

УДК 544.2 + 544.6

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА И КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА ДЛЯ ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ¹

© 2024 г. А. Ю. Строева^{a, *}, З. Н. Ичетовкин^{a, *}, М. С. Плеханов^a,
В. А. Борисов^b, Д. А. Шляпин^b, П. В. Снытников^c, А. В. Кузьмин^{a, **}

^aВятский государственный университет, Киров, Россия

^bЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа
СО РАН, Омск, Россия

^cИнститут катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: stroevaanna@yandex.ru

**e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

В работе выполнен цитрат-нитратный синтез индивидуальных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ и композитов на основе этих оксидов. Композитные материалы получены твердофазным смешением в разных процентных соотношениях отдельных фаз с последующим прессованием и спеканием. Полученные индивидуальные и композитные материалы были исследованы методами рентгенофазового анализа и дилатометрии. Электропроводность полученных образцов изучена четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры и состава газовой фазы. Проведены исследования способности композитов к прямому разложению аммиака непосредственно на электроде электрохимической ячейки.

Ключевые слова: скандат лантана, протонно-керамический топливный элемент, катализаторы, электроды, аммиак

DOI: 10.31857/S0424857024010063, EDN: GKMTMS

COMPOSITE MATERIALS BASED ON LANTHANUM SCANDATE AND LANTHANUM COBALTITE FOR PROTON-CERAMIC ELECTROCHEMICAL DEVICES

© 2024 г. А. Yu. Stroeveva^{a, *}, Z. N. Ichetovkin^{a, *}, M. S. Plekhanov^a,
V. A. Borisov^b, D. A. Shlyapin^b, P. V. Snytnikov^c, A. V. Kuzmin^{a, **}

^aVyatka State University, Kirov, Russia

^bCenter of New Chemical Technologies BIC, Institute of Catalysis, Omsk, Russia

^cInstitute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: stroevaanna@yandex.ru

**e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

In the work performed citrate-nitrate synthesis of individual materials $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ and composites based on these oxides. Composite materials were obtained by solid-phase mixing in different percentages of individual phases, followed by pressing and sintering. The obtained individual and composite materials were explored by X-ray phase analysis and dilatometry. The electrical conductivity of the obtained samples was studied by a four-probe direct current method depending on the temperature and composition of the gas phase. Conducted unique studies of the ability of composites to direct decomposition of ammonia directly on the electrode layer of the fuel cell.

Keywords: lanthanum scandate, doping with variable valence cations, proton-ceramic fuel cell, catalysts, ammonia

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений развития альтернативной энергетики является разработка электрохимических устройств на основе протонпроводящих оксидных материалов — протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ), электролизеров, сенсоров, мембранных реакторов и др. [1–4]. Актуальность применения протонпроводящих электролитов определяется их высокой, по сравнению с кислород-проводящими материалами, эффективностью в среднетемпературном рабочем диапазоне (500–800 °C) [5, 6]. Снижение рабочей температуры позволяет упростить конструкцию устройств и увеличить срок службы функциональных материалов вследствие снижения деградиационных процессов, однако определяет повышенные требования к химическому составу и микроструктуре электродов, чтобы обеспечить их электрохимическую активность [7].

Перспектива использования протонно-керамических электрохимических устройств напрямую связана с применением в качестве энергоносителя, помимо водорода, других видов топлива с высокой плотностью энергии, например аммиака [8, 9]. При этом получение водорода возможно не только при его термическом разложении, но и при экологически более чистом и менее затратном процессе разложения в электрохимической ячейке. Прямое разложение аммиака на электродах электрохимических устройств требует использования каталитически активных материалов. Многие благородные и переходные металлы, а также их оксиды, являются катализаторами разложения аммиака [10]. Они имеют разную активность к связыванию адсорбированных атомов азота. Среди индивидуальных металлов, очевидно, наиболее активны благородные металлы, тогда как среди переходных металлов перспективу представляют комбинации с Ni и Co [11].

Наилучшие условия для переноса протонов создаются в оксидных материалах со структурой

типа перовскита. Среди оксидов $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ наибольшей протонной проводимостью обладают церато-цирконаты бария [12, 13]. Однако присутствие в составе бария приводит к проблемам, связанным с карбонизацией при контакте материалов с увлажненными углеродсодержащими средами, поэтому долгосрочная стабильность таких электролитов в условиях воздействия промышленных газовых смесей может оказаться проблемой [14, 15]. Оксиды $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, содержащие в А-подрешетке редкоземельный элемент, отличаются хорошей химической стабильностью [16–19], мало уступая в протонной проводимости церато-цирконатам бария. Физико-химические свойства оксидов на основе скандата лантана позволяют рассматривать их как перспективные электролитные материалы, для эффективной работы которых необходимы и электроды, обеспечивающие быстрое протекание электрохимических реакций, наличие широкой области трехфазной границы, механическую и химическую совместимость с материалом электролита [20].

