

Том 60, Номер 1

ISSN 0424-8570

Январь 2024



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 1, 2024

Специальный выпуск на основе докладов, представленных на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

Вторая школа молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.) <i>А.П. Немудрый, Н.Ф. Уваров</i>	3
Синтез и физико-химические свойства керамических материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ со смешанной электронно-ионной проводимостью <i>О.С. Бервицкая, А.Ю. Строева, Б.А. Ананченко, В.А. Ичетовкина, А.В. Кузьмин</i>	4
Изучение фазовой стабильности оксида $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ со смешанной кислород-электронной проводимостью <i>Р.Д. Гуськов, М.П. Попов, И.В. Ковалев, А.П. Немудрый</i>	15
Синтез и исследование физико-химических свойств твердых композиционных электролитов $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4\text{—C}_{\text{нанодлаззы}}$ <i>И.А. Стебницкий, Н.Ф. Уваров, Ю.Г. Матейшина</i>	24
Изучение высокотемпературного выделения кислорода из кобальтита стронция в квазиравновесном режиме <i>М.П. Попов, А.С. Багисhev, А.П. Немудрый</i>	33
Получение сверхчистого водорода для топливных элементов с помощью модуля на основе никелевых капилляров <i>Е.С. Тропин, Е.В. Шубникова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый</i>	40
Композитные материалы на основе скандата лантана и кобальтита лантана для протонно-керамических электрохимических устройств <i>А.Ю. Строева, З.Н. Ичетовкин, М.С. Плеханов, В.А. Борисов, Д.А. Шляпин, П.В. Снытников, А.В. Кузьмин</i>	47
Исследование стабильности микротрубчатых мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ -оксидов <i>Е.В. Шубникова, О.А. Брагина, А.П. Немудрый</i>	57
Оптимизация катодного слоя на основе BSCFM5 и изучение его влияния на мощностные характеристики микротрубчатых ТОТЭ <i>Е.Ю. Лапушкина, В.П. Сивцев, И.В. Ковалев, М.П. Попов, А.П. Немудрый</i>	64
Изучение кислородного транспорта микротрубчатых мембран состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ <i>И.В. Ковалев, Р.Д. Гуськов, В.П. Сивцев, М.И. Гонгола, М.П. Попов, А.П. Немудрый</i>	73
Исследование электрических свойств и микроструктуры анода твердооксидного топливного элемента на основе композита $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, сформированного с использованием 3D-печати <i>А.Д. Асмедьянова, А.И. Титков</i>	79
Влияние природы гетерогенного допанта на транспортные и термодинамические свойства композитов на основе тетрафторбората н-метил-н-бутил-пиперидиния <i>А.С. Улихин, А.В. Измоденова, Н.Ф. Уваров</i>	85

CONTENTS

Vol. 60, No. 1, 2024

**Special issue based on report presented at the Second school of young researchers
"Electrochemical devices: processes, materials, technologies"
(Novosibirsk, October 28 to 30, 2022)**

Second school of young researchers "Electrochemical devices: processes, materials, technologies" (Novosibirsk, October 28 to 30, 2022) <i>A. P. Nemudry and N. F. Uvarov</i>	3
Synthesis and Physico-Chemical Properties $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ Ceramic Materials with Mixed Electronic and Ionic Conductivity <i>O. S. Bervitskaya, A. Yu. Stroeve, B. A. Ananchenko, V. A. Ichetovkina, and A. V. Kuzmin</i>	4
Study of the Phase Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ Oxide with Mixed Oxygen-Electronic Conductivity <i>R. D. Guskov, M. P. Popov, I. V. Kovalev, and A. P. Nemudry</i>	15
Synthesis and Study of the Physicochemical Properties of Composite Solid Electrolytes $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4\text{-C}_{\text{nanodiamonds}}$ <i>I. A. Stebnitsky, N. F. Uvarov, and Yu. G. Mateyshina</i>	24
Study of High-Temperature Oxygen Release from Strontium Cobaltite in Quasi-Equilibrium Regime <i>M. P. Popov, A. S. Bagishev, and A. P. Nemudry</i>	33
Production of Ultra-Pure Hydrogen for Fuel Cells Using a Module Based on Nickel Capillaries <i>E. S. Tropin, E. V. Shubnikova, O. A. Bragina, and A. P. Nemudry</i>	40
Composite materials based on lanthanum scandate and lanthanum cobaltite for proton-ceramic electrochemical devices <i>A. Yu. Stroeve, Z. N. Ichetovkin, M. S. Plekhanov, V. A. Borisov, D. A. Shlyapin, P. V. Snytnikov, and A. V. Kuzmin</i>	47
Investigation of the stability of microtube membranes based on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ -Oxides <i>E. V. Shubnikova, O. A. Bragina, and A. P. Nemudry</i>	57
Optimization of the BSCFM5 cathode layer in the composition of microtube sofc and the study of the power characteristics <i>E. Y. Lapushkina, V. P. Sivtsev, I. V. Kovalev, M. P. Popov, and A. P. Nemudry</i>	64
Study of oxygen transport of microtubular $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ membranes <i>I. V. Kovalev, R. D. Guskov, V. P. Sivtsev, M. I. Gongola, M. P. Popov, and A. P. Nemudry</i>	73
An investigation of the electrical properties and microstructure of $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, composite-based anode for a solid oxide fuel cell fabricated by 3d printing <i>A. D. Asmedianova and A. I. Titkov</i>	79
Influence of the nature of a heterogeneous dopant on the transport and thermodynamic properties of composites based on n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate <i>A. S. Ulikhin, A. V. Izmodenova, and N. F. Uvarov</i>	85

ВТОРАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ “ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА: ПРОЦЕССЫ, МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ” (НОВОСИБИРСК, 28–30 ОКТЯБРЯ 2022 г.)

В настоящем выпуске опубликованы статьи, подготовленные участниками Второй школы молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии”, которая была проведена 28–30 октября 2022 года в Новосибирском Академгородке на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН). В качестве председателя Организационного комитета выступил директор ИХТТМ СО РАН, член-корр. РАН А.П. Немудрый. В Программный комитет вошли ведущие ученые из Новосибирска, Екатеринбурга, Москвы и Черноголовки.

В работе Школы приняли участие молодые ученые, студенты и аспиранты, лекции которым прочитали ведущие специалисты в области электрохимических материалов и устройств, такие как академики РАН Н.З. Ляхов, А.Б. Ярославцев, член-корреспонденты РАН А.П. Немудрый, Е.В. Антипов, другие авторитетные ученые из научных организаций Новосибирска, Екатеринбурга, Москвы, Сколкова, Черноголовки и Кирова, а также представители компаний ООО “ИнЭнерджи”, ООО “Уникат”, ООО “НИЦ “ТОПАЗ” и ХК ПАО “НЭВЗ-Союз”. В рамках научной программы Школы были представлены доклады, касающиеся

обзора современного состояния и перспектив исследований в актуальных областях энергетики, химии твердого тела и материаловедения, включая следующие аспекты:

- закономерности физико-химических процессов в химических источниках тока;
- технологии изготовления химических источников тока;
- новые материалы для энергетики, включая наноразмерные и композиционные;
- теоретические и практические аспекты химии твердого тела в химических источниках тока.

В работе Школы приняли участие 105 человек. На конференции были представлены 24 устных доклада приглашенных лекторов и 69 стендовых докладов молодых ученых, студентов и аспирантов, представляющих 30 научных и образовательных организаций Российской Федерации из 13 городов России. Оргкомитет Школы рекомендовал опубликовать лучшие доклады в специальном выпуске журнала “Электрохимия”.

Школа молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21–79–30051).

Председатель оргкомитета Школы, редактор специального выпуска
Член-корр. РАН А.П. Немудрый

Ответственный редактор специального выпуска
Д.х.н. Н.Ф. Уваров

УДК 544.2 + 544.6

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ СО СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ¹

© 2024 г. О. С. Бервицкая^{a, *}, А. Ю. Строева^a, Б. А. Ананченко^a,
В. А. Ичетовкина^a, А. В. Кузьмин^{a, **}

^aВятский государственный университет, Киров, Россия

*e-mail: usr20264@vyatsu.ru

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

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 22.02.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Перовскитоподобные материалы со смешанной ионной и электронной проводимостью рассматриваются как перспективные функциональные материалы для протонно-керамических электрохимических устройств. В работе впервые получен и исследован ряд твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, в которых ионы скандия в позиции В-катиона последовательно замещены на ионы марганца. Проведена аттестация полученных материалов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Показано влияние допанта на спекаемость и морфологию исследуемых материалов. Электропроводность твердых растворов изучена с использованием четырехзондового метода на постоянном токе в зависимости от температуры и влажности газовой фазы.

Ключевые слова: перовскиты, скандат лантана, допирование, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857024010019, **EDN:** GPWUPN

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ CERAMIC MATERIALS WITH MIXED ELECTRON AND ION CONDUCTIVITY

© 2024 г. O. S. Bervitskaya^{a, *}, A. Yu. Stroeveva^a, B. A. Ananchenko^a,
V. A. Ichetovkina^a, A. V. Kuzmin^{a, **}

^aVyatka State University, Kirov, Russia

*e-mail: usr20264@vyatsu.ru

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

Perovskite-like materials with mixed ionic and electronic conductivity are considered as promising functional materials for proton-ceramic electrochemical devices. In the present work, a solid solutions series $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, where B-cation position scandium ions are gradually replaced by manganese ions, was obtained and studied in first time. The obtained materials were certified by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive microanalysis. The dopant influence on the sinterability and morphology researched materials is shown. The solid solutions electrical conductivity as a function of temperature and gas phase humidity were investigated by direct current four-probe method.

Keywords: perovskites, lanthanum scandate, doping, proton conductivity

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

ВВЕДЕНИЕ

Твердые оксиды со структурой типа перовскита $A^{3+}B^{3+}O_3$, содержащие катион лантана в А-позиции, рассматривают как перспективные функциональные материалы для различных электрохимических устройств, таких как топливные элементы, электролизеры, мембранные реакторы и др. [1–5]. Этот класс соединений обладает рядом особых каталитических, оптических, магнитных и люминесцентных свойств [6–10]. Отсутствие в составе больших концентраций щелочно-земельных катионов обеспечивает главное преимущество скандатов лантана — химическую устойчивость при варьировании состава газовой фазы, например в присутствии паров воды, кислотных оксидов СО и СО₂ и/или других углерод- или серосодержащих компонентов [5–7]. Данные материалы характеризуются высоким уровнем толерантности к типу и уровню допирования в катионные позиции А и В [11–13]. Варьирование катионного состава позволяет изменять принципиально важные свойства оксидов, получать электролиты с преимущественной протонной проводимостью или материалы с несколькими типами носителей заряда, что расширяет ряды функциональных материалов, повышающих производительность и экономическую эффективность устройств на их основе [12–15].

В литературе представлены исследования оксидов на основе скандата лантана при различных вариантах допирования. Авторами [16–19] показано, что допирование А-подрешетки LaScO₃ ионами Ca, Sr, Ba позволяет получить твердые электролиты, которые обладают высокой протонной проводимостью и подвижностью протонов как в восстановительных, так и в окислительных средах. Оптимальным сочетанием свойств обладает состав La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3–δ} [3, 11–17]. Допирование В-подрешетки скандата лантана имеет меньшую вариативность в связи с небольшими размерами ионов скандия и ограничивается небольшим набором катионов, в который входит, например, марганец и кобальт [14, 20–22]. Введение ионов кобальта в В-подрешетку La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3–δ} приводит к смене преобладающего типа проводимости с ионного на электронный, что позволяет применять эти материалы в качестве электродных или формировать композитные катоды и аноды на их основе. Использование родственных материалов в комбинации с протонпроводящими электролитами на основе скандата лантана повышает степень соответствия

физико-химических свойств между различными функциональными слоями электрохимической ячейки и положительно сказывается на ресурсе ее работы [23]. Введение ионов марганца в подрешетку скандия также должно способствовать повышению электронной проводимости материалов. В литературе всесторонне исследованы катодные материалы манганита лантана-стронция (LSM), т.е. перовскиты с превалирующим содержанием марганца в В-подрешетке [24–26]. Авторы [20] показали, что частичное замещение катиона марганца на ионы скандия в LSM увеличивает общую производительность топливного элемента. Широкий ряд замещения катионов В-подрешетки в виде La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1–x}Mn_xO_{3–δ} (где $x = 0–1$) ранее не исследован. Поэтому целью данной работы является разработка методики синтеза керамических материалов системы La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1–x}Mn_xO_{3–δ} (где $x = 0–1$) с заданной микроструктурой и выявление закономерностей влияния уровня замещения В-подрешетки на структуру и электротранспортные свойства полученных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез

Синтез порошков La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1–x}Mn_xO_{3–δ} ($x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) (далее LSSM2, LSSM5, LSSM10 и так далее до LSSM80, общая формула LSSM) проводили цитрат-нитратным методом. В качестве исходных реагентов использовали оксиды лантана La₂O₃ (ЛаО-Д), скандия Sc₂O₃ (ос. ч.) и марганца MnO₂ (ос. ч.), а также карбонат стронция SrCO₃ (ос. ч.). Рассчитанные количества La₂O₃, Sc₂O₃ и SrCO₃ переводили в растворенное состояние нитратных соединений при взаимодействии с азотной кислотой (ос. ч.), для получения нитрата скандия требуется дополнительно длительное кипячение, а для оксида марганца — присутствие и азотной, и лимонной кислоты одновременно. После полного растворения всех прекурсоров полученную смесь выпаривали до прохождения реакции горения. Полученные порошки отжигали при температуре 900 °С (1 ч) для декарбонизации, после этого проводили гомогенизацию порошкообразной смеси в среде изопропилового спирта с использованием планетарной шаровой мельницы Retch100 в течение 1 ч (300 об/мин). Далее осушенные порошки прокаливали при температуре 1200 °С в течение 1 ч.

Прокаленный порошок подвергали сухому помолу в механической ступке в течение 1 ч и прессовали в виде параллелепипедов с примерными размерами $5 \times 4 \times 15$ мм под давлением 2 т/см^2 . В зависимости от содержания марганца в оксиде финальную термообработку образцов вели при разных температурах и временных выдержках, что обсуждено далее.

Аттестация и микроструктура

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков измельченной керамики проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α -излучении в диапазоне углов 2θ от 20° до 80° со скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$ и шаге сканирования 0.02° . Для определения фазового состава порошков использована база данных PDF ICDD. Структурные параметры были оценены с использованием уточняющего анализа по методу Ритвельда [27] с помощью программного обеспечения GSASII [28].

Теоретический объем элементарной ячейки исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$V_{\text{теор}} = 4 \cdot a^3, \quad (1)$$

где a — параметр псевдокубической ячейки, определяемый для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

по формуле

$$a = \frac{A}{\sqrt{2}} \cdot (0.9r_{\text{La}} + 0.1r_{\text{Sr}} + r_{\text{O}}) + B \cdot ((1-x)r_{\text{Sc}} + xr_{\text{Mn}} + r_{\text{O}}) + C, \quad (2)$$

где A , B , C — эмпирические параметры, равные 0.816, 1.437, -0.59067 соответственно; $r_{\text{La}}, r_{\text{Sr}}, r_{\text{Sc}}, r_{\text{Mn}}$ — ионные радиусы катионов La^{3+} (1.36 Å, КЧ = 12), Sr^{2+} (1.44 Å, КЧ = 12), Sc^{3+} (0.75 Å, КЧ = 6), Mn^{3+} и Mn^{4+} (0.645 Å и 0.58 Å, КЧ = 6) соответственно; r_{O} — средний ионный радиус аниона O^{2-} по Шеннону, равный 1.38 Å [29].

Микроструктуру образцов и их элементный состав определяли методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи электронного микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония), с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford.

Фактическая пористость исследуемых образцов была определена методом гидростатического взвешивания в керосине (ГОСТ 2409–2014).

Методика измерения проводимости

Измерения общей проводимости керамических образцов проводили четырехзондовым методом на постоянном токе с помощью омметра RM3545–02 (НЮКИ, Япония). Температурные зависимости измеряли в осушенном ($p\text{H}_2\text{O} \leq 0.1 \text{ кПа}$) и увлажненном ($p\text{H}_2\text{O} = 2.8 \text{ кПа}$) воздухе в режиме охлаждения от 900 до 400°C , с шагом 20°C и изотермической выдержкой в каждой точке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) был рассчитан фактор толерантности Гольдшмидта (t) с целью теоретического анализа области растворимости марганца в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (LSS) по формуле

$$t = \frac{n_{A1} \cdot r_{A1} + n_{A2} \cdot r_{A2} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2} \cdot (n_{B1} \cdot r_{B1} + n_{B2} \cdot r_{B2} + r_{\text{O}})};$$

где n — мольная доля катионов, r — ионный радиус катионов в А- и В-подрешетке, r_{O} — ионный радиус кислорода.

Поскольку ион марганца обладает переменной степенью окисления и в кристаллической структуре может находиться в нескольких состояниях (в манганитах преимущественно имеет степень окисления +3 и +4 [30]), расчеты проводили для разных электронных состояний марганца (табл. 1.)

Фактор толерантности для всех составов лежит в диапазоне $0.9 \leq t \leq 1$, что указывает на отсутствие препятствий для образования устойчивых структур, связанных с размерами ионных радиусов катионов.

Особенности синтеза и фазообразования материалов LSSM

Ранее, в работе [31], показано, что для получения плотной керамики на основе скандата лантана разработаны методы получения высокодисперсных порошков, активных к спеканию с применением высоких температур отжига керамики ($\geq 1650^\circ\text{C}$). Для LSM высокая плотность ($> 95\%$) может быть достигнута уже при температуре 1400°C [32]. Сравнение этих данных обусловило поиск оптимальных режимов получения керамических материалов LSSM. Исследования влияния температуры предварительного синтеза на процессы фазообразования и плотность

Таблица 1. Фактор толерантности кристаллической структуры $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

t	x							
	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
Mn^{3+}	0.915	0.917	0.919	0.921	0.9239	0.932	0.941	0.950
Mn^{4+}	0.916	0.919	0.924	0.929	0.9339	0.953	0.974	0.995

образцов получаемой керамики LSSM показали, что температуры предварительного отжига 800 °С недостаточно для получения однофазных порошков с большим содержанием марганца LSSMn60 и LSSMn80 (рис. 1), в то время как в материалах, не содержащих допант в В-подрешетке, фазообразование проходит полностью при температурах 800–900 °С [31]. Вероятно, в процессе сжигания происходит частичное расщепление катионного состава из-за различия в энтальпиях сгорания и чем больше ионов марганца в составе, тем оно существеннее.

Повышение температуры предварительного отжига до 1200 °С способствует увеличению относительной плотности керамики, при этом большее влияние показано для составов с содержанием Mn до 20 ат.%. (рис. 2).

Влияние температуры спекания керамических образцов на их плотность изучено во всем ряду допирования LSSM. Синтез образцов при одинаковой температуре определяет получение материалов различных по плотности и микроструктуре. На рис. 3 представлены зависимости плотности керамики LSSM при разном уровне допирования и применении температур спекания 1450, 1550 и 1650 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Показано, что при содержании Mn до 15 ат.% получение образцов с плотностью 95% относительно теоретической без изменения методики синтеза не происходит. Различия микроструктуры в зависимости от концентрации марганца в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и температуры спекания существенны. На микрофотографиях сломов образцов керамики LSSM5 и LSSM20, спеченных при температуре 1550 °С в течение 2 ч, видно, что при содержании марганца 5 ат.% формируется пористая микроструктура с размером зерна ≈ 0.5 мкм. Повышение концентрации до 20 ат.% и применение аналогичной температуры спекания приводит к формированию высокоплотной керамики с размером зерна в 6–7 раз крупнее (рис. 3).

С целью исследования и сравнения физико-химических свойств керамических образцов в ряду допирования $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0; 0.02;$

0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8) определены условия синтеза, позволяющие сформировать образцы схожей микроструктуры. Важное значение при формировании микроструктурных особенностей керамики всегда вносит морфология частиц порошков прекурсоров. После стадии сжигания и отжига следов органики порошки LSSM имеют пластинчатую, слоистую структуру из спекшихся частиц (рис. 4а). Применение помола в мельнице позволяет заметно снизить агломерацию частиц порошка, форма которых становится шарообразной с размером 0.2–0.3 мкм (рис. 4б). Такая морфология частиц позволяет увеличить площадь соприкосновения зерен, что ускоряет стадию укрупнения и уплотнения зерен керамики при термообработке.

Помол в среде изопропилового спирта перед этапом подготовки порошков к прессованию был применен для всех исследуемых составов. При варьировании температуры спекания и времени выдержки были определены оптимальные режимы термообработки для формирования заданной микроструктуры и сопоставимой плотности керамики LSSM во всем ряду допирования (табл. 2).

На рис. 5 показаны микрофотографии поверхности слома спеченных образцов с применением различных температурных режимов отжига, указанных в табл. 2. Размер зерен в LSSMn5 составляет 0.7–1.0 мкм, в LSSMn40 находится в пределах 0.8–1.2 мкм, т.е. микроструктура образцов хорошо сопоставима.

Проведена аттестация состава полученных образцов методом энергодисперсионного микроанализа. Состав полученных образцов соответствует заданным значениям (табл. 3), а распределение катионов в объеме образцов равномерное.

Рентгенофазовый анализ LSSM

Согласно фазовому анализу, составы с диапазоном $x = 0.02$ –0.2 соответствуют скандату лантана #00–26–1148 по базе данных PDF ICDD (рис. 6), а при допировании более $x = 0.4$ – манганиту лантана #01–089–2771. Все составы

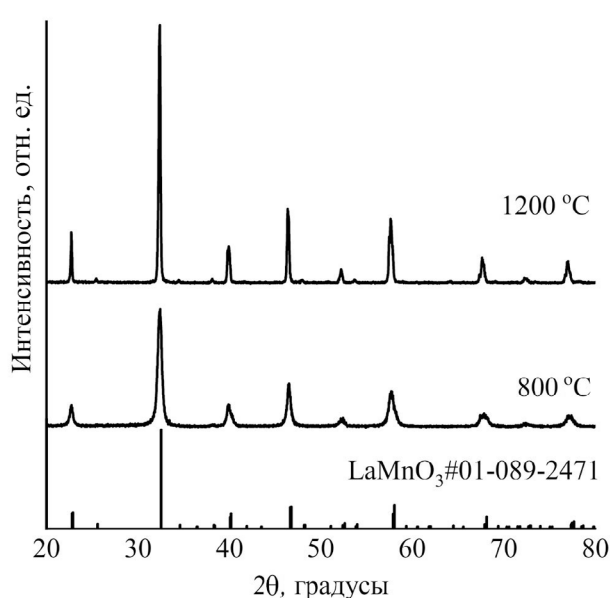


Рис. 1. Влияние температуры прокаливания на фазообразование $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

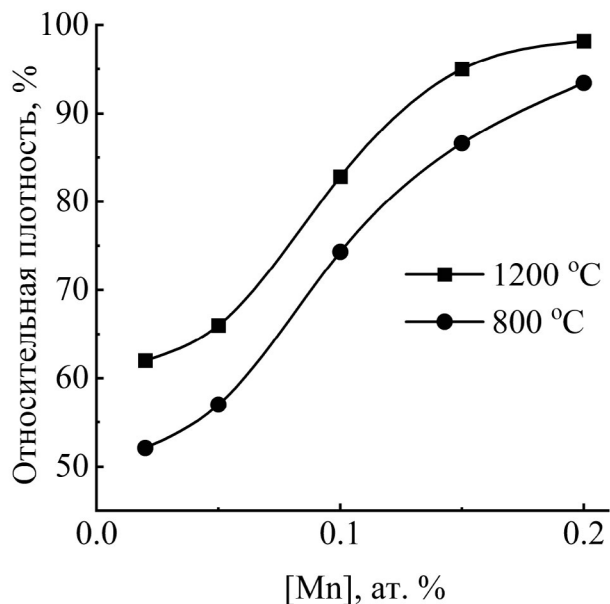


Рис. 2. Зависимость плотности керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.02-0.20$), спеченной при 1550 °C от температуры предварительного отжига.

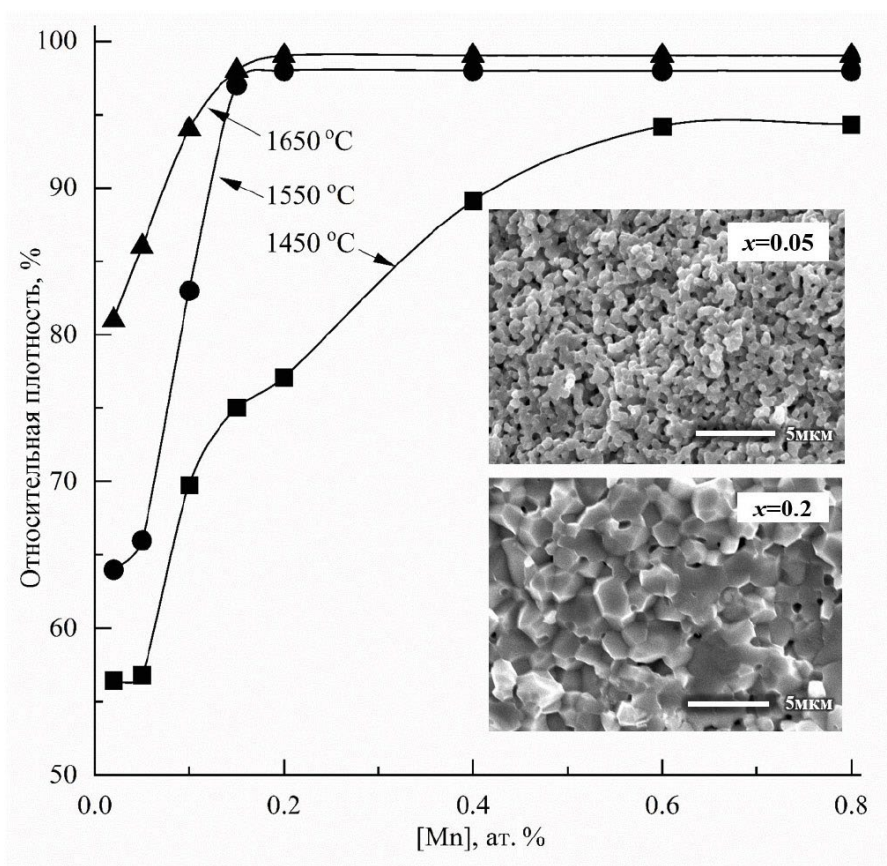


Рис. 3. Зависимости плотности получаемой керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации допанта при температурах спекания 1450, 1550 и 1650 °C. На вставке – микрофотографии сломов образцов керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, спеченных при температуре 1550 °C.

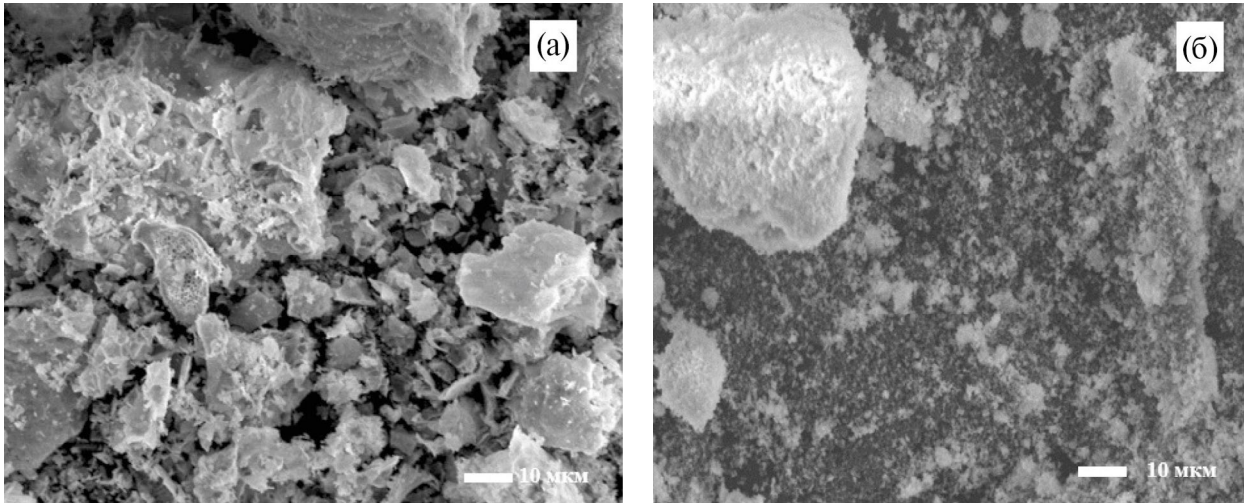


Рис. 4. Микрофотографии полученного порошка $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ после стадии сжигания (а), после помола (б).

Таблица 2. Режимы спекания керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ заданной микроструктуры

Параметр	x							
	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
Отн. плотность, %	96.13 (±0.39)	96.77 (±0.17)	94.63 (±0.48)	96.66 (±0.42)	97.84 (±0.81)	95.16 (±0.95)	96.84 (±0.81)	97.88 (±0.33)
t спекания, °C	1650	1650	1600	1600	1600	1500	1500	1500
Время спекания, ч	10	10	5	5	5	2	2	2

имеют структуру перовскита с орторомбическими искажениями. Пространственная группа *Pnma* сохраняется во всем диапазоне допирования. Структура перовскита образуется уже после стадии предварительного отжига и сохраняется после спекания при температурах 1650 °C для $x = 0.02\text{--}0.05$, 1600 °C для $x = 0.1\text{--}0.2$ и 1500 °C для $x = 0.4\text{--}0.8$.

С увеличением концентрации допанта наблюдается смещение пиков в сторону больших углов, что связано с изменением объема кристаллической решетки. Закономерное смещение пика подтверждает внедрение Mn в кристаллическую решетку с образованием непрерывного ряда твердых растворов.

Анализ полученных рентгенограмм методом Ритвелда (табл. 4) показал, что увеличение концентрации допанта приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что хорошо согласуется с разницей в ионных радиусах допанта Mn^{3+} (0.645 Å, КЧ = 6) и Mn^{4+} ($r = 0.535$ Å; КЧ = 6) по сравнению со Sc^{3+} ($r = 0.745$ Å; КЧ = 6).

Согласно теоретическим расчетам по уравнениям (1) и (2), объем элементарной ячейки линейно уменьшается с повышением уровня

замещения скандия на марганец, однако объем элементарной ячейки, определенный методом Ритвелда, уменьшается нелинейно (рис. 7).

Экспериментальную кривую можно разделить на два участка по характеру наклона: в диапазоне допирования $x = 0.05\text{--}0.2$ экспериментальная кривая ближе к объему ячейки с марганцем +4, а при $x = 0.4\text{--}0.8$ ближе к кривой для марганца +3. Можно предположить, что при низком уровне допирования в исследуемой системе марганец преимущественно находится в степени окисления +4, а для $x = 0.4\text{--}0.8$ степень окисления марганца преимущественно равна +3. Вероятно, изменение значения степени окисления происходит в диапазоне концентраций 0.2–0.4 ат.% Mn. Эти данные требуют уточнения рядом специализированных методов.

Электропроводность керамических образцов LSSM

Сканат лантана, допированный стронцием, обладает смешанным ионно-дырочным типом проводимости, а ионная проводимость представляет собой смесь кислород-ионной

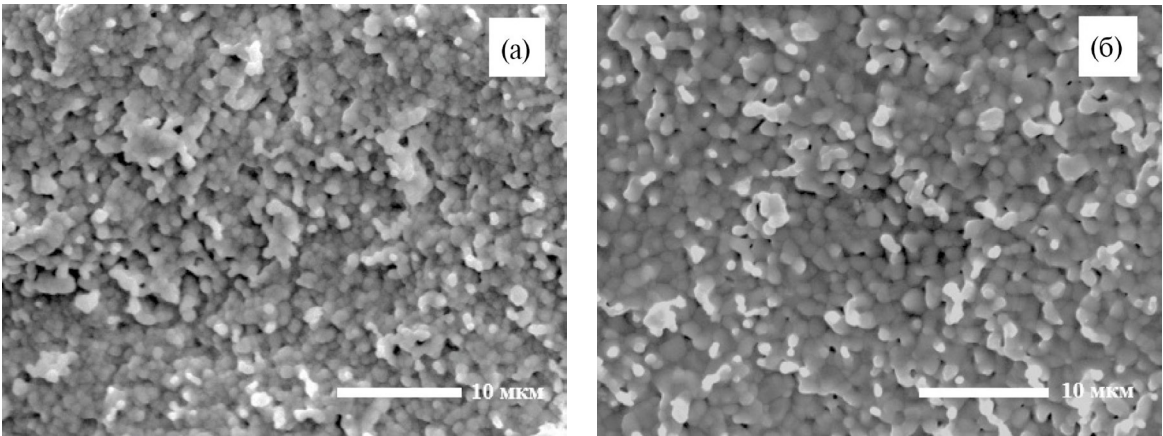


Рис. 5. Микрофотографии слома керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (б).

Таблица 3. Концентрации катионов (мас.%) в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

Состав образцов	La		Sr		Sc		Mn	
	EDS	Теор.	EDS	Теор.	EDS	Теор.	EDS	Теор.
LSSMn2	69.34	69.87	5.10	4.89	25.01	24.62	0.55	0.61
LSSMn5	69.00	69.75	5.43	4.88	24.16	23.83	1.41	1.53
LSSMn10	69.44	69.56	4.87	4.87	22.95	22.51	2.74	3.06
LSSMn15	69.32	69.36	4.84	4.86	21.58	21.97	4.27	4.57
LSSMn20	69.07	69.17	4.98	4.84	20.48	19.9	5.48	6.08
LSSMn40	68.82	68.41	5.14	4.79	15.18	14.76	10.87	12.03
LSSMn60	69.48	67.68	4.52	4.74	10.11	9.74	15.90	17.85
LSSMn80	70.31	66.95	4.07	4.69	5.03	4.82	20.58	23.54

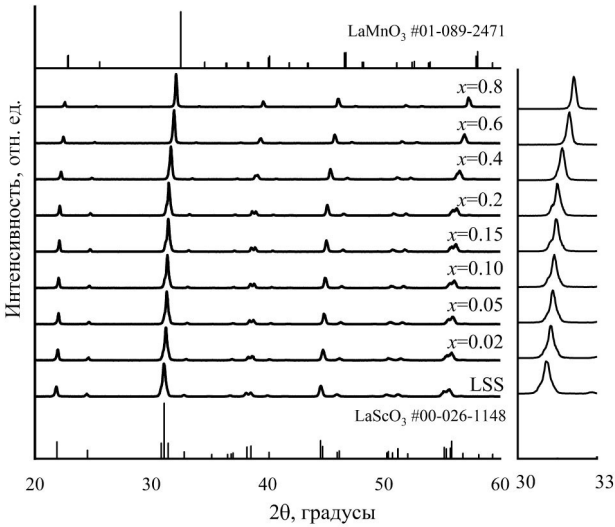


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$.

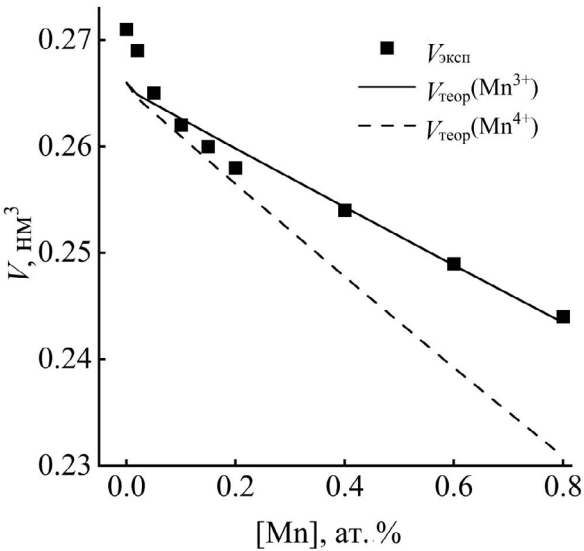
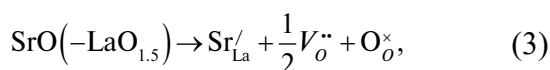


Рис. 7. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$; объем элементарной ячейки, полученный методом Ритвельда (квадратные значки); объем псевдокубической ячейки с Mn^{3+} (сплошная линия); объем псевдокубической ячейки с Mn^{4+} (пунктирная линия).

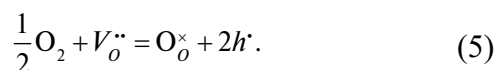
Таблица 4. Параметры кристаллической решетки образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, уточненные методом Ритвельда

Состав образцов	a , нм (± 0.0008)	b , нм (± 0.0008)	c , нм (± 0.0008)	V , нм ³ (± 0.0008)
LSS	0.581	0.815	0.571	0.271
LSSM2	0.579	0.812	0.571	0.269
LSSM5	0.577	0.809	0.569	0.265
LSSM10	0.574	0.806	0.567	0.262
LSSM15	0.572	0.804	0.566	0.260
LSSM20	0.571	0.802	0.565	0.258
LSSM40	0.567	0.798	0.563	0.254
LSSM60	0.562	0.793	0.560	0.249
LSSMn80	0.558	0.787	0.557	0.244
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ [33]	0.551	0.779	0.554	0.238

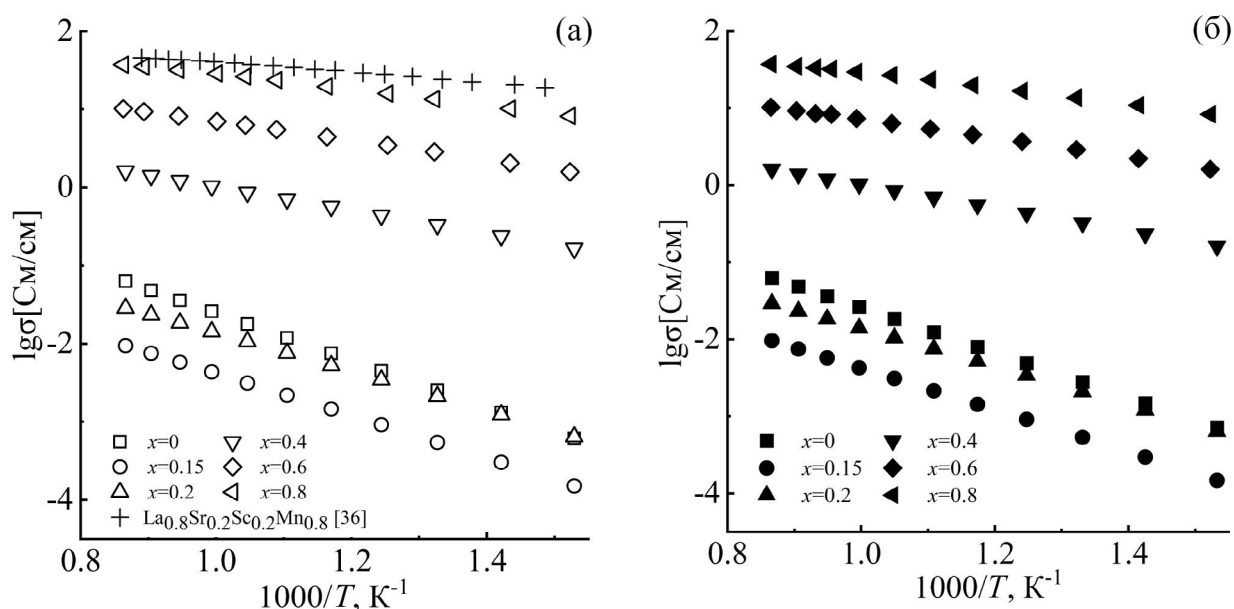
и протонной проводимостей. Такой тип проводимости обусловлен дефектной структурой, которую можно описать следующим образом: при замещении части катионов лантана на стронций происходит образование кислородных вакансий $V_o^{\bullet\bullet}$, которые при взаимодействии с водяным паром приводят к появлению протонных дефектов OH_o^+ в оксиде (3), (4):



В атмосфере сухого воздуха протекает реакция взаимодействия кислородных вакансий с кислородом воздуха с образованием электронных дефектов p -типа (электронных дырок):



При введении в соединение ионов марганца, в условиях избытка кислорода,


Рис. 8. Температурные зависимости образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере осушенного воздуха $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1$ кПа (а) и в атмосфере увлажненного воздуха $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8$ кПа (б).

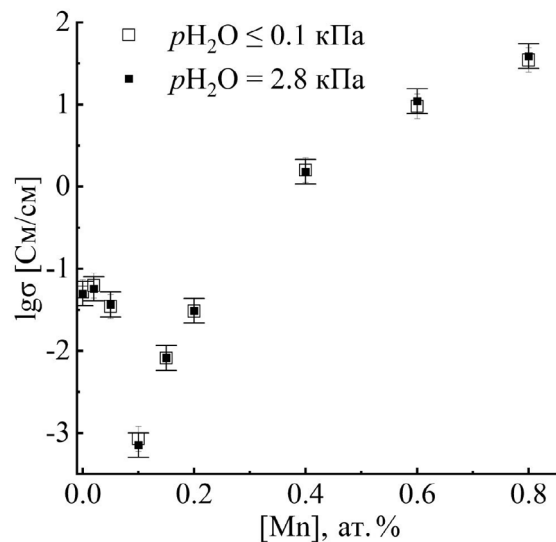
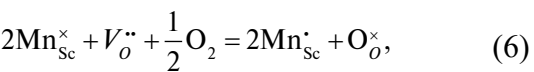


Рис. 9. Концентрационная зависимость проводимости образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ при температуре 800 °C в атмосфере осушенного воздуха ($p\text{H}_2\text{O} \leq 0.1$ кПа) и в атмосфере увлажненного воздуха ($p\text{H}_2\text{O} = 2.8$ кПа).

Таблица 5. Эффективные энергии активации проводимости $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.02\text{--}0.80$) в осушенной и увлажненной атмосферах

Параметр	x							
	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
$E_{\text{акт.}} (p\text{H}_2\text{O} \leq 0.1 \text{ кПа}), \text{ eV}$	$0.58 \pm (0.01)$	$0.57 \pm (0.01)$	$0.542 \pm (0.001)$	$0.539 \pm (0.001)$	$0.498 \pm (0.01)$	$0.30 \pm (0.01)$	$0.24 \pm (0.01)$	$0.20 \pm (0.01)$
$E_{\text{акт.}} (p\text{H}_2\text{O} \leq 2.8 \text{ кПа}), \text{ eV}$	$0.56 \pm (0.01)$	$0.58 \pm (0.01)$	—	$0.542 \pm (0.001)$	$0.50 \pm (0.01)$	$0.30 \pm (0.01)$	$0.25 \pm (0.01)$	$0.20 \pm (0.01)$

перераспределение заряда может происходить не за счет образования кислородных вакансий, а за счет окисления Mn^{3+} до Mn^{4+} по уравнению (6), что обуславливает появление электронной проводимости:



где $\text{Mn}_{\text{Sc}}^{\times}$ — катионы Mn^{3+} , занимающие позиции в кристаллической решетке; $\text{Mn}_{\text{Sc}}^{\bullet}$ — катионы Mn^{4+} , рассматриваемые как дырки с положительным элементарным зарядом. Постепенное замещение скандия на марганец приводит к увеличению количества цепочек $\text{Mn}^{3+}\text{—O}^{2-}\text{—Mn}^{4+}$, по которым осуществляется движение носителей заряда. В области низких концентраций допирования дефектная структура LSSM определяется сосуществованием и донорного, и акцепторного допирования, соотношение которых примерно равное. Исходя из литературных источников, в области больших концентраций марганца дефектная структура материалов определяет резкое

доминирование электронной проводимости [34, 35], причем авторы [34] относят $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ к проводникам p -типа, а авторы [35] объясняют электропроводность $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ скачками электронов.

