
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА В СИСТЕМАХ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_3 - \delta$ ДЛЯ КАТОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. М. В. Калинина^{1, *, **}, Д. А. Дюскина¹, И. Г. Полякова¹,
М. Ю. Арсентьев¹, О. А. Шилова^{1, 2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), улица Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: randkald@mail.ru

**e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методом совместной кристаллизации азотнокислых солей с ультразвуковой обработкой синтезированы высокодисперсные мезопористые порошки состава: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.30; 0.40$). На их основе получены керамические наноматериалы заданного состава с ОКР $\sim 65\text{--}69$ нм (1300°C). Керамика, обожженная при 1300°C является однофазной и обладает тетрагональной и орторомбической структурой типа перовскита в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_3 - \delta$. Твердые растворы имеют смешанную электронно-ионную проводимость с числами переноса $t_e = 0.98\text{--}0.90$; $t_i = 0.02\text{--}0.10$. Керамика с тетрагональной кристаллической структурой типа перовскита обнаруживает более высокую электропроводность по сравнению с материалами, обладающими орторомбической кристаллической структурой типа перовскита. По своим электрофизическим свойствам, связанным со структурными особенностями твердых растворов, полученные на их основе керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных катодов среднетемпературных топливных элементов.

Ключевые слова: нанокерамика, кристаллическая структура типа перовскита, электропроводность, ионная и электронная доли проводимости, топливные элементы, катодные материалы

DOI: 10.31857/S013266512260087X, EDN: NWCLRR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается активное развитие водородной энергетики, вызванное потребностью в эффективном, экологичном и надежном источнике электроэнергии. Использование водорода и топливных элементов, являющихся основой водородно-ориентированной экономики, открывает уникальный путь получения “безопасной” энергии, выработка которой не влияет на климат, обеспечивает повышение эффективности использования энергии и способствует созданию энергетических источников, свободных от выброса парниковых газов [1]. Твердооксидные топливные

элементы (ТОТЭ), для которых характерны высокий КПД (до 70–80%), экологичность, толерантность к топливу, а в качестве окислителя используется воздух, на сегодняшний день – один из наиболее перспективных способов преобразования энергии топлива в электроэнергию [2, 3].

В основе ТОТЭ (в международной терминологии – SOFC) лежит такое же устройство ячейки, как и в любом другом топливном элементе, представляющей собой катод и анод, разделенные электролитом (в данном случае керамическим электролитом, который отвечает за трансфер ионов кислорода).

В твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) основная функция катодов заключается в восстановлении молекул O_2 в ионы O^{2-} и их переносе в электролит [4]. Для среднетемпературных ТОТЭ эффективные рабочие характеристики катодов могут быть обеспечены только при соблюдении требований высокой электронной и ионной проводимости, высокой каталитической активности при диссоциации молекул O_2 , химической стабильности на воздухе и термохимической совместимости с электролитом [5]. Одной из важнейших задач при создании высокоэффективных катодов твердооксидных топливных элементов является синтез материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью: многокомпонентных перовскитов или композитов, состоящих из частиц фаз, обладающих высокой электронной проводимостью [6–8]. Сложные оксиды со структурой перовскита обладают преимущественной электронной проводимостью и высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода [4]. Важным аспектом для работы топливного элемента является термическая совместимость электролита и катода по значениям коэффициента термического расширения (КТР). Различие коэффициентов термического расширения твердых электролитов и катодов может приводить к механическому разрушению при функционировании топливного элемента [8].

В настоящее время для катодов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлагаются однофазные сложные перовскитные материалы $LnMO_{3-\delta}$ (M – Sr, Mn, Fe, Ni, Co), устойчивые в окислительной атмосфере в широком интервале температур и обладающие достаточно высокой электропроводностью p -типа [9]. Среди них наибольшую электропроводность демонстрируют марганец-, кобальт- и никельсодержащие оксиды. Электропроводность таких перовскитов можно повысить, увеличив концентрацию носителей заряда (дырок) за счет гетеровалентного замещения La^{3+} на катионы щелочноземельных элементов $M^{2+} = Ca, Sr$ или Ba [7]. Оксиды со структурой перовскита составляют большой класс сложных оксидов и имеют элементарную ячейку типа ABO_3 . Сочетание высоких электрических и каталитических свойств сложных оксидов со структурой перовскита на основе $P3\bar{2}1$ и $3d$ -переходных металлов позволяет рекомендовать их для использования в качестве катодных материалов [7, 8]. Данные свойства таких перовскитовых материалов важны для понимания работы и определения дескрипторов для поиска эффективных материалов для использования их в качестве катода в среднетемпературных ТОТЭ, электродов электролизеров каталитического расщепления воды, металло-воздушных батарей и других устройств хранения и преобразования энергии. Замечательной особенностью перовскитов является возможность катионного замещения как в A , так и в B -позициях в широком диапазоне концентраций [10].

