

УДК 544.653.3+546.05

МОДИФИКАЦИЯ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ СЕГНЕТОАКТИВНЫМ КАТИОНОМ МОЛИБДЕНА¹

© 2022 г. Б. В. Волошин^{a, b}, Е. И. Кошевой^a, А. С. Улихин^a, М. П. Попов^{a, *}, А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: popov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.10.2020 г.

После доработки 16.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

В настоящей работе показано, что замещение железа 5% сегнетоактивных катионов молибдена в структуре $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) приводит к значительному увеличению удельной электропроводности. С помощью метода порошковой дифрактометрии определен предел растворимости молибдена в структуре ромбоэдрического перовскита. Отмечено, что перовскит состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFM5) обладает необходимыми транспортными характеристиками для применения в качестве катодного материала в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Ключевые слова: МТ ТОТЭ, катод, перовскиты, кислородный обмен, электронная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857022020128

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются предметом интенсивных научных исследований в последние 40 лет. Их привлекательность связана с высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, а также возможностью использования нетрадиционных источников энергии. При этом в качестве топлива могут служить любые углеводороды, а окислителя – кислород из воздуха. Большим преимуществом перед традиционными способами производства электроэнергии является то, что низкотемпературное и электрохимическое сгорание топлива обеспечивает высокую экологичность электрогенерации. Помимо отсутствия требований к использованию высокочистотного топлива, ТОТЭ обладают рядом других преимуществ: они имеют высокий КПД (до 70%), химически устойчивы и способны работать без существенного ухудшения характеристик более 5 лет [1].

Современный анализ показывает, что на рынке существует огромная потребность в ТОТЭ мощностью от 1 Вт до 1 кВт для мобильных и портативных устройств (военные приборы, электромотоциклы, гаджеты и т.д.). Требованиями к таким

генераторам электроэнергии являются высокая удельная мощность, прочность и возможность быстрого запуска, что может быть реализовано на микротрубчатых кислородпроводящих мембранах (microtubular в англоязычной литературе). Кроме того, уменьшение размеров ТОТЭ связано с понижением температуры ячейки, а следовательно, необходим переход от высокотемпературных электролитов на основе оксида циркония к среднетемпературным, например, на основе оксида церия. Снижение рабочей температуры приводит к тому, что эффективность ТОТЭ ограничивает катодный материал, на котором возрастает поляризационное сопротивление (из-за падения скорости кислородного обмена между оксидом и газовой фазой – лимитирующей стадией кислородного транспорта).

Нами ранее было показано, что введение высокозарядных допантов Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) в структуру нестехиометрических перовскитов $\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ является перспективной стратегией по регулированию функциональных свойств этих материалов [2].

С целью выявления механизма влияния допирования высокозарядными катионами на функциональные свойства оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) было обращено внимание на то, что СКЭП-оксиды по формальным признакам (симметричный критерий) являются сегнетоэластиками [3, 4], а

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черногоровка, 2020.

высокозарядные V^{5+} (Nb, Ta) и V^{6+} (Mo, W) являются сегнетоактивными катионами [5]. Для оксида $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ фазовый переход “перовскит–браунмиллерит” является сегнетоэластичным; изменение точечной симметрии сопровождается образованием 90° двойников субмикронных размеров, которые могут быть переориентированы под действием механической нагрузки [6, 7]. Увеличение композиционного беспорядка в результате изменения кислородной стехиометрии или допирования высокозарядными катионами в $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5 \pm x}$ (SCF) сопровождается явлениями, схожими с явлениями, наблюдаемыми в сегнетоэлектрических релаксорах (с точки зрения их микроструктурных особенностей), а именно образованием наноразмерных браунмиллеритных доменов в низкотемпературной (сегнетоэластичной) фазе.

В работе [2] было проведено сравнение микроструктурных особенностей для родственных классов сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. В отсутствие композиционного беспорядка для сегнетоэлектриков характерно наличие резкого фазового перехода и образование доменов микронного размера в низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе. Внесение композиционного беспорядка путем изоморфного замещения в катионной подрешетке оксидов приводит к релаксорному состоянию:

✓ с точки зрения микроструктурных особенностей, оно характеризуется образованием нанодоменной текстуры, которая образуется за счет диффузных фазовых переходов;

✓ с точки зрения их диэлектрических свойств, это приводит к релаксационному характеру температурной зависимости диэлектрической проницаемости, связанному с термической флуктуацией спонтанной поляризации в полярных нанодоменах (ПНО).

