 соответствует размер наиболее крупных частиц и значению сPSD = 0.9 соответствует размер наиболее мелких частиц исследуемой микроструктуры. Наибольшая разница в распределениях образцов с разной выдержкой наблюдается в условиях, где зафиксирована наибольшая степень деградации электропроводности:  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$  при 3 об. % влажности и  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  при 80 об. % влажности. В этих условиях меняется доля участков всех размеров на каждом временном шаге выдержки. Доля мелких участков (сPSD = 0.9) практически не меняется во всех экспериментальных условиях.

Зависимость размеров частиц Ni в кермете Ni-YSZ от времени выдержки в различных условиях представлена на Рис. 32. Для сравнения приведен диаметр частиц при значениях функции сPSD = 0.5 (математическое ожидание, соответствующее среднему значению) и 0.05, что соответствует наиболее крупным участкам. Можно отметить общую тенденцию увеличения диаметра частиц никеля со временем. Наиболее явно процесс укрупнения проявляется для наиболее крупных участков. Из Рис. 32б видно, что изменения в размере крупных частиц никеля от времени практически отсутствуют только при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  и влажности 80 об. %, а наиболее выражен процесс появления крупных участков на временах после 1000 часов выдержки, что хорошо соотносится с микроизображениями. В случае выдержки при условиях



$T = 800^\circ\text{C}$  с 80 об. % влажности наиболее крупные участки с размером более 5 мкм зафиксированы при анализе РЭМ образца-свидетеля после 1000 часов выдержки, и не наблюдались на снимках образцов после 3000 часов.

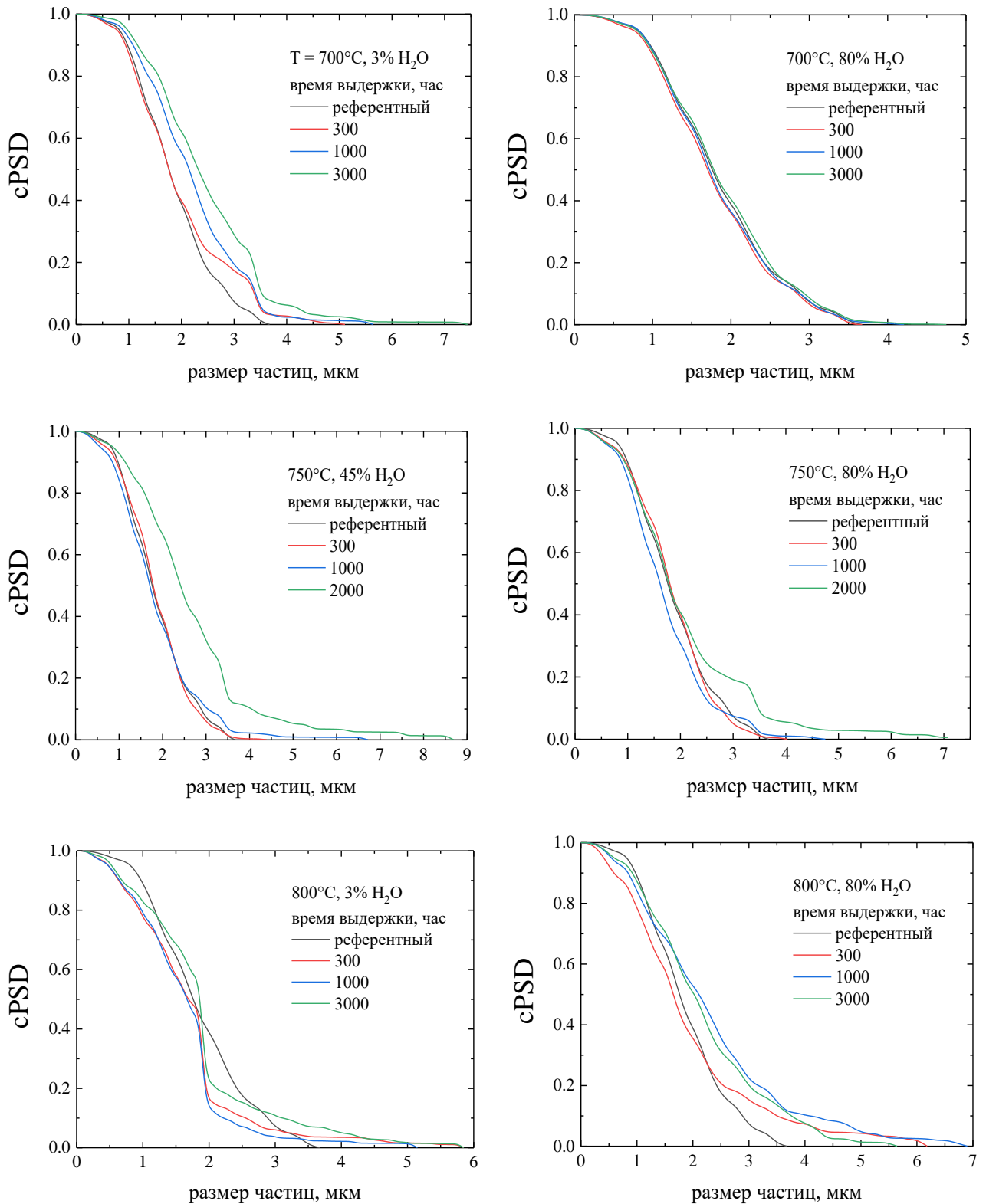
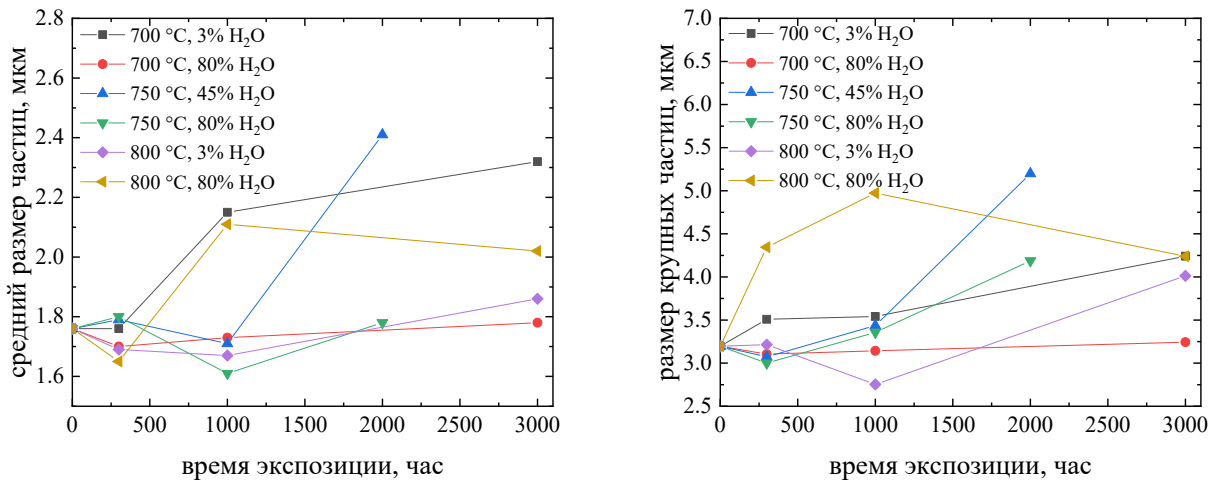


Рис. 31. Эволюция непрерывного распределения размеров частиц во время длительных испытаний. Температура и объемное содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере  $\text{N}_2$  указаны на рисунках



а

б

Рис. 32. Характерные размеры частиц в микроструктуре Ni-YSZ подложек в зависимости от времени экспозиции: а) средний размер частиц  $s_{PSD} = 0.5$ , б) размер наиболее крупных частиц  $s_{PSD} = 0.05$

Исходя из анализа изменения размеров частиц со временем можно сделать вывод об укрупнении участков фазы Ni, которое наблюдается преимущественно в диапазоне времен от 1000 до 3000 часов. Это укрупнение участков свидетельствует об огрублении микроструктуры кермета Ni-YSZ и может быть вызвано такими процессами как поверхностная диффузия, диффузионное распространение фазы и/или переконденсация.

Таким образом, анализ микроструктуры позволил нам выявить два процесса ответственных за деградацию кермета Ni-YSZ. Первый процесс — уменьшение содержания Ni преимущественно на временах до 1000 часов. Второй — огрубление микроструктуры Ni преимущественно на временах после 1000 часов. Эти процессы в зависимости от условий эксперимента, времени выдержки и, по-видимому, микроструктуры начального образца могут иметь разную интенсивность и по-разному влиять на электропроводность керметов: приводить как к формированию более широких путей протекания электрического тока, так и к их утоньшению и разрыву. Для дальнейшего изучения деградации микроструктуры необходимо изучение параметров трехмерных моделей микроструктур.

### 3.1.3 Трехмерное моделирование микроструктуры

Оригинальный метод, основанный на предположении об изотропии микроструктуры, использовали для построения трехмерной модели микроструктуры кермета Ni-YSZ из двумерных изображений РЭМ (раздел 2.9). Основная идея подхода к моделированию —

случайное заполнение трехмерной среды сферами, с контролируемым распределением по размерам.

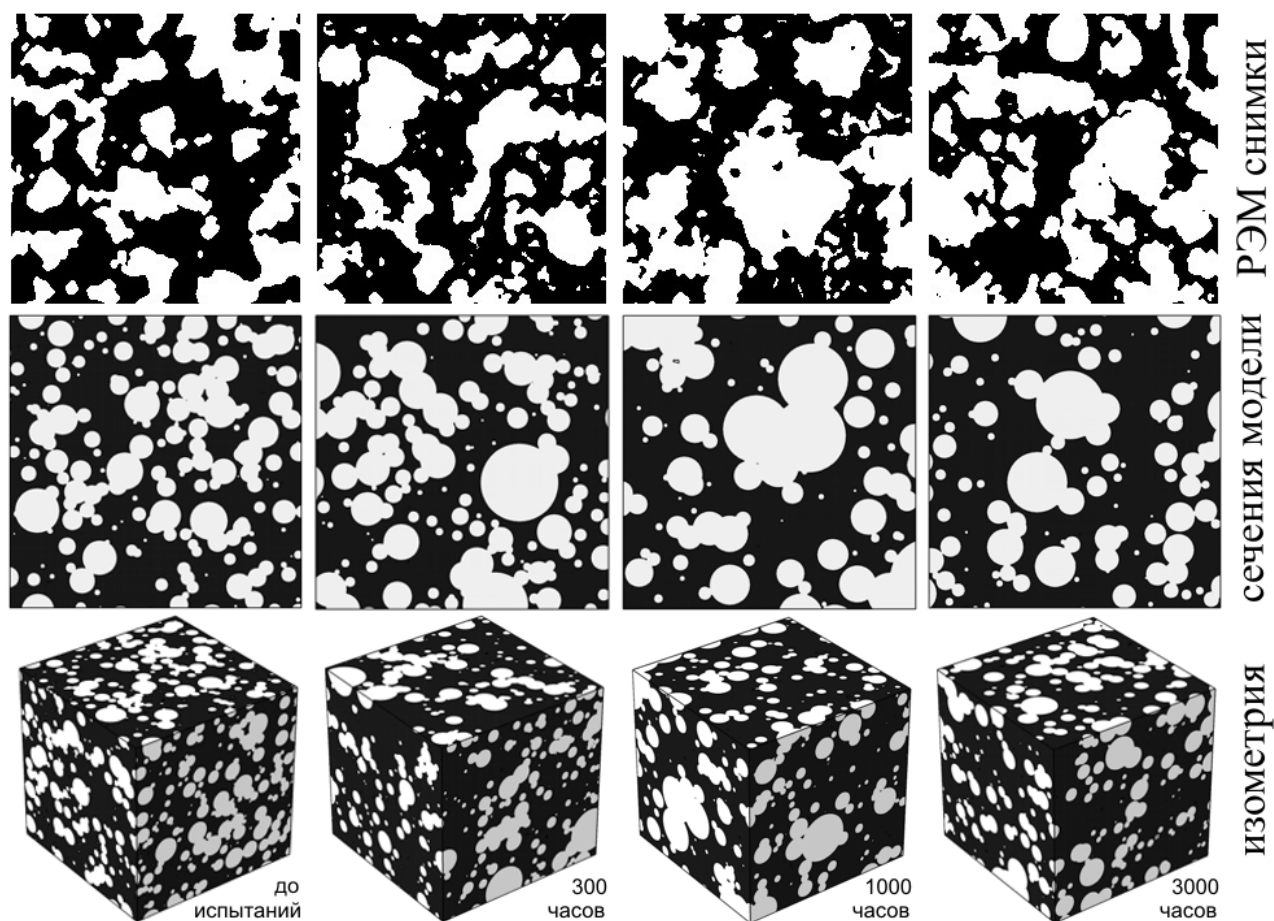


Рис. 33. Обработанные микрофотографии (первая строка), сечения трехмерных моделей (вторая строка) и изометрия моделей микроструктуры никелевой фазы кермета Ni-YSZ до длительных испытаний и после 300, 1000, 3000 часов выдержки в условиях  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 80 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Линейный размер изображений 20 мкм

Для образца, испытанного в условиях  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 80 об. % влажности, на Рис. 33 приведено сравнение обработанных микрофотографий двумерных сечений модели и изометрии трехмерной модели. Сечения модели характеризуются функциями cPSD которые по критерию Колмогорова-Смирнова [127] принадлежат одному закону распределения с функциями cPSD рассчитанными из анализа микрофотографий керметов. Объемная доля Ni соответствует доле никеля на двумерных микрофотографиях. Кроме соответствия параметров микроструктуры, сравнение которых лежит в основе метода трехмерного моделирования, присутствует и визуальная схожесть между обработанными изображениями РЭМ и сечениями трехмерных моделей. Прослеживается и изменение размера наиболее крупных участков. На Рис. 32б для условий  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 80 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  видно, что наиболее крупные частицы наблюдаются на микрофотографиях после 1000 часов выдержки, а на микрофотографиях, соответствующих

3000 часам — размер самых крупных частиц уменьшился. Аналогичное поведение продемонстрировано на сечениях трёхмерной модели. По-видимому, в этих экспериментальных условиях после 1000 часов процесс уменьшения содержания Ni оказывает существенное влияние на всем диапазоне времен.

Трёхмерная модель референтного образца кермета Ni-YSZ показана на Рис. 34. Сферы, моделирующие отдельные частицы никеля, объединяются в одну протяжённую извилистую частицу сложной формы. Для описания связности микроструктуры фазы никеля использован объёмный параметр связности — доля связанного кластера частиц никеля в общем объеме модели. Под понятием «связанный кластер» принимается частица сложной формы, соединяющая противоположные стороны модели. Объёмная доля связанного кластера в трёхмерных моделях рассчитывалась с использованием алгоритма Хошена-Копельмана [137]. Доля изолированных частиц никеля, закрашенных серым цветом, составляет для данной микроструктуры около 0.05 от общего смоделированного объема, при доле связанного кластера  $\sim 0.37$ . Остальное пространство кубической области модели занимают поры и фаза YSZ.

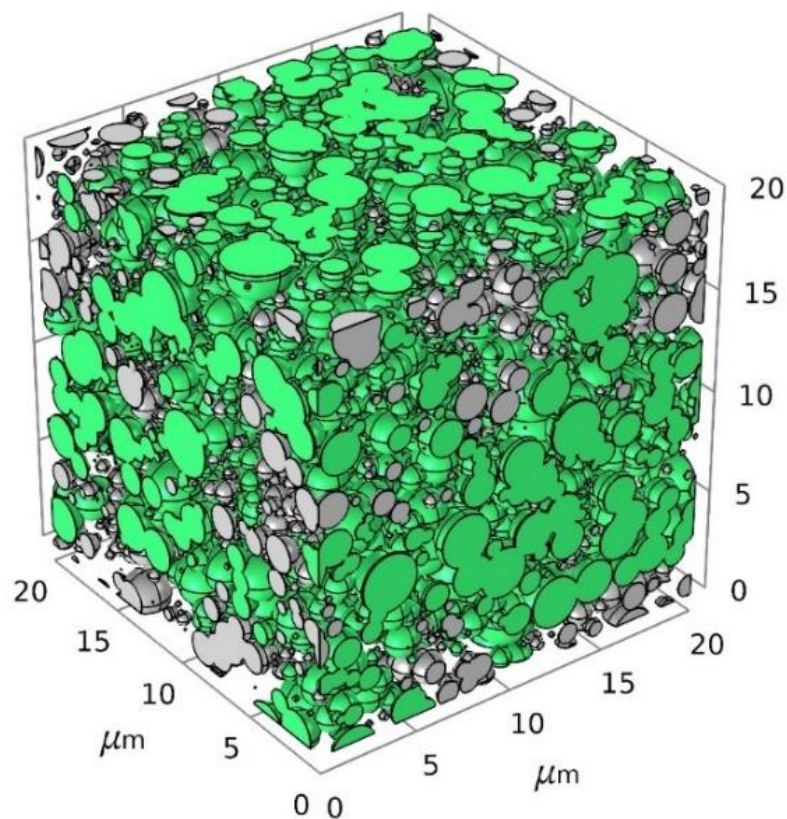


Рис. 34. Трёхмерная модель фазы никеля референтной микроструктуры. Области пор и YSZ скрыты, зеленый – связанный кластер, серый изолированные частицы

Рассмотрим трёхмерные модели для образцов свидетелей после деградации в течение 300, 1000 и 3000 часов на Рис. 35 –Рис. 37. Изменение содержания Ni, средний размер частиц, количество и размер наиболее крупных кластеров частиц для всех моделей соответствуют



параметрам, определенным в ходе анализа микрофотографий. Зеленым цветом выделен связанный кластер Ni, доля и морфология которого меняется в зависимости от условий эксперимента и времени выдержки. Изменение в преобладающем цвете изображений моделей с увеличением времени выдержки образцов кермета Ni-YSZ в соответствующих моделях говорит о том, что уменьшается доля связанного кластера (зеленый цвет) и увеличивается доля изолированных частиц (серый цвет). Зависимость объемной доли связанного кластера от времени экспозиции показана на Рис. 38а. В микроструктуре с максимальной степенью деградации доля связанного кластера уменьшилась примерно в полтора раза по сравнению с микроструктурой референтного образца. Изменение доли изолированных частиц, показанное на Рис. 38б, имеет противоположную тенденцию. Для керметов Ni-YSZ в условиях 700 °С и 3 об. % воды; 700 °С и 80 об. % воды; и 800 °С и 3 об. % воды наблюдается уменьшение доли изолированных частиц никеля после 1000 часов с одновременным уменьшением доли связанного кластера и укрупнением частиц.

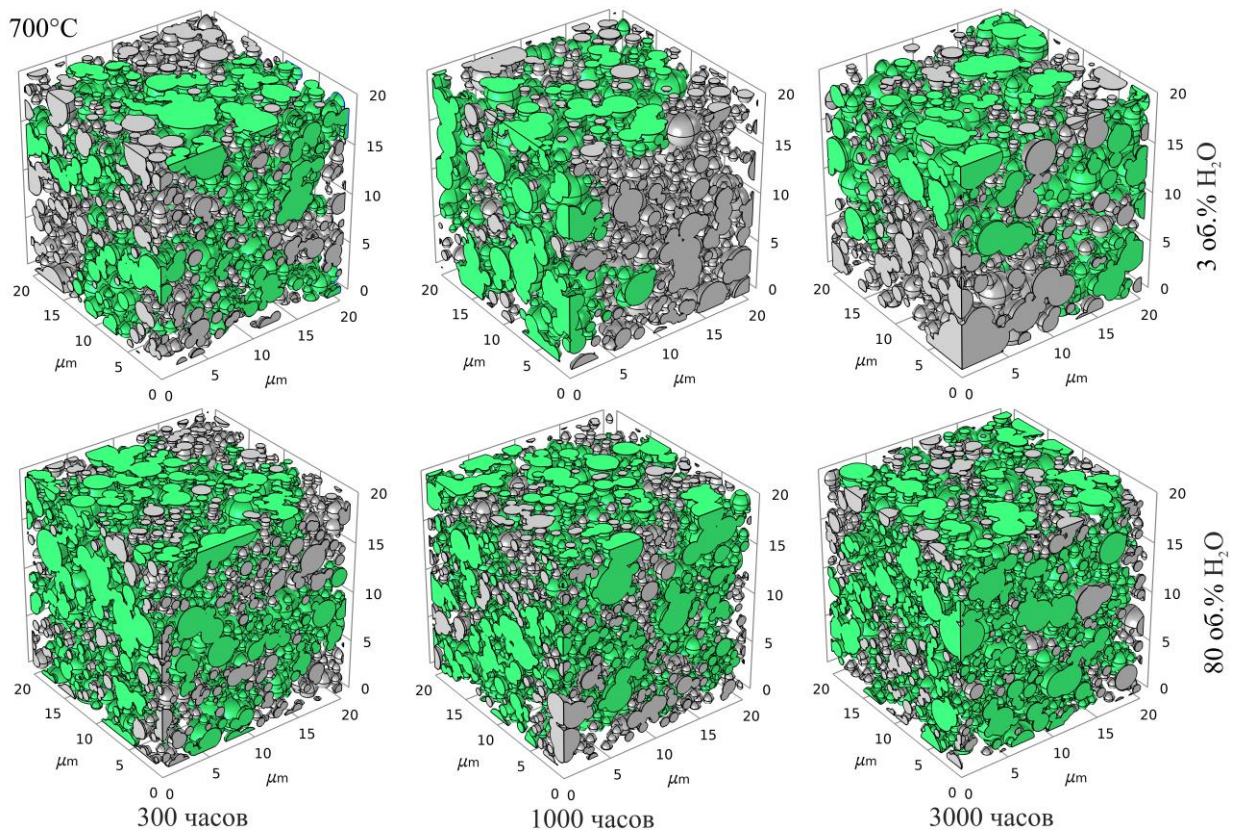


Рис. 35. Трехмерная модель кермета Ni-YSZ после выдержки в течение 300, 1000 и 3000 часов при 700 °С, серый цвет — изолированные частицы Ni, зеленый цвет — связанный кластер фазы Ni, области пор и фазы YSZ не показаны



750°C

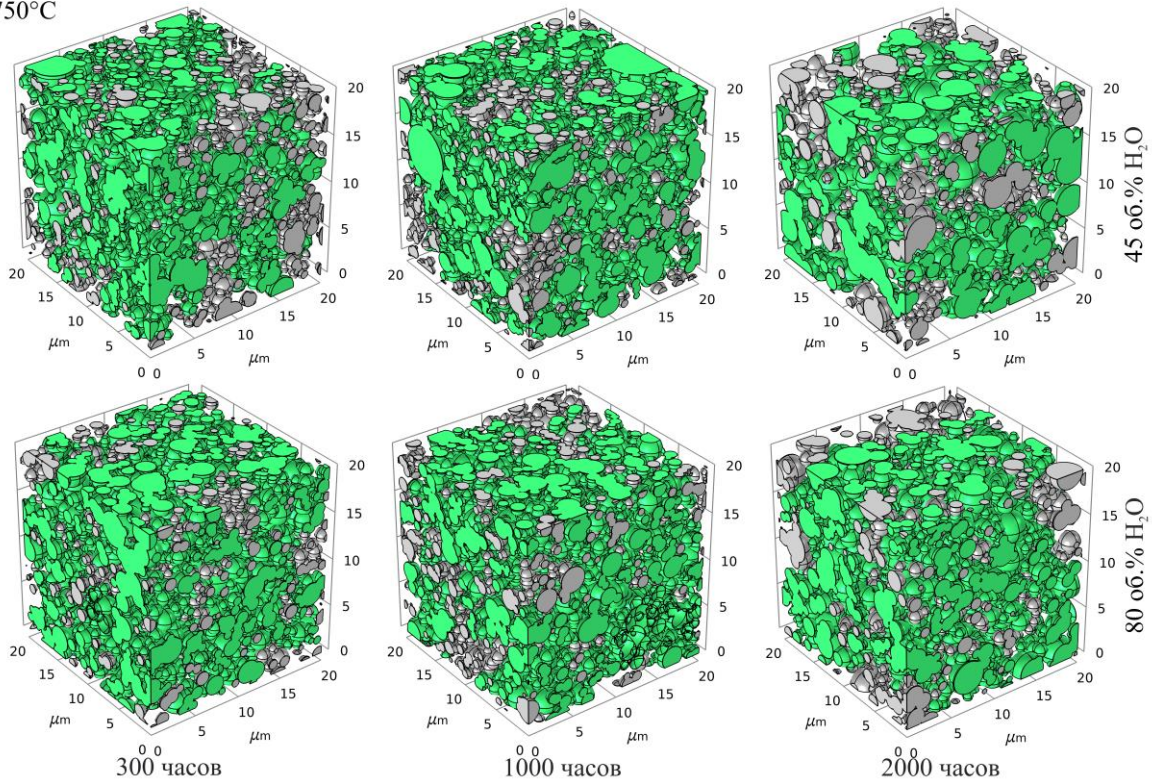


Рис. 36 Трехмерная модель кермета Ni-YSZ после выдержки в течение 300, 1000 и 2000 часов при 750 °С, серый цвет — изолированные частицы Ni, зеленый цвет — связанный кластер фазы Ni, области пор и фазы YSZ не показаны