На практике большая часть кристаллов с кубической структурой перовскита кристаллизуется в более низкой симметрии, то есть фактически имеет место искажение кубической структуры до орторомбической, гексагональной, тетрагональной структуры.

Варьирование в достаточно широких пределах процентного содержания замещающих катионов, а также использование различных степеней окисления вводимых в структуру катионов открывает возможности для моделирования функциональных свойств перовскитоподобных оксидных систем.

В качестве катодов твердооксидных топливных элементов активно используются манганиты лантана стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) со структурой перовскита. Такие катодные материалы являются бесспорными лидерами в области высоких температур 800–1000°C [11]. Для среднетемпературных топливных элементов наиболее привлекательными представляются кобальтиты и никелаты лантана, электропроводность которых превышает проводимость манганитов лантана, что обусловлено более высокой удельной поверхностной реактивностью из-за более низкой прочности связи Me–O [12]. Известно, что для получения объемных твердых катодов с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо использовать высокодисперсные порошки [13, 14]. Наиболее предпочтительными для синтеза нанопорошков являются жидкофазные методы: гидротермальный синтез, золь-гель метод, метод Печини, совместная кристаллизация солей, совместное осаждение гидроксидов из растворов неорганических солей.

Все использующиеся на данный момент катодные материалы ТОТЭ обладают теми или иными недостатками, электротранспортные свойства их изучены недостаточно. В связи с этим, разработка энергосберегающих технологий, направленных на получение и исследование физико-химических свойств новых электродных материалов для ТОТЭ представляет как научный, так и практический интерес.

Для получения заданных электрофизических свойств материалов необходимо исследование их электронной структуры, знание об энергии переноса заряда (Δ), которая представляет собой разность между энергиями, соответствующими расположению орбиталей кислорода $2p$ и металла $3d$, оценка энергетических барьеров для переноса электронов. Компьютерное моделирование в настоящее время является общепризнанным методом в области химии твердого тела [15, 16]. Теория функционала плотности является одним из самых популярных и успешных квантово-механических приближений, используемых при изучении свойств веществ. Методы теории функционала плотности универсальны и сравнительно просты в реализации. Они в настоящее время употребляются для расчета энергии связи молекул в химии, прогнозирования процесса электронно-ионного электротранспорта в различных кристаллических структурах, зонной структуры твердых тел в физике, в биологии и минералогии и др.

Цель работы – исследование кристаллической структуры и электрофизических свойств (величины, типа и механизма электропроводности) твердых растворов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{3-\delta}$, перспективных в качестве катодных наноматериалов для современных энергоэффективных среднетемпературных топливных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker. Для расшифровки дифрактограмм использовали международную базу данных ICDD-2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы “WINFIT 1.2.1”, использующей Фурье-преобразование профиля рефлекса. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова–Шерера:

$$D_{\text{ОКР}} = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta),$$

где λ – длина волны $\text{CuK}\alpha$, β – ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [17]. Измерение электросопротивления полученных керамических материалов проводили двухконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 250–1000°C на установке “Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокерамики в разных газовых средах” [14]; методом Веста–Таллана были определены числа переноса ионов и электронов объемных твердых электролитов [18]. В качестве инертного газа использовали смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (данной смеси соответствует

парциальное давление кислорода 10^3 Па). Измерения проводили на постоянном токе в слабых ($U = 0.5$ В) полях после длительного (до 30 мин) спада тока. Вклад ионной и электронной долей проводимости оценивали по формулам:

$$t_e = R_{\text{air}}/R_e, \quad t_i = 1 - t_e,$$

где t_e и t_i — числа переноса электронов и ионов соответственно, R_{air} и R_e — сопротивления образца, измеренные на воздухе и в атмосфере инертного газа.

Все расчеты периодических твердых тел были выполнены с помощью компьютерного моделирования методом функционала электронной плотности (англ. density functional theory, DFT) с использованием программного пакета SIESTA [19].

