

Синтез и исследование структурных, электрохимических и термомеханических свойств твердых растворов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

А. А. Мурашкина, В. С. Сергеева, Д. А. Медведев, А. К. Демин

Изучены структурные, электрические, электрохимические и термомеханические свойства материалов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,4$), приготовленных по стандартной керамической технологии. С увеличением концентрации гадолиния в титанато-феррите стронция происходит уменьшение параметров элементарной кубической ячейки и изменение кубической сингонии кристаллической решетки на тетрагональную. Допирование гадолинием приводит к уменьшению электропроводности и кислородопроницаемости, но в тоже время способствует увеличению стабильности образцов в восстановительной атмосфере и уменьшению термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

Ключевые слова: SrTiO_3 , смешанная проводимость, кислородная проницаемость, ТКЛР, стабильность.

In the present work the effect of Gd-doping on the structure, electrical, electrochemical and thermomechanical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.4$) prepared by the solid state reaction method was examined. With the increase of gadolinium content the lattice parameters of the cubic cells is reduced with change of the crystal structure from cubic to tetragonal. The Gd-doped $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ compositions were found to exhibit enhanced chemical stability in presence of H_2 and suitable thermal coefficient expansion but reduced electrical conductivity and oxygen permeability.

Keywords: SrTiO_3 , mixed ion-electron conduction, oxygen permeability, thermal expansion, stability.

Введение

Модифицированные материалы на основе титаната стронция (SrTiO_3 , структура перовскит, ABO_3) привлекают к себе внимание из-за возможного их применения в электрохимических устройствах в качестве анодных материалов для среднетемпературных топливных элементов [1 – 3], сенсоров кислорода [4 – 6] и мембран в электрохимических конвертерах [7 – 9]. Использование таких материалов обусловлено высокой ионной и дырочной проводимостью в окислительной области (парциальное давление кислорода, $p_{\text{O}_2} > 10^{-5}$ атм.), высокой ионной и электронной проводимостью в восстановительной области ($p_{\text{O}_2} < 10^{-15}$ атм.), а также термодинамической устойчивостью в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Недопированный образец состава SrTiO_3 вследствие

малой собственной дефектности обладает низкими значениями электропроводности даже при высоких температурах (выше 700°C). Однако, допируя исходное вещество различными гетеровалентными примесями с постоянной и/или переменной валентностью, можно широко варьировать функциональные свойства материалов [10].

В предыдущей работе нами была показана возможность допирования титаната кальция различными акцепторными примесями в подрешетку В перовскита ABO_3 , например, медью, алюминием, индием, железом [11, 12]. Было установлено, что образцы, допированные железом, имеют наиболее высокую проводимость среди образцов с другими допантами. Кроме того, исследование кислородной проницаемости материалов на основе титаната стронция, допированного железом, показало принципиальную возможность их применения в процессе

получения водорода электрохимической конверсией [13].

Цель работы — проведение допирования титаната-феррита стронция гадолинием по А-подрешетке перовскита ABO_3 , а также комплексное исследование структурных и транспортных свойств материалов состава $Sr_{1-x}Gd_xTi_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$.

Методика эксперимента

Образцы состава $Sr_{1-x}Gd_xTi_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,4$) были приготовлены по стандартной керамической технологии. Порошки $SrCO_3$ (чистота 99,95%), Gd_2O_3 (99,999%), TiO_2 (99,995%) и Fe_2O_3 (99,9%) были взяты в необходимой пропорции, смешаны и перетерты в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в среде изопропилового спирта в течение 1 ч. Полученную смесь подвергали синтезу при температуре 1150°C в течение 5 ч, после чего из синтезированных порошков формировали образцы в виде брусков размерами $0,1 \times 0,5 \times 15$ мм и таблеток размерами $\varnothing 18 \times 0,12$ мм согласно методике, описанной в [14]. Конечная температура спекания керамических образцов составила 1350°C (время выдержки 5 ч).

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов был проведен на дифрактометре DMAX-2500 (Rigaku Ltd., Japan). Микроструктура образцов была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Модель JSM-5900 LV). Электропроводность образцов была измерена 4-зондовым методом на постоянном токе при 900°C в интервале парциальных давлений кислорода $10^{-19} - 2,1 \cdot 10^{-1}$ атм. Кислородопроницаемость была измерена электрохимическим методом в среде $H_2 - H_2O$ согласно методике, описанной в [15]. Линейное расширение материалов измеряли на кварцевом dilatометре в интервале температуры 20 – 900°C в воздушной атмосфере. Оценку стабильности материалов проводили путем измерения проводимости, выдерживая образцы при температуре 900°C и $p_{O_2} = 10^{-19}$ атм. в течение 500 ч.