800°C

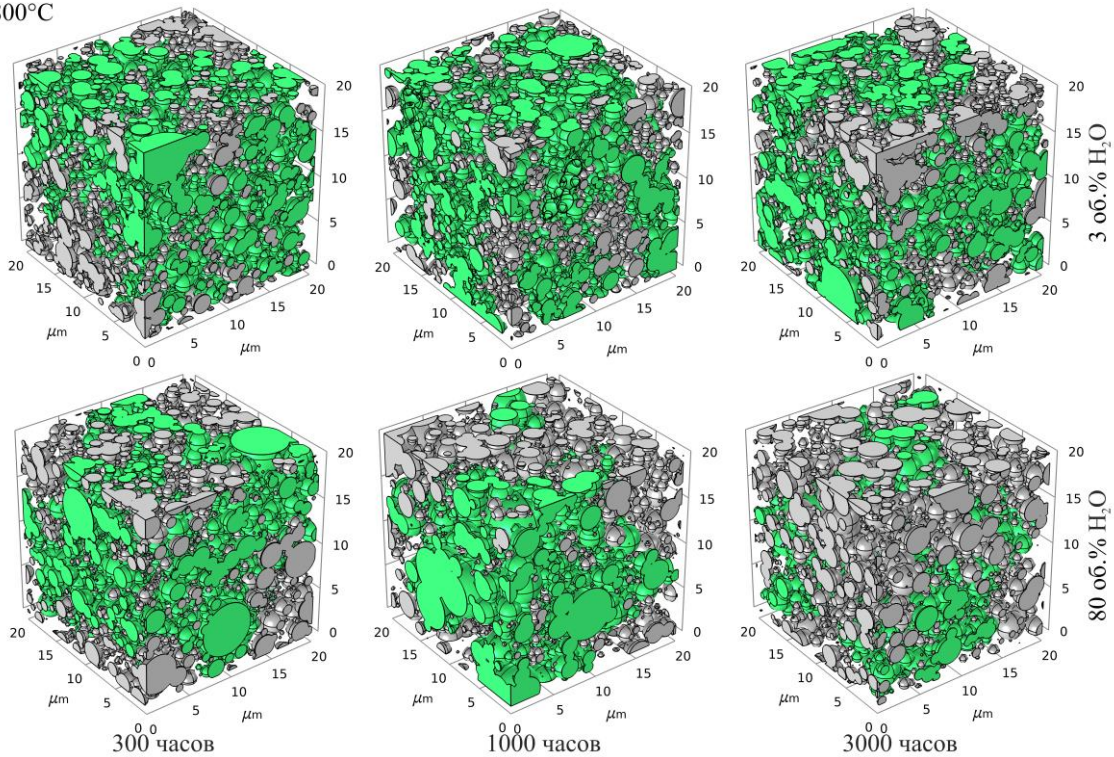


Рис. 37. Трехмерная модель кермета Ni-YSZ после выдержки в течение 300, 1000 и 3000 часов при 800 °С, серый цвет — изолированные частицы Ni, зеленый цвет — связанный кластер фазы Ni, области пор и фазы YSZ не показаны

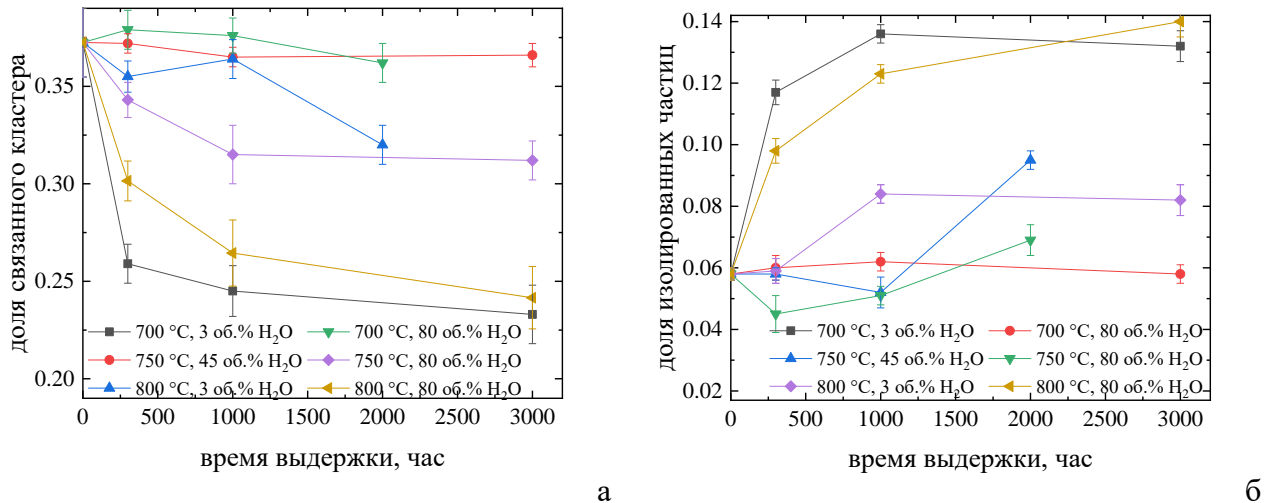


Рис. 38. Объемные доли связанного кластера (а) и изолированных частиц (б) фазы Ni в трехмерных моделях микроструктуры, соответствующих образцам подвергнутым испытаниям с разным временем экспозиции

Снижение доли Ni и изменение отношения количества частиц разных размеров уменьшают связность микроструктуры, что должно влиять на эффективную электропроводность микроструктуры. С помощью трехмерных моделей микроструктуры, проведен не только анализ параметров, но и рассчитана электропроводность. Таким образом, данная гипотеза была проверена.

### 3.1.4 Расчет эффективного сопротивления трехмерных моделей

Для расчета эффективной электропроводности модели микроструктуры было применено программное обеспечение Comsol Multiphysics, основанное на методе конечных элементов.

Решение задачи электропроводности позволяет получить картины распределения плотности тока и электрического потенциала, а также определить эффективное электрическое сопротивление трехмерной модели микроструктуры (раздел 2.10). Распределение электрического потенциала в модели микроструктуры никелевой фазы референтного образца показано на Рис. 39. Электрический потенциал относительно равномерно распределен между плоскостями приложения граничных условий. По распределению цветов можно проследить, как величина электрического потенциала равномерно меняется при переходе между плоскостями приложения граничных условий электрического потенциала. Трехмерная модель микроструктуры референтного образца имеет большую долю связанного кластера, поэтому электрический ток может проходить через образец разными путями. Это видно на картине



распределения токовых линий Рис. 39б, которые демонстрируют наиболее вероятные пути распространения электрического тока от одной плоскости к другой.

Выдержка в условиях эксперимента привела к уменьшению доли фазы Ni в керметах и увеличению среднего размера частиц, что в свою очередь привело к появлению изолированных частиц никеля и уменьшению объемной доли связанного кластера Ni. Анализ трехмерных моделей подтвердил, что объемная доля связанных кластеров в трехмерных моделях уменьшилась за время эксперимента по старению Рис. 38а. Это хорошо видно на изображениях трехмерной модели микроструктуры Ni-фазы кермета Ni-YSZ, где связанный кластер выделен зеленым цветом (Рис. 35–Рис. 37) для температур 700, 750 и 800 °С.

Распределения разности потенциалов в трехмерных моделях после завершения эксперимента по длительному старению представлены на Рис. 40. Рассматривается только связанный кластер, поскольку изолированные частицы не участвуют в прохождении тока через металлокерамику. Отчетливо видно изменение распределения потенциала в объеме связанного кластера, влияющее на прохождение электрического тока и эффективное электрическое сопротивление микроструктуры.

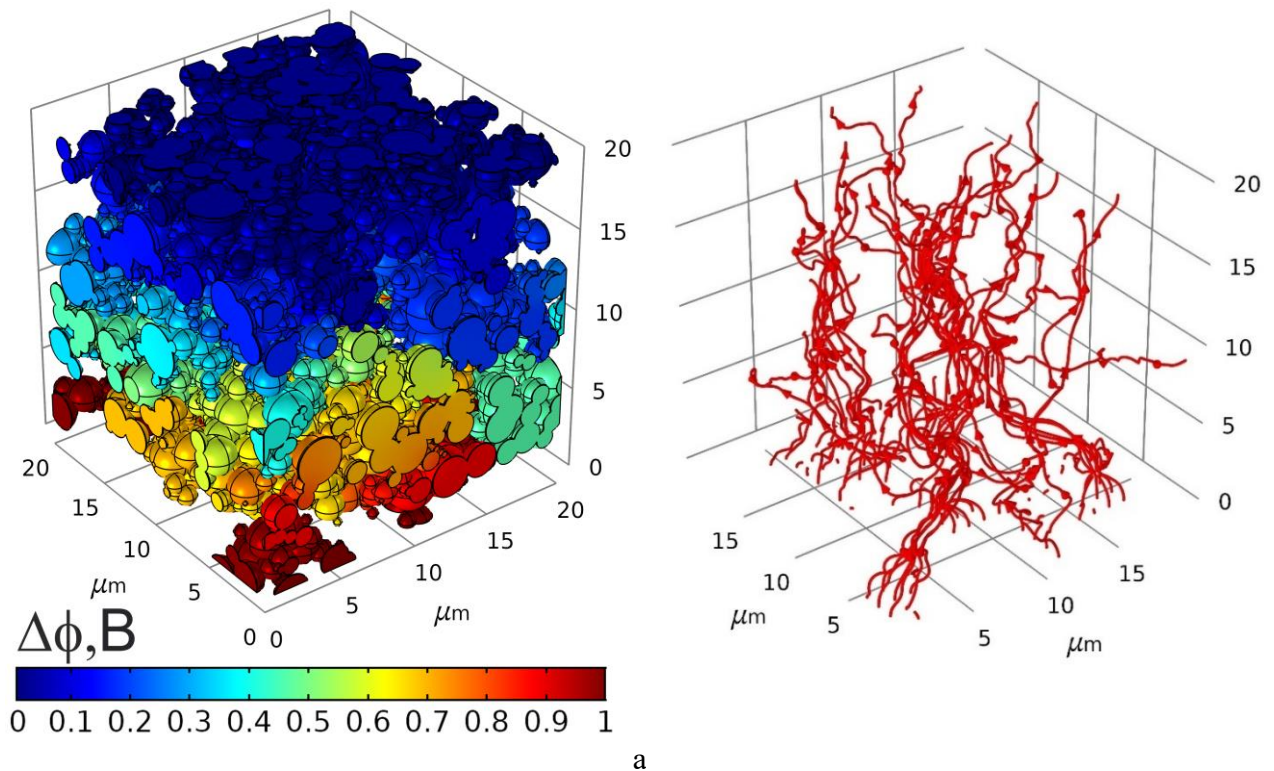


Рис. 39. Результаты расчета для референтной микроструктуры кермета Ni-YSZ: распределение разности потенциалов (а) и токовых линий (б)



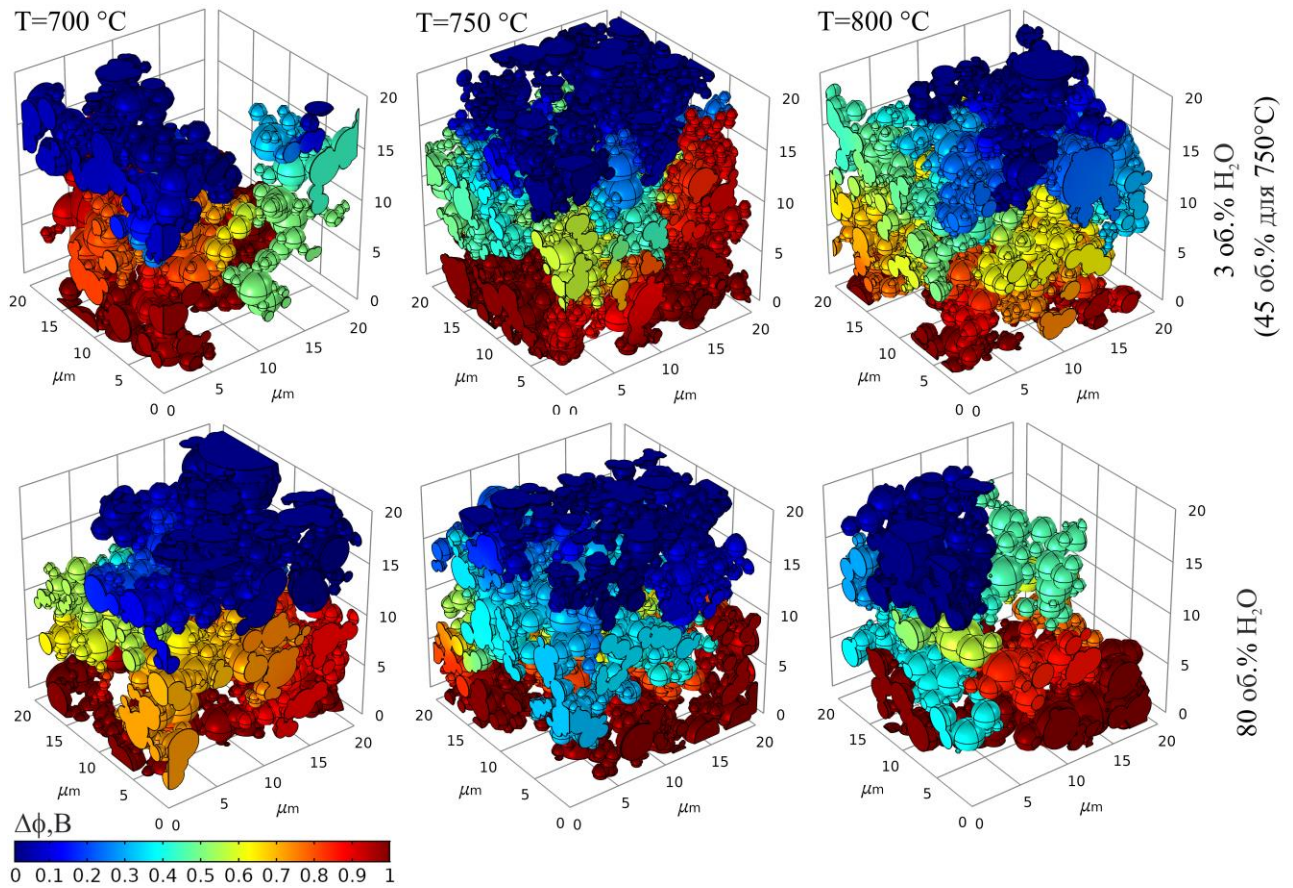


Рис. 40. Распределения разности электрического потенциала в трехмерных моделях микроструктуры керметов Ni-YSZ после эксперимента по старению в газовой смеси  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$  при температурах 700, 750 и 800  $^{\circ}\text{C}$

В образцах, подвергнутых старению при 700 и 750  $^{\circ}\text{C}$  в атмосфере 20 об. %  $\text{H}_2$  + 80 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ , доля связанного кластера изменилась незначительно, а распределение разности электрического потенциала осталось равномерным в объеме модели. Модели, соответствующие микроструктуре после выдержки при 750  $^{\circ}\text{C}$  и 800  $^{\circ}\text{C}$  с содержанием воды 45 и 3 об. % соответственно, показывают промежуточные значения изменения объема связанного кластера, доступного для протекания тока. Наконец, в моделях, отвечающих условиям 700  $^{\circ}\text{C}$  при влажности 3 об. % и 800  $^{\circ}\text{C}$  при влажности 80 об. %, объем связанного кластера изменился значительно. Распределение разности потенциалов в этих моделях неравномерно — большие области постоянного потенциала связаны узкими перешейками, которые можно назвать «бутылочными горлышками». Распределения разности электрического потенциала для трехмерных моделей Ni-фазы для всех условий и времени экспозиции показаны на Рис. 41–Рис. 43.

700°C

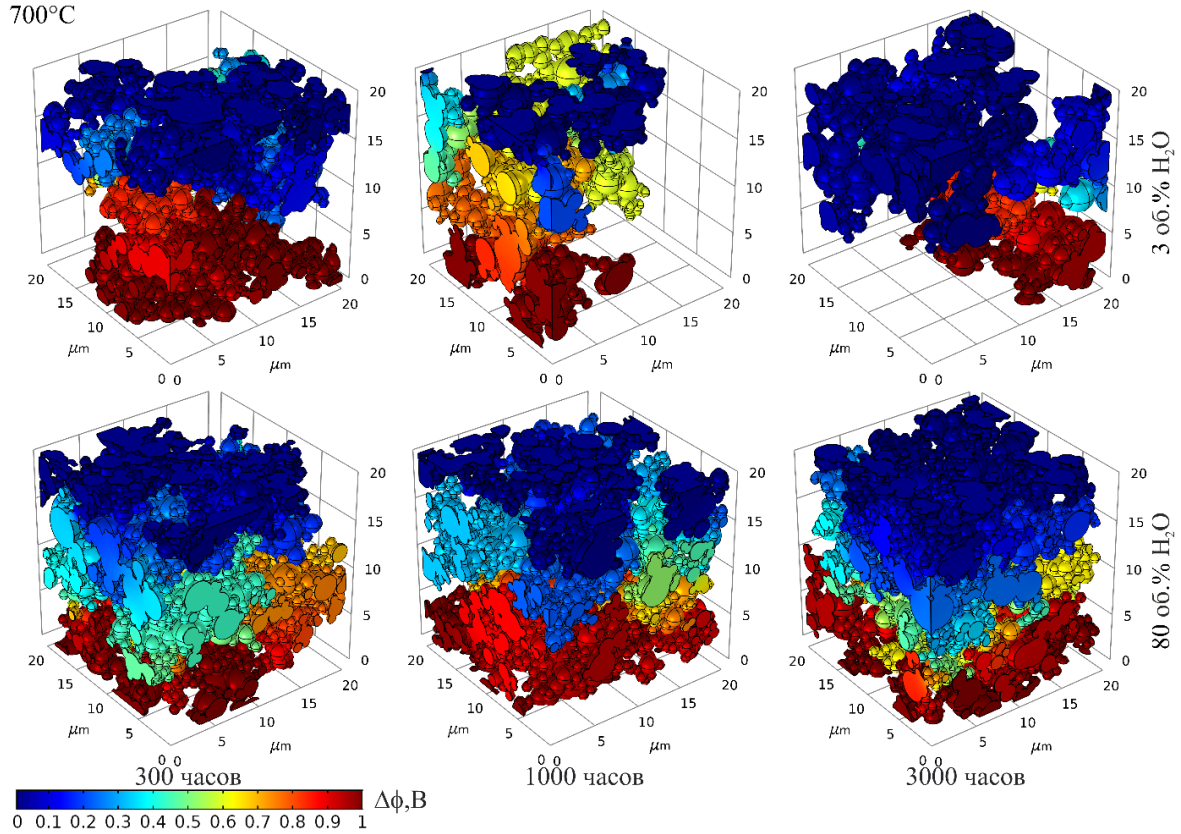


Рис. 41. Распределение разности электрического потенциала в трехмерных моделях керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 3000 часов выдержки при 700 °С

750°C

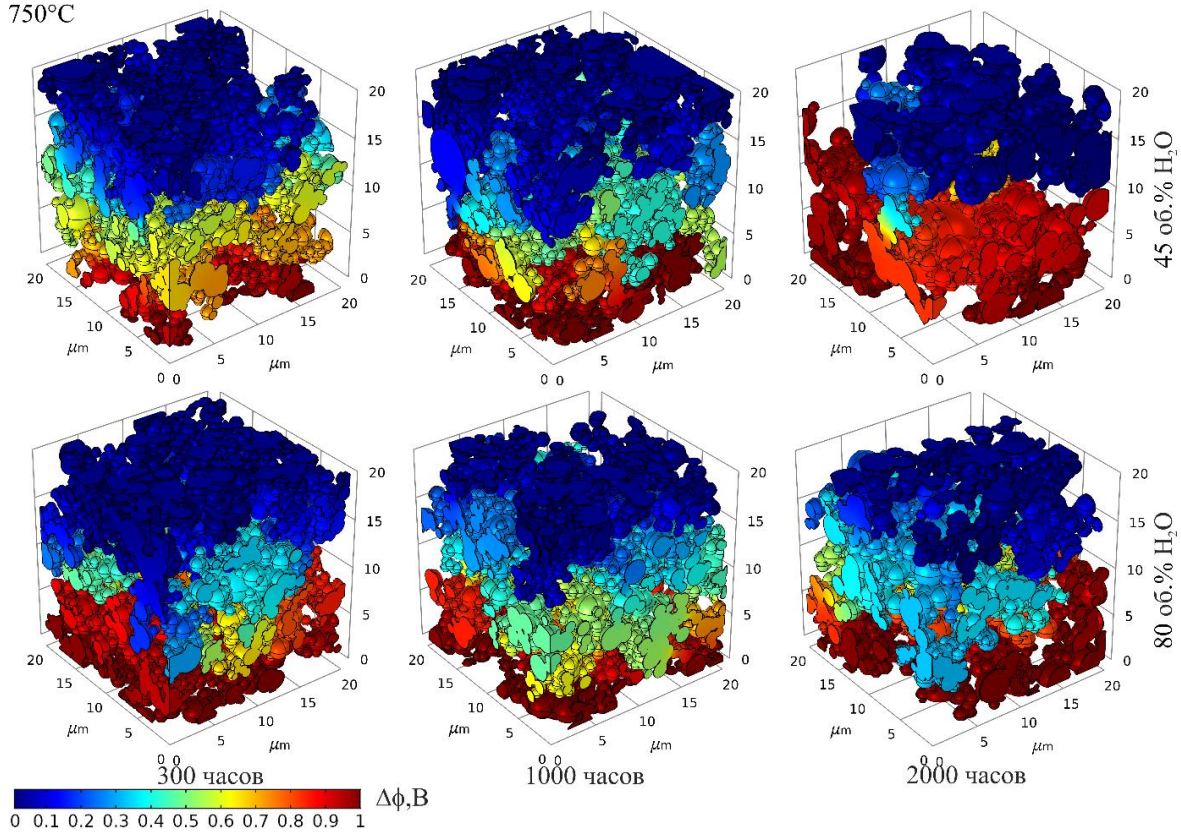


Рис. 42. Распределение разности электрического потенциала в трехмерных моделях керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 2000 часов выдержки при 750 °С



800°C

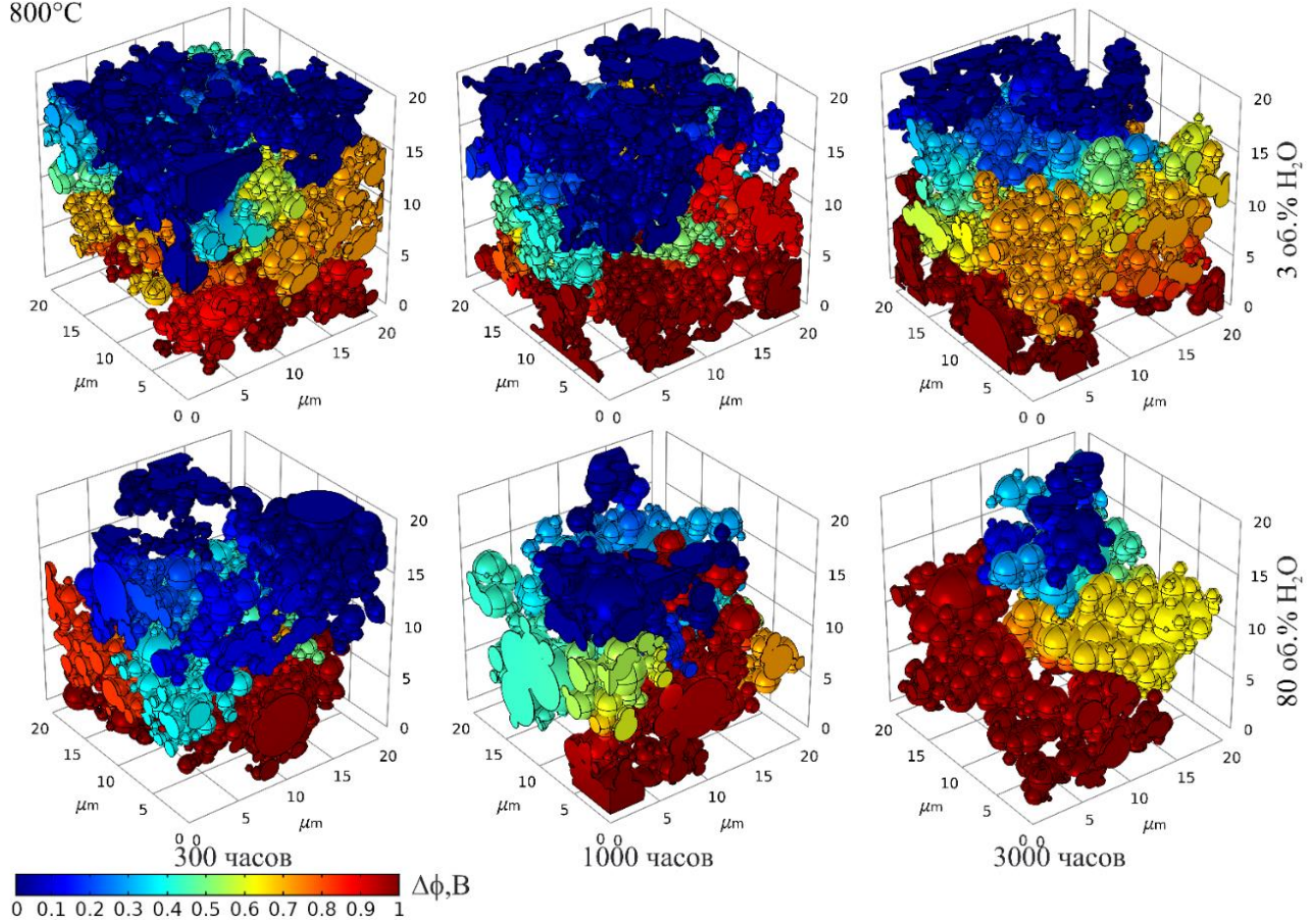


Рис. 43. Распределение разности электрического потенциала в трехмерных моделях керметов Ni-YSZ после 300, 1000 и 3000 часов выдержки при 800 °С

Формирование «бутылочных горлышек» хорошо видно на изображениях распределения линий тока (Рис. 44–Рис. 46). На изображениях, соответствующих микроструктуре с высокой степенью деградации, линии тока сосредоточены в пучках, проходящих через ограниченное количество узловых точек, демонстрируя эффект бутылочного горлышка. Напротив, в микроструктуре образцов без существенной деградации линии тока были распределены более равномерно по объему трехмерных моделей.