*Синтез ксерогелей и нанопорошков состава $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$,
 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ ($x = 0.30; 0.40$)*

Синтез ксерогелей и нанодисперсных порошков проводился методом совместной кристаллизации азотнокислых солей с последующей ультразвуковой обработкой с разным концентрационным соотношением оксидов в системах $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ ($x = 0.30; 0.40$). Для синтеза использовали азотнокислые соли лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”), стронция $Sr(NO_3)_2$ (“ч. д. а.”), никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“ч.”), кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“ч.”) и железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“ч.”), из которых были приготовлены растворы с концентрацией ~ 0.5 М. Полученные растворы смешивали с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре $3-5^\circ\text{C}$, что способствует адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей. Полученные в результате сушки (120°C , 1 ч) рентгеноаморфные ксерогели подвергались термообработке (600°C , 1 ч) для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Затем проводили обжиг при 900°C , 3 ч. Синтезированные порошки заданного состава растирали в ступке и проводили их консолидацию методом одноосного холодного прессования (с помощью устройства ПГР400) при давлении 100 МПа (получали небольшие таблетки диаметром 1.0 и 1.5 см), затем спрессованные образцы спекали при 1300°C , 2 ч.

Керамика, спеченная при 1300°C обладает открытой пористостью в интервале 19–26% [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение кристаллической структуры и электрофизических свойств твердых растворов составов $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ ($x = 0.30, 0.40$)

Методом рентгенофазового анализа был изучен фазовый состав нанопорошков и керамики всех синтезированных составов $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ ($x = 0.30; 0.40$).

В табл. 1 представлены кристаллические структуры и значения удельной электропроводности твердых растворов состава $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$, $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}NiO_{3-\delta}$, $La_{0.7}Sr_{0.3}NiO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$, $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$.

Как видно из табл. 1, синтезированные порошки и керамические материалы в интервале температур $600-1300^\circ\text{C}$ обладают орторомбической и тетрагональной структурой типа перовскита.

На рис. 1–3 представлены рентгенограммы образцов состава $La_{0.6}Sr_{0.4}NiO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ и $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$. Для определения кристаллических структур использовались карточки ICSD #069173 $La_{1.4}Sr_{0.6}NiO_{4-\delta}$ ($I4/mmm$), ICDD PDF-2 2022

Таблица 1. Кристаллические структуры и значения удельной электропроводности порошков и керамики в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ni}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_{3-\delta}$

Состав	Структура типа перовскита (пространственная группа)	Параметры	ОКР, нм	Образец	$\sigma \times 10^{-1}$ См см ⁻¹ (700°C)	E_a , эВ
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}(\text{Ni,Fe})\text{O}_{3-\delta}$						
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (600°C, 1 ч)	Орторомбическая (начало кристаллизации) (<i>Pnma</i>)	$a = 4.1132$ $b = 5.429$ $c = 9.804$ $V = 218.93$	34	Порошок	—	—
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 5 ч)	Орторомбическая (<i>Pnma</i>)	$a = 4.1027$ $b = 5.420$ $c = 9.792$ $V = 217.75$	70	Керамика	0.20	1.11
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ (900°C, 3 ч)	Тетрагональная (<i>I4/mmm</i>)	$a = 3.8168$ $c = 12.7498$ $V = 185.74$	40	Порошок	—	—
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ (1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч)	Тетрагональная (<i>I4/mmm</i>)	$a = 3.8140$ $c = 12.7421$ $V = 185.35$	68	Керамика	0.25	0.99
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (1300, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч)	Тетрагональная (<i>I4/mmm</i>)	$a = 3.8965$ $c = 12.7752$ $V = 193.96$	63	Керамика	0.30	1.17
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}(\text{Ni,Fe})\text{O}_{3-\delta}$						
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 5 ч)	Тетрагональная (<i>I4/mmm</i>)	$a = 3.9052$ $c = 12.8412$ $V = 195.84$	67	Керамика	0.35	0.87
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ (600°C, 1 ч)	Орторомбическая (<i>Pnma</i>)	$a = 14.6033$ $b = 9.7345$ $c = 6.9057$ $V = 981.69$	32	Порошок	—	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ (900°C, 3 ч)	Тетрагональная (<i>I4/mmm</i>)	$a = 3.8187$ $c = 12.7496$ $V = 185.92$	44	Порошок	—	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ (1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч)	Тетрагональная (<i>I4/mmm</i>)	$a = 3.8152$ $c = 12.7436$ $V = 185.49$	65	Керамика	0.80	0.67
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (600, 1 ч)	Орторомбическая (<i>Pnma</i>)	$a = 15.10$ $b = 9.687$ $c = 6.9297$ $V = 1013.63$	25	Порошок	—	—
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (1300, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч)	Тетрагональная (<i>I4/mmm</i>)	$a = 3.9102$ $c = 12.7903$ $V = 195.33$	65	Керамика	0.75	0.91