Дальнейшее увеличение композиционного беспорядка сопровождается образованием стеклоподобного состояния, в котором ПНО уменьшаются до 3–5 нм, при сохранении кажущейся высокой симметрии на макроскопическом уровне [8]. В [6] было предложено для СКЭП-сегнетоэластиков с высокой степенью композиционного беспорядка, в которых фазовый переход размыт, а низкотемпературная фаза имеет наноразмерную текстуру, использовать термин “сегнетоэластический релаксор” для отражения его микроструктурного подобия с сегнетоэлектрическими релаксорами. Очевидно, что схожесть в характере фазовых превращений и микроструктурных особенностей низкотемпературных фаз для сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков связана с единой природой сегнетоэлектричества и сегнетоэластичности, основанной на искажении кристаллической решетки.

Для описания СКЭП-сегнетоэластиков в работе [2] было предложено использовать представление о строении сегнетоэлектриков. Как известно, для сегнетоэлектриков, при охлаждении высокотемпературной пара-фазы до так называемой температуры Бернса T_B ($T_B > T_C$, где T_C – температура фазового перехода) флуктуационно возникают динамические ПНО (такое состояние принято называть эргодическим состоянием, другими словами – динамическое наноструктурирование), которые при дальнейшем понижении температуры (до температуры заморозки T_F) растут в размерах и замораживаются в статические домены (статическое наноструктурирование). Наличие композиционного беспорядка приводит к тому, что образование доменов может быть связано с флуктуацией состава. В этом случае динамическое наноструктурирование сопровождается образованием химических нанодоменов (ХНО), а размеры статических доменов зависят от степени композиционного беспорядка. Таким образом, статические ПНО/ХНО, которые могут быть зарегистрированы микроскопически, обязаны своим происхождением динамическим ПНО/ХНО, которые существуют при температурах выше T_C и регистрируются с помощью методов рентгеновского и нейтронного диффузного рассеяния и с помощью различных оптических методик [7, 8].

В работе [2] для сегнетоэластических фаз $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{2.5+y}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) показано наличие статического наноструктурирования (образования браунмиллеритных доменов), масштаб которого связан со степенью композиционного беспорядка, вносимого частичным замещением кобальта(III) высоковалентными ионами Nb/Ta(V). Это позволяет по аналогии с сегнетоэлектриками предполагать наличие динамического наноструктурирования при температурах выше температуры фазового перехода “перовскит–браунмиллерит”, что согласуется с данными высокотемпературной Мессбауэровской спектроскопии.

В рамках данного подхода $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (далее LSCF) является типичным сегнетоэластическим релаксором, в котором увеличение композиционного беспорядка в кристаллической решетке, вызванного замещением ионов La^{3+} (1.01 \AA) ионами Sr^{2+} с большими ионными радиусами (1.40 \AA), приводит к высокой кислородной проводимости. На основании ранее развитых представлений можно полагать, что внесение в LSCF дополнительного зарядового беспорядка путем частичного замещения ионов железа(III/IV) на молибден(VI) позволит подавить/размыть фазовый переход в гексагональную модификацию и стабилизировать стеклообразное (кубическое) состояние.

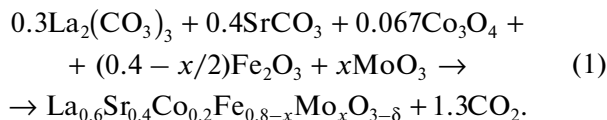
Таблица 1. Зависимость температуры спекания образцов от содержания молибдена

Содержание молибдена, x	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$
0	1300
0.05	1250
0.10	1300
0.15	1350
0.20	1350

Таким образом, настоящая работа направлена на поиск нового катодного материала путем модификации состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) высокочargedным сегнетоактивным катионом молибдена с дальнейшей аттестацией общей проводимости полученных составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения были синтезированы твердофазным методом согласно уравнению реакции:



Стехиометрическую смесь реагентов перемешивали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с ускорением мелющих тел 20 g в течение 30 с с добавлением этилового спирта (1 мл на 1 г смеси) для получения гомогенной смеси. Высушенную смесь прокаливали (кальцинировали) при 900°C в течение 7 ч, затем, предварительно измельчив в ступке, снова гомогенизировали в мельнице.

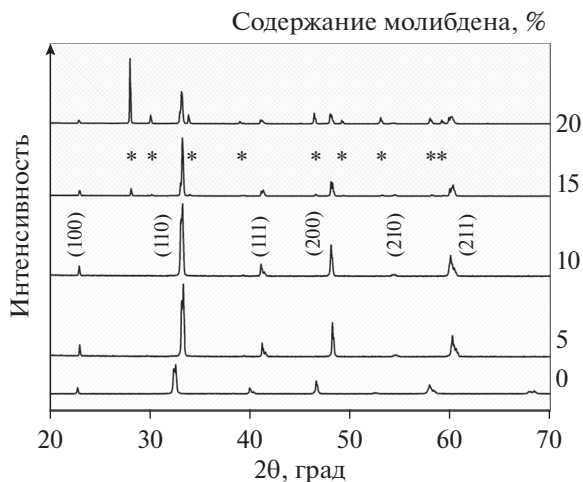


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа медленно охлажденных на воздухе образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.20$).