Температурные зависимости электропроводности LSSM в атмосфере осушенного и увлажненного воздуха показаны на рис. 8, концентрационные зависимости проводимости представлены на рис. 9. Полученные при различной влажности кривые не демонстрируют существенных отличий для составов LSSM с малыми (0.02–0.5 ат.% Mn) количествами марганца, по сравнению с составом без Mn. Для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ также характерно слабое влияние влажности воздуха, которое подробно исследовано, при этом показано, что парциальные проводимости (протонная и дырочная) в этих материалах по-разному реагируют на повышение влажности, компенсируя друг друга: протонная растет с увеличением концентрации межзельных протонов, а дырочная уменьшается из-за снижения доступных

кислородных вакансий [31]. Аналогичные тенденции, видимо, свойственны и материалам LSSM при малых концентрациях марганца.

При концентрации Mn 10 ат. % наблюдается резкое падение значений проводимости, дальнейшее увеличение концентрации допанта приводит к существенному увеличению электропроводности, например для LSSM60 и LSSM80 на 3–4 порядка величины. Для составов с большими добавками марганца существенное влияние влажности на уровень проводимости также отсутствует, при этом, согласно уравнению (5), вклад дырочной проводимости доминирует. Нелинейный характер изменения проводимости в зависимости от концентрации марганца в материалах LSSM определяется как дефектностью структуры, так взаимодействием дефектов между собой. Необходимо дальнейшее подробное изучение дефектной структуры LSSM для объяснения природы происходящих процессов.

Энергии активации процессов переноса заряда для материалов всего ряда допирования представлены в табл. 5. Увеличение общей проводимости и уменьшение энергии активации для составов с повышением концентрации марганца также свидетельствуют об увеличении вклада дырочной проводимости.

Авторами [35] представлены исследования электропроводности $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере воздуха (рис. 8а, обозначены крестиками). Видно, что данные по уровню и характеру проводимости сопоставимы, небольшие расхождения связаны с влажностью газовой фазы, которую авторы не указывают, а также за счет отклонения в концентрации стронция, что формирует большую дефектность структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано влияние концентрации марганца на процессы фазообразования, спекаемость и микроструктуру материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (где $x = 0-0.8$). Разработана методика синтеза с варьированием режимов термообработки в зависимости от состава, и получен непрерывный ряд твердых растворов с заданной микроструктурой керамики. Исследовано влияние уровня замещения В-подрешетки на электротранспортные свойства полученных материалов. Показано, что проводимость материалов в зависимости от концентрации марганца увеличивается нелинейно, что может быть объяснено сменой преобладающего

типа переноса заряда. Причины нелинейного поведения электропроводности будут подробно изучены в дальнейших работах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonanos, N., Knight, K., and Ellis, B., Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell application, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 79, p. 161.
2. Kim, J., Sengodan, S., Kim, S., Kwon, O., Bu, Y., and Kim, G., Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage, *Renew Sust Energ Rev.*, 2019, vol. 109, p. 606.
3. Nomura, K. and Tanase, S., Electrical behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{MO}_{3-\delta}$ ($M = \text{Al, Ga, Sc, In, and Lu}$) perovskites, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 98, p. 229.
4. Lybye, D., Poulsen, F.-W., and Mogensen, M., Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 128, p. 91.
5. Kasyanova, A.V., Rudenko, A.O., Lyagaeva, Y.G., and Medvedeva, D.A., Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures, *Membr. Membr. Technol.*, 2021, vol. 3, p. 73.
6. Wang, X., Peng, X., Ran, H., Lin, B., Ni, J., Lin, J., and Jiang, L., Influence of Ru Substitution on the Properties of LaCoO_3 Catalysts for Ammonia Synthesis: XAFS and XPS Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, vol. 57, p. 17375.
7. Zakharov, D.M., Zhuravlev, N.A., Denisova, T.A., Belozero, A.S., Stroeve, A.Y., Vovkotrub, E.G., Farlenkov, A.S., and Ananyev, M.V., Catalytic methane activation over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ proton-conducting oxide surface: a comprehensive study, *J. Catalysis*, 2021, vol. 394, p. 67.
8. Bispo, A., Morais, A., Calado, C., Mazali, I., and Sigoli, F., Lanthanide-doped luminescent perovskites: A review of synthesis, properties, and applications, *J. Luminesc.*, 2022, vol. 252, p. 119406.
9. Park, J., Wu, Y., Saidi, W., Chorpene, B., and Duan, Y., First-principles exploration of oxygen vacancy impact on electronic and optical properties of $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($A = \text{La, Sr; B} = \text{Cr, Mn}$) perovskites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22/46, p. 27163.
10. Wei, H., Chen, X., Wu, Y., and Cao, B., Controlling the electronic and magnetic properties in epitaxial $\text{LaMnO}_3/\text{LaScO}_3$ superlattices, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, vol. 55, p. 495112.

11. Okuyama, Y., Kozai, T., Ikeda, S., Matsuka, M., Sakaid, T., and Matsumoto, H., Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO_3 ($M = \text{Al, Sc, In, Yb, Y}$), *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 125, p. 443.
12. Nomura, K., Takeuchi, T., Kamo, S., Kageyama, H., and Miyazaki, Y., Proton conduction in doped LaScO_3 perovskites, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 553.
13. Горелов, В.П., Строева, А.Ю. Протонные твердые электролиты на основе LaScO_3 . *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1044. [Gorelov, V.P. and Stroeve, A. Yu., *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol.48, p. 949.]
14. Plekhanov, M., Kuzmin, A., Tropin, E., Korolev, D., and Ananyev, M., New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes, *J. Power Sources*, 2020, vol. 449, p. 227476.
15. Fujii, H., Katayama, Y., Shimura, T., and Iwahara, H., Protonic conduction in perovskite-type oxide ceramics based on LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm or Gd}$) at high temperature, *J. Electroceram.*, 1998, vol. 2, p. 119.
16. Lesnichyova, A., Stroeve, A., Belyakov, S., Farlenkov, A., Shevyrev, N., Plekhanov, M., Khromushin, I., Aksenova, T., Ananyev, M., and Kuzmin, A., Water Uptake and Transport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_{3-x}$ Proton-Conducting Oxides, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 2219.
17. Строева, А.Ю., Горелов, В.П. Природа проводимости в перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x}$ ($x=0.01\div 0.15$) в окислительных и восстановительных условиях. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1184. [Stroeve, A. Yu. and Gorelov, V.P., *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 1079.]
18. Kim, K.H., Lee, H., and Lee, L., Proton conduction in $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{2.8}$ cubic perovskite, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 144, p. 109.
19. Hyoung, K., Hye, L., Kim, L., Kim, S., and Lee, H.L., Phase formation and electrical conductivity of Ba-doped LaScO_3 , *Japan J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, p. 5025.
20. Carda, M., Budac, D., Paidar, M., and Bouzek, K., Current trends in the description of lanthanum strontium manganite oxygen electrode reaction mechanism in a high-temperature solid oxide cell, *Curr. Opinion in Electrochem.*, 2022, vol. 31, p. 100852.
21. Zheng, Y., Zhang, C., Ran, R., Cai, R., Shao, Z., and Farrusseng, D., A new symmetric solid-oxide fuel cell with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as both the anode and cathode, *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, p. 1165.
22. Su, C., Wu, Y., Wang, W., Zheng, Y., Ran, R., and Shao, Z., Assessment of nickel cermet and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ as solid-oxide fuel cell anodes operating on carbon monoxide fuel, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1333.
23. Plekhanov, M., Thomä, S. L., Zobel, M., Cuello, G., Fischer, H., Raskovalov, A., and Kuzmin, A., Correlating Proton Diffusion in Perovskite Triple-Conducting Oxides with Local and Defect Structure, *Chem. Mater.*, 2022.
24. Mizusaki, J., Yonemura, Y., Kamata, H., Ohyama, K., Mori, N., Takai, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Naraya, K., Sasamoto, T., Inaba, H., and Hashimoto, T., Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 167.
25. Jiang, S.P., Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review, *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, p. 6799.
26. Dai, H., Yin, Y., Li, X., Ma, C., Chen, Z., Hua, M., and Bi, L., A new Sc-doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode allows high performance for proton-conducting solid oxide fuel cells, *Sustainable Mater. and Technol.*, 2022, vol. 32, p. 00409.
27. Rietveld, H.M., The Rietveld Method: A retrospection, *Z. für Kristallographie*, 2010, vol. 225, p. 545.
28. Toby, B.H. and Von Dreele, R.D., GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallography*, 2013, vol. 46, p. 544.
29. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, 1976, vol. 32, p. 751.
30. Luo, X., Yang, Y., Yang, Y., Tian, D., Lu, X., Chen, Y., Huang, Q., and Lin, B., Reduced-temperature redox-stable LSM as a novel symmetrical electrode material for SOFCs, *Acta Electrochim.*, 2018, vol. 260, p. 121.
31. Kuzmin, A.V., Stroeve, A. Yu., Gorelov, V.P., Novikova, Yu.V., Lesnichyova, A.S., Farlenkov, A.S., and Khodimchuk, A.V., Synthesis and characterization of dense proton-conducting $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x}$ ceramics, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 1130.
32. Ghosh, A., Sahu, A.K., Gulnar, A.K., and Suri, A.K., Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite, *Scripta Mater.*, 2005, vol. 52, p. 1305.
33. Mori, T., Inoue, K., and Kamegashira, N., Phase behavior in the system $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{(5+x)/2}$ ($x=0.8-1.0$) with trivalent state of manganese ion, *J. Alloys and Compounds*, 2000, vol. 308, p. 87.
34. Darvish, S., Sabarou, H., Saxena, S., and Zhong, Y., Quantitative defect chemistry analysis and electronic conductivity prediction of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ perovskite, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. 134.
35. Gua, H., Zheng, Y., Ran, R., Shao, Z., Jina, W., Xua, N., and Ahn, J., Synthesis and assessment of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ as cathodes for solid-oxide fuel cells on scandium-stabilized zirconia electrolyte, *J. Power Sources*, 2008, vol. 183, p. 471.

УДК 544.344.015.3+544.344.015.032.1+549.641.1

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ОКСИДА $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ¹

© 2024 г. Р. Д. Гуськов^{a,*}, М. П. Попов^a, И. В. Ковалев^a, А. П. Немудрый^a

^a Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Данная работа посвящена изучению термодинамических характеристик и фазовой стабильности оксидов со структурой перовскита с использованием как классических, так и оригинального методов изучения соединений подобного состава. В качестве объекта исследования был выбран оксид со смешанной кислород-электронной проводимостью $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$, полученный методом твердофазного синтеза. Установлен стехиометрический диапазон данного состава при температурах 600–900 °С в области парциального давления кислорода до $3 \cdot 10^{-4}$ атм. Рассчитан химический потенциал кислорода в газовой фазе, а также зависимости парциальной молярной энтальпии и энтропии кислорода в оксиде в области нестехиометрии $\delta = 0.01–0.012$.

Ключевые слова: оксиды, перовскиты, смешанная кислород-электронная проводимость, термодинамические характеристики, квазиравновесные процессы, выделение кислорода

DOI: 10.31857/S0424857024010025, EDN: GNPTOJ

STUDY OF THE PHASE STABILITY OF $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ OXIDE WITH MIXED OXYGEN-ELECTRON CONDUCTIVITY

© 2024 г. R. D. Guskov^{a,*}, M. P. Popov^a, I. V. Kovalev^a, A. P. Nemudry^a

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

This work is devoted to the study of thermodynamic characteristics and phase stability of oxides with a perovskite structure using both classical and original methods for studying compounds of similar composition. An oxide with mixed oxygen-electron conductivity $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ obtained by solid-phase synthesis was chosen as the object of research. The stoichiometric range of this composition has been established at temperatures of 600 – 900 °C in the region of oxygen partial pressure up to $3 \cdot 10^{-4}$ atm. The chemical potential of oxygen in the gas phase is calculated, as well as the dependences of the partial molar enthalpy and entropy of oxygen in the oxide in the nonstoichiometry range $\delta=0.01 – 0.012$.

Keywords: oxides, perovskites, mixed oxygen-electron conductivity, thermodynamic characteristics, quasi-equilibrium processes, oxygen release

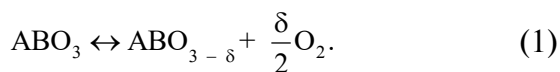
¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью (**СКЭП**), привлекают внимание исследователей благодаря их необычным физическим и химическим свойствам и, как следствие, возможности их применения в различных областях промышленности и энергетике. В данных соединениях сочетаются такие свойства, как высокое магнетосопротивление [1, 2], сегнетоэлектричество [3], сверхпроводимость при высоких температурах [4], а также высокая каталитическая активность и проводимость по кислороду [5]. Благодаря такому широкому разнообразию различных свойств, перовскиты могут быть использованы в качестве электродов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [6, 7], кислородных сенсоров [8, 9], мембран для сепарации кислорода из воздуха [10, 11] или каталитической конверсии метана [12].

После обнаружения в 1985 г. аномально высокой кислородной проводимости в соединении $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ группой японских ученых (Y. Teraoka и др.) [13] многие исследователи сосредоточили свое внимание на модификации этого состава, путем замещения катионов А и В подрешетки с целью как увеличения транспортных характеристик, так и улучшения фазовой стабильности [14–16].

Важнейшей характеристикой, определяющей структурные особенности, фазовый состав и транспортные свойства перовскитов со смешанной кислород-электронной проводимостью, является их кислородная нестехиометрия – δ [17]. Данная величина является функцией от температуры и парциального давления кислорода и может достигать до 25% относительно идеального ABO_3 состава при низких $p\text{O}_2$ и высоких температурах. Подобное отклонение от идеального состава перовскита можно представить в общем виде как



Стоит отметить, что кислородный транспорт в подобных материалах осуществляется за счет возникновения градиента химического потенциала кислорода в оксиде, который при достижении равновесия в процессе выделения кислорода из оксида становится равным химическому потенциалу кислорода в окружающем газе.

$$\mu_{\text{O}}^{\text{ABO}_{3-\delta}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}. \quad (2)$$

Для расчета термодинамических параметров системы, определения состава и границ устойчивости фаз используется равновесная зависимость кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода. В качестве методов исследования данной зависимости используют методы термогравиметрии [18], кулонометрического титрования [19], нейтронной дифракции [20] и т.д. Большинство используемых на сегодняшний день методов позволяет измерять только относительное изменение кислородной нестехиометрии, а также зачастую требуют дорогостоящего и сложного оборудования. Для определения абсолютных значений кислородной нестехиометрии используется окислительно-восстановительное титрование [21] или волкуметрический метод [22], а также метод восстановления образца водородом в термогравиметрической установке [34].

В данной работе рассматривается оксид $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (**LSM**), который является модификацией манганита лантана LaMnO_3 . Начиная с работ G.H. Jonker и J.H. Van Santen, вышедших в далеком 1950 г. [23, 24], было опубликовано множество работ по соединениям $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с различным содержанием допанта А-подрешетки [25–27]. В работах 1989–1990 гг. авторов J.H. Kuo и H.U. Anderson были представлены результаты исследований окислительно-восстановительного поведения и фазовых составов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0–0.2$) [28, 29]. Авторы утверждают, что в ряде этих составов прослеживается три области стехиометрии кислорода: избыток кислорода, недостаток или стехиометрия, а их окислительно-восстановительные реакции являются обратимыми. Также фазовая устойчивость к восстановлению манганита лантана лежит в области высоких парциальных давлений кислорода при повышении температуры и/или концентрации допанта. Исходя из данных термогравиметрии, в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1–0.2$) практически не наблюдается изменения содержания кислорода при температурах от 1000–1200 °С и $p\text{O}_2 = 10^{-3}–10^{-7}$ атм (стехиометрический коэффициент $\delta \approx 3$).

Таким образом, данная работа посвящена изучению фазовой стабильности оксида $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ с помощью оригинального метода квазиравновесного выделения кислорода (**КРВК**), разработанного в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск [30]. Также одной

из поставленных задач является апробация метода КРВК для исследований в области термодинамики и фазовой стабильности, сравнение с другими методами, а также с имеющимися литературными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Оксид $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) получен твердофазным методом путем смешения прекурсоров в стехиометрических соотношениях. Реагенты предварительно были отожжены при 600 °С в течение 5 ч для удаления влаги в муфельной печи *СНОЛ 6/12* (ООО “О.З. ВНИИЭТО”, Россия). В качестве реагентов использовались оксиды лантана (получен прокаливанием при 1150 °С лантана углекислого 6-водного “х. ч.”) и марганца (“х. ч.”), а также карбонат стронция (“ч. д. а.”) (АО “Вектон”, Россия). Гомогенизация производилась в планетарной мельнице *АГО-2* (ООО “НПО НОВИЦ”, Россия) в течение 1 мин в этаноле при соотношении компонентов спирт : продукт = 1 мл : 1 мг. Полученную смесь оксидов прокаливали при температуре 900 °С в течение 6 ч для частичного удаления побочных газообразных продуктов и увеличения удельной площади реакции, после чего снова помещали в мельницу *АГО-2* для измельчения и гомогенизации в течение 10 мин.

Далее образец спрессовывали и спекали в печи при температуре 1400 °С в течение 6 ч.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Фазовый состав оценивали с помощью порошкового рентгенофазового анализа на дифрактометре *D8 Advance (Bruker, Германия)*, используя высокоскоростной детектор *LynxEye (Cu K_α -излучение)*. Съемка проводилась в диапазоне 2θ от 20 до 90° с шагом 0,02° и временем накопления 0,5 с. Анализ полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения *Search Match, Find It, Tonaз* и метода Ритвельда.

Дифференциальный термический анализ

Данные по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии были получены на термоаналитическом комплексе *Netzsch STA 449 F1 JUPITER* в температурном диапазоне 25–1000 °С со скоростью нагрева 5–20 град/мин в атмосфере аргон-кислород (80 : 20) со скоростью подачи газовой смеси 50 мл/мин.

Квазиравновесное выделение кислорода

Для изучения зависимостей парциального давления кислорода от нестехиометрии использовали оригинальную установку с проточным реактором, схема которой представлена на рис. 1. Измерения

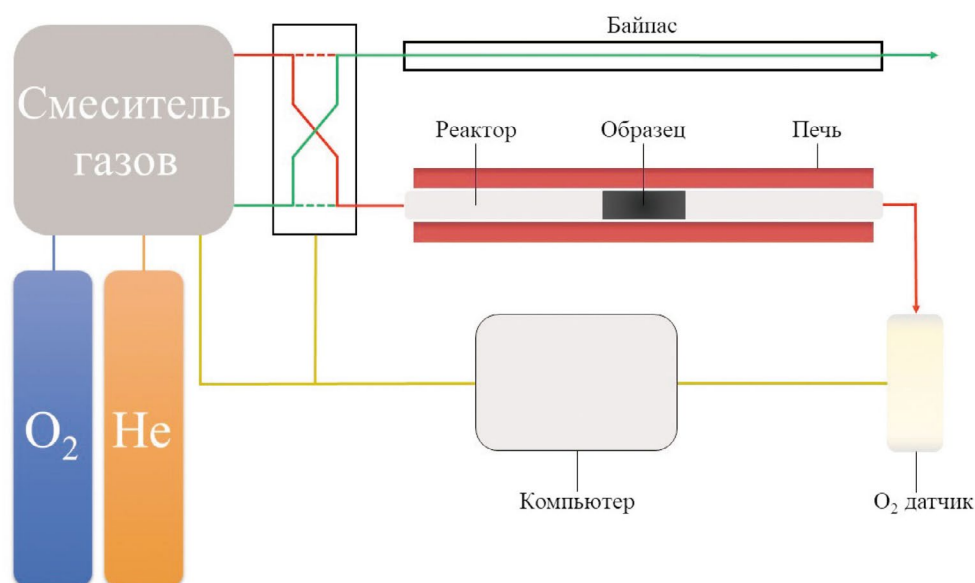


Рис. 1. Схема установки для измерения зависимостей парциального давления кислорода от нестехиометрии оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью.

проводились в температурном диапазоне 600–900 °С (с шагом в 50 °С).

Порошкообразный образец (масса = 0.7455 г, фракция 64–150 мкм) помещали в кварцевый реактор и выдерживали при заданной температуре и парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 0.2$ атм (смесь He/O_2) в потоке газа с расходом $J = 50$ мл/мин в течение 1.5 ч. Затем с помощью коммутатора газовых потоков смесь газов заменялась на чистый гелий с таким же объемным расходом. Парциальное давление кислорода на выходе из реактора фиксировалось с помощью кислородного датчика на основе стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония, согласно уравнению

$$\ln \frac{p_{O_2}}{p_0} = - \frac{4F}{RT} (E - E_t), \quad (3)$$

где p_0 – парциальное давление кислорода на воздухе; R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея; E , E_t – напряжение и термо-ЭДС датчика соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

По данным рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, образец, спеченный при 1400 °С, является монофазным и имеет структуру ромбоэдрически искаженного перовскита с пространственной группой $R\bar{3}c$ и параметрами решетки

$a = b = 5,508(3)$ Å, $c = 13,373$ Å, что согласуется с литературными данными по данному составу [31]. Факторы структурной сходимости составили: $R_{wp} = 5.7$, $R_{exp} = 3.44$, $R_p = 4.36$, $X^2 = 1.66$.

Результаты рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда приведены на рис. 2.

Дифференциальный термический анализ

При проведении дифференциального термического анализа образец был предварительно нагрет до 1000 °С для устранения посторонних веществ с поверхности и влаги из объема. На рис. 3 изображены данные термогравиметрического анализа (ТГ) при охлаждении от 1000 до 100 °С. В данном сегменте наблюдается увеличение массы образца на 0,087%, что связано с незначительным поглощением кислорода из газовой смеси с явным экзотермическим эффектом. Последующее нагревание до 800 °С сопровождается потерями 0.042 мас.%, что демонстрирует низкую десорбционную способность данного состава по кислороду. При этом, судя по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), проявляется характерный для процесса выделения кислорода эндотермический эффект.

Стехиометрия состава LSM

С помощью установки, описанной в предыдущем разделе, были получены зависимости парциального давления кислорода от времени. Исходя из литературных данных [32], где авторами J. Mizusaki и др. с помощью методов йодометрии и кулонометрического титрования была установлена стехиометрия

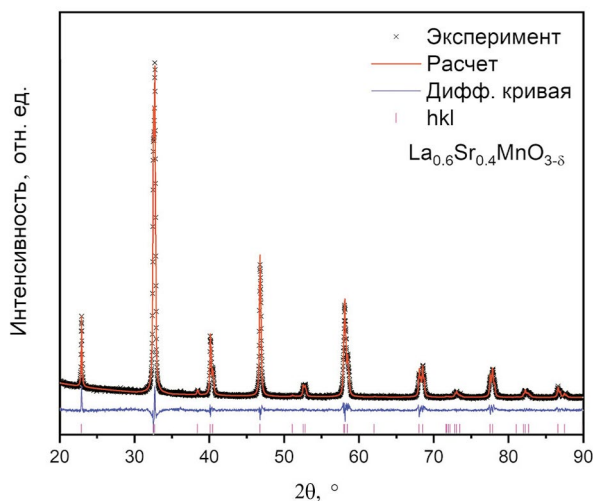


Рис. 2. Дифрактограмма состава $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$, полученная при комнатной температуре, рассчитанная по методу Ритвельда.

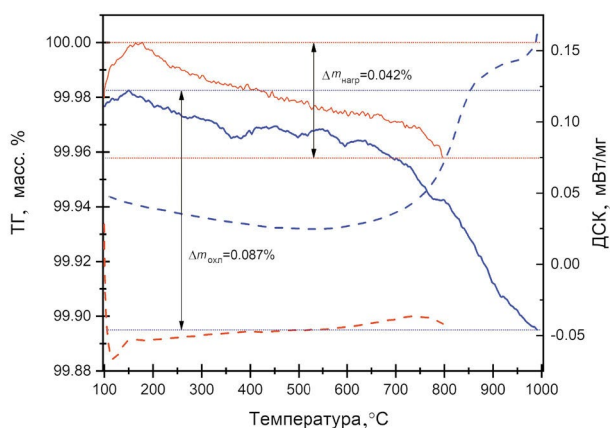


Рис. 3. Термогравиметрические кривые состава $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ (синей линией обозначено первичное охлаждение, красной – вторичный нагрев); данные дифференциальной сканирующей калориметрии (пунктирные линии: синяя – данные теплового потока при охлаждении, красная – при нагревании).

состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении, исходная стехиометрия состава была принята за $\delta = 0$. В таком случае атомы Mn в данном оксиде будут иметь степень окисления $\text{Mn}^{+3} / \text{Mn}^{+4}$.

Таким образом, на основе полученных зависимостей $p\text{O}_2$ от времени были построены расчетные зависимости нестехиометрии $3 - \delta$ от парциального давления кислорода и температуры (рис. 4) состава LSM. В работе [32] авторы делают предположение, что в области нестехиометрии $\delta < 0.0225$ кислородные вакансии располагаются не случайным образом, а в определенных кислородных позициях, что, вероятно, связано с кристаллографическими искажениями решетки. Как видно из графика, на некоторых участках увеличивается угол наклона линии $\delta - p\text{O}_2$ при $\lg p\text{O}_2 \approx -3.25 \dots -3.4$ [атм], что, вероятно, и связано с выделением слабосвязанного кислорода из системы. Данное предположение основано на работе [36] авторов A.N. Nadeev и др., в которой, как утверждается, слабосвязанный кислород локализован в кристаллической структуре перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Данный тип кислорода начинает выделяться при $\sim 400^\circ\text{C}$. Также в работе [37] авторов Н. Агаи и др. упоминается, что абсорбированный слабосвязанный кислород играет важную роль в реакциях каталитического окисления метана с помощью оксидов La-Mn (в том числе и $\text{La}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$) и выходит из оксида при нагревании. Как видно из рис. 4, при 900°C наблюдается

выравнивание графика, которое можно связать с тем, что большая часть слабосвязанного кислорода вышла из системы, а дальнейшее изменение стехиометрии происходило в обычном режиме. Предполагаемая область выделения слабосвязанного кислорода более наглядно отражена на трехмерном графике зависимости стехиометрии состава оксида от парциального давления кислорода и температуры, изображенном на рис. 5.

Термодинамика оксида LSM

На основании полученных изотермических диаграмм “ $\lg p\text{O}_2 - 3 - \delta - T$ ” для LSM были рассчитаны термодинамические факторы TFO (Γ_{O}) и TFV (Γ_{V}), которые в дальнейших кинетических исследованиях будут использованы для расчета равновесных значений химической диффузии кислородных вакансий и самодиффузии кислорода, а также равновесной константы поверхностного обмена (рис. 6).

Данные факторы связаны с концентрацией и парциальным давлением кислорода по уравнениям (4) и (5)

$$\Gamma_{\text{O}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln p\text{O}_2}{\partial \ln C}, \quad (4)$$

$$\Gamma_{\text{V}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln p\text{O}_2}{\partial \ln C_{\text{V}}}, \quad (5)$$

где C_{V} — концентрация кислородных вакансий.

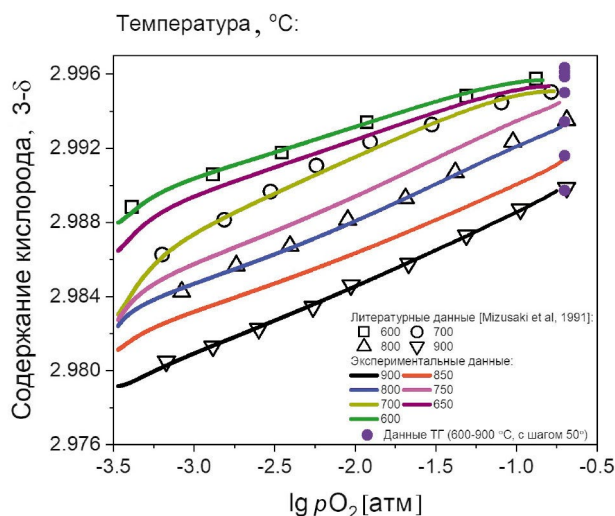


Рис. 4. Зависимости нестехиометрии состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при разных температурах; данные термогравиметрического анализа при $p\text{O}_2 = 0.2$ атм; литературные данные Mizusaki et. al. [32].

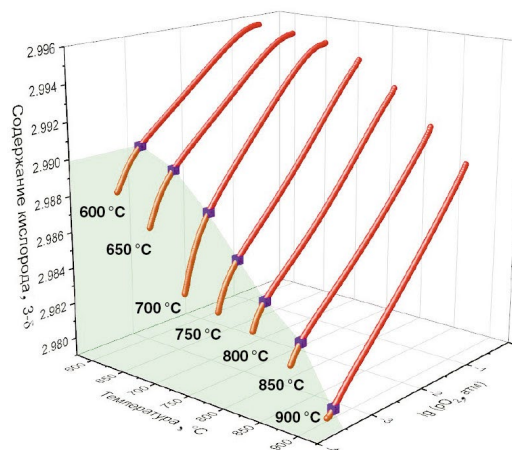


Рис. 5. 3D-Зависимости нестехиометрии состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при разных температурах; фиолетовыми кубами обозначены точки границы области с интенсивным выделением слабосвязанного кислорода, область выделена зеленым цветом.

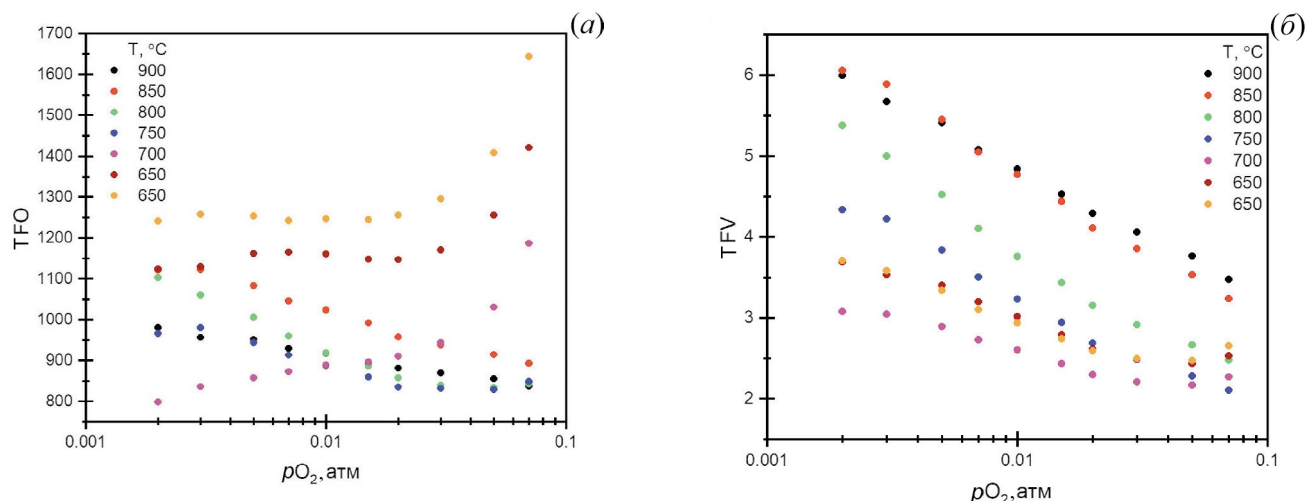


Рис. 6. Термодинамические факторы TFO (а) и TFV (б), полученные из равновесных изотермических симостей $\lg pO_2 - 3 - \delta - T$.

Говоря о термодинамике, нельзя не упомянуть одну из существенных термодинамических характеристик, характеризующих равновесие оксида с газовой фазой. Как известно, в равновесных условиях химический потенциал кислорода в оксиде эквивалентен химическому потенциалу кислорода в газовой фазе. Он может быть выражен как функция от парциального давления кислорода в газовой фазе, согласно уравнению

$$\mu_{O_2}^{\text{oxide}} = \mu_{O_2}^{\text{gas}} = \mu_0(T) + RT \ln pO_2, \quad (6)$$

где $\mu_0(T)$ — стандартный химический потенциал кислорода, рассчитываемый согласно работе [33]. Рассчитанный химический потенциал кислорода в оксиде показан на рис. 7.

На графике обозначена изостехиометрическая область оксида при разных температурах. В данной области изостехиометрии ($3 - \delta = \text{const}$) были рассчитаны парциальные молярные энтальпия ($H(\delta)$) и энтропия ($S(\delta)$) кислорода в оксиде с использованием зависимости Гиббса-Гельмгольца, согласно уравнениям:

$$H(\delta) = -T^2 \left(\frac{\partial \mu_{O_2}^{\text{ox}}(\delta)/T}{\partial T} \right), \quad \delta = \text{const}, \quad (7)$$

$$S(\delta) = - \left(\frac{\partial \mu_{O_2}^{\text{ox}}(\delta)/T}{\partial T} \right), \quad \delta = \text{const}. \quad (8)$$

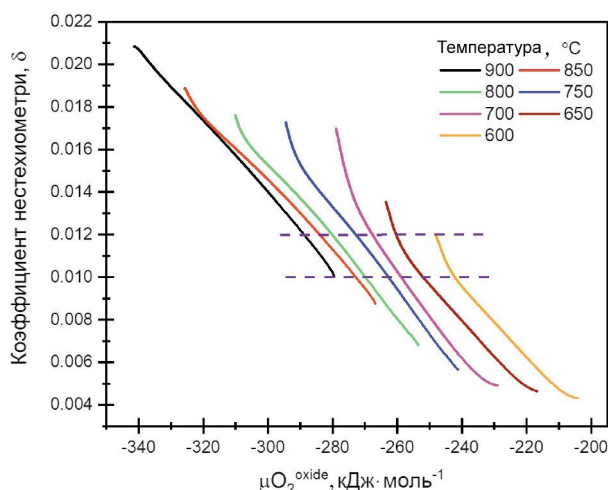


Рис. 7. Стехиометрия оксида LSM как функция от химического потенциала кислорода в оксиде. Пунктирной линией обозначена изостехиометрическая область ($\delta = 0.01-0.012$) состава при разных температурах.

Рассчитанные значения $H(\delta)$ и $S(\delta)$ представлены на рис. 8. Известно, что энергия активации кислородного обмена зависит от содержания кислорода в оксиде. Она увеличивается при снижении нестехиометрии оксида, в то время как энтальпия кислорода также увеличивается [35]. Однако, ввиду низкого диапазона изменения нестехиометрии ($\delta = 0.01-0.012$), изменения энтропии и энтальпии практически не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом КРВК получены зависимости нестехиометрии состава $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ от парциального

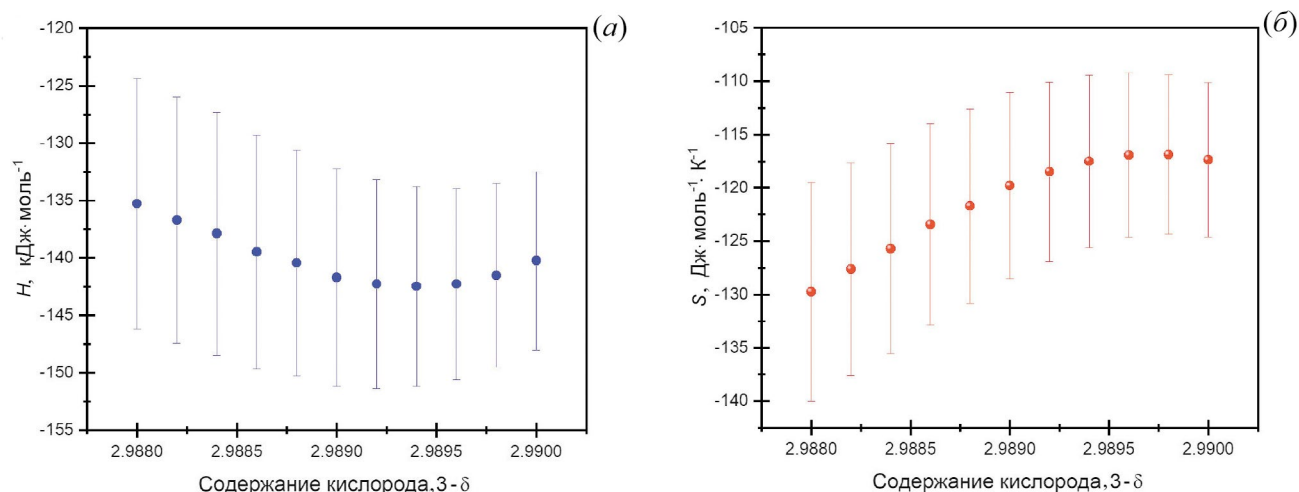


Рис. 8. Зависимости парциальной молярной энтальпии ($H(\delta)$) и энтропии ($S(\delta)$) кислорода в оксиде LSM от его стехиометрии в изостехиометрическом диапазоне $\delta = 0.01\text{--}0.012$.

давления кислорода в области температур $600\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и парциальных давлений кислорода $2 \cdot 10^{-1}\text{--}3 \cdot 10^{-4}$ атм для нестехиометрического оксида $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ со смешанной кислород-электронной проводимостью. Из полученных кривых $3 - \delta - \ln p\text{O}_2$ рассчитаны термодинамические параметры оксида, в том числе химический потенциал кислорода в оксиде, молярные энтальпия и энтропия. Показано, что изотермы $3 - \delta - \ln p\text{O}_2$ имеют практически линейный вид в достаточно широком диапазоне температур и давлений. Предположение о том, что наблюдаемое в эксперименте увеличение скорости изменения стехиометрии при $\lg p\text{O}_2 \approx -3.25\text{--}-3.4$ [атм] до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть связано с выделением слабосвязанного кислорода из системы, подтверждается литературными данными, однако для доказательства этой теории необходимы дальнейшие исследования с подключением новых экспериментальных методов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–73–10200, <https://rscf.ru/project/22–73–10200/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McCormack, M., Jin, S., Teifel, T. H., Fleminf, R. M., Philips, J. M., and Ramwsh, R., Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 64, no. 22, p. 3045.
- Теплых, А.Е., Пирогов, А.Н., Меньшиков, А.З., Базуев, Г.В. Кристаллическая структура и магнитное состояние перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$. *Физика твердого тела*. 2000. Т. 42. № 12. С. 2175. [Teplikh, A.E., Pirogov, A.N., Men'shikov, A.Z., and Bazuev, G. V., Crystal structure and magnetic state of perovskites $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$, *Phizika tvordogo tela* (in Russian), 2000, vol. 42, p. 2175.]
- Lein, H.L., et al., 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.
- Смоликов, Ю.И., Шепелев, Ю.Ф., Левин, А.А. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводников. *Журн. неорганич. химии*. 1989. Т. 34. С. 2451. [Smolikov, Yu. I., Shepelev, Yu. F., and Levin, A.A., Structural features of high-temperature superconductors, *Zhurnal neorganicheskoy khimii* (in Russian), 1989, vol. 34, p. 2451.]
- Kharton, V. V., Patrakeev, M. V., Waerenborgh, J.C., Sobyenin, V. A., Veniaminov, S. A., Yaremchenko, A.A., Gaczynski, P., Belyaev, V. D., Semin, G. L., and Frade, J. R., Methane oxidation over perovskite-related ferrites: Effects of oxygen nonstoichiometry, *Solid State Sci.*, 2005, vol. 7, no. 11, p. 1344.
- Medvedev, D.A., et al., Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes, *Prog. Mater. Sci.*, 2016, vol. 75, p. 38.
- Fan, L., Zhu, B., Su, P. C., and He, C., Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: recent advances, challenges and opportunities, *Nano Energy*, 2018, vol. 45, p. 148.
- Arakawa, T., Kurachi, H., and Shiokawa, J., Physicochemical properties of rare earth perovskite

- oxides used as gas sensor material, *J. Mater. Sci.*, 1985, vol. 20, no. 4, p. 1207.
9. Shimizu, Y., et al., Enhancement of humidity sensitivity for perovskite-type oxides having semiconductivity, *Chem. Lett.*, 1985, vol. 14, no. 7, p. 917.
 10. Liu, S. and Gavallas, G. R., Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 246, no. 1, p. 103.
 11. Shimizu, Y., Shimabukuro, M., Arai, H., and Seiyama, T., Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 258, no. 1–2, p. 1.
 12. Wang, H.H., Tablet, C., Schiestel, T., Werth, S., and Caro, J., Partial oxidation of methane to syngas in a perovskite hollow fiber membrane reactor, *Catal. Commun.*, 2006, vol. 7, p. 907.
 13. Teraoka, Y., Zhang, H. M., Furukawa, S., and Yamazoe, N., Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 1985, p. 1743.
 14. Tikhonovich, V. N., Zharkovskaya, O. M., Naumovich, E. N., Bashmakov, I. A., Kharton, V. V., and Vechev, A.A., Oxygen nonstoichiometry of Sr(Co, Fe)O_{3-δ} based perovskites: I. Coulometric titration of SrCo_{0.85}Fe_{0.10}Cr_{0.05}O_{3-δ} by the two-electrode technique, *Solid State Ion.*, 2003, vol. 160, p. 259.
 15. Kharton, V. V., Kovalevsky, A. V., Tshipis, E. V., Viskup, A. P., Naumovich, E. N., Jurado, J. R., and Frade, J.R., Mixed conductivity and stability of A-sitedeficient Sr(Fe, Ti)O_{3-δ} perovskites, *J. Solid State Electrochem.*, 2002, vol. 7, p. 30.
 16. Lu, H., Son, S. H., Kim, J. P., and Park, J. H., A Fe/Nb co-doped Sr(Co_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1})O_{3-δ} perovskite oxide for air separation: Structural, sintering and oxygen permeating properties, *Mater. Lett.*, 2011, vol. 65, p. 702.
 17. Karen, P., Nonstoichiometry in oxides and its control, *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, no. 10, p. 3167.
 18. Liu, L. M., Lee, T. H., Qiu, L., Yang, Y. L., and Jacobson, A. J., A thermogravimetric study of the phase diagram of strontium cobalt iron oxide SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, *Mater. Res. Bull.*, 1996, vol. 31, p. 29.
 19. Patrakeev, M. V., Leonidov, I. A., and Kozhevnikov, V.L., Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 931.
 20. McIntosh, S., Vente, J. F., Haije, W. G., Blank, D. H. A., and Bouwmeester, H. J. M., Oxygen stoichiometry and chemical expansion of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} measured by in situ neutron diffraction, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2187.
 21. Захарчук, Н. Ф., Федина, Т. П., Борисова, Н.С. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1991. Т. 45. № 7. С. 1391. [Zakharchuk, N. F., Fedina, T. P., and Borisova, N. S., Determination of oxygen in HTS materials by iodometry. New opportunities and prospects of the method, *Sverkhprovodimost': fizika, khimiya, tekhnika* (in Russian), 1991, vol. 45, no. 7, p. 1391.]
 22. Liu, L., Dong, C., Zhang, J., Chen, H., & Chen, L., A simple volumetric method for oxygen content determination in high-Tc doped YBCO compositions, *Physica C: Superconductivity*, 2002, vol. 383, no. 1–2, p. 17.
 23. Jonker, G. H. and Van Santen, J. H., Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica*, 1950, vol. 16, no. 3, p. 337.
 24. Van Santen, J. H. and Jonker, G. H., Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica*, 1950, vol. 16, no. 7, p. 599.
 25. Wollan, E. O. and Koehler, W. C., Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃, *Phys. rev.*, 1955, vol. 100, no. 2, p. 545.
 26. Matsumoto, G., Study of (La_{1-x}Cax)MnO₃. I. Magnetic Structure of LaMnO₃, *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, vol. 29, no. 3, p. 606.
 27. Tanaka, J., Umehara, M., Tamura, S., Tsukioka, M., & Ehara, S., Study on Electric Resistivity and Thermoelectric Power in (La_{0.8}Ca_{0.2})MnO_{3-y}, *J. Phys. Soc. Japan*, 1982, vol. 51, no. 4, p. 1236.
 28. Kuo, J. H., Anderson, H. U., and Sparlin, D. M., Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO₃ nonstoichiometry and defect structure, *J. Solid State Chem.*, 1989, vol. 83, no. 1, p. 52.
 29. Kuo, J. H., Anderson, H. U., and Sparlin, D. M., Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO₃: Defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power, *J. Solid State Chem.*, 1990, vol. 87, no. 1, p. 55.
 30. Попов, М.П., Старков, И.А., Чижик, С.А., Бычков, С.Ф., Немудрый, А.П. Кислородный обмен в нестехиометрических оксидах со смешанной проводимостью: новые экспериментальные методики и методология получения/анализа равновесных и кинетических данных, Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2019. 135 с. [Popov, M. P., Starkov, I. A., Chizhik, S. A., Bychkov, S. F., and Nemudry, A. P., Oxygen exchange in nonstoichiometric oxides with mixed conductivity: new experimental techniques and methodology for obtaining/analyzing equilibrium and kinetic data, Novosibirsk: Izdatel'stvo Sibirskogo Otdeleniya RAN, 2019. 135 p.]
 31. Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G., and Tokura, Y., Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃, *Phys. rev. B*, 1995, vol. 51, no. 20, p. 103.
 32. Mizusaki, J. and Tagawa, H., Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}, *Solid State Ion*, 1991, vol. 49, p. 111.
 33. Lankhorst, M. H. R., Bouwmeester, H. J. M., and Verweij, H., High-temperature coulometric titration of

- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$: evidence for the effect of electronic band structure on nonstoichiometry behavior, *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 133, no. 2, p. 555.
34. Aksenova, T.V., Urusova, A.S., and Cherepanov V.A., Phase equilibria and structure of complex oxides in the $1/2 \text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CaO--COO}$ system in air at 1373 K, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 94, no. 12, p. 2495.
 35. Grunbaum, N., Mogni, L., Prado, F., and Caneiro, A., Phase equilibrium and electrical conductivity of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, p. 2350.
 36. Nadeev, A.N., Tsybulya, S.V., Belyaev, V.D., Yakovleva, I.S., and Isupova, L.A., Weakly bound oxygen and its role in stability of solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, *J. Struct. Chem.*, 2008, vol. 49, no. 6, p. 1077.
 37. Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., and Seiyama, T., Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides, *Appl. Catal.*, 1986, vol. 26, p. 265.