№ 01-087-3171 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{4-\delta}$ (*I4/mmm*), ICDD PDF-2 2022 № 04-005-8587 $\text{La}(\text{OH})_3$ (*P63m*), ICSD # 061544 NiO (*Fm3m*), ICDD PDF-2 2022 № 01-088-4397 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (*Pnma*), ICDD PDF-2 2022 № 01-087-4975 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ (*I4/mmm*). Как следует из рис. 3а, при 600°C для никелата и кобальтита лантана наблюдается начало образования твердых растворов с тетрагональной кристаллической структурой типа перовскита, однако имеются примеси гидроксида лантана. Для никелата лантана, содержащего оксид железа, образуется сначала твердый раствор с орто-

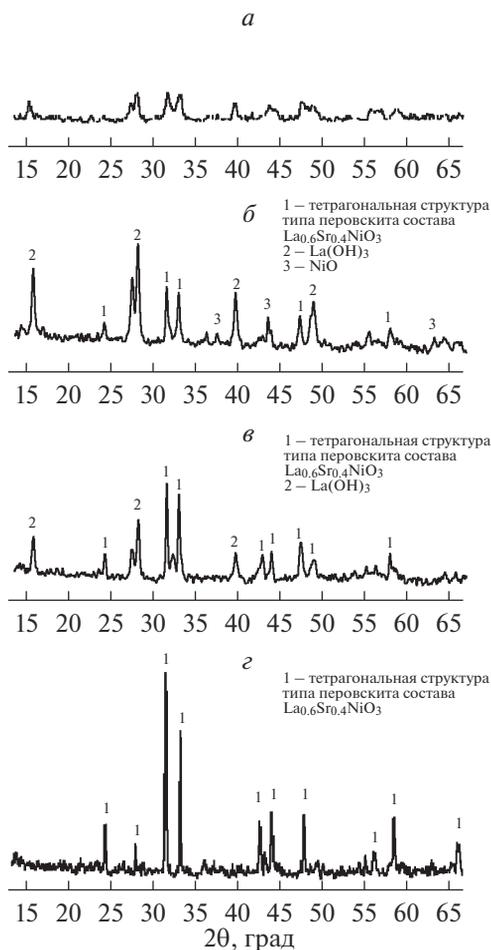


Рис. 1. Рентгенограмма порошка состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$; обжиги при *a*) 600°C, *б*) 900°C, *в*) 1000°C, *г*) 1300°C. Обозначения: 1 – тетрагональная структура типа перовскита состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$, 2 – $\text{La}(\text{OH})_3$, 3 – NiO.

ромбической структурой типа перовскита. После завершения процесса спекания при 1300°C, все синтезированные никелаты и кобальтиты лантана, кроме состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$, имеют тетрагональную структуру типа перовскита.

Двухконтактным методом на постоянном токе была измерена температурная зависимость электропроводности твердых катодных материалов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$, полученных методом совместной кристаллизации солей с ультразвуковой обработкой. Результаты исследования температурных зависимостей электропроводности полученных образцов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--NiO}$ представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, значения удельной электропроводности увеличиваются с температурой на участке от 300 до 700°C, затем достигают максимума при 600–800°C и перестают расти – выходят на плато. Такой вид кривых электропроводности обусловлен тем, что проводимость об-

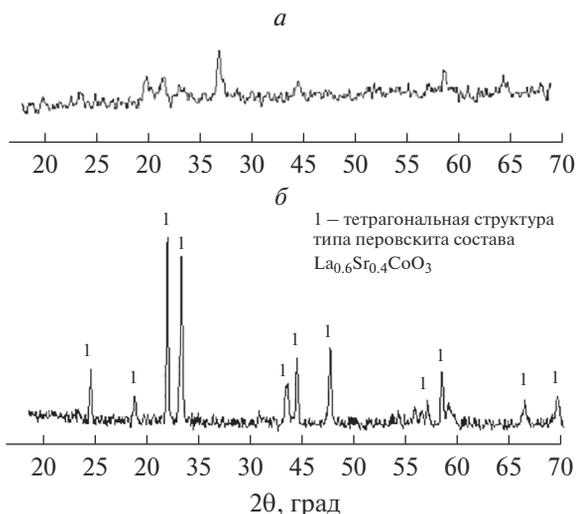


Рис. 2. Рентгенограмма порошка состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$; обжиги при а) 600°C и б) 1300°C . Обозначения: 1 – тетрагональная структура типа перовскита состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$.