Результаты и обсуждение

РФА подтвердил образование твердого раствора типа перовскита для образцов состава $Sr_{1-x}Gd_xTi_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$ при $0 \leq x \leq 0,15$, тогда как при большем содержании гадолиния было зафиксировано появление дополнительной фазы (рис. 1). Образцы с $0 \leq x \leq 0,05$ обладают кубической структурой (пространственная группа Pm3m), а образцы с $0,10 \leq x \leq 0,15$ — тетрагональной (пространственная группа

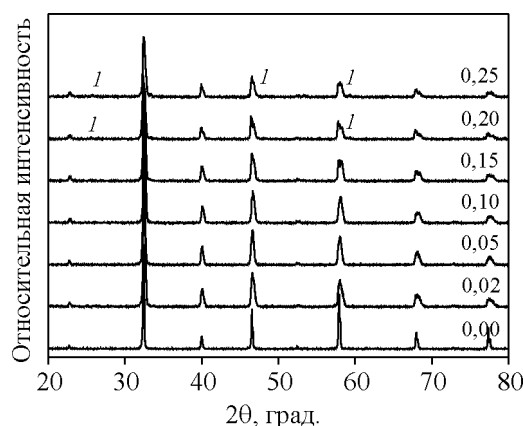


Рис. 1. РФА синтезированных образцов состава $Sr_{1-x}Gd_xTi_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$. Цифрой 1 показана примесная фаза.

$P4/mmm$), на рентгеновских дифрактограммах для этих образцов наблюдается явное уширение некоторых характеристических рефлексов. В образцах с $x \geq 0,15$ на дифрактограммах присутствовали дополнительные рефлексы, которые были отнесены нами к фазе $Gd_2Ti_2O_7$. Принимая во внимание полученные данные, можно предположить, что предел растворимости гадолиния в подрешетке стронция составляет около 15 мол.%. Образование фазы пирохлора ($Re_2Ti_2O_7$) было отмечено в образцах состава $Sr_{1-x}Re_xTiO_{3-\delta}$ (Re — редкоземельный элемент) даже при малых значениях x ($x < 0,035$) при синтезе этих образцов в атмосфере воздуха [16, 17], что указывает на очень узкий интервал существования твердых растворов. Однако однофазные образцы того же состава $Sr_{1-x}Re_xTiO_{3-\delta}$ при $0 \leq x \leq 0,10$ были получены при синтезе материала в атмосфере водорода [16 – 20]. Очевидно такие различия в фазовой структуре одной и той же системы связаны с тем, что в окислительных условиях термодинамически более устойчивой является фаза пирохлора, чем перовскита, тогда как в восстановительных условиях наблюдается противоположная тенденция. Введение железа в подрешетку титана в нашем случае, по-видимому, приводит к увеличению термодинамической стабильности перовскитной фазы, и поэтому образование фазы пирохлора наблюдается при сравнительно высоких значениях x . В таблице приведены параметры единичной перовскитной ячейки. Из таблицы видно, что введение гадолиния приводит к уменьшению параметров решетки из-за большего ионного радиуса стронция (1,44 Å) по сравнению с гадолинием (1,23 Å) [17], при этом структура единичной ячейки изменяется с кубической на тетрагональную. Изменение в структуре материалов системы связаны, по-видимому, с искажениями, которые появляются при

Таблица

Структура и плотность образцов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	Пространственная группа	Толеранс-фактор, t	Параметры элементарной ячейки				Относительная плотность, ρ , %
			a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	
0	Pm3m	0,992	3,903(1)	3,903(1)	3,903(1)	59,46	89
0,02	Pm3m	0,990	3,902(8)	3,902(8)	3,902(8)	59,45	93
0,05	Pm3m	0,989	3,900(3)	3,900(3)	3,900(3)	59,33	94
0,1	P4/mmm	0,984	3,904(6)	3,904(6)	3,890(7)	59,32	93
0,15	P4/mmm	0,980	3,902(4)	3,902(4)	3,892(6)	59,28	95
0,2 – 0,4	неоднородны	—	—	—	—	—	—
$\text{Sr}_{0,88}\text{Gd}_{0,08}\text{TiO}_3 - \delta$ [17]	—	0,995	—	—	—	—	—