Для получения однофазных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью их, как правило, допируют катионами металлов переменной валентности [21, 22]. Например, введение ионов кобальта в В-подрешетку в виде $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ приводит к смене преобладающего типа проводимости с ионного на электронный, что позволяет применять эти материалы в качестве компонентов электродов [22]. Наилучших результатов при разработке высокоэффективных электродных материалов для протонно-керамических электрохимических устройств можно достичь путем создания композитов, отличительной особенностью которых является аномально высокие подвижности носителей тока на межзеренных границах — интерфейсах [23]. В литературе встречаются единичные работы, посвященные композитным материалам, которые могут применяться в качестве электродов электрохимических устройств с электролитом на основе LaScO_3 [24]. Композиты,

состоящие из смеси оксидных материалов с разным типом проводимости, для применения в составе ячеек с вышеописанным электролитом в аммиак-содержащих атмосферах ранее не были изучены. Разработка фундаментальных основ и экспериментальных методов получения таких материалов является новым и перспективным направлением исследований.

Цель настоящей работы – синтез и исследование физико-химических свойств композитных материалов на основе скандата $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSSC10) и кобальтита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) лантана-стронция для протонно-керамических электрохимических устройств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Синтез индивидуальных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSSC10) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) выполнен цитрат-нитратным методом. В качестве исходных реагентов использовали оксиды лантана La_2O_3 (ЛаО-Д), скандия Sc_2O_3 и кобальта Co_2O_3 , а также карбонат стронция SrCO_3 (все реактивы квалификации не ниже “х. ч.”). Рассчитанные количества прекурсоров переводили в растворенное состояние при взаимодействии с азотной кислотой (ос. ч.) и кипячении. При нагревании и упаривании раствора добавляли лимонную кислоту в соотношении 2 : 1 к количеству расчетного вещества оксида и доводили процесс до самовозгорания. С целью устранения следов органических примесей полученные порошкообразные материалы отжигали 1 ч при температуре 800 °С. Далее порошки LSSC10 и LSC подвергали помолу в планетарной шаровой мельнице Retch100 в течение 1 ч (300 об/мин) для усреднения как по составу, так и по микроструктуре. Затем осуществляли финишный синтез материалов сложных оксидов, температурный режим для получения однофазных порошков LSSC10 – 1350 °С в течение 3 ч, для LSC – 1050 °С, 2 ч выдержки. После контроля фазового состояния осуществляли изготовление композитных материалов путем совместного помола в шаровой мельнице LSSC10 и LSC в процентных соотношениях 40/60, 50/50 и 60/40 мас.%. Исследование физико-химических свойств композитов проводили на прессованных образцах, спеченных при температуре 1200 и 1300 °С, при 2-часовой выдержке.

Аттестация физико-химических свойств

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α -излучении. Съемку осуществляли в интервале углов 2θ от 20° до 80° в шаговом режиме 0.02° со временем накопления 0.3 с. Фазовый состав полученных материалов соотносили с данными базы PDF. Структурные параметры были дополнительно уточнены по методу Ритвелда [25] с помощью программного обеспечения GSASII [26].

Пористость спеченных материалов определяли путем взвешивания в керосине и рассчитывали относительно теоретической плотности композитов, полученной с помощью рентгеноструктурного анализа.

Исследования микроструктуры полученных материалов осуществляли с использованием микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония), с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford. Проводили исследования на поверхности свежеспеченных образцов с применением температуры отжига 1200 °С.

Дилатометрические измерения проводили на автоматической установке с использованием высокоточного программируемого терморегулятора “Термодат-16”, кварцевого дилатометра и цифрового измерителя “Tesatronic TT-80” с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP (диапазон измерений которого ≈ 200 мкм).

Высокотемпературные оптические дилатометрические исследования проводили в режиме нагревательного микроскопа, при помощи уникальной платформы ODP 868 производства компании TA Instruments.

Электрическое сопротивление керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием омметра RM3545–02 (HIOKI, Япония). Измерения проводили в диапазоне температур 400–900 °С с шагом 20 °С и изотермической выдержкой 90 мин в каждой точке.

Дилатометрические и электрохимические исследования проводили при контроле состава газовой фазы. Увлажненный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2$ кПа) создавали циркуляцией через барботеры с контролируемой температурой воды, осушенную атмосферу ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04$ кПа) – через колонки с цеолитами.