разцов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ увеличивается с повышением температуры до 600°C , а для состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ электропроводность увеличивается до 700°C , затем при этих температурах проводимость перестает расти, так как происходит изменение механизма проводимости с полупроводникового в металлический. Электропроводность в исследуемых твердых растворах осуществляется по нескольким возможным механизмам: в основном коллективизированными электронами по цепочке $\text{Ni}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$ и перескоками электронов или дырок непосредственно между ионами Ni^{3+} и Ni^{2+} . Авторы работы [21] считают, что возникновение в синтезированных твердых растворах металлического типа проводимости обусловлено делокализацией d -электронов Ni при взаимодействии атомов никеля и кислорода в цепочках $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$. Также из рис. 4 видно, что с увеличением содержания в твердых растворах оксида стронция проводимость образцов увеличивается.

Наибольшей электропроводностью в диапазоне температур $500-1000^\circ\text{C}$ обладает образец состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$: $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.80 \times 10^{-1}$ См/см. Значение проводимости для образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ составляет $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.25 \times 10^{-1}$ См/см, для образца состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.35 \times 10^{-1}$ См/см, а для образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.20 \times 10^{-1}$ См/см. На рис. 5 представлены кривые температурной зависимости для образцов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. Как видно из рис. 5, проводимость керамических образцов, спеченных при 1300°C выше, чем при 1000°C . Вид кривой и уровень проводимости мало отличается от кривых электропроводности для никелата и кобальтита лантана. Однако переход полупроводникового характера проводимости в металлический для образца с содержанием оксида железа происходит при более высокой температуре, чем для образцов без его содержания.

С помощью метода Веста–Таллана было определено соотношение электронной и ионной доли электропроводности в исследуемых керамических образцах. В качестве примера в табл. 2 представлены данные соотношения чисел переноса ионов и электронов для исследованных образцов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$,

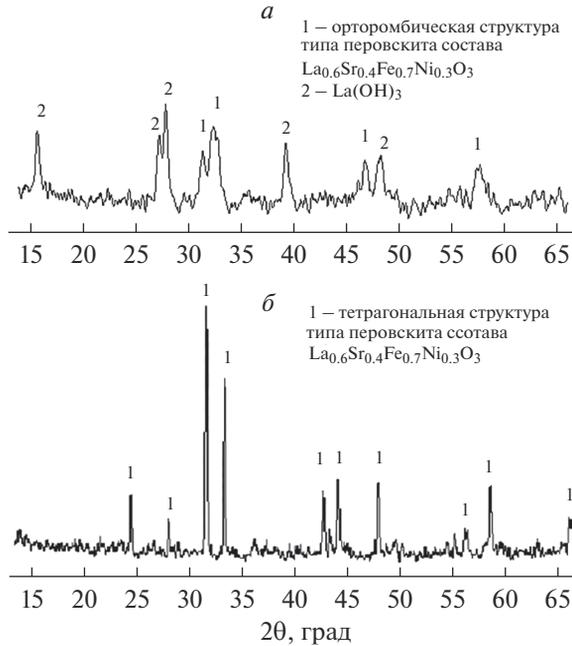


Рис. 3. Рентгенограмма порошка состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ после обжига *а*) при 600°C, *б*) при 1300°C. Обозначения: 1 – орторомбическая структура типа перовскита состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, 2 – $\text{La}(\text{OH})_3$.

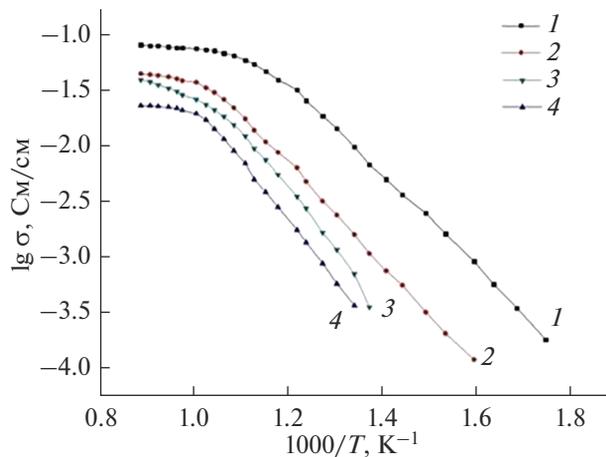


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов, спеченных при температуре 1300°C: 1 – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$, 2 – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, 3 – $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ и 4 – $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$. Из табл. 2 следует, что данные твердые электроды обладают смешанной проводимостью с преобладанием электронной проводимости с числом переноса ионов – $t_e = 0.92-0.98$ при 800°C и $t_i = 0.08-0.02$ при 800°C. Видно,