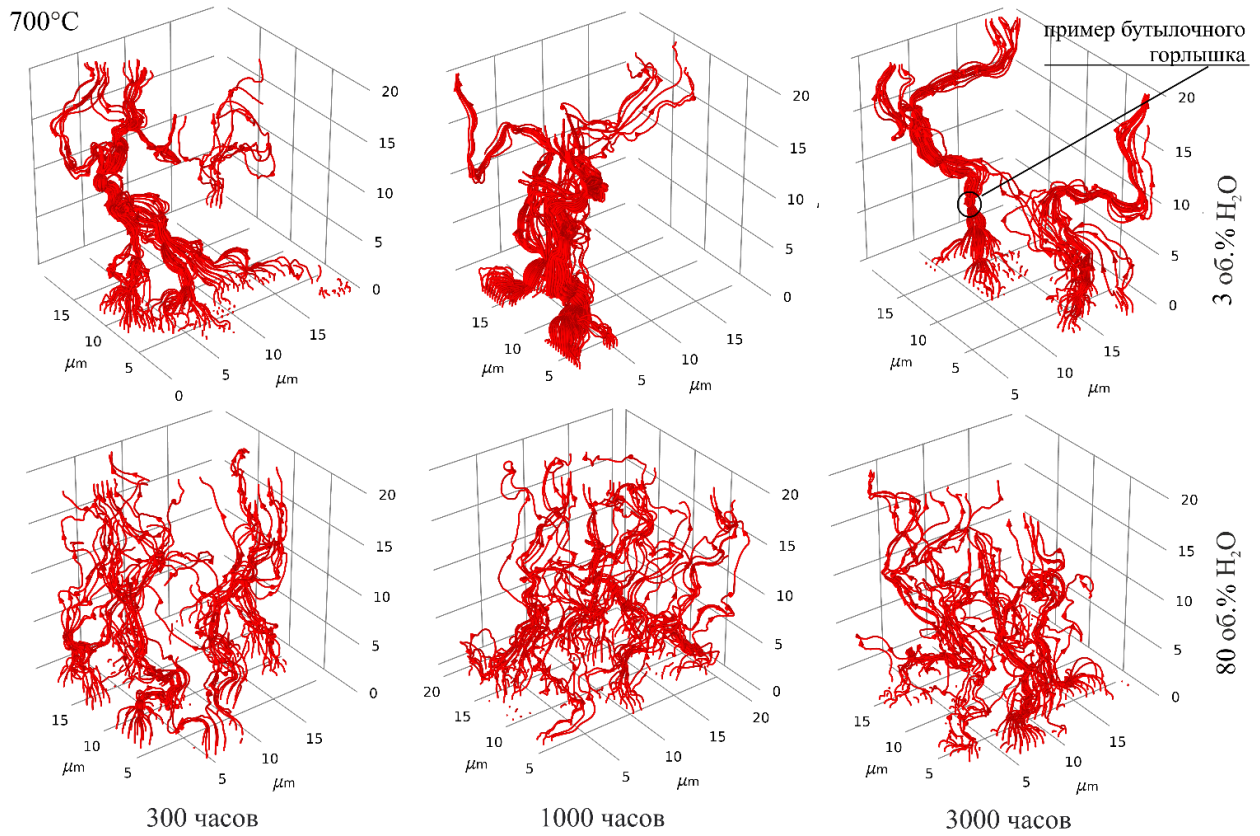


Рис. 44. Распределение токовых линий в моделях керметов Ni-YSZ выдержанных 300, 1000 и 3000 часов при 700 °С

750°C

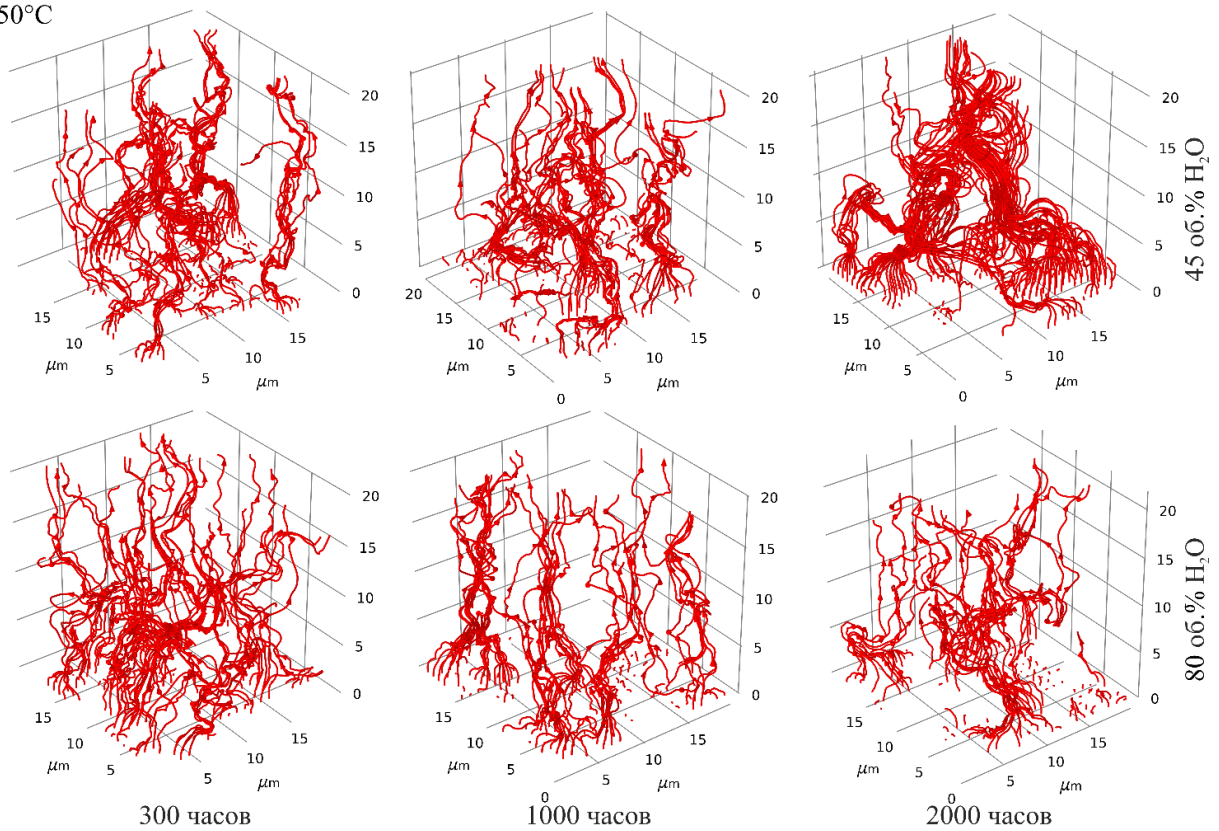


Рис. 45. Распределение токовых линий в моделях керметов Ni-YSZ выдержанных 300, 1000 и 3000 часов при 750 °С

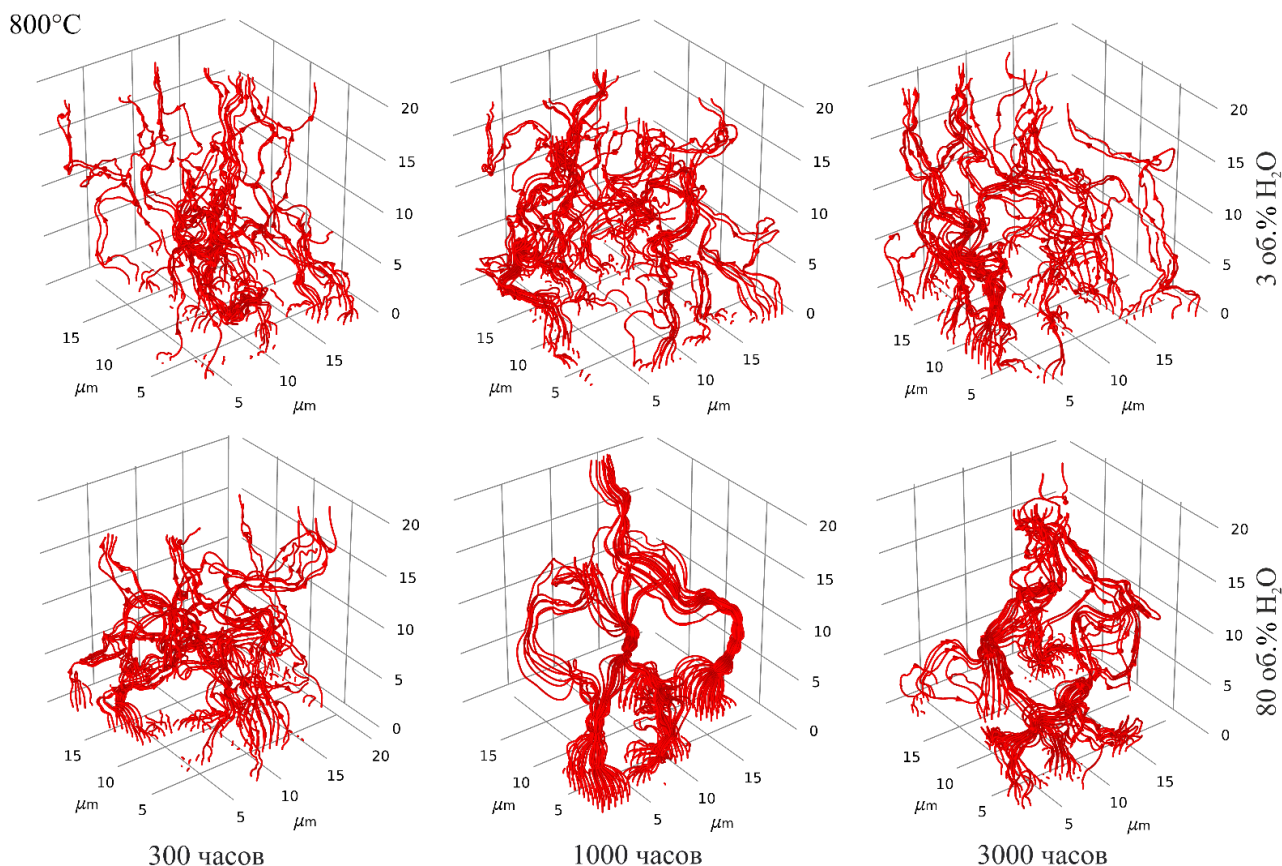


Рис. 46. Распределение токовых линий в моделях керметов Ni-YSZ выдержанных 300, 1000 и 3000 часов при 800 °С

Трехмерные модели микроструктуры позволили рассчитать эффективное электрическое сопротивление керметов Ni-YSZ и получить зависимость сопротивления от времени выдержки при длительных испытаниях. Зависимости расчетного эффективного сопротивления от времени экспозиции можно описать функцией экспоненциального затухания (Рис. 47). Параметры этой функции соответствуют обработке экспериментальных данных (Табл. 4) для второго члена показателя степени экспоненты ( $A_2$ ,  $\tau_2$ ). Наличие только четырех точек данных не позволяет аппроксимировать данные функцией экспоненциального затухания с двумя слагаемыми, как это было сделано для экспериментальных данных.

С использованием трехмерных моделей микроструктуры были выполнены расчеты эффективной проводимости микроструктуры и сравнение с экспериментальными данными, касающимися деградации сопротивления. Изменение рассчитанного относительного сопротивления моделей больше, чем изменение наблюдаемое экспериментально. Это связано с ограниченным объемом трехмерной модели. С увеличением среднего размера частиц и уменьшением доли никелевой фазы из-за ограниченного объема модели доля связанного кластера уменьшается быстрее, чем в реальной «безграничной» микроструктуре. Границы в модели обрезают возможные связи между относительно большими связанными частицами



никеля, но, в то же время, еще недостаточно большими, чтобы связывать противоположные грани в расчетной модели и участвовать в переносе тока.

Это предположение подтверждается тем, что при увеличении размера модели доля связанного кластера растет, как это видно из Табл. 5. Однако использование увеличенного размера для расчета задачи электропроводности не представляется возможным из-за ограничений в вычислительной мощности персональной ЭВМ.

Табл. 5.

Изменения доли связанного кластера при увеличении объема модели соответствующие микроструктурам образцов-свидетелей после эксперимента по старению.

Размер модели	700 °С, 3 об. % H <sub>2</sub> O	700 °С, 80 об. % H <sub>2</sub> O	750 °С, 45 об. % H <sub>2</sub> O	750 °С, 80 об. % H <sub>2</sub> O	800 °С, 3 об. % H <sub>2</sub> O	800 °С, 80 об. % H <sub>2</sub> O
20 × 20 × 20	0.233	0.366	0.32	0.362	0.312	0.241
25 × 25 × 25	0.245	0.367	0.3405	0.376	0.322	0.251

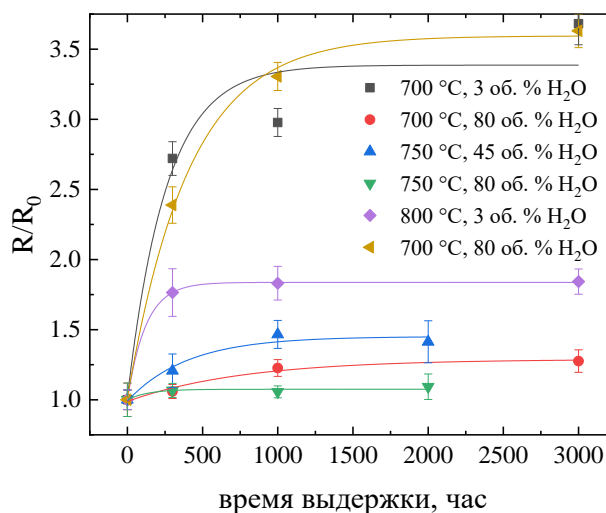


Рис. 47. Расчетное эффективное относительное электрическое сопротивление трехмерных моделей с аппроксимацией функцией экспоненциального затухания

Для преодоления этой неопределенности из-за выбора размера модели проведена нормировка данных к бесконечному пределу функций, описывающих экспериментальные и расчетные зависимости, для сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей относительного сопротивления от времени в условиях эксперимента по длительному старению (Рис. 48). После этого масштабирования рассчитанные значения относительного сопротивления

согласуются с экспериментальными данными с учетом ошибок моделирования и экспериментов.

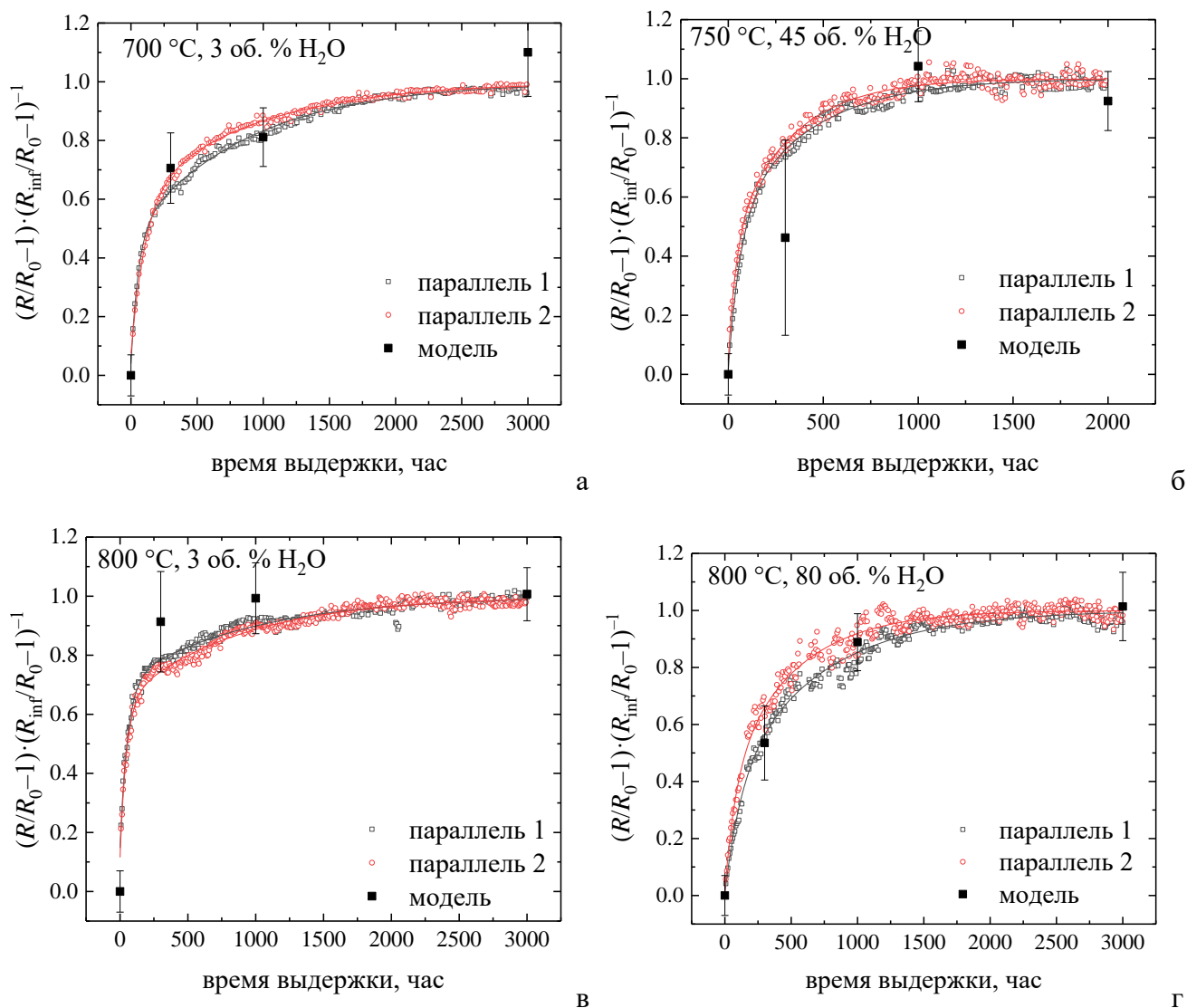


Рис. 48. Сравнение экспериментального и расчетного эффективного относительного электрического сопротивления керметов Ni-YSZ во время эксперимента по деградации. Значения температуры и объемного содержания  $\text{H}_2\text{O}$  указаны на графиках.  $R_0$  — это сопротивление в начальный момент времени,  $R_{\text{inf}}$  — это значение бесконечного предела функций описывающих экспериментальные и расчетные данные

Сравнивая деградацию электрического сопротивления (Рис. 19) и изображения РЭМ (Рис. 21– Рис. 26) для образцов, выдержанных при одинаковой температуре и различном содержании водяного пара, сложно выявить закономерности влияния условий эксперимента на электропроводность. Например, в условиях 80 об. % водяного пара электропроводность образцов, экспонированных при температуре 800 °С, ухудшилась больше, чем у образцов, экспонированных при температуре 700 °С. С другой стороны, в условиях с 3 об. % водяного

пара деградация электропроводности была сильнее при 700 °С. Очевидно, что скорости процессов, влияющих на деградацию электропроводности, меняются в зависимости от условий и времени выдержки. Трехмерное моделирование микроструктуры и моделирование электрического сопротивления методом конечных элементов позволили связать характеристики микроструктуры и электросопротивления. На Рис. 49 представлена зависимость расчетного относительного сопротивления микроструктур моделей образцов-свидетелей в зависимости от соответствующих долей связанного кластера. Из рисунка следует, что эффективное электрическое сопротивление никелевой фазы в трехмерных моделях, рассчитанных методом конечных элементов, монотонно зависит от объемной доли связанного кластера фазы Ni, которая в свою очередь определяется временем выдержки во время эксперимента по старению.

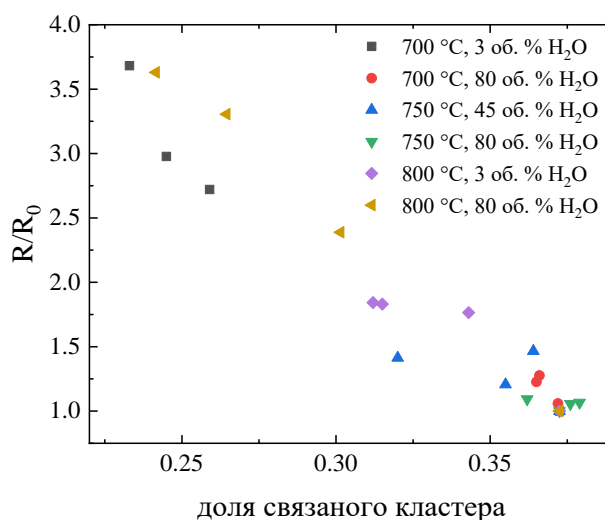


Рис. 49. Эффективное относительное электрическое сопротивление фазы Ni, полученное методом МКЭ, в зависимости от доли связанного кластера в трехмерных моделях, соответствующих керметам Ni-YSZ, подвергнутым эксперименту по старению.  $R_0$  — это сопротивление в начальный момент времени

Таким образом, впервые получена общая закономерность между эффективным относительным электрическим сопротивлением и связностью микроструктуры кермета Ni-YSZ. В отличие от других известных параметров микроструктуры, доля связанного кластера частиц никеля имеет непосредственную связь с электрическим сопротивлением Ni-YSZ керметов [139].



### 3.1.5 Выводы по разделу 3.1

Раздел 3.1 посвящен изучению природы деградационных явлений в керметах Ni-YSZ на основе экспериментальных данных по мониторингу их электросопротивления в течение длительного времени в условиях  $T = 700, 750$  и  $800$  °С,  $P_{H_2O} = 3, 45$  и  $80$  об. %, анализа и моделирования микроструктуры образцов-свидетелей. На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что временные зависимости деградации электросопротивления керметов Ni-YSZ в течение 3000 часов в условиях 700, 750 и 800 °С в увлажненном водороде с содержанием водяного пара 3, 45 и 80 об. % хорошо описываются экспоненциальной функцией затухания с двумя слагаемыми. Это указывает на существование, по крайней мере, двух основных механизмов деградации.
2. Обоснована применимость предложенного метода контрастирования фаз Ni и YSZ на изображении РЭМ, поскольку содержание Ni, рассчитанное из анализа изображений совпадает со значениями, измеренными с помощью независимого метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.
3. Произведено количественное описание параметров микроструктуры (доли фаз, пористости, функций распределения размеров частиц и пор, среднего размера частиц) образцов-свидетелей керметов Ni-YSZ после 300, 1000, 3000 часов деградации в водородной атмосфере в диапазоне температур (700, 750 и 800 °С) и содержания воды (3, 45 и 80 об. %).
4. Зависимость пористости керметов от времени выдержки имеет сложный вид, что указывает на многостадийный характер протекания деградации
5. Уменьшение содержания Ni однозначно указывает на протекание процесса улетучивания Ni за счет испарения, возгонки или переконденсации через летучие соединения NiOOH, Ni(OH)<sub>2</sub>. Показано, что этот процесс является скоростьюопределяющим на временах выдержки до 1000 часов.
6. Отсутствие статистически значимых отличий в функциях распределения размеров частиц для фазы YSZ керметов с разными временами выдержки указывает на то, что деградация микроструктуры и свойств керметов Ni-YSZ определяется эволюцией фазы Ni.
7. Увеличение доли крупных частиц Ni указывает на протекание процесса огрубления микроструктуры фазы Ni за счет поверхностной диффузии, переконденсации или диффузионного распределения фазы, которые определяют скорость деградации преимущественно на временах после 1000 часов выдержки

8. Проведено трехмерное моделирование микроструктуры моделей образцов-свидетелей керметов Ni-YSZ после 300, 1000, 3000 часов деградации в водородной атмосфере в диапазоне температур (700, 750 и 800 °C) и содержания воды (3, 45 и 80 об. %). В результате были установлены трехмерные параметры микроструктуры: доли связанного кластера и доли несвязанных частиц Ni.
9. Трехмерное моделирование позволило установить, что оба процесса, ответственных за деградацию, улетучивание и огрубление микроструктуры Ni, оказывают противоположное влияние на долю связанного кластера и долю несвязанных частиц в зависимости от условий и времени выдержки.
10. Решение задачи электропроводности в трехмерных моделях образцов-свидетелей показало, что зависимость от времени выдержки расчетного относительного электрического сопротивления совпадает с экспериментальной зависимостью относительного сопротивления керметов Ni-YSZ.
11. Впервые на основе зависимостей от времени относительного сопротивления Ni-YSZ керметов в водородной атмосфере во всех исследованных условиях ( $T = 700, 750$  и  $800$  °C,  $P_{H_2O} = 3, 45$  и  $80$  об. %) получена прямая взаимосвязь между относительным сопротивлением керметов Ni-YSZ и связностью фазы Ni.
12. Экспериментальные и расчетные значения относительных электрических сопротивлений хорошо согласуются, что указывает на перспективность применения этих методов расчета и возможность разработки прогностических методов для моделирования деградации керметов Ni-YSZ.

### 3.2 Композитный эффект в керамических материалах



#### 3.2.1 Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

В литературном обзоре показано, что соединения LAMOX являются кислород-ионными электролитами. В композитах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  наблюдается положительный композитный эффект в кислород-ионной проводимости. Причины композитного эффекта могут быть разными. Для изучения природы эффекта проведены исследования кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с индивидуальными оксидами композита:  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Для оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы получены типичные зависимости от времени доли изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе. Пример изменения доли кислородной метки в газовой фазе от времени, который был получен для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при температуре  $850\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении кислорода  $10^{-2}$  атм, показан на Рис. 50. Обработка зависимости доли  $^{18}\text{O}$  (альфа) в газовой фазе от времени позволяет рассчитать значения скорости межфазного обмена ( $r_H$ , атом  $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ ) и коэффициента диффузии кислорода ( $D$ ,  $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ ) в объеме оксида, используя методику описанную в разделе 2.3.