Каталитические испытания

Активность катализаторов в реакции разложения аммиака тестировали в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем, при атмосферном давлении в интервале температур 500–700 °С. Масса загружаемого катализатора составляла 0.100 г. В реактор подавали чистый аммиак NH_3 со скоростью 20; 60; 100 мл/мин. Расход аммиака был 12000; 36000; 60000 $\text{мл}_{\text{NH}_3} \text{ г}^{-1}_{\text{кат}} \text{ ч}^{-1}$.

Анализ газовой смеси на выходе из реактора осуществляли с использованием хроматографа ЦВЕТ-500М (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – водород. Колонку длиной 1.5 м наполняли сорбентом Naeyesep C, позволяющим разделить NH_3 и N_2 . Условия хроматографирования были следующими: скорость газа-носителя водорода 60 мл/мин, давление 1 кгс/см², напряжение моста 4 В, температура колонки 70 °С. Для каждой пробы проводили три параллельных измерения содержания аммиака в газовой фазе, полученные результаты усредняли. На основании хроматографических данных рассчитывали степень разложения аммиака и каталитическую активность (в $\text{ммоль}_{\text{NH}_3} \text{ г}^{-1}_{\text{кат}} \text{ мин}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и аттестация

Синтез индивидуальных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSSC10) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) проводили цитрат-нитратным методом с последующим отжигом. Методом РФА показано, что получены однофазные материалы со структурой типа перовскита с пространственными группами *Pnma* и *R-3c* соответственно (рис. 1). Композитные материалы получали путем механического смешения однофазных порошков в планетарной мельнице с последующим прессованием и спеканием. Процессы формирования композитов LSC – LSSC10 в процессе термообработки исследованы *in situ* методами высокотемпературной оптической дилатометрии и приведены на рис. 2. По характеру зависимостей можно видеть, что увеличение доли LSSC10 в композите с 40% до 60% ускоряет процесс спекания, но в целом варьирование соотношения LSSC10 и LSC в пределах 20 мас.% не приводит к большим изменениям в спекаемости композита. Основные процессы спекания керамики проходят при температурах 1000–1400 °С. Для получения пористых и дисперсных электродных слоев спекание нужно проводить, учитывая эти данные.

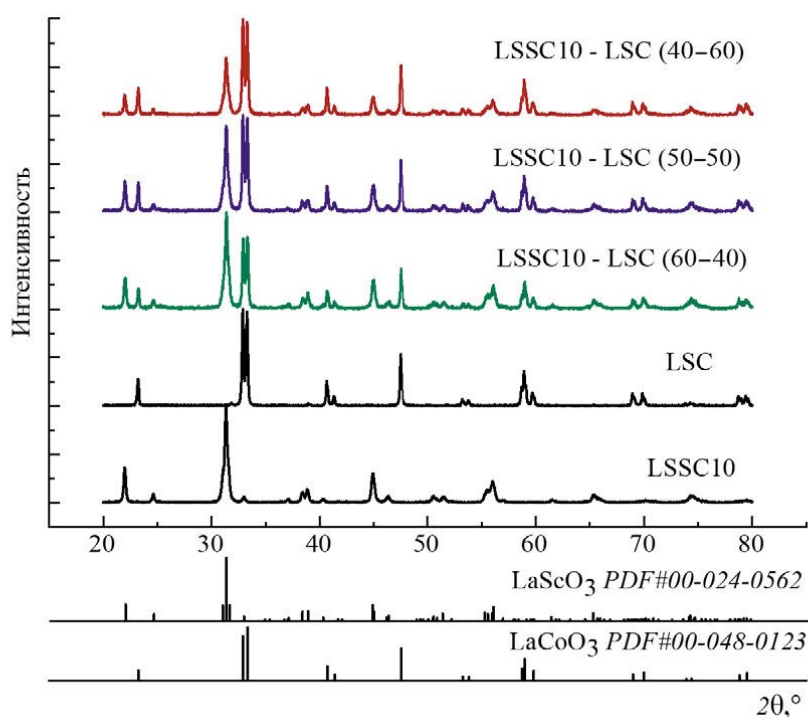


Рис. 1. Рентгенограммы образцов LSSC10; LSC; LSSC10 – LSC (60–40); LSSC10 – LSC (50–50) и LSSC10 – LSC (40–60), а также штрихрентгенограммы LaScO_3 и LaCoO_3 из базы данных PDF.

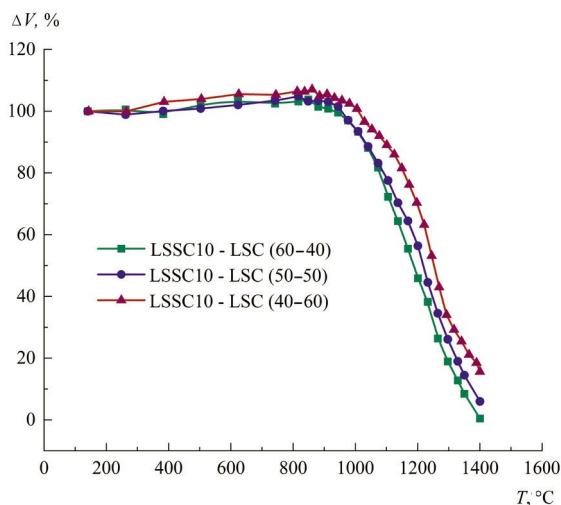


Рис. 2. Кривые спекания композитных образцов LSSC10 – LSC.

