

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БАЗЕ КОБАЛЬТИТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА СОЛНЕЧНОЙ ПЕЧИ

© 2023 г. М. С. Пайзуллаханов^{a, *}, О. Р. Парпиев^a, У. Р. Саломов^b, Ж. З. Шерматов^a,
Г. Ш. Каримова^c, С. С. Сабиров^d

^a Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан,
ул. Чингиза Айтматова, д. 26, г. Ташкент, 100085 Республика Узбекистан

^b Ферганский политехнический институт, Ферганская ул., д. 86, г. Фергана, 150107 Республика Узбекистан

^c Национальный научно-исследовательский институт возобновляемых источников энергии,
ул. Чингиза Айтматова, д. 26, г. Ташкент, 100085 Республика Узбекистан

^d Ферганский филиал Ташкентского университета информационных технологий,
Ферганская ул., д. 100, г. Фергана, 150107 Республика Узбекистан

*e-mail: fayz@bk.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 16.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Изучены материалы на основе перовскитовых структур кобальтитовых составов стронция $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ и бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, полученные синтезом из расплава стехиометрической смеси оксида кобальта с карбонатами стронция $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{SrCO}_3$ или бария $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$ в потоке концентрированного солнечного излучения высокой (150 Вт/см^2) плотности на солнечной печи с последующей закалкой в воде и спеканием при температуре 1300 К. Гексагональные кобальтиты бария и стронция имели развитую тонкую микроструктуру (зерна в виде плотно упакованных многогранников разной формы размером 2–5 мкм), полупроводниковый характер электрической проводимости и низкий коэффициент термического расширения (в среднем $12.6 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) в интервале температур 300–1100 К. Изменение электрического сопротивления материалов обусловлено высоким сродством ионов кобальта к кислороду, вызывающим сорбцию кислорода и, как следствие, приводящим к изменениям электронной структуры ионов кобальта в результате зарядовых переходов $2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Это обстоятельство указывает на возможность использования материалов на основе кобальтитов бария и стронция в качестве селективных абсорберов, кислородных мембран или катодных материалов для изготовления твердооксидных топливных элементов при производстве электрической энергии, а также материалов для хранения водорода.

Ключевые слова: кобальтиты бария и стронция, солнечная печь, плавление, расплав, закалка, спекание, керамика, твердооксидные топливные элементы, абсорберы кислорода, зарядовые переходы

DOI: 10.56304/S0040363623050041

Перовскитовые кобальтиты стронция $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ и бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ обладают широким спектром электронных и магнитных характеристик. Они представляют большой интерес в плане их использования в качестве катодного или анодного материала для твердооксидных топливных элементов, кислородопроницаемой, воздухоразделительной или ионно-электронной мембраны для переноса кислорода, а также электронного, ионного и смешанного проводников. Например, в [1] показано, что наночастицы $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ могут быть применены для хранения водорода. В [2] кобальтиты, полученные твердофазным синтезом, проявили каталитические свойства по разделе-

нию воды на кислород и водород при определенных температурах.

Особенность таких соединений – зависимость их токопроводящих свойств от концентрации анионных вакансий [3]. При этом синтез при высоких давлениях позволяет получить идеальную кислородную стехиометрию ($\delta = 0$). Например, SrCoO_3 , полученный при давлении 600 МПа [4, 5], представляет собой перовскит с простой кубической структурой. Оксиды $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, изготовленные при давлении 0.1 МПа в атмосфере воздуха, демонстрируют приблизительную стехиометрию $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (или $\text{SrCoO}_{2.5}$). Наблюдаемые высокотемпературные браунмиллеритоподобные

структуры, так называемые “высокотемпературные фазы”, и гексагональные структуры, названные “низкотемпературными фазами”, стабилизируются вследствие переходов порядок – беспорядок кислородных вакансий. Полное упорядочение вакансий с образованием фазы браунмиллерита устанавливается в течение нескольких секунд при закалке после высокотемпературного (обычно 1300 К) твердофазного синтеза [1–7].