Полученные порошки спекали в виде дисков ($T = 1250-1350^\circ\text{C}$, скорости нагрева и охлаждения: $V_{\text{нагрева}} = 250^\circ/\text{ч}$, $V_{\text{охлаждения}} = 150^\circ/\text{ч}$) со следующими параметрами: диаметр ≈ 15.5 мм, толщина ≈ 3.0 мм. Всего было синтезировано 5 составов: 0, 5, 10, 15 и 20% замещения молибденом по отношению к суммарной концентрации катионов в подрешетке кобальта–железа.

Для изучения фазового состава и структуры синтезированных образцов использовали метод порошковой рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (медное излучение), с использованием позиционно-чувствительного высокоскоростного детектора LynxEye (угол захвата 3°) в геометрии Брегга–Брентано. Измерения проводили на воздухе в диапазоне $2\theta = 10^\circ-70^\circ$ с шагом 0.05° и временем накопления 5 с.

Общую проводимость измеряли 4-контактным методом Ван Дер Пау на прецизионном измерителе электрохимических характеристик, разработанном в Институте автоматики и электротехники СО РАН, ИПУ-1. Установка, представляющая собой измеритель и высокотемпературную измерительную ячейку, позволяет проводить изучение транспортных свойств в широком диапазоне температур, а также на воздухе, в атмосфере различных газов и в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия синтеза и спекания LSCF мембран были выбраны на основе литературных данных [9]. Для модифицированных молибденом соединений условия синтеза подбирали экспериментально. Используемые в настоящей работе температуры спекания материалов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.20$) приведены в табл. 1. Анализ полученных эмпирических данных о температурах спекания образцов не дал прямых корреляций. Можно предположить, что небольшие количества молибдена приводят к образованию твердых растворов с большей поверхностной активностью и до определенной поры, по сути, выступают в роли спекающей добавки.

Для определения структурных параметров оксидов в зависимости от содержания молибдена и сравнения с литературными данными использовали метод порошковой дифрактометрии. Согласно полученным данным (рис. 1), структура LSCF описывается пространственной группой $R-3c$ вплоть до 10% замещения. Образцы с содержанием молибдена более 10% имеют примесные фазы двойного перовскита (тип Sr_2MoO_4), положения рефлексов которого помечены звездочками. Данные для чистого LSCF количественно совпадают с литературными данными [9], что свидетельствует о корректной методике синтеза.

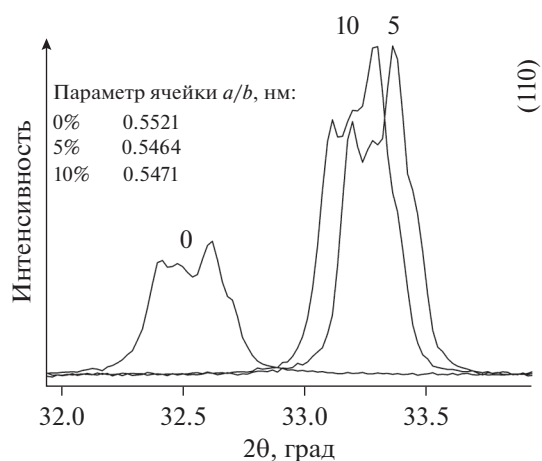


Рис. 2. Интенсивность отражения от плоскости (110) для монофазных образцов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.10$).

При детальном рассмотрении трех монофазных составов (рис. 2) был обнаружен интересный эффект, который проявляется в виде нелинейного изменения параметров ячейки состава от количества допанта, что идет вразрез с правилом Vegarda. Подобная аномалия проявляется при анализе объема элементарной ячейки модифицированных составов при небольшой степени замещения [10], однако исчерпывающего объяснения в литературе нет. Полезный эмпирический вывод заключается в том, что транспортные характеристики состава в экстремуме достигают пика и, часто, выше исходного состава [10–12]. В нашем случае экстремум соответствует 5% замещения.

Таким образом, для дальнейшего изучения удельной электропроводности был выбран состав $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFM5). Следует отметить, что при измерении проводимости возникли проблемы по причине того, что чувствительность прибора не позволяла надежно измерить сопротивление образца во всем температурном диапазоне. Только при температурах ниже 120°C и выше 600°C удалось выполнить надежные измерения (рис. 3).