Рентгенофазовый анализ композитных материалов показал отсутствие пиков дополнительных фаз (рис. 1). Для исследования процессов сосуществования фаз композита проводили синтез при двух разных температурах спекания 1200 и 1300 °C. По результатам полнопрофильного анализа параметры решетки фазы LSSC10 ниже в составе композита в сравнении с объемом решетки индивидуального материала. При увеличении температуры спекания композитов объем элементарной ячейки снижается еще больше (рис. 3). Ранее показано, что введение Co в фазу скандата лантана приводит к снижению объема элементарной ячейки [22]. Наличие аналогичных тенденций косвенно позволяет предположить диффузию кобальта в композите из фазы LSC в фазу LSSC10. При повышении температуры спекания диффузия ускоряется и параметры решетки образцов снижаются более выражено для композитов с большим содержанием фазы LSC, т.е. при большем содержании кобальта в образце. Данное наблюдение также подтверждает предположение о диффузии кобальта из LSC в LSSC10. Все дальнейшие результаты приведены для образцов, спеченных при 1200 °C.

Микроструктура поверхности полученных композитов представлена на рис. 4. С увеличением содержания фазы LSC в композите незначительно уменьшается средний размер зерен керамики с 0.456 мкм для 60LSSC10–40LSC, на 0.448 мкм для 50LSSC10–50LSC и 0.440 мкм для 40LSSC10–60LSC. Элементный анализ показал равномерное распределение ионов лантана и стронция по

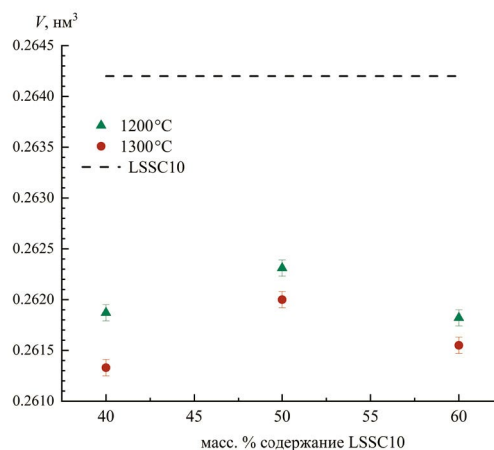


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки фазы LSSC10 от состава композита и температуры спекания при 1300 °C (круглые значки), 1200 °C (треугольные значки). Пунктирной линией представлен объем элементарной ячейки для исходного состава LSSC10.

поверхности образца и закономерные изменения содержания ионов скандия и кобальта.

Исследования термического расширения и электропроводности

Температурные зависимости линейного расширения для композитных образцов измерены в режиме охлаждения 900–25 °C в осушенном и увлажненном воздухе дважды для устранения влияния процессов десорбции. На рис. 5 представлены результаты второго нагрева в атмосфере заданного состава. Для всех трех материалов получены линейные зависимости. Эффекты, связанные с фазовыми переходами первого или второго рода, не наблюдаются. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определен на участках температурных зависимостей 100–800 °C. Так как для кобальтита лантана характерны высокие значения ТКЛР, то с увеличением его содержания в композите наблюдается тенденция к увеличению ТКЛР (табл. 1). Для электролитов на основе скандата лантана характерны значения ТКЛР 8.5 до $9.7 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Разница между ТКЛР с электролитами на основе скандата лантана и исследованными композитными материалами составляет менее 30%, что является допустимым расхождением величины, тем более что электродные материалы чаще формируют в высокопористом состоянии. Для сравнения в таблице приведены значения ТКЛР компонентов исследованных композитных материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