Следует отметить, что кобальтитовые соединения щелочно-земельных металлов очень чувствительны к содержанию кислорода, что существенно влияет на их физико-химические свойства. Например, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ является ферромагнетиком при температуре Кюри 200 К, а $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ проявляет антиферромагнитные свойства при температуре Нееля 570 К [8–10].

В последнее время все больше внимания уделяется кобальтиту бария благодаря его полупроводниковым характеристикам [11–16]. Материалы, полученные на основе $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и легированные некоторыми другими редкоземельными элементами (Y, Sc, Nd), обладают небольшим удельным сопротивлением при низких температурах и могут быть использованы в качестве термисторов.

Необходимо отметить, что в материаловедении весьма популярны солнечные установки на базе зеркально концентрирующих систем. Применение устройств (лазеров, плазматронов, электронно-лучевых или дуговых ламп), создающих потоки квантов световых излучений и/или частиц, обладающих большой энергией и высокой плотностью, для модификации поверхности и обработки материалов позволяет создавать неравновесные микроструктуры, которые могут быть использованы для изготовления материалов, чувствительных к высокотемпературному окислению или восстановлению. Солнечные установки обладают уникальными возможностями по обработке металлических (сварка и наплавка, обработка поверхности, покрытие и упрочнение поверхности, а также порошковая металлургия) и неметаллических (керамика, фуллерены, углеродные нанотрубки) материалов [17, 18].

Целью данной работы являются получение материалов, предназначенных для использования в топливных элементах, на основе кобальтитов бария и стронция, синтезированных из расплава на солнечной печи, и исследование их кристаллической структуры, микроструктуры и электрических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из смесей оксида кобальта с карбонатом бария $\text{BaCO}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$ или карбонатом стронция $\text{SrCO}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$ в стехиометрическом соотноше-

нии после измельчения до частиц размером 63 мкм формовали полусухим прессованием при давлении 100 МПа образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм, которые устанавливали на водоохлаждаемый плавильный агрегат, находящийся на фокальной плоскости солнечной печи [19]. На образец направляли концентрированный поток солнечного излучения плотностью Q примерно 150 Вт/см², определенный в соответствии с законом Стефана – Больцмана:

$$Q = \varepsilon \sigma T^4,$$

где ε – интегральная поглощательная способность тела; T – температура; σ – постоянная Стефана – Больцмана, равная 5.67×10^{-8} Вт/(м² · К).

При $Q = 150$ Вт/см² температура нагретого образца составляла 2200 К. При такой температуре происходило его плавление. Капли расплава падали в воду, охлаждались со скоростью 10³ К/с и растрескивались на мелкие стеклоподобные частицы произвольной формы. Далее плавильный материал мололи в агатовой ступке до тонины 60 мкм, сушили в сушильном шкафу при 700 К, формовали образцы в виде цилиндров диаметром 8 мм и высотой 15 мм. Обжиг образцов проводили при температуре 1300 К с последующим произвольным охлаждением.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на установке ДРОН-3М с анодом из меди с $K\alpha$ -излучением в геометрии отражения Брэгга – Brentano при $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $20 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ (здесь λ – длина волны излучения; 2θ – угол Брэгга). Щелевая система была выбрана такой, чтобы пучок рентгеновских лучей полностью находился в пределах образца во всем диапазоне 2θ .

Температурный коэффициент термического расширения определяли с помощью катетометра в интервале температур 300–1250 К. Электрическое сопротивление измеряли четырехконтактным методом при 300–1300 К. Коэффициент термического расширения образцов определяли dilatометрическим методом в воздушной среде.