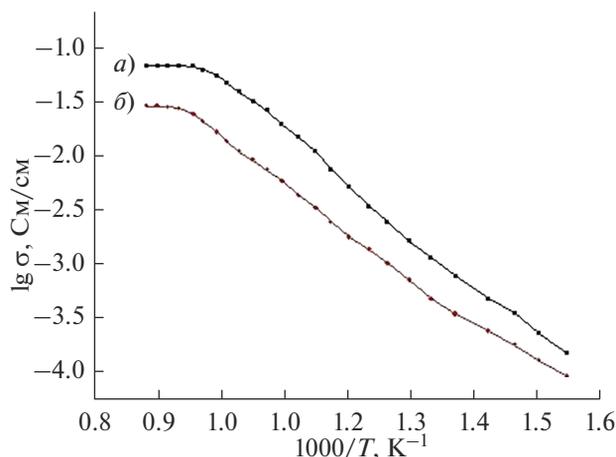


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ после обжига при 1300 (а) и 1000°C (б).

что с повышением температуры резко возрастает вклад электронной составляющей в общую величину электропроводности, что связано с возникновением металлического типа проводимости.

Как видно из табл. 2, переход к металлическому типу проводимости никелатов и кобальтитов лантана осуществляется примерно при одной температуре – 700°C для разных составов, а для составов, содержащих оксид железа – при более высокой температуре – 750–800°C. Однако, величина электронной доли проводимости для разных составов отличается: для никелатов лантана она наиболее высокая, что обусловлено самой химической природой оксида никеля.

Таблица 2. Характеристики электронной и ионной составляющих электропроводности керамики состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

Состав	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$		$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$		$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$		$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$	
	t_i	t_e	t_i	t_e	t_i	t_e	t_i	t_e
500	0.14	0.86	0.16	0.84	0.13	0.87	0.10	0.90
600	0.11	0.89	0.13	0.87	0.10	0.90	0.07	0.93
700	0.08	0.92	0.09	0.91	0.07	0.93	0.03	0.97
800	0.04	0.96	0.05	0.95	0.02	0.98	0.02	0.98
Состав	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$				$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$			
$T, ^\circ\text{C}$	t_i		t_e		t_i		t_e	
500	0.22		0.78		0.25		0.75	
600	0.18		0.82		0.20		0.80	
700	0.13		0.87		0.15		0.85	
800	0.06		0.94		0.08		0.92	

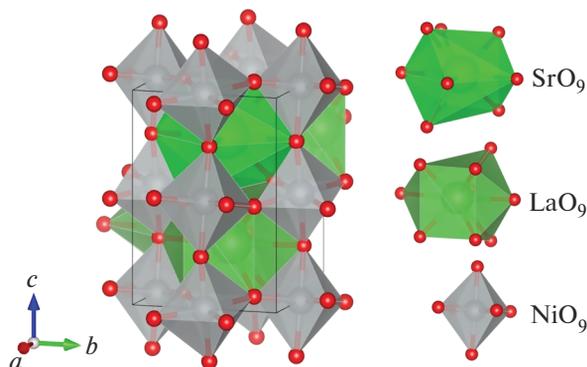


Рис. 6. Ячейка $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_3$ после релаксации.

Эти экспериментальные данные подтверждены теоретическими расчетами периодических твердых тел с помощью компьютерного моделирования. Исходными данными в методе функционала электронной плотности (density functional theory, DFT) служат заряды ядер и их положения в молекуле или кристалле и наборы базисных функций, как правило, слейтеровского или гауссового типов. SIESTA является как методом, так и его реализацией в виде компьютерной программы для выполнения эффективных расчетов электронной структуры и расчетов методом *ab initio* молекулярной динамики молекул и твердых тел. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовали приближение GGA (PBE) [22]. Расчеты электронной плотности выполнены в спин-поляризованном варианте. Для более точного вычисления полной энергии и связанных с ней величин энергия обрезания была поднята до 4080 эВ. При вычислении полной энергии использовали сетку Монкхорстат–Пака для k -точек $3 \times 3 \times 3$. Оптимизация геометрии (параметры решетки и координаты атомов) проводилась до тех пор, пока силы на всех атомах не стали ниже заданного порогового значения (0.01 эВ/Å). При задании исходных координат атомов и параметров ячейки до релаксации использовали экспериментальные данные работы [23]. Оптимизация геометрии (рис. 6) прошла без существенных изменений параметров решетки. Из графика плотности состояний (рис. 7) следует, что $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ не обладает запрещенной зоной и является металлом, что свидетельствует о наличии у него высокой электронной проводимости, особенно в области высоких температур, в которых работает ТОТЭ. Увеличение содержания Sr приводит к усилению гибридизации $\text{Ni } 3d\text{--O } 2p$ (доли ковалентности связи). Замещение La^{3+} на Sr^{2+} приводит к дырочному легированию $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$, вызывая сдвиг в сторону уменьшения E_F по сравнению с чистым $\text{LaNiO}_{3-\delta}$. Увеличение содержания Sr способствует переносу электронов к атомам кислорода и от них, позволяя $\text{Ni } 3d$ орбиталям тесно взаимодействовать с $\text{O } 2p$ орбиталями, что приводит к более высокой каталитической активности.