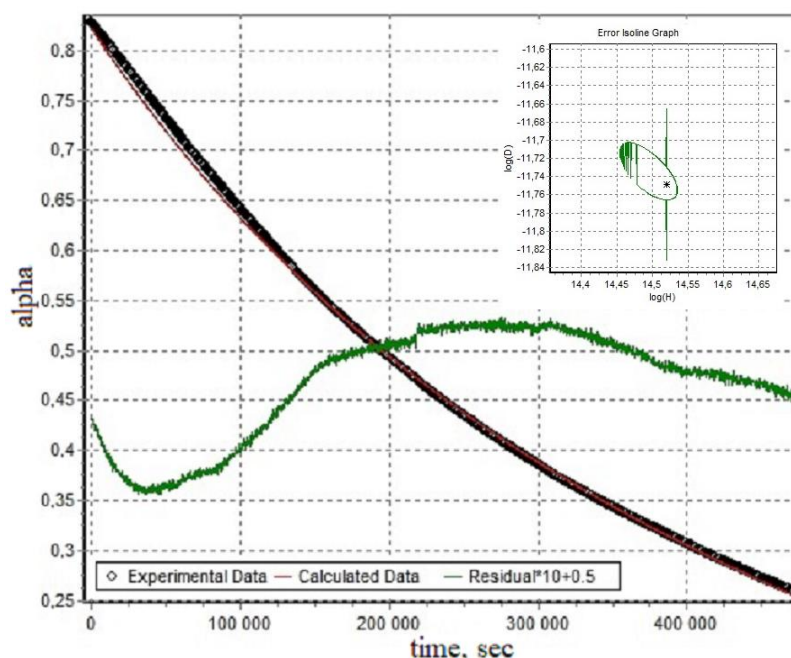


Рис. 50. Зависимость от времени  $^{18}\text{O}$  (альфа) в  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм

Экспериментальные данные представлены в виде черных кружков, теоретическая зависимость по модели Клира — красной линией, а разница между экспериментом и расчетным значением — зеленой линией. Среднеквадратичное отклонение модельной кривой от экспериментальных данных (residual) для удобства представления на рисунке выражена как  $(\text{residual} \times 10 + 0.5)$ . На вставке графика — изолинии погрешности определения значений скорости межфазного обмена ( $r_H$ ) и коэффициента диффузии ( $D$ ).

Рассчитанные значения скорости межфазного обмена кислорода ( $r_H$ ) и коэффициента диффузии кислорода ( $D$ ) показаны в Табл. 6. Значения коэффициента поверхностного обмена ( $k$ ) были получены с использованием уравнения (13)

$$k = r_H \frac{M_r}{V_O N_A \rho}, \quad (13)$$

где  $M_r$  - молярная масса оксида,  $V_O$  - количество кислорода в формульной единице,  $N_A$  - постоянная Авогадро,  $\rho$  - кристаллографическая плотность образца из данных РФА.

Табл. 6

Скорость межфазного обмена, коэффициент поверхностного обмена и коэффициент диффузии для оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм

Температура, °C	$r_H$ , атом/(см <sup>2</sup> ·с)	$k$ , см/с	$D$ , см <sup>2</sup> /с
<b><math>\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9</math></b>			
800	$1.06 \cdot 10^{14}$	$2.14 \cdot 10^{-9}$	$7.59 \cdot 10^{-11}$
850	$1.90 \cdot 10^{14}$	$3.84 \cdot 10^{-9}$	$1.59 \cdot 10^{-10}$
900	$3.80 \cdot 10^{14}$	$7.68 \cdot 10^{-9}$	$3.10 \cdot 10^{-10}$
950	$4.87 \cdot 10^{14}$	$9.84 \cdot 10^{-9}$	$3.72 \cdot 10^{-10}$
950	$9.93 \cdot 10^{14}$	$2.01 \cdot 10^{-8}$	$7.59 \cdot 10^{-10}$
<b><math>\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}</math></b>			
850	$2.95 \cdot 10^{14}$	$8.47 \cdot 10^{-9}$	$1.81 \cdot 10^{-12}$
900	$3.31 \cdot 10^{14}$	$9.50 \cdot 10^{-9}$	$1.79 \cdot 10^{-12}$
900	$4.86 \cdot 10^{14}$	$1.39 \cdot 10^{-8}$	$3.00 \cdot 10^{-12}$
950	$1.10 \cdot 10^{15}$	$3.15 \cdot 10^{-8}$	$1.00 \cdot 10^{-11}$

На Рис. 51 в координатах Аррениуса приведены температурные зависимости коэффициентов поверхностного обмена ( $k$ ) и диффузии кислорода ( $D$ ) для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в сравнении с литературными данными [140]. Наблюдаемое расхождение между данными, по-видимому, связано с модификацией поверхности: изотопный обмен кислорода осуществлялся на образцах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  на поверхность которых было нанесено серебряное покрытие толщиной около 100 нм, что существенно изменило кинетические параметры  $k$  и  $D$ . Авторы в своей работе отмечают, что методом ВИМС не получилось зафиксировать изменение концентрации  $^{18}\text{O}$ , из-за достаточно низкой скорости обмена кислорода, поэтому образцы были покрыты серебряной пастой для повышения каталитической активности к реакции с кислородом газовой фазы.

Определение значений коэффициентов поверхностного обмена ( $k$ ) и диффузии ( $D$ ) для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  — новый результат, поскольку метод изотопного обмена с газофазным анализом позволяет получить эти значения даже при низкой скорости обмена по сравнению с методом изотопного профилирования с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии.

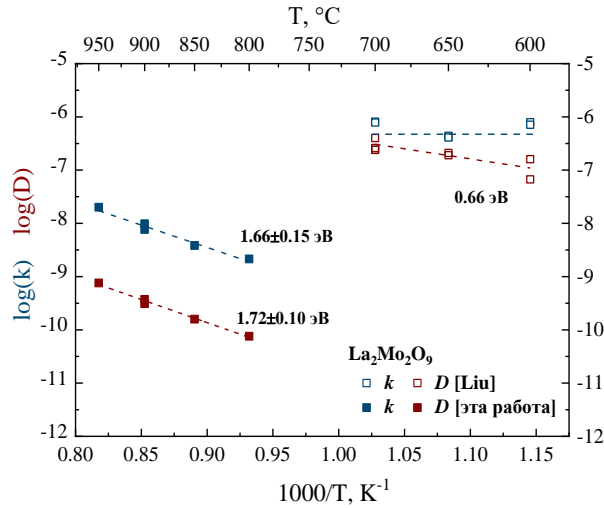


Рис. 51. Температурные зависимости коэффициентов поверхностного обмена ( $k$ ) и диффузии ( $D$ ) для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм

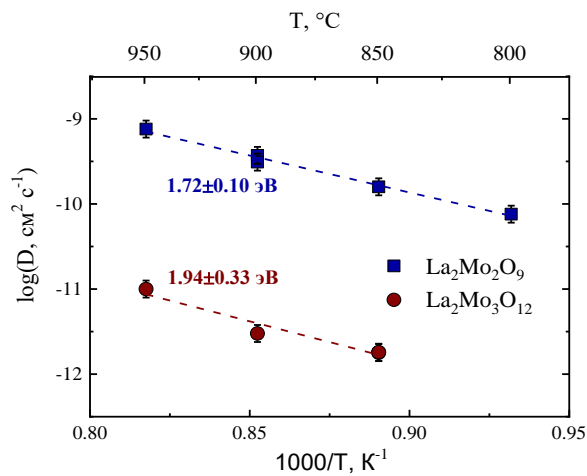


Рис. 52. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода оксидов при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм

На Рис. 52 представлены температурные зависимости коэффициента диффузии для оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Рассчитанные эффективные энергии активации диффузионных процессов значительно больше единицы, что может свидетельствовать о наличии нескольких маршрутов диффузии, например в объеме и по границам зерен. Коэффициент диффузии кислорода для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  на 2–2.5 порядка выше, чем для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , что согласуется с данными по ионной проводимости [100]. Эффективная энергия активации зависимости коэффициента

диффузии кислорода для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $1.72 \pm 0.10$  эВ) и для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $1.94 \pm 0.33$  эВ) близки.

### 3.2.2 Влияние приповерхностного слоя оксидов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ на механизм обмена с кислородом газовой фазы

На Рис. 53 представлены скорости межфазного обмена оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в координатах Аррениуса. Видно, что значения  $r_H$  для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  сопоставимы по величине, а эффективные энергии активации близки:  $E_a(\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9) = 1.66 \pm 0.15$  эВ и  $E_a(\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}) = 1.44 \pm 0.20$  эВ. Рассмотрим скорости элементарных стадий кислородного обмена. Значения скоростей межфазного обмена кислорода ( $r_H$ ) для оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  сопоставимы, при этом существуют различия в скоростях отдельных процессов. В случае оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  скорость инкорпорирования кислорода ( $r_i$ ) ниже на 0.5-1 порядка величины скорости диссоциативной адсорбции кислорода ( $r_a$ ). Это показывает, что инкорпорирование кислорода является стадией, определяющей скорость обмена для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Значение эффективной энергии активации диссоциативной адсорбции кислорода ниже, чем для стадии инкорпорирования. Можно сделать вывод, что скоростьопределяющей стадией обмена кислорода в образце  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  является стадия инкорпорирования кислорода, которая лимитируется подводом  $^{16}\text{O}$  изотопа кислорода из объема к поверхности. Для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  скорости  $r_a$  и  $r_i$  сопоставимы, и невозможно выделить стадию, определяющую скорость, в диапазоне температур 850–950 °С.

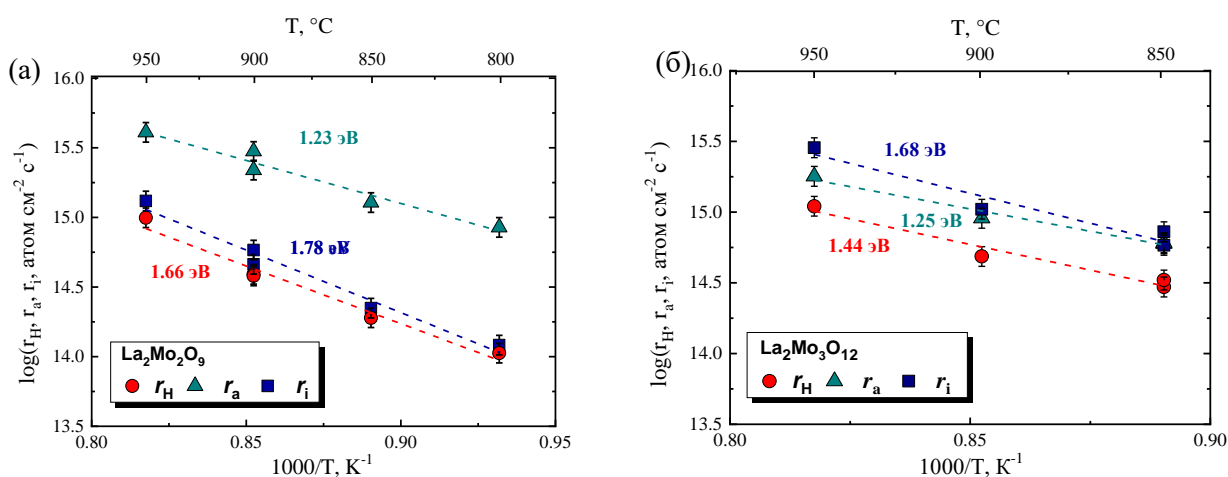


Рис. 53. Температурные зависимости скорости межфазного обмена, скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (а) и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (б)

Скорость инкорпорирования кислорода для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  выше таковой для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . В случае коэффициентов диффузии кислорода (Рис. 52), напротив, величина  $D$  для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  выше, чем для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Этот факт позволяет нам предположить наличие приповерхностного слоя, в котором скорость диффузии кислорода отличается от объема оксидов. При анализе скоростей диссоциативной адсорбции кислорода оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  видно, что эффективные энергии активации этого процесса сопоставимы и равны  $E_a(\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9) = 1.23 \pm 0.15$  эВ и  $E_a(\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}) = 1.25 \pm 0.14$  эВ. Однако значения скорости диссоциативной адсорбции кислорода для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  выше, чем для оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , что также может быть связано с состоянием поверхности образца и/или наличием приповерхностного слоя с иным химическим составом, отличным от стехиометрического. Для анализа элементного состава приповерхностного слоя использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Спектры РФЭС керамических образцов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  измеряли в следующих условиях: 1)  $30^\circ\text{C}$  в сверхвысоком вакууме (UHV); 2)  $600^\circ\text{C}$  в UHV; 3)  $600^\circ\text{C}$  и  $825^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{O}_2$  при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  атм. Результаты показаны на Рис. 54 и Рис. 55. Нагревание образцов от  $600$  до  $825^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{O}_2$  не привело к заметным изменениям в спектрах, поэтому эти данные не представлены.

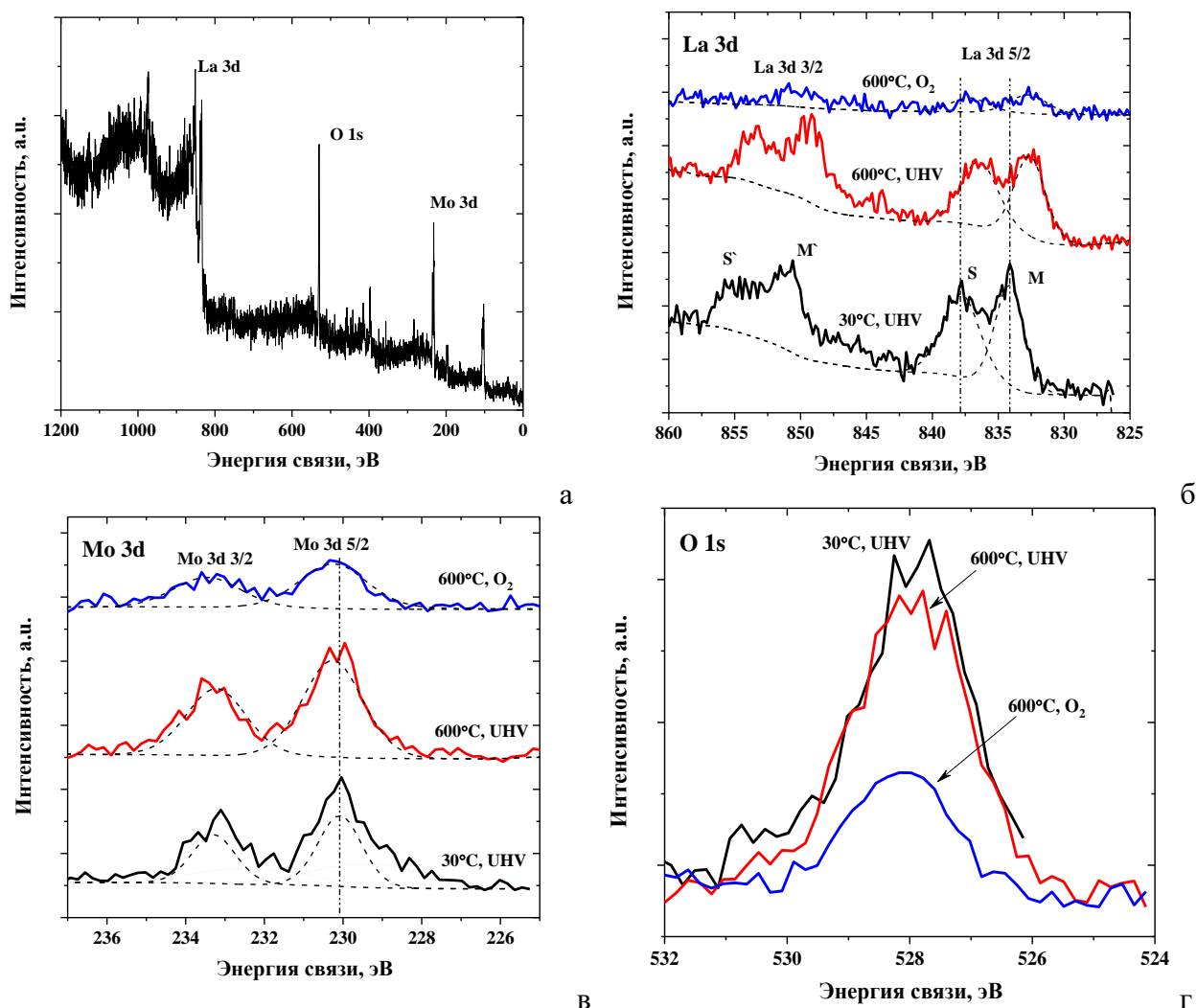


Рис. 54. Спектры РФЭС  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , полученные в условиях: 30 °С в сверхвысоком вакууме (черный), 600 °С в сверхвысоком вакууме (красный), 600 °С при  $2 \cdot 10^{-3}$  атм  $\text{O}_2$  (синий): обзор (а), La 3d (б), Mo 3d (в) и O 1s (г)

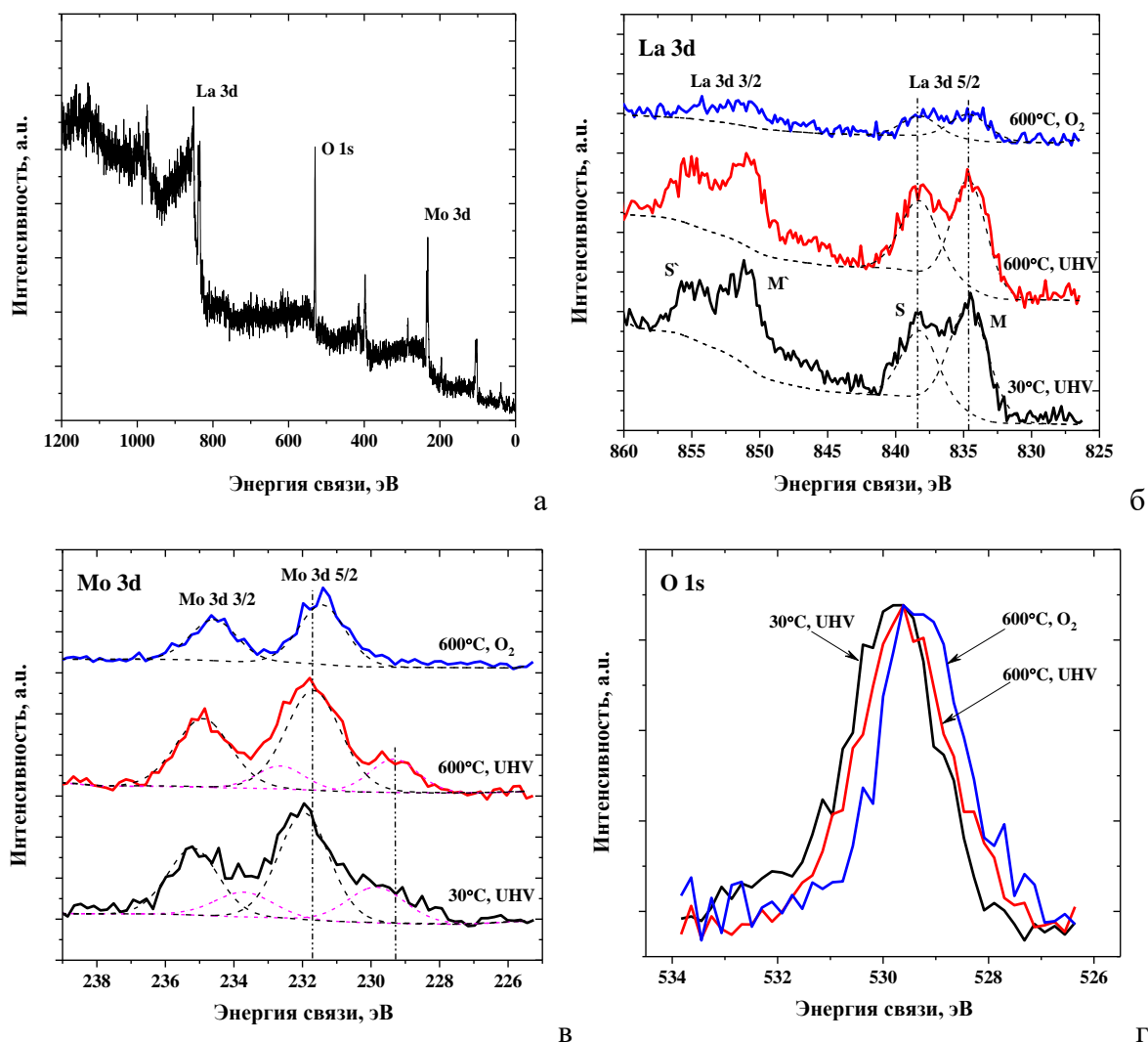


Рис. 55. Спектры РФЭС  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , измеренные в условиях: 30 °С в сверхвысоком вакууме (черный), 600 °С в сверхвысоком вакууме (красный), 600 °С при  $2 \cdot 10^{-3}$  атм  $\text{O}_2$  (синий): обзор (а), La 3d (б), Mo 3d (в) и O 1s (г)

Все спектры La 3d показывают спин-орбитальное расщепление на компоненты  $\text{La } 3d_{3/2}$  и  $\text{La } 3d_{5/2}$ , и оба они демонстрируют мультиплетно-расщепленную дублетную структуру. Компонента  $\text{La } 3d_{5/2}$  более интересна для анализа, поскольку она претерпевает изменения в зависимости от условий съемки. Первоначально максимум основного пика находится в положении 834.2 – 834.3 эВ для обоих образцов, а дельта ( $\Delta$ ) между основным (M) и сателлитным (S) пиками составляет 3.7 эВ. После нагрева до 600 °С для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  максимум M-пика смещается до 832.6 эВ, а  $\Delta$  увеличивается до 4.0 эВ. Введение атмосферы  $\text{O}_2$  приводит к дальнейшему увеличению  $\Delta$  до 4.7 эВ, что является типичным значением для оксида лантана. Для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  никаких изменений на этих этапах не найдено. Обнаруженный сдвиг положения



*M*-пика при нагревании можно отнести к переходу от  $\alpha$  к  $\beta$ -фазе, а последовательное увеличение  $\Delta$  свидетельствует о том, что характер связи La-O становится более ковалентными [141, 142].

Спектры Mo  $3d$  также показывают спин-орбитальное расщепление на компоненты Mo  $3d_{3/2}$  и Mo  $3d_{5/2}$ . Для обоих образцов изначально можно выделить две компоненты Mo  $3d_{5/2}$ : максимум для первого составляет 229.5 эВ, для второго — 230.1 эВ для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и 231.7 эВ для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Энергия связи ( $E_{bind}$ ), равная 229.5 эВ, является относительно низкой для Mo  $3d_{5/2}$  и характерна для молибдена в степени окисления  $\text{Mo}^{4+}$ . Компонента при  $E_{bind} = 230.1$  эВ, вероятно, также соответствует  $\text{Mo}^{4+}$ , но в другом локальном окружении, а компонент с  $E_{bind} = 231.7$  эВ, вероятно, относится к  $\text{Mo}^{5+}$ . Присутствие  $\text{Mo}^{6+}$ , имеющего типичные энергии связи 232.5–233 эВ, не обнаружено. После нагрева до 600 °С составляющая при 229.5 эВ (соответствующая  $\text{Mo}^{4+}$ ) исчезает для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , а для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  никаких изменений не происходит. Этот эффект также может быть связан с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \beta$  в  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Однако после введения  $\text{O}_2$  никаких изменений не наблюдается для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , тогда как для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  первый компонент при 229.5 эВ также исчезает, а второй немного сдвигается с 231.7 до 231.4 эВ, что может быть связано с изменением в локальном окружении при интенсивной сегрегации молибдена. Таким образом, можно сделать вывод, что в атмосфере  $\text{O}_2$  при 600 °С в приповерхностном слое из  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  молибден имеет степень окисления 4+ и 5+ соответственно, тогда как в объеме обоих составов  $\text{La}_2^{+3}\text{Mo}_2^{+6}\text{O}_9^{-2}$  и  $\text{La}_2^{+3}\text{Mo}_3^{+6}\text{O}_{12}^{-2}$  его степень окисления составляет 6+.

Для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  видно, что пик O 1s имеет максимум при 528.2 эВ, что является типичным значением для кислорода в оксиде  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Это согласуется с избыточным количеством лантана в приповерхностном слое. Однако никаких существенных изменений ни после нагрева до 600 °С, ни после введения атмосферы  $\text{O}_2$  не наблюдалось. Для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  первоначально пик O 1s расположен при 529.7 эВ, что характерно для оксида молибдена. Это также согласуется с избыточным количеством молибдена в приповерхностном слое. При нагревании до 600 °С изменений не происходит, но после введения атмосферы  $\text{O}_2$  наблюдается заметное снижение  $E_{bind}$  до 529.4 эВ.

Данные о химическом составе, полученные из спектров РФЭС, приведены в Табл. 7. При комнатной температуре соотношение катионов La/Mo на поверхности отличается от стехиометрического для обоих образцов: La/Mo = 2/1.5 для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и La/Mo = 2/2.3 для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Дальнейший нагрев в ультравысоком вакууме до 600 °С существенных изменений не дает. Однако для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  можно заметить небольшое увеличение количества Mo, что может быть связано с переходом от моноклинной ( $\alpha$ ) к кубической ( $\beta$ ) фазе при 580 °С [46]. После заполнения камеры кислородом при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  атм при 600 °С количество Mo на

поверхности увеличивается, и при достижении термохимического равновесия соотношение La/Mo становится равным для обоих образцов: 2/3.36 – 2/3.35.

Табл. 7

Химический состав приповерхностного слоя оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в различных условиях, по результатам РФЭС

	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$			$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		
	30 °С, UHV	600 °С, UHV	600 °С, O <sub>2</sub>	30 °С, UHV	600 °С, UHV	600 °С, O <sub>2</sub>
La	18.7	17.1	13.1	16.5	17.1	13.1
Mo	14.1	15.7	22.0	19.1	18.4	22.1
O	67.2	67.2	64.8	64.4	64.4	64.7
La/Mo	2/1.5	2/1.8	2/3.4	2/2.3	2/2.1	2/3.4
Степень окисления	Mo <sup>4+</sup>			Mo <sup>4+</sup> и Mo <sup>5+</sup>		
Состав приповерхностного слоя	La-сегрегированный			Mo-сегрегированный		

Анализ данных РФЭС показывает, что химический состав приповерхностных слоев оксидов отличается от основной массы материала. Степень окисления ионов молибдена на поверхности разная: Mo<sup>4+</sup> для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и Mo<sup>4+</sup> с Mo<sup>5+</sup> для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Энергия связи Mo–O варьируется в зависимости от координационного числа и степени окисления молибдена, а увеличение степени окисления указывает на более прочную связь Mo–O. Согласно Р. Д. Шеннону [143] ионный радиус <sup>VI</sup>Mo<sup>4+</sup> составляет 0.65 Å, а для <sup>VI</sup>Mo<sup>5+</sup> — 0.61 Å. Можно утверждать, что прочность связи Mo–O влияет на скорость обмена кислорода газовой фазы с поверхностью.

Кроме того, можно видеть сегрегацию оксида лантана и оксида молибдена на приповерхностных слоях  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  соответственно. Однако по результатам рентгенофазового анализа после изотопных исследований не наблюдается разложение материала не наблюдается, то есть изменение состава происходит только на поверхности плотной керамики.