Это связано с тем, что при низких температурах образец обладает некоторым количеством из-

Таблица 2. Электронная проводимость $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в сравнении с литературными данными по LSFC и LSC [14–16]

Состав	Электронная проводимость, См/см
LSCF [лит. данные]	330
LSCFM5	1280
LSC [лит. данные]	1600

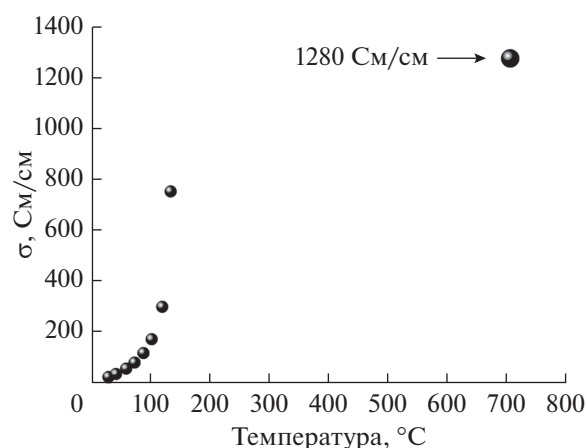


Рис. 3. Общая проводимость образца LSCFM5.

быточного кислорода, который значительно увеличивает проводимость при низких температурах. Тем не менее, полученное значение общей проводимости 1280 См/см при температуре 700°C является равновесным и, следовательно, надежным. Несмотря на то, что мы измеряем удельную электропроводность, в данных соединениях наибольший вклад в эту величину вносит именно электронная проводимость [13]. Сравнение с литературными значениями [14, 15] выявило положительное влияние допирования молибденом (табл. 2). Полученное значение проводимости позволяет поставить модифицированный состав LSCFM5 в один ряд с наиболее проводящими катодными составами, такими как $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что частичное замещение железа сегнетоактивным катионом молибдена в структуре $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к значительному увеличению электронной проводимости. С помощью метода порошковой дифрактометрии определен предел растворимости молибдена в структуре ромбоэдрического перовскита. При небольших количествах допанта зафиксирована аномалия, которая противоречит правилу Vegarda. Полученные данные позволяют рассматривать LSCFM5 в качестве перспективного катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-550.2020.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jacobson, A.J., Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.*, 2009, vol. 22, p. 660.
- Belenkaya, I.V., Matvienko, A.A., and Nemudry, A.P., Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ doped with highly charged Nb/Ta(V) cations, *J. Mater. Chem. A.*, 2015, vol. 3, p. 23240.
- Orlovskaya, N., Browning, N., and Nicholls, A., Ferroelasticity and hysteresis in mixed conducting perovskites, *Acta Mater.*, 2003, vol. 51, p. 5063.
- Lein, H.L., Andersen, Ø.S., Vullum, P.E., Lara-Curzio, E., Holmestad, R., Einarsrud, M.-A., and Grande, T., Mechanical properties of mixed conducting $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) materials, *J. Solid State Electrochem.*, 2006, vol. 10, p. 635.
- Боков, А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы. *ЖЭТФ*. 1997. Т. 111. С. 1817. [Bokov, A.A., Influence of disorder in crystal structure on ferroelectric phase transitions, *JETP*, vol. 84, no. 5, p. 994.]
- Belenkaya, I., Matvienko, A., and Nemudry, A., Ferroelasticity of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-related oxide with mixed ion-electron conductivity, *J. Appl. Cryst.*, 2015, vol. 48, p. 179.
- Bokov, A.A. and Ye, Z.-G., Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, p. 31.
- Kojima, S., Ohta, R., Ariizumi, T., and Zushi, J., Dynamic polar nanoregions and broken local symmetry in relaxor ferroelectrics probed by inelastic light scattering, *J. Phys.: Conf. Series*. 2013, vol. 428, p. 12.
- Vibhu, V., Yildiz, S., Vinke, I.C., Eichel, R.-A., Basat, J.-M., and de Haart, L.G.J., High performance LSC infiltrated LSCF oxygen electrode for high temperature steam electrolysis application, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 2, p. F102.
- Haworth, P., Smart, S., Glasscock, J., and Diniz da Costa, J.C., Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation, *Sep. Pur. Tech.*, 2011, vol. 81, p. 88.
- Popov, M.P., Starkov, I.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 469, p. 88.
- Shubnikova, E.V., Bragina, O.A., and Nemudry, A.P., Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2018, vol. 59, p. 242.
- Sun, C., Hui, R., and Roller, J., Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, vol. 14, no. 7, p. 1125.
- Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., and Ahmad-Khanlou, A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 138, p. 79.
- Tai, L.W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., Sparlin, D.M., and 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 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 76, p. 273.
- Teraoka, Y., Zhang, H.M., Okamoto, K., and Yamazoe, N., Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides, *Mater. Res. Bull.*, 1988, vol. 23, p. 51.