введении гадолиния. Известно, что для большинства перовскитных материалов стабильность можно оценить исходя из толеранс-фактора t , который должен находиться в пределах $0,75 \leq t \leq 1$ [21]. Значение $t = 1$ номинально соответствует кубической структуре и при уменьшении t возможно понижении симметрии до тетрагональной, ромбоэдрической или орторомбической структуры, что и наблюдается в нашем случае.

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности образцов с $x = 0$ и $0,05$, полученные с помощью СЭМ. Из микрофотографий видно, что

введение гадолиния способствует уплотнению образцов. При этом поверхность недопированного гадолинием образца характеризуется присутствием открытых пор, тогда как микроструктура поверхности образца состава $\text{Sr}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ более однородная и плотная. Относительная плотность, рассчитанная гидростатическим методом, для образца с $x = 0$ составляет 89%, тогда как при $x \geq 0,02$ составляет более 93% от теоретической.

На рис. 3 представлены зависимости общей проводимости образцов от парциального давления кислорода. Также приведена зависимость для образца

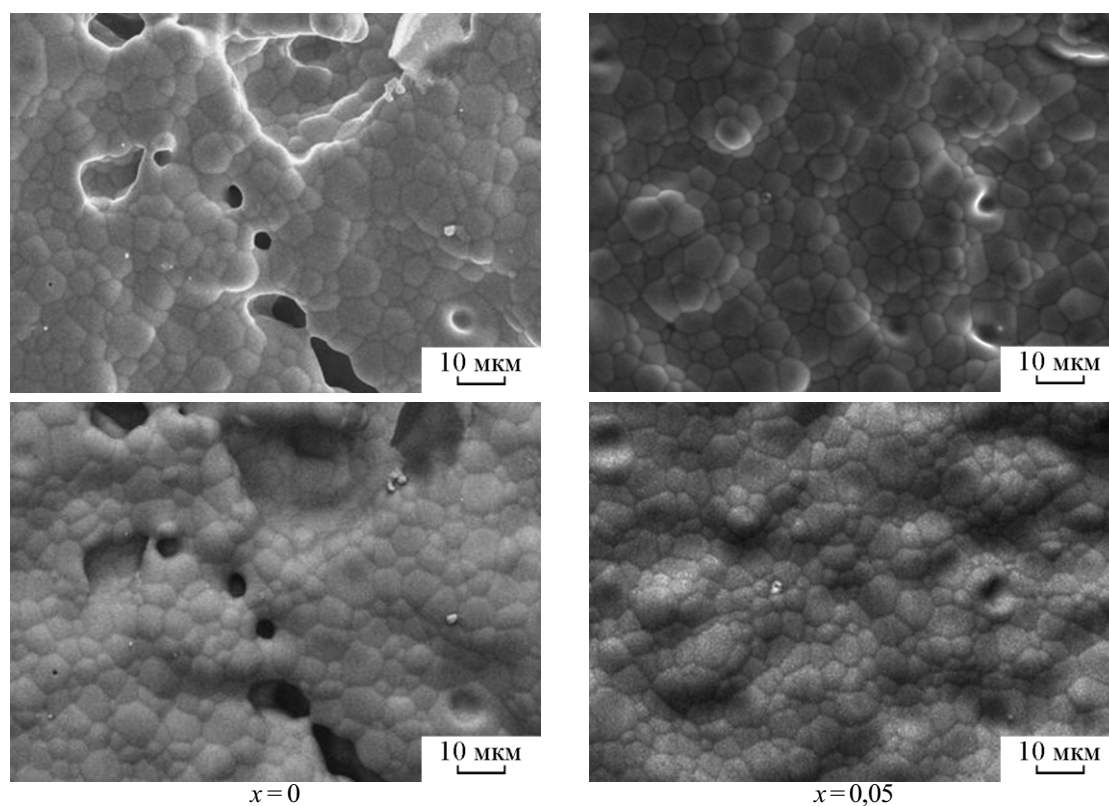


Рис. 2. Микрофотографии поверхности нешлифованных образцов составов $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных на воздухе при температуре 1350°C в течение 5 ч. Верхние фотографии получены в режиме вторичных электронов, нижние – в режиме обратно-рассеянных электронов.

