

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*на правах рукописи*



**Абдуллаев Мирза Мирфазиль оглу**

**Мо-содержащие перовскиты в качестве электродных материалов  
симметричных ТОТЭ**

Специальности

1.4.1 – Неорганическая химия

1.4.15 – Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Научный руководитель:** *Истомин Сергей Яковлевич*  
кандидат химических наук;

**Официальные оппоненты:** *Лазорьяк Богдан Иосипович,*  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

*Кецко Валерий Александрович,*  
доктор химических наук,  
главный научный сотрудник ЦКП ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН

*Медведев Дмитрий Андреевич*  
доктор химических наук,  
заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрОРАН

Защита диссертации состоится «30» июня 2023 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991 г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

Email: [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Хасанова Н.Р., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8),

[mirza.abdullayev@hotmail.com](mailto:mirza.abdullayev@hotmail.com) (Абдуллаев М.М., соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова, (Ломоносовский просп., д. 27) на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.8/2568>

Автореферат разослан «30» мая 2023 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8,

кандидат химических наук,



Хасанова Н.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой один из наиболее перспективных типов электрохимических генераторов энергии для создания энергоустановок различной мощности. Это связано с тем, что высокая температура их функционирования позволяет использовать широкий спектр топлива, а также обеспечивает высокие скорости протекания химических реакций на электродах. Последнее позволяет использовать в качестве материалов электродов различные оксиды d-металлов.

Одним из направлений развития технологии ТОТЭ является создание так называемого симметричного ТОТЭ (СТОТЭ), в котором материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. Это позволяет снизить энергозатраты при его производстве из-за уменьшения количества стадий термообработки, а также упростить решение проблемы графитизации анода при использовании углеводородного топлива. Требования к электродному материалу СТОТЭ достаточно жесткие [1] и им в большей степени удовлетворяют перовскитоподобные оксиды, содержащие в В-позиции 3d-катионы от Mn до Fe. При этом сложные оксиды железа представляют значительный интерес, так как большинство таких оксидов обладают высокой кислород-ионной проводимостью благодаря легкости изменения координационного окружения катионов Fe. Это приводит к тому, что электродные материалы на их основе могут иметь высокую производительность в СТОТЭ в среднетемпературном режиме. Однако их термодинамическая устойчивость в восстановительной атмосфере недостаточна и может быть повышена при частичном замещении катионов Fe на катионы со стабильными степенями окисления в этих условиях ( $Mg^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$  и др). Другим перспективным вариантом стабилизации перовскитоподобных оксидов железа является введение в их состав катионов Mo. Такие оксиды демонстрируют смену типа проводимости с p- на n- в восстановительной атмосфере анодных газов ТОТЭ, что способствует их высокой электропроводности. В качестве примера привести один из наиболее привлекательных материалов СТОТЭ на основе двойного перовскита  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFM) [2]. В связи с этим **актуальность** получения новых электродных материалов СТОТЭ на основе перовскитов, содержащих в своем составе катионы Fe и Mo, не вызывает сомнений.

**Цель** настоящей работы – поиск электродных материалов СТОТЭ на основе новых Mo- и Fe-содержащих оксидов со структурой перовскита. Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Синтез и характеристика при помощи современных физико-химических методов новых Mo- и Fe-содержащих перовскитов.

2. Определение фазовой устойчивости оксидов в восстановительной атмосфере при высокой температуре и по отношению к химическому взаимодействию со стандартными материалами электролита ТОТЭ на основе  $Zr_{1.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  (YSZ) и  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  (GDC).

3. Определение высокотемпературного термического расширения при варьируемом парциальном давлении кислорода ( $pO_2$ ) с помощью дилатометрии и высокотемпературной рентгенографии.

4. Определение высокотемпературной электропроводности при варьируемом  $pO_2$ .

5. Приготовление симметричных ячеек перовскит/GDC/перовскит и исследование их электрохимических характеристик при варьируемом  $pO_2$ .