УДК 544.6.018.462.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (C₄H₉)₃CH₃NBF₄–C_{НАНОАЛМАЗЫ}¹

© 2024 г. И. А. Стебницкий^{a, b}, Н. Ф. Уваров^{a, b}, Ю. Г. Матейшина^{a, b, *}

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

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

В работе представлены результаты исследований структурных, термических и транспортных свойств твердых композиционных электролитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ (где $\text{C}_{\text{НА}}$ – нанодисперсные алмазы, $0 \leq x < 1$, x – мольная доля). Методом Паули показано, что кристаллическая структура низкотемпературной фазы $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ описывается пространственной группой симметрии $P4_2/\text{ncm}$. Обнаружено, что добавление нанодIAMAZНОЙ инертной добавки приводит к увеличению электропроводности композиционного электролита на 4 порядка величины до значения $1.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 145 °С при $x = 0.98$. Теоретические зависимости хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0.99$ при температурах 84 и 127 °С.

Ключевые слова: тетрафторборат трибутилметиламмония, композиционные твердые электролиты, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857024010037, EDN: GMXURI

SYNTHESIS AND STUDY PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE SOLID ELECTROLYTES (C₄H₉)₃CH₃NBF₄–C_{NANODIAMONDS}

© 2024 г. I. A. Stebnitsky^{a, b}, N. F. Uvarov^{a, b}, Yu. G. Mateyshina^{a, b, *}

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

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

The paper presents the results of studies of the structural, thermal and transport properties of solid composite electrolytes $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{ND}}$ (where C_{ND} are nanosized diamonds, $0 \leq x < 1$, x is the mole fraction). It has been shown by the Powley method that the crystal structure of the low-temperature phase $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ is described by the space symmetry group $P4_2/\text{ncm}$. It was found that the addition of a nanodiamond inert additive leads to an increase in the electrical conductivity of the composite electrolyte by 4 orders of magnitude up to a value of $1.3 \cdot 10^{-3}$ S/cm at 145 °C at $x = 0.98$. The theoretical dependences describe well the experimental data in the concentration range $0 \leq x \leq 0.99$ at temperatures of 84 and 127 °C.

Keywords: tributylmethyammonium tetrafluoroborate, composite solid electrolytes, ionic conductivity

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

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к твердым электролитам с высокими значениями ионной проводимости, которые можно использовать в различных электрохимических устройствах, растет с каждым годом. В качестве возможных вариантов был определен широкий ряд материалов, например, ион-проводящая керамика, полимерные электролиты, стекла, композиционные электролиты [1–6]. Органические ионные пластические кристаллы (ОИПК) как потенциальные твердые электролиты оказались в центре внимания недавно из-за таких своих свойств, как относительно высокие значения ионной проводимости и пластичность [7, 8]. Особенностью таких материалов является их способность деформироваться под приложенным воздействием, сохраняя при этом дальний порядок в кристаллической структуре [9]. Обычно ОИПК образованы ионами, которые достаточно легко реориентируются, что приводит к повышенной локальной ионной подвижности и, следовательно, в некоторых случаях к значительной ионной проводимости [7, 10, 11]. Занимая промежуточное положение между жидкими и кристаллическими веществами (вследствие сохранения формы при повышенной пластичности), ОИПК представляют большой интерес для практических применений. Композиты на основе ОИПК и небольших добавок солей лития демонстрируют очень высокие значения ионной проводимости [12, 13]. В настоящее время материалы на основе пластических фаз органических солей рассматриваются в качестве потенциальных твердых электролитов в литиевых [12–14] или натриевых [15] батареях, топливных элементах [16, 17], суперконденсаторах [18]. Однако зачастую собственная проводимость органических солей в твердом состоянии достаточно низка. Например, соль тетра-*n*-бутиламмония $(C_4H_9)_4NBF_4$ характеризуется преимущественно анионной проводимостью около 10^{-6} См/см в высокотемпературной фазе [19].

Существует несколько подходов для увеличения проводимости ионных кристаллов: за счет допирования примесями, входящими в кристаллическую решетку и с помощью гетерогенного допирования оксидными добавками [1, 2, 20, 21]. В последнем случае причиной повышения проводимости является межфазное взаимодействие ионной соли и инертной добавки, приводящее к образованию обогащенных дефектами или сильно разупорядоченных областей в объеме соли, расположенных вблизи границы раздела соль/инертная добавка. Максимального эффекта удастся

достичь в композиционных твердых электролитах, где используются нанокристаллические оксиды. В недавних работах с помощью такого подхода при использовании высокодисперсных оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 удалось достигнуть существенного увеличения значений проводимости органических солей [22–25]. Ранее было обнаружено, что наноалмазы ($C_{НА}$) могут служить в качестве инертной добавки в композиционные твердые электролиты, а ее введение в неорганические соли приводит к существенному увеличению значений проводимости на несколько порядков величины [26–28]. В работе [29] была предпринята попытка использования наноалмазов в композиционных твердых электролитах с органической солью с несимметричным катионом и было показано, что композит состава $0.02(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.98C_{НА}$ характеризуется высокими значениями проводимости $\sigma = 1.7 \cdot 10^{-3}$ См/см при 200 °С, что на 2 порядка выше, чем у чистой соли. К сожалению, соединение $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ и композиты на его основе обладают высокой проводимостью лишь при повышенных температурах, и при длительной выдержке в этих условиях возможно термическое разложение. Поэтому для практического использования композитов на основе ОИПК желательно брать соль, обладающую высокой проводимостью при более низких температурах. В настоящей работе в качестве такой соли было выбрано соединение с асимметричным катионом тетрафторборат три-*n*-бутил-метиламмония $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$, обладающее относительно низкой температурой плавления и термически стабильное до температур 220 °С. В работе представлены данные по синтезу и изучению физико-химических свойств композитов в системе $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - C_{НА}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных твердых электролитов $(1-x)(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - xC_{НА}$ (x – мольная доля, $0 \leq x < 1$) были взяты тетрафторборат трибутилметиламмония и детонационные наноалмазы марки “УДА-С” производства ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, с удельной поверхностью $S_{уд} = 300 \pm 20$ м²/г. Тетрафторборат трибутилметиламмония был синтезирован по обменной реакции между хлоридом трибутилметиламмония (Sigma Aldrich, 98%) и раствором тетрафтороборной кислоты (Sigma Aldrich, 48 мас.%). Синтез композиционных твердых электролитов осуществлялся смешиванием навесок наноалмазов с раствором соли в этаноле с последующим удалением растворителя. Полученные смеси

прогревали при $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч. Масса полученного композита соответствовала сумме масс исходных сухих реагентов, что указывает на отсутствие их термического разложения с выделением газообразных продуктов. Фазовый состав композиционных твердых электролитов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с одномерным детектором Lynx-Eye и K_{β} -фильтром с использованием $\text{Cu-}K_{\alpha}$ -излучения в интервале $5 < 2\theta < 90$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,0195^{\circ}$.

Термические свойства образцов исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на калориметре ДСК-500 (СамГТУ, Россия) при скорости сканирования температуры 10 К/мин.

Исследование электропроводности проводили на таблетках диаметром $d = 6.3\text{--}6.4$ мм и толщиной $h = 0.5\text{--}1.2$ мм, полученных прессованием при давлении 15 ± 5 МПа с электродами в виде припрессованного серебряного порошка. Электрические измерения проводили в форвакууме (остаточное давление $5 \cdot 10^{-2}$ Торр) в диапазоне температур $25\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в режиме ступенчатых изотерм по двухэлектродной схеме с помощью прецизионного измерителя LCR Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот переменного тока 20 Гц – 1 МГц при амплитуде сигнала 10 мВ. Сопротивление образца (R_b) определяли при каждой температуре путем анализа годографов импеданса $-Z'' = f(Z')$. Значения электропроводности рассчитывали с помощью соотношения $\sigma = R_b^{-1} d S^{-1}$ (d – толщина таблетки; S – площадь поверхности электрода) при каждой температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав

Все полученные композиты $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$, где x – мольная доля, были исследованы методом РФА в диапазоне $5 < 2\theta < 90$ (рис. 1). Рефлексы, относящиеся к $\text{C}_{\text{НА}}$, отмечены на дифрактограммах символом * и наблюдаются лишь на составах, содержащих высокую концентрацию нанодiamondов ($x > 0.7$).

Из рис. 1 видно, что рефлексы тетрафторбората трибутилметиламмония присутствуют на дифрактограммах вплоть до состава с $x = 0.9$. Информация о кристаллической структуре $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ отсутствует в базах данных. Для уточнения положения пиков для нескольких вариантов пространственных групп кристаллической решетки

был использован метод Паули [30]. Наилучшее соответствие было получено для пространственной группы $P4_2/nct$ с параметрами решетки $a = b = 15.94\text{ }\text{\AA}$; $c = 13.79\text{ }\text{\AA}$. Более точную информацию о кристаллической решетке, в том числе координаты атомов, можно было бы получить на монокристалле $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$. Работы в этом направлении ведутся в настоящее время. Заметного уширения рефлексов, относящихся к фазе соли, на дифрактограммах не наблюдается (рис. 1а). Рефлексов других фаз не обнаружено (за исключением непроиндифицированного рефлекса при $2\theta = 7.5$ град), что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композита. Заметное снижение интенсивности дифракционных пиков соли с ростом x и полное их исчезновение при $x = 0.99$ указывают на аморфизацию соли при гетерогенном допировании.

Термические свойства

В литературе отсутствуют данные о термических свойствах чистой соли $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$, кроме указанной у производителя температуры плавления $\sim 152\text{ }^{\circ}\text{C}$ [31]. Согласно нашим результатам дифференциальной сканирующей калориметрии, у чистой соли наблюдаются 3 эндотермических пика, соответствующих предположительно фазовым переходам из низко- в высокотемпературные фазы $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ при 56 ± 1 , $105 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плавлению при $158 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вплоть до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ не наблюдалось экзотермических эффектов, которые могли быть связаны с разложением вещества (рис. 2а). Для синтеза композитов была выбрана температура $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой соль находится в расплаве и является стабильной. Процесс формирования композитов был исследован *in situ* методом ДСК, полученные результаты представлены на рис. 2. При первом нагреве исходных смесей $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ наблюдались 3 эндотермических пика при таких же температурах, как и у чистой соли. При втором нагреве тепловые эффекты, связанные с наличием полиморфных переходов соли, не наблюдаются. Тепловой эффект, связанный с плавлением соли, уменьшается с ростом концентрации нанодiamondов и падает до нуля при $x > 0.95$. Параллельно со снижением энтальпии фазовых переходов происходит слабый сдвиг температур плавления в область меньших значений. В литературе подобное поведение связывают с размерным эффектом, т.е. с уменьшением эффективного размера зерен соли, возникающим вследствие растекания соли по поверхности оксида [32, 33].

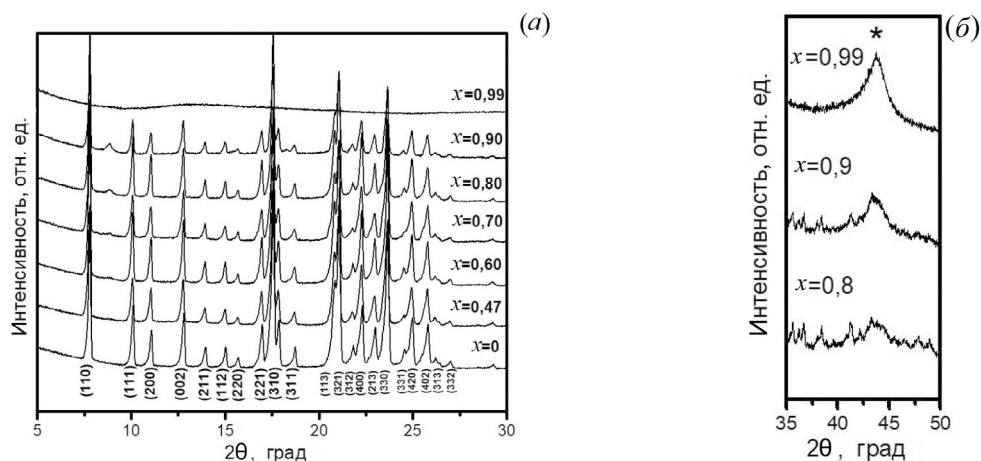


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа для композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$. На правом рисунке приведен участок дифрактограммы в области углов $35 < 2\theta < 50$ град, в которой присутствует рефлекс, относящийся к нанодиамам.

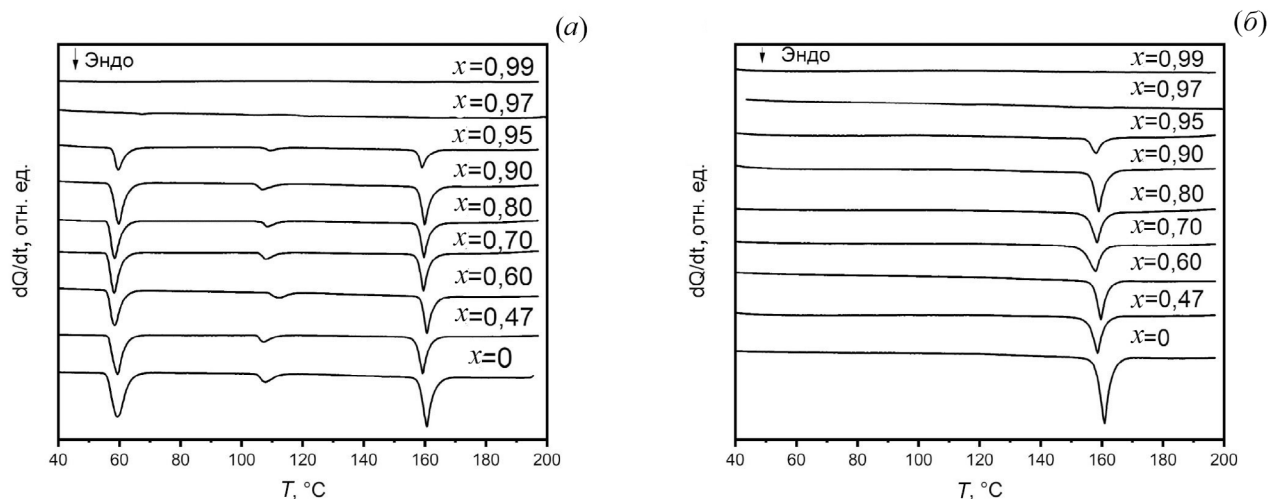


Рис. 2. Кривые ДСК для композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$, полученных при первом (а) и втором (б) нагреве.

Результаты количественного анализа зависимости отношения энтальпии плавления ΔH чистой $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ соли и в композитах $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ к $\Delta H_{\text{плавление}}$ ($\Delta H_{\text{плавление}}$ – энтальпия плавления чистой соли) от концентрации нанодиамазов представлены на рис. 3. Анализ данных показал отклонение ΔH от линейной зависимости, ожидаемой для механической смеси соль + нанодиамазы: $\Delta H = \Delta H_{\text{плавление}}(1-x)$, где $\Delta H_{\text{плавление}}$ – энтальпия плавления $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$. С ростом концентрации нанодиамазов тепловой эффект уменьшается и полностью исчезает при $x > 0.95$, что соответствует объемной доле нанодиамазов $f = 0.19$. Такое поведение характерно для композиционных твердых электролитов “ионная соль – инертная оксидная добавка”, в которых соль

находится в стабилизированном интерфейсом аморфном состоянии [34].

Транспортные свойства

Полученные композиционные твердые электролиты состава $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ ($0 \leq x < 1$) были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 4а представлены типичные годографы импеданса, полученные для композитов $0.01(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - 0.99\text{C}_{\text{НА}}$ при 100 и 152 °С. Годографы импеданса имеют форму слегка деформированного полукруга, в области низких частот наблюдается увеличение импеданса, характерное для эффектов электродной поляризации. Для расчета импеданса была выбрана оптимальная электрическая эквивалентная схема, представленная на рис. 4б и включающая последовательное

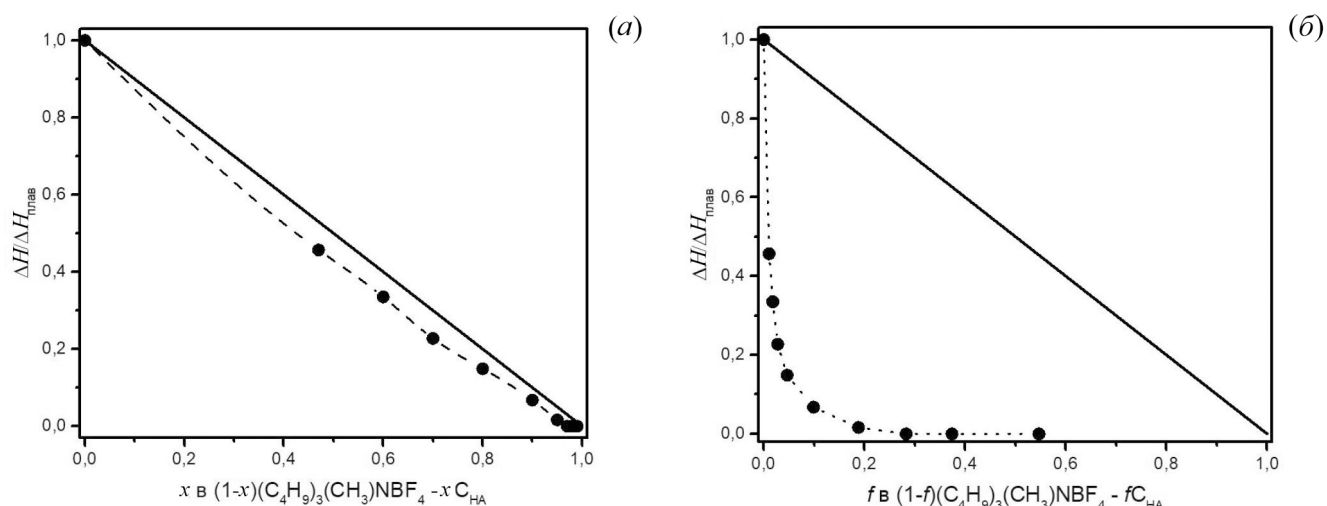


Рис. 3. Экспериментальные значения энтальпии плавления тетрафторобората трибутилметиламмония в композитах $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ (символы) в сравнении с ожидаемой для механической смеси соль + наноалмазы (линия) в зависимости от мольной (а) и объемной (б) доли наноалмазов.

соединение импеданса электролита, в который входят активное сопротивление R_b и элемент постоянной фазы (constant phase element) CPE_b , и электродного импеданса, описываемого элементом постоянной фазы CPE_e .

На основании анализа годографов импеданса были рассчитаны значения сопротивления R_b и проводимости σ при каждой температуре и построены температурные зависимости проводимости.

Температурные зависимости электропроводности композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{НА}}$ ($0.47 \leq x < 1$) представлены на рис. 5а.

Перед измерениями образцы прогревались в форвакууме при температуре 150°C в течение 1 ч. Проводимость композитов измеряли на 4 циклах охлаждения-нагрев, при этом значения проводимости хорошо воспроизводились. Для всех составов наблюдалось увеличение значений проводимости композитов с ростом температуры. Для составов с $x < 0.95$ проводимость описывается уравнением Аррениуса. Рассчитанные параметры проводимости (энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя проводимости ($\lg A$)) приведены в табл. 1.

Для композитов с высоким содержанием наноалмазов $x \geq 0.95$ значения проводимости не линеаризуются в аррениусовых координатах. Неаррениусовский характер проводимости объясняется аморфизацией соли при высоком содержании наноалмазов, что согласуется с приведенными выше данными структурного и термического анализа.

Для двух температур 90 и 130°C были построены зависимости проводимости от мольной доли наноалмазов (рис. 5б). При увеличении концентрации гетерогенной добавки до $x = 0.98$ (объемная доля $f = 0.37$) происходит монотонное увеличение проводимости. Максимальное значение проводимости, $\sigma = 1.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 145°C , наблюдается для композита $0.02(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - 0.98\text{C}_{\text{НА}}$, что на 4 порядка выше, чем у чистой соли. Дальнейшее увеличение концентрации гетерогенной добавки приводит к падению значений проводимости. Обычно максимум проводимости в композиционных твердых электролитах “ионная соль – инертная оксидная добавка” приходится на составы с концентрацией добавки $\sim 30\text{--}60$ об. % [2], при которой достигается максимальное значение площади контакта между компонентами композита.

Проводимость композиционных твердых электролитов на основе органических солей и наноалмазов может быть приближенно рассчитана с помощью уравнения смешения [2]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = \sigma_1^{\alpha(f)}(1 - f - f_s) + \sigma_s^{\alpha(f)}f_s + \sigma_2^{\alpha(f)}f, \quad (1)$$

где σ_1 и σ_2 – проводимости чистых фаз ионной соли и наноалмазов соответственно; σ_s – эффективная проводимость соли вблизи контакта фаз; f – объемная доля наноалмазов, f_s – объемная доля областей, обладающих повышенной проводимостью и локализованных вблизи контакта фаз $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4/\text{C}_{\text{НА}}$, что подробно нами было рассмотрено ранее в работе [29]. Значение f_s оценивалось как для

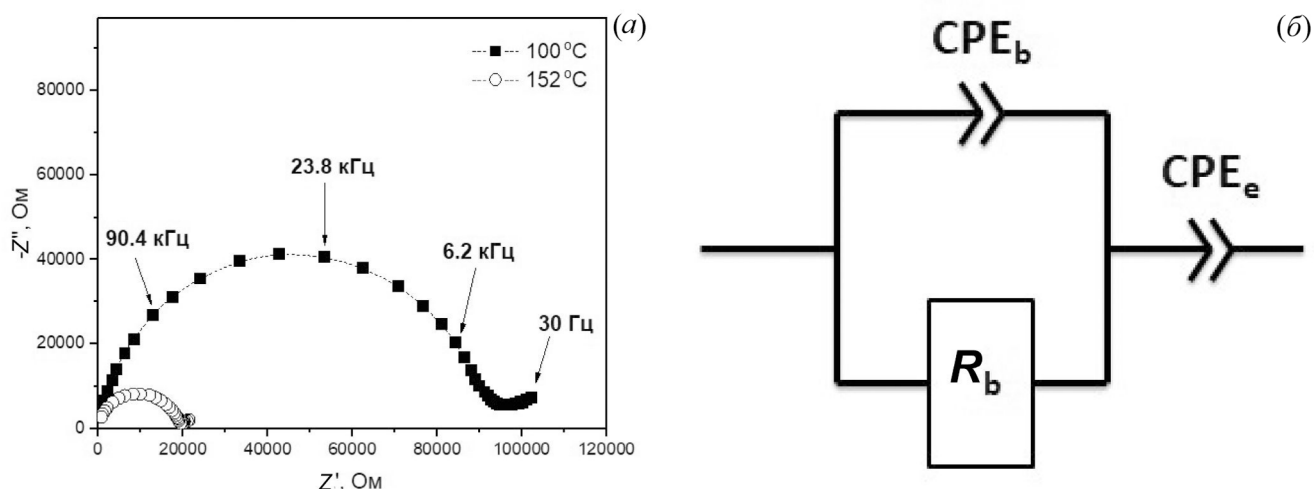


Рис. 4. Годографы импеданса композитов $0.01(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - 0.99\text{C}_{\text{HA}}$, измеренные при температурах 100 и 152 °С. Эквивалентная схема, используемая для интерпретации данных, где R_b – объемное сопротивление образца, CPE_b и CPE_e – элементы постоянной фазы, описывающие геометрическую емкость образца и электродный импеданс, соответственно (б).

Таблица 1. Значения экспериментальных параметров проводимости для композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{HA}}$ ($0.47 \leq x \leq 0.9$)

x	0.47	0.6	0.7	0.8	0.9
E_a , эВ	1.05 ± 0.01	0.92 ± 0.01	0.90 ± 0.02	0.96 ± 0.02	0.94 ± 0.02
$\lg A$	9.40 ± 0.10	8.18 ± 0.20	8.10 ± 0.10	9.40 ± 0.10	10.3 ± 0.2

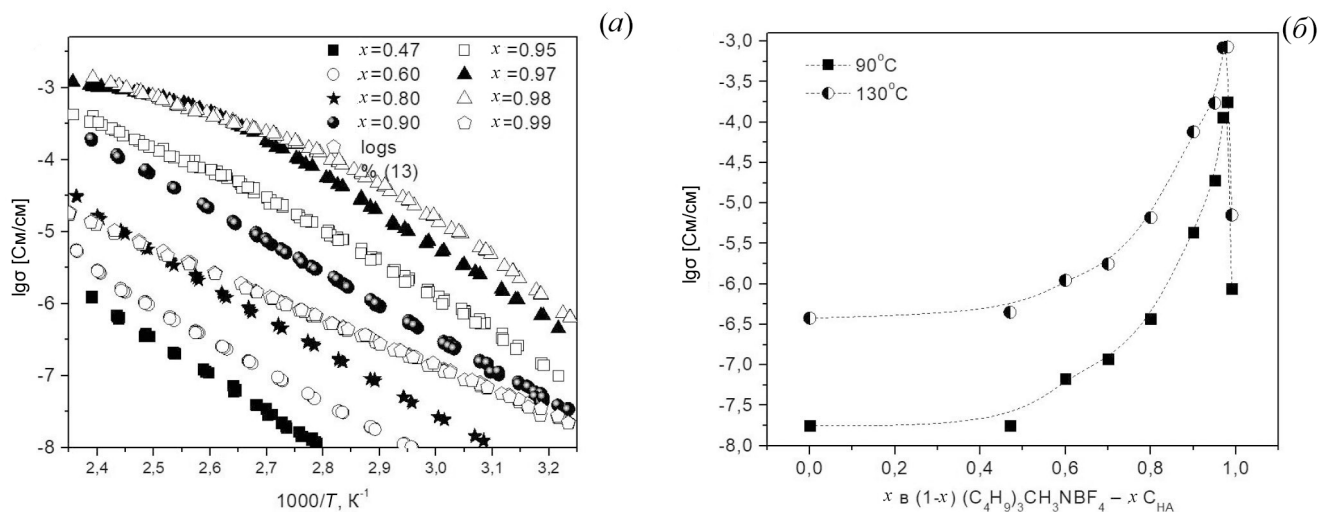


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{HA}}$ (x – мольная доля C_{HA}) (а) и зависимость удельной проводимости композитов $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4 - x\text{C}_{\text{HA}}$ в зависимости от концентрации наноалмазов C_{HA} в композитах при температурах 90 и 130 °С (б).

статистической смеси компонентов с помощью соотношения: $f_S = \beta\lambda/L_{\text{HA}} \cdot f(1-f) = \beta\lambda \cdot f(1-f)$, где λ – толщина проводящего слоя; L_{HA} – размер частиц наноалмазов; β – геометрический фактор [2]; $\gamma = \beta\lambda/L_{\text{HA}}$. Параметр $\alpha(f)$ определяется с помощью линейной зависимости

$$\alpha(f) = \alpha_1(1-f) + \alpha_2 f, \quad (2)$$

где параметры $0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ определяются морфологией композита. Проводимость порошка наноалмазов (σ_2) была принята равной 10^{-12} См/см независимо

Таблица 2. Значения параметров, используемых для описания проводимости композитов $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - C_{НА}$, полученные подгонкой теоретических зависимостей при 84 и 127 °С под экспериментальные значения проводимости

Параметр	$T = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 127\text{ }^{\circ}\text{C}$
σ_1 , См/см	$4.48 \cdot 10^{-9}$	$1.37 \cdot 10^{-7}$
σ_s , См/см	$1.90 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$
γ	3.0 ± 0.1	2.7 ± 0.1
α_1	0.19 ± 0.01	0.15 ± 0.01
α_2	-0.020 ± 0.001	-0.040 ± 0.001

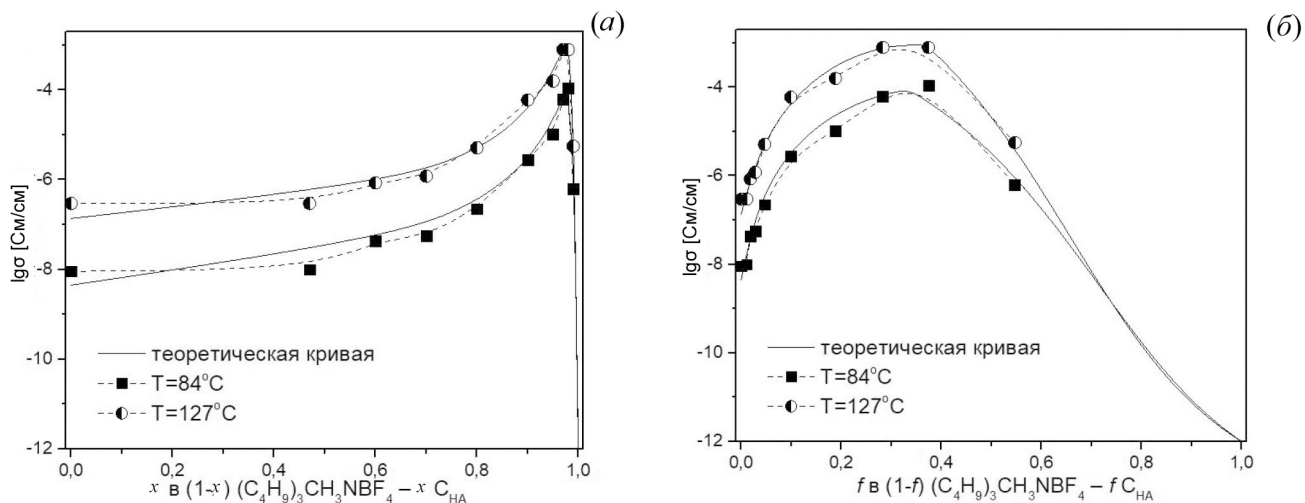


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) концентрационные зависимости удельной проводимости композитов $(1-x)(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - xC_{НА}$ от мольной доли (а) и объемной доли (б) наноалмазов для температур 84 и 127 °С.

от температуры. Подгонка проводилась в программе MathCad 14.0, в результате которой были рассчитаны следующие параметры: σ_1 , σ_s , γ , α_1 , α_2 , для двух температур 84 и 127 °С. Расчетные параметры, полученные подгонкой, приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 6, теоретические кривые (линии) удовлетворительно описывают экспериментальные данные (символы) для двух температур 87 и 127 °С во всем диапазоне концентраций наноалмазов $0 \leq x \leq 0.99$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были впервые исследованы структурные, термические и транспортные свойства твердых композиционных электролитов $(1-x)(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - xC_{НА}$ ($0 \leq x < 1$) в широком диапазоне концентраций. Методом Паули была оценена кристаллическая структура низкотемпературной фазы соли $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ в рамках пространственной группы $P4_2/ncm$ ($a = b = 15.94$; $c = 13.79$ Å).

В композиционных электролитах наблюдается существенное уменьшение энтальпии плавления с ростом концентрации наноалмазов, причем при $x > 0.95$ тепловой эффект полностью отсутствует, что свидетельствует о переходе $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ в аморфное состояние, стабилизированное границей раздела фаз. Гетерогенное допирование $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ наноалмазами приводит к увеличению значений проводимости до 4 порядков, при этом максимальным значением проводимости обладает состав $0.02(C_4H_9)_3CH_3NBF_4 - 0.98C$ ($\sigma = 1.3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 145 °С). Теоретические зависимости, рассчитанные с помощью уравнения смешения, хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0.99$ при температурах 84 и 127 °С. Анализ полученных данных указывает на то, что повышенная проводимость композитов определяется наличием аморфной фазы соли в области контакта фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20–13–00302.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шниц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 2. СПб: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с. [Ivanov-Schitz, A.K. and Murin, I.V., *Solid state ionics* (in Russian), St. Petersburg: S.-Peterburg. Univ, 2010. 1000 p.]
2. Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008, 258 с. [Uvarov, N.F., *Composite solid electrolytes* (in Russian), Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 2008. 258 p.]
3. Zhang, Z., Wang, X., Li, X., Zhao, J., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *Mater. Today Sustain*, 2023, in press.
4. Xu, L., Li, J., Shuai, H., Luo, Zh., Wang, B., Fang, S., Zou, G., Hou, H., Peng, H., and Ji, X., Recent advances of composite electrolytes for solid-state Li batteries, *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 67, p. 524.
5. Jian, S., Cao, Y., Feng, W., Yin, G., Zhao, Y., Lai, Y. Zhang, T., Ling, X., Wu, H., Bi, H., and Dong, Y., Recent progress in solid polymer electrolytes with various dimensional fillers: a review, *Mater. Today Sustain*, 2022, vol. 20, 100224.
6. Sun, Y-Y., Zhang, Q., Yan, L., Wang, T-B., and Hou, P-Y., A review of interfaces within solid-state electrolytes: fundamentals, issues and advancements, *J. Chem. Eng.*, 2022, vol. 437, part 1, 135179.
7. Pringle, J.M., Recent progress in the development and use of organic ionic plastic crystal electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, p. 1339.
8. MacFarlane, D.R. and Forsyth, M., Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics, *Adv. Mater.*, 2001, vol.13, no. 12–13, p. 957.
9. Sherwood, J.N., *The Plastically Crystalline State: Orientationally Disordered Crystals*, John Wiley & Sons, Ltd., 1979, p. 416.
10. Huang, J., Hill, A., Forsyth, M., MacFarlane, D., and Hollenkamp, A., Conduction in ionic organic plastic crystals: The role of defects, *Solid State Ion.*, 2006, vol. 177, p. 2569.
11. Pringle, J.M., Howlett, P.C., MacFarlane, D.R., and Forsyth, M., Organic ionic plastic crystals: recent advances, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 2056.
12. MacFarlane, D.R., Huang, J., and Forsyth, M., Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries, *Nature*, 1999, vol. 402, p. 792.
13. Zhou, Zh-B. and Matsumoto, H., Lithium-doped, organic ionic plastic crystal electrolytes exhibiting high ambient-temperature conductivities, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1017.
14. Howlett, P.C., Shekibi, Y., MacFarlane, D.R., and Forsyth, M., Li-Metal Symmetrical Cell Studies Using Ionic Organic Plastic Crystal Electrolyte, *Adv. Eng. Mater.*, 2009, vol. 11, no. 12, p. 1044.
15. Basile, A., Hilder, M., Makhlooghiyazad, F., Pozo-Gonzalo, C., MacFarlane, D.R., Howlett, P.C., and Forsyth, M., Ionic Liquids and Organic Ionic Plastic Crystals: Advanced Electrolytes for Safer High Performance Sodium Energy Storage Technologies, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, 1703491.
16. Rana, U.A., Forsyth, M., Macfarlane, D.R., and Pringle, J.M., Toward protic ionic liquid and organic ionic plastic crystal electrolytes for fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 84, p. 213.
17. Luo, J., Jensen, A.H., Brooks, N.B., Sniekers, J., Knipper, M., Aili, D., Li, Q., Vanroy, B., Wübbenhorst, M., et.al., 1,2,4-Triazolium perfluorobutanesulfonate as an archetypal pure protic organic ionic plastic crystal electrolyte for all-solid-state fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8 (4), p. 1276.
18. Abouimrane, A., Belharouak, I., and Abu-Lebdeh, Y.A., An all-solid-state electrochemical double-layer capacitor based on a plastic crystal electrolyte, *Front. Energy Res.*, 2015, vol. 3, p. 1.
19. Uvarov, N.F., Iskakova, A.A., Bulina, N.V., Gerasimov, K.B., Slobodyuk, A.B., and Kavun, V. Ya., Ion Conductivity of the Plastic Phase of the Organic Salt [(C₄H₉)₄N]BF₄, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 491.
20. Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., and Mateyshina, Yu. G., *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy Synthesis*, Characterization and Applications, in A volume in Advanced Nanomaterials, Vladislav A. Sadykov Ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2019, p. 587.
21. Maier, J., Ionic conduction in space charge regions, *Prog. Solid State Chem.*, 1995, vol. 23, p. 171–263.
22. Shekibi, Y., Gray-Weale, A., MacFarlane, D.R., Hill, A.J., and Forsyth, M., Nanoparticle Enhanced Conductivity in Organic Ionic Plastic Crystals: Space Charge versus Strain Induced Defect Mechanism, *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, p.11463.
23. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Rabadanov, K. Sh., Gafurov, M.M., and Gerasimov, K.B., Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes (1 – x) (C₄H₉)₄NBF₄–xAl₂O₃, *Solid State Ion.*, 2022, vol. 378, 115889.
24. Adebahr, J., Ciccossillo, N., Shekibi, Y., MacFarlane, D.R., Hill, A.J., and Forsyth, M., The “filler-effect” in organic ionic plastic crystals: Enhanced conductivity by the addition of nano-sized TiO₂, *Solid State Ion.*, 2006, vol. 177, iss. 9–10, p. 827.
25. Ulikhin, A.S., Uvarov, N.F., Gerasimov, K.B., Iskakova, A.A., and Mateishina, Yu.G., Physicochemical

- Properties of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 834.
26. Mateyshina, Y.G., Alekseev, D.V., and Uvarov, N.F., Ionic Transport in CsNO_2 -Based Nanocomposites with Inclusions of Surface Functionalized Nanodiamonds, *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, p. 414.
27. Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., and Uvarov, N.F., Transport Properties of LiClO_4 —Nanodiamond Composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1037.
28. Mateyshina, Yu., Alekseev, D., and Uvarov, N., The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide, *Mater. Today: Proc.*, 2020, p. 373.
29. Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., and Uvarov, N.F., Effect of Nanodiamond Additives on the Ionic Conductivity of the $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ Organic Salt, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, no. 7, p. 594.
30. Pawley, G.S., Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, vol. 14, p. 357.
31. https://abcr.com/ru_en/ab333813
32. Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V., Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, p. 265.
33. Uvarov, N.F., Vanek, P., Yuzyuk, Yu.I., Zelezny, V., Studnicka, V., Bokhonov, B.B., Dulepov, V.E., and Petzelt, J., Properties of rubidium nitrate in ion-conducting $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites, *Solid State Ion.*, 1996, vol. 90, p. 201.
34. Uvarov, N.F., Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol.15, p. 367.

УДК 661.935+66.081.6+549.641.1+546.05

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ¹

© 2024 г. М. П. Попов^a, *, А. С. Багисhev^a, А. П. Немудрый^a

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

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

Поступила в редакцию 24.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

В настоящей работе приведены результаты исследования высокотемпературной десорбции кислорода из оксида со смешанной проводимостью состава $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ при помощи оригинального метода квазиравновесного выделения кислорода. Измерения проводили с охарактеризованным порошкообразным образцом в трубчатом реакторе. Получена равновесная фазовая диаграмма оксида в диапазоне температур и парциальных давлений кислорода: 600–850 °С и $0.2\text{--}6\cdot 10^{-5}$ атм соответственно. При помощи литературных данных проведено качественное соотнесение областей фазовой диаграммы с соответствующей их структурой.

Ключевые слова: перовскиты, смешанные проводники, кислородный обмен, фазовые диаграммы

DOI: 10.31857/S0424857024010043, **EDN:** GMKYXG

STUDY OF HIGH-TEMPERATURE OXYGEN RELEASE FROM STRONTIUM COBALTITE IN QUASI-EQUILIBRIUM REGIME

© 2024 г. М. P. Popov^a, *, A. S. Bagishev^a, A. P. Nemudry^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

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

In the present work, the results of high-temperature oxygen desorption from oxide with mixed conductivity composed of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ obtained via original quasi-equilibrium oxygen release technique were shown. Measurements were carried out with a characterized powder sample in a tubular reactor. The equilibrium phase diagram of the oxide in the temperature range and partial pressure of oxygen: 600–850 °C and $0.2\text{--}6\cdot 10^{-5}$ atm, respectively, was obtained. With the help of literary data, correlation of phase diagram regions with their corresponding structures was carried out.