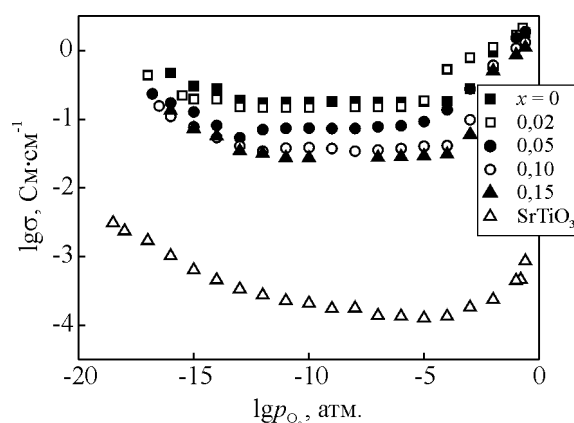


Рис. 3. Электропроводность образцов σ состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ как функция парциального давления кислорода при температуре 900°C .

состава $\text{SrTiO}_{3-\delta}$. Из графика видно, что введение железа приводит к увеличению проводимости на 2–3 порядка в исследуемом интервале парциальных давлений кислорода. Содопирование гадолинием приводит к снижению проводимости. Ионная проводимость, оцененная из горизонтальных участков проводимости, составляет около 180, 150, 75, 40 и 30 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ для образцов с $x = 0, 0,02, 0,05, 0,1$ и $0,15$, соответственно, тогда как для образца состава $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ проводимость с минимальной долей электронной составляющей проводимости ($p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ атм.) равна около $0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Уровень амбиполярной проводимости также уменьшается с ростом x . Для сравнения, амбиполярная проводимость образцов состава $\text{SrTiO}_{3-\delta}$, $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при минимальном уровне парциального давления кислорода составляет 0,13, 111 и $98 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, соответственно.

Для измерения кислородопроницаемости использовали электрохимическую ячейку с разделенными мембраной газовыми пространствами. Задавая перепад парциального давления кислорода по разные стороны мембраны, фиксировали стационарный ток, проходящий через электрохимический насос, численно равный току натекания, возникающего в этой мембране [15]. На рис. 4а приведены зависимости плотности стационарного тока от разности потенциалов для мембран состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 0,1 см при 900°C . Из графика видно, что при одной и той же разности потенциалов ток уменьшается с ростом x . Возможно, это связано с тем, что введение гадолиния приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии и, как следствие, к уменьшению ионной проводимости и кислородопроницаемости. Так, концентрация кислородных вакансий может уменьшаться с увеличением уровня

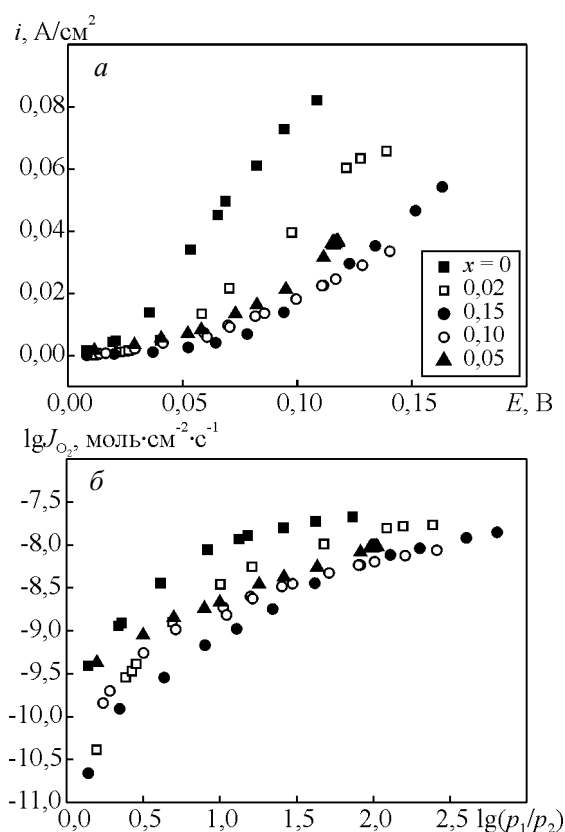
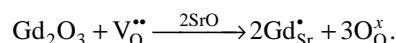


Рис. 4. Зависимость тока натекания i от создаваемой разности потенциала E (а) и кислородопроницаемости $J(\text{O}_2)$ от градиента парциального давления кислорода p_1/p_2 (б) для мембран состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ при толщине мембраны 0,1 см, $T = 900^\circ\text{C}$ и $p_1 = 1 \cdot 10^{-13}$ атм.