Поскольку приповерхностный слой оксидов отличается от объема было решено рассчитать коэффициент диффузии  $D$  в объеме материала и в приповерхностном слое  $D_1$ , используя двухслойную модель [111]. Эта модель применима для описания кинетики изотопного обмена в различных ситуациях: осажденные тонкие пленки или электроды [144], или приповерхностные слои, элементный состав которых отличается от объема. Чтобы описание с помощью двухслойной модели имело смысл в этих случаях, эксперимент должен

занять достаточно времени, чтобы зона диффузии оказалась намного глубже, чем толщина приповерхностного слоя. В нашем случае фронт диффузии кислорода достаточно велик и проходит через приповерхностный слой в объем из-за длительного времени эксперимента (более 220 часов при 950 °С).

Полученные результаты позволили описать кинетику изотопного обмена между газом и оксидами с различиями в переносе кислорода в приповерхностных слоях. Расчет проводился для обоих образцов при максимальной температуре эксперимента 950 °С и давлении кислорода  $10^{-2}$  атм, так как в этих условиях профиль диффузии наиболее четко выражен. Для расчета коэффициента диффузии в приповерхностном слое по двухслойной модели использовались параметры  $r_H$  и  $D$ , которые были рассчитаны ранее, значение  $N_1$  (количество атомов кислорода в приповерхностном слое) определялось умножением количества кислорода в монослое на количество слоев. Таким образом, переменными параметрами были количество слоев и коэффициент диффузии в приповерхностном слое. При минимальных значениях монослоев (от 5 до 100) коэффициенты диффузии в приповерхностных слоях и в объеме различаются. Результаты моделирования для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  составляют  $D_{об} = 9.11 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $D_{слой} = 3.38 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  составляют  $D_{об} = 9.99 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $D_{слой} = 6.22 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , для объема и приповерхностного слоя соответственно. Коэффициенты диффузии становятся сопоставимыми при большем количестве слоев. По количеству слоев приблизительно оценена толщина приповерхностного слоя, которая для обоих оксидов составила около 13–20 нм. На Рис. 56 показано сравнение коэффициентов диффузии кислорода в объеме молибдатов лантана в интервале температур 800–950 °С,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.

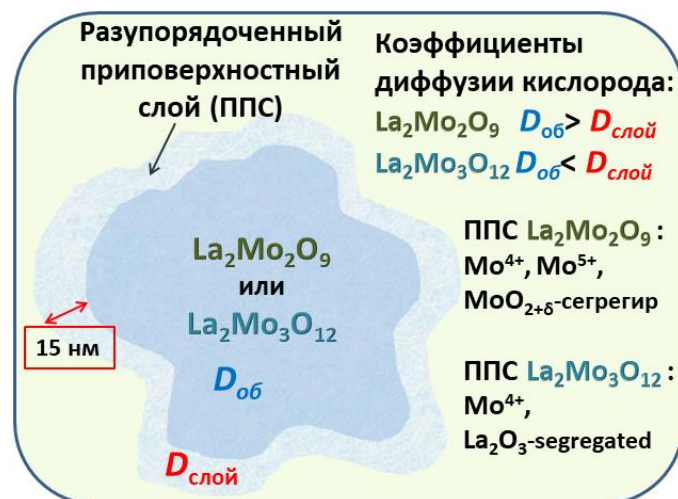


Рис. 56. Визуализация приповерхностного слоя оксидных материалов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Скорость инкорпорирования и коэффициент диффузии кислорода в приповерхностном слое согласуются, поскольку стадия инкорпорирования лимитирована диффузией изотопов  $^{16}\text{O}$  из приповерхностной области к внешнему слою.  $D_{слой}$  для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ниже по сравнению с

объемом, и скорость инкорпорирования является скоростью определяющей стадией в процессе обмена. Поскольку кислород в приповерхностном слое для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  более подвижен, чем в объеме, то скорость инкорпорирования сравнима со скоростью диссоциативной адсорбции кислорода, и стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода конкурируют в процессе обмена. Основная причина наблюдаемых отличий, связана с различиями в химическом составе приповерхностных слоев. Наблюдается сегрегация оксида лантана и оксида молибдена в приповерхностных слоях  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , соответственно. Связь La-O прочнее, чем в случае Mo-O, что затрудняет инкорпорирование кислорода и диффузию из приповерхностного слоя к границе раздела с газовой фазой.

### 3.2.3 Кинетика обмена кислорода газовой фазы с композитами



Рассмотрим кинетику обмена кислорода газовой фазы с композитами  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Профили диффузии  $^{18}\text{O}$  для индивидуальных оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и композита 85 моль%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 15$  моль%  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  представлены на Рис. 57. Типичный профиль диффузии  $^{18}\text{O}$  для индивидуальных оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  отличается от такового для композитов. Наблюдается перегиб на кинетической зависимости для композитных материалов как видно на Рис. 57(б). Такое поведение кривых получено для всех составов материала, а также при всех экспериментальных условиях. Расчет коэффициентов диффузии для композиционных материалов проводился отдельно для двух релаксационных процессов. Из профиля зависимости, Рис. 57(б), было рассчитано два коэффициента диффузии кислорода: «быстрый» коэффициент диффузии (назовем его  $D_1$ ), и «медленный» ( $D_2$ ) сравнимый с коэффициентом диффузии в индивидуальном оксиде  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

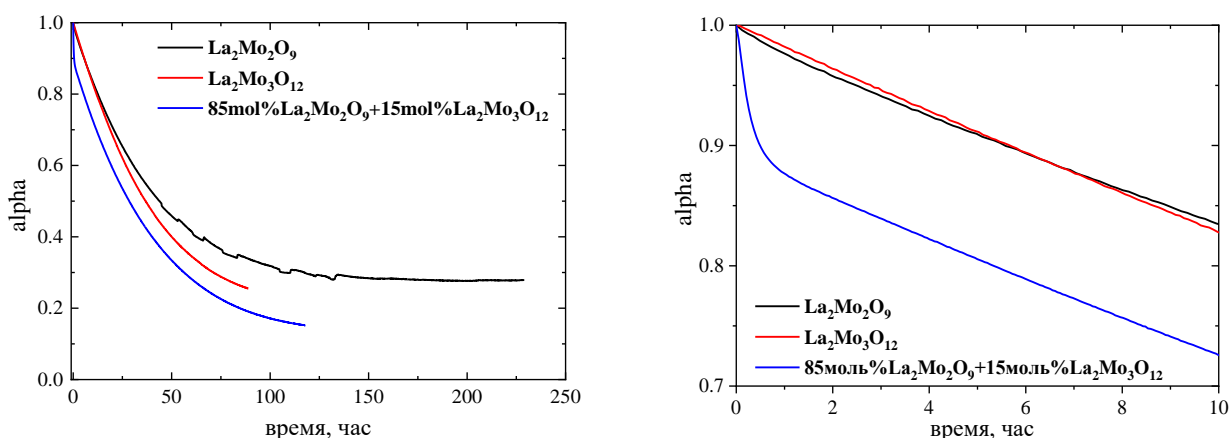


Рис. 57. Зависимости содержания  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе ( $\alpha$ ) от времени для композита  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при  $T = 900^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм (а); фрагмент в увеличенном масштабе (б)

Скорость межфазного обмена, коэффициент поверхностного обмена и коэффициенты диффузии для композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Температура, °C	$r_H$ , атом/(см <sup>2</sup> ·с)	$k$ , см/с	$D_1$ , см <sup>2</sup> /с	$D_2$ , см <sup>2</sup> /с
<b>95моль% <math>\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9</math>+5моль% <math>\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}</math></b>				
850	$9.21 \cdot 10^{14}$	$1.82 \cdot 10^{-8}$	$3.84 \cdot 10^{-8}$	$1.75 \cdot 10^{-10}$
	$1.02 \cdot 10^{15}$	$2.03 \cdot 10^{-8}$	$3.87 \cdot 10^{-8}$	$1.55 \cdot 10^{-10}$
<b>85моль% <math>\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9</math>+15моль% <math>\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}</math></b>				
800	$3.01 \cdot 10^{16}$	$6.76 \cdot 10^{-7}$	$2.35 \cdot 10^{-7}$	$4.71 \cdot 10^{-10}$
850	$5.05 \cdot 10^{16}$	$1.13 \cdot 10^{-6}$	$5.15 \cdot 10^{-7}$	$5.86 \cdot 10^{-10}$
900	$8.20 \cdot 10^{16}$	$1.84 \cdot 10^{-6}$	$8.22 \cdot 10^{-7}$	$2.59 \cdot 10^{-10}$
	$8.34 \cdot 10^{16}$	$1.87 \cdot 10^{-6}$	$9.68 \cdot 10^{-7}$	$1.25 \cdot 10^{-10}$
<b>70моль% <math>\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9</math>+30моль% <math>\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}</math></b>				
850	$8.59 \cdot 10^{17}$	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-8}$	$9.21 \cdot 10^{-10}$
	$8.30 \cdot 10^{17}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$3.03 \cdot 10^{-8}$	$7.81 \cdot 10^{-10}$

Рассчитанные значения скорости межфазного обмена кислорода ( $r_H$ ) и коэффициентов диффузии кислорода ( $D_1$  и  $D_2$ ) показаны в Табл. 8. Также приведены значения коэффициента поверхностного обмена ( $k$ ), которые были получены с использованием уравнения (13).

Из Рис. 58а следует, что добавление низко-проводящей фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  к  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  с образованием композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  приводит к увеличению скорости межфазного обмена по сравнению с индивидуальными оксидами. Можно предположить, что длина двухфазной границы вносит существенный вклад в процесс кислородного обмена. Для подтверждения этой гипотезы была рассчитана удельная площадь поверхности двухфазной границы между зернами. Микрофотографии позволяют количественно рассчитать длину границы между зернами. Удельная площадь поверхности рассчитана с помощью стереометрического соотношения из двумерных микрофотографий РЭМ композитов.

Увеличение концентрации  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в композиционном материале приводит к увеличению удельной площади поверхности границ между зернами, Рис. 58б. Поскольку зависимость скорости обмена кислорода ведет себя аналогичным образом, можно сделать вывод, что добавление фазы менее активной фазы к реакции обмена кислородом не сказывается на общей скорости обмена композита и основная реакция обмена протекает на границе между двумя различными фазами. В этом случае можно предположить, что поверхностный кислород не равноценен по отношению к элементарным актам обмена. Перераспределение изотопа на поверхности из-за поверхностной или объемной диффузии осуществляется со скоростью, сопоставимой со скоростью межфазного обмена, концентрация изотопа на поверхности быстро выравнивается.

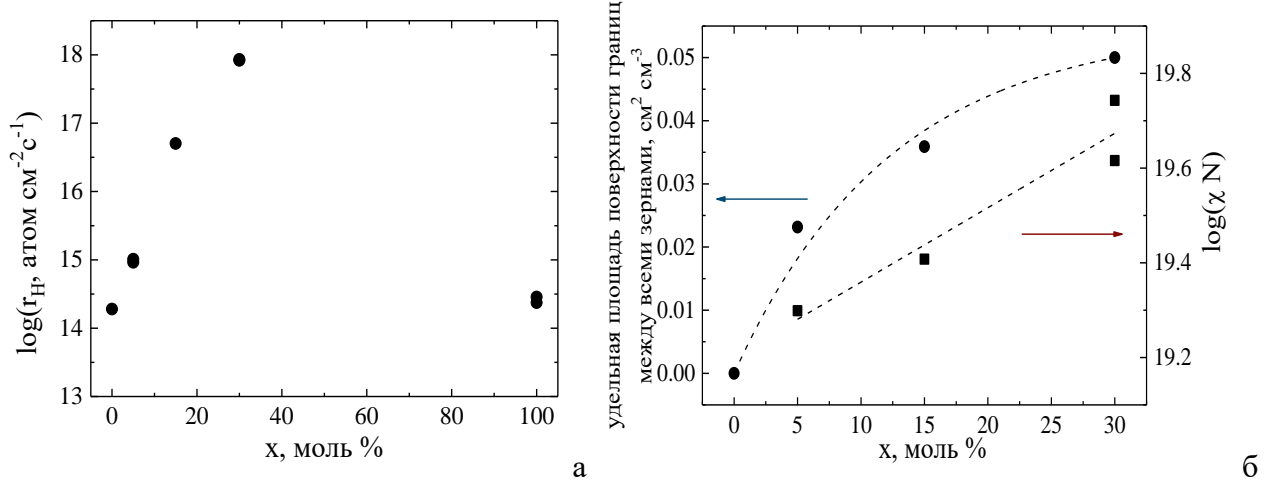


Рис. 58. Концентрационные зависимости скорости межфазного обмена при  $T = 850^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм (а) удельная площадь поверхности границ между всеми зёрнами в композите  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (синий) и количество равноценного обменоспособного кислорода в композите (красный) (б)

Было оценено количество равноценного обменоспособного кислорода оксида, то есть то количество кислорода оксида, в котором перемешивание осуществляется достаточно быстро, так, что это не влияет на скорость обмена с кислородом газовой фазы (Рис. 58б). Для не экспоненциальной кинетики обмена количество эквивалентного обменного кислорода оксида оценивалось параметром линеаризации [145]. Количество эквивалентного обменного кислорода оценивали с помощью уравнения (14), где  $\chi$  — доля эквивалентного кислорода;  $\alpha_0$  — доля изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в газовой фазе в начальный момент времени;  $\gamma_0$  — доля изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  газовой фазы в равновесии;  $\alpha_s$  — доля изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  на поверхности оксида;  $N_g$  — количество кислорода в газовой фазе, а  $N_o$  — количество кислорода в оксиде.

$$\chi = \frac{\alpha_0 - \gamma_0}{\gamma_0 - \alpha_s} \cdot \frac{N_g}{N_o}, \quad (14)$$

Результаты расчетов показали, что количество равноценного обменоспособного кислорода меняется симбатно с площадью контакта между зёрнами композита при добавлении фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в композит  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Можно предположить, что активные обменные центры локализуются непосредственно на границе между зёрнами. По-видимому, в обмене участвуют границы всех типов: между зёрнами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , между зёрнами  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и между зёрнами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

На Рис. 59 показано сравнение коэффициентов диффузии кислорода для индивидуальных оксидов и композита 85 мол.%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 15$  мол.%  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в интервале температур  $800\text{--}950^\circ\text{C}$ . Для композитов существует два коэффициента диффузии  $D_1$  и  $D_2$ , значения которых



выше, чем у индивидуальных оксидов. Зависимости коэффициентов диффузии от содержания фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ведут себя сложно, Рис. 59б.

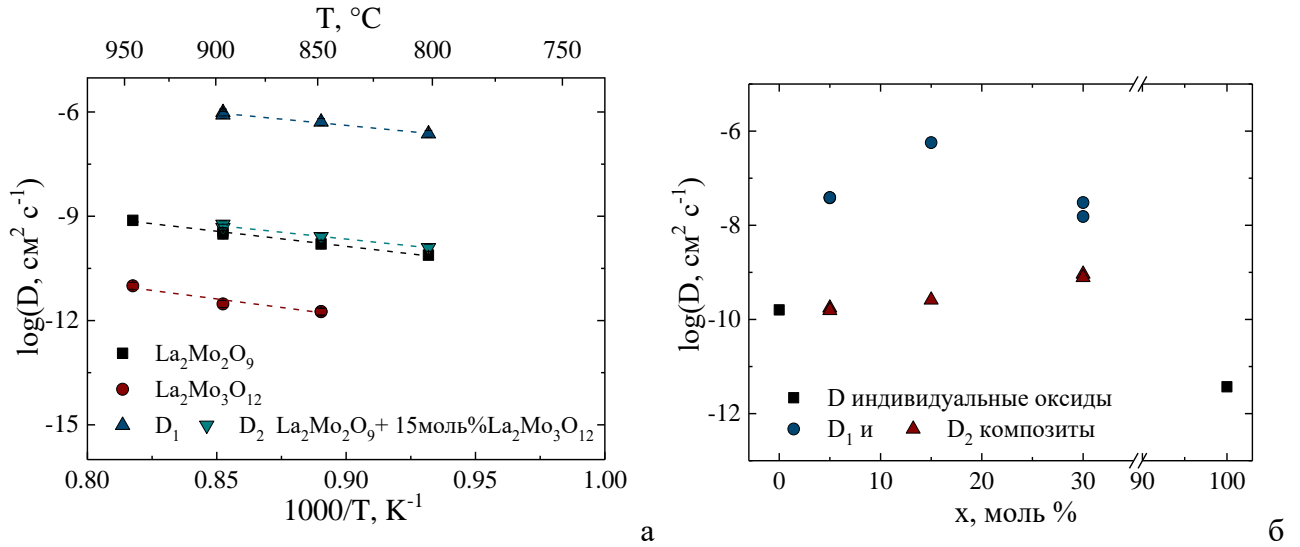


Рис. 59. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кислорода для композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и индивидуальных оксидов (а) и концентрационная зависимость коэффициента диффузии кислорода для композита  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при  $T=850^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2}=10^{-2}$  атм (б)

Значения  $D_1$  проходят через максимум при 15 моль%  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , тогда как значения  $D_2$  сопоставимы с коэффициентом диффузии кислорода  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Анализ микроструктуры, который будет подробно описан в разделе (3.2.5), показывает, что через максимум в диапазоне от 0 до 30 моль. % проходят зависимости удельной площади контакта между зернами фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (Рис. 60б). Максимум на концентрационной зависимости  $D_1$  позволяет сделать вывод о том, что этот коэффициент диффузии соответствует процессу диффузии в межфазном слое композита. Таким образом, процесс диффузии кислорода, в отличие от обмена с кислородом газовой фазы, локализован преимущественно на границах между зернами фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , после чего диффузионный фронт распространяется в более сложной форме от границ в глубь оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

На Рис. 60а представлены концентрационные зависимости проводимости композита [75]. Концентрационные зависимости проводимостей для обеих температурных областей (выше и ниже температуры  $\alpha$ - $\beta$  перехода) имеют немонотонный характер: проводимости увеличиваются с увеличением содержания гетерогенной легирующей примеси и достигают максимального значения для диапазона концентраций  $x = 10\text{--}15$  моль. %, при дальнейшем увеличении содержания  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  значения электропроводности снижаются.

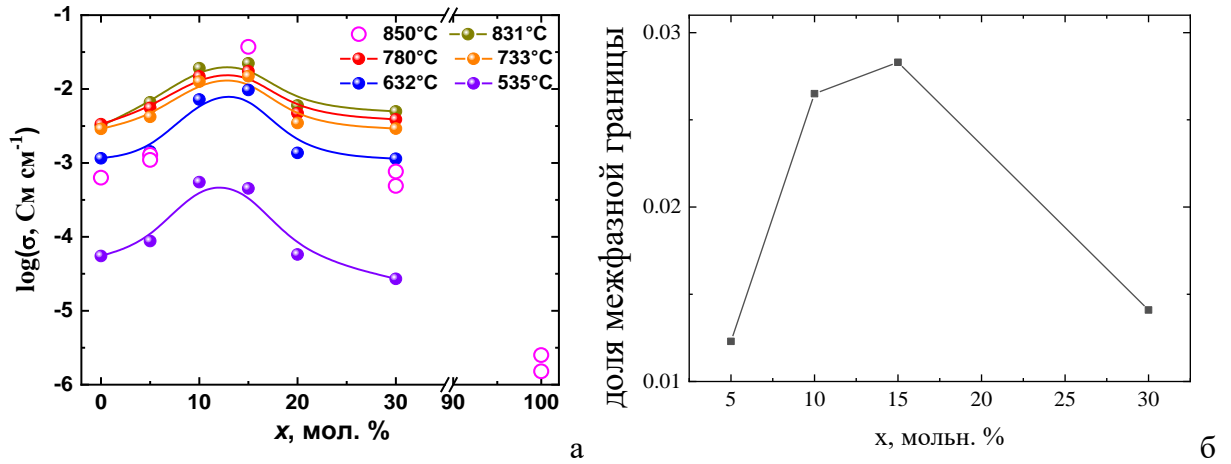


Рис. 60. а) Концентрационные зависимости объемной проводимости на воздухе для композитов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [75], открытые круги соответствуют значениям проводимости, рассчитанным при помощи уравнения Нернста-Эйнштейна используя коэффициент диффузии кислорода, б) концентрационная зависимость доли межфазной границы от общей площади изображения

Используя полученный в данной работе коэффициент диффузии кислорода  $D$ , можно определить кислород-ионную проводимость по уравнению Нернста-Эйнштейна:

$$\sigma = D \frac{nz^2e^2}{k_B T}, \quad (15)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии кислорода,  $e$  - заряд электрона,  $n$  - концентрация кислорода в оксиде,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура.

Значения кислород-ионную проводимости из пересчета коэффициента диффузии по уравнению (15), и значения общей проводимости, определенные методом импедансной спектроскопии [75], проходят через максимум при 15% мол. Значения, полученные разными методами, хорошо коррелируют между собой. Таким образом, показано, что проводимость материалов в основном обусловлена переносом ионов кислорода по границам между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

### 3.2.4 Локальный фазовый анализ композитов методом дифракции обратно рассеянных электронов

В предыдущем разделе выявлена особая роль межфазного слоя между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при описании диффузии кислорода в композите  $(100 - x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Рассмотрим строение этого слоя подробнее. Методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) была исследована площадь контакта зерен двух оксидов ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) в композите. Этот метод позволяет изучать фазовый состав материалов с высокой локальностью ( $\sim 50\text{--}70\text{ нм}$ ).

На Рис. 61 показано изображение фазового картирования EBSD и изображения EBSP (линии Кикучи), где цвета соответствуют отдельным оксидам в композитах. Структурные модели, использованные для описания полученных дифракционных картин, приведены на Рис. 61а и в Табл. 9. На Рис. 61а можно видеть зерна разной морфологии и размера, соответствующие разным оксидам: крупные зерна, выделенные зеленым цветом, соответствуют  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ; более мелкие, выделенные фиолетовым цветом, зерна соответствуют  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ; черные области — нулевые решения дифракционной картины. Структурные модели, использованные для описания методом EBSD показаны в Табл. 9.

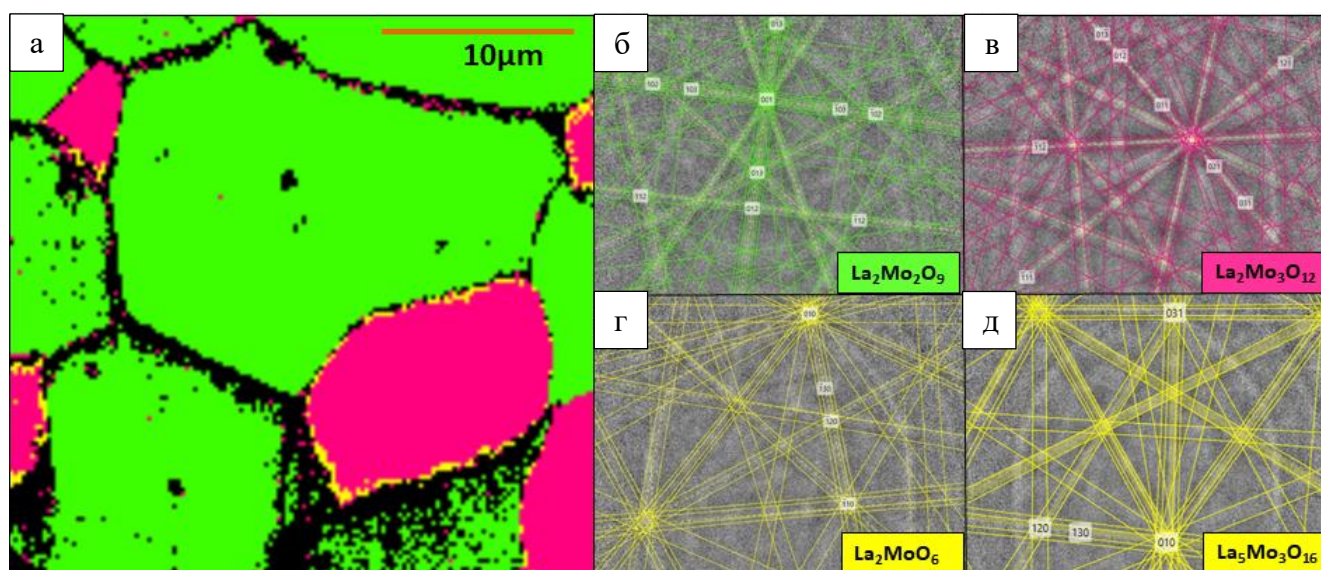


Рис. 61. Изображения EBSD фазового картирования для композита  $(100 - x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при  $x = 15\%$  (а) и линии Кикучи для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (б),  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (в),  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  (г),  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (д). Зеленый цвет —  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , фиолетовый —  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , желтый цвет  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  либо  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

На рисунках Рис. 61(б-д) показаны линии Кикучи, по которым однозначно определяется фазовый состав исследуемого керамического образца. Дифракционная картина зерен

описывается в рамках структурных моделей для фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  из которых состоит композит. Решетка оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  строго описана в моноклинной фазе. На основе этого исследования EBSD подтверждена гипотеза об отсутствии стабилизации  $\beta$ -формы из-за гетерогенного легирования фазой  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . В межфазном слое обнаружены области с другой дифракционной картиной. Желтые пиксели на картировании EBSD могут быть описаны двумя кристаллографическими решетками:  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  с малым средним угловым отклонением (0.9 и 1.24 соответственно), рисунки Рис. 61(г и д). Локальный фазовый анализ не может дать однозначного заключения о структуре межфазного слоя между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [146]. Также нельзя сделать этот выбор на основании элементного анализа, так как соотношения La/Mo в этих соединениях близки: 2:1 и 5:3 соответственно.

Табл. 9

## Структурные модели

Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Пространственная группа
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	7.20	7.20	7.20	90.00	90.00	90.00	$P2_13$
$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	17.01	11.95	16.09	90.00	108.44	90.00	$C2/c$
$\text{La}_2\text{MoO}_6$	4.09	4.09	15.99	90.00	90.00	90.00	$I42m$
$\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	5.63	5.63	5.63	90.00	90.00	90.00	$Pn3n$

Выбор между оксидами  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  обнаруженными в межфазном слое композитов можно сделать из оценки проводимости композита и границ путем моделирования. Полная проводимость композита может зависеть от i) проводимости новых оксидов, распределенных вдоль зерна между  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ; ii) связности этого распределенного оксида; iii) соотношения оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , влияющее на объемную долю новых оксидов.