Keywords: perovskites, mixed conductors, oxygen exchange, phase diagrams

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

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой перовскита, обладающие смешанной ион-электронной проводимостью (**СИЭП-оксиды**), благодаря аномальной для твердых тел подвижности кислорода [1–4], могут быть применены в таких современных технологиях, как мембранная сепарация кислорода [5, 6], каталитическая конверсия природного газа [7, 8], эффективное сжигание топлива с утилизацией углекислого газа [9] и твердооксидные топливные элементы [10–15].

Одним из ключевых параметров, определяющих структурно-фазовые особенности и транспортные свойства СИЭП-оксидов, является количество кислорода в структуре $\text{ABO}_{3-\delta}$ [4], которое является функцией от температуры и парциального давления кислорода над образцом. Разработанная для изучения кислородного обмена в СИЭП-оксидах методика квазиравновесного выделения кислорода (**КРВК**) является прямым методом изучения активного кислорода в оксиде и позволяет получить детальную информацию о фазовых превращениях в исследуемом образце [16–21]. Поскольку целью данной работы является аттестация разработанной методики КРВК, то в качестве модельного объекта исследования был выбран классический СИЭП-оксид состава $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (**SC**). Данный СИЭП-оксид был выбран из-за отсутствия достоверной фазовой диаграммы и множества разногласий, связанных со структурными превращениями в данном оксиде.

Впервые оксиды SC были исследованы Watanabe с соавторами [22, 23]. Было показано, что образцы, приготовленные при $T > 850$ °C на воздухе и закаленные, кристаллизуются в структурном типе браунмиллерита. Образцы, приготовленные и закаленные при $T < 800$ °C, обладали структурой гексагонального перовскита (тип- BaNiO_3). Grenier с соавторами [24, 25] синтезировали высокотемпературную (браунмиллеритоподобную) и низкотемпературную (гексагональную тип- BaNiO_3) формы и показали, что температура фазового перехода находится при $T \sim 575$ °C. Takeda с соавторами [26, 27] показал, что кислородная нестехиометрия может достигать $\delta \sim 0.71$, при $\delta > 0.5$ образуется кубическая фаза. Образование фазы браунмиллерита наблюдается в области $0.58 > \delta > 0.48$. При нагревании до $T > 950$ °C происходит фазовый переход с образованием кубической фазы состава $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{4.58}$. При медленном охлаждении при $T < 800$ °C формируется низкотемпературная гексагональная $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ -фаза, которая разлагается с образованием

$\text{SrCo}_{0.9}\text{O}_x$ и оксида кобальта. Структура браунмиллерита состава $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{4.96}$ была определена методом Ритвельда и отнесена к *Icmm* пространственной группе [28]. Детальные исследования $\text{SrCoO}_{2.5-x}$ были проведены В.В. Вашуком с соавторами [29]. С помощью рентгеновской дифракции и термического анализа ими было установлено образование трех различных полиморфных форм $\text{SrCoO}_{2.5-x}$: ромбоэдрической ($x < 0.16$), кубической псевдо-перовскитной фазы с $0.16 < x < 0.21$, состоящей из микродоменов с более низкой симметрией, и разупорядоченной кубической фазы перовскита с $x > 0.21$. Обращает на себя внимание тот факт, что ионы кобальта в степени окисления 2+ стабильны в структуре перовскита и достаточно легко образуются даже при нагревании на воздухе. Авторы отмечают, что недостатком кобальтита стронция, с точки зрения транспортных свойств по кислороду, является образование гексагонального перовскита при $T < 675$ °C.

Таким образом, целью данной работы является в первую очередь апробация метода квазиравновесного выделения кислорода (**КРВК**) для изучения высокотемпературного кислородного обмена СИЭП-оксида. В качестве объекта исследования был выбран классический состав SC ввиду наличия внушительного количества структурных исследований [22–34], но отсутствия достоверных данных о фазовой диаграмме δ – $p\text{O}_2$ – T .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Оксид SC был синтезирован классическим твердофазным методом путем смешения исходных реагентов в стехиометрических соотношениях. Реагенты были предварительно прокалены при 600 °C в течение 5 ч для удаления влаги и органических примесей. В качестве реагентов использовали карбонат стронция и оксид кобальта (II, III). Гомогенизацию смеси проводили в планетарной мельнице АГО-2 (ООО “НПО НОВИЦ”, Россия) в течение 30 с в этаноле при соотношении компонентов спирт: продукт = 1 мл: 1 мг. Полученную смесь оксидов прокаливали при температуре 900 °C в течение 6 ч для частичного удаления побочных газообразных продуктов и увеличения удельной площади реакции. Прокаленную смесь повторно измельчали и гомогенизировали в течение 1 мин. Далее образец спрессовывали и спекали в печи при температуре 1400 °C в течение 6 ч.

Рентгенофазовый анализ

Полноту протекания реакции оценивали с помощью рентгенофазового анализа порошка SC с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), используя высокоскоростной детектор LynxEye (CuK_α -излучение). Данные были получены в диапазоне 2θ от 20 до 60° с шагом 0.02° и временем накопления 0,5 с. Расшифровку данных дифракции проводили с помощью программы *Topaz*.

Детальная непрерывная фазовая диаграмма

Для определения зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода при различных температурах использовали метод КРВК. Схема установки приведена на рис. 1.

Образец SC выдерживали при заданной температуре и парциальном давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 0.20$ атм (смесь O_2/He) в потоке с суммарным расходом 50 мл/мин в течение 1 ч, после чего газ на входе в реактор ступенчато заменяли на чистый гелий ($p_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ атм) с тем же объемным расходом. Экспериментальный реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 4 мм, в которую помещали порошковый образец (~1 г) в виде колонки длиной ~25 мм. Образец фиксировали в центре трубки с помощью кварцевой ваты. Свободный объем трубки заполняли кварцевыми вставками для уменьшения объема реактора и постоянной времени установки. Подготовленный реактор помещали в трубчатую печь, измерительную термопару закрепляли снаружи реактора

непосредственно вблизи от образца, температуру печи поддерживали постоянной с точностью ± 0.1 °С регулятором “Термодат”.

Парциальное давление кислорода p_{O_2} на выходе из реактора определяли с помощью кислородного датчика на основе стабилизированного иттрием оксида циркония согласно уравнению Нернста:

$$\ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ref}}} = -\frac{4F}{RT}(E - E_i), \quad (1)$$

где p_{ref} — парциальное давление кислорода на воздухе, E , E_i — напряжение с датчика и термо-ЭДС датчика соответственно; T — температура датчика кислорода, R — газовая постоянная, F — постоянная Фарадея. Температуру циркониевого датчика поддерживали с помощью терморегулятора при 800 °С.

Объемную скорость выделения кислорода F_{O_2} (мл/мин) из образца SC в потоке гелия определяли по формуле сложения газовых потоков:

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} = \frac{F_{\text{O}_2}}{F_{\text{O}_2} + F_{\text{He}}}, \quad (2)$$

где F_{He} — расход гелия в мл/мин, p_0 — абсолютное давление газовой смеси, равное 1 атм.

Из (2) значение F_{O_2} на выходе из реактора определяли из выражения:

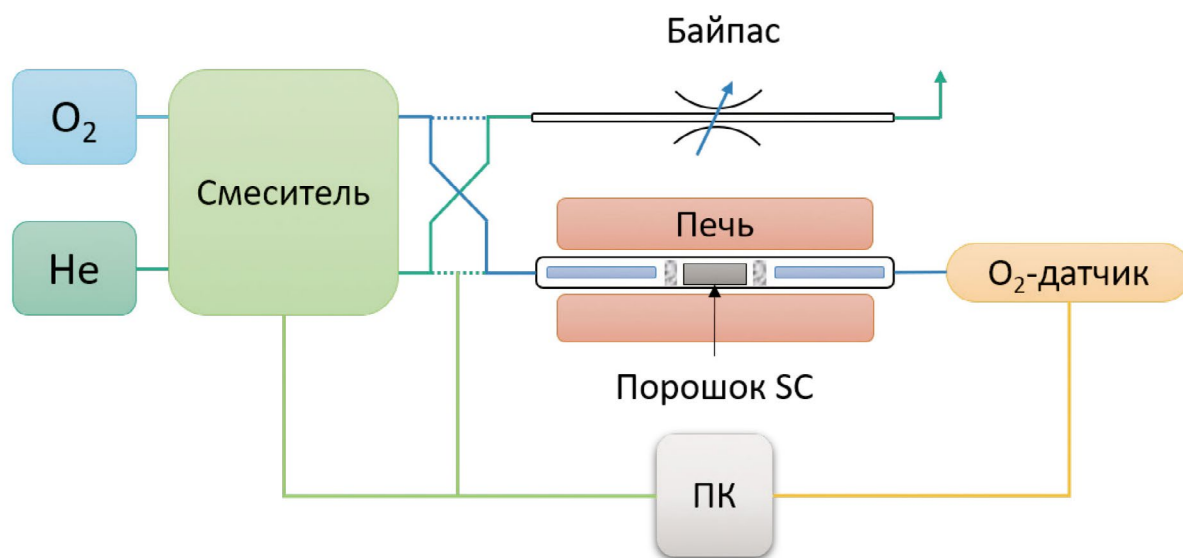


Рис. 1. Установка для измерения кислородного обмена в СИЭП-оксидах.

$$F_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{P_o} F_{He} \left/ \left(1 - \frac{p_{O_2}}{P_o} \right) \right. \quad (3)$$

Модель выделения кислорода в проточном реакторе

Предполагая идеальное перемешивание газа в небольшой области вокруг образца ($V_{эф}$), скорость изменения парциального давления кислорода на выходе из реактора (p_{O_2}) может быть описана в виде баланса масс между входящим потоком кислорода ($J_{вх}$), выходящим потоком кислорода ($J_{вых}$) и скоростью выделяющегося кислорода из образца (dQ/dt):

$$V_{эф} \frac{p}{RT} \frac{dp_{O_2}}{dt} = J_{вх} p_{O_2} / p - J_{вых} p_{O_2} / p + \frac{dQ}{dt}, \quad (4)$$

где p — абсолютное давление, равное 1 атм. Разница между $J_{вх}$ и $J_{вых}$ связана с количеством выделяемого кислорода из оксида:

$$J_{вых} = J_{вх} + \frac{dQ}{dt}, \quad (5)$$

а количество кислорода, в свою очередь, равно

$$Q(t) = W \frac{\delta(t) - \delta(0)}{2}, \quad (6)$$

где W — количество моль образца в реакторе.

Как показано в работе [17], решением системы уравнений (4), (5) и (6) для кислородной нестехиометрии как функции от времени будет

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{2}{W} \left\{ J_{вх} \int_0^t \frac{p_{O_2}(t) - p_{O_{2,вх}}(t)}{p - p_{O_2}(t)} dt - \frac{V_{эф} p}{RT} \ln \frac{p - p_{O_2}(t)}{p - p_{O_2}(0)} \right\}. \quad (7)$$

При известных параметрах $J_{вх}$, $p_{O_{2,вх}}$, которые задаются в ходе эксперимента, и эффективного объема реактора $V_{эф}$, который

определяется конструкцией реактора, становится возможным определение непрерывной зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода. Таким образом, измеряя зависимость “ $p_{O_2} - t$ ” в квазиравновесных условиях при $T = const$ можно для каждого давления p_{O_2} рассчитать кислородную стехиометрию образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа

По данным порошкового РФА (рис. 2), образец SC, спеченный при 1130 °С, является монофазным и имеет структуру гексагонального перовскита типа $BaNiO_3$ ($P63/mmc$) с параметрами решетки $a = b = 5,571(3) \text{ \AA}$, $c = 4,750(3) \text{ \AA}$, что качественно согласуется с литературными данными по составу SC [24, 27].

Непрерывная фазовая диаграмма

С помощью установки, описанной в предыдущем разделе, были получены зависимости парциального давления кислорода от времени (рис. 3). На графике можно выделить области с изменением скорости выделения кислорода при температурах 750–850 °С, что может быть связано с переходом в упорядоченную структуру браунмиллерита [29].

Из исходных данных рассчитаны, согласно уравнениям (2) – (7), изотермы “ $3 - \delta - \lg p_{O_2}$ ” SC для температур $T = 600 - 850 \text{ °С}$ ($F_{He} = 20 \text{ мл/мин}$) с реперными точками, полученными методом ТГ (рис. 4).

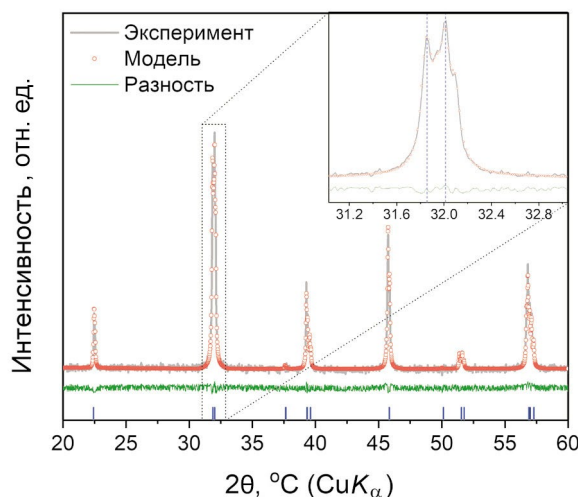


Рис. 2. Полнопрофильный анализ рентгенограммы медленно охлажденного на воздухе оксида SC.

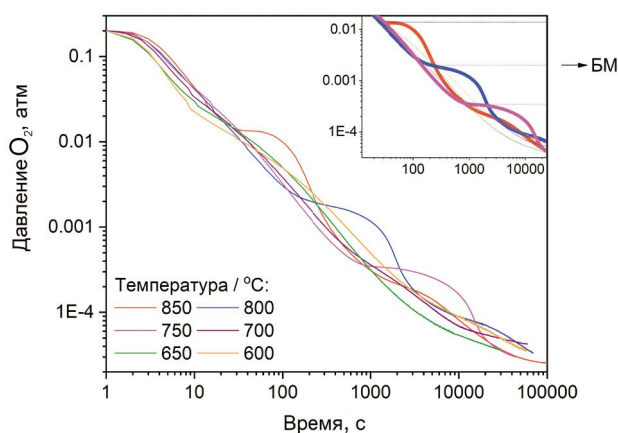


Рис. 3. Исходные экспериментальные десорбции кислорода из порошка SC.

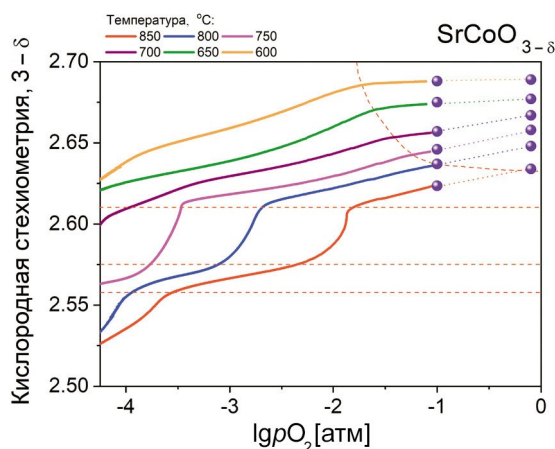


Рис. 4. Равновесная фазовая диаграмма "3-δ - lg pO₂ - T" SC (T = 600–850 °C). Точками обозначены равновесные данные ГП.

С использованием экспериментальных данных других авторов [22–29] можно качественно связать области фазовой диаграммы и соответствующие им структуры (рис. 5):

1. Область, отмеченная фиолетовым цветом (ГП). Согласно литературным данным [22, 23], в линейной низкотемпературной области структура SC соответствует фазе гексагонального перовскита типа BaNiO₃, которая не претерпевает изменений вплоть до к/т.

2. Фазовый состав области, отмеченной оранжевым цветом (ПК), согласно работе [29], соответствует фазе псевдокубического перовскита, область гомогенности которого выше, чем у гексагонального перовскита. Отмечаем, что литературные данные по структуре именно данной области обладают наибольшими противоречиями.

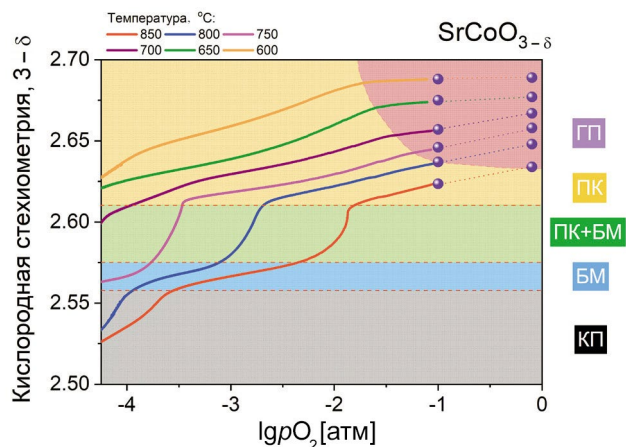


Рис. 5. Равновесная фазовая диаграмма "3-δ - lg pO₂ - T" SC (T = 600–850 °C) с обозначением фазового состава для каждой из областей. ГП – гексагональный перовскит, ПК – псевдокубическая структура, БМ – структура браунмиллерита, КП – кубический перовскит.

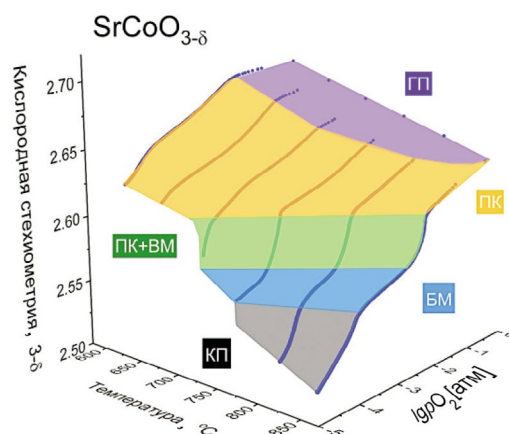


Рис. 6. Трехмерное представление равновесной фазовой диаграммы "3-δ - lg pO₂ - T" SC (T = 600–850 °C).

3. Область, отмеченная зеленым цветом (ПК + БМ), соответствует фазовому переходу в упорядоченную структуру браунмиллерита с узкой областью гомогенности, область которой отмечена синим цветом (БМ) [26–28].

4. Высокотемпературная область (КП, серый цвет), по общему мнению, соответствует фазе кубического перовскита *Pm-3m* [22–29].

Для наглядности диаграмма была (рис. 5), в которой отмечены фазовые превращения в оксиде SC, перестроена в трехмерном виде (рис. 6). Необходимо отметить, что приведенное разделение носит скорее информативный характер ввиду того, что прямых экспериментов *in situ*

высокотемпературной порошковой дифракции в данной работе проведено не было.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезирован и охарактеризован СИЭП-оксид состава $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Методом КРВК получена непрерывная фазовая диаграмма $3 - \delta - \lg p\text{O}_2$ в области температур 600–850 °С и парциальных давлений кислорода $2 \cdot 10^{-1} - 6 \cdot 10^{-5}$ атм для СИЭП-оксида SC. С использованием литературных данных проведено сопоставление областей фазовой диаграммы с соответствующими им структурами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–73–10200, <https://rscf.ru/project/22–73–10200/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teraoka, Y., Zhang, H.M., Furukawa, S., and Yamazoe, N., Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 1985, p. 1743.
2. Shao, Z., et al., Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane, *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 172, p. 177.
3. Asadi, A.A., et al., Preparation and oxygen permeation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite-type membranes: experimental study and mathematical modeling, *Industrial & engineering chem. res.*, 2012, vol. 51, no. 7, p. 3069.
4. Bouwmeester, H.J. and Gellings, P.J., The CRC handbook of solid-state electrochemistry, 1997, no. 544.6 CRC, p. 481–553.
5. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A., Liu, S., and Lin, Y.S., Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 320, p. 13.
6. Marques, F.M.B., Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Shaula, A.L., Kovalevsky, A.V., and Yaremchenko, A.A., Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 1697.
7. Pei, S., Kleefisch, M., Kobylinski, T.P., Faber, J., Udovich, C.A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R.L., and Poeppel, R.B., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.*, 1994, vol. 30, p. 201.
8. Ten Elshof, J.E., van Hassel, B.A., and Bouwmeester, H.J.M., Activation of methane using solid oxide membranes, *Catal. Today*, 1995, vol. 25, p. 397.
9. Leo, A., Liu, Sh., and Diniz da Costa, J.C., Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *Intern. J. Greenh. Gas Con.*, 2009, vol. 3, p. 357.
10. Mahato, N., et al., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141–337.
11. Othman, M.H.D., et al., High-performance, anode-supported, microtubular SOFC prepared from single-step-fabricated, dual-layer hollow fibers, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 21, p. 2480.
12. Pusz, J., Mohammadi, A., and Sammes, N.M., Fabrication and performance of anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Energy Conversion and Storage*, 2006, vol. 3, p. 482.
13. Mahata, T., et al., Fabrication of Ni-YSZ anode supported tubular SOFC through iso-pressing and co-firing route, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 4, p. 3874.
14. Zhang, L., et al., Fabrication and characterization of anode-supported tubular solid-oxide fuel cells by slip casting and dip coating techniques, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, no. 2, p. 302.
15. Shao, Z. and Haile, S.M., A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*, 2004, vol. 431, p. 170.
16. Попов, М.П., Старков, И.А., Чижик, С.А., Бычков, С.Ф., Немудрый, А.П. Кислородный обмен в нестехиометрических оксидах со смешанной проводимостью: новые экспериментальные методики и методология получения/анализа равновесных и кинетических данных, Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2019. 135 с. [Popov, M.P., Starkov, I.A., Chizhik, S.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., *Oxygen exchange in nonstoichiometric oxides with mixed conductivity: new experimental techniques and methodology for obtaining/analyzing equilibrium and kinetic data*, Novosibirsk: Izdatel'stvo Sibirskogo Otdeleniya RAN, 2019, 135 p.]
17. Starkov, I., Bychkov, S., Matvienko, A., and Nemudry, A., Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ – $p\text{O}_2$ – T ” diagrams for MIEC oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 5527.
18. Chizhik, S.A. and Nemudry, A.P., Nonstoichiometric oxides as a continuous homologous series: linear free-energy relationship in oxygen exchange, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, p. 18447.
19. Chizhik, Stanislav A., Bychkov, Sergey F., Voloshin, Bogdan V., Popov, Mikhail P., and Nemudry, Alexander P., The Brønsted–Evans–Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with the gas phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, vol. 23, p. 1072.
20. Chizhik, S.A., Kovalev, I.V., Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Study of the isobaric and isostochiometric kinetic parameters of oxygen exchange reaction of $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ MIEC perovskite, *Chem. Engineering J.*, vol. 445, 1 October 2022, 136724.

21. Chizhik, S.A., Popov, M.P., Kovalev, I.V., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 450, 137970.
22. Watanabe, H., Magnetic properties of perovskites containing Strontium I. Strontium-rich ferrites and cobaltites, *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, vol. 12, p. 515.
23. Watanabe, H. and Takeda, T., in: Y. Hoshino, et al. (Eds.), *Proceedings of the International Conference on Ferrites* (Kyoto, Japan, 1970): Univ. Park Press, Baltimore, MD. 1971. 588 p.
24. Grenier, J.C., Ghodbane, S., Demazeau, G., Pouchard, M., and Hagenmuller, P., Le cobaltite de strontium $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$: Caracterisation et proprietes magnetiques, *Mat. Res. Bull.*, 1979, vol. 14, p. 831.
25. Grenier, J.C., Fournes, L., Pouchard, M., and Hagenmuller, P., A Mössbauer resonance investigation of ^{57}Fe doped $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, *Mat. Res. Bull.*, 1986, vol. 21, p. 441.
26. Takeda, T., Yamaguchi, Y., and Watanabe, H., Magnetic Structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$, *J. Phys. Soc. Japan*, 1972, vol. 33, p. 970.
27. Takeda, Y., Kanno, R., Takada, T., Yamamoto, O., Takano, M., and Bando, Y., Phase relation and oxygen-non-stoichiometry of perovskite-like compound SrCoO_x ($2.29 < x < 2.80$), *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, vol. 540–541, p. 259.
28. Bezdicka, M.P., Oxydation de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ par voie electrochimique, Ph. D. thesis, 1993, 203 p.
29. Vashook, V.V., Zinkevich, M.V., and Zonov, Yu.G., Phase relations in oxygen-deficient $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 116, p. 129.
30. Alario-Franco, M.A., Henche, M.J.R., Regi, M.V., Calbet, J.M.G., Grenier, J.C., Wattiaux, A., and Hagenmuller, P., Microdomain texture and oxygen excess in the calcium-lanthanum ferrite: $\text{Ca}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$, *J. Solid State Chem.*, 1983, vol. 46, p. 23.
31. Alario-Franco, M.A., Calbet, J.M.G., Regi, M.V., and Grenier, J.C., Brownmillerite-type microdomains in the calcium lanthanum ferrites: $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$: I. $2/3 < x < 1$, *J. Solid State Chem.*, 1983, vol. 49, p. 219.
32. Parras, M., Regi, M.V., Calbet, J.M.G., Alario-Franco, M.A., Grenier, J.C., and Hagenmuller, P., A reassessment of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, p. 1413.
33. Grenier, J.C., Ea, N., Pouchard, M., and Hagenmuller, P., Structural transitions at high temperature in $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, *J. Solid State Chem.*, 1985, vol. 58, p. 243.
34. Шаплыгин, И.С., Лазарев, В.Б. Получение и свойства SrCoO_3 , *Журн. неорганической химии*. 1985. Т. 30. Вып. 12. С. 3214.

УДК 546.30+54-13

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХЧИСТОГО ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ МОДУЛЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ¹

© 2024 г. Е. С. Тропин^{a, *}, Е. В. Шубникова^a, О. А. Брагина^a, А. П. Немудрый^{a, **}

^a Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

* e-mail: evgeny.tropin@mail.ru

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

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В настоящей работе изготовлен экспериментальный модуль для очистки водорода на основе никелевых капилляров. Проведены испытания модуля при варьировании температуры, разницы парциального давления водорода с питающей и проницаемой стороны капилляров. Максимальный поток водорода, полученный с помощью модуля на основе 7 никелевых капилляров с толщиной стенки 50 мкм, составил 37.2 мл/мин при температуре 900 °С и давлении водорода 0.9 атм. Показана устойчивость исследуемого модуля к термоциклированию в интервале температур 600–800 °С в течение 55 ч.

Ключевые слова: водород, металлические мембраны, мембранный модуль, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857024010056, **EDN:** GKXQEH

PRODUCTION OF ULTRA-PURE HYDROGEN FOR FUEL CELLS USING A MODULE BASED ON NICKEL CAPILLARIES

© 2024 г. E. S. Tropin^{a, *}, E. V. Shubnikova^a, O. A. Bragina^a, A. P. Nemudry^{a, *}

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630128, Novosibirsk, Russia

*e-mail: evgeny.tropin@mail.ru

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

In the present work, an experimental module for hydrogen purification based on nickel capillaries was fabricated. The module was tested by varying the temperature, the difference in the partial pressure of hydrogen on the feed and permeate sides of the capillaries. The maximum hydrogen flow obtained using a module based on 7 nickel capillaries with a wall thickness of 50 µm was 37.2 ml/min at a temperature of 900 °C and a hydrogen pressure of 0.9 atm. The stability of the hydrogen flow during the thermal cycling in the temperature range of 600–800 °C for 55 hours is shown.

Keywords: hydrogen purification, metallic membranes, membrane reactor, fuel cell

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

ВВЕДЕНИЕ

Для эффективной и стабильной работы топливных элементов, особенно элементов с протонообменной мембраной, необходимо использование в качестве топлива водорода высокой степени чистоты. Известно, что монооксид углерода, который может содержаться в водороде в качестве примеси, при его содержании выше нескольких ppm приводит к отравлению электродов топливных элементов и к быстрой деградации их характеристик [1–3]. Среди методов очистки водорода достаточно хорошо разработаны адсорбционные и криогенные методы [4–6]. В качестве альтернативы для получения высокочистого водорода в последние годы рассматриваются мембранные технологии [7–10].

Плотные металлические мембраны, по сравнению с другими типами мембран для сепарации водорода из газовых смесей, обладают очень высокой, практически бесконечной селективностью выделения водорода при превосходной термической и механической стабильности. Обычно материалом для металлических мембран служат сплавы палладия с серебром или медью [11–13]. Эти материалы характеризуются высокими значениями водородной проницаемости, однако их недостатками являются высокая стоимость палладия, а также склонность к отравлению примесями сероводорода или монооксида углерода в газовых смесях. Никель как альтернативный материал для плотных металлических мембран, несмотря на то, что его водородная проницаемость значительно ниже, чем у сплавов палладия, имеет привлекательную стоимость, а также характеризуется повышенной устойчивостью к отравлению примесями [14, 15]. Кроме того, никелевые мембраны способны работать при температурах порядка 800–900 °С, что позволяет интегрировать их в такие процессы, как, например, паровая или уголекислотная конверсия метана или пиролиз разных типов сырья.

Капилляры из металлического никеля широко используются в автомобильной промышленности, авиастроении и радиоэлектронике. Они представляют собой тонкостенные трубки диаметром 2–3 мм и толщиной стенки 50–150 мкм. Капилляры изготавливаются методом волочения, который очень хорошо отработан на многих предприятиях в России и за рубежом. Поэтому никелевые капилляры относительно дешевы и просты в изготовлении. К тому же геометрические параметры капилляров позволяют создавать высокую плотность упаковки единичных мембран в модуле, что

дает основание рассчитывать на высокие потоки водорода при компактных размерах устройства.

Целью настоящей работы было изготовление мембранного модуля из никелевых капилляров и оценка его производительности при сепарации водорода из модельных газовых смесей в зависимости от различных параметров эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование морфологии Ni-капилляров было выполнено с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (разрешающая способность 30 нм; ускоряющее напряжение 15 кВ). Фазовый состав материала капилляров до и после измерения водородной проницаемости исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance с высокоскоростным детектором Lynx Eye (CuK_α -излучение) в диапазоне 20–95° по 2θ , с шагом 0.02° и временем накопления сигнала 0.5 с. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Уточнение структуры исследуемых соединений выполняли с помощью полнопрофильного анализа по интегральным интенсивностям дифракционных пиков методом Ритвельда с помощью программы DIFFRAC plus TOPAS4.2.

Для изготовления мембранного модуля были использованы капилляры из металлического никеля марки НП2 внешним диаметром 2.5 мм и толщиной стенки 50 мкм в количестве 7 шт. Капилляры фиксировали внутри кварцевой трубки с внешним диаметром 30 мм и толщиной стенки 2 мм. Фиксация капилляров осуществлялась с помощью торцевых втулок, каждая из которых состояла из двух частей для создания разделенных газовых пространств: (i) внутри капилляров и (ii) снаружи капилляров и внутри кварцевой трубки. Герметизация капиллярных трубок осуществлялась в месте их контакта с торцевыми втулками с помощью высокотемпературного силиконового герметика. Места герметизации располагались снаружи печи, в зоне, где температура не превышала 50 °С. Фотографии изготовленного модуля представлены на рис. 1.

Тестирование модуля проводилось на установке, показанной на рис. 2. Исследования были выполнены в интервале температур 600–900 °С, так как в этом температурном интервале достигаются высокие значения потока водорода, а также имеется возможность интегрирования мембранного модуля в различные технологические процессы получения водорода и синтез-газа (конверсия или

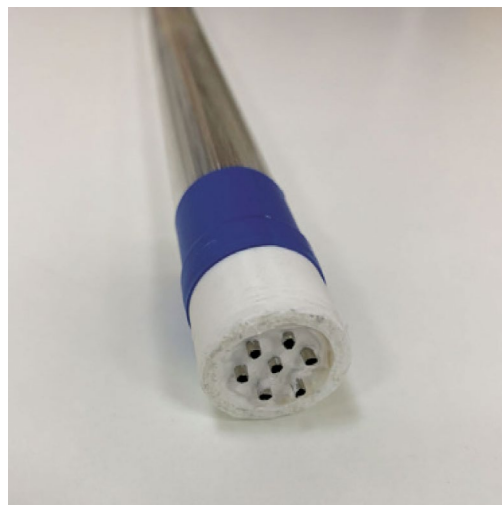


Рис. 1. Внешний вид изготовленного мембранного модуля на основе никелевых капилляров.

пиролиз углеводородов). Для создания газовых смесей использовали смеситель газов УФПГС-4 (Соло, Новосибирск). Внутри капилляров подавали газовую смесь, состоящую из водорода и газа-носителя (гелий). Снаружи капилляров (и внутри кварцевой трубки) в противоположном направлении подавали продувочный газ (аргон). Таким образом, в наших экспериментах был реализован режим противотока газов. В большинстве экспериментов скорость потока аргона составляла 150 мл/мин, а суммарная скорость потока водорода и гелия составляла 100 мл/мин. Варьирование парциального давления водорода осуществляли путем изменения скоростей потоков водорода и гелия. Варьирование парциального давления водорода осуществляли в пределах 0.5–0.9 атм. Состав газовой смеси на выходе из кварцевой трубки фиксировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS200.

Перед экспериментами масс-спектрометр калибровали, подавая модельные смеси с известными парциальными давлениями газов с помощью смесителя газов УФПГС-4. Удельный поток водорода через стенку капилляра рассчитывали по формуле

$$J(\text{H}_2) = \frac{J_{\text{с родув. газа}} C_{\text{H}_2}}{A}, \quad (1)$$

где $J(\text{H}_2)$ — удельный поток водорода через стенку капилляра, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1} \text{ см}^{-2}$,

$J_{\text{Продув. газа}}$ — скорость потока продувочного газа, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$, C_{H_2} — концентрация водорода на проливаемой стороне.

Возможные натечки фиксировались по сигналу гелия в смеси водород-аргон на выходе из модуля. Во всех проведенных экспериментах натечка не превышала 0.2 об. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены микрофотографии единичного никелевого капилляра, демонстрирующие плотную структуру, необходимую для селективной сепарации водорода из газовой смеси.

Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рис. 4) показывают, что материал капилляров является однофазным и имеет кубическую структуру $Fm\bar{3}m$ с параметром кристаллической решетки $a = 3.527(1) \text{ \AA}$. Изменений в кристаллической структуре материала мембран после измерений водородной проницаемости не обнаружено, что согласуется с результатами работ [16–18].

На рис. 5 приведена зависимость суммарного потока водорода от парциального давления водорода в газовой смеси для различных температур. Поток водорода возрастает с увеличением температуры и парциального давления водорода в смеси. Максимальный поток водорода составляет 37.2 мл/мин при температуре 900 °С и давлении водорода 0.9 атм. Наблюдаемые зависимости потока водорода от давления являются линейными во всем исследованном температурном интервале.

Эффективность извлечения водорода из газовых смесей определяется не только толщиной стенки капилляров и температурой, но и разностью парциальных давлений водорода на двух сторонах мембраны, на которую, в свою очередь, влияет скорость потока продувочного газа. На рис. 6

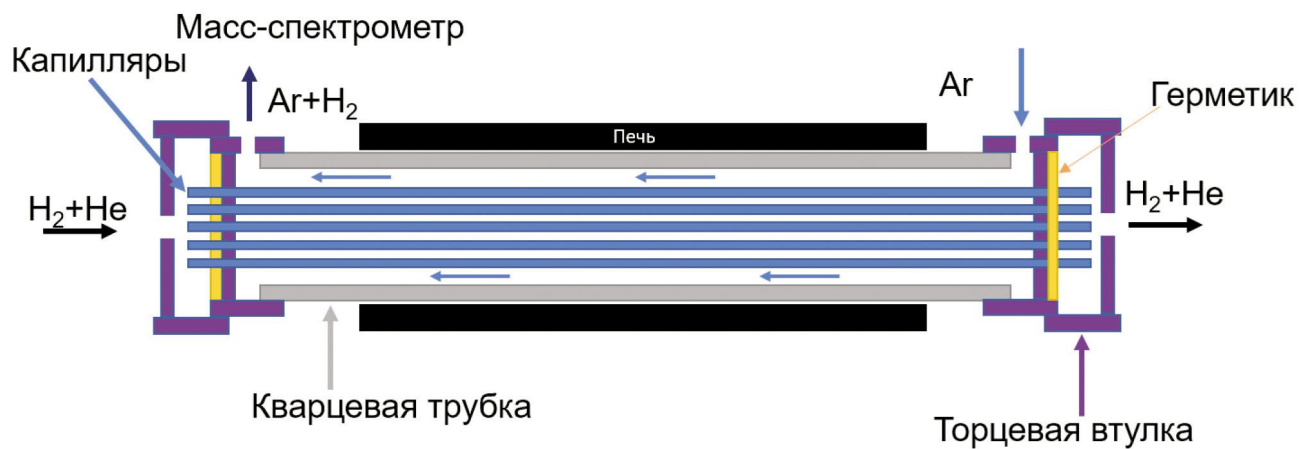


Рис. 2. Схема мембранного модуля.

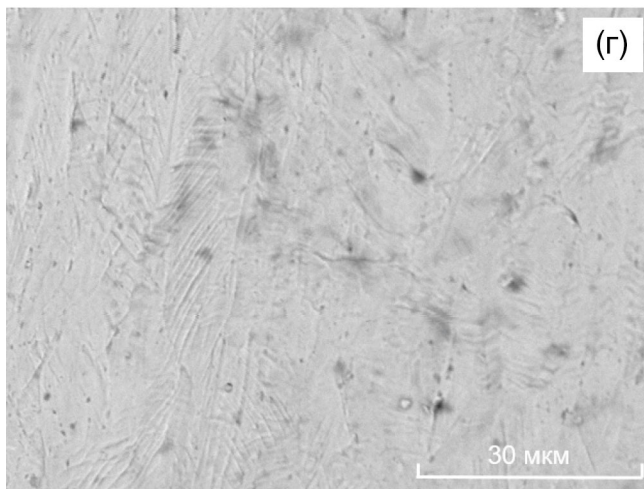
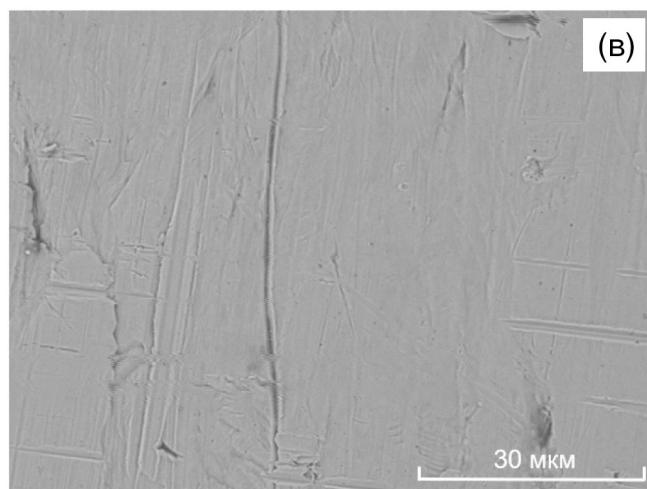
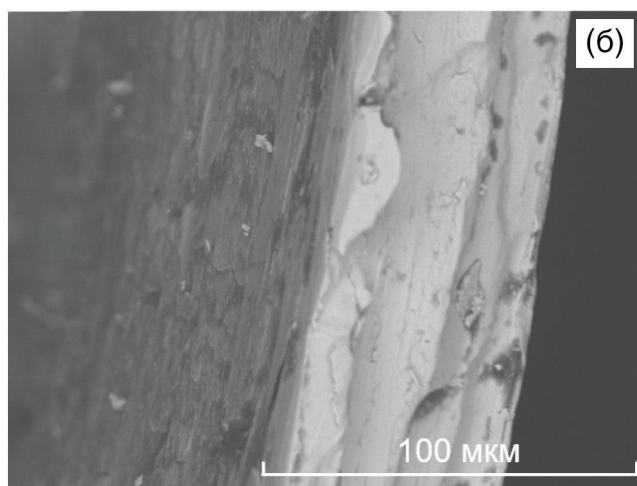
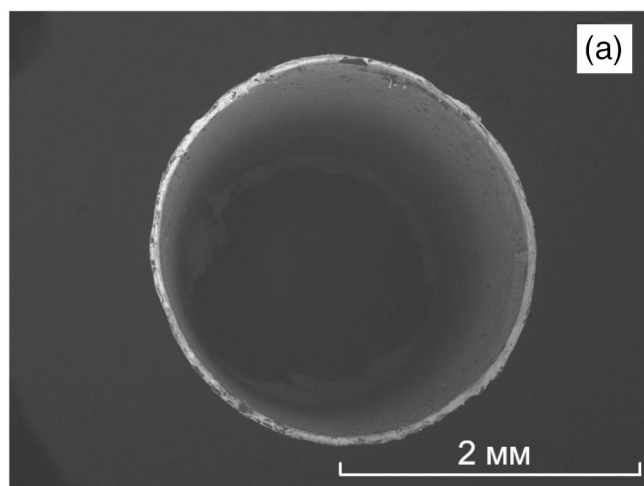


Рис. 3. Микрофотографии единичных никелевых капилляров: (а) — поперечное сечение, (б) — микрофотография стенки, (в) — внешняя поверхность, (г) — внутренняя поверхность.

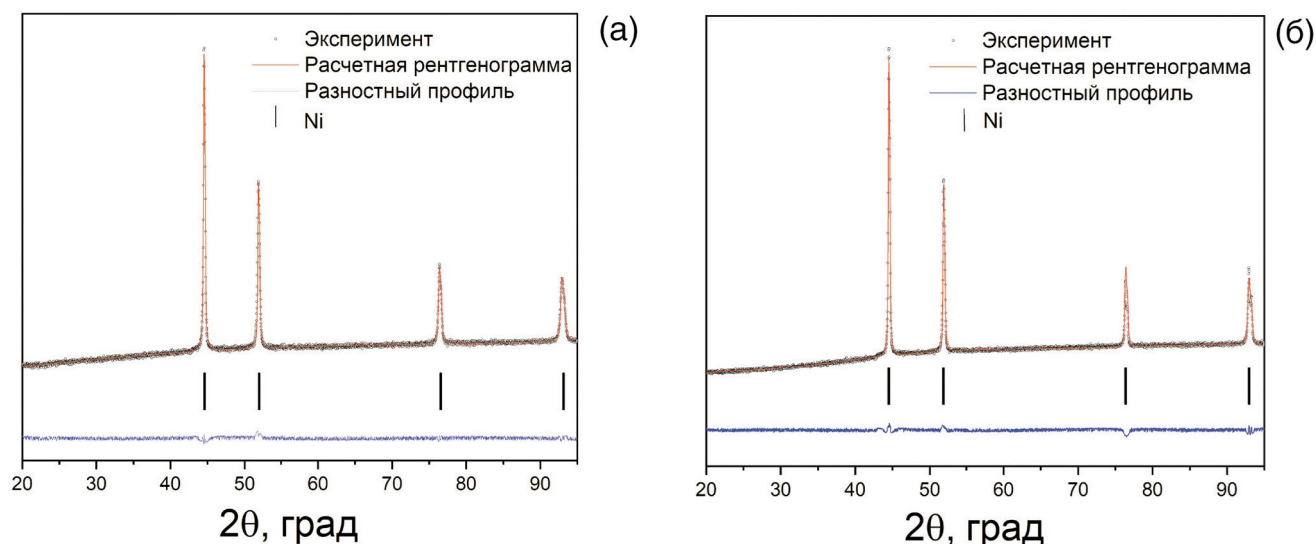


Рис. 4. Рентгенограммы Ni-капилляра до (а) и после (б) исследования водородной проницаемости. Сравнение экспериментально полученных рентгенограмм с рассчитанной методом Ритвельда.