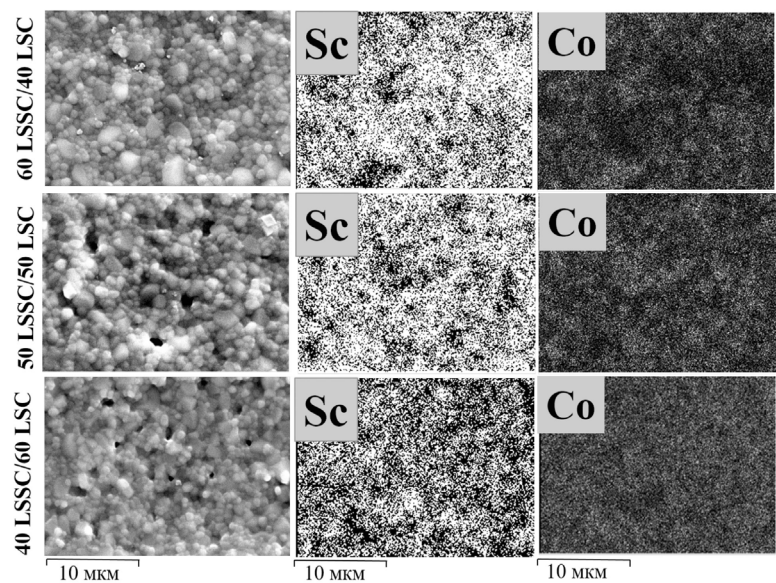


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов LSSC10 – LSC (60–40); LSSC10 – LSC (50–50) и LSSC10 – LSC (40–60) и карты распределения элементов Sc и Co.

Таблица 1. Значения ТКЛР композитных оксидов 100–800 °С в сравнении с литературными данными

Состав	ТКЛР, 10 ^{−6} (К ^{−1})	Ссылка
40La _{0,9} Sr _{0,1} CoO ₃ –60La _{0,9} Sr _{0,1} Sc _{0,9} Co _{0,1} O _{3–δ}	12.69 ± 0.5	Эта работа
50La _{0,9} Sr _{0,1} CoO ₃ –50La _{0,9} Sr _{0,1} Sc _{0,9} Co _{0,1} O _{3–δ}	13.86 ± 0.5	Эта работа
60La _{0,9} Sr _{0,1} CoO ₃ –40La _{0,9} Sr _{0,1} Sc _{0,9} Co _{0,1} O _{3–δ}	14.56 ± 0.5	Эта работа
La _{0,9} Sr _{0,1} Sc _{0,9} Co _{0,1} O _{3–δ}	10.49 ± 0.5	Эта работа
La _{0,9} Sr _{0,1} CoO _{3–δ}	21.54 ± 0.5	[27]
La _{0,9} Sr _{0,1} ScO _{3–δ}	9.02 ± 0.1	[17]

Температурные зависимости проводимости композитных материалов LSSC10-LSC при высоких температурах демонстрируют металлоподобный характер (рис. 6). При понижении температуры происходит переход к полупроводниковому типу проводимости. Переход полупроводник – металл связывают либо с существованием коллективизированных электронов из-за перекрытия двух зон связывающей и разрыхляющей связи $\sigma_{x^2-y^2}$, либо со снижением концентрации дырок из-за потери межузельного кислорода [28]. Увеличение концентрации кобальтита лантана в составе композита вызывает повышение проводимости и смещает переход между металлическим и полупроводниковым температурным ходом проводимости в более низкие температурные зоны.

Влияние влажности показано в зоне низких температур – в условиях повышенной влажности ход зависимости имеет несколько больший наклон, что говорит о повышении эффективной энергии

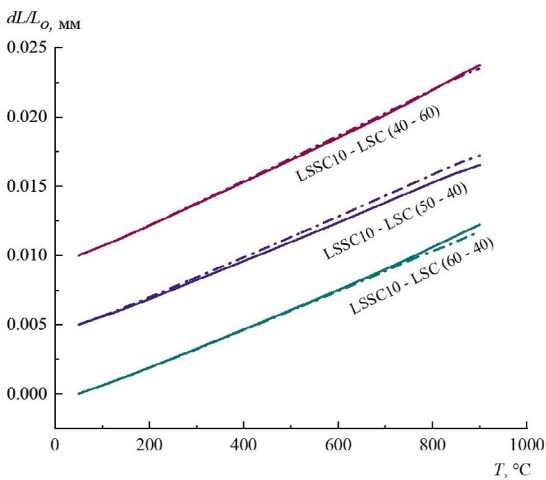


Рис. 5. Температурные зависимости относительного линейного расширения композитных образцов в условиях: осушенного ($p_{H_2O} = 0.04$ кПа) – штриховая линия и увлажненного ($p_{H_2O} = 3.2$ кПа) воздуха – сплошная линия.