Относительную плотность образцов ρ_r представляли в виде отношения плотности материала образца ρ_m к плотности дистиллированной воды $\rho_{d.w} = 0.98$ г/см³ при нормальных условиях:

$$\rho_r = \frac{\rho_m}{\rho_{d.w}}.$$

Относительная плотность BaCoO_3 составляла 4.87 г/см³, SrCoO_3 – 4.64 г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена рентгенограмма кобальтита стронция, т.е. зависимость интенсивности отражения I от угла Брэгга 2θ . Для кобальтита

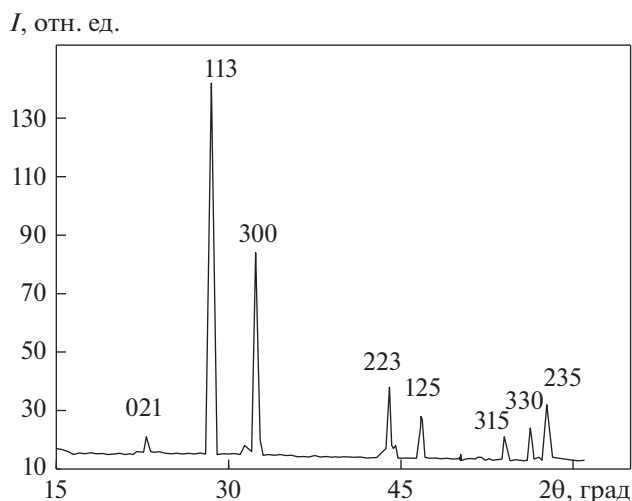


Рис. 1. Рентгенограмма кобальтита стронция SrCoO_3 , полученного из расплава на солнечной печи

стронция структура определена в гексагональной пространственной группе $R\bar{6}3/mmc$ с параметрами решетки $a = b = 5.652 \text{ \AA}$, $c = 4.762 \text{ \AA}$. Атомы Ва, Со и О располагались в положениях $2d$, $2a$ и $6h$ соответственно. У кобальтита бария также наблюдалась гексагональная структура с параметрами решетки $a = b = 9.511 \text{ \AA}$, $c = 12.287 \text{ \AA}$.

На рис. 2 представлены микроснимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ-микроснимки), кобальтитов бария и стронция, изготовленных закалкой расплава на солнечной печи. На микроснимках видны темные пятна различной формы, которые соответствуют кристаллитам — зернам кобальтитовых материалов. Анализ СЭМ-микроснимков $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ показывает, что его зерна имеют тонкую микроструктуру. Средний размер зерна керамики составляет 2–5 мкм. Относительная плотность

образцов равна 94%. Плотная микроструктура позволила получить хорошую воспроизводимость электрических характеристик керамики.

Температурная зависимость электрического сопротивления ρ образцов, приведенная на рис. 3, обнаруживает его экспоненциальное уменьшение с ростом температуры в интервале 300–1200 К. В то же время среднее значение коэффициента термического расширения образцов материала α в температурном интервале 300–1273 К составляло $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4). Видно, что с ростом температуры обжига наблюдается повышение коэффициента термического расширения.

Полученные результаты свидетельствует о том, что кобальтиты BaCoO_3 и SrCoO_3 , обладающие высоким электрическим сопротивлением (35–75 Ом · см) и низким коэффициентом термического расширения (в среднем $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), могут быть использованы как термоэлектрические материалы в интервале температур 300–1100 К [20–22]. Кроме того, изменение электрического сопротивления обусловлено высоким сродством ионов кобальта к кислороду. С увеличением температуры происходит сорбция атмосферного кислорода (окисление), что вызывает зарядовые переходы на ионах кобальта $2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Это указывает на возможность использования таких материалов в качестве кислородных мембран или катодных материалов для твердооксидных топливных элементов.

ВЫВОДЫ

1. Технология, включающая в себя плавление на солнечной печи стехиометрической смеси оксида кобальта с карбонатами бария или стронция, закалку расплава в воде, измельчение, отливку и формование с последующим спеканием при 1300 К, позволяет получить материал на основе