### 3.2.5 Микроструктура композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Для объяснения природы композиционного эффекта была изучена микроструктура композитов. На Рис. 62 приведены РЭМ снимки индивидуальных оксидов и композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Анализ микроструктуры образцов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  с различным содержанием  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  проводился с использованием оригинального подхода к обработке изображений, полученных с помощью метода РЭМ. Чтобы получить контраст между двумя различными фазами в композитных материалах, использовались изображения, полученные при помощи детектора обратно отраженных электронов. На микрофотографиях, представленных на Рис. 63, хорошо различим контраст между двумя разными фазами —  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , что позволило математически рассчитать распределение зерен каждой фазы, длину межфазной границы между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и пористость композитного керамического материала.

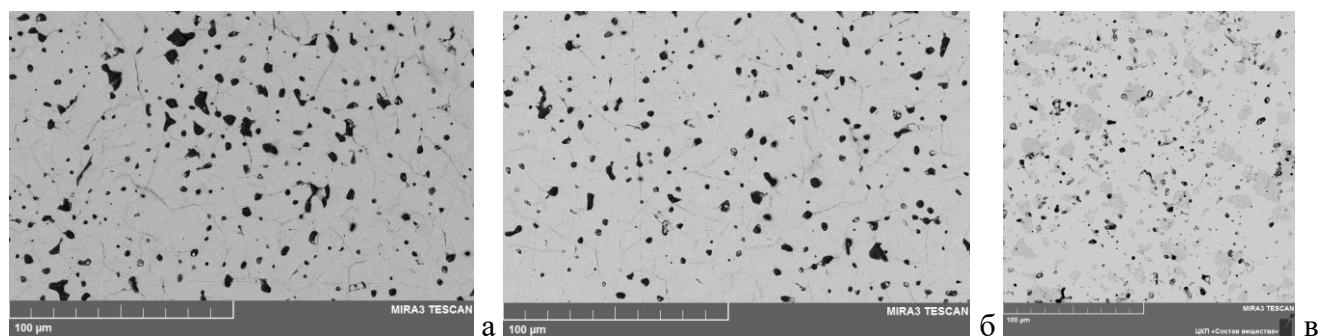


Рис. 62. Изображения РЭМ шлифов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (а),  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (б) и композита 90моль. %  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ +10 моль. %  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (в). Светло серым цветом изображена фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , серым фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , черным — поры

При сегментации изображений многофазных композитов очень важно избегать появления ложных участков на границе композита с порами. В этих областях цвет пикселей на изображениях РЭМ меняется от светло-серого до темно-серого. В этом случае некоторые пиксели имеют цвет, совпадающий с фазой  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , что дает протяженные узкие ложные области фазы во время сегментации. Прибавка к величине относительной площади фазы обычно невелика, но вклад таких ложных областей в длину межфазной границы напротив значителен. Результат фазовой сегментации и изображение межфазной границы показаны в среднем и правом столбцах Рис. 63 соответственно.

Примеры сечений трехмерных моделей микроструктуры композитов представлены на вставках в изображения обработанных РЭМ на Рис. 63 (средний столбец).

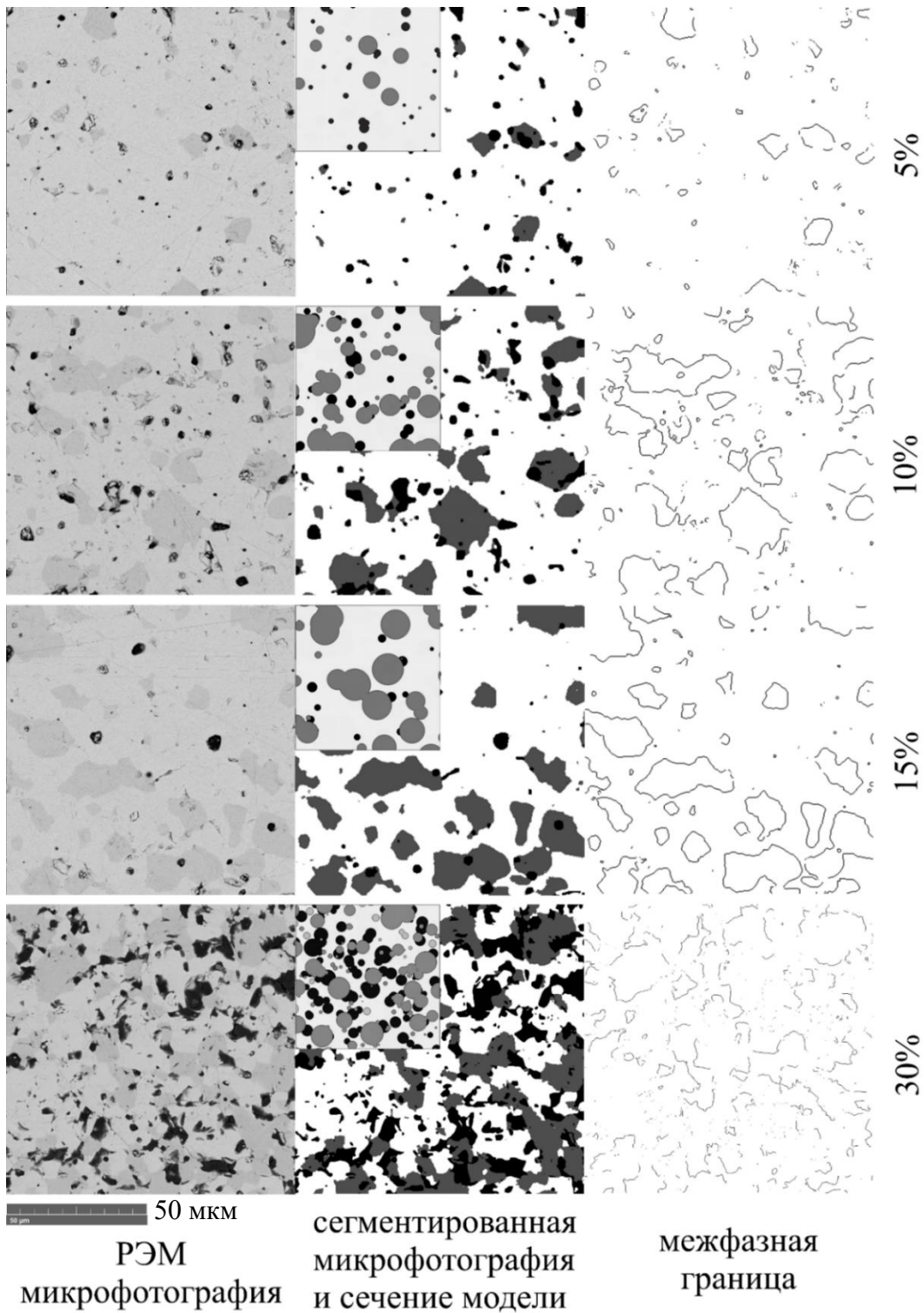


Рис. 63. Обработка РЭМ микрофотографий шлифов композитов

( $100 - x$ )  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  +  $x$   $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при  $x = 5, 10, 15, 30$  моль. %: левый столбец — исходные микрофотографии, на которых светло серым цветом изображена фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , серым фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , черным — поры; средний столбец сегментированные микрофотографии и сечения трехмерных моделей, на которых белым цветом изображена фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , серым фаза  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , черным — поры; правый столбец — межфазная граница



Длина межфазной границы между  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  растет по мере увеличения  $x$  до  $x = 15\%$ . В композите с  $x = 30\%$ , не смотря на большое содержание  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , длина межфазной границы уменьшается (Табл. 10). Это происходит по причине более высокой пористости композита, причем поры образуются в контакте с фазой  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , тем самым уменьшая длину межфазной границы.

Табл. 10

Доли фаз композита и межфазной границы от общей площади изображения

содержание $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , моль. %	Межфазная граница	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ фаза	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ фаза	Поры
5	$0.0123 \pm 0.0002$	$0.883 \pm 0.002$	$0.077 \pm 0.005$	$0.04 \pm 0.01$
10	$0.0265 \pm 0.0001$	$0.741 \pm 0.001$	$0.200 \pm 0.006$	$0.06 \pm 0.01$
15	$0.0283 \pm 0.0003$	$0.683 \pm 0.003$	$0.284 \pm 0.004$	$0.033 \pm 0.005$
30	$0.0141 \pm 0.0002$	$0.501 \pm 0.002$	$0.276 \pm 0.006$	$0.223 \pm 0.002$

Непрерывное распределение размеров частиц фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в композитах показано на Рис. 64. Распределение размеров частиц фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  показывает монотонное увеличение размеров частиц с увеличением процентного содержания в композите до  $x = 15\%$ . Максимальные размеры частиц композитов с  $x = 5$  и  $10$  мол. % составляют 11–12 мкм. В композите с  $x = 15$  мол. % присутствуют частицы размером до 20 мкм. Композит с  $x = 30$  мол. % отличается большим количеством пор, которые разделяют частицы тем самым уменьшая их измеряемый диаметр. Более наглядно изменение среднего размера частиц фаз в композите можно проследить на графике среднего размера частиц (Рис. 64б).

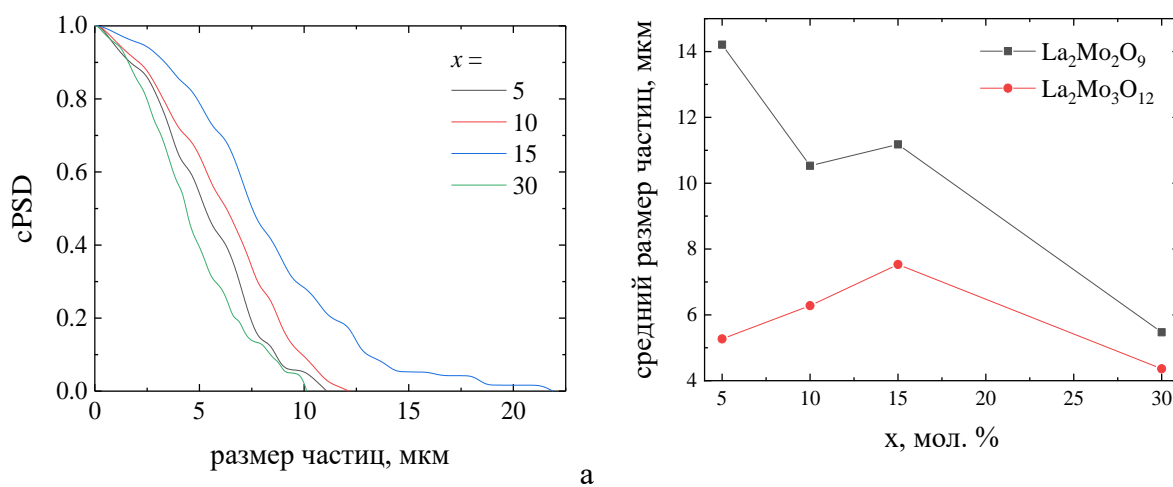


Рис. 64. Непрерывное распределение размеров частиц и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в композитах (а) и средний размер частиц в композитах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

### 3.2.6 Трехмерное моделирование микроструктуры композитов

Используя информацию об относительных объемах, а также информацию о распределениях размеров пор и частиц фаз композита, были созданы трехмерные модели микроструктуры. Для моделей композитов был выбран размер  $50 \times 50 \times 50 \text{ мкм}^3$  для предоставления достаточной статистической информации о микроструктуре, с одной стороны, и, с другой стороны, исходя из доступной вычислительной мощности ЭВМ.

Совпадение относительных объемов фаз на РЭМ изображениях и трехмерных моделях контролировалось с точностью до третьего знака после запятой. Добиться полного совпадения cPSD, полученного из РЭМ изображений и сечений модели, невозможно из-за случайного характера алгоритма заполнения пространства модели сферами. Тем не менее, применяя критерий Колмогорова-Смирнова [127] можно показать, что распределение частиц по размерам из изображений РЭМ однородно с распределением, полученным из поперечных сечений трехмерных моделей (Рис. 65).

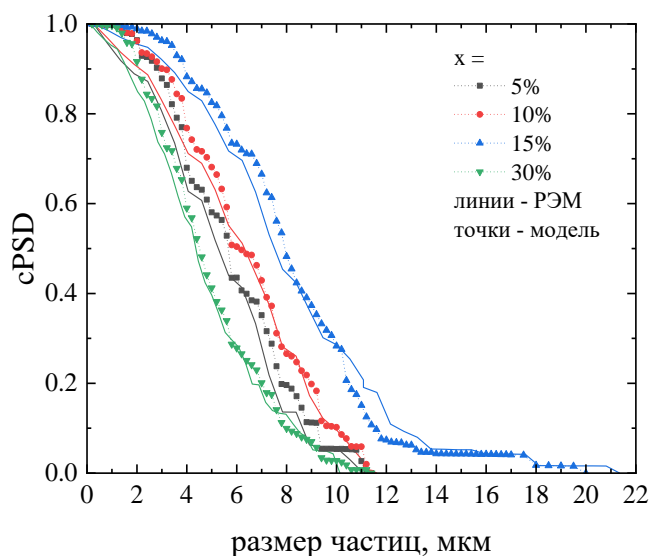


Рис. 65. Сравнение распределения размеров частиц фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  полученных из РЭМ изображений и сечений трехмерных моделей  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Изометрические изображения трехмерных моделей композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  для ( $x = 5, 10, 15, 30$  мол. %, где  $x$  — доля  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) показаны на Рис. 66. По трехмерным моделям визуально видно, что средний размер частиц фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  увеличивается до значения  $x = 15\%$ . Модель, соответствующая композиту с  $x = 30\%$ , характеризуется высокой пористостью и большой долей мелких зерен  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

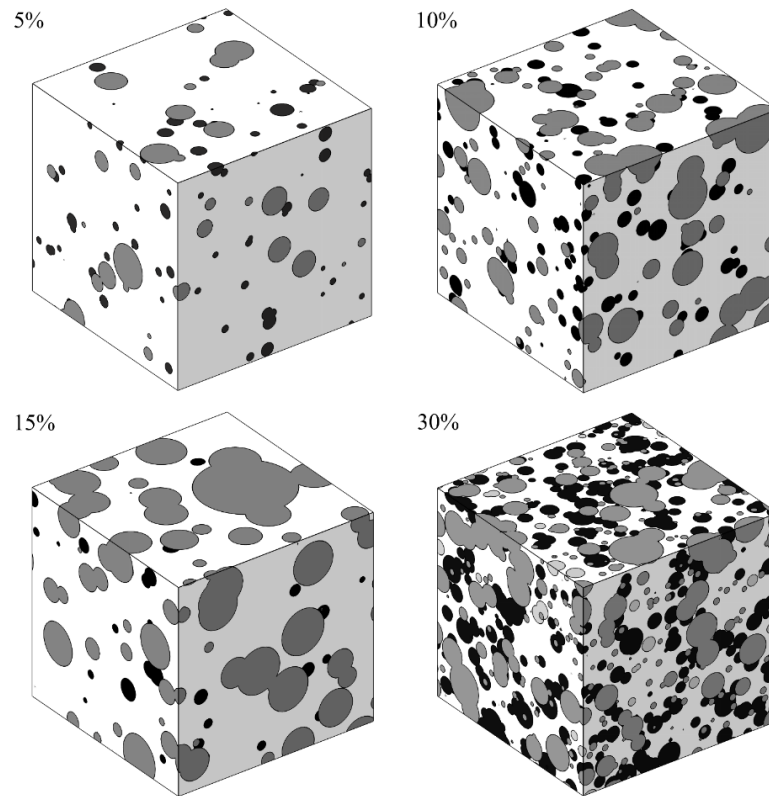


Рис. 66. Трехмерные модели композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 5, 10, 15, 30$  моль. %). Белый цвет —  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , серый —  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , черный — поры

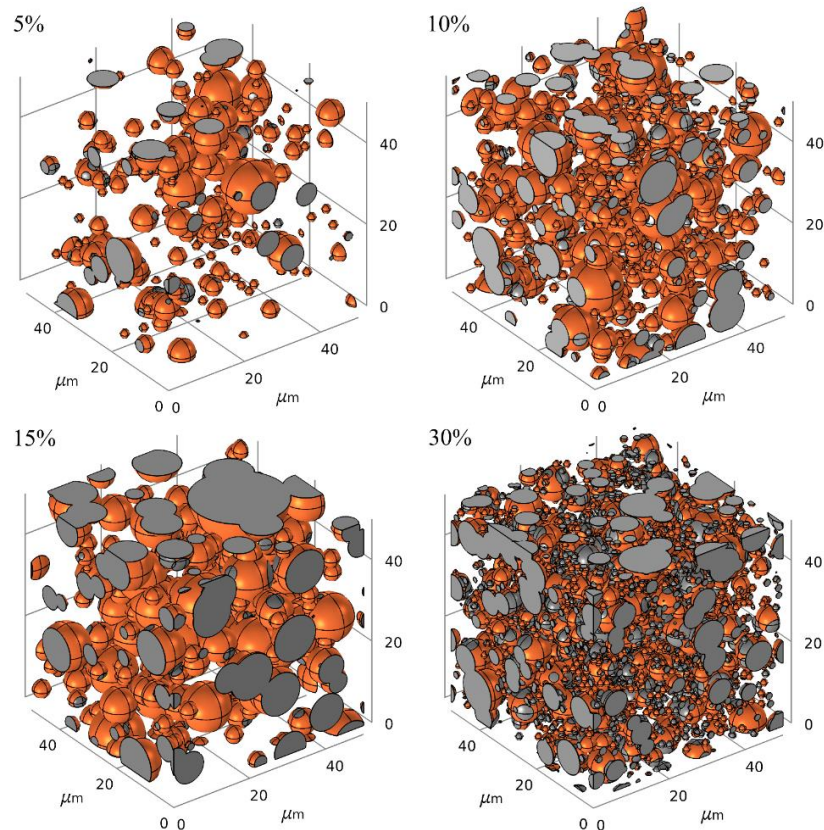


Рис. 67. Трехмерные модели фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в композитах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Оранжевый цвет — межфазный слой между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Внешние границы модели и границы с порами показаны серым цветом

В композитном материале и в его трехмерной модели существуют два типа границ: граница между двумя фазами материала и граница между одной из фаз и порой. На Рис. 67 представлена трехмерная модель фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  на которой оранжевым цветом выделена граница между  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Далее этот тип границ будет называться межфазным слоем. Внешние границы модели и граница между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и порами показана на рисунке серым цветом.

### 3.2.7 Расчет эффективного электрического сопротивления трехмерных моделей

Рассмотрим результаты расчета электропроводности межфазного слоя композита. Согласно результатам локального фазового анализа толщину межфазного слоя между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  выбираем равным 500 нм, что моделируется введением в расчетную модель межфазного слоя с переменным значением удельной проводимости. Изменение проводимости межфазного слоя изменяет эффективную проводимость трехмерных моделей микроструктуры композитов. Это изменение будет отличаться для моделей из-за разного содержания межфазного слоя и его распределения в трехмерной модели. На Рис. 68 показано распределение разности потенциалов в сечениях трехмерных моделей. На картине распределения потенциала видны участки слабо проводящей фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . С увеличением содержания примесной фазы кривизна эквипотенциальных поверхностей увеличивается, а пути электрического тока становятся более искривленными.

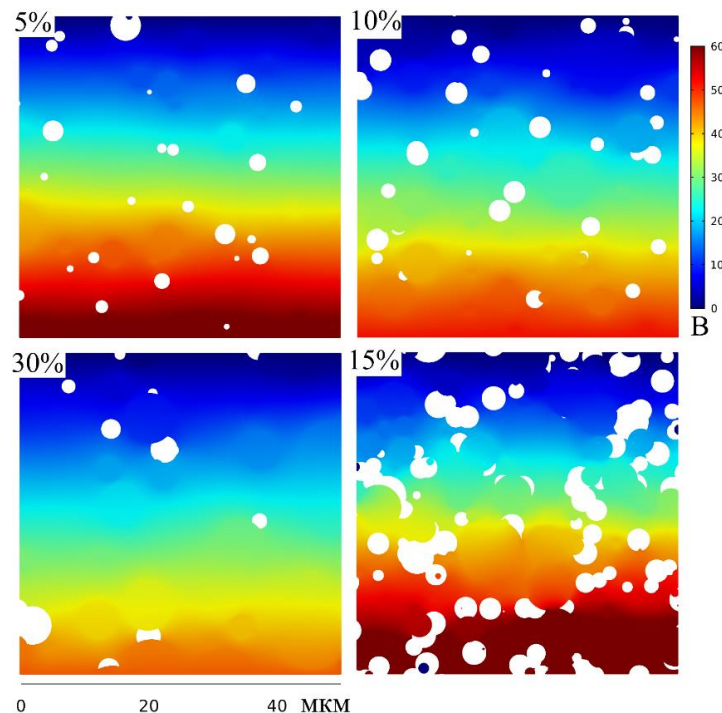


Рис. 68. Примеры распределения электрического потенциала в трехмерных моделях композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при  $\sigma_3 = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$

Результаты моделирования эффективной электропроводности композитов с переменной удельной проводимостью показаны на Рис. 69. При значении удельной проводимости межфазного слоя  $\sigma_3 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , (фактически это означает отсутствие межфазного слоя) эффективная проводимость микроструктуры  $\sigma_{eff}$  уменьшается с увеличением доли фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  из-за увеличения объемного содержания низко проводящей фазы.

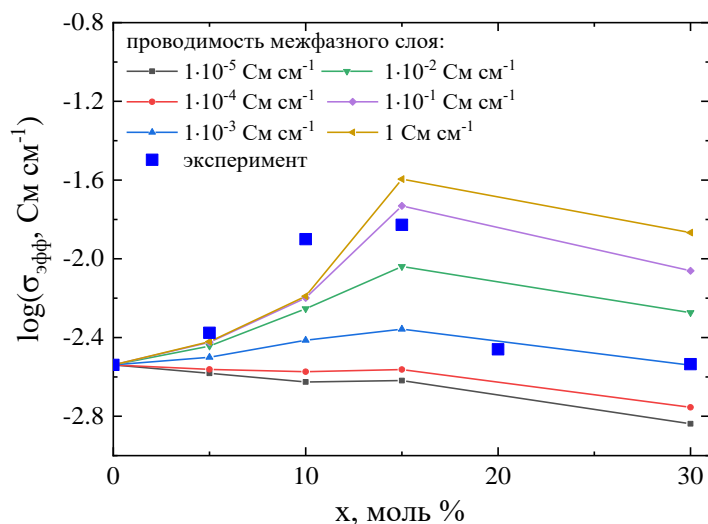


Рис. 69 Зависимость эффективной проводимости модели композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  от доли  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и сравнение с экспериментальными данными при  $730 \text{ }^\circ\text{C}$

С увеличением удельной проводимости межфазного слоя его вклад в эффективную проводимость композита увеличивается. Причем эффективная проводимость начинает расти с увеличением содержания  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  вместе с увеличением объема межфазного слоя.

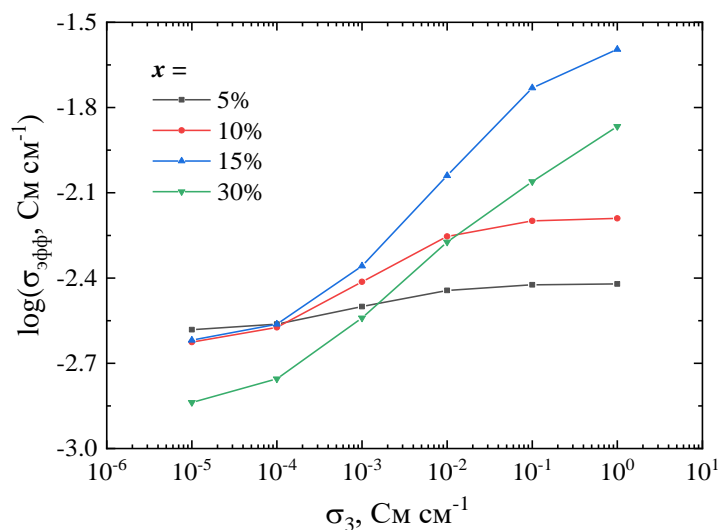


Рис. 70. Зависимость эффективной проводимости композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  как функции удельной проводимости межфазного слоя при  $730 \text{ }^\circ\text{C}$

Появление экстремума на зависимостях электропроводности композита в зависимости от  $x$  (Рис. 69) с увеличением проводимости межфазного слоя объясняется разным откликом эффективной проводимости композита на это увеличение (Рис. 70). Эффективная проводимость всех составов композита увеличивается с увеличением проводимости межфазного слоя.

Электропроводность композита с  $x = 5$  и 10% увеличивается умеренно и выходит на насыщение при  $\sigma_3 = 10^{-1} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ . Эффективная проводимость увеличивается намного быстрее для композита с  $x = 15$  и 30%. Насыщение эффективной проводимости трехмерной модели не наблюдается до  $\sigma_3 = 1 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ . На Рис. 69 также показано сравнение экспериментальных данных проводимости композита с расчетными данными. Электропроводность межфазного слоя была выбрана равной  $7.5 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  принимая во внимание равенство экспериментальных значений проводимости исходного оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и композита с 30%  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . На Рис. 69 рассчитанные концентрационные зависимости в точности не повторяют эксперимент, по-видимому, из-за того, что в расчете не учитывается зависимость толщины межфазного слоя и его удельной проводимости от состава композита. Эти зависимости определить достаточно сложно имеющимися у нас методами.

Вышеизложенные результаты рассчитаны для толщины межфазного слоя 500 нм. Эта величина взята из значения минимального анализируемого объема методом EBSD. Поскольку нет гарантий, что эта толщина присуща всему остальному объему композита было проведено моделирование значения удельной проводимости межфазного слоя в зависимости от толщины пограничного слоя. Взаимосвязь между  $\sigma_3$  и толщиной межфазного слоя показаны на Рис. 71. При уменьшении толщины межфазного слоя для постоянной эффективной проводимости всех исследуемых составов композита необходимо увеличивать значение  $\sigma_3$ .