В оксидах переходных металлов со структурой перовскита степень гибридизации орбиталей металл- $3d$ и кислород- $2p$ зависит от энергии переноса заряда (Δ). Как показывают результаты многочисленных исследований, выполненных методом DFT, с увеличением x Δ уменьшается, как следствие более сильной гибридизации $\text{Ni } 3d$ и $\text{O } 2p$ орбиталей. По результатам компьютерного моделирования расстояние между центрами $\text{Ni } 3d$ и $\text{O } 2p$ орбиталей мало. Дырочное легирование приводит к частичной заселенности $\text{O } 2p$ орбиталей и к более эффективному электронному экранированию за-

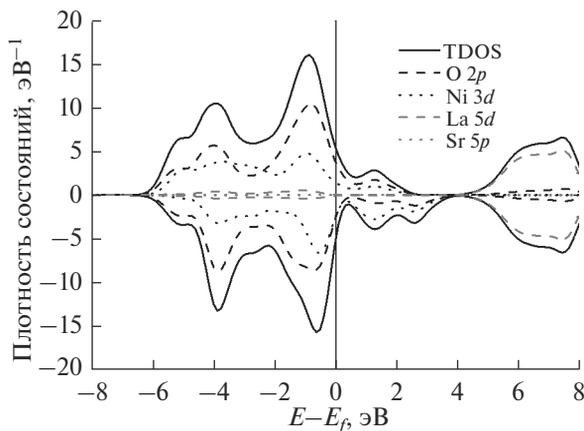


Рис. 7. Плотность состояний для $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_3$. TDOS – суммарная плотность состояний, E_f – уровень Ферми.

ряда на поверхности, что способствует электронному переносу и окислению водорода в ТОТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной кристаллизации солей с ультразвуковой обработкой синтезированы ксерогели, высокодисперсные порошки состава: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}(\text{Ni})\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$) со средним размером кристаллитов $\sim 8\text{--}10$ нм. В результате консолидации нанопорошков заданного состава методом холодного одноосного прессования (100 МПа) с последующим спеканием ($900\text{--}1300^\circ\text{C}$) получены керамические катодные материалы. Керамика, обожженная при 1300°C является однофазной и обладает тетрагональной и орторомбической структурой типа перовскита в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$. Керамические материалы характеризуются ОКР $65\text{--}69$ нм (1300°C) [20].

Можно сделать вывод, что исследование сложных оксидов с перовскитоподобной структурой представляет не только научный, но и практический интерес, так как открывает возможности для моделирования функциональных свойств перовскитоподобных оксидных систем. Согласно работе [24] никелаты лантана с добавками оксида железа, синтезированные с помощью метода Печини, имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру, которая обуславливает хорошие электрические свойства, что коррелирует с нашими результатами.

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ твердые растворы обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.80 \times 10^{-1}$ См/см с числами переноса $t_e = 0.98\text{--}0.90$, $t_i = 0.02\text{--}0.10$. Наиболее высокой смешанной проводимостью, и, следовательно, подвижностью кислорода решетки обладают сложные оксиды со структурой перовскита. Нелинейный характер проводимости обусловлен переходом полупроводникового типа проводимости в металлический в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Никелат лантана характеризуется более высокой электропроводностью по сравнению с кобальтитом лантана; для обоих твердых растворов характерно увеличение значения удельной электропроводности с ростом содержания оксида стронция, т. к. за счет гетеровалентного замещения La^{3+} на катионы Sr^{2+} увеличивается концентрация носителей заряда (дырок). Кроме того, керамика с тетрагональной кристаллической струк-

турой типа перовскита обнаруживает более высокую электропроводность по сравнению с материалами с орторомбической кристаллической структурой типа перовскита – табл. 1. Тип и механизм электропроводности керамики состава $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_{3-\delta}$ изучены как экспериментально, так и с помощью теоретических расчетов – компьютерным моделированием методом функционала электронной плотности; полученные результаты хорошо согласуются.