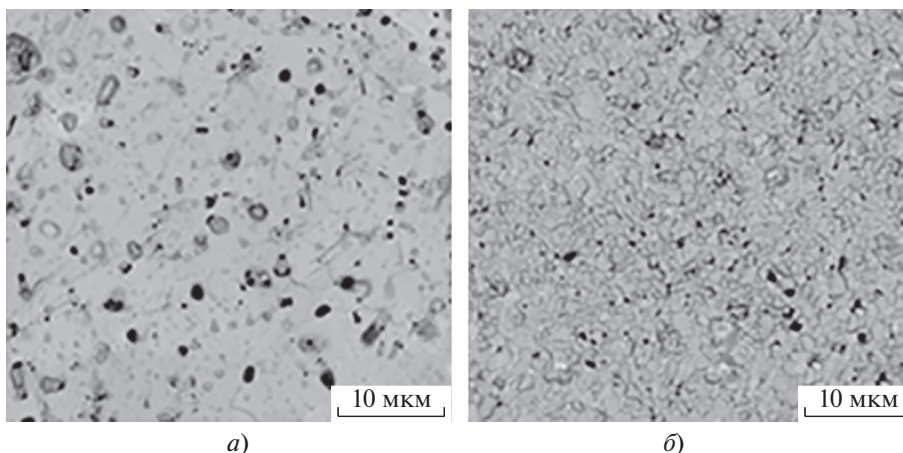


Рис. 2. СЭМ-микроснимки кобальтитов бария (а) и стронция (б), полученных закалкой расплава на солнечной печи

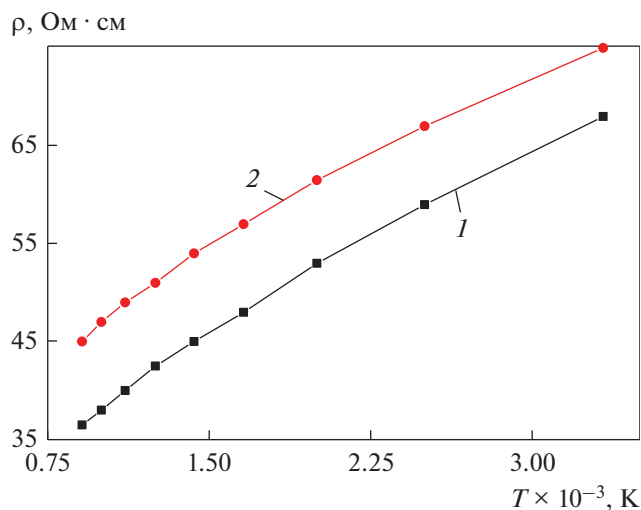


Рис. 3. Температурные зависимости электрического сопротивления кобальтитов бария (1) и стронция (2) в температурном интервале 300–1200 К

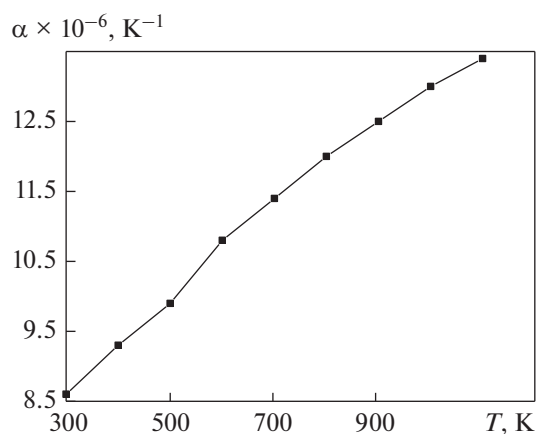


Рис. 4. Зависимость коэффициента термического расширения образцов от температуры обжига

гексагональных кобальтитов бария и стронция с развитой тонкой микроструктурой (зерна размером 2–5 мкм).

2. Состав, кристаллическая структура и микроструктурные особенности придают материалам характер полупроводника, обладающего высоким электрическим сопротивлением (35–75 Ом · см) и низким коэффициентом термического расширения (в среднем $12.6 \times 10^{-6} K^{-1}$) в интервале температур 300–1100 К.