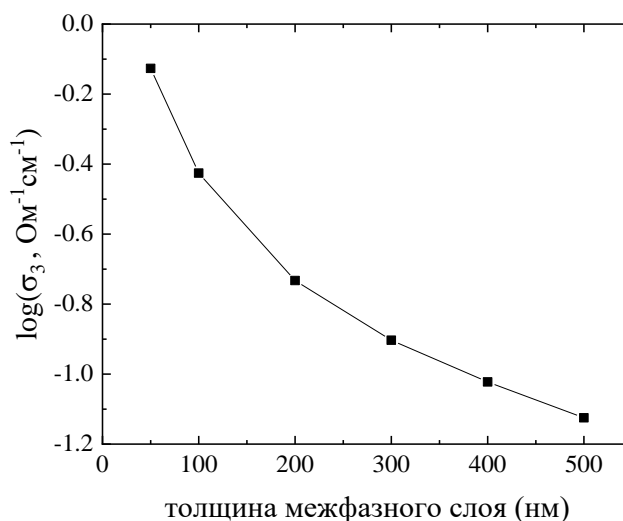


Рис. 71. Удельная проводимость межфазного слоя в зависимости от толщины



### 3.2.8 Природа композитного эффекта

Результаты данного диссертационного исследования показывают, что композит  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  имеет высокую ионную проводимость в диапазоне  $x = 10\text{--}15\%$ , т.е. максимальная проводимость не является суммой проводимостей обеих фаз. Такое поведение системы можно рассматривать как проявление композитного эффекта. Также композитный эффект наблюдается для зависимости скорости межфазного обмена кислорода с газовой фазой от доли  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в композите. Скорость межфазного обмена кислорода коррелирует с протяженностью границ всех типов в композите, следовательно скоростьопределяющую роль в обмене композитов с кислородом газовой фазы оказывают процессы обмена на границах между зернами.

В работе показано, что максимальная проводимость и «быстрый» коэффициент диффузии  $D_1$  коррелируют с удельной поверхностью межфазного слоя между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , который является слоем с увеличенной подвижностью кислорода. Таким образом, наличие межфазного слоя играет ключевую роль в появлении композитного эффекта в ионной проводимости и диффузии кислорода.

В предыдущем разделе было показано, что состав поверхностных слоев толщиной  $\sim 10$  нм оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  отличается от объемного [147]. Приповерхностный слой  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  терминирован La-O, а  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  — Mo-O. Сегрегация лантана наблюдалась для фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , а обогащенный молибденом поверхностный слой наблюдался для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Также методом РФЭС было обнаружено небольшое содержание молибдена в низких степенях окисления. Это явление, вероятно, способствует образованию высокодефектных оксидных соединений в прослойке. По-видимому, что чрезмерные концентрации компонентов на границе между зернами приводят к взаимодействию компонентов и образованию новой фазы.

Метод EBSD дает два решения для описания структуры этой фазы  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . Метод EDX также не дает возможности идентифицировать новую фазу по составу из-за близости относительных концентраций La/Mo. Однако оценка проводимости межфазного слоя позволяет провести сравнение проводимости этой фазы с известными молибдатами.

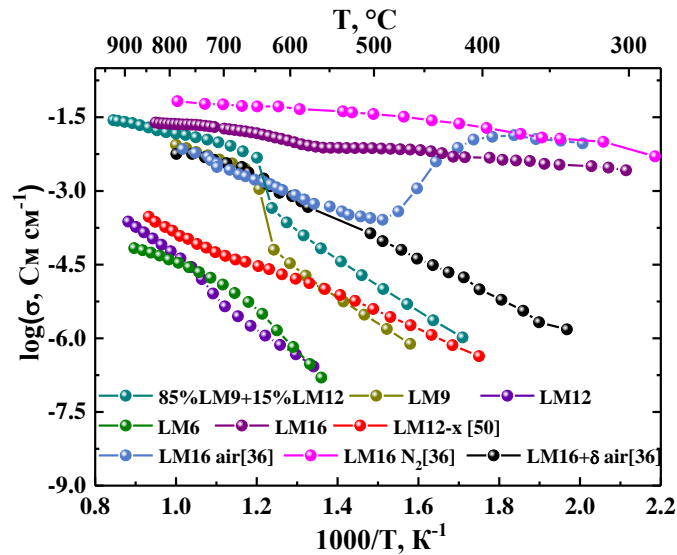


Рис.72. Температурные зависимости проводимостей составов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LM9),  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  (LM6),  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (LM12),  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (LM16),  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-x}$  (LM12-x) [148],  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (LM16+ $\delta$ ) [149], и  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (LM16) [149], 85%LM9+15%LM12.

Сравним проводимости молибдатов разного состава представленных на Рис.72. Можно сделать вывод, что наличие оксида  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  с величиной проводимости  $\sim 3.5 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $T = 730 \text{ }^\circ\text{C}$  на границе композита не может привести к значительному увеличению проводимости. Оксид  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-x}$  имеет высокую электронную проводимость [148], но общая проводимость на порядок выше, чем у  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  при температурах выше  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , что также не объясняет композитный эффект. Свойства оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [150] и  $\text{LaMo}_5\text{O}_8$  [151] широко не изучены и не описаны в литературе, но эти фазы не были обнаружены методом EBSD. Наибольший интерес представляет оксид  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  [149, 152,] и с величиной проводимости  $\sim 7.15 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $T = 730 \text{ }^\circ\text{C}$ . Измеренная экспериментально электропроводность оксида  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  [75] сравнима с проводимостью композита 85%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ +15%  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (Рис.72). Проводимость  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  близка к рассчитанным значениям удельной проводимости межфазного слоя (Рис. 71) и может приводить к композитному эффекту в  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Эта фаза присутствует на фазовой диаграмме  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  [153, 154], но не является промежуточной фазой между составами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Введение дополнительной фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  к основной фазе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  позволяет создать материал с относительно высокой кислородно-ионной проводимостью.

### 3.2.9 Выводы по разделу 3.2

Раздел посвящен выявлению природы композитного эффекта в керамических материалах  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с кислород-ионной проводимостью. На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Методом изотопного обмена получены значения скорости межфазного обмена кислорода, коэффициентов диффузии кислорода, скорости диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода для композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и индивидуальных оксидов в условиях  $T = 800\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.
2. Скорость межфазного обмена кислорода для  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  больше, чем для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , что связано с отличием в кинетике обмена кислорода газовой фазы с поверхностью: в  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  скоростьопределяющей стадией является инкорпорирование кислорода, а в  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  процессы диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода являются конкурирующими.
3. Выявлено, что дефектная структура приповерхностного слоя оксидов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  отличается в условиях, приближенных к условиям эксперимента по изотопному обмену кислорода. В оксиде  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  поверхность терминирована La-O, в оксиде  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  — терминирована Mo-O. Терминированность указывает на химический состав внешнего слоя, непосредственно контактирующего с газовой фазой. Отличия в химическом составе внешнего слоя ответственны за отличия в скоростьопределяющей стадии обмена с кислородом газовой фазой.
4. Обнаружено, что скорость инкорпорирования кислорода в оксидах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  пропорциональна величине коэффициента диффузии в приповерхностном слое и не связана с коэффициентом диффузии в объеме оксидов. По нашим оценкам толщина приповерхностного слоя составляет 13–20 нм.
5. Для композитов  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  обнаружено наличие двух релаксационных процессов с различными коэффициентами диффузии, отличающимися на два порядка в условиях  $T = 800\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$  атм.
6. Показано, что количество равноценного обменоспособного кислорода связано с площадью контакта между зернами фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  для композитов разного состава.
7. Обнаружено два композитных эффекта: 1) на зависимости скорости межфазного обмена кислорода, что связано с высокой скоростью обмена на границах между зернами; 2) быстрого коэффициента диффузии кислорода и кислород-ионной проводимости, который связан с подвижностью кислорода в межфазном слое между зернами фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в композите  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

8. Методами рентгеновской дифракции и дифракции обратно рассеянных электронов подтверждено отсутствие стабилизации  $\beta$ -формы ниже температуры суперионного фазового перехода оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в композите  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .
9. Методом дифракции обратно рассеянных электронов выявлены области между зернами фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с отличной от них дифракционной картиной, что однозначно указывает на наличие дополнительной фазы в межфазном слое.
10. С помощью методов трехмерного моделирования и конечных элементов проведена оценка электрической проводимости межфазного слоя между зернами фаз  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , обуславливающего композитный эффект в проводимости.
11. Структура, элементный состав и электропроводность межфазного слоя позволили установить, что в межфазном слое между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  композита  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  формируется фаза  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ .

## Заключение

По результатам диссертационной работы сделаны следующие выводы:

1. Разработаны и опробованы методики определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа изображений микрофотографий РЭМ и трехмерного моделирования микроструктуры электрохимических материалов.
2. На основе экспериментальных данных по электропроводности и количественного описания параметров микроструктуры керметов Ni-YSZ (содержание никеля, пористость, распределения размеров частиц, среднего размера частиц) выдержанных в течение 300, 1000 и 3000 часов в атмосфере  $H_2+H_2O$  обнаружена прямая взаимосвязь между экспериментально измеренным относительным электрическим сопротивлением керметов Ni-YSZ и связностью фазы Ni для всех исследованных условий ( $T = 700, 750$  и  $800$  °C,  $P_{H_2O} = 3, 45$  и  $80$  об. %).
3. Результаты исследования деградации Ni-YSZ керметов показали: 1) временные зависимости относительного сопротивления обрабатываются функцией убывающей экспоненты с двумя слагаемыми; 2) микроструктура фазы YSZ не меняется; 3) с ростом времени выдержки содержания никеля уменьшается и происходит укрупнение частиц Ni. Обнаруженные закономерности позволили выявить два процесса в данных условиях обуславливающие природу деградационных явлений в керметах Ni-YSZ: испарение и огрубление фазы Ni. До 1000 часов скоростьопределяющим процессом является улетучивание Ni, после 1000 — огрубление микроструктуры.
4. Решение задачи электропроводности в трехмерных моделях образцов-свидетелей показало, что расчетное относительное электрическое сопротивление повторяет зависимости экспериментально измеренного относительного сопротивления керметов Ni-YSZ.
5. Выявлено, что в индивидуальных оксидах  $La_2Mo_2O_9$  и  $La_2Mo_3O_{12}$  отличие в механизме обмена кислорода обусловлено различием в дефектной структуре внешнего слоя: в оксиде  $La_2Mo_2O_9$  поверхность терминирована La-O, в оксиде  $La_2Mo_3O_{12}$  — терминирована Mo-O.
6. Обнаружен композитный эффект в зависимости скорости межфазного обмена кислорода, который связан с высокой скоростью обмена кислорода газовой фазы на границе между зернами в композите  $(100 - x) La_2Mo_2O_9 + x La_2Mo_3O_{12}$ .
7. Показано наличие не менее двух маршрутов диффузии кислорода в композитах  $(100 - x) La_2Mo_2O_9 + x La_2Mo_3O_{12}$ : в объеме и по межфазным границам при  $T = 800-950$  °C и  $P_{O_2}=10^{-2}$  атм.

8. Выявлено, что композитный эффект в зависимости кислородной проводимости от содержания фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  связан с коэффициентом диффузии кислорода по границам между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .
9. С помощью методов трехмерного моделирования и конечных элементов проведена оценка электрической проводимости межфазного слоя между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  обуславливающего композитный эффект.
10. Подтверждено отсутствие стабилизации  $\beta$ -формы оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  при температуре ниже суперионного фазового перехода в композите и определена дополнительная высокопроводящая фаза  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  в межфазном слое между  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , обуславливающая композитный эффект.

**Перспективы дальнейшей разработки темы диссертационной работы:** в части трехмерного моделирования микроструктур и определения количественных параметров дальнейшее развитие методики лежит в учете дополнительных параметров, влияние которых на данный момент не изучено: фактора извилистости (tortuosity factor), сжимаемости (constrictivity) и длины трехфазной границы. Кроме расчета эффективного сопротивления метод должен быть развит в сторону расчета концентрационных и поляризационных сопротивлений электродов.

Необходимо продолжить изучение композитных кислород-ионных электролитов в других системах на основе, например вольфраматов, ниобатов, танталатов, индатов для выявления природы композитных эффектов. В случае с исследуемыми композитами  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  необходимо разработать перспективные технологии синтеза материала с максимально высокой протяженностью межфазного слоя со стабилизированной высокопроводящей фазой  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ .



## Список сокращений и обозначений

TOTЭ — твердооксидный топливный элемент

YSZ — стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония,  $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{0.91}$

Ni-YSZ — кермет  $Ni-Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{0.91}$

РЭМ — растровая электронная микроскопия

$x$  — мольное содержание  $La_2Mo_3O_{12}$

$T$  — температура

$P_{O_2}$  — парциальное давление кислорода

$P_{H_2O}$  — парциальное давление паров воды

ПИТ-РЭМ — растровая электронная микроскопия с послойным ионным травлением

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТКЛР — температурный коэффициент линейного расширения

$r_H$  — скорость межфазного обмена кислорода

$D$  — коэффициента диффузии кислорода

$r_a$  — скорость диссоциативной адсорбции кислорода

$r_i$  — скорость инкорпорирования кислорода

$k$  — коэффициент поверхностного обмена

cPSD — функция непрерывного распределения размеров частиц

EBSD — метод дифракции обратно рассеянных электронов

## Список литературы

---

- 1 Rossmeisl, J. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials / J. Rossmeisl, W. G. Bessler // *Solid State Ionics*. – 2008. – № 178. – С. 1694–1700.
- 2 Osinkin, D.A. High-performance anode-supported solid oxide fuel cell with impregnated electrodes / D. A. Osinkin, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev, V.D. Zhuravlev // *Journal of Power Sources*. – 2015. – № 288. – С. 20-25.
- 3 Blum, L. Solid oxide fuel cell development at Forschungszentrum Juelich / L. Blum, H.-P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L. G. J. (Bert) de Haart, H. Nabielek, W. J. Quadackers, U. Reisgen, M. J. Smith, R. Steinberger-Wilckens, R. W. Steinbrech, F. Tietz, I. C. Vinke // *Fuel Cells*. – 2007. – № 7 – С. 204–210.
- 4 Holzer, L. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres / L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker, B. Münch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, Th. Graule // *Journal of Power Sources*. – 2001. – № 196. – С. 1279-1294.
- 5 Ananyev, M. V. Characterization of Ni-cermet degradation phenomena I. Long term resistivity monitoring, image processing and X-ray fluorescence analysis / M. V. Ananyev, D. I. Bronin, D. A. Osinkin, V. A. Eremin, R. Steinberger-Wilckens, L. G. J. de Haart, J. Mertens // *Journal of Power Sources*. – 2015. – № 286. – С. 414-426.
- 6 Angelis, S. Three dimensional characterization of nickel coarsening in solid oxide cells via ex-situ ptychographic nano-tomography / Salvatore De Angelis, Peter Stanley Jørgensen, Esther Hsiao RhoTsai, Mirko Holler, Kosova Kreka, Jacob R.Bowen // *Journal of Power Sources*. – 2018. – № 383. – С. 72-79.
- 7 Cheng, S.-W. Effects of reduction process on the electrochemical and microstructural properties for electrolyte-supported SOFC / Shih-Wei Cheng, Chun-Huang Tsai, Szu-Han Wu, Chien-Kuo Liu, Yung-Neng Cheng, Ruey-Yi Lee // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – № 40. – С. 1534-1540.
- 8 Yu, R. Quantitative assessment of anode contribution to cell degradation under various polarization conditions using industrial size planar solid oxide fuel cells / Rong Yu, Wanbing Guan, Feng Wang, Feng Han // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – № 43. – С. 2429-2435.
- 9 Wu, W. In-Situ Investigation of quantitative contributions of the anode, cathode, and electrolyte to the cell performance in anode-supported planar SOFCs / Wei Wu, Wan Bing Guan, Guo Liang Wang, Feng Wang, Wei Guo Wang. - *Advanced Energy Materials*. – 2014. – № 4. – С. 1400120(8).

- 
- 10 Lee, Yi-H. Degradation of nickel-yttria-stabilized zirconia anode in solid oxide fuel cells under changing temperature and humidity conditions / Yi-H. Lee, H. Muroyama, T. Matsui, K Eguchi // *Journal of Power Sources*. – 2014. – № 262. – C. 451-456.
- 11 Pihlatie, M.H. Electrical conductivity of Ni-YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth / M.H. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, M. Chen // *Solid State Ionics*. – 2011. – № 189. – C. 82-90.
- 12 Trini, M. Comparison of microstructural evolution of fuel electrodes in solid oxide fuel cells and electrolysis cells / M. Trini, A. Hauch, S. De Angelis, X. Tong, P. VangHendriksen, M. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2020. – № 450. – C. 227599.
- 13 Simwonis, D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells / D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver // *Solid State Ionics*. – 2000. – № 132. – C. 241-251.
- 14 Tanasini, P. Experimental and theoretical investigation of degradation mechanisms by particle coarsening in SOFC Electrodes / P. Tanasini, M. Cannarozzo, P. Costamagna, A. Faes, J. VanHerle, A. Hessler-Wyser, C. Comninellis // *Fuel Cells*. – 2009. - № 5. – C. 740-752.
- 15 Jiang, S. P. Sintering behavior of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> cermet electrodes of solid oxide fuel cells / S.P. Jiang // *Journal of Materials Science*. – 2003. – № 38. – C. 3775-3782.
- 16 Hubert, M. Impact of nickel agglomeration on solid oxide Cell operated in fuel cell and electrolysis modes / M. Hubert, J. Laurencin, P. Cloetens, B. Morel, D. Montinaro, F. Lefebvre-Joud // *Journal of Power Sources*. – 2018. – № 397. – C. 240-251.
- 17 Chen, G. Nickel volatilization phenomenon on the Ni-CGO anode in a cathode-supported SOFC operated at low concentrations of H<sub>2</sub> / G. Chen, G. Guan, Y. Kasai, A. Abudula // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. - № 37. – C. 477-483.
- 18 Hagen, A. Degradation of Anode Supported SOFCs as a Function of Temperature and Current Load / A. Hagen, R. Barfod, P. Vang Hendriksen, S. Ramousse // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – №. 153. – C. 1165-1171.
- 19 Kennouche, D. Combined electrochemical and X-ray tomography study of the high temperature evolution of Nickel e Yttria Stabilized Zirconia solid oxide fuel cell anodes / D. Kennouche, Y. C. K. Chen-Wiegart, C. Riscoe, J. Wang, S. A. Barnett // *Journal of Power Sources*. – 2016. – № 307. – C. 604-612.
- 20 Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper / W. Ostwald // *Z. Phys. Chem*. – 1900. – № 34. – C. 495-503.
- 21 Matsui, T. Comparative study on performance stability of Ni-oxide cermet anodes under humidified atmospheres in solid oxide fuel cells / T. Matsui, R. Kishida, H. Muroyama, K. Eguchi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – № 159. – C. 456-460.

- 
- 22 Faes, A. Nickel-zirconia anode degradation and triple phase boundary quantification from microstructural analysis / A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C.G. Vayenas, J. Van Herle // *Fuel Cells*. – 2009. – № 9. – C. 841-851.
- 23 Cassidy, M. The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes / M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall // *Journal of Power Sources*. – 1996. – № 61. – C. 189-192.
- 24 Aaberg, J. Morphological changes at the interface of the nickel-yttria stabilized zirconia point electrode / J. Aaberg, R. Tunold, M. Mogensen, R.W. Berg, R. Odegard // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – № 145. – C. 2244-2252.
- 25 Koch, S. Solid oxide fuel cell performance under severe operating conditions / S. Koch, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, Y.-L. Liu, N. Dekker, B. Rietveld, B. de Haart, F. Tietz // *Fuel Cells*. – 2006. – № 6. – C. 130-136.
- 26 Matsui, T. Performance deterioration of Ni-YSZ anode induced by electrochemically generated steam in solid oxide fuel cells / T. Matsui, R. Kishida, J.-Y. Kim, H. Muroyama, K. Eguchi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – № 157. – C. 776-781.
- 27 Jiao, Z. Study on local morphological changes of nickel in solid oxide fuel cell anode using porous Ni pellet electrode / Z. Jiao, N. Takagi, N. Shikazono, N. Kasagi // *Journal of Power Sources*. – 2011. – № 196. – C. 1019-1029.
- 28 Sehested, J. Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures / J. Sehested, J.A.P. Gelten, I.N. Remediakis, H. Bengaard, J.K. Nørskov // *Journal of Catalysis*. – 2004. – № 223. – C. 432-443.
- 29 Thyden, K. Microstructural degradation of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells: PhD Thesis Technical University of Denmark / Risø National Laboratory for Sustainable Energy. – 2008. – C. 112.
- 30 Nelson, G.J. Three-dimensional microstructural changes in the Ni-YSZ solid oxide fuel cell anode during operation / G.J. Nelson, K.N. Grew, J.R. Izzo, J.J. Lombardo, W.M. Harris, A. Faes, A. Hessler-Wyser, J. Van Herle, S. Wang, Y.S. Chu, A.V. Virkar, W.K.S. Chiu // *Acta Materialia* / - 2012 / - № 60. - C. 3491-3500.
- 31 Jiao, Z. Quantitative characterization of SOFC nickel-YSZ anode microstructure degradation based on focused-ion-beam 3D-reconstruction technique / Z. Jiao, N. Shikazono, N. Kasagi, // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. - № 159. – C. 285-291.
- 32 Lee, Y-H. Degradation of nickel-yttria-stabilized zirconia anode in solid oxide fuel cells under changing temperature and humidity conditions / Yi-Hsuan Lee, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, // *Journal of Power Sources*. – 2014. – № 262. – C. 451-456.

- 33 Iwanschitz, B. Degradation of SOFC anodes upon redox cycling: A comparison between Ni/YSZ and Ni/CGO / B. Iwanschitz, J. Sfeir, A. Mai, M. Schutze // *Journal of the Electrochemical Society*. - 2010. - № 157. – C.269-278.
- 34 Holzer, L. Redox cycling of Ni-YSZ anodes for Solid Oxide Fuel Cells: Influence of tortuosity, constriction and percolation factors on the effective transport properties / L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker, L. Keller, O. Pecho, G. Sartoris, Ph. Gasser, B. Muench // *Journal of Power Sources*. – 2013. – № 242. – C. 179-194.
- 35 Gunda, N. S. K. Focused ion beam-scanning electron microscopy on solid-oxide fuel-cell electrode: Image analysis and computing effective transport properties / N. S. K. Gunda H.-W. Choi, A. Berson, B. Kenney, K. Karan, J. G. Pharoah, S. K. Mitra // *Journal of Power Sources*. – 2011. – № 196. – C. 3592-3603.
- 36 Häffelin, A. Three-Dimensional Performance Simulation of SOFC Anodes Using FIB-Tomography Reconstructions / A. Häffelin, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée // *ECS Transactions*. – 2013. – № 57(1). – C. 2563-2572.
- 37 Choi, H-W. Effective transport properties of the porous electrodes in solid oxide fuel cells / H.W. Choi, A. Berson, J. G. Pharoah, S. B. Beale // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*. – 2011. – № 225(2). – C. 183-197.
- 38 Lei, Y. Phase field modeling of microstructure evolution and concomitant effective conductivity change in solid oxide fuel cell electrodes / Y. Lei, T.-L. Cheng, Y.-H. Wen // *Journal of Power Sources*. – 2017. – № 345. – C. 275-289.
- 39 Zhou, Y. Metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_3$  cathodes / Y. Zhou, X. Meng, X. Ye, J. Li, S. Wang, Z. Zhan // *Journal of Power Sources*. – 2014. - № 247. – C. 556-561.
- 40 Huan, Y. High conductive and long-term phase stable anode materials for SOFCs:  $\text{A}_2\text{FeMoO}_6$  (A = Ca, Sr, Ba) / Y. Huan, Y. Li, B. Yin, D. Ding, T. Wei // *Journal of Power Sources*. – 2017. - № 359. – C. 384-390.
- 41 Antonova, E.P. Electrochemical performance of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln – La, Nd, Pr) and  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  oxide electrodes in contact with apatite-type  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_6)_4\text{O}_3$  electrolyte / E.P. Antonova, D.A. Osinkin, N.M. Bogdanovich, M.Yu. Gorshkov, D.I. Bronin // *Solid State Ionics*. – 2019. – № 329. – C. 82–89.
- 42 Xiao, G. Ni modified ceramic anodes for direct-methane solid oxide fuel cells / G. Xiao, F. Chen // *Electrochemistry Communications*. – 2011. - № 13. – C. 57-59.
- 43 Xiao, J. Characterization of symmetrical  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  electrodes in direct carbon solid oxide fuel cells / J. Xiao, D. Han, F. Yu, L. Zhang, J. Liu, Z. Zhan, Y. Zhang, P. Dong // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. - № 688. – C. 939-945.