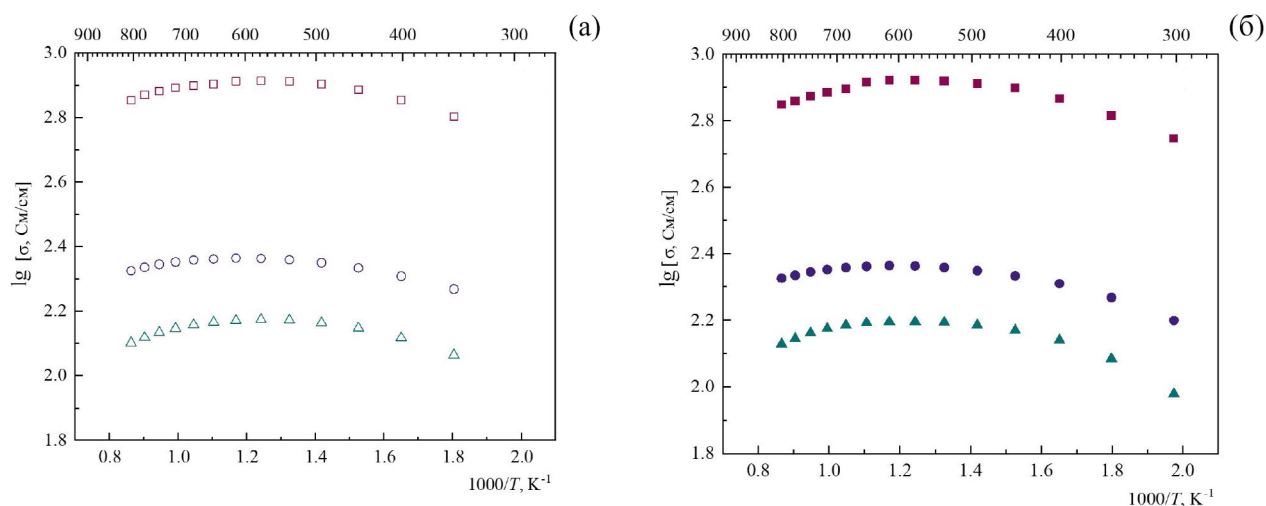


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности композитных материалов в осушенной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04$ кПа) (а) и увлажненной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2$ кПа) (б).

активации проводимости. В целом уровень проводимости композитов ближе по типу и уровню проводимости к кобальтитам лантана [29]. Для соединений $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ характерны линейные нисходящие зависимости проводимости со значениями на три порядка ниже, чем для исследованных композитов [22].

Каталитическая активность в разложении аммиака

В настоящей работе впервые проведены исследования способности композитов LSSC10 – LSC к прямому разложению аммиака непосредственно на электродном слое топливной ячейки. В качестве меры способности новых материалов к разложению аммиака выбрано соотношение скорости разложения аммиака на изучаемых LSSC10 – LSC и традиционно используемых, отличающихся высокой активностью в этом процессе рутениевых и Ni/Co-содержащих катализаторов. Рутениевые катализаторы проявляют наибольшую активность при рабочей температуре, не превышающей 500 °С. Для твердооксидных электрохимических устройств приемлемая электрохимическая активность обычно достигается при температурах выше 600–700 °С, поэтому полученные для оксидных катализаторов данные представляют особый интерес. В табл. 2 представлены результаты исследования каталитической активности композитов LSSC10 – LSC (50–50) в сравнении с наиболее известными видами катализаторов.

Как можно заметить, композитные материалы на основе перовскитоподобных оксидов демонстрируют активность в разложении аммиака на

уровне известных рутениевых катализаторов на носителях типа Сибунит (мезопористый материал) или SiO_2 при различных температурах. Таким образом, исследуемые материалы имеют хорошие перспективы для использования в электрохимических устройствах, основанных на прямом использовании аммиака в качестве топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения исследований синтезированы образцы композитных материалов на основе скандата и кобальтита лантана-стронция, исследован фазовый состав и физико-химические свойства полученных материалов. Полученные экспериментальные данные указывают на наличие диффузионных процессов, увеличивающихся с повышением температуры спекания. Методом высокотемпературной оптической дилатометрии показано, что основные процессы спекания керамики проходят при температурах 1000–1400 °С. Дилатометрические исследования показали хорошее согласование термического расширения композитов с электролитами на основе скандата лантана. Увеличение концентрации кобальтита лантана в составе композита вызывает повышение проводимости и смещает переход между металлическим и полупроводниковым температурным ходом проводимости в область более низких температур. Впервые проведены исследования, показывающие высокую каталитическую активность композитов LSSC10 – LSC в прямом разложении аммиака непосредственно на электродном слое топливной ячейки.