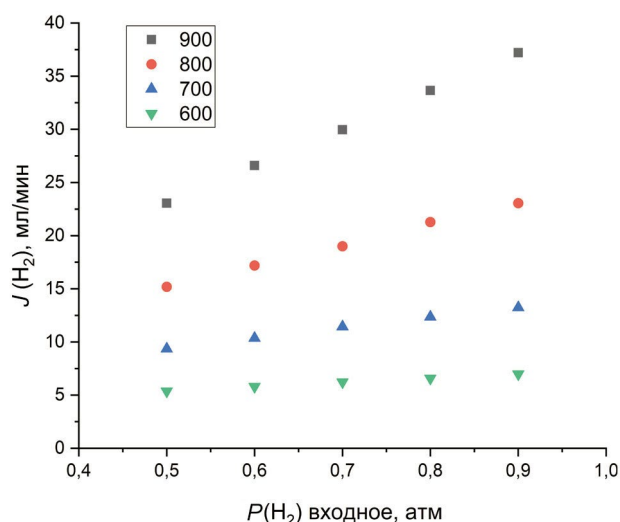


Рис. 5. Зависимость суммарного потока водорода на выходе из модуля от температуры и парциального давления на входе в модуль. С питающей стороны $J(\text{He}) + J(\text{H}_2) = 100$ мл/мин; с проницаемой стороны $J(\text{Ar}) = 150$ мл/мин.

представлены зависимости потока водорода от скорости потока аргона (продувочного газа), варьируемого с проницаемой стороны капилляров. Из полученных зависимостей видно, что увеличение потока аргона в диапазоне температур $600 \leq T \leq 700$ °C незначительно влияет на производительность модуля. При высоких температурах ($T \geq 800$ °C) увеличение потока Ar приводит к значительному росту потоков водорода через

капилляры в результате уменьшения парциального давления водорода с проницаемой стороны капилляров. Реализуемый в данном эксперименте поток $J_{\text{Ar}} = 150$ мл/мин не позволил достичь максимальных возможных потоков водорода при $T \geq 800$ °C, о чем свидетельствует отсутствие плато на графиках зависимости $J(\text{H}_2)$ от $J(\text{Ar})$ (рис. 6).

Для проверки устойчивости модуля к термоциклированию было проведено 15 циклов нагрева и охлаждения в интервале температур 600–800 °C. Выдержки при температурах 600, 700 и 800 °C составляли по 30 мин. Общее время испытаний на термоциклирование составило около 55 ч. По прошествии 15 циклов нагрев-охлаждение не было отмечено деградации характеристик модуля: снижения потока водорода либо увеличения натечки гелия.

Таким образом, в ходе данной работы была продемонстрирована работоспособность конструкции мембранного модуля на основе никелевых капилляров и возможность использования модуля для получения водорода высокой степени чистоты. Для повышения эффективности работы модуля можно рассмотреть ряд моментов.

Из литературных данных [14] известно, что лимитирующей стадией транспорта водорода для никелевых мембран является диффузия водорода через кристаллическую решетку. Поэтому поток водорода через такие мембраны обратно пропорционален толщине их стенки, и снижение толщины стенки приведет к увеличению потока. Однако изготовление капиллярных трубок из металлического никеля с толщиной стенки ниже 50 мкм

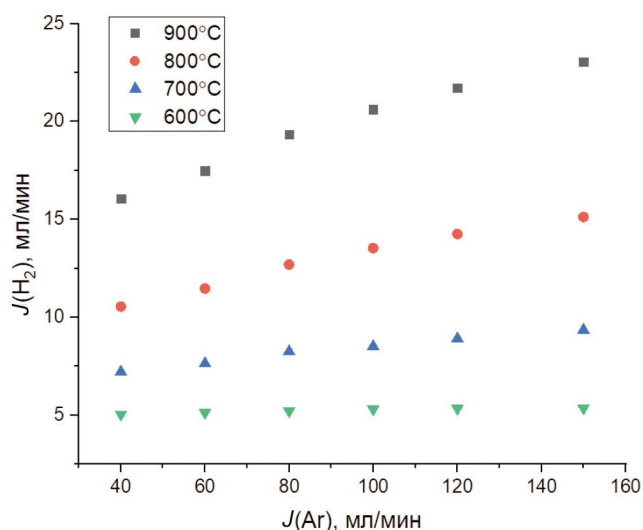


Рис. 6. Зависимость потока водорода на выходе из модуля от скорости потока продувочного газа. С питающей стороны $J(\text{He}) + J(\text{H}_2) = 100$ мл/мин, $p_{\text{H}_2} = 0.5$ атм.

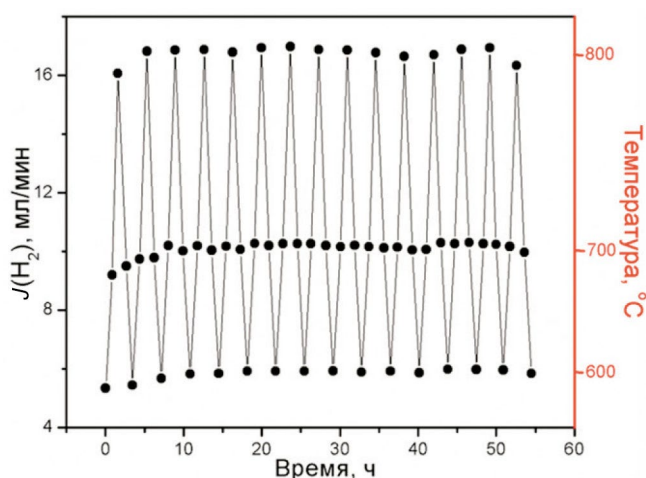


Рис. 7. Зависимость потока водорода от времени при термоциклировании мембранного модуля в диапазоне 600–800 °C. Парциальное давление водорода на входе в модуль 0.5 атм.

сопряжено со значительными технологическими трудностями.

Плотность упаковки капилляров в модуле можно оценивать по степени заполнения сечения втулки, в которой фиксируются капилляры. Степень заполнения равна отношению площади поверхности, занимаемой сечением всех капилляров, к площади сечения втулки. В нашем случае не ставилась цель создать максимально плотную упаковку капилляров, поэтому степень заполнения составляла около 10%. Наш опыт показывает, что

при степенях заполнения выше 30% расстояние между зафиксированными капиллярами становится сравнимым с диаметром капилляра или даже меньше этого значения, что приводит к технологическим сложностям при сборке и герметизации модуля (в данном случае речь идет о капиллярах диаметром 2–2.5 мм; для других значений диаметра заполнение будет отличаться). Таким образом, количество капилляров в модуле (а следовательно, и поток водорода) без особых технологических трудностей может быть увеличено в 2.5–3 раза при сохранении габаритов устройства. Вместе с тем нельзя допускать контакта между единичными капиллярами при работе модуля. В работах [14, 15] сообщается об успешных испытаниях мембранного модуля из 52 никелевых капилляров. В этих работах капилляры были упакованы одной связкой (bundle) и контактировали между собой. Однако, несмотря на то, что при таком способе укладки капилляров их плотность упаковки значительно возрастает, а сложность изготовления снижается, можно ожидать, что при работе такого модуля в течение сотен и тысяч часов при температурах порядка 800–900 °C в атмосферах, богатых водородом, может произойти «сплавление» капилляров между собой и последующая потеря газоплотности модуля.

Повышение давления водорода в газовых смесях также способствует повышению производительности мембранных модулей. Из литературных данных известно, что поток водорода пропорционален квадратному корню из разности парциальных давлений на двух сторонах мембраны [19]. Максимальное входное давление водорода, использованное в наших экспериментах, составляло 0.9 атм (при общем давлении смеси 1.0 атм). Поэтому повышение давления смеси до 10–15 атм приведет к значительному повышению производительности модуля. Однако в данном случае необходима разработка методики герметизации модуля, например с помощью мягких или твердых припоев. Работы в этом направлении будут проведены нами в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы изготовлен мембранный модуль на основе изготавливаемых промышленно капиллярных трубок из металлического никеля. Проведена оценка производительности модуля при сепарации водорода из модельных газовых смесей в зависимости от различных параметров эксперимента: температуры и разности

парциальных давлений водорода. Максимальный поток водорода для модуля из 7 капилляров составляет 37.2 мл/мин при температуре 900 °С. Показано, что производительность модуля не снижается при термоциклировании в диапазоне температур 600–800 °С. Предложены способы дальнейшего повышения производительности модуля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Изготовление модуля на основе никелевых капилляров выполнено в рамках проекта РНФ № 22–79–00220. Проектирование и тестирование мембранного модуля проведено в рамках государственного задания по соглашению № 075–03–2022–424/3 (Молодежная лаборатория “Материалы и технологии водородной энергетики”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li, Q., He, R., Gao, J.-A., Jensen, J. O., and Bjerum, N., The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 degrees C., *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150(12), p. A1599.
- Wang, L., Zhou, Y., Yang, Y., Subramanian, A., Kisslinger, K., Zuo, X., Chuang, Ya-C., Yin, Y., Nam, C.-Y., and Rafailovich, M.H., Suppression of Carbon Monoxide Poisoning in Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Gold Nanoparticle/Titanium Ultrathin Film Heterogeneous Catalysts, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2 (5), p. 3479.
- Valdés-López, V.F., Mason, T., Shearing, P.R., and Brett, D.J.L., Carbon monoxide poisoning and mitigation strategies for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review, *Progress in Energy and Combustion Sci.*, 2020, vol. 79, p. 100842.
- Kalman, V., Voigt, J., Jordan, C., and Harasek, M., Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: High-Pressure PSA Performance in Recovery from Seasonal Storage, *Sustainability*, 2022, vol. 14, p. 14037.
- Luberti, M. and Ahn, H., Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, p. 10911.
- Du, Z., Liu, C., Zhai, J., Guo, X., Xiong, Y., Su, W., and He, G., A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 393.
- Mironova, E.Yu., Ermilova, M.M., Orekhova, N.V., Basov, N.L., and Yaroslavl'tsev, A.B., Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming in the Presence of Pd-, Pt-, Ru-, and Ni-Containing Nanodiamonds in Conventional and Membrane Reactors, *Membranes and Membr. Technol.*, 2019, vol. 1, p. 246.
- Sazali, N., Mohamed, M.A., and Salleh, W.N.W., Membranes for hydrogen separation: a significant review, *Intern. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2020, vol. 107, p. 1859.
- Ockwig, N.W. and Nenoff, T., Membranes for Hydrogen Separation, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 4078.
- Lu, H.T., Li, W., Miandoab, E.S., Kanehashi, S., and Hu, G., The opportunity of membrane technology for hydrogen purification in the power to hydrogen (P2H) roadmap: a review, *Front Chem Sci Eng*, 2021, vol. 15, p. 464.
- Rahimpour, M.R., Samimi, F., Babapoor, A., Tohidian, T., and Mohebi, S., Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review, *Chem. Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, vol. 121, p. 24.
- Alique, D., Martinez-Diaz, D., Sanz, R., and Calles, J.A., Review of Supported Pd-Based Membranes Preparation by Electroless Plating for Ultra-Pure Hydrogen Production, *Membranes*, 2018, vol. 8, p. 5.
- Yuan, M., Lee, K., Van Campen, D.G., Liguori, S., Toney, M.F., and Wilcox, J., Hydrogen Purification in Palladium-Based Membranes: An Operando X-ray Diffraction Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, vol. 58, p. 926.
- Leimert, J. M., Karl, J., and Dillig, M., Dry Reforming of Methane Using a Nickel Membrane Reactor, *Processes*, 2017, vol. 5, p. 82.
- Leimert, J. M., Dillig, M., and Karl, J., Hydrogen production from solid feedstock by using a nickel membrane reformer, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 548, p. 11.
- Ernst, B., Haag, S., and Burgard, M., Perm selectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperatures: a new prospect in hydrogen separation, *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 288, p. 208.
- Wang, M., Zhou, Y., Tan, X., Gao, J., and Liu, S., Nickel hollow fiber membranes for hydrogen separation from reformat gases and water gas shift reactions operated at high temperatures, *J. Membr. Sci.*, 2019, vol. 575 p. 89.
- Meng, B., Tan, X., Meng, X., Qiao, S., and Liu, S., Porous and dense Ni hollow fibre membranes, *J. Alloys and Compounds*, 2009, vol. 470, p. 461.
- Suzuki, A. and Yukawa, H., A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes, *Membranes*, 2020, vol. 10, p. 120.

УДК 544.2 + 544.6

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

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

^aВятский государственный университет, Киров, Россия

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

^cИнститут катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: stroevaanna@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

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

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

DOI: 10.31857/S0424857024010063, EDN: GKMTMS

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

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

^aVyatka State University, Kirov, Russia

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

^cInstitute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: stroevaanna@yandex.ru

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

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Наилучшие условия для переноса протонов создаются в оксидных материалах со структурой

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

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

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

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

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

Аттестация физико-химических свойств

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

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

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

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

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

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

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

Каталитические испытания

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и аттестация

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

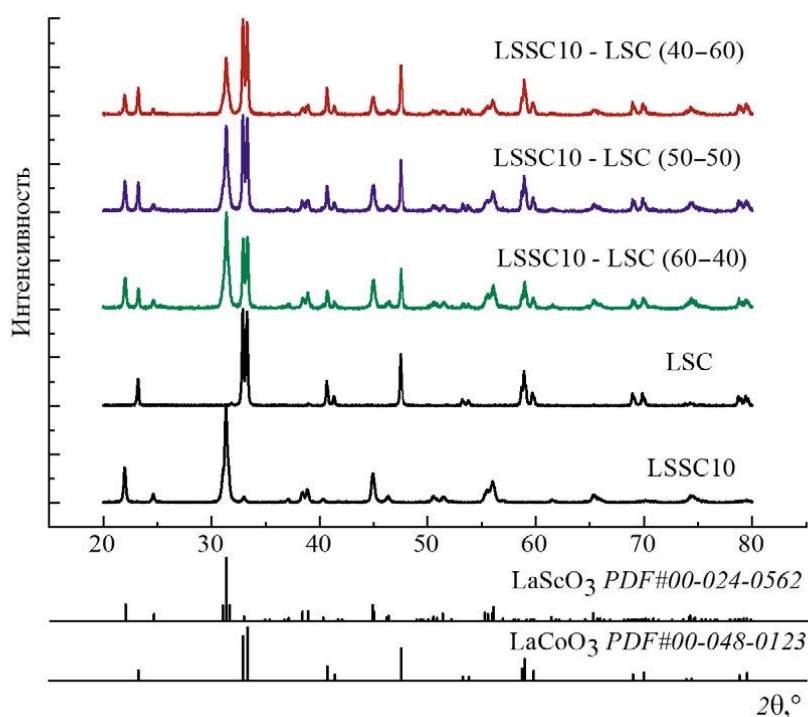


Рис. 1. Рентгенограммы образцов LSSC10; LSC; LSSC10 – LSC (60–40); LSSC10 – LSC (50–50) и LSSC10 – LSC (40–60), а также штрихрентгенограммы LaScO_3 и LaCoO_3 из базы данных PDF.

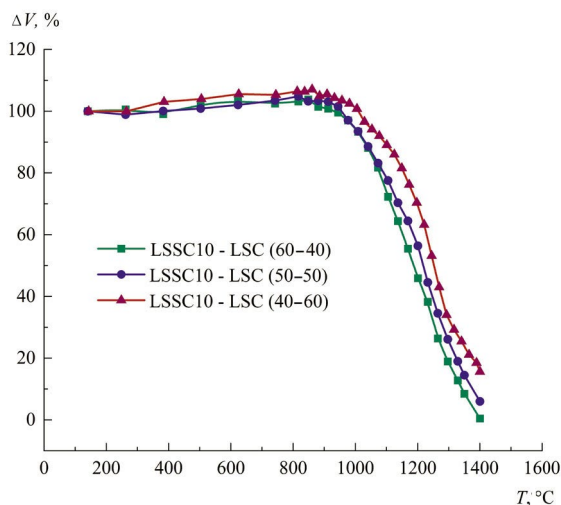


Рис. 2. Кривые спекания композитных образцов LSSC10 – LSC.

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

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

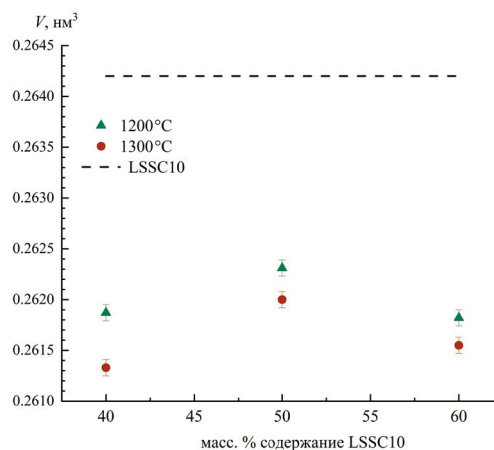


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки фазы LSSC10 от состава композита и температуры спекания при 1300 °C (круглые значки), 1200 °C (треугольные значки). Пунктирной линией представлен объем элементарной ячейки для исходного состава LSSC10.

поверхности образца и закономерные изменения содержания ионов скандия и кобальта.

Исследования термического расширения и электропроводности

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

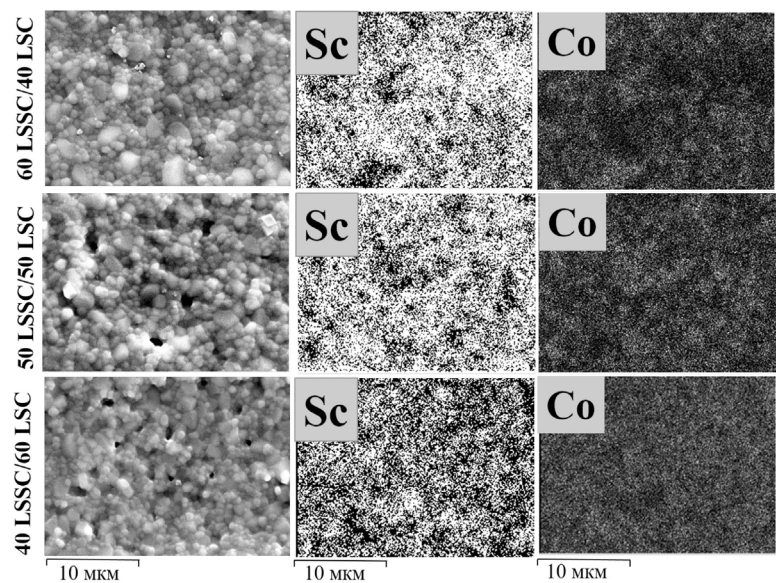


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов LSSC10 – LSC (60–40); LSSC10 – LSC (50–50) и LSSC10 – LSC (40–60) и карты распределения элементов Sc и Co.

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

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

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

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

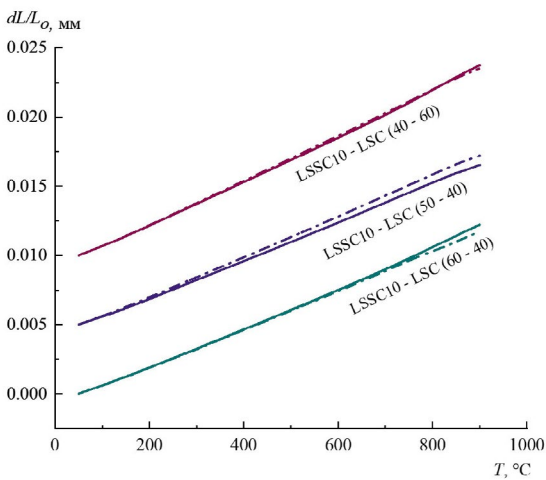


Рис. 5. Температурные зависимости относительного линейного расширения композитных образцов в условиях: осушенного ($p_{H_2O} = 0.04$ кПа) – штриховая линия и увлажненного ($p_{H_2O} = 3.2$ кПа) воздуха – сплошная линия.

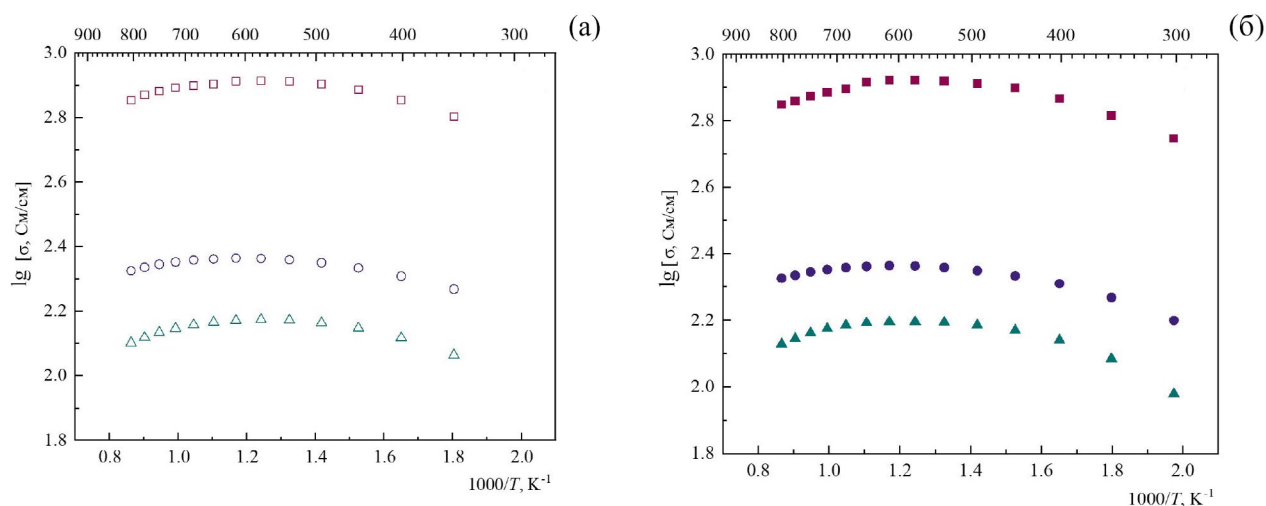


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности композитных материалов в осушенной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04$ кПа) (а) и увлажненной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2$ кПа) (б).

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

Каталитическая активность в разложении аммиака

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

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

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

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

- hydrogen generation from ammonia, *J. Catal.*, 2004, vol. 224, p. 387.
31. Borisov, V.A., Iost, K.N., Petrunin, D.A., Temerev, V.L., Muromtsev, I.V., Arbuzov, A.B., Trenikhin, M.V., Gulyaeva, T.I., Smirnova, N.S., Shlyapin, D.A., and Tsyru'nikov, P.G., Effect of the modifier on the catalytic properties and thermal stability of Ru–Cs(Ba)/Sibunit catalyst for ammonia decomposition, *Kinet. Catal.*, 2019, vol. 60, p.374.
32. Wang, Z., Cai, Z., and Wei, Z., Highly active ruthenium catalyst supported on barium hexaaluminate for ammonia decomposition to CO_x-free hydrogen, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, p. 8228.
33. Wang, Z., Qu, Y., Shen, X., and Cai, Z., Ruthenium catalyst supported on Ba modified ZrO₂ for ammonia decomposition to CO_x-free hydrogen, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 7305.
34. Yao, L., Shi, T., Li, Y., Zhao, J., Ji, W., and Au, C., Core–shell structured nickel and ruthenium nanoparticles: very active and stable catalysts for the generation of CO_x-free hydrogen via ammonia decomposition, *Catal. Today*, 2011, vol. 164, p. 114.
35. Huang, C., Li, H., Yang, J., Wang, C., Hu, F., Wang, X., Lu, Z.-H., Feng, G., and Zhang, R., Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O₂ solid solutions-supported NiCo bimetal nanocatalysts for NH₃ decomposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 478, p. 711.
36. Podila, S., Alhamed, Y.A., Al Zahrani, A.A., and Petrov, L.A., Hydrogen production by ammonia decomposition using Co catalyst supported on Mg mixed oxide systems, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 15412.

УДК 541.8+544.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ -ОКСИДОВ¹

© 2024 г. Е. В. Шубникова^{a, *}, О. А. Брагина^a, А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: artimonovalena@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.02.2023 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Представленная статья посвящена исследованию стабильности микротрубчатых мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ -оксидов, полученных методом фазовой инверсии. В работе показано, что МТ-мембраны состава BSCFMx проявляют долговременную стабильность и устойчивость к термоциклированию в градиенте воздух/гелий. Максимальные кислородные потоки были достигнуты при использовании МТ-мембраны состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{JO}_2 = 7.6 \text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ при $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_{2.1}} = 0.21 \text{ атм}$). В работе получена детальная равновесная фазовая диаграмма для BSCFM5-оксида. Продемонстрировано отсутствие нежелательных фазовых переходов.

Ключевые слова: кислород-проницаемые мембраны, микротрубчатые мембраны, электродные материалы, твердооксидные топливные элементы, твердооксидные электролизеры

DOI: 10.31857/S0424857024010071, EDN: GJMEPP

INVESTIGATION OF THE STABILITY OF MICROTUBE MEMBRANES BASED ON $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ OXIDES

© 2024 г. E. V. Shubnikova^{a, *}, O. A. Bragina^a, A. P. Nemudry^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630128, Novosibirsk, Russia

*e-mail: artimonovalena@yandex.ru

The present article is devoted to the study of the stability of microtubular membranes based on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxides obtained by the phase inversion method. The work shows that MT membranes of the composition BSCFMx exhibit long-term stability and resistance to thermal cycling in an air/helium gradient. The maximum oxygen fluxes were achieved using an MT membrane of composition $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{JO}_2 = 7.6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ at $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ and $p_{\text{O}_{2.1}} = 0.21 \text{ atm}$). In this work, a detailed equilibrium phase diagram for the BSCFM5 oxide has been obtained. The absence of unwanted phase transitions has been demonstrated.

Keywords: oxygen permeable membranes, microtubular membranes, electrode materials, solid oxide fuel cells, solid oxide electrolyzers

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

ВВЕДЕНИЕ

Перовскиты, имеющие состав $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), являются перспективными электродами для создания твердооксидных электролизеров (ТОЭ), топливных элементов (ТОТЭ), а также мембран для очистки кислорода в каталитических реакторах [1, 2]. На сегодняшний день электродные материалы для ТОТЭ из перовскитов BSCF, в сравнении с другими электродами, имеют наилучшие значения по объемному и поляризационному сопротивлению, а мембраны демонстрируют одни из самых высоких значений кислородной проницаемости. Тем не менее экспериментально доказано, что при $T \geq 850^\circ\text{C}$ для BSCF-оксида характерен фазовый переход с образованием гексагональной структуры [3, 4]. А это, в свою очередь, сопровождается значительным снижением транспортных характеристик материалов: согласно долгосрочным исследованиям, кислородный поток BSCF-оксида при $T = 750^\circ\text{C}$ уменьшился в два раза по сравнению с исходным спустя ~ 250 ч [4].

Очевидно, что подобные фазовые превращения, сопровождающиеся уменьшением кислородной подвижности, снижают целесообразность применения BSCF в качестве электродного материала для ТОТЭ, а также как материала в каталитических мембранных реакторах, где необходима химическая устойчивость и стабильность процессов кислородного транспорта.

В работах [5–8] продемонстрировано, что введение в BSCF высокочarged катионов Mo/W позволяет подавлять фазовые переходы за счет образования специфической микроструктуры, состоящей из структурно различных доменов нестехиометрического перовскита и двойного перовскита. Также, согласно работам [5, 6, 8], допирование BSCF высокочarged катионами W^{6+} и Mo^{6+} приводит к стабилизации кислородных потоков на воздухе и в атмосфере CO_2 .

В последнее время значительный интерес вызывают мембраны на основе BSCF оксида микротрубочатой (MT) формы [9, 10]. Микроструктура MT-мембраны состоит из тонкого газоплотного слоя, который расположен между пористыми слоями. Это обеспечивает механическую стабильность мембраны, а развитые поверхности пористых слоев и малая толщина газоплотного слоя могут приводить к значительному увеличению кислородных потоков. В работе [7] продемонстрировано, что MT-мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ -оксидов

обладают высокими значениями кислородных потоков, которые в несколько раз превышают потоки кислорода MT-мембраны на основе BSCF. Актуальными задачами являются определение границ фазовой устойчивости материалов на основе BSCFMx, а также исследование термической и долговременной стабильности MT BSCFMx-мембран.

Целью данной работы является синтез MT-мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFMx, $x = 0; 2; 5; 10\%$ ат.) с помощью метода фазовой инверсии, а также исследование термоциклической и долговременной стабильности полученных материалов в градиенте воздух/гелий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды состава BSCFMx, $x = 0; 2; 5; 10$ ат. %, были синтезированы твердофазным методом из смеси карбонатов бария/стронция и соответствующих оксидов металлов в стехиометрических соотношениях [7]. MT-мембраны состава BSCFMx были изготовлены с помощью метода фазовой инверсии. Полисульфон (PESf), N-метил-2-пирролидон (NMP) использовали в качестве связующего и растворителя соответственно. В качестве внутреннего и внешнего коагулянтов использовали воду. Подробная методика изготовления MT-мембран представлена в работе [7].

Кристаллическую структуру материалов BSCFMx исследовали на дифрактометре BrukerD8 Advance с высокоскоростным детектором LynxEye (CuK_α -излучение). Наборы данных записывали в режиме пошагового сканирования в диапазоне 2θ 10 – 80° с интервалами $0,02^\circ$. Высокотемпературные дифракционные исследования проводились в высокотемпературной камере Anton Paar HTK-1200. Для изменения парциального давления в высокотемпературной камере использовали смесь газов O_2/He в различных соотношениях, контролируемых с помощью газового смесителя УФПГС-4. Общий поток газовой смеси составлял 200 мл/мин. Качественный фазовый анализ выполнен с использованием базы данных ICDDPDF-4+ (2011). Уточнение параметров элементарной ячейки образцов BSCFMx проводили методом Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2 (Bruker, Германия) и базы данных ICDDPDF-4+ (2011 г.).

Исследование морфологии и микроструктуры MT-мембран проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе HITACHI S3400N

(разрешающая способность 3 нм; ускоряющее напряжение 30 кВ).

Эксперименты по кислородной проницаемости МТ BSCFMx-мембран проводили с помощью резистивного нагрева МТ-мембран пропусканием через них переменного электрического тока [11]. Со стороны высокого парциального давления кислорода $p_{O_{2,1}}$ МТ-мембрана обдувалась воздушной смесью O_2/N_2 со скоростью 150 мл/мин; со стороны низкого давления кислорода $p_{O_{2,2}}$ — гелием со скоростью 90 мл/мин. Расход газов контролировали с помощью газового смесителя УФПГС-4. Входные каналы были соединены с МТ-мембраной с помощью полимерных трубок. Серебряные контакты обеспечивали надежный контакт между МТ-мембраной и источником питания переменного тока. Температуру МТ-мембраны определяли с точностью до 0.1° с помощью инфракрасного пирометра IMPACIGA 300 через разрез в корпусе реактора, который герметизировали жаростойкой полимерной пленкой. Регулятор переменного тока, связанный с пирометром, позволил осуществлять контролируемый нагрев образца. Калибровку эксперимента проводили относительно воздуха.

Фазовая диаграмма $3-\delta-\lg p_{O_2}-T$ для BSCFMx ($x = 0.05$) в интервале температур 600–900 °С получена методом квазиравновесного выделения кислорода, подробно описанном в работах [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Структурные исследования МТ-мембран

На рис. 1 показаны данные сканирующей электронной микроскопии для микротрубчатых BSCFM5-мембран, полученных методом фазовой инверсии. Исследуемая мембрана имеет асимметричную структуру, которая состоит из центрального газоплотного слоя толщиной 20–50 мкм, расположенного между слоями с порами овальной формы длиной 60–170 мкм. Микрофотография поверхности МТ-мембраны после испытаний представлена на рис. 1г. Как можно увидеть, морфология и микроструктура поверхности МТ-мембраны после измерения кислородной проницаемости сохраняются.

Подробные геометрические характеристики полученных МТ-мембран (состава BSCFMx, $x = 0$; 2; 5; 10 ат. %) суммированы в табл. 1.

На рис. 2 представлены рентгенограммы микротрубчатых BSCFMx-мембран до и после долговременных исследований. По данным

рентгенофазового анализа, BSCFMx-материалы являются однофазными и имеют структуру кубического перовскита $Pm\bar{3}m$. При увеличении количества допанта $Mo^{5+/6+}$ более 10% происходит формирование второй фазы двойного перовскита $(Ba/Sr)CoMoO_6$ с тетрагональной структурой $I4/m$, что согласуется с работой [5]. Согласно данным, представленным в работе [5], изоморфное замещение катионов $Co^{2+/3+}$ на катионы Mo^{6+} в структуре оксида состава BSCF приводит к образованию композиционного материала, состоящего из наноразмерных доменов двойного перовскита, равномерно распределенных в матрице нестехиометрического кубического перовскита. Авторами продемонстрировано, что подобные эффекты наноструктурирования приводят к повышению фазовой стабильности и значительному увеличению транспортных свойств материалов на основе BSCF [5, 7, 14, 15].

Из представленных результатов видно, что после испытаний МТ BSCFMx-мембран в градиенте воздух/Не в течение ~160 ч фазовый состав не меняется.

Исследование долговременной стабильности кислородных потоков МТ BSCFMx-мембран

На рис. 3 представлены исследования долговременной стабильности МТ BSCFMx-мембран в градиенте воздух/Не при температуре 850 °С. Согласно полученным данным, кислородные потоки через МТ BSCFMx-мембраны ($x = 2, 5, 10\%$) оставались стабильными в течение 160 ч в сравнении с BSCF-мембраной, где поток кислорода уменьшился в 1.3 раза в течение 100 ч. Как отмечалось ранее, оксид BSCF нестабилен при температурах ниже 850 °С в обогащенной кислородом атмосфере и претерпевает фазовый переход, приводящий к образованию гексагональной фазы. Этот переход сопровождается уменьшением скорости кислородного обмена оксида с газовой фазой, что приводит к деградации потоков кислорода [3, 4]. Согласно [5–8], допирование оксида BSCF высоkozарядными катионами приводит к подавлению фазового перехода “кубический-гексагональный перовскит”. Таким образом, введение в структуру BSCF-оксида катионов Mo^{6+} увеличивает долговременную производительность МТ-мембран в результате стабилизации кубической структуры перовскита. Следует также отметить, что среди МТ-мембран на основе BSCFMx-оксидов максимальные кислородные потоки были достигнуты при использовании МТ BSCFM5-мембраны ($J_{O_2} = 7.6 \text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ при $T = 850^\circ\text{C}$ и $p_{O_{2,1}} = 0.21 \text{ атм}$).

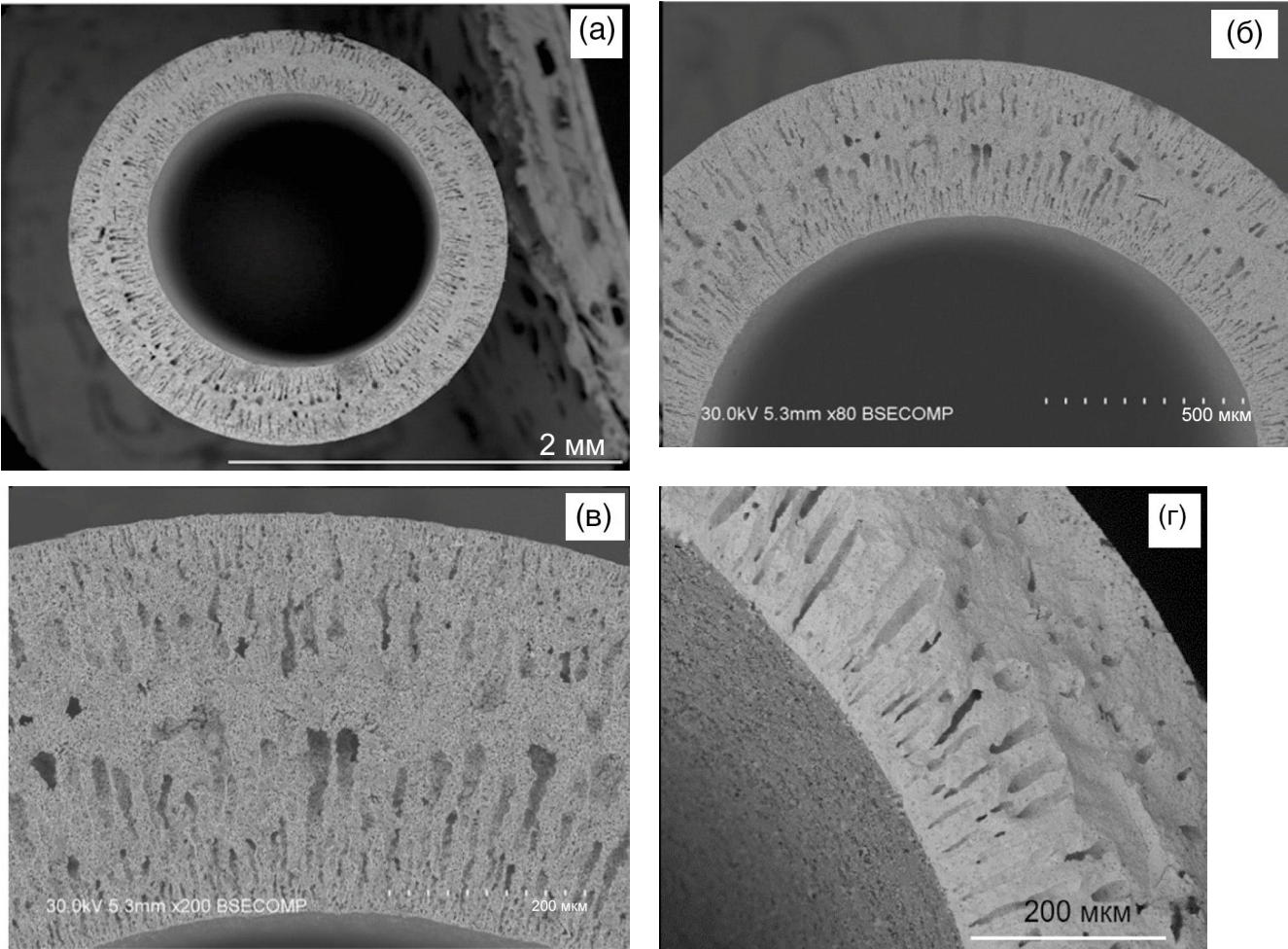


Рис. 1. а, б, в – СЭМ-изображения поперечного сечения МТ-мембраны BSCFM5, изготовленной с помощью метода фазовой инверсии; г – СЭМ-изображение МТ-мембраны BSCFM5 после испытаний.

Таблица 1. Геометрические параметры МТ-мембран

Параметры	BSCF	BSCFM2	BSCFM5	BSCFM10
Внутренний диаметр, мм	0.9±0.1	1.25	1.1	1.04
Внешний диаметр, мм	1.7±0.1	1.94	1.95	1.7
Длина, мм	25±5	25	30	22
Толщина газоплотного слоя, мкм	20–50	20–30	20–40	20–40
Рабочая область, см ²	0.74–0.85	0.64–0.68	0.77–0.80	0.72–0.83

Поэтому дальнейшие исследования были проведены для состава BSCFM5.

Термоциклирование МТ-мембран на основе BSCFM5

В работах [11, 16] продемонстрирован новый способ нагрева МТ-мембран со смешанной кислород-электронной проводимостью до рабочей температуры пропусканием через них

переменного тока (АС). Показано, что в этом случае мембрана одновременно служит и самонагревателем, и сепаратором кислорода. Прямой нагрев МТ-мембран током обеспечивает адресный подвод тепла к газоплотному слою, в котором локализованы детерминирующие стадии, что приводит к повышению производительности и энергоэффективности процесса кислородной сепарации.

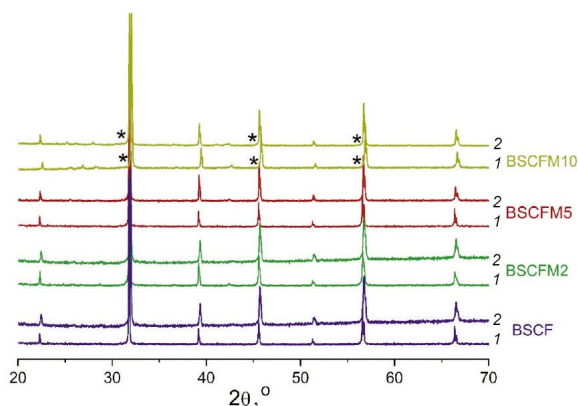


Рис. 2. Рентгенограммы MT-мембран состава BSCFM x ($x = 0; 2, 5, 10\%$) до (1) и после (2) испытаний, фаза двойного перовскита (Ba/Sr)CoMoO $_6$ обозначена *.

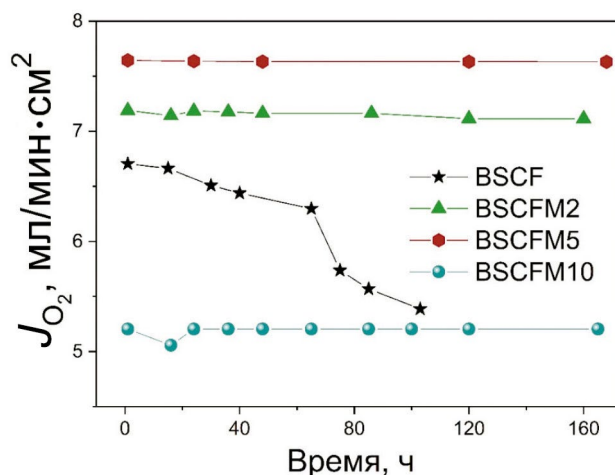


Рис. 3. Исследования долговременной стабильности: зависимость потоков кислорода через MT BSCFM x -мембраны от времени. Условия эксперимента: $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; парциальное давление с внешней (питающей) стороны 0.21 атм.

Поскольку нагрев током позволяет осуществлять быстрый нагрев и охлаждение MT-мембран, в ходе работы были проведены эксперименты по термоциклированию. На рис. 4а и 4б приведены циклы нагрев–охлаждение MT-мембран состава BSCFM5 в течение ~ 52 ч со скоростью $V = 35^{\circ}/\text{мин}$. Как видно из представленных графиков, поток кислорода через MT-мембраны состава BSCFM5 оставался стабильным на протяжении всего эксперимента и составлял $7.4\text{--}7.6\text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ и $1.7\text{--}1.9\text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ при $T = 850$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Фазовая стабильность BSCFM5-оксида

Для исследования фазовой стабильности BSCFM5-материала была построена фазовая диаграмма “ $3 - \delta - p\text{O}_2 - T$ ” (рис. 5) с помощью

метода квазиравновесного выделения кислорода. В качестве опорных точек использовались данные, рассчитанные из термогравиметрического анализа. Как можно увидеть из рис. 5а, при температурах выше $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кривых наблюдаются характерные ступеньки. Подобные особенности были обнаружены ранее для BSCF-оксида [8] и отнесены к изосимметричному фазовому переходу из кубической фазы P_1 со структурой $Pm\bar{3}m$ в высокотемпературную фазу P_2 ($Fm\bar{3}c$).