3. Кобальтиты бария и стронция как селективные абсорберы кислорода могут быть использованы в топливных элементах в качестве катодных материалов при производстве электрической энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Barium** cobaltite nanoparticles: Sol-gel synthesis and characterization and their electrochemical hydrogen storage properties / Fateme Sadat Razavi, Morteza Hajizadeh-Oghaz, Omid Amiri, Maryam Sadat Morassaei // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. Is. 1. P. 886–895. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.196>
2. **Aswathy M.N., Arun M. Umarji.** Rare earth barium cobaltites: potential candidates for low-temperature oxygen separation // *SN Appl. Sci.* 2020. Published online: 19 Febr. 2020. V. 2. No. 3. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-22181>
3. **Oxygen-vacancy-related** structural phase transition of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / Zhèn Yáng, J. Martynczuk, K. Efimov, A.S. Harvey, A. Infortuna, P. Kocher, L.J. Gauckler // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. No. 13. P. 3169–3175. <https://doi.org/10.1021/cm200373r>
4. **Ram Krishna Hona, Farshid Ramezanipour.** Disparity in electrical and magnetic properties of isostructural oxygen-deficient perovskites $BaSrCo_2O_{6-\delta}$ and $BaSrCoFeO_{6-\delta}$ // *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics*. 2018. V. 29. No. 16. P. 13464–13473. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9471-8>
5. **Structural** stability and oxygen permeability of $BaCo_{1-x}NbO_{3-x}$ ceramic membranes for air separation / Chengzhang Wu, Yongqian Gai, Jianfang Zhou, Xia Tang, Yunwen Zhang, Weizhong Ding, Chenghua Sun // *J. Alloys and Compounds*. 2015. No. 638. P. 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.056>
6. **Raveau Bernard, Seikh Md. Motin.** Magnetic and physical properties of cobalt perovskites // *Handbook of Magnetic*. 2015. No. 23. P. 161–289. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63528-0.00003-6>
7. **Hans Karl Müller-Buschbaum.** On the crystal chemistry of alkaline earth- and rare earth-oxocobaltates // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2013. V. 639. No. 15. P. 2715–2735. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300243>
8. **Phase** relation and oxygen nonstoichiometry of perovskite-like compounds $SrCoO_x$ ($2.29 \leq x \leq 2.80$) / J. Takeda, R. Kanno, T. Takeda, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando // *J. Anorg. Allg. Chem.* 1986. V. 540–541. P. 259–270. <https://doi.org/10.1002/zaac.19865400929>
9. **Taguchi H., Shimada M., Koizumi M.** The effect of oxygen vacancy on the magnetic properties in the system $SrCoO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 29. P. 221–225. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90227-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90227-5)
10. **Preparation** and physicochemical study of $BaCoO_{3-x}$ and $SrCoO_{3-x}$ compounds / O.V. Godzhieva, N.V. Porotnikov, G.E. Nikiforova, E.A. Tishcheko // *J. Inorg. Chem.* 1990. V. 35. No. 1. P. 24–26.
11. **Wang X.L., Sakurai H., Takayama-Muromachi E.** Synthesis, structures, and magnetic properties of novel Ruddlesden–Popper homologous series $Sr_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4,$ and ∞) // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. No. 10. P. 519. <https://doi.org/10.1063/1.1855534>
12. **Oxygen-vacancy-related** structural phase transition of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / Z.Q. Deng, W.S. Yang,