Таблица 2. Сравнение активности Ru-, Ni-, Co-содержащих катализаторов с композитными материалами LSSC10 – LSC (50–50)

Состав катализатора	Удельный расход аммиака, мл/(г _{кат} ч)	T, °C	Степень разложения NH ₃ , %	Скорость образования H ₂ , ммоль/(г _{кат} мин)	Ссылки
5%Ru-K/углеродные нанотрубки	150000	500	28	47.9	[30]
4%Ru-Cs/Сибунит	34000	500	77.2	29.4	[31]
3% Ru/BaO·6Al ₂ O ₃	30000	500	99.9	33.4	[32]
3%Ru-Ba/ZrO ₂	30000	500	23.6	7.9	[33]
Ru/SiO ₂	30000	500	89.9	30.1	[34]
Наночастицы Ni	30000	600	36.4	12.2	[34]
Ni/SiO ₂	30000	600	82.5	27.6	[34]
1%Ni-9%Co/ Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O ₂	48000	600	63.7	34.1	[35]
10%Co/ Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O ₂	6000	600	88	5.9	[35]
5%Co/MgO-5La ₂ O ₃	6000	550	82.7	5.5	[36]
5%Co/MgO-2CeO ₂	6000	550	69.1	4.6	[36]
LSSC10-LSC (50–50)	60000	500	20.0	13.3	Эта работа
LSSC10-LSC (50–50)	12000	600	94.6	12.6	Эта работа
LSSC10-LSC (50–50)	60000	600	47.2	31.4	Эта работа
LSSC10-LSC (50–50)	60000	700	92.1	61.4	Эта работа

БЛАГОДАРНОСТИ

Каталитические исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039). Авторы благодарят Ананченко Бориса Александровича за проведение РФА и исследования микроструктуры. При проведении исследований использовано оборудование научно-образовательного центра “Нанотехнологии” (НОЦ “Нанотехнологии”), ВятГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fabbri, E., Pergolesi, D., and Traversa, E., Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 4356.

2. Kreuer, K.-D., On the development of proton conducting materials for technological applications, *Solid State Ion.*, 1997, vol. 97, p. 4.

3. Ockwig, N. and Nenoff, T.M., Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 4079.

4. Lu, G.Q., Diniz da Costa, J., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R.H., and Kreutz, T., Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol. 314, p. 593.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ТОМ 60

№ 1

2024

5. Malavasi, L., Fisher, C.A., and Islam, M.S., Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 74.
6. Norby, T., Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ion.*, 1999, vol. 125, p. 3.
7. Song, J.-H., Park, S.-I., Lee, J.-H., and Kim, H.-S., Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC, *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, vol. 198, p. 416.
8. Davis, B., Armstrong, F., Bowen, P., Fowler, D., Irvine, J., and Murciano, L.-T., *Ammonia: zerocarbon fertiliser, fuel and energy store*, London: The Royal Society, 2020, p. 12–34.
9. Grinberg, D.A., Elishav, O., Bardow, A., Shter, G.E., and Grader, G.S., Nitrogen-based fuels: a power-to-fuel-to-power analysis, *Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016, vol. 55, p. 8798.
10. Lucentini, I., Garcia, X., Vendrell, X., and Llorca, J., Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, vol. 60, p.18561.
11. Herron, J.A., Ferrin, P., and Mavrikakis, M., Electrocatalytic oxidation of ammonia on Transition-metal surfaces: A first-principles study, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 14692.
12. Medvedev, D., Murashkina, A., Pikalova, E., Demin, A., Podias, A., and Tsiakaras, P., BaCeO₃: Materials development, properties and application, *Prog. Mater. Sci.*, 2014, vol. 60, p. 76.
13. Medvedev, D., Lyagaeva, J., Gorbova, E., Demin, A., and Tsiakaras, P., Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *Prog. Mater. Sci.*, 2016, vol. 75, p. 44.
14. Somekawa, T., Matsuzaki, Y., Sugahara, M., Tachikawa, Y., Matsumoto, H., Taniguchi, S., and Sasaki, K., Physicochemical properties of Ba(Zr, Ce)O_{3-δ} – based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 16725.
15. Song, J., Meng, B., and Tan, X., Stability and electrical conductivity of BaCe_{0.85}Tb_{0.05}M_{0.1}O_{3-δ} (M = Co, Fe, Zr, Mn) high temperature proton conductors, *Ceram. Intern.*, 2016, vol. 42, p.13282.
16. Okuyama, Y., Kozai, T., Ikeda, S., Matsuka, M., Sakaid, T., and Matsumoto, H., Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y), *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 125, p. 444.
17. Kuzmin, A.V., Stroeve, A.Y., Gorelov, V.P., Novikova, Y.V., Lesnichyova, A.S., Farlenkov, A.S., and Khodimchuk, A.V., Synthesis and characterization of dense proton-conducting La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ} ceramics, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p.1134.
18. Lesnichyova, A.S., Belyakov, S.A., Stroeve, A. Yu., and Kuzmin, A.V., Proton conductivity and mobility in Sr-doped LaScO₃ perovskites, *Ceram. Intern.*, 2021, vol. 47, p. 6108.
19. Kuzmin, A.V., Lesnichyova, A.S., Tropin, E.S., Stroeve, A. Yu., Vorotnikov, V.A., Solodyankina, D.M., Belyakov, S.A., Plekhanov, M.S., Farlenkov, A.S., Osinkin, D.A., Beresnev, S.M., and Ananyev, M.V., LaScO₃-based electrolyte for protonic ceramic fuel cells: Influence of sintering additives on the transport properties and electrochemical performance, *J. Power Sources*, 2020, vol. 466, p. 228255.
20. Кузьмин, А.В., Плеханов, М.С., Строева, А.Ю. Композитные электродные материалы для твердооксидных топливных элементов с протонным электролитом La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ}, *Электрохимия*. 2017. Т.53. С. 883. [Kuzmin, A.V., Plekhanov, M.S., and Stroeve, A. Yu., Composite Electrode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells with the Protonic Electrolyte of La_{1-x}Sr_xScO_{3-δ}, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 785.]
21. Zhu, L., Hong, T., Xu, C., and Cheng, J., A novel dual phase BaCe_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} cathode with high oxygen electrocatalysis activity for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 15406.
22. Plekhanov, M., Kuzmin, A., Tropin, E., Korolev, D., and Ananyev, M., New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO₃: Protonic ceramic fuel cells electrodes, *J. Power Sources*, 2020, vol. 44, p. 227476.
23. Fabbri, E., Pergolesi, D., and Traversa, E., Ionic conductivity in oxide heterostructures: the role of interfaces, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2010, vol. 11, p. 6.
24. Plekhanov, M.S., Lesnichyova, A.S., Stroeve, A. Yu., Ananyev, M.V., Farlenkov, A.S., Bogdanovich, N.M., Belyakov, S.A., and Kuzmin, A.V., Novel Ni cermets for anode-supported proton ceramic fuel cells, *J. Solid. State Electrochem.*, 2019, vol.23, p. 1394.
25. Rietveld, H.M., The Rietveld Method: A retrospection, *Z. Krist.*, 2010, vol. 225, p. 545.
26. Toby, B.H. and Von Dreele, R.D., GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, vol. 46, p. 547.
27. Wandekar, R.V., Wani, B.N., and Bharadwaj, S.R., Crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion and compatibility studies of Co-substituted lanthanum strontium manganite system, *Solid State Sci.*, 2009, vol. 11, p. 248.
28. Dragan, M., Enache, S., Varlam, M., and Petrov, K., Perovskite-type lanthanum Cobaltite LaCoO₃: aspects of processing route toward practical applications, Yildiz, Y. and Manzak, A., Eds, United Kingdom: IntechOpen Ltd., 2019, p. 11.
29. Petrov, A.N., Kononchuk, O.F., Andreev, A.V., Cherepanov, V.A., and Kofstad, P., Crystal structure, electrical and magnetic properties of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}, *Solid State Ion.*, 1995, vol. 80, p. 195.
30. Yin, S., Zhang, Q., Xu, B., Zhu, W., Ng, C.F., and Au, C., Investigation on the catalysis of CO_x-free