- 44 Gao, J. Symmetrical solid oxide fuel cells fabricated by phase inversion tape casting with impregnated  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  (SFMO) electrodes / J. Gao, X. Meng, T. Luo, H. Wu, Z. Zhan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. - № 42. – C. 18499-18503.
- 45 Lacorre, Ph. Designing fast oxide-ion conductors based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  / Ph. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant // *Nature*. – 2000. – № 404. – C. 856–858.
- 46 Goutenoire, F. Crystal Structure of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , a new fast oxide-ion conductor / F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre // *Chem. Mater.* – 2000. – № 12. – C. 2575–2580.
- 47 Bieza, M.  $\text{Yb}^{3+}$  rare earth structural probe and correlation between morphology and spectroscopic properties in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  Comparative analysis with mixed cubic  $\text{La}_2\text{MoWO}_9$  translucent ceramics / M. Bieza, M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, G. Boulon // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – № 38. – C. 3217–3234.
- 48 Matsumoto, T. Preparation of hydrophobic  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ceramics with antibacterial and antiviral properties / T. Matsumoto, K. Sunada, T. Nagai, T. Isobe, S. Matsushita, H. Ishiguro, A. Nakajima // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – № 378. – C. 120610.
- 49 Marrero-Lopez, D. Structural studies on  $\text{W}^{6+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  materials / D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, W. Zhou, J.T.S. Irvine, P. Nunez // *J Solid State Chem.* – 2006. – № 179. – C. 278–288.
- 50 Mhadhbi, N. Partial substitution of  $\text{Mo}^{6+}$  by  $\text{S}^{6+}$  in the fast oxide ion conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ : synthesis, structure and sulfur depletion / N. Mhadhbi, G. Corbel, P. Lacorre, A. Bulou // *J Solid State Chem.* – 2012.- № 190.- C. 246–256.
- 51 Fang, Q. Research status of novel  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors / Q. Fang, X. Wang, Zh. Cheng, G. Zhang // *Frontiers Materials Science in China*. – 2007. - № 1. – C. 7–15.
- 52 Jacquens, J. Tests for the use of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxides as multipurpose SOFC core materials / J. Jacquens, D. Farrusseng, S. Georges, J.-P. Viricelle, C. Gaudillère, G. Corbel, P. Lacorre // *Fuel Cells*. – 2010. - № 10. – C. 433–439.
- 53 Sun, M. Lanthanum molybdenum oxide as a new platform for highly selective adsorption and fast separation of organic dyes / M. Sun, Yu.-Yu. Ma, H. Tan, J. Yan, H.-Y. Zang, H.-F. Shi, Y.-H. Wang, Y.-G. Li // *RSC Advances*. – 2016. - № 6. – C. 90010–90017.
- 54 Wang, Q. Development of a direct competitive chemiluminescent ELISA for the detection of nitrofurantoin metabolite 1-amino-hydantoin in fish and honey / Q. Wang, Y. C. Liu, Y. J. Chen, W. Jiang, J. L. Shi, Y. Xiao, M. Zhang // *Analytical Methods*. – 2014. - № 6. – C. 4414–4420.
- 55 Polissadova, E. Time-resolved cathodoluminescence spectroscopy of YAG and YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  phosphors / E. Polissadova, D. Valiev, V. Vaganov, V. Oleshko, T. Han, C. Zhang, A. Burachenko, A.I. Popov // *Optical Materials*. – 2019. - № 96. - C. 109289.

- 56 Yu, W.H. Detection of nitrofurans and their metabolites in pond water and sediments by liquid chromatography (LC)-photodiode array detection and LC-ion spray tandem mass spectrometry / W.H. Yu, T.S. Chin, H.T. Lai // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2013. - № 85. – C. 517–526.
- 57 Mironova-Ulmane, N. Optical absorption and Raman studies of neutron-irradiated  $Gd_3Ga_5O_{12}$  single crystals / N. Mironova-Ulmane, I. Sildos, E. Vasil'chenko, G. Chikvaidze, V. Skvortsova, A. Kareiva, J. Muñoz-Santiuste, R. Pareja, E. Elsts, A.I. Popov // *Nucl. Instrum. Methods B*. – 2018. - № 435. – C. 306–312.
- 58 Salgado-Figueroa, P. Sensitive determination of nitrofurantoin by flow injection analysis using carbon nanofiber screen printed electrodes / P. Salgado-Figueroa, P. Jara-Ulloa, A. Alvarez-Lueje, J.A. Squella // *Electroanalysis*. – 2013. - № 25. – C. 1433–1438.
- 59 Persson, K. Project, Materials. Materials Data on  $La_2Mo_2O_9$  by Materials Project. United States.
- 60 <https://materialsproject.org/materials/mp-578938>
- 61 A. Khaled, J.-J. Pireaux, S. Khelili, Synthesis and Characterization of Ca and Ba Doped LAMOX Materials and Surface Study by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Acta Chim. Slov.*, 2012, 59, 766–778.
- 62 Ch. Tian, Li. Shao, D. Ji, J. Yang, J. Xie, Q. Yin, H. Le, Synthesis and characterization of tungsten and barium co-doped  $La_2Mo_2O_9$  by sol-gel process for solid oxide fuel cells. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37, 984–988.
- 63 S. Georges, O. Bohnké, F. Goutenoire, Y. Lalignant, J. Fouletier, P. Lacorre Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide-ion conduction in  $La_2Mo_2O_9$ . *Solid State Ionics*, 2006, 177, 1715–1720.
- 64 I.P. Marozau, D. Marrero-Lopez, A.L. Shaula, V.V. Kharton, E.V. Tsipis, P. Núñez, J.R. Frade, Ionic and electronic transport in stabilized  $\beta-La_2Mo_2O_9$  electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(21), 3517–3524.
- 65 J.F. Brazdil, Scheelite: a versatile structural template for selective alkene oxidation catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 3452–3458.
- 66 Jeitschko, W. Crystal Structure of  $La_2(MoO_4)_3$ , a new ordered defect scheelite type / W. Jeitschko // *Acta Crystallographica B*. – 1973. - № 29. – C. 2074–2081.
- 67 C. Song, Q. Ren, J. Miao, Q. Hong, W. Rao, Synthesis and luminescent properties of a novel red emitting  $La_2Mo_3O_{12}: Li^+, Eu^{3+}$  phosphor. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, 29, 10258–10263.
- 68 Thomas, K. Energy transfer driven tunable emission of Tb/Eu co-doped lanthanum molybdate nanophosphors / K. Thomas, D. Alexander, S. Sisira, S. Gopi, P.R. Biju, N.V. Unnikrishnan // *Optical Materials*. – 2018. - № 80. – C. 37-46.



- 69 Brixner, L.H. Cell dimensions of the molybdates  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ , and  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Licitis // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1972. - № 5. – C. 247-249.
- 70 Yang, L. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs:  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  / L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu // *Science*. – 2009. – № 326. – C. 126–129.
- 71 Lee, D. Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC / D. Lee, I. Lee, Y. Jeon, R. Song // *Solid State Ionics*. – 2005. – № 176. – C. 1021-1025.
- 72 Pelosato, R. Co-precipitation in aqueous medium of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  via inorganic precursors / R. Pelosato, C. Cristiani, G. Dotelli, S. Latorrata, R. Ruffo, L. Zampori // *Journal of Power Sources*. – 2010. – № 195. – C. 8116-8123.
- 73 Fabbri, E. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating Below 600 °C with chemically stable proton-conducting electrolytes / E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa // *Advanced Materials*. – 2012. - № 24. – C. 195-208.
- 74 Nomura, K. Proton conduction in doped  $\text{LaScO}_3$  perovskites / K. Nomura, T. Takeuchi, S. Kamo, H. Kageyama, Y. Miyazaki // *Solid State Ionics*. – 2004. – № 175. – C. 553–555.
- 75 Porotnikova, N. Promising  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  composite oxygen-ionic electrolytes: interphase phenomena / N. Porotnikova, A. Khrustov, A. Farlenkov, A. Khodimchuk, G. Partin, I. Animitsa, N. Kochetova, D. Pavlov, M. Ananyev // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2022. - № 14. – C. 6180–6193.
- 76 Ananyev, M.V. Oxygen isotope exchange and diffusion in  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure / M.V. Ananyev, V.A. Eremin, D.S. Tsvetkov, N.M. Porotnikova, A.S. Farlenkov, A.Y. Zuev, A.V. Fetisov, E.K. Kurumchin // *Solid State Ionics*. – 2017. - № 304. – C. 96–106.
- 77 Porotnikova, N. Oxygen isotope exchange with  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$  ( $y=0.0, 0.2$ ) oxides / N. Porotnikova, A. Khodimchuk, E. Tropin, E. Antonova, M. Ananyev // *Integrated Ferroelectrics*. – 2019. - № 196. – C. 16–23.
- 78 Ananyev, M.V. Oxygen isotope exchange in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$  / M.V. Ananyev, E.S. Tropin, V.A. Eremin, A.S. Farlenkov, A.S. Smirnov, A.A. Kolchugin, N.M. Porotnikova, A.V. Khodimchuk, A.V. Berenov, E.Kh. Kurumchin // *Phys Chem Chem Phys*. – 2016. - № 18, 9102–9111.
- 79 Paul, T. Correlation between structure and oxygen ion dynamics in Y substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ionic conductors / T. Paul, A. Ghosh // *AIP Advances*. – 2016. - № 6. - 095015.

- 80 Karuppaiah, B. Hierarchical construction and characterization of lanthanum molybdate nanospheres as an unassailable electrode material for electrocatalytic sensing of the antibiotic drug nitrofurantoin / B. Karuppaiah, R. Ramachandran, Sh.-M. Chen, Sh. Wan-Ling, J.Yu. Wan // *New Journal of Chemistry*. – 2020. - № 44. – C. 46-54.
- 81 Liu, J. Surface enhancement of oxygen exchange and diffusion in the ionic conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  / J. Liu, R.J. Chater, B. Hagenhoff, R.J.H. Morris, S.J. Skinner // *Solid State Ionics*. – 2010. - № 181(17-18). – C. 812–818.
- 82 Liu, J. Oxygen surface exchange and diffusion studies of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  in different exchange atmospheres / J. Liu, R.J. Chater, R.J.H. Morris, S.J. Skinner // *Solid State Ionics*. – 2011. – № 198. – C. 39–44.
- 83 Liu, J. Effects of humidified atmosphere on oxygen transport properties in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . / J. Liu, R.J. Chater, S.J. Skinner // *Solid State Ionics*. – 2011. - № 192. – C. 444–447.
- 84 Georges, S. Oxide ion diffusion in optimised LAMOX materials / S. Georges, S.J. Skinner, Ph. Lacorre, M.C. Steil // *Dalton Transactions*. – 2004. - № 19. – C. 3101–3105.
- 85 Pavlova, S. Structural and transport properties of doped LAMOX — electrolytes for IT SOFC / S. Pavlova, Y. Bepalko, V. Sadykov, N. Eremeev, T. Krieger, E. Sadovskaya, A. Ishchenko, A. Bobin, A. Ulihin, N. Uvarov, A. Smirnova // *Solid State Ionics*. – 2016. - № 288. – C. 103–109.
- 86 Marozau, I. P. Transport properties and thermal expansion of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based solid electrolytes / I. P. Marozau, A. L. Shaula, V. V. Kharton, N. P. Vyshatko, A. P. Viskup, J. R. Frade, F.M.B. Marques // *Materials Research Bulletin*. – 2005. - № 40. – C. 361–71.
- 87 Tarancon, A. Conductivity dependence on oxygen partial pressure and Oxide ion transport numbers determination for  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  / A. Tarancon, T. Norby, G. Dezanneau, A. Morata, F. Peiro, J.R. Morante // *Electrochemical Solid-State Letters*. – 2004. - № 7(10). – C. 373–375.
- 88 Marrero-Lopez, D. Applicability of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$  materials as solid electrolyte for SOFCs / D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J. C. Ruiz-Morales, D. Perez-Coll, M. C. Martin-Sedeno, P. Nunez // *Solid State Ionics*. – 2007. - № 178(23–24). – C. 1366–1378.
- 89 Vega-Castillo, J. On the thermodynamic stability of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  oxide ion conductor / J. Vega-Castillo, L. Moggi, G. Corbel, P. Lacorre, A. Caneiro // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. - № 35(11). – C. 5890–5894.
- 90 Jin, T. Y. Structural stability and ion conductivity of the Dy and W substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  / T. Y. Jin, M. V. Madhava Rao, C. L. Cheng, D. S. Tsai, M. H. Hung // *Solid State Ionics*. – 2007. - № 178(5–6). – C. 367–374.

- 91 Qianfeng, F. Research status of novel  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors / F. Qianfeng, W. Xianping, Ch. Zhijun, Zh. Guoguang // *Frontiers of Materials Science in China*. – 2007. - № 1(1). – C. 7–15.
- 92 Tsai, D.S. Ionic conductivities and phase transitions of lanthanide rare-earth substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  / D.S. Tsai, M.J. Hsieh, J.C. Tseng, H.-Y. Lee, // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. - № 25(4). – C. 481–487.
- 93 Hayward, S.A. Thermodynamic nature of and spontaneous strain below the cubic-monoclinic phase transition in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  / S.A. Hayward, S.A.T. Redfern // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. - № 16. – C. 3571–3583.
- 94 Collado, J.A. Synthesis, structures, and thermal expansion of the  $\text{La}_2\text{W}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_9$  series / J.A. Collado, M.A.G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. - № 167(1). – C. 80–85.
- 95 Ravella, U.K. Cationic intermixing and reactivity at the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  solid oxide fuel cell electrolyte–cathode interface / U.K. Ravella, J. Liu, G. Corbel, S.J. Skinner, Ph. Lacorre // *ChemSusChem*. – 2016. - № 9(16). – C. 2182–2192.
- 96 Corbel, G. Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor / G. Corbel, S. Mestiri, Ph. Lacorre // *Solid State Sciences*. – 2005. - № 7(10). – C. 1216-1224.
- 97 Corbel, G. Compatibility evaluation between  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor and Ni-based materials / G. Corbel, Ph. Lacorre // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. - № 179(5). – C. 1339-1344.
- 98 Lo, J.  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based electrolyte: ion conductivity and anode-supported cell under single chamber conditions / J. Lo, D. Tsai, Y. Chen, M. Le, W. Chung // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. - № 94(3). – C. 806-811.
- 99 Yao, C. Upgrading the performance of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based solid oxide fuel cell under single chamber conditions / C. Yao, D. Tsai, J. Lo, W. Chung, D. P. Wilkinson // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. - № 37(12). – C. 9792-9800.
- 100 Partin, G.S. Electrical properties of  $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0.15$ ) composite system / G.S. Partin, N.A. Kochetova, I.E. Animitsa // *KnE Materials Science*. – 2018. - № 4(2). – C. 8–13.
- 101 Gajraj, V. Electrochemical performances of asymmetric aqueous supercapacitor based on porous  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  petals and  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles fabricated through a simple co-precipitation method / V. Gajraj, C.R. Mariappan // *Applied Surface Science*. – 2020. - № 512. - 145648.

- 102 Pang, L.-X.  $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (Ln=La, Nd): A novel group of low loss microwave dielectric ceramics with low sintering temperature / L.-X. Pang, G.-B. Sun, D. Zhou // *Materials Letters*. – 2011. - № 65. – C. 164–166.
- 103 Stankeviciute, R.. Sol–gel synthesis, crystal structure, surface morphology, and optical properties of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ceramic / R. Stankeviciute, A. Zalga, // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. - № 118. – C. 925–935.
- 104 Lushchik, A. Influence of complex impurity centres on radiation damage in wide-gap metal oxides / A. Lushchik, Ch. Lushchik, A.I. Popov, K. Schwartz, E. Shablonin, E. Vasil'chenko // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2016. - № 374. C. 90–96.
- 105 Alekseev, F.M. Synthesis and structure of some rare-earth molybdates / F.M. Alekseev, E.I. Get'man, G.G. Koshcheev, V.M. Mokhosoev // *Zh. Neorg. Khim.* – 1969. - № 14(11). – C. 2954–2958.
- 106 Mokhosoev, V.M. Concerning Some Results in the Chemistry of Molybdenum and Tungsten / V.M. Mokhosoev, F.M. Alekseev // *Zh. Neorg. Khim.* – 1984. - № 29(2). – C. 499–509.
- 107 Khadasheva, Z.S. Synthesis and properties of  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$  (M=Nb, Ta) ionic conductors / Khadasheva, Z.S.; Venskovskii, N.U.; Safronenko, M.G.; Mosunov, A.V.; Politova E.D.; Stefanovich, S.Y. // *Inorganic Mater.* – 2002. - № 38(11). – C. 1168–1171.
- 108 Fournier, J.P.. Systems  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  and of the  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$  phases / J.P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller // *Bulletin de la Societe Chimique de France*. – 1970. - № 12. – C. 4277–4283.
- 109 Rode, E.Ya. Phase diagrams of systems formed by rare earth oxides with molybdenum trioxide / Rode, E.Ya.; Lysanova, G.V.; Gokhman, L.Z. // *Inorg. Mater.(USSR)*. – 1971. - № 7(11). – C. 2101–2103.
- 110 Kurumchin, E.Kh. Oxygen exchange and diffusion kinetics in systems based on lanthanum gallate / E.Kh. Kurumchin, M.V. Ananjev, G.K. Vdovin, M.G. Surkova // *Russ. J. Electrochem.* – 2010. - № 46(2). C. 205–211.
- 111 Ezin, A. N. Isotopic exchange and diffusion of oxygen in oxides with different bulk and subsurface diffusivities / A. N. Ezin, V. I. Tsidilkovski, E. K. Kurumchin // *Solid State Ionics*. – 1996. - № 84. C. 105–112.
- 112 Klier, K. Theory of exchange reactions between fluids and solids with tracer diffusion in the solid / K. Klier, E. Kucera // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1966. – V. 27. – P. 1087–1095.
- 113 M. V. Ananyev, Certification for the software products in RUSPATENT: Software product “IEPro” No2011614003 dated 24.05.2011.

- 114 E. K. Kurumchin, M. V. Ananyev, N. M. Porotnikova, V. A. Eremin and A. S. Farlenkov, RF patent: A device for studying the kinetics of interphase exchange in the “gassolid” system with the analysis of the isotopic composition of the gas phase, No144462 dated 17.07.2014.
- 115 Ostu, N. A threshold selection method from gray-level histogram / N. Ostu // *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*. – 1978. – № 9. - C. 62-66.
- 116 Faes, A. Nickel-zirconia anode degradation and triple phase boundary quantification from microstructural analysis / A. Faes, A. Hessler\_Wyser, D. Presvytes, C.G. Vayenas and J. van Herle // *Fuel Cells*. – 2009. – № 9(6). – C. 841.
- 117 Cousin, I. Three-dimensional analysis of a loamy-clay soil using pore and solid chord distributions / I. Cousin, P. Levitz and A. Bruand // *European Journal of Soil Science*. – 1996. – № 47(4). – C. 439.
- 118 Levitz, P. Off-lattice reconstruction of porous media: critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport / P. Levitz // *Advances in Colloid and Interface Science*. - 1998. – № 76-77. – C. 71-106.
- 119 Munch, B. FIB-nanotomography of particulate systems—Part II: Particle recognition and effect of boundary truncation / B. Munch, P. Gasser, R. Flatt and L. Holzer // *Journal American Ceramic Society*. – 2006. – № 89. – C. 2586-2595.
- 120 Holzer, L. Toward reproducible three-dimensional microstructure analysis of granular materials and complex suspensions / L. Holzer, B. Münch // *Microscopy and Microanalysis*. – 2009. – № 15(2). – C. 130-146.
- 121 Grew, K.N. Nondestructive nanoscale 3D elemental mapping and analysis of a solid oxide fuel cell anode / K.N. Grew, Y.S. Chu, J. Yi, A.A. Peracchio, J.R. Izzo, Y. Hwu, F. De Carlo, W.K.S. Chiu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – № 157(6). – C. 783-792
- 122 Munch, B. Contradicting geometrical concepts in pore size analysis attained with electron microscopy and mercury intrusion / B. Munch, L. Holzer // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2008. – № 91. – C. 4059-4067.
- 123 Serra, J. Image analysis and mathematical morphology / J. Serra. - Academic Press, London, 1982. – C. 610.
- 124 Pikalova, E. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate-ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, L. Ermakova, A. Khrustov, A. Farlenkov, D. Bronin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – № 46(72). – C. 35923-35937.
- 125 Pikalova, E. Development of composite  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ -based air electrodes for solid oxide fuel cells with a thin-film bilayer electrolyte / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, K. Shubin,

- L. Ermakova, N. Ereemeev, A. Farlenkov, A. Khrustov, E. Filonova, V. Sadykov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – № 46(32). – С. 16947-16964.
- 126 Khrustov, A.V. 3D-modeling of microstructure and electrical conductivity degradation of Ni-YSZ cermets / A.V. Khrustov, D.S. Pavlov, M.V. Ananyev // *Solid State Ionics*. – 2020. – № 346. – 115202.
- 127 Lilliefors, H.W. On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown / H.W. Lilliefors // *Journal of the American Statistical Association*. – 1967. – № 62. – С. 399-402.
- 128 Wilson, J. R. Effect of composition of (La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>) cathodes: Correlating three-dimensional microstructure and polarization resistance / J. R. Wilson, J. S. Cronin, Anh T. Duong, S. Rukesa, H. Y. Chen, K. Thornton, D. R. Mumm, S. Barnett // *Journal of Power Sources*. – 2010. – № 195. – С. 1829-1840.
- 129 Choi, H.W. Effective transport properties of the porous electrodes in solid oxide fuel cells / H.W. Choi, A. Berson, J. G. Pharoah, S. B. Beale // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*. – 2011. – № 225(2). – С. 183-197.
- 130 <https://www.comsol.ru/>
- 131 Turner, M. J. Stiffness and deflection analysis of complex structures / M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin, L. J. Topp // *J. Aeronaut. Sci.* – 1956. – № 23. – С. 805-824.
- 132 Hrennikoff, A. Solution of problems in elasticity by the framework method / A. Hrennikoff // *Journal of Applied Mechanics*. – 1941. – № 8. – С. 619-175.
- 133 Скворцов, А. В. Триангуляция Делоне и ее применение / А. В Скворцов. – Т: Изд-во Томского университета, 2002. – 128 с.
- 134 Delaunay, B. Sur la sphère vide. A la mémoire de Georges Voronoï / B. Delaunay // *Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles*. – 1934. – № 6. – С. 793-800.
- 135 Хрустов, А.В. Тепло- и массоперенос в модуле трубчатых твердооксидных топливных элементов / А.В. Хрустов, А.К. Дёмин, В.П. Горелов // *Топливные элементы и энергоустановки на их основе: тезисы докладов четвертой всероссийской конференции с международным участием*. - Суздаль, Россия, 2017. – С. 30.
- 136 Хрустов, А.В. Электрохимический генератор на трубчатых твердооксидных топливных элементах без принудительной подачи окислителя / А.В. Хрустов, А.К. Дёмин, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов // *Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов): тезисы докладов*. - Екатеринбург, Россия, 2017. - С. 802-805.

- 137 Hoshen, J. Percolation and cluster distribution I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm / J. Hoshen, R. Kopelman // *Physics Review B*. – 1976. – № 14. – C. 3438–3445.
- 138 Khrustov, A.V. Characterisation of Ni-cermet degradation phenomena II. Relationship between connectivity and resistivity / A.V. Khrustov, M.V. Ananyev, D.I. Bronin, D.A. Osinkin, D.S. Pavlov // *Journal of Power Sources*. – 2021. – № 497. – 229847.
- 139 Khrustov, A.V. Connectivity and resistivity degradation of Ni-YSZ cermets / A. V. Khrustov, M. V. Ananyev, D. I. Bronin, D. A. Osinkin, D. S. Pavlov, N. M. Porotnikova // «The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14)». – 2021
- 140 Liu, J. Surface enhancement of oxygen exchange and diffusion in the ionic conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  / J. Liu, R.J. Chater, B. Hagenhoff, R.J.H Morris, S.J. Skinner // *Solid State Ionics*. – 2010. – № 181. – C. 812–818.
- 141 Barr, T.L. Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides / T.L. Barr // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1991. – № 9. – C. 1793–1805.
- 142 Sunding, M.F. XPS characterization of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures / M.F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2011. – № 184. – C. 399–409.
- 143 Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst A*. – 1976. – № 32. – C. 751–767.
- 144 Ananyev, M.V. Degradation kinetics of LSM–YSZ cathode materials for SOFC / M.V. Ananyev, A.S. Farlenkov, V.A. Eremin, E.Kh. Kurumchin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – № 43(2). – C. 951–959.
- 145 Muzykantov, V.S. Determination of rate of heteroexchange in the system molecular oxygen-solid oxide / V.S. Muzykantov, G.I. Panov // *Soviet Applied Mechanics*. – 1969. – № 5. – C. 313–319.
- 146 Khrustov, A. V. Interphase phenomena in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  composite oxygen-ionic electrolytes / A. V. Khrustov, N. M. Porotnikova, M.V. Ananyev, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, D. S. Pavlov // «The 14th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-14)». – 2021.
- 147 Porotnikova, N. M Correlation between structure, surface defect chemistry and O18/O16 exchange for  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  / N. M. Porotnikova, M. I. Vlasov, Y. Zhukov, C. Kirschfeld, A. V. Khodimchuk, E. Kh. Kurumchin, A. S. Farlenkov, A. V. Khrustov, M. V. Ananyev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – № 23. – C. 1739–12748.



- 148 Vergara, A.L. Effect of Preparation Conditions on the Polymorphism and Transport Properties of  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$  ( $0 < x < 0.8$ ) / A.L. Vergara, J.M. Porrás-Vázquez, A. Infantes-Molina, J. Canales-Vázquez, A. Cabeza, E. R. Losilla, D. Marrero-Lopez // *Chemistry of Materials*. – 2017. – № 29(16). – C. 6966–6975.
- 149 Tsai, M. Oxide Ion Conductivity in  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd;  $x=0.5$ ) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt // *Chemistry of Materials*. – 1989. – № 1. – C. 253–259.
- 150 Moini, A. Structure and properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ : a quasi-two-dimensional metallic oxide with strong Mo-Mo bonds / A. Moini, M.A. Subramanian, A. Clearfield, F.J. Di Salvo, W.H. McCarroll // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1987. – № 66. – C. 136–143.
- 151 Hibble, S.J. The synthesis and structure determination from powder diffraction data of  $\text{LaMo}_5\text{O}_8$ , a new oxomolybdate containing Mo10 clusters / S.J. Hibble, A.K. Cheetham, A.R.L. Bogle, H.R. Wakerley, D.E. Cox // *Journal of the American Chemical Society*. – 1988. – № 110. – C. 3295–3296.
- 152 Hubert, Ph.-H. Structure du molybdite de neodyme  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . / Ph.-H. Hubert, P. Michel, A. Thozet, M.J. Wyart // *Seances Acad. Sci. Paris, Serie C*. – 1973. – № 276. – C. 1779–1781.
- 153 Fournier, J.P. Systems  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  and of the  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$  phases / J.P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller // *Bulletin de la Societe Chimique de France*. – 1970. – № 12. – C. 4277–4283.
- 154 Rode, E.Ya. Phase diagrams of systems formed by rare earth oxides with molybdenum trioxide / E.Ya. Rode, G.V. Lysanova, L.Z. Gokhman // *Inorganic Materials*. – 1971. – № 7(11). – C. 2101–2103.