Для более детального исследования изосимметричного фазового перехода из кубической фазы P_1 в высокотемпературную фазу P_2 были проведены *in situ* дифракционные эксперименты. На рис. 6 представлены зависимости параметров элементарной ячейки от давления кислорода при температурах $T = 850$ и $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. На представленном графике можно выделить излом при $3 - \delta = 2.5$, который относится к изосимметричному фазовому переходу P_1 – P_2 . Полученные данные также указывают на отсутствие нежелательных фаз, таких как “браунмиллерит” или “гексагональный перовскит”. Это, в свою очередь, согласуется с данными, полученными в работе [5]. Таким образом, можно сказать, что при допировании BSCF-оксида катионами молибдена происходит увеличение фазовой стабильности материала за счет подавления нежелательных фазовых переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода фазовой инверсии BSCFM x ($x = 0; 2; 5; 10\%$) изготовлены MT-мембраны, имеющие ассиметричную структуру, которая состоит из газоплотного слоя толщиной $20\text{--}50\text{ мкм}$, расположенного между двумя пористыми слоями. Проведенные исследования кислородной проницаемости MT BSCFM x -мембран в градиенте воздух/гелий в течение 160 ч при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали, что исследуемые BSCFM x MT-мембраны обладают высокими кислородными потоками и долговременной стабильностью в данных условиях. Эксперименты по термоциклированию MT-мембран в градиенте воздух/гелий в температурном интервале $600\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ демонстрируют устойчивость MT BSCFM5-мембран к термошоку. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода получена непрерывная равновесная фазовая диаграмма оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. С помощью *in situ* высокотемпературной рентгенографии показано, что ступенька на кривых “ $3 - \delta - \lg(p\text{O}_2)$ ” обусловлена изосимметричным фазовым переходом

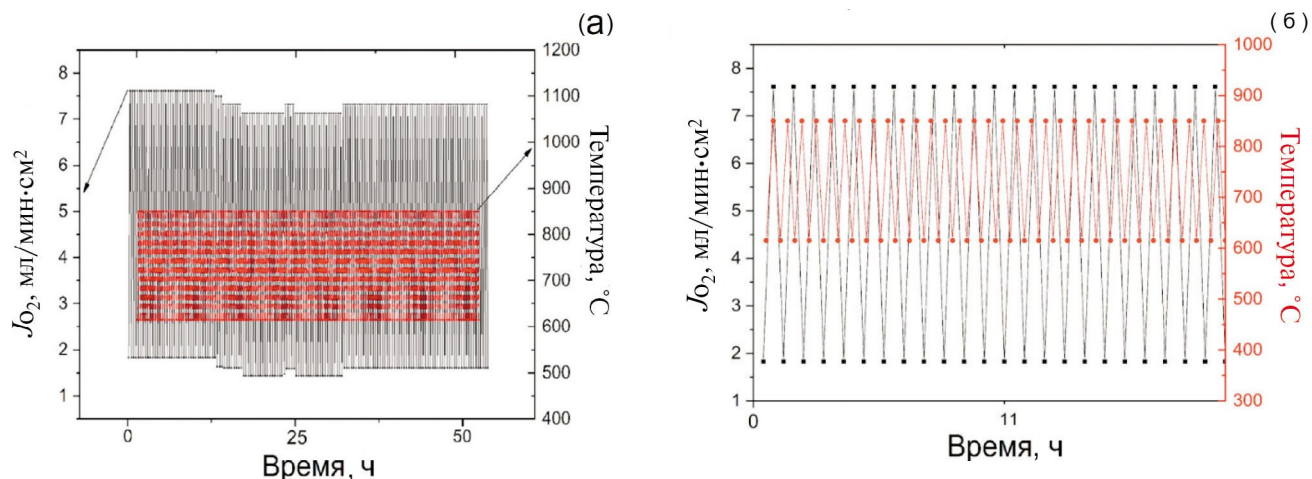


Рис. 4. Зависимость кислородных потоков BSCFM5-мембраны от времени в циклах нагрев–охлаждение в температурном интервале 600–850 °C (а), увеличенный фрагмент термоциклирования (б). Условия эксперимента: парциальное давление с внешней стороны 0.21 атм, скорость нагрева образца при циклировании 35°/мин; общий расход смеси кислорода и азота 150 мл/мин; расход гелия 90 мл/мин.

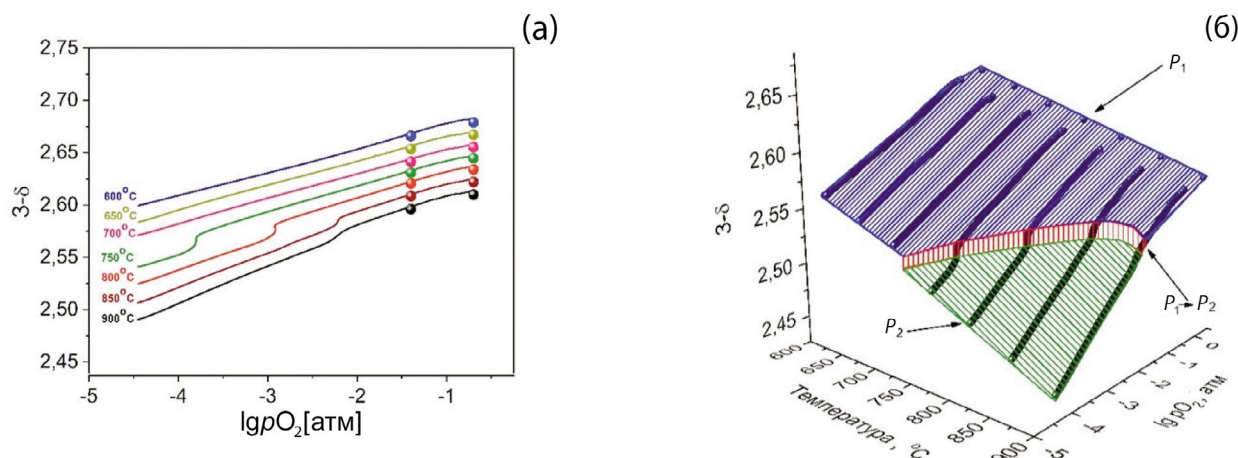


Рис. 5. Равновесная диаграмма “ $3-\delta - \lg(p_{O_2}) - T$ ” для BSCFM5-оксида. • — данные, полученные из термогравиметрических экспериментов (а). Трехмерная визуализация фазовой диаграммы “ $3-\delta - \lg(p_{O_2}) - T$ ” для BSCFM5 (б).

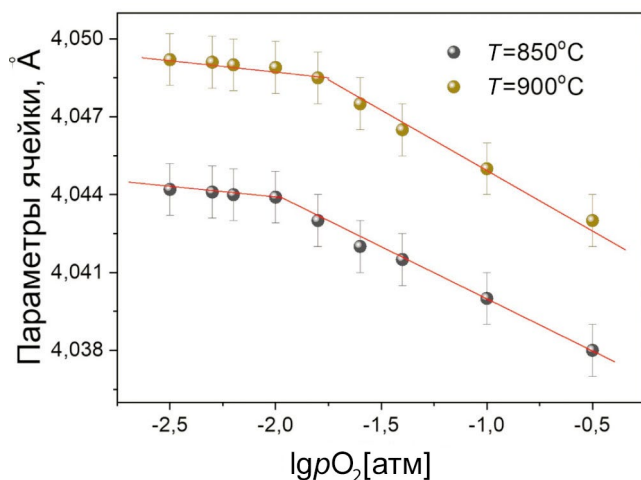


Рис. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки оксида BSCFM5 от парциального давления кислорода при $T = 850$ и 900 °C в области фазового перехода “ P_1 - P_2 ”.

из кубической фазы P_1 в высокотемпературную фазу P_2 . Продemonстрировано отсутствие нежелательных фазовых переходов. Таким образом, показано, что оксиды на основе BSCFMx ($x = 2; 5; 10\%$) обладают фазовой стабильностью, высокими значениями кислородной проницаемости, долговременной стабильностью и устойчивостью к термоциклированию и являются перспективными кислород-проницаемыми мембранами и электродными материалами ТОТЭ/ТОЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН по соглашению № 075-03-2022-424/3 (Молодежная лаборатория “Материалы и технологии водородной энергетики”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao, Z., Yang, W., Cong, Y., Dong, H., Tong, J., and Xiong, G., Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Shao, Z.P. and Haile, S.M., A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*, 2004, vol. 431, p. 170. DOI: 10.1038/nature02863
2. Yaremchenko, A.A., Patrakeev, M.V., Naumovich, E.N., and Khalyavin, D.D. $\text{p}(\text{O}_2)$ - T stability domain of cubic perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, p. 4442. DOI: 10.1039/C7CP07307K
3. Efimov, K., Xu, Q., and Feldhoff, A., Transmission Electron Microscopy Study of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5866. DOI: 10.1021/cm101745v
4. Shubnikova, E.V., Bragina, O.A., and Nemudry, A.P., Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2017, vol. 59, p. 242. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.10.029
5. Gasparyan, H., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M.J., Oxygen permeation and stability of Mo-substituted BSCF membranes, *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. 3, p. 18265. DOI: 10.1039/C5TA04046A
6. Shubnikova, E.V., Popov, M.P., Bychkov, S.F., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes, *Chem. Engineering J.*, 2019, vol. 372, p. 251. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.126
7. 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. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.06.022
8. Wan, Z., Kathiraser, Y., Soh, T., and Kawi, S., Ultra-high oxygen permeable BaBiCoNb hollow fiber membranes and their stability under pure CH_4 atmosphere, *J. Membrane Sci.*, 2014, vol. 465, p.151. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.04.025
9. Leo, A., Motuzas, J., Yacou, C., Liu, S., Serra, J.M., Navarrete, L., Drennan, J., Julbe, A., and Diniz da Costa, J.C., Copper oxide - perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 526, p. 323. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.12.035
10. Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 312, p. 73. DOI: 10.3390/en13010030
11. Starkov, I.A., Bychkov, S.F., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., Oxygen release from grossly nonstoichiometric $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite in isostoichiometric mode, *Chem. Mat*, 2014, vol. 26(6), p. 2113. DOI: 10.1021/cm4040775
12. Chizhik, S.A. and Nemudry, A.P., Nonstoichiometric oxides as a continuous homologous series: linear free-energy relationship in oxygen exchange, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, p. 18447. DOI: 10.1039/C8CP02924E
13. Demont, A., Sayers, R., Tsiamtouri, M.A., Romani, S., Chater, P.A., Niu, H., Martí-Gastaldo, C., Xu, Z., Deng, Z., Bréard, Y., Thomas, M.F., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M. J., Single sublattice endotaxial phase separation driven by charge frustration in a complex oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 10114. DOI: 10.1021/ja403611s
14. Shin, F., Xu, W., Zanella, M., Dawson, K., Savvin, S.N., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M. J., Self-assembled dynamic perovskite composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Nature Energy*, 2017, vol. 2, p. 1624. DOI: 10.1038/nenergy.2016.214
15. Popov, M.P., Bychkov, S.F., Bulina, N.V., and Nemudry, A.P., In situ high-temperature X-Ray diffraction of hollow fiber membranes under operating conditions, *J. European Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 1717. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.008

УДК 537.527.9+539.216.2+620.93

ОПТИМИЗАЦИЯ КАТОДНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ BSCFM5 И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА МОЩНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТОТЭ¹

© 2024 г. Е. Ю. Лапушкина^{a, *}, В. П. Сивцев^{a, **}, И. В. Ковалев^a, М. П. Попов^a,
А. П. Немудрый^a

^a Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

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

**e-mail: sivcev0811@gmail.com

Поступила в редакцию 24.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Среди всех типов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) микротрубчатые (МТ) конструкции имеют повышенную стойкость к термоциклированию и высокую удельную мощность (от 300 до 1000 Вт/кг и выше). Одной из основных проблем в настоящее время является выбор материала, который будет использоваться в качестве катода, а также проблемы, связанные с его микроструктурой в самом катодном слое МТ ТОТЭ. Данная работа направлена на изучение мощностных характеристик МТ ТОТЭ при использовании BSCFM5 в качестве катодного материала.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, микротрубчатые ТОТЭ, катодный материал, фазовая инверсия

DOI: 10.31857/S0424857024010089, **EDN:** GHBPCF

OPTIMIZATION OF THE BSCFM5 CATHODE LAYER IN THE COMPOSITION OF MICROTUBE SOFC AND THE STUDY OF THE POWER CHARACTERISTICS

© 2024 г. Е. Y. Lapushkina^{a, *}, V. P. Sivtsev^{a, **}, I. V. Kovalev^a, M. P. Popov^a, A. P. Nemudry^a

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630128,
Novosibirsk, Russia

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

**e-mail: sivcev0811@gmail.com

The design of microtubular (MT) solid oxide fuel cells (SOFCs) shows increased resistance to thermal cycling and high power density (from 300 to 1000 W/kg and higher) among other SOFC types. Currently one of the main problems is the choice of material to be used as the cathode. As well as the problems associated with its microstructure in the cathode layer of the MT SOFC itself. This work is aimed at studying the power characteristics of MT SOFC using BSCFM5 as a cathode material. A cathode layer with a thickness of 65 μm , including 4 CFS layers and 4 CTS, is optimal and allows reaching the power of a single MT SOFC of 750 – 850 mW/cm².

Keywords: Solid oxide fuel cell, microtubular SOFC, cathode material, phase inversion

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

ВВЕДЕНИЕ

Материал катода для ТОТЭ должен обладать высокой кислородной проницаемостью. Наиболее распространенными являются перовскитные оксиды на основе стронция, кобальта и железа [1, 2]. При этом перовскиты состава $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{CoFe})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) привлекают большое внимание при выборе материала катода для ТОТЭ [3–6].

Высокие значения кислородной проницаемости состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ были отмечены в ряде исследований [3, 4, 7–9]. Авторы в работе [4] объяснили повышение валентных состояний кобальта и железа при введении бария в систему $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFO). Полученный перовскит BSCF имеет более устойчивую перовскитную структуру при низких парциальных давлениях кислорода. Этот состав обладает высокой электронной проводимостью за счет смешанных валентных состояний переходных металлов. В то же время высокая концентрация кислородных вакансий обеспечивает высокую кислород-ионную проводимость материала [4, 10]. Свойства состава BSCF зависят от соотношения Ba: Sr и Co: Fe, которые можно варьировать. Значительное (максимальное) нестехиометрическое кислородное отклонение представлено формулой $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ при $0.3 < \delta < 0.8$ и $600^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$. Эти изменения так же, как и структурные, зависят от температуры и кислородного парциального давления и ведут к изменениям электрохимической активности электродов [3].

Состав $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ обладает низкими неомическими потерями при использовании в качестве катодного материала в ТОТЭ [10–13]. Тем не менее было зафиксировано формирование менее симметричных некубических фаз при температурах 700–900 °C, что ведет к снижению проницаемости и кислород-ионной проводимости даже для оптимизированного состава [4, 14–16]. Большинство четырехкомпонентных составов серии BSCF имеют кубическую симметрию при 1000 °C на воздухе. Однако при температурах, близких к 900 °C, некоторые составы BSCF претерпевают структурное превращение из кубической в гексагональную симметрию, что ведет к снижению кислородных потоков [3, 17, 18]. С другой стороны, составы BSCF деградируют в атмосфере диоксида углерода [1, 4]. Исследования показывают, что введение высоко заряженных катионов Nb/Ta (V), Mo/W (VI) в систему перовскита повышают толерантность к CO_2 [1, 18–20].

Для оптимизации функциональных свойств BSCF широко используется в литературе метод изоморфного замещения катиона А и/или В [1–3]. В предыдущих работах [1, 21, 22] было продемонстрировано достижение повышения химической стабильности материала с сохранением высокой кислородной проницаемости при изоморфном замещении Co в системе $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ катионами с постоянной степенью окисления $M(\text{V}) = \text{Nb}$. Допирование катионами $M(\text{VI}) = \text{Mo}, \text{W}$ в систему $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ позволяет увеличить как кислородную, так и электронную проводимость [1, 23–26]. Ранее, в работе [1], было продемонстрировано подавление фазового перехода из кубического в гексагональный при частичном замещении ионов кобальта вольфрамом ($x = 0–0.1$), что приводит к увеличению стабильности в атмосфере CO_2 с сохранением кислородных потоков.

В работе [27] было проведено изоморфное частичное замещение кобальта катионом Mo в системе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Полученные образцы $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM5) демонстрировали определенную микроструктуру, состоящую из двойных перовскитных доменов, распределенных в кубической перовскитной матрице, что подавляет фазовый переход “кубическая-гексагональная” при $x \geq 0.02$. Введение 5% молибдена в систему повысило химическую стабильность и привело к подавлению перехода решетки из кубической в гексагональную. При подаче смеси He/CO_2 в соотношении 80/20 в течение 50 ч кислородная проводимость трубчатой мембраны снизилась в два раза, но при этом вышла на плато. В тех же условиях кислородная проводимость мембраны BSCF постепенно снижалась. В работе были получены высокие кислородные потоки $J_o = 3.5$ мкмоль/(с см²) в атмосфере гелия в трубчатых мембранах BSCFM5. Значения электронной проводимости на воздухе достигали $\sigma = 35$ С/см.

Учитывая вышеперечисленные свойства BSCFM5, можно сделать вывод о перспективе применения данного материала в качестве катодного материала для микротрубчатых твердооксидных топливных элементов (МТ ТОТЭ). Целью данной работы является оптимизация катодного слоя из BSCFM5 для ТОТЭ, изучение влияния состава и толщины функциональных слоев на получаемые вольтамперные характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика изготовления МТ ТОТЭ

Микротрубчатые ТОТЭ были изготовлены на несущем композитном аноде. Для удовлетворения требуемых электрохимических характеристик в качестве анодного материала был выбран композит NiO/YSZ10 ($Zr_{0.90}Y_{0.20}O_{2.10}$) в соотношении 60/40 соответственно. Гомогенизация композита проводилась с использованием вакуумного диссольвера DISPERMAT LC-55, оснащенного бисерной мельницей (размер мельющих тел 1,5 мм).

Анодные заготовки были получены методом фазовой инверсии пасты на установке, разработанной в ИХТМ СО РАН. Паста, состоящая из композита NiO/YSZ10, полисульфона, N-метилпирролидона в соотношении компонентов 7 : 3: 1, перемешивалась с использованием вакуумного диссольвера DISPERMATLC-55 со скоростью вращения 3000 об/мин в течение 2 ч. Далее полученную пасту выдавливали через фильеру диаметром 4 мм с воздушным зазором 1 см в емкость с дистиллированной водой. Полученные микротрубки выдерживали в дистиллированной воде в течение 12 ч для завершения фазовой инверсии, с последующей сушкой при $T = 50^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, после чего спекали в воздушной атмосфере. Режим термообработки анодных МТ-подложек включал в себя выдержку в течение 1 ч на температуре 600°C для выгорания полисульфона, и далее микротрубки нагревались и выдерживались 1 ч при температуре 1200°C для достижения определенной прочности анодных заготовок.

Для нанесения последующих слоев ТОТЭ были подготовлены пасты, содержащие компонент керамического порошка и органическую связку. Все пасты были подготовлены по одной технологии с использованием бисерной мельницы с размером мельющих тел 1,5 мм. Компоненты органической связки включают дисперсант (ВУК-111), пластификатор DBF, бутилгликоль, полимерное связующее (PVB). Для нанесения слоев на поверхность анодной подложки использовали метод dip-coating (или метод погружения) с комплексом по нанесению тонких слоев ИЭДК-2У, оснащенным компьютерным ПО "Mach3". Предварительно МТ анодные подложки фиксировали на металлическом стержне, далее их окунали в соответствующую пасту и вытягивали со скоростью 150 мм/мин, сушили полученный слой в течение 20 мин при вращении трубки в горизонтальной плоскости (скорость вращения 10 об/мин). После этого данный этап повторялся с перевернутой МТ-подложкой на стержне для выравнивания толщины слоя по длине

образца. Для выравнивания ТКЛР при спекании был введен анодный функциональный слой (АФС) $NiO/Zr_{0.89}Sc_{0.2}Ce_{0.01}O_{2.10}$ в пропорции 40/60 соответственно. Для нанесения электролитного слоя (ЭС) была использована паста состава $Zr_{0.889}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.108}$ с органической составляющей. Для сокращения количества этапов термической обработки был разработан метод совместного спекания (co-firing) АФС и ЭС. На спеченную при 1200°C МТ анодную подложку последовательно наносятся по 2 слоя АФС и ЭС с промежуточной сушкой на воздухе в течение 20 мин после каждого нанесения.

Полученные полуэлементы с электролитом спекаются вертикально на подвесе из платиновой проволоки. Для выгорания органических веществ и газовой выделения была проведена выдержка при температуре 400°C в течение 1 ч. Спекание полуэлемента производилось при температуре 1300°C в течение 1 ч. Буферный слой наносили методом dip-coating из пасты состава $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.95}$ (SDC) с органической связкой. Спекание полуэлемента с БС производилось при температуре 1400°C с выдержкой в течение 1 ч.

В качестве катодного материала для ТОТЭ был использован перовскит BSCFM5. Также для выравнивания ТКЛР между катодным и электролитным слоями и повышения электрохимической активности катода за счет расширения трехфазной границы [28–30] наносился катодный функциональный слой (КФС), содержащий 30% по массе порошка композита BSCFM5/SDC (60/40). После этого микротрубки отжигались и выдерживались при 1100°C в течение 1 ч. Далее поверх КФС наносился катодный токосъемный слой (КТС), состоящий из перовскита BSCFM5 и органической связки. Термообработка производилась по той же программе, что и в случае с КФС. При варьировании катодного слоя все образцы были подготовлены по одной технологии при длине катодного слоя 2 см.

Измерения ВАХ и подготовка образцов МТ ТОТЭ

Для электрохимического тестирования микротрубчатых ТОТЭ на первом этапе работы осуществляли коммутацию анода и катода топливной ячейки с токоподводами в виде проволоки. Для токосъема со стороны анода (внутренняя часть микротрубки) была использована никелевая проволока диаметром 0.2 мм, скрученная в спираль. Также для обеспечения хорошего контакта керметной основы с проволокой использовалась никелевая вата. Для осуществления токосъема с катода топливной ячейки на всю внешнюю активную

сторону трубки наматывали платиновую проволоку в виде спирали. Для улучшения контакта между намотанной Pt-проволокой и катодом места контакта также точечно промазывали платиновой пастой (Heraeus). После чего топливную ячейку сушили при температуре 130 °С в течение 30 мин.

На следующем этапе подготовки образца к электрохимическим исследованиям осуществляли процедуру его вклейки в керамический реактор. Для этого помещали исследуемый образец между соосно направленными корундовыми трубками таким образом, что концы трубчатой топливной ячейки погружались внутрь поддерживающих корундовых трубок на 10–20 мм. При этом токосъемные контакты с анодной и катодной сторон выводили на внешнюю сторону корундовых трубок. Для герметизации мест соединения между топливной ячейкой и несущими корундовыми трубками использовали композитный керамический высокотемпературный клей Aron Ceramic (Япония). Для схватывания клея выдерживали собранную ячейку в сушильном шкафу при 90 °С в течение 2 ч, далее при 150 °С в течение 1 ч, после чего выключали шкаф, и ячейка остывала до комнатной температуры естественным путем. Далее продували внутри ячейки газ Ar и с помощью масс-спектрометра проверяли герметичность системы.

Для исследования электрохимических характеристик образца поместили собранную ранее ячейку в лабораторную трубчатую печь раскладной конструкции. Также осуществили коммутацию токосъемов ячейки с прибором потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP-240 (Франция). Регулировку скорости потоков газов осуществляли с помощью регуляторов расхода газа УФПГС-4 (СоЛЮ, Россия). Для вывода на рабочий режим образца продували внутри трубки при 600 °С смесь газов

H_2/Ar с потоками 25 и 25 мл/мин соответственно. Данный этап проводили в течение 1 ч, что позволило полностью восстановить NiO в керметной основе. Испытания проводили при температурах 750, 800 и 850 °С при общем потоке смеси газов H_2/Ar 100 мл/мин. Содержание водорода в подаваемой смеси варьировали для каждой температуры, и оно составляло 25, 50 и 75%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нанесении плотного слоя электролита, буферного слоя и при дополнительных циклах термообработки важно сохранить специальную пористую микроструктуру анодной подложки, которая облегчает подвод газов и, следовательно, обеспечивает эффективность работы МТ ТОТЭ. Для этого были подобраны следующие параметры: состав паст с органической связкой, варьирования толщин слоя и температурная обработка всех слоев. При этом для получения слоя газоплотного электролита необходимо коаксиальное сжатие трубки не менее чем на 15%. Значение усадки МТ составило ~25%, что позволило получить газоплотный электролит, сохранив пористым АФС. Нанесение буферного слоя (БС) необходимо для предотвращения процессов взаимной катионной диффузии электролитного и катодного материала.

На рис. 1 представлены микрофотографии полученного полуэлемента ТОТЭ вплоть до БС. Анодная заготовка после спекания с АФС, электролитным и буферным слоями сохранила свою специфическую микроструктуру со сквозной пористостью и крупными продолговатыми порами, расположенными радиально по всей толщине микротрубки. Длина крупных продолговатых пор достигает до 150 мкм (рис. 1).

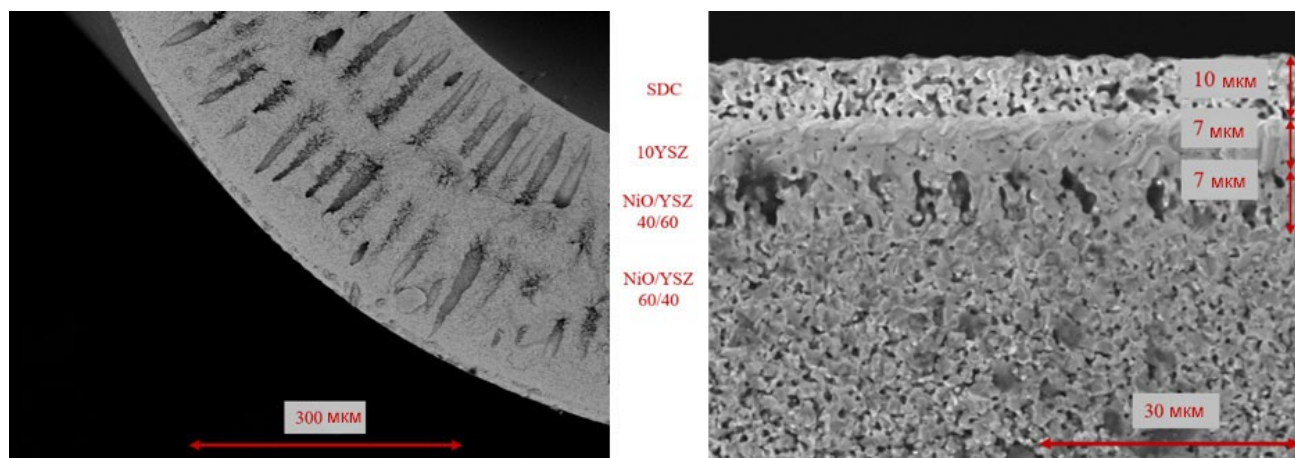


Рис. 1. СЭМ полуэлемента, состоящего из микротрубчатой анодной подложки с АФС, ЭС и БС.

Толщина электролитного слоя составила 13 мкм. Микроструктура анодного функционального слоя показывает высокую открытую пористость, равномерный слой толщиной ~8 мкм. Слой электролита газоплотный, имеет толщину ~10 мкм и изолированные поры 2.7% от общей площади. Буферный слой толщиной ~7–9 мкм также имеет процент пористости 15% от общей площади.

В качестве катода был использован модифицированный сегнетоактивными катионами нестехиометрический оксид со структурой перовскита $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM5). Введение катодного функционального слоя (КФС) с содержанием SDC, обладающего высокой кислород-ионной проводимостью, способствовало не только выравниванию ТКЛР между катодным и электролитным слоями, но и повышению электрохимической активности катода за счет расширения трехфазной границы (ионный проводник-электронный/дырочный проводник-газовая фаза). Соответственно, КФС имеет композитный состав BSCFM5/SDC с массовым соотношением компонентов 6 : 4.

На рис. 2 представлены микрофотографии слоев МТ ТОТЭ. Визуально сложно отличить границу между КФС и КТС, поэтому ее обозначение условно. Далее говоря о “катодном слое”, будем иметь в виду толщину КФС и КТС. Тем не менее при измерении ВАХ можно увидеть зависимость получаемой мощности от толщин КФС и КТС.

На образец из рис. 2а были нанесены 2 слоя КФС и 2 слоя КТС, при этом из полученной ВАХ видно, что максимальная мощность элемента составляла около 70 мВт/см². При наращивании слоя КТС до 6 слоев общая толщина катодного слоя составила 56 мкм, что практически в два раза больше от предыдущего образца. Но при этом максимальные показатели мощности увеличиваются более чем в три раза.

Авторы патента [31] в своих исследованиях указывают на то, что нанесение между пористым катодным и буферным слоями промежуточного тонкого плотного слоя катодного материала приводит к увеличению мощностных характеристик элемента. Более того, изменения архитектуры

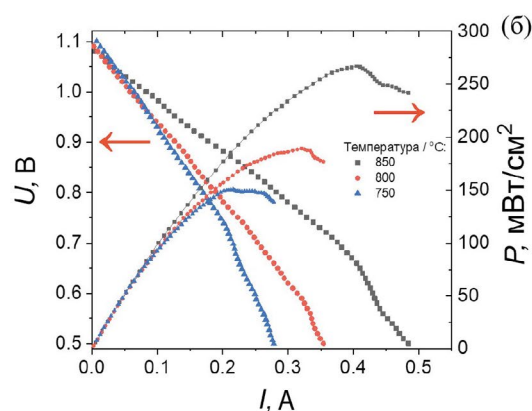
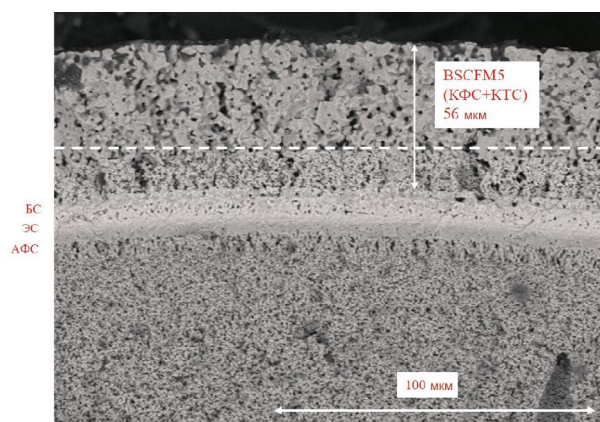
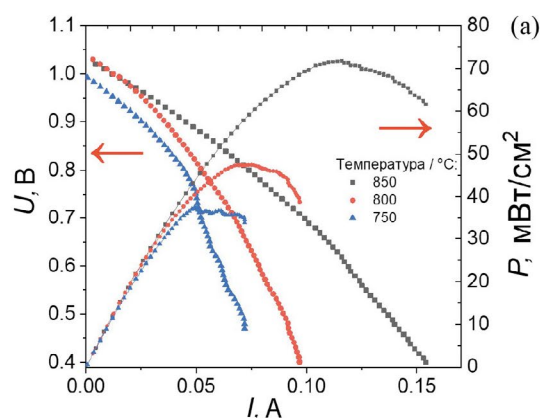
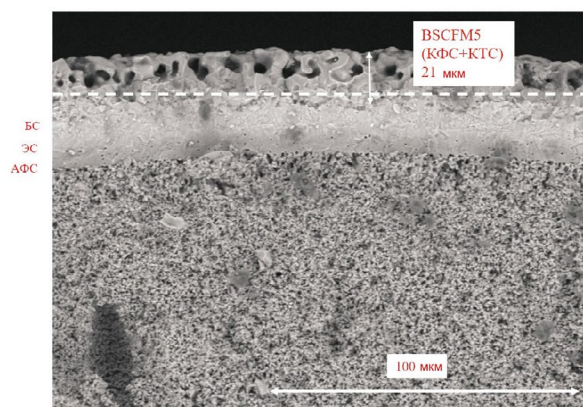


Рис. 2. Микроструктура МТ ТОТЭ и ВАХ с катодным слоем BSCFM5, 2 нанесения КТС, толщина катода 21 мкм (а), 6 нанесений КТС – 56 мкм (б).

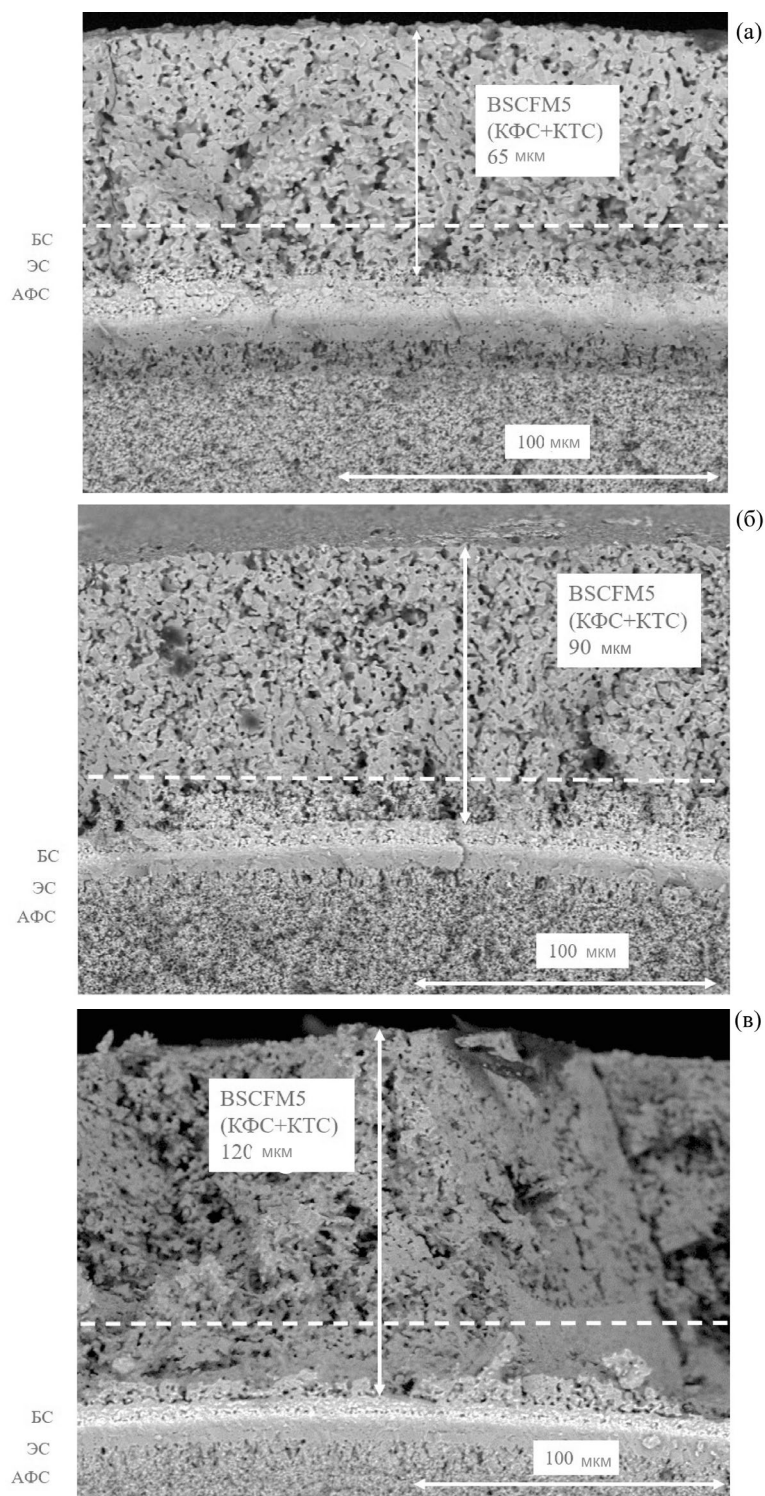


Рис. 3. Микроструктура МТ ТОТЭ с катодным слоем BSCFM5, 4 нанесения КФС: 4 нанесения КТС (а), 6 нанесений КТС (б), 8 нанесений КТС (в).

данного плотного слоя катода путем добавления отдельных блоков материалов буферного слоя также положительно влияют на рост мощности элемента. Связан данный эффект с увеличением трехфазных границ между катодным и буферными слоями,

поэтому было решено в нашем случае увеличить толщину КФС. Были проведены исследования варьирования толщины КТС состава BSCFM5 нанесением 4–8 слоев, при 4 слоях КФС для всех образцов. При этом толщина слоев КТС и КФС

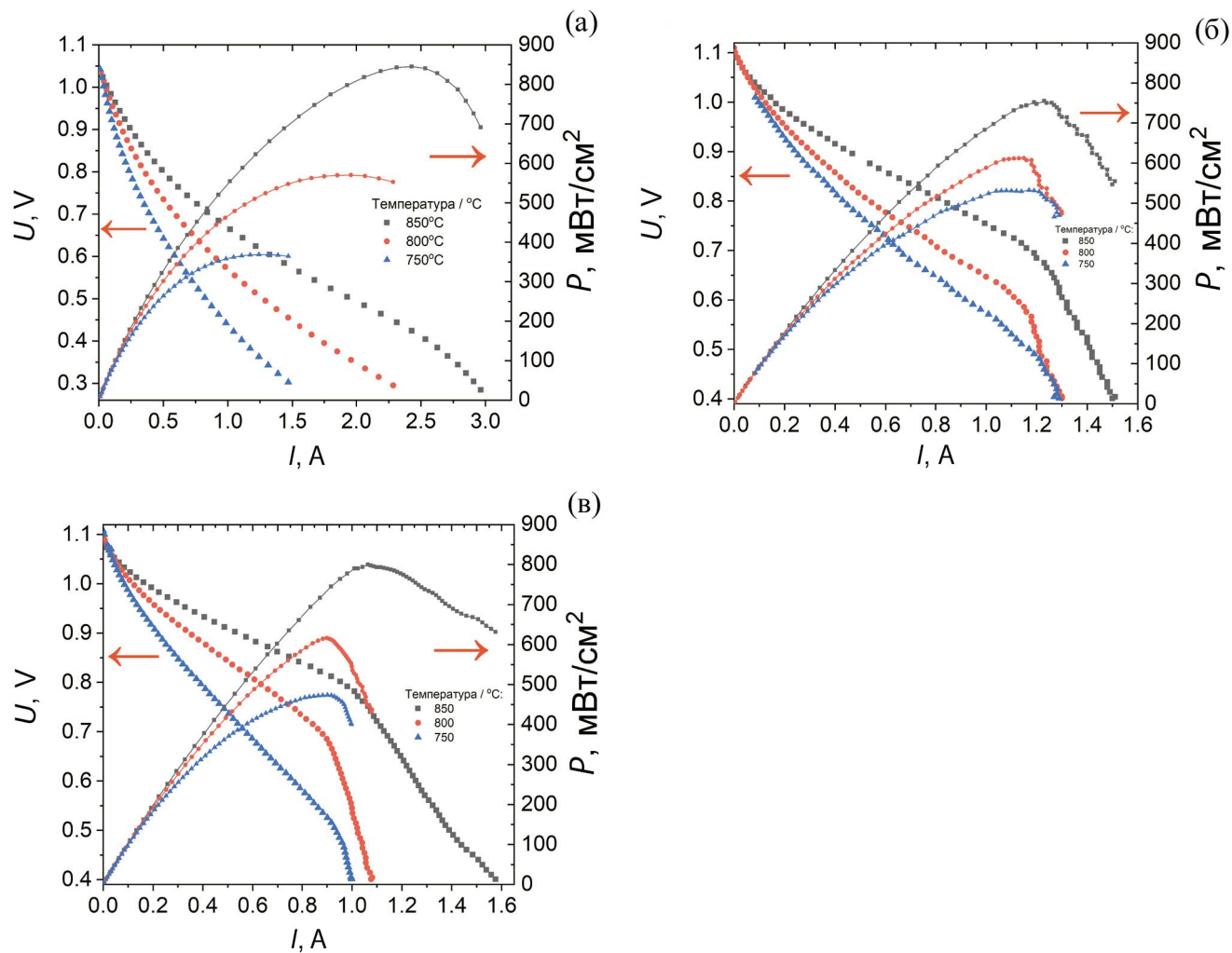


Рис. 4. Графики ВАХ МТ ТОТЭ с катодом BSCFM: толщина катодного слоя 65 мкм при 4 слоях КТС (а), толщина катодного слоя 70 мкм при 6 слоях КТС (б), толщина катодного слоя 120 мкм при 8 слоях КТС (в).

Таблица 1. Оптимизированные характеристики функциональных слоев ТОТЭ, пористость

№	Название	Состав	Пористость, % площ.	Оптимальная толщина слоя, мкм	ВАХи, мВт/см² при 850 °С
1	Катод	BSCFM5	36.6	65	850
2	БС	SDC	14,7	7–10	—
3	ЭС	YSSZ	2.7	7–10	—
4	АФС	NiO/YSZ /(40/60)	25.5	7–10	—
5	Анод	NiO/YSZ /(60/40)	42.6	250–300	—

влияет на показатели проводимости при отводе получаемого тока и электрохимическую активность катода за счет расширения трехфазных границ.

Микрофотографии поперечного сечения МТ ТОТЭ показали возрастание толщины катодного слоя с 65 мкм до 120 мкм (рис. 3).

Мощность МТ ТОТЭ составила 750–850 мВт/ см² при температуре 850 °С и толщине катодов 65–120 мкм (рис. 4).

Таким образом, можно сделать вывод о достижении максимальной толщины катодного слоя 65 мкм, значительно влияющей на показатели получаемой

мощности. Далее показатели мощности снижаются за счет возрастающего сопротивления.

Открытая пористость катодного слоя и анодной подложки важна для увеличения площади контакта с подводимыми и отводимыми газами. В данной работе пористость измерялась по площади поперечного сечения образцов с помощью программы Image J.

Результаты значений пористости всех слоев представлены в табл. 1.