Полученные керамические катодные материалы по своим механическим (открытая пористость, плотность) и электрофизическим (величина, тип и механизм электропроводности) свойствам перспективны в качестве компонентов твердооксидных средне-температурных топливных элементов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы 0081-2022-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miranda P.E.* Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation. Elsevier Science & Technology. 2018. 326 p. ISBN: 9780128142516.
2. *Pachauri R.P., Chauhan Y.K.* A study, analysis and power management schemes for fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 43. P. 1301–1319.
3. *Tarancón A.* Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature // Energies. 2009. V. 2. P. 1130–1150.
4. *Winciewicz K., Cooper J.* Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives // J. Power Sources. 2005. V. 140. № 2. P. 280–296.
5. *Steele B.C.H.* Materials for IT-SOFC Stacks 35 years R&D: the Inevitability of Gradualness // Solid State Ionics. 2000. V. 134. P. 3–20.
6. *Ma B., Balachandran U.* Phase stability of $\text{SrFeCo}_{0.5}$ in reducing environment // Mat. Res. Bull. 1998. V. 33. P. 223–236.
7. *Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W., Wiik K.* Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes // Catal. Today. 2000. V. 56. P. 283–295.
8. *McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M.* Phase stability and oxygen nonstoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ – measured by in situ neutron diffraction // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 833–842.
9. *Sadykov V., Usoltsev V., Yermeev N., Mezentseva N., Pelipenko V., Krieger T., Belyaev V., Sadovskaya E., Muzykantov V., Fedorova Yu., Lukashovich A., Ishchenko A., Salanov A., Okhlupin Yu., Uvarov N., Smorygo O., Arzhannikov A., Korobeynikov M., Thumm Ma K.A.* Functional nanoceramics for intermediate temperature solid oxide fuel cells and oxygen separation membranes // J. European Ceramic Society. 2013. V. 33. № 12. P. 2241–2250.
10. *Брэгг У., Кларингбул Г.* Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 341 с.
11. *Jun A., Kim J., Shin J., Kim G.* Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology // ChemElectroChem. 2016. V. 3. P. 511–530.
12. *Sadykov V.A., Pavlova S.N., Kharlamova T.S., Muzykantov V.S., Ishchenko A.V., Bobin A.S., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Lukashovich A.I., Krieger T.A., Larina T.V., Bulgakov N.N., Tapilin V.M., Belyaev V.D., Sadovskaya E.M., Boronin A.I., Uvarov N.F., Sobyenin V.A., Okhlupin Y.S., Bobrenok O.F., Smirnova A.L., Smorygo O.L., Kilner J.A.* Perovskites and their nanocomposites with fluorite-like oxides as materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen-conducting membranes: mobility and reactivity of the surface/bulk oxygen as a key factor of their performance // Perovskites: structure, properties and uses, Nova Science Publishers, Inc. 2010. P. 67–178.
13. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Shilova O.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the $\text{CeO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3$ System // Russian J. Inorganic Chemistry. 2016. V. 61. № 9. P. 1061–1069.
14. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L., Arsent'ev M.Yu., Drozdova I.A., Shilova O.A.* Synthesis and Physicochemical Properties of a Solid Oxide Nanocomposite Based on a $\text{ZrO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–Gd}_2\text{O}_3\text{–MgO}$ System // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 5. P. 505–511.
15. *Callow R.C.A.* Computer Modelling in Inorganic Crystallography. London: Academic Press. 1997. 340 p.
16. *Bernholc J.* Computational Materials Science: The Era of Applied Quantum Mechanics // Phys. Today. 1999. V. 52. № 9. P. 30–35.
17. *Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C.* Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. № 16. 945 p.

18. Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Кравчинская М.В. Прибор для измерения электронной и ионной проводимости окисных материалов // Заводская лаборатория. 1978. № 7. С. 837–838.
19. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. № 11. P. 2745–2779.
20. Калинина М.В., Дюскина Д.А., Хамова Т.В., Ефимова Л.Н., Шилова О.А. Синтез и исследование нанопорошков и керамики системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_3$ // Перспективные материалы. 2022. № 5. С. 49–57.
21. Пальгужев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 197 с. ISBN 5-02-001490-7.
22. Hammer B., Hansen L.B., Norskov J.K. Improved adsorption energetics theory Perdew-Burke-Ernzerhof functional // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 11. P. 7413–7421.
23. Bull C.L., Gleeson D., Knight K.S. Determination of B-site ordering of metal perovskites $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ and $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. № 29. P. 4927–4936.
24. Ярославцев И.Ю., Богданович Н.М., Вдовин Г.К., Демьяненко Т.А., Бронин Д.И., Исупова Л.А. Катоды на основе никелато-ферритов редкоземельных металлов, изготовленные с применением промышленного сырья для твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 6. С. 611–617.