- hydrogen generation from ammonia, *J. Catal.*, 2004, vol. 224, p. 387.
31. Borisov, V.A., Iost, K.N., Petrunin, D.A., Temerev, V.L., Muromtsev, I.V., Arbuzov, A.B., Trenikhin, M.V., Gulyaeva, T.I., Smirnova, N.S., Shlyapin, D.A., and Tsyruľnikov, P.G., Effect of the modifier on the catalytic properties and thermal stability of Ru–Cs(Ba)/Sibunit catalyst for ammonia decomposition, *Kinet. Catal.*, 2019, vol. 60, p.374.
32. Wang, Z., Cai, Z., and Wei, Z., Highly active ruthenium catalyst supported on barium hexaaluminate for ammonia decomposition to CO_x-free hydrogen, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, p. 8228.
33. Wang, Z., Qu, Y., Shen, X., and Cai, Z., Ruthenium catalyst supported on Ba modified ZrO₂ for ammonia decomposition to CO_x-free hydrogen, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 7305.
34. Yao, L., Shi, T., Li, Y., Zhao, J., Ji, W., and Au, C., Core–shell structured nickel and ruthenium nanoparticles: very active and stable catalysts for the generation of CO_x-free hydrogen via ammonia decomposition, *Catal. Today*, 2011, vol. 164, p. 114.
35. Huang, C., Li, H., Yang, J., Wang, C., Hu, F., Wang, X., Lu, Z.-H., Feng, G., and Zhang, R., Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O₂ solid solutions-supported NiCo bimetal nanocatalysts for NH₃ decomposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 478, p. 711.
36. Podila, S., Alhamed, Y.A., Al Zahrani, A.A., and Petrov, L.A., Hydrogen production by ammonia decomposition using Co catalyst supported on Mg mixed oxide systems, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 15412.