Исследования показали, что пористость анода и катода близка и составляет приблизительно 42%. Для АФС этот показатель 26%, что обеспечивает хорошую адгезию и выравнивание ТКЛР. Электролит имеет закрытую пористость, не более 3% изолированных пор. Значения пористости буферного слоя 15%, поры имеют сложную структуру, об открытости которой сложно сказать однозначно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, отработана и подобрана методика спекания слоев в МТ ТОТЭ, обеспечивающая газоплотность, механическую прочность и хорошую адгезию слоев без их смешения. Были измерены ВАХ единичных МТ ТОТЭ с катодом: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM5). Наибольшая мощность была достигнута на образце с катодным слоем толщиной 65 мкм. При этом было показано, что увеличение трехфазных границ за счет увеличения толщины КФС приводит к значительному возрастанию мощностных характеристик МТ ТОТЭ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21–79–30051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Teraoka, Y., Zhang, H.-M., and Yamazo, N., Oxygen – sorptive properties of defect perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Chem. Lett.*, 1985, vol. 14, p. 1367.
3. Botea-Petcu, A., Tanasescu, S., Varazashvili, V., Lejava, N., Machaladze, T., Khundadze, M., Maxim, F., Teodorescu, F., Martynczuk, J., Yang, Z., and Gauckler, J.L., Thermodynamic data of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ SOFC cathode material, *Mater. Res. Bull.*, 2014, vol. 57, p. 184.
4. Shao, Z.P., Yang, W.S., Cong, Y., Dong, H., Tong, J.H., and Xiong, G.X., Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane, *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 172, p. 177.
5. Zhao, H.L., Shen, W., Zhu, Z.M., Li, X., and Wang, Z.F., Preparation and properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, p. 503.
6. Zhou, W., Ran, R., and Shao, Z., Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review, *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, p. 231.
7. Chen, Z.H., Ran, R., Shao, Z.P., Yu, H., da Costa, C.D.J., and Liu, S.M., Further performance improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes for air separation, *Ceram. Int.*, 2009, vol. 35, p. 2455.
8. Shao, Z.P., Xiong, G.X., Tong, J.H., Dong, H., and Yang, W.S., Ba effect in doped Sr ($\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$) $\text{O}_{3-\delta}$ on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 2001, vol. 25, p. 419.
9. Vente, J.F., Haije, W.G., and Rak, Z.S., Performance of functional perovskite membranes for oxygen production, *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 276, p. 178.
10. Shao, Z.P. and Haile, S.M., A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*, 2004, vol. 431, p. 170.
11. Shao, Z.P., Haile, S.M., Ahn, J., Ronney, P.D., Zhan, Z.L., and Barnett, S.A., A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density, *Nature*, 2005, vol. 435, p. 795.
12. Zeng, P.Y., Chen, Z.H., Zhou, W., Gu, H.X., Shao, Z.P., and Liu, S.M., Re-evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as oxygen semi-permeable membrane, *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 291, p. 148.
13. Zhou, W., Ran, R., Shao, Z.P., Jin, W.Q., and Xu, N.P., Evaluation of A-site cation-deficient $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x > 0$) perovskite as a solid-oxide fuel cell cathode, *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, p. 24.
14. Yang, Z., Harvey, A.S., Infortuna, A., and Gauckler, L.J., Phase relations in the Ba–Sr–Co–Fe–O system at 1273 K in air, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, p. 153.
15. Van Veen, A.C., Rebeilleau, M., Farrusseng, D., and Mirodatos, C., Studies on the performance stability of mixed conducting BSCFO membranes in medium temperature oxygen permeation, *Chem. Commun.*, 2003, p. 32.
16. Liang, F., Jiang, H., Luo, H., Caro, J., and Feldhoff, A., Phase stability and permeation behavior of a dead-end $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tube membrane in high-purity oxygen production, *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, p. 4765.
17. Svarcova, S., Wiik, K., Tolchard, J., Bouwmeester, H.J.M., and Grande, T., Structural instability of cubic

- perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 178, p. 1787.
18. Demont, A., Sayers, R., Tsiamtsouri, M.A., Romani, S., Chater, P.A., Niu, H., Marti- Gastaldo, C., Xu, Z., Deng, Z., Breard, Y., Thomas, M.F., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M.J., Single Sublattice Endotaxial Phase Separation Driven by Charge Frustration in a Complex Oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 10114.
 19. Gasparyan, H., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M.J., Oxygen permeation and stability of Mo-substituted BSCF membranes, *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. A 3, p. 18265.
 20. Artimonova, E.V., Savinskaya, O.A., and Nemudry, A.P., Effect of B-site tungsten doping on structure and oxygen permeation properties of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes, *Eur. J. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 35, p. 2343.
 21. Kozhemyachenko, A.S. and Nemudry, A.P., Investigation of the functional characteristics of perovskites $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, *Chem. Sustain. Dev.*, 2010, vol. 18, p. 649.
 22. Nemudry, A. and Uvarov, N., Nano structuring in composites and grossly nonstoichiometric or heavily doped oxides, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2491.
 23. Markov, A.A., Savinskaya, O.A., Patrakeeve, M.V., Nemudry, A.P., Leonidov, I.A., Pavlyukhin, Yu.T., Ishchenko, A.V., and Kozhevnikov, V.L., Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 2009, vol. 182, p. 799.
 24. Savinskaya, O. and Nemudry, A.P., Oxygen transport properties of nanostructured $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3/2x}$ ($0 < x < 0.1$) perovskites, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 269.
 25. Savinskaya, O.A., Nemudry, A.P., Nadeev, A.N., and Tsybulya, S.V., Synthesis and study of the thermal stability of $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) perovskites, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p.1076.
 26. Markov, A.A., Patrakeeve, M.V., Savinskaya, O.A., Nemudry, A.P., Leonidov, I.A., Leonidova, O.N., and Kozhevnikov, V.L., Oxygen nonstoichiometry and high-temperature transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 99.
 27. Shubnikova, E.V., Bragina, O.A., and Nemudry, A.P., Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2018, vol. 59, p. 242.
 28. Steel, B.C.H. & Heinzl, A., Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 2001, vol. 414, p. 345.
 29. Zhao, K., Kim, B.-H., Norton, M.G., and Ha, S.Y., Cathode Optimization for an Inert-Substrate-Supported Tubular Solid Oxide Fuel, *Front. Energy Res.* 2018, vol. 6:87, p. 1.
 30. Sun, C., Hui, R. & Roller, J., Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, p. 1125.
 31. Павздерин, Н.Б., Никонов, А.В. Структура активной части элементов твердооксидных устройств с плотным электродным текстурированным слоем (варианты). *Пат.* 2766871 С1 (Россия), 2022.

УДК 544.431.1+66.081.6+549.641.1

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН СОСТАВА $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ¹

© 2024 г. И. В. Ковалев^{a,*}, Р. Д. Гуськов^a, В. П. Сивцев^a, М. И. Гонгола^{a,b}, 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: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Перовскитоподобные оксиды на основе ферритов лантана-стронция считаются перспективными электродными материалами для использования в различных типах топливных элементов, а стратегия модификации данных материалов частичным замещением железа высокозарядными сегнетоактивными катионами зарекомендовала себя как эффективный способ повышения их химической устойчивости. В настоящей работе впервые приведены результаты исследования газовой проницаемости микротрубчатых кислородных мембран на основе оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$. Найдена энергия активации объемной диффузии в решетке оксида (20 ± 4 кДж/моль).

Ключевые слова: перовскит, смешанная проводимость, кислородная проницаемость, кислородный обмен, микротрубчатые мембраны

DOI: 10.31857/S0424857024010096, EDN: GGIWBU

STUDY OF OXYGEN TRANSPORT OF MICROTUBULAR $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ MEMBRANES

© 2024 г. I. V. Kovalev^{a,*}, R. D. Guskov^a, V. P. Sivtsev^a, M. I. Gongola^{a,b}, M. P. Popov^a,
A. P. Nemudry^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

^bNovosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

Perovskite-like oxides based on lanthanum-strontium ferrites are considered promising electrode materials for use in various types of fuel cells, and the strategy of modifying these materials by partial substitution of iron with highly charged ferroactive cations has proven to be an effective way to increase their chemical stability. In this paper, for the first time, the results of a study of the permeability of microtubular oxygen membranes based on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxide are presented. The activation energy of oxide bulk diffusion (20 ± 4 kJ/mol) was found.

Keywords: perovskite, mixed conductivity, oxygen permeation, cold phase inversion, oxygen permeability, oxygen exchange, microtubular membranes

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

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ находят применение в ряде технологических процессов и устройств, таких как топливные элементы [1–3], мембраны для сепарации кислорода [4, 5], газовые детекторы [6, 7], каталитические мембранные реакторы [8, 9]. Из ряда составов с различным соотношением La/Sr система $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, помимо свойственной для ферритов высокой химической стабильности, обладает наиболее высокими показателями ионной проводимости [10]. Благодаря своим выдающимся свойствам, данный состав в ряде работ [11–17] неоднократно становился объектом модификации путем частичного замещения железа высокозарядными катионами переходных металлов. Такая стратегия допирования показала себя как эффективный способ подавления сегрегации Sr на поверхности оксида, увеличения его стабильности в восстановительных и окислительных атмосферах, а также повышения ионной и электронной проводимости. В частности, использование Nb в качестве замещающего элемента позволило получить Bian и др. [14] наилучшие показатели мощности (1 Вт см^{-2} при 850°C) ячейки твердооксидного топливного элемента при использовании $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN10) в качестве электрода. Однако, несмотря на подробное исследование авторами электрохимических характеристик данного состава и изучение влияния допирования на его стабильность, в работе, как и в иных известных источниках, не содержится информации о тестировании кислородной проницаемости.

Таким образом, целью данной работы является изучение кислородного транспорта оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Для этого был выбран метод проницаемости, основанный на измерении стационарного потока кислорода, проходящего через мембрану из оксида, находящуюся в градиенте парциального давления кислорода. Данный тип эксперимента позволяет получить не только прикладные характеристики мембраны, но и фундаментальные сведения о лимитирующей стадии кислородного транспорта в мембране [18]. Полученная таким образом информация является условием эффективного использования вещества в качестве электродных и мембранных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Перовскитоподобный оксид $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ изготавливали твердофазным методом. В качестве прекурсоров использовали «х. ч.» порошки La_2O_3 , SrCO_3 , Fe_2O_3 и Nb_2O_5 , (АО «Вектон», Россия). Все прекурсоры были предварительно прокалены, а после смешаны в заданных стехиометрических соотношениях в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО «НПО НОВИЦ», Россия) в спирте в течение 30 с (центробежное ускорение мелющих тел $\sim 20 \text{ g}$). Затем полученную смесь высушивали и прокаливали на воздухе при 900°C в течение 6 ч. Далее порошок повторно гомогенизировали в мельнице, таблетировали ($d_{\text{табл}} = 18 \text{ мм}$, давление прессования 50 бар) и спекали в воздушной атмосфере при температуре 1400°C в течение 6 ч.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгеновской порошковой дифрактометрии полученные таблетки оксидов предварительно измельчали. Исследования проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), используя высокоскоростной детектор LynxEye (CuK_α -излучение). Данные были получены в диапазоне $2\theta = 20\text{--}120^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 88.5 с в точке. Уточнение параметров ячейки проводили с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда в ПО Topas 4.2.

Изготовление и характеристика микротрубчатых мембран

Для изучения кислородного транспорта LSFN10 методом фазовой инверсии были получены микротрубчатые ($d < 5 \text{ мм}$) мембраны. При подготовке пасты для экструзии смешивали порошок-прекурсор (смесь оксидов после термической обработки при 900°C), растворитель коммерческий N-метил-2-пирролидон (АО «Вектон», Россия) и связующее коммерческий полисульфон порошкообразный клеевой марки ПСК-1 (АО «Институт пластмасс», Россия) в массовом соотношении 6 : 3 : 1 соответственно, а затем диспергировали с помощью вакуумного диссольвера DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) со скоростью 3000 об/мин в течение 2 ч с дальнейшей дегазацией при 300 об/мин в течение 1 ч. Полисульфон и порошок-прекурсор предварительно высушивали в сушильном шкафу ШС-80 01 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при 100°C

в течение 1 ч. Полученную пасту экструдировали через фильеру в емкость с дистиллированной водой, воздушный зазор составлял ≈ 1 см. Полученные заготовки выдерживали в дистиллированной воде сутки для удаления остатков растворителя, после чего высушивали при 120°C в течение 1 ч.

После сушки заготовки для кислород-проницаемых (КП) мембран спекали в печи в воздушной атмосфере при температуре 1400°C в течение 6 ч, с температурной полкой на 450°C длительностью 2 ч для выгорания остаточного органического связующего; скорость нагрева $V_n = 250^\circ\text{C/ч}$; скорость охлаждения выбирали равной скорости нагрева.

Газоплотность мембран тестировали с помощью коммерческого пенетранта NORD-TEST ROT 3000 (Helling GMBH, Германия), а также с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS200 (SRS, США), отслеживая количество воздуха в потоке продувочного газа в герметично закрепленной мембране (разрешение прибора 1 а.е.м.).

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 (Hitachi, Япония). Элементный анализ поверхности проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа 3400N (Hitachi, Япония).

Измерение высокотемпературной кислородной проницаемости

При подготовке к проведению экспериментов по изучению кислородной проницаемости края мембраны помещали в корундовые трубки и герметизировали места соединения композитным высокотемпературным керамическим клеем Agon Ceramic (Япония). Для схватывания клея выдерживали собранную ячейку в сушильном шкафу при 90°C в течение 2 ч, далее при 150°C в течение 1 ч. После этого помещали сборку в герметичный кварцевый реактор. Внутри мембраны на протяжении эксперимента подавали аргон, с внешней стороны аргон и кислород в различных соотношениях, скорости потоков $J_{in} = 100$ мл/мин и $J_{out} = 150$ мл/мин, режим противотока. Газы подавали с помощью газового смесителя УФПГС-4 (СоЛО, Россия). Нагрев осуществляли с помощью трубчатой печи. Скорость нагрева $V_{нагр} = 200^\circ\text{C/ч}$. Концентрацию прошедшего через мембрану кислорода отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Эксперимент проводили в диапазоне температур $780\text{--}840^\circ\text{C}$ с шагом 30°C . На каждой температуре измеряли концентрацию кислорода в аргоне в диапазоне парциальных давлений кислорода с питающей стороны $0.2\text{--}0.7$ атм с шагом 0.1 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных рентгеновской дифракции

На рис. 1 приведено сравнение экспериментальной дифрактограммы и модельной, рассчитанной по методу Ритвельда, для образца LSFN10. Установлено, что дифрактограмма содержит рефлексы, соответствующие ромбоэдрически искаженной перовскитоподобной структуре (пространственная группа симметрии $R\bar{3}c$), и соотносится с карточкой № 040–07–6518 кристаллографической базы данных PDF-4. Рефлексов дополнительных фаз на рентгенограмме не обнаружено. Параметры ячейки данной фазы ($a = 5.5508(1) \text{ \AA}$, $c = 13.5056(3) \text{ \AA}$) согласуются с литературными данными для недопированного оксида [19].

Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2а), полученные мембраны LSFN10 имеют плотную низкопористую структуру с порами закрытого типа. Характерная толщина стенки мембран LSFN10 $h \approx 265$ мкм. Также было установлено наличие незначительного количества фазовых неоднородностей на поверхности оксида (рис. 2б).

При проведении элементного анализа природа побочной фазы была идентифицирована предположительно, как оксид железа (рис. 3). Поскольку данная фаза находится как на внешней, так и на внутренней стороне мембраны, удалить ее механически полностью не представляется возможным.

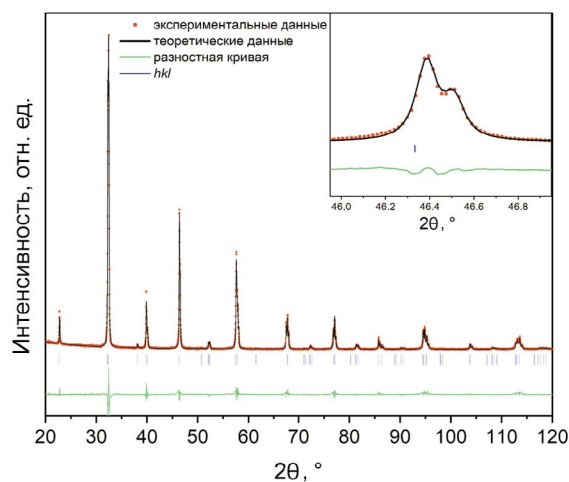


Рис. 1. Сравнение экспериментальной и расчетной дифрактограмм.

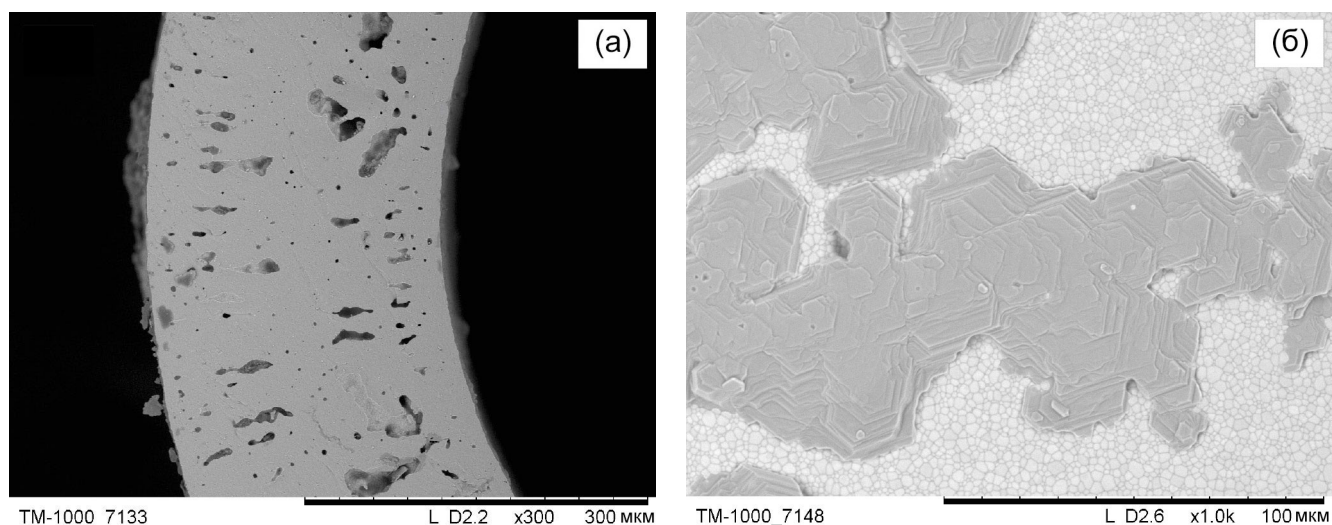


Рис. 2. СЭМ-мембраны LSFN10 в поперечном сечении (а) и на поверхности (б).

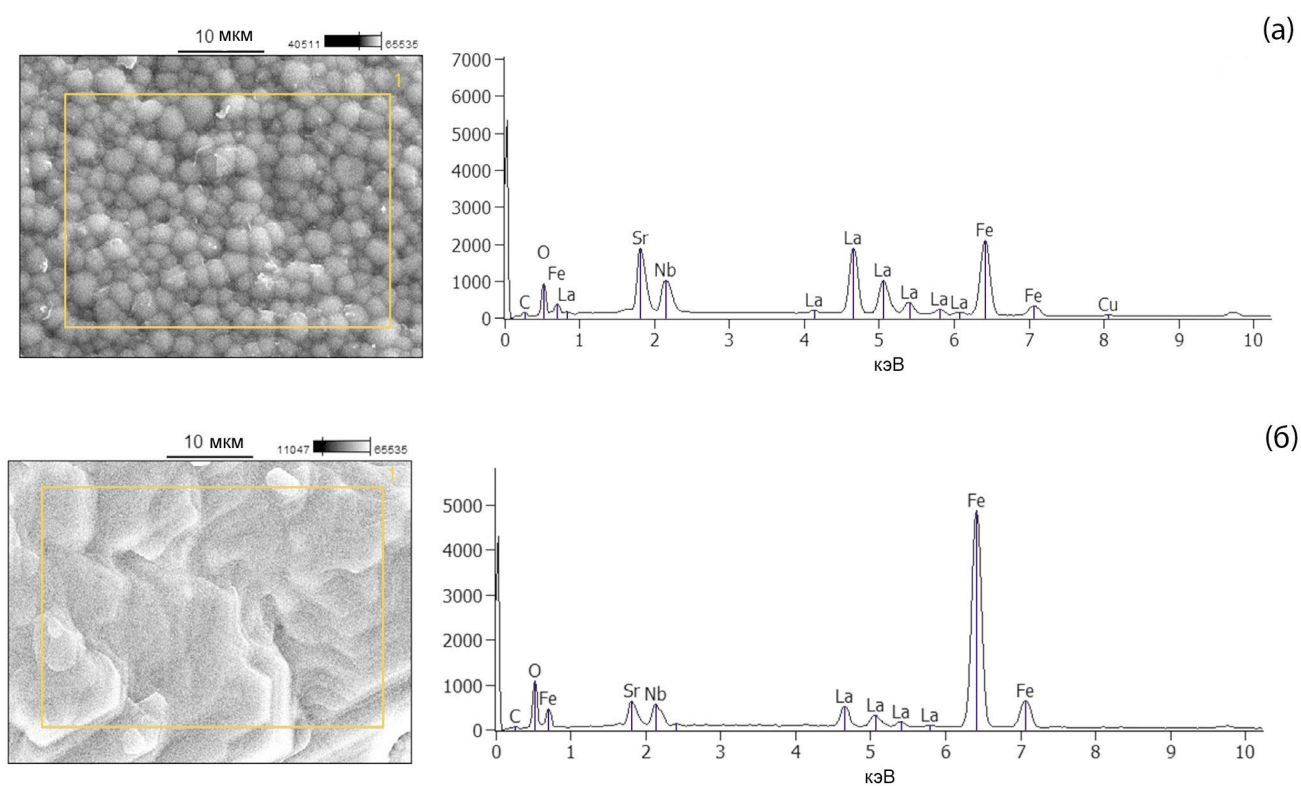


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности образца LSFN10: (а) основная фаза, (б) побочная фаза.

Кислородная проницаемость мембран LSFN10

Для описания процессов кислородного транспорта в работе была использована оригинальная полуэмпирическая модель [18, 20]. В рамках предложенной модели данные кислородной проницаемости могут быть представлены в виде зависимости потока кислорода, прошедшего через

мембрану, от разности давлений $p_1^n - p_2^n$, где p_1 , p_2 — парциальное давление кислорода с питающей и проницаемой стороны мембраны соответственно. В описанном эксперименте значение $p_2 \ll p_1$, что позволяет упростить выражение для J_{O_2} и не учитывать парциальное давление кислорода с проницаемой стороны. Значение степени $n = 1$ в данном

случае было найдено при подгонке экспериментальных данных под предложенную модель при использовании метода наименьших квадратов [18]. На рис. 4 показаны результаты исследования кислородной проницаемости мембран в виде зависимости удельного потока кислорода (J_{O_2}) на выходе из мембраны от давления в питающем потоке при различных температурах. Полученные результаты указывают на достаточно скромную производительность мембраны, что может косвенно свидетельствовать о диффузионном режиме кислородного обмена в мембране.

На рис. 5 приведены результаты линеаризации приведенных выше данных кислородной проницаемости в виде аррениусовских зависимостей, где γ — температурный фактор, связанный с лимитирующей стадией переноса кислорода, согласно работе [20]. Значения температурных факторов были получены при расчете тангенсов углов наклона линеаризованных зависимостей кислородного потока через мембрану от давления питающего газа.

Рассчитанная на основании анализа кислородных потоков низкая энергия активации (20 ± 4 кДж/моль) в совокупности с низкой производительностью мембраны позволяет сделать предположение о лимитировании процесса переноса кислорода объемной диффузией в оксиде. Несмотря на достаточно низкую толщину стенки (~ 265 мкм), мембрана работает в диффузионном режиме, что позволяет сделать вывод, что характеристическая толщина (L_c [21]) для мембран на основе данного состава < 265 мкм. Таким образом, дальнейшее увеличение производительности мембран связано с уменьшением характерной толщины мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы впервые исследована кислородная проницаемость мембран на основе перовскитоподобного оксида $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$. Показано, что энергия активации объемной диффузии составляет 20 ± 4 кДж/моль, а характеристическая толщина мембраны не превышает 265 мкм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21–79–30051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

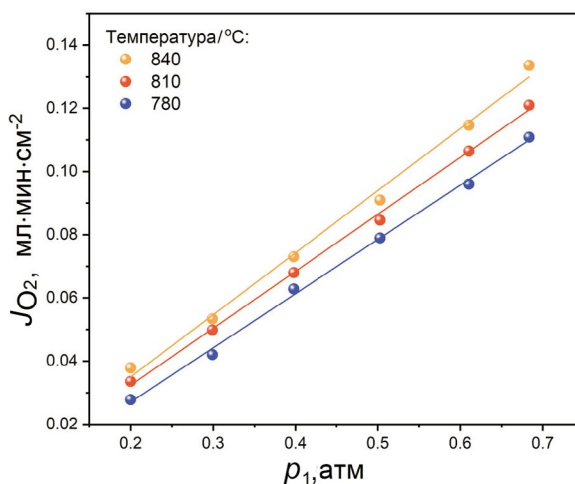


Рис. 4. Зависимость удельного кислородного потока (J_{O_2}) от давления питающего газа (p_1) для мембран состава LSFN10.

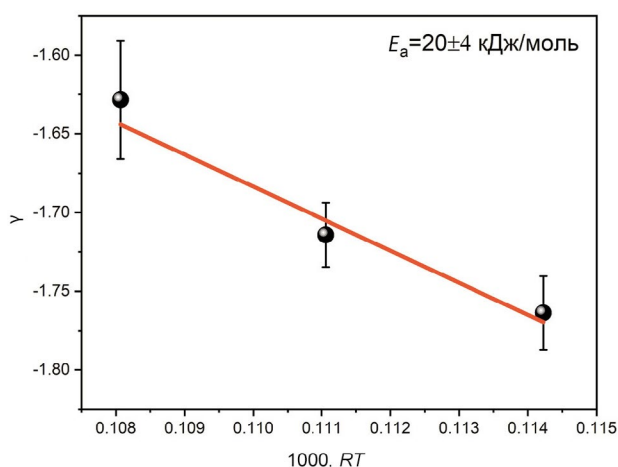


Рис. 5. Аррениусовская зависимость кислородного обмена для мембран состава LSFN10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simner, S.P., Bonnett, J.F., Canfield, N.L., Meinhardt, K.D., Shelton, J.P., Sprenkle, V.L., and Stevenson, J.W., Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes, *J. Power Sources*, 2003, vol. 113, no. 1, p. 1.
2. Simner, S.P., Bonnett, J.F., Canfield, N.L., Meinhardt, K.D., Sprenkle, V.L., & Stevenson, J.W., Optimized lanthanum ferrite-based cathodes for anode-supported SOFCs, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2002, vol. 5, no. 7, p. A173.
3. Plonczak, P., Gazda, M., Kusz, B., & Jasinski, P., Fabrication of solid oxide fuel cell supported on specially performed ferrite-based perovskite cathode, *J. Power Sources*, 2008, vol. 181, no. 1, p. 1.
4. ten Elshof, J.E., Bouwmeester, H.J., & Verweij, H., Oxygen transport through $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ membranes. I. Permeation in air/He gradients, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 81, no. 1–2, p. 97.

5. ten Elshof, J.E., Bouwmeester, H.J., & Verweij, H., Oxygen transport through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes II. Permeation in air/ CO , CO_2 gradients, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 89, no. 1–2, p. 81.
6. Murade, P.A., Sangawar, V.S., Chaudhari, G.N., Kapse, V.D., & Bajpayee, A.U., Acetone gas-sensing performance of Sr-doped nanostructured LaFeO_3 semiconductor prepared by citrate solgel route, *Curr. Appl. Phys.*, 2011, vol. 11, no. 3, p. 451.
7. Backhaus-Ricoult, M., Adib, K., Work, K., Badding, M., Ketcham, T., Amati, M., & Gregoratti, L., In-situ scanning photoelectron microscopy study of operating (La, Sr) FeO_3 -based NO_x -sensing surfaces, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 716.
8. Nalbandian, L., Evdou, A., & Zaspalis, V., $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M = Mn, Fe) perovskites as materials for thermochemical hydrogen production in conventional and membrane reactors, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no. 17, p. 7162.
9. Tan, X., Shi, L., Hao, G., Meng, B., & Liu, S., $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\alpha}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen permeation and methane conversion, *Separation and Purification Technol.*, 2012, vol. 96, p. 89.
10. Patrakeev, M.V., Bahteeva, J.A., Mitberg, E.B., Leonidov, I.A., Kozhevnikov, V.L., & Poeppelmeier, K.R., Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 2003, vol. 172.
11. Hou, Y., Wang, L., Bian, L., Zhang, Q., Chen, L., & Chou, K.C., Effect of high-valence elements doping at B site of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, *Ceram. International*, 2022, vol. 48, no. 3, p. 4223.
12. Bayraktar, D., Diethelm, S., Graule, T., & Holtappels, P., Properties of B-site substituted $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites for application in oxygen separation membranes, *J. Electroceram.*, 2009, vol. 22, no. 1–3, Special Issue, p. 55.
13. Ecker, S.I., Dornseiffer, J., Werner, J., Schlenz, H., Sohn, Y.J., Sauerwein, F.S., Baumann, S., Bouwmeester, H.J.M., Guillon, O., Weirich, T.E., and Meulenberg, W.A., Novel low-temperature lean NO_x storage materials based on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}/\text{Al}_2\text{O}_3$ infiltration composites (M = Ti, Zr, Nb), *Appl. catalysis B: environmental*, 2021, vol. 286, p. 119919.
14. Bian, L., Duan, C., Wang, L., Zhu, L., O'Hayre, R., & Chou, K.C., Electrochemical performance and stability of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ symmetric electrode for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2018, vol. 399, p. 398.
15. Wang, S., Wei, B., & Lü, Z., Electrochemical performance and distribution of relaxation times analysis of tungsten stabilized $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrode for symmetric solid oxide fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, no. 58, p. 30101.
16. Chen, X., Hao, S., Lu, T., Li, M., Han, L., Dong, P., Xiao, J., Zeng, X., and Zhang, Y., A vanadium-doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskite as a promising anode of direct carbon solid oxide fuel cells for brown coal utilization, *J. Alloys and Compounds*, 2022, vol. 928, p. 167212.
17. Liu, F., Zhang, L., Huang, G., Niu, B., Li, X., Wang, L., Zhao, J., and Jin, Y., High performance ferritebased anode $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 255, p. 118.
18. Chizhik, S.A., Popov, M.P., Kovalev, I.V., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite, *Chem. Engineering J.*, 2022, vol. 450, p. 137970.
19. Dann, S.E., Currie, D.B., Weller, M.T., Thomas, M.F., and Al-Rawwas, A.D., The effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$), *J. Solid State Chem.*, 1994, vol. 109, no. 1, p. 134.
20. Shubnikova, E.V., Popov, M.P., Bychkov, S.F., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes, *Chem. Engineering J.*, 2019, vol. 372, p. 251.
21. Bouwmeester, H.J. and Gellings, P.J., *The CRC handbook of solid state electrochemistry*, CRC Press, 1997, p. 481–553.

УДК 544.6+544.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ АНОДА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, СФОРМИРОВАННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 3Д-ПЕЧАТИ¹

© 2024 г. А. Д. Асмедьянова^{a, b, *}, А. И. Титков^a

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

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: asmedianova@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

В данной работе изготовлена серия анодных заготовок $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (**NiO/GDC**) твердооксидного топливного элемента планарной геометрии с применением метода микрокапельной 3Д-печати с использованием пневматического дозирующего клапана. Для анодных заготовок были исследованы зависимости пористости и коэффициента усадки при спекании от метода изготовления. Проведено восстановление анодных заготовок с получением кермета $\text{NiCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, и исследовано влияние параметров печати на морфологические, структурные и электрохимические характеристики полученных образцов. Установлено, что использование 3Д-печати увеличивает пористость композита Ni/GDC с 7 до 23% по сравнению с образцом, полученным литьем, при этом сохраняется высокое значение электропроводности $(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$ См/см.

Ключевые слова: топливные элементы, водород, 3Д-печать, аддитивные технологии

DOI: 10.31857/S0424857024010107, EDN: GGCMMA

AN INVESTIGATION OF THE ELECTRICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF $\text{Ni/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$, COMPOSITE-BASED ANODE FOR A SOLID OXIDE FUEL CELL FABRICATED BY 3D PRINTING

© 2024 г. А. Д. Asmedianova^{a, b, *}, А. И. Titkov^a

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk

*e-mail: asmedianova@gmail.com

In this work, a series of planar anode billes for a solid oxide fuel cell based on $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (**NiO/GDC**) was fabricated using the microdroplet 3D printing method with a pneumatic metering valve. The porosity and shrinkage coefficient during sintering of the anode billes, depending on the method of fabrication, have been investigated.

Anode billes were reduced in a hydrogen flow, and the effect of printing parameters on the morphological, structural, and electrochemical characteristics of $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ cermet was studied. The use of 3D printing was found to increase the porosity of the Ni/GDC composite from 7 to 23% as compared to that of the sample prepared by means of casting, while the value of electrical conductivity, $(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$ S/cm, remains high.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Hydrogen, 3D-printing, additive manufacturing

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

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими генераторами энергии, обладающими наибольшей эффективностью (до 65%) среди топливных элементов (ТЭ) [1]. В настоящее время ведется поиск и исследование возможности разработки новых геометрий и сборок ТОТЭ для повышения их эффективности, стабильности и надежности [2]. Одним из основных лимитирующих факторов в развитии ТЭ является сложность их производства, которая предполагает высокую точность при изготовлении частей ТЭ со сложной микро- и макроструктурой, относительную дешевизну и высокую воспроизводимость процессов производства. В последнее десятилетие в области изготовления ТЭ активно развиваются аддитивные технологии (АТ), позволяющие сократить количество технологических стадий производства, увеличить коэффициент использования материала, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики ТОТЭ, усовершенствовав геометрию и микроструктуру, а также сформировать уникальную текстуру и форму изделия [1]. В частности, микрокапельная, и в случае использования низковязких печатных композиций — чернил, струйная печать является многообещающей альтернативой для изготовления компонентов ТОТЭ благодаря бесконтактному и контролируемому процессу печати [1, 3]. За счет использования различных систем дозирования могут быть сформированы пленки и объекты с различным разрешением и размерами в довольно широком диапазоне. Так, при использовании пьезоэлектрических печатных головок, формирующих пиколитровые капли, могут быть получены пленки от 50–100 нм до нескольких микрометров путем печати низковязких чернил. При этом к чернилам предъявляются довольно жесткие требования по вязкости, стабильности, однородности, содержанию и размерам частиц наполнителя [3]. При использовании пневматических дозирующих систем диапазон используемых материалов может быть существенно расширен, поскольку в данном случае требования к печатной композиции гораздо менее жесткие. В этом случае для дозирования могут быть использованы чернила и пасты в очень широком диапазоне вязкости композиции и содержания, а также размеров твердой фазы [4, 5]. Дозирующие системы позволяют формировать капли с объемом, который может варьироваться в широком диапазоне от нескольких нанолитров до микролитров, что позволяет формировать объекты в широком диапазоне

размеров. Однако в литературе достаточно мало систематических исследований, посвященных как физико-химическим, так и технологическим особенностям данного вида печати для создания двумерных и трехмерных объектов.

Для традиционного электролитного материала — оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), — необходимы температуры 700–750 °С для активации ионного транспорта [6]. В настоящее время активно разрабатываются и испытываются материалы, способные работать при более низких температурах, в так называемой среднетемпературной области 400–600 °С [7]. Перспективным материалом для использования в среднетемпературной области является оксид церия, легированный оксидом гадолиния (GDC), который, наряду с высокой смешанной проводимостью в восстановительной атмосфере, также обладает высокой каталитической активностью при разложении CO_2 и проявляет устойчивость к образованию углерода и сульфидов [8]. Использование керметного анодного материала Ni/GDC, который образуется при восстановлении NiO во время работы ТОТЭ, позволяет достичь высокой электронной проводимости [9]. Также GDC выступает в роли жесткого каркаса, предотвращая спекание частиц Ni между собой, и выравнивает коэффициенты теплового расширения между слоями анода и электролита [10]. Имеющиеся работы по исследованию свойств керметов для ТОТЭ сфокусированы на изучении анодных заготовок NiO/GDC, несмотря на то, что свойства композита Ni/GDC являются более важными для изучения анодной системы в реальных условиях работы ТОТЭ.

Целью данной работы является исследование морфологических, структурных и электрохимических характеристик анода твердооксидного топливного элемента на основе композита Ni/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂, сформированного с применением метода микрокапельной 3D-печати с использованием пневматического дозирующего клапана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методика получения пасты для печати

Для синтеза композитных материалов использовали оксид никеля (II) (SOFCMAN, Китай, ≥ 99.5%), оксид церия, стабилизированный оксидом гадолиния 20 мол.% GDC20 (SOFCMAN, Китай, ≥ 99.5%), бутилгликоль 99% (Sigma Aldrich), полимер поливинилбутираль (PVB) (Sigma Aldrich),

пластификатор дибутилфталат (**DBF**) 99% (Sigma Aldrich), дисперсант ВУК (**ВУК Chemie**). Для получения композитного материала NiO/GDC проводили предварительное измельчение порошков оксида никеля (II) и GDC в лабораторной погружной бисерной мельнице APS (VMA-Getzmann, Германия). Для приготовления пасты PVB, DBF и ВУК растворяли в бутилгликоле и помещали в бисерную мельницу, затем добавляли порошки NiO и GDC (60/40 мас.%) и диспергировали при скорости вращения ротора мельницы 4500 об/мин в течение 2 ч.

Аппаратура и физические методы исследования

Печать образцов проводили на лабораторном 3D-принтере, изготовленном по индивидуальному заказу. Принтер сочетает в себе возможность использования различных систем дозирования низковязких и высоковязких композиций для 3D-печати различных материалов [4]. Все эксперименты по печати проводили с использованием пневматического дозирующего клапана с соплом диаметром 0.25 мм (Nordson Corporation, Германия – США). Температура подложки для печати 150 °С. Процесс спекания керамики проводили в камерной высокотемпературной электропечи ПВК-1,6–5–220 В (НПП “Теплоприбор”, Россия). Процесс восстановления проводился в проточной печи длиной 20 сантиметров. Образцы помещались внутрь кварцевой трубки, поток газов регулировался с помощью газового смесителя, нагрев проводился в среде водород/аргон в объемных соотношениях – 1 : 1. Расход – 30 мл/мин. Образец нагревался со скоростью 300 °С в час до температуры 600 °С, затем выдерживался 1 ч.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ1000 (Hitachi Ltd., Япония). Для измерения пористости образцов проводили анализ большой выборки микрофотографий СЭМ в программе imageJ. Коэффициент усадки рассчитывали, исходя из измерения линейных размеров образца анодной заготовки до и после спекания. Электропроводность анода рассчитывали из данных

измерения электрического сопротивления образцов известной геометрии двухконтактным методом с помощью цифрового мультиметра (Vici, Китай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены основные характеристики пасты для печати на основе композита NiO/GDC.

Подробно процесс изготовления и характеристики пасты для печати на основе композита NiO/GDC описаны в статье [5]. В результате оптимизации процесса 3D-печати было установлено, что оптимальными параметрами для рабочей пасты являются частота открытия клапана 20 Гц и длительность открытия клапана 700 мс [5].

Также методом литья была изготовлена серия образцов анодных заготовок NiO/GDC. Для этого в тефлоновую форму заливали пасту, которую затем помещали в сушильный шкаф при температуре 100 °С, что является аналогом традиционного метода изготовления ТОТЭ-шликерного литья [11].

Далее образцы анодных заготовок подвергались высокотемпературной обработке. В статье [5] описан процесс оптимизации параметров отжига (скорость и температура выдержки для отжига органических компонент), исходя из данных термогравиметрии. В качестве конечной температуры отжига было выбрано значение 1400 °С.

Микроструктура образцов NiO/GDC исследована методом электронной микроскопии (рис. 1). Видно, что образец, полученный 3D-печатью, имеет микроструктуру, характеризующуюся большим количеством пор. При этом наблюдаются вытянутые пустоты, наиболее вероятно, образующиеся в результате частичного удаления органических компонент на стадии печати, что является источником дополнительной (межслоевой) пористости (рис. 1).

Были получены численные значения пористости и коэффициента усадки при спекании анодных заготовок в зависимости от метода изготовления (табл. 2).

Установлено, что 3D-печать позволяет уменьшить коэффициент термической усадки при последующем спекании образца и увеличить пористость анодных заготовок вследствие особенностей процесса печати: после нанесения слоя пасты часть органического связующего и растворителя

Таблица 1. Характеристики аттестованной пасты

Процентильные значения распределения частиц по размерам, мкм	Вязкость, мПа·с (при скорости сдвига 10 с ⁻¹)	Содержание твердой фазы, вес. %
0.51(D50) 1.15(D90)	453	60

Таблица 2. Значения пористости и коэффициента усадки композитов NiO/GDC

Метод изготовления	Пористость, %	Коэффициент усадки, %
литье	5 ± 1	43 ± 4
печать	15 ± 3	31 ± 3

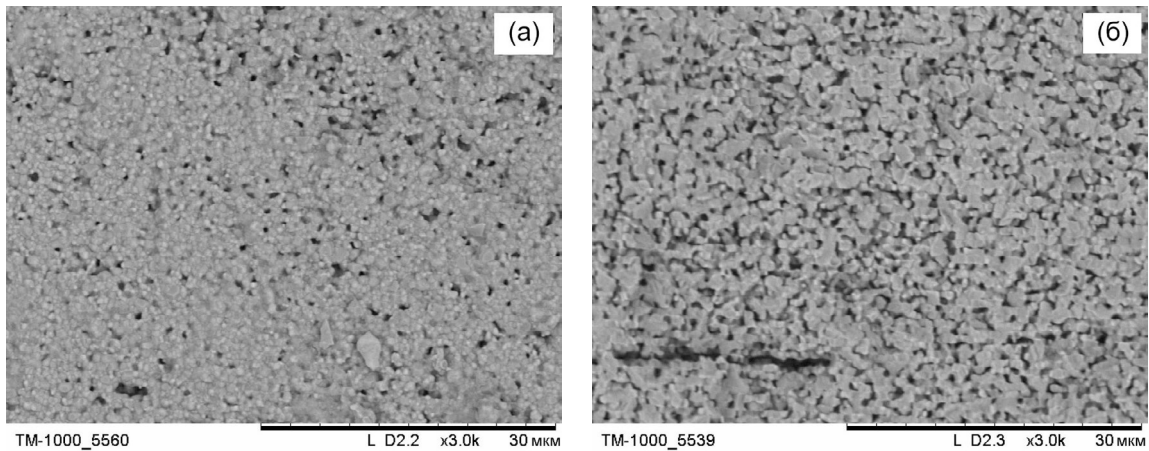


Рис. 1. Микрофотографии композитной анодной заготовки NiO/GDC, полученной методом: литье (а), 3D-печати (б).

удаляется из-за нагрева столика, в результате происходит частичная усадка, и могут образовываться пустоты между частицами NiO/GDC. При нанесении последующего слоя эти пустоты сохраняются. В результате после спекания формируется более пористый образец с меньшей усадкой. Пористость образца, полученного 3D-печатью, практически в три раза выше аналогичного образца, полученного литьем (табл. 2).

Во время работы ТОТЭ анод находится в восстановительной атмосфере, и оксид никеля восстанавливается до металлического никеля [12], поэтому практический интерес представляло исследование свойств анодов после восстановления в токе водорода с образованием Ni/GDC.

На рис. 2 приведены рентгенограммы напечатанного образца после спекания и после восстановления. В анодной заготовке после спекания присутствуют только рефлексы, относящиеся к фазам NiO и GDC, тогда как рентгенограмма восстановленного анода содержит рефлексы, принадлежащие фазам Ni и GDC.