допирования донорной примесью согласно уравнению [22]:



При этом поток кислородопроницаемости (рис. 4б) для всех составов достигает достаточно высоких величин, сравнимых с кислородопроницаемостью некоторых модифицированных никелатов лантана и ферратов бария (при 900°C и тех же условий градиента) [23–26].

Несмотря на более низкие значения электрохимических характеристик Gd-содержащих образцов, такая керамика показывает более высокую стабильность по сравнению с керамикой состава $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ в условиях, близких к рабочим для электрохимического способа получения водорода (рис. 5). Как видно из графика, относительное сопротивление образца состава $\text{Sr}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ изменяется примерно на 20% в течение 500 ч, тогда как для образца состава $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается увеличение относительного сопротивления примерно на 50%.

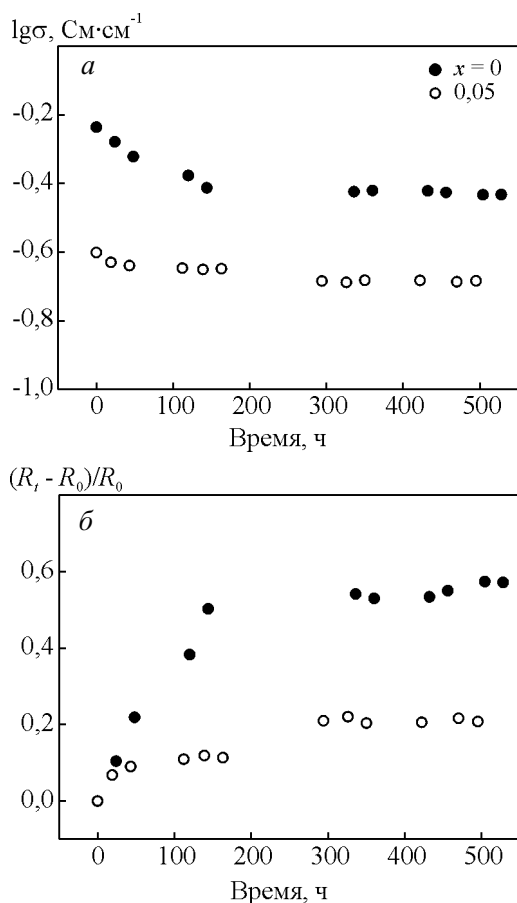


Рис. 5. Зависимости проводимости σ (а) и относительного изменения сопротивления $(R_t - R_0)/R_0$ (б) от времени выдержки для образцов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ при температуре 900°C и парциальном давлении кислорода 10^{-19} атм.

На рис. 6 представлены температурные зависимости относительного удлинения образцов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ в температурном интервале $20-900^\circ\text{C}$. Можно заметить, что все полученные зависимости не являются линейными в пределах рассмотренного диапазона температур, поэтому значения ТКЛР были рассчитаны для низкотемпературной ($20-450^\circ\text{C}$) и высокотемпературной ($450-900^\circ\text{C}$) области (рис. 6б). Из концентрационных зависимостей видно, что ТКЛР в низкотемпературной области слабо изменяются с ростом x , тогда как для высокотемпературной области характерно снижение ТКЛР с $21,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для образца с $x=0$ до $15,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для образца с $x=0,15$. Более низкое значение ТКЛР керамики может быть выгодно для использования таких материалов в качестве электродов для среднетемпературных топливных элементов, совместимых с традиционно используемыми электролитами, или в высокотемпературных устройствах для достижения

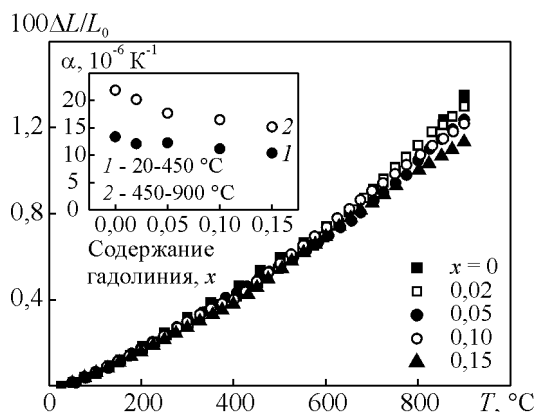


Рис. 6. Относительное удлинение $\Delta L/L_0$ образцов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ в температурном интервале $20-900^\circ\text{C}$. Вставка: концентрационная зависимость ТКЛР в низко- и высокотемпературной областях от x .