- W. Liu, C.S. Chen // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 362.
<https://doi.org/10.1021/cm200373r>
13. **In situ** templating synthesis of conic $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite at elevated temperature / Wei Zhou, Ran Ran, Wanqin Jin, Shao Zongping // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. No. 4. P. 407–412.
<https://doi.org/10.1007/s12034-009-0059-z>
14. **Fabrication** and thermosensitive characteristics of $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ ceramics for low temperature negative temperature coefficient thermistor / Zhenhua Hu, Huimin Zhang, Junhua Wang, Long Chen // *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics.* 2017. V. 28. No. 8. P. 6239–6244.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6304-5>
15. **Synthesis** and properties of the structurally one-dimensional cobalt oxide $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ / K. Yamaura, H.W. Zandbergen, K. Abe, R.J. Cava // *J. Sol. State Chem.* 1999. V. 146. No. 1. P. 96–102.
16. **Felser C., Yamaura K., Cava R.J.** The electronic band structure of BaCoO_3 // *J. Sol. State Chem.* 1999. V. 146. P. 411–416.
17. **Herranz G., Rodríguez G.P.** Uses of concentrated solar energy in materials science // *Solar Energy.* Ed. by Radu D. Rugescu. Intech Open, Croatia, 2010.
18. **Concentrated** solar energy applications in materials science and metallurgy / D. Fernández-González, Ruiz-Bustiza, C. González-Gascac, J. Piñuela Novala, J. Mochón-Castaños, J. Sancho-Gorostiaga, L. Felipe Verdeja // *Solar Energy.* 2018. V. 170. P. 520–540.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.065>
19. **Akbarov R.Y., Paizullakhanov M.S.** Characteristic features of the energy modes of a large solar furnace with a capacity of 1000 kW // *Appl. Solar Energy.* 2018. V. 54. No. 2. P. 99–109. /
<https://doi.org/10.3103/S0003701X18020020>
20. **Koumoto K., Terasaki I., Murayama N.** Oxide thermoelectrics. India: Trivandrum, 2002.
21. **Synthesis**, structural, magnetic and electrical study of $\text{BaSrCo}_2\text{O}_5$, a highly disordered cubic perovskite / K. Boulahya, J.C. Ruiz-Morales, M. Hernando, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras // *ChemInform.* 2009. V. 40. No. 33. P. 2818–2828.
<https://doi.org/10.1002/chin.200933020>
22. **An investigation** of the polytypical structure of $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ by neutron powder diffraction / C. de la Calle, J. Antonio Alonso, A. Aguadero, M.T. Fernández-Díaz, F. Porcher // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials.* 2010. V. 225. Is. 5. P. 209–215.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1247>

Renewable Energy Sources, Hydropower Materials for Fuel Cells Based on Barium and Strontium Cobaltites Synthetized on a Solar Furnace

M. S. Paizullahanov^{a, *}, O. R. Parpiev^a, U. R. Salomov^b, Zh. Z. Shermatov^a,
G. Sh. Karimova^c, and S. S. Sabirov^d

^a *Institute of Materials Science, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, 100085 Republic of Uzbekistan*

^b *Fergana Polytechnic Institute, Fergana, 150107 Republic of Uzbekistan*

^c *National Research Institute of Renewable Energy Sources, Tashkent, 100085 Republic of Uzbekistan*

^d *Fergana Branch of the Tashkent University of Information Technologies, Fergana, 150107 Republic of Uzbekistan*

*e-mail: fayz@bk.ru

Abstract—Study was carried out on materials based on perovskite structures of cobaltite compositions of strontium $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ and barium $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, obtained by synthesis from a melt of a stoichiometric mixture of cobalt oxide with strontium carbonates $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{SrCO}_3$ or barium $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$ in a stream of high (150 W/cm²) density concentrated solar radiation in a solar furnace, followed by quenching in water and sintering at a temperature of 1300 K. Hexagonal barium and strontium cobaltites had a developed fine microstructure (grains in the form of densely packed polyhedrons of various shapes 2–5 μm in size), a semiconductor character of electrical conductivity, and a low thermal expansion coefficient (average $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) in the temperature range 300–1100 K. The change in the electrical resistance of materials is due to the high affinity of cobalt ions for oxygen, which causes oxygen sorption and, as a result, leads to changes in the electronic structure of cobalt ions, as a result of charge transitions $2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. This circumstance indicates the possibility of using materials based on barium and strontium cobaltites as selective absorbers, oxygen membranes, or cathode materials for the manufacture of solid-oxide fuel cells in the production of electrical energy as well as materials for hydrogen storage.

Keywords: barium and strontium cobaltites, solar furnace, melting, hardening, sintering, ceramics, solid-oxide fuel cells, oxygen absorbers, charge transitions