Микроструктура образцов Ni/GDC исследована методом сканирующей электронной микроскопии

(рис. 3). Для восстановленных анодов были определены значения пористости и удельной электрической проводимости (табл. 3).

Для всех образцов наблюдается зернистая структура, размеры зерен в обоих случаях примерно 0.5–1 мкм. При этом напечатанный образец представляется более однородным, тогда как в образце, полученном литьем, наблюдаются неоднородные области, по-видимому, связанные с сегрегацией никеля (рис. 3). Образцы, полученные методом литья, визуально менее пористые; общая пористость восстановленного образца, полученного 3D-печатью, примерно в три раза выше аналогичного, полученного литьем (табл. 3), что коррелирует с данными, полученными для невосстановленных образцов. Таким образом, исходно более высокая пористость образца, изготовленного 3D-печатью, сохраняется после восстановления.

Удельная электропроводность образца Ni/GDC, полученного 3D-печатью, примерно в три раза ниже электропроводности образца, полученного литьем (табл. 3), что может быть связано с большей плотностью последнего. В целом значение электропроводности для обоих образцов находится в пределах одного порядка величины и сопоставимо

Таблица 3. Значения пористости и удельной электропроводности анодов Ni/GDC

Метод изготовления	Пористость, %	Удельная электропроводность, См/см
литье	7 ± 2	$(7.5 \pm 0.1) \cdot 10^3$
печать	23 ± 4	$(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$

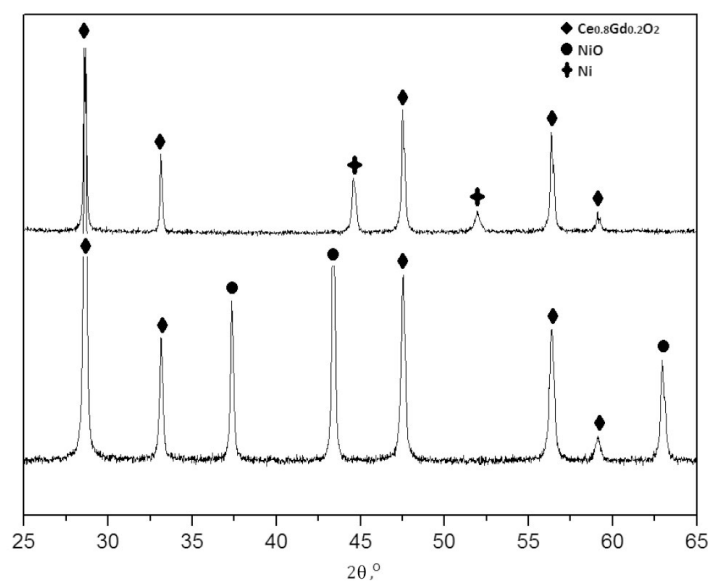


Рис. 2. Рентгенограммы образца, полученного 3D-печатью, после спекания при 1400 °C (снизу) и после последующего восстановления при 600 °C (сверху).

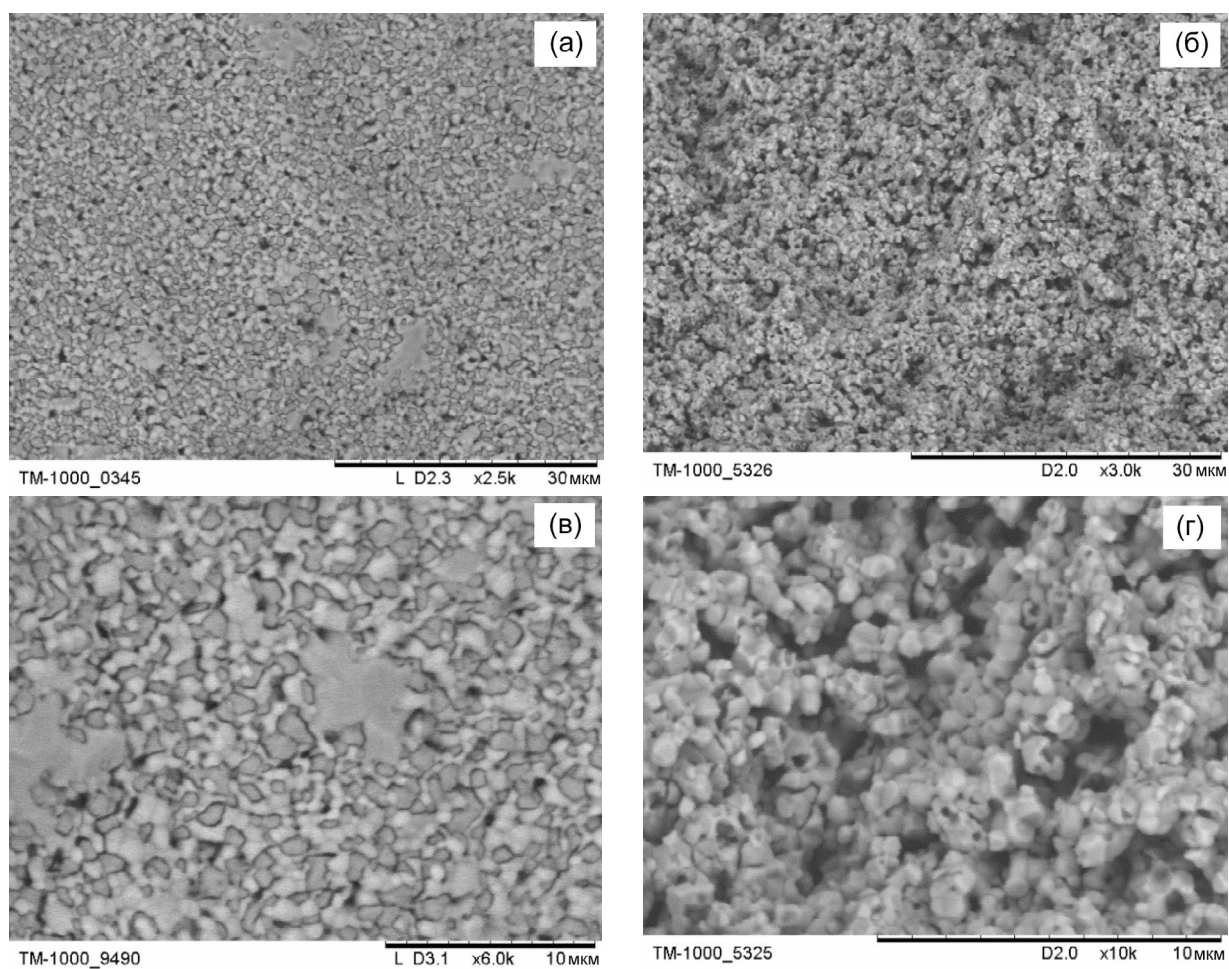


Рис. 3. Микрофотографии композитных анодов Ni/GDC после восстановления, полученных: (а) и (в) методом литья, (б) и (г) 3D-печатью, при двух увеличениях.

со значениями, полученными в других работах [13–15].

Таким образом, использование метода 3D-печати позволяет увеличить пористость анода примерно в три раза в сравнении с анодом, полученным методом литья, но снижает значение электропроводности за счет менее плотной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлена серия анодных заготовок NiO/GDC с использованием метода литья и с применением метода микрокапельной 3D-печати с использованием пневматического дозирующего клапана. Исследованы морфологические, структурные и электрические характеристики анодов до и после восстановления.

Установлено, что использование метода микрокапельной 3D-печати, в сравнении с образцом, полученным методом литья, снижает коэффициент усадки с 43 до 31% и увеличивает пористость композита Ni/GDC с 7 до 23%, при этом сохраняя относительно высокое значение электропроводности: $(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$ См/см.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069–8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии финансовых интересов или личных взаимоотношений, которые могли повлиять на результаты данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tai, X.Y., Zhakeyev, A., Wang, H., Jiao, K., Zhang, H., and Xuan, J., Accelerating Fuel Cell Development with Additive Manufacturing Technologies: State of the Art, Opportunities and Challenges, *Fuel Cells*, 2019, vol. 19, no. 6, p. 636.
2. Лебедева, М.В., Яштулов, Н.А. *Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры, применение*. Учеб. пособие. М.: Мир науки, 2020. Сетевое изд., с. 17.
3. Modak, C.D., Kumar, A., Tripathy, A., and Sen, P., Drop impact printing, *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, p. 4327.
4. Bagishev, A., Titkov, A., Vorobyev, A., Borisenko, T., Bessmeltsev, V., Katasonov, D., and Nemudry, A., Development of composite electrode materials based on nickel oxide for additive manufacturing of fuel cells, *MATEC Web of Conferences*, 2021, vol. 340, p. 1115.
5. Bagishev, A.S., Mal'bakhova, I.M., Vorob'ev, A.M., Borisenko, T.A., Asmedianova, A.D., Titkov, A.I., and Nemudryi, A.P., Layer-by-Layer Formation of the NiO/CGO Composite Anode for SOFC by 3D Inkjet Printing Combined with Laser Treatment, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 600.
6. Lv, Z., Huang, X., and Liu, X., Effect of Fuel Depletion on Ni-YSZ Anode Supported Membrane Fuel Cell Under Different Discharge Modes, *ECS Trans.*, 2021, vol. 103, no. 1, p. 1059.
7. Hussain, S. and Yangping, L., Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte, *Energy Transitions*, 2020, vol. 4, p.113.
8. Gorte, R.J. and Vohs, J.M., Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons, *J. Catalysis*, 2003, vol. 216, p. 481.
9. Steele, B.C.H., Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 129, no. 1–4, p. 95.
10. Iwanschitz, B., Sfeir, J., Mai, A., and Schütze, M., Degradation of SOFC anodes upon redox cycling: a comparison between Ni/YSZ and Ni/CGO, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 2, p. B269.
11. Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinlogel, C., Perednis, D., and Gauckler, L., Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2000, no. 131, p. 79.
12. Xiao, Guoliang and Chen, Fanglin, Redox Stable Anodes for Solid Oxide Fuel Cell, *Frontiers in Energy Res.*, 2014, vol. 2, article 18, p. 1.
13. Dr. de Haart, L.G.J., Solid Oxide Fuel Cells – Integrating Degradation Effects into Lifetime Prediction Models, *New Energy World*, 2014, p. 7.
14. Grilo, João P.F., Macedo, Daniel A., Nascimento, Rubens M., and Marques, Fernando M.B., Assessment of NiO-CGO composites as cermet precursors, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 321, p. 120.
15. Gil, V., Moure, C., & Tartaj, J., Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFC, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 27, p. 4208.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПАНТА НА ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФТОРБОРАТА Н-МЕТИЛ-Н-БУТИЛ-ПИПЕРИДИНИЯ¹

© 2024 г. А. С. Улихин^{a, *}, А. В. Измоденова^{a, b}, Н. Ф. Уваров^a

^a Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Были синтезированы композиционные твердые электролиты $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{--A}$ (где А — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2). Исследованы их термические и электропроводящие свойства. Обнаружено, что проводимость композитов $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ проходит через максимум при $x \sim 0.9$ и достигает значения $4.6 \cdot 10^{-4}$ См/см при 130 °С для композита $0.1[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--}0.9\text{Al}_2\text{O}_3$. Отсутствие теплового эффекта при температуре плавления ионной соли, показывающего высокую ионную проводимость, свидетельствует о том, что при $x \geq 0.9$ тетрафторборат н-метил-н-бутил-пиперидиния находится в аморфном состоянии, и ионный перенос осуществляется вдоль границы раздела фаз ионная соль/оксид. В случае композитов $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--SiO}_2$ влияние гетерогенного допанта на ионный перенос менее значительно и проводимость обусловлена ионной солью, находящейся в порах добавки.

Ключевые слова: ионная проводимость, композиционные твердые электролиты, органические соли с пластической фазой, тетрафторборат н-метил-н-бутил-пиперидиния

DOI: 10.31857/S0424857024010115, EDN: GFDOCK

INFLUENCE OF THE NATURE OF A HETEROGENEOUS DOPANT ON THE TRANSPORT AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON N-METHYL-N-BUTYL-PIPERIDINIUM TETRAFLUOROBORATE

© 2024 г. А. С. Улихин^{a, *}, А. В. Измоденова^{a, b}, Н. Ф. Уваров^a

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

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

Composite solid electrolytes based on n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{--A}$ (where A is $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) were synthesized and their thermal and electrically conductive properties have been studied. It was found that the conductivity of the $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ composites passes through a maximum at $x \sim 0.9$ and reaches a value of $4.6 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 130 °C for the $0.1[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--}0.9\text{Al}_2\text{O}_3$ composite. The absence of a thermal effect at the melting temperature of the ionic salt, which indicates a high ionic conductivity, indicates that at $x \geq 0.9$, n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate is in the amorphous state and ion transfer occurs along the ionic salt/oxide phase boundary. In the case of $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--SiO}_2$ composites, the effect of a heterogeneous dopant on ion transport is less significant and the conductivity is due to the ionic salt of the additive present in the pores.

Keywords: ionic conductivity, composite solid electrolytes, plastic phases of organic salts, n-methyl-n-butyl-piperidinium tetrafluoroborate

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

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от жидких электролитов, широко используемых в различных электрохимических устройствах, твердые электролиты обладают механической стабильностью, являются пожаро-безопасными и низкотоксичными. Одними из перспективных материалов для использования в качестве твердых электролитов являются органические соли с пластической фазой, которая характеризуется высоким структурным беспорядком в кристаллической решетке [1, 2]. Наличие ориентационного разупорядочения и конформационных движений органических фрагментов позволяет таким соединениям пластически течь под нагрузкой, и называются они пластическими кристаллами [3]. Благодаря таким свойствам электролитов на основе органических пластических кристаллов может быть обеспечена механическая совместимость с электродами при изменении объема при сохранении разветвленного контакта на границе электрод/электролит.

Ранее было показано, что гетерогенное допирование оксидом алюминия тетрафторбората тетрабутиламмония приводит к стабилизации высокотемпературной ориентационно-разупорядоченной фазы, что способствует существенному росту ионной проводимости, достигающей значения $2.1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 130 °С [4, 5]. Использование высокопористого соединения MIL-101 (Cr) в качестве гетерогенного допанта также приводит к заметному росту ионной проводимости за счет стабилизации высокотемпературной фазы в порах допанта [6]. В работе [7] показано, что введение наноалмазов приводит к росту ионной проводимости тетрафторбората триэтилметиламина $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$. Пономарева с соавторами в своей работе показала, что использование в качестве гетерогенного допанта оксида кремния позволяет стабилизировать высокотемпературную фазу гидросульфата тетраэтиламмония $(C_2H_5)_4NH_2SO_4$ и получить твердые протонные электролиты с ионной проводимостью $7 \cdot 10^{-3}$ См/см при 220 °С и 10^{-4} См/см при 110 °С [8].

В настоящей работе проведен синтез и исследование термических свойств и проводимости композиционных твердых электролитов на основе тетрафторбората н-метил-н-бутил-пиперидиния $[(CH_3)(C_4H_9)C_5H_{10}N]BF_4$, допированного оксидом алюминия $\gamma-Al_2O_3$, обладающего величиной удельной поверхности ~ 200 м²/г, и оксидом кремния SiO_2 с величиной удельной поверхности ~ 450 м²/г.

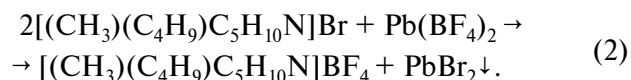
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соль тетрафторборат н-метил-н-пропил-пиперидиния синтезировали в две стадии:

получение бромида н-метил-н-пропил-пиперидиния из метилпиперидиния н-бутилбромида по реакции (1):



получение тетрафторборат н-метил-н-пропил-пиперидиния путем замещения по реакции (2):



Полученный продукт очищали путем перекристаллизации из спирта и сушили при 100 °С в вакуумном сушильном шкафу.

Оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$ удельная поверхность 200 м²/г, спецификация ИКТ-02-6М, производство Catalyst Inc., Новосибирск, Россия) был предварительно выдержан при 600 °С в течение 2 ч для дегидратации. Оксид кремния (SiO_2 мелкопористый марки КСМГ, удельная поверхность ~ 450 м²/г) был предварительно выдержан при 150 °С в вакуумном сушильном шкафу в течение 2 ч для дегидратации.

Композиты $(1-x)[(CH_3)(C_4H_9)C_5H_{10}N]BF_4-xA$ (где А — $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 ; x — мольная доля) были приготовлены в широком диапазоне составов ($0 \leq x \leq 0.965$ с шагом 0.05–0.1) из предварительно дегидратированных компонентов. Исходные компоненты были смешаны в расчетных соотношениях в агатовой ступке в сухом перчаточном боксе. Полученные смеси были нагреты в вакуумном сушильном шкафу до 170 °С, после чего выдерживались при данной температуре в течение 1 ч, после чего были охлаждены до комнатной температуры. Термические свойства соединений были изучены на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК500 (скорость нагрева 10 град/мин). Образцы представляли собой таблетки, спрессованные под давлением 3.5 МПа вместе с двумя порошковыми серебряными электродами. Проводимость чистой ионной соли измерялась из расплава. Измерения проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ торр в диапазоне температур 30–160 °С на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в

диапазоне частот 30 Гц – 1 МГц. Проводимость рассчитывалась путем анализа годографов импеданса в координатах Найквиста $Z''-Z'$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ

Из результатов исследования термических свойств композитов $(1-x)[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1) видно, что на первом нагреве в области низких температур (до 80 °С) при $x > 0.8$ наблюдается широкий пик, обусловленный удалением воды, сорбированной на поверхности оксида. При температурах ~80 и 150 °С наблюдаются эндотермические эффекты, обусловленные фазовым переходом в разупорядоченное состояние и плавлением соответственно, которые с увеличением концентрации оксида уменьшаются и при $x \geq 0.85$ полностью исчезают. На втором нагреве тепловой эффект при $T = 80$ °С отсутствует, что может быть вызвано “замораживанием” высокотемпературной фазы, при этом тенденция уменьшения теплового эффекта плавления (и полное его исчезновение при $x \geq 0.85$) с ростом концентрации оксида сохраняется, также наблюдается смещение температуры плавления в сторону низких температур, что обусловлено размерным эффектом [9]. Наблюдаемый эффект характерен для систем типа

“ионная соль – оксид” и может быть связан с переходом ионной соли в аморфное состояние.

Ранее подобные эффекты наблюдались в системах $\text{RbNO}_3\text{--A}$ ($\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ [10], SiO_2 [11]), $\text{CsHSO}_4\text{--SiO}_2$ [12], $\text{AgI--Al}_2\text{O}_3$ [13–16] $\text{LiClO}_4\text{--A}$ ($\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ [17], MgO [18]), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl--Al}_2\text{O}_3$ [19], $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ [4, 5]. С увеличением количества оксида алюминия в композитах наблюдается смещение эндотермических пиков плавления ионной соли в область низких температур. Данный эффект может быть обусловлен размерным эффектом [20].

Исследование термических свойств композитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии систем $(1-x)[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4 - x\text{SiO}_2$ (рис. 2) показало, что введение гетерогенной добавки вплоть до $x = 0.927$ не приводит к снижению температуры плавления ионной соли, как в случае использования в качестве допанта оксида алюминия. Однако с увеличением концентрации наблюдается как уменьшение эндотермического теплового эффекта, обусловленного плавлением вплоть до полного исчезновения при $x > 0.95$ мол. доли, так и небольшое смещение температуры плавления в область низких температур.

Ионная проводимость

Температурные зависимости проводимости композитов $(1-x)[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3. Политермы проводимости для наглядности приведены в координатах $\lg(\sigma)\text{--}1/T$. Проводимость чистого н-метил-н-бутил-пиперидиния тетрафторбората

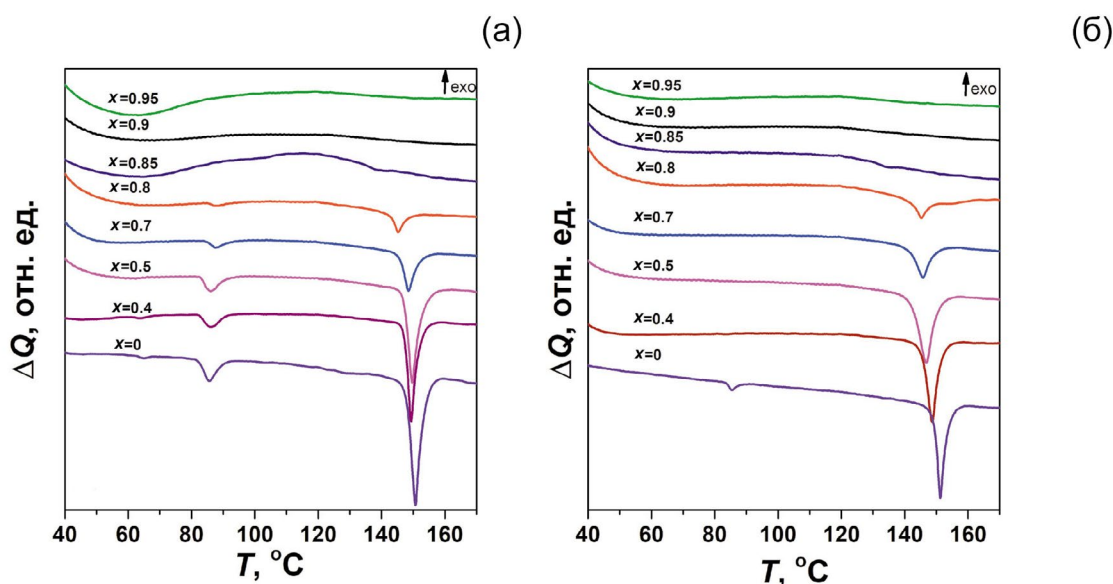


Рис. 1. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии чистой ионной соли и композитов с различной концентрацией оксида алюминия для первого нагрева (а) и для второго нагрева (б).

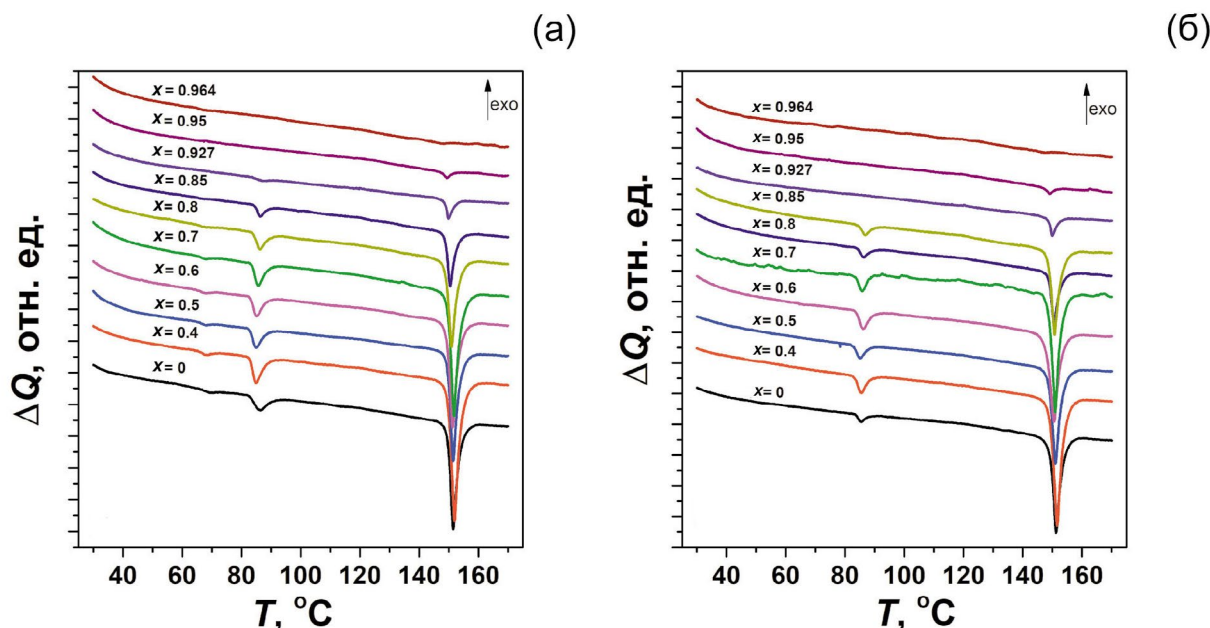


Рис. 2. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии чистой ионной соли и композитов с различной концентрацией оксида кремния для первого нагрева (а) и для второго нагрева (б).

изменяется на два порядка (от $2.5 \cdot 10^{-8}$ См/см до $2.0 \cdot 10^{-6}$ См/см) в диапазоне температур 80–150 °С. При температурах выше 150 °С наблюдается резкий скачок проводимости, связанный с плавлением ионной соли. Введение гетерогенной добавки приводит к росту ионной проводимости. Однако, в зависимости от типа допирующего агента, наблюдается разное влияние на удельную проводимость. Резкий рост проводимости при низких концентрациях при температуре ~80 °С соответствует переходу ионной соли в высокотемпературную ориентационно-разупорядоченную фазу. Значения проводимости хорошо воспроизводятся в циклах нагрев/охлаждение, что свидетельствует о том, что проводимость обусловлена ионами соли, а не протонами сорбированной на поверхности композитов воды. Видно, что добавка оксида алюминия приводит к более существенному росту ионной проводимости (рис. 3а) по сравнению с оксидом кремния (рис. 3б), несмотря на то, что значение удельной поверхности SiO_2 выше. Помимо роста проводимости, можно видеть, что наблюдается снижение температуры начала скачка, обусловленного плавлением ионной соли. Возможной причиной этого является размерный эффект. Это приводит к тому, что резкий рост проводимости, связанный с плавлением, начинается при температурах ниже температуры плавления. Параметры ионной проводимости композитов $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{-A}$ (где А – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) приведены

в табл. 1. Значения рассчитывались из уравнения Аррениуса $\sigma T = A \exp(-E_a/RT)$ (A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости) в области температур 80–130 °С.

Из приведенных в таблице данных видно, что при использовании в качестве гетерогенного допанта оксида кремния энергия активации проводимости ряда составов $0.5 < x \leq 0.85$ практически не изменяется, при этом наблюдается незначительный рост проводимости с увеличением концентрации добавки. При $x = 0.927$ энергия активации проводимости композита соответствует энергии активации проводимости чистой ионной соли. Наблюдаемые эффекты обусловлены тем, что поверхностное взаимодействие между SiO_2 и тетрафторборатом n -метил- n -бутил-пиперидиния очень мало. Таким образом, рост ионной проводимости в композитах $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{-SiO}_2$ определяется уменьшением концентрации ионной соли, находящейся в свободном состоянии, и увеличением концентрации ионогенной компоненты, находящейся в порах допанта.

В случае композитов $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается существенный рост ионной проводимости по сравнению с чистой ионной солью. Энергия активации проводимости в ряду составов $0.5 < x \leq 0.8$ практически не меняется, при этом наблюдается существенный рост проводимости с увеличением концентрации добавки. При этом энергия активации

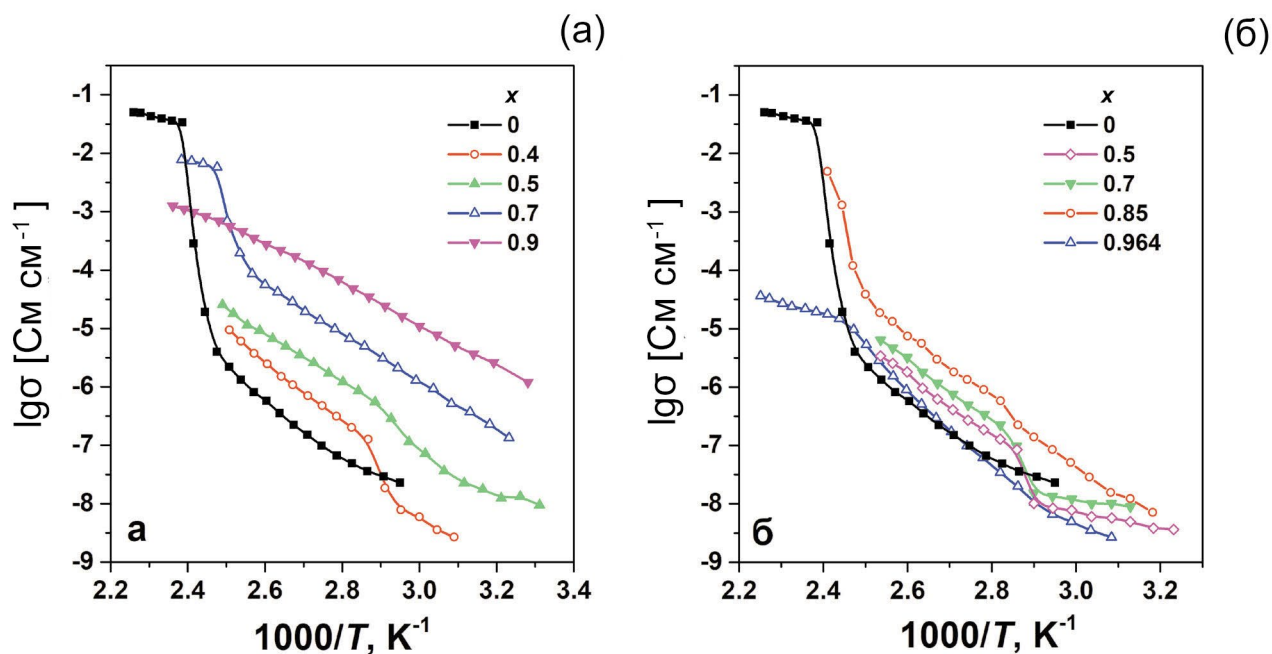


Рис. 3 . Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и $(1-x)[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4-x\text{SiO}_2$ (б).

Таблица 1. Параметры ионной проводимости композитов $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4-\text{A}$

Соединение	σ_{100} , См/см	E_a , эВ	$\lg A[\text{Cm K/cm}]$
$[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4$	$2.04 \cdot 10^{-7}$	1.19 ± 0.02	11.93
$0.5[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.5\text{SiO}_2$	$5.78 \cdot 10^{-7}$	1.01 ± 0.02	10.08
$0.4[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.6\text{SiO}_2$	$8.11 \cdot 10^{-7}$	1.06 ± 0.02	10.80
$0.3[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.7\text{SiO}_2$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	1.08 ± 0.02	11.19
$0.15[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.85\text{SiO}_2$	$2.56 \cdot 10^{-6}$	1.06 ± 0.02	11.39
$0.073[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.927\text{SiO}_2$	$2.70 \cdot 10^{-6}$	1.17 ± 0.02	12.91
$0.036[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.964\text{SiO}_2$	$2.51 \cdot 10^{-7}$	1.35 ± 0.02	14.30
$0.6[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.4\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.11 \cdot 10^{-6}$	1.04 ± 0.02	10.72
$0.5[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$3.94 \cdot 10^{-6}$	0.94 ± 0.02	9.84
$0.3[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.7\text{Al}_2\text{O}_3$	$2.75 \cdot 10^{-5}$	0.93 ± 0.02	10.65
$0.2[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.8\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.48 \cdot 10^{-4}$	0.94 ± 0.02	12.24
$0.1[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4 - 0.9\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	0.71 ± 0.02	8.37

проводимости ниже по сравнению с композициями, в которых используется оксид кремния. Наблюдаемые эффекты связаны с тем, что поверхностное взаимодействие между тетрафторборатом н-метил-н-бутил-пиперидиния и оксидом алюминия приводит к аморфизации ионной

соли. При $x < 0.9$ проводимость композитов лимитируется ионной солью, находящейся в свободном состоянии. При $x = 0.9$ ионный транспорт осуществляется вдоль межфазных границ.

В композитных твердых электролитах типа “ионная соль — оксид” ионный перенос

реализуется вдоль интерфейса. Известно, что наиболее сильный эффект от гетерогенного допирования ионной соли нанокристаллическими оксидными добавками наблюдается для композитов, в которых в результате поверхностного взаимодействия происходит аморфизация ионной соли. Концентрационная зависимость ионной проводимости в подобных системах представляет собой куполообразный вид. Максимум проводимости в композитных твердых электролитах приходится на составы с наибольшим количеством межфазных границ. Как правило, это реализуется при объемном соотношении компонентов, близком к 1/1. Ввиду того, что гетерогенные добавки имеют разную молярную массу, то для корректного сравнения влияния природы допанта необходимо сравнивать концентрационные зависимости проводимости исследуемых композитов в зависимости от объемной доли оксида. На рис. 4 приведены изотермы проводимости в зависимости от объемной концентрации гетерогенной добавки. Для соединений, содержащих $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, концентрационная зависимость имеет вид, характерный для композитов, в которых ионный перенос реализуется вдоль границ раздела фаз, благодаря аморфизации ионной соли на поверхности гетерогенного допанта. Гетерогенное допирование *n*-метил-бутил-пиперидиния тетрафторбората оксида алюминия приводит к резкому увеличению удельной проводимости. Максимум ионной проводимости приходится на композиты с $f_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 0.5$ об. доли $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В случае композитов с SiO_2 , при введении гетерогенного допанта не наблюдается резкого увеличения ионной проводимости. Вплоть до $f_{\text{SiO}_2} \sim 0.27\text{--}0.30$ об. доли концентрационная зависимость имеет практически линейный вид. При концентрациях оксида кремния $f_{\text{SiO}_2} > 0.3$ и до 0.55 об. доли значения ионной проводимости практически не изменяются и зависимость проводимости от концентрации представляет собой плато. При концентрациях $f_{\text{SiO}_2} > 0.55$ происходит резкое снижение проводимости.

Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены влиянием трех факторов:

- а) адгезия ионной соли к поверхности оксидной добавки;
- б) морфология оксидной добавки;
- в) размерный эффект.

В случае использования в качестве гетерогенного допанта оксида алюминия ключевое влияние на ионный перенос оказывает первый

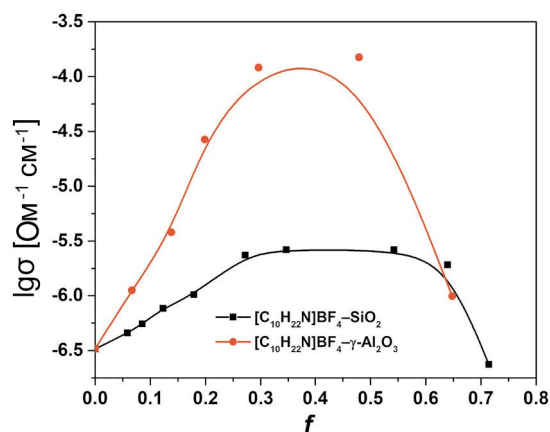


Рис. 4. Концентрационные зависимости проводимости композитов $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{-A}$ (где $A - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) при $T = 373 \text{ K}$.

фактор, в то время как при использовании оксида кремния — второй. Размерный эффект наблюдается как в композитах с Al_2O_3 , так и с SiO_2 , о чем свидетельствует смещение температуры плавления ионной соли в область низких температур с увеличением концентрации оксидной добавки.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и результатам исследования ионной проводимости, адгезия ионной соли к поверхности оксида алюминия существенно выше, чем к поверхности оксида кремния. В случае Al_2O_3 поверхностное взаимодействие приводит к аморфизации ионной соли на границе раздела фаз, что приводит к существенному росту ионной проводимости, достигая максимума при объемной доле оксида ~ 50 об. %. Оксид алюминия представляет собой агрегаты частиц размером $\sim 7\text{--}10 \text{ нм}$, в то время как оксид кремния представляет собой крупные частицы с большим количеством пор. Ионная проводимость в системе $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{-SiO}_2$ представляет собой сумму проводимости соли, находящейся в порах, и соли на поверхности оксида (в свободном состоянии). При низких концентрациях SiO_2 основной вклад в ионную проводимость вносит соль, находящаяся в свободном состоянии. С увеличением содержания оксида происходит ее уменьшение и, как следствие, уменьшение вклада в общую проводимость, что обуславливает линейный рост ионной проводимости на изотермической кривой до концентрации оксида $f_{\text{SiO}_2} \sim 0.27\text{--}0.30$ об. доли. Начиная с объемной концентрации оксида $f_{\text{SiO}_2} \sim 0.27\text{--}0.30$ об. доли и до концентрации $f_{\text{SiO}_2} \sim 0.55$ об. доли, проводимость

обеспечивается ионной солью в порах добавки. При этом соль, находящаяся на поверхности, обеспечивает контакт с солью внутри пор. Тот факт, что удельная проводимость ионной соли в порах выше проводимости чистого соединения, говорит о том, что имеет место размерный эффект [9]. При концентрациях соли $f_{\text{SiO}_2} > 0.55$ об. доли количество поверхностной соли становится мало для обеспечения непрерывного контакта, в результате чего происходит резкое снижение ионной проводимости. При высокой концентрации SiO_2 ($x = 0.964$) скачка ионной проводимости не наблюдается, однако при температуре ~ 150 °C наблюдается уменьшение угла наклона кривой зависимости проводимости от температуры, что свидетельствует о сильном снижении энергии активации проводимости до значения энергии активации проводимости расплава. Это связано с тем, что происходит плавление ионной соли в порах гетерогенной добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы композиционные твердые электролиты $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--A}$ (где A — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) в широком диапазоне составов и исследованы их термические и электропроводящие свойства. Обнаружено, что проводимость композитов $[\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}]\text{BF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ проходит через максимум при $x \sim 0.9$ и достигает значения $4.6 \cdot 10^{-4}$ См/см при 130 °C для композита $0.1[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{--}0.9\text{Al}_2\text{O}_3$. Отсутствие теплового эффекта при температуре плавления ионной соли, показывающего высокую ионную проводимость, свидетельствует о том, что при $x \geq 0.9$ тетрафторборат *n*-метил-*n*-бутил-пиперидиния находится в аморфном состоянии и ионный перенос осуществляется вдоль границы раздела фаз ионная соль/оксид. В случае композитов $[(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]\text{BF}_4\text{--SiO}_2$ влияние гетерогенного допанта на ионный перенос менее значительно и можно выделить три области составов. В первой области проводимость обусловлена ионной солью в свободном состоянии, во второй области основной вклад в проводимость вносит соль, находящаяся в порах оксида кремния, и ионный перенос обусловлен размерным эффектом, в третьей области так же, как и во второй, проводимость реализуется за счет ионной соли в порах гетерогенного допанта, но при этом нарушается непрерывный контакт, что приводит к резкому снижению ионной проводимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00556).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MacFarlane, D.R. and Forsyth, M., Plastic crystal electrolyte materials: new perspectives on solid state ionics, *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, p. 957.
2. Wang, X., Kerr, R., Chen, F., Goujon, N., Pringle, J.M., Mecerreyes, D., Forsyth, M., and Howlett, P.C., Toward High-Energy-Density Lithium Metal Batteries: Opportunities and Challenges for Solid Organic Electrolytes, *Adv. Mater.*, 2020, vol. 32, p. 1905219.
3. Timmermans, J., Plastic crystals: A historical review, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, vol. 18, p. 1.
4. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Ионная проводимость композиционных твердых электролитов $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 608. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Ionic conductivity of composite solid electrolyte $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1015.]
5. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Rabadanov, K.Sh., Gafurov, M.M., and Gerasimov, K.B., Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$, *Solid State Ionics*, 2022, vol. 378, p. 115889.
6. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Kovalenko, K.A., and Fedin, V.P., Ionic conductivity of tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate in the MIL-101(Cr) metal-organic framework, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, vol. 332, p. 111710.
7. Алексеев, Д.В., Матейшина, Ю.Г., Уваров, Н.Ф. Влияние добавки нанодIAMONDS на ионную проводимость органической соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$, *Электрохимия*. 2022. Т.58. С. 394. [Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., and Uvarov, N.F., Effect of Nanodiamond Additives on the Ionic Conductivity of the $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ Organic Salt, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 594.]
8. Ponomareva, V.G., Bagryantseva, I.N., Dormidonova, D., and Uvarov, N.F., Stabilization of the $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NHSO}_4$ High-Temperature Phase in New Silica-Based Nanocomposite Systems, *Molecules*, 2022, vol. 27(24), p. 8805.
9. Уваров, Н.Ф., Болдырев, В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. *Успехи химии*. 2001. Т.70. С.307. [Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V., Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, p. 265.]

10. Uvarov, N.F., Vanek, P., Yuzyuk, Yu.I., Zelezny, V., Studnicka, B.B., Bokhonov, B.B., Dulepov, E., and Petzelt, J., Properties of rubidium nitrate in ion-conducting $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 90, p. 201.
11. Lavrova, G.V., Ponomareva, V.G., and Uvarov, N.F., Nanocomposite ionic conductors in the system $\text{MeNO}_3\text{-SiO}_2$ (Me=Rb, Cs), *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 1285.
12. Ponomareva, V.G., Uvarov, N.F., Lavrova, G.V., and Hairetdinov, E.F., Composite protonic solid electrolytes in the $\text{CsHSO}_4\text{-SiO}_2$ system, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 90, p. 161.
13. Uvarov, N.F., Shastry, M.C.R., and Rao, K.J., Structure and ionic transport in aluminum oxide containing composites, *Rev. Solid State Sci.*, 1990, vol. 4, p. 61.
14. Uvarov, N.F., Hairetdinov, E.F., Bokhonov, B.B., and Bratel, N.B., High ionic conductivity and unusual thermodynamic properties of silver iodide in $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 573.
15. Uvarov, N.F., Vanek, P., Savinov, M., Zelezny, V., Studnicka, J., and Petzelt, J., Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phases in $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$ composites, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 127, p. 253.
16. Tadanaga, K., Imai, K., Tatsumisago, M., and Minami, N., *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 4061.
17. Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Mateyshina, Yu.G., Brezhneva, L.I., and Matvienko, A.A., Composite solid electrolytes $\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
18. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов $\text{LiClO}_4\text{-MgO}$. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 755. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Electrochemical properties of composition solid electrolytes $\text{LiClO}_4\text{-MgO}$, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p.707.]
19. Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф., Герасимов, К.Б., Искакова, А.А., Матейшина, Ю.Г. Физико-химические свойства композитов $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl-Al}_2\text{O}_3$. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 936. [Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Gerasimov, K.B., Iskakova, A.A., and Mateishina, Yu.G., Physicochemical properties of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl-Al}_2\text{O}_3$ composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 834.]
20. Uvarov, N.F. and Vanek, P., Stabilization of New Phases in Ion-Conducting Nanocomposites, *J. Mater. Synthesis and Processing*, 2000, vol. 8, p. 319.

В написании фамилии одного из соавторов статьи “Специфическое поведение электрохимически генерируемого никельорганического сигма-комплекса...” (авторы И.Ф. Сахапов, З.Н. Гафуров, А.О. Кантюков, А.А. Кагилев, И.К. Михайлов, Е.М. Зуева, Д.Н. Бузюрова, В.М. Бабаев, С.А. Штейнгольц, Р.Р. Файзуллин, Г.Э. Бекмухамедов, Д.Г. Яхваров) Р.Р. Файзуллина (*Russian Journal of Electrochemistry*, 2022, vol. 58, no. 12, p. 1074–1082) <https://doi.org/10.1134/S1023193522120060> допущена опечатка: фамилия Файзуллин должна быть транслитерирована Fayzullin, а не Faizullin.