механической устойчивости исследуемой керамики при ее соединении с другими компонентами устройства. Отклонение зависимости от линейного вида в исследованном диапазоне температур, скорее всего, связано с десорбцией кислорода из анионной подрешетки при нагревании [27]. Для сохранения электронейтральности кристалла десорбция кислорода может сопровождаться восстановлением ионов, обладающих переменной валентностью (в нашем случае ионы железа и титана), с высшей до более низкой степени окисления. При этом происходит увеличение размера катионов, что приводит к более высоким значениям ТКЛР в высокотемпературной области по сравнению с низкотемпературной.

Заключение

Образцы состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0,4$) были синтезированы по стандартной керамической технологии. Согласно РФА образцы однофазны при $0 \leq x \leq 0,15$. При больших содержаниях гадолиния наблюдались следы фазы пироклора. Установлено, что введение гадолиния приводит к уменьшению объема элементарной ячейки перовскита. При $0 \leq x \leq 0,05$ кристаллическая структура образцов кубическая, при $x=0,1$ и $0,15$ — тетрагональная. Проводимость образцов уменьшается с ростом x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, максимальной проводимостью обладает $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ — при 900°C и $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-16}$ атм. электропроводность равна $0,471 \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. В тоже время допирование гадолинием приводит к увеличению стабильности: относительное увеличение сопротивления образца $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ при $x=0$ происходит на 50%, тогда как при $x=0,05$ — только на 20% при 900°C , $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-19}$ атм. и время

выдержки 500 ч. При исследовании кислородопроницаемости было отмечено уменьшение потока кислорода через мембрану с ростом x , что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий в материале и, как следствие, ионной проводимости. При введении гадолиния происходит уменьшение значений ТКЛР в низко- и высокотемпературной области.

Авторы выражают благодарность В.Б. Малкову за проведение СЭМ анализа, С.В. Плаксину за проведение РФА, а также В.К. Гильдерману и М.В. Ананьеву за полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-08-00099-а) и Министерства образования и науки РФ (номер контракта 16.516.12.6003).