В качестве **объектов исследования** были выбраны перовскиты  $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$  и  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ . В работе использовали **комплекс современных физико-химических методов анализа**: рентгенография, электронная дифракция, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) в дифференциальном фазовом контрасте (ДФК), локальный рентгеноспектральный анализ (РСМА), термический анализ, дилатометрия, мессбауэровская спектроскопия, спектроскопия импеданса.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые получены новые перовскиты  $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$  и  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ ,  $x=0.2$  и  $0.4$ . Установлены параметры их элементарных ячеек фаз, а для ряда составов методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры.

2. При помощи мессбауровской спектроскопии установлено зарядовое состояние катионов Fe в полученных перовскитах.

3. Впервые получены данные по комплексу свойств новых оксидов, важных для их практического использования в качестве электродного материала СТОТЭ: устойчивость в восстановительной атмосфере и по отношению к реакции со стандартными материалами электролита ТОТЭ, термическое расширение в окислительной и восстановительной атмосфере, высокотемпературная электропроводность при различном  $pO_2$ .

4. Впервые предложен механизм генерации носителей заряда в полученных фазах в зависимости от температуры и  $pO_2$ , а также механизм редокс реакций с участием молекулярного кислорода на ряде полученных оксидов.

**Практическая значимость работы** состоит в том, что ряд полученных перовскитов может быть предложен в качестве электродного материала СТОТЭ. Подход, успешно разработанный при получении  $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$ , может

быть использован для синтеза новых оксидов со структурой перовскитов, обладающих совокупностью необходимых функциональных свойств. Кроме того, обнаруженные корреляции между катионным составом А- и В-позиций, а также высокотемпературными свойствами, такими как химическое расширение, электропроводность и активность в реакции восстановления кислорода, могут быть использованы в дальнейшем для целенаправленного синтеза материалов, обладающих смешанным типом проводимости.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Данные по параметрам элементарных ячеек, кристаллической структуре, катионному составу и кислородному содержанию новых перовскитов  $(La, Ca)(Fe, Mo, Mg)O_{3-\delta}$  и  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ .
2. Данные по исследованию фазовой устойчивости полученных перовскитов в восстановительной атмосфере, а также по отношению к химическому взаимодействию с электролитами ТОТЭ YSZ и GDC.
3. Результаты исследования высокотемпературного термического расширения новых оксидов на воздухе и восстановительной атмосфере.
4. Данные по температурной зависимости электропроводности перовскитов при различном  $pO_2$  и механизм генерации носителей зарядов в них.
5. Данные по исследованию поляризационного сопротивления ( $R_p$ ) границы перовскит/GDC при высокой температуре и варьруемом  $pO_2$ . Скорость лимитирующие стадии редокс процессов с участием молекулярного кислорода на  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ , ( $x=0, 0.4$ ).

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии при постановке задач, планировании экспериментальной деятельности, систематизации и анализе литературных данных. Автором был осуществлён синтез и характеристика физико-химических свойств исследуемых соединений, проведены электрохимические исследования, обработка и интерпретация полученных научных результатов. Автор участвовал в подготовке и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях, написании статей для международных рецензируемых научных журналов.

Работа выполнена в Лаборатории неорганической кристаллохимии (кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ). Совместно с коллегами были проведены исследования методами мессбауэровской спектроскопии (д.ф-

м.н. И.А. Пресняков, к.х.н. А.В. Соболев, кафедра радиохимии химического факультета МГУ), высокотемпературная рентгенография (к.х.н. С.М. Казаков, межкафедральная научно-исследовательская лаборатория фундаментальных исследований проблем получения алюминия химического факультета МГУ), электронная дифракция и СПЭМ (Й. Хадерманн, М. Батук, ЕМАТ, Университет г. Антверпена, Бельгия).

### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 9 работах, в том числе в 4 статьях в научных журналах и в 5 тезисах докладов на международных научных конференциях. Материалы работы были представлены на следующих конференциях в виде устных и стендовых докладов: Third International conference of young scientists "Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science" Московская область, Воздвиженское, Россия, 23-26 сентября 2018, 14-ое Совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия, 9 - 13 сентября 2018, III Байкальский материаловедческий форум, Улан-Удэ оз. Байкал, Россия, 9-15 июля 2018, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 10-11 апреля 2018, XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», Звенигород, 17-19 ноября 2017 г., Звенигород, Россия, 17-19 ноября 2017, Second International Conference for