Литература

1. Fagg D.P., Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Frade J.R. The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO₃ in the search for potential SOFC anode materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, v. 21, no. 10 – 11, p. 1831 – 1835.
2. Kurokawa H., Yang L., Jacobson C. P., De Jonghe L. C., Visco S. J. Y-doped SrTiO₃ based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, v. 164, no. 2, p. 510 – 518.
3. Escudero M.J., Irvine J.T.S., Daza L. Development of anode material based on La-substituted SrTiO₃ perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC. *Journal of Power Sources*, 2009, v. 192, no. 1, p. 43 – 50.
4. Gerblinger J., Meixner H. Fast oxygen sensors based on sputtered strontium titanate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1991, v. 4, no. 1 – 2, p. 99 – 102.
5. Tragut C. The influence of the surface transfer reaction on the response characteristics of resistive oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1992, v. 7, no. 1 – 3, p. 742 – 746.
6. W. Menesklou, H.-J. Schreiner, K. H. Hardtl, E. Ivers-Tiffée. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO₃. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, v. 59, no. 2 – 3, p. 184 – 189.
7. Jurado J. R., Figueiredo F. M., Gharbage B., Frade J. R. Electrochemical permeability of Sr_{0.7}(Ti,Fe)O_{3-δ} materials. *Solid State Ionics*, 1999, v. 118, no. 1 – 2, p. 89 – 97.
8. Tian T., Wang W., Zhan M., Chen C. Catalytic partial oxidation of methane over SrTiO₃ with oxygen-permeable membrane reactor. *Catalysis Communications*, 2010, v. 11, no. 7, p. 624 – 628.
9. Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Viskup A. P., Figueiredo F. M., Frade J. R., Yaremchenko A. A., Naumovich E. N. Faradaic efficiency and oxygen permeability of Sr_{0.97}Ti_{0.60}Fe_{0.40}O_{3-δ} perovskite. *Solid State Ionics*, 2000, v. 128, no. 1 – 4, p. 117 – 130.
10. Fan C.G., Deng Z.Q., Zuo Y.B., Liu W., Chen C.S. Preparation and characterization of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}–SrSnO₃ oxygen-permeable composite membrane. *Solid State Ionics*, 2004, v. 166, no. 3 – 4, p. 339 – 342.
11. Murashkina A. A., Demina A. N., Filonova E. A., Demin A. K., Korobitsin I. S. Thermal expansion and electrical conductivity of CaTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (M = Fe, Cu, Al). *Inorganic Materials*, 2008, v. 44, no. 3, p. 296 – 298.
12. Murashkina A. A., Demina A. N. Doping of calcium titanate with chromium and indium. *Inorganic Materials*, 2005, v. 41, no. 4, p. 402 – 405.
13. Murashkina A.A., Maragou V.I., Demin A.K., Pikalova E.Yu., Tsiakaras P.E. Hydrogen production aided solid oxide electrochemical reformer fed with octane: A theoretical analysis. *Journal of Power Sources*, 2008, v. 181, no. 2, p. 304 – 312.
14. Medvedev D. A., Zhuravleva T. A., Murashkina A. A., Sergeeva V. S., Antonov B. D. Electrophysical properties of materials based on BaGdCo₂O_{5+δ}. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, v. 84, no. 9, p. 1623 – 1627.
15. Murashkina A. A., Pikalova E. Yu., Demin A. K. Promising membrane materials based on strontium titanate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, v. 45, no. 5, p. 542 – 547.
16. Fu Q.X., Mi S.B., Wessel E., Tietz F. Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, v. 28, no. 4, p. 811 – 820.
17. Hui SQ, Petric A. Electrical properties of yttrium-doped strontium titanate under reducing conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, v. 149, no. 1, p. J1 – J10.
18. Li X., Zhao H., Shen W., Gao F., Huang X., Li Y., Zhu Z. Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs. *Journal of Power Sources*, 2007, v. 166, no. 1, p. 47 – 52.
19. Li X., Zhao H., Zhou X., Xu N., Xie Z., Chen N. Electrical conductivity and structural stability of La-doped SrTiO₃ with A-site deficiency as anode materials for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, v. 35, no. 15, p. 7913 – 7918.
20. Li X., Zhao H., Gao F., Chen N., Xu N. La and Sc co-doped SrTiO₃ as novel anode materials for solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2008, v. 10, no. 10, p. 1567 – 1570.
21. Воробьев Ю.Л., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука, 1983, 287 с.
22. Inoue T., Seki N., Kamimae J.-I., Eguchi K., Arai H. The conduction mechanism and defect structure of acceptor- and donor-doped SrTiO₃. *Solid State Ionics*, 1991, v. 48, no. 3 – 4, p. 283 – 288.
23. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Kerko P.F. Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 1999, v. 163, no. 2, p. 307 – 317.
24. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Dimiz da Costa J.C. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*, 2008, v. 320, no. 1 – 2, p. 13 – 41.

25. Shao Z., Xiong G., Cong Y., Yang W. Synthesis and oxygen permeation study of novel perovskite-type $\text{BaBi}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 2000, v. 164, no. 1–2, p. 167–176.
26. Zhu X., Wang H., Yang W. Novel cobalt-free oxygen permeable membrane. *Chemical Communication*, 2004, p. 1130–1131. DOI: 10.1039/b400857j.
27. Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 1995, v. 76, no. 3–4, p. 259–271.

Статья поступила в редакцию 22.04.2011 г.

Мурашкина Анна Андреевна — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области электрохимии и водородной энергетики. E-mail: murashkinaaa@mail.ru.

Сергеева Вера Сергеевна — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), аспирант. Специалист в области электрохимии и водородной энергетики. E-mail: vera-ser@yandex.ru.

Медведев Дмитрий Андреевич — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области электрохимии и водородной энергетики. E-mail: dimonmedv@rambler.ru.

Демин Анатолий Константинович — Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области электрохимии и водородной энергетики. E-mail: a.demin@ihite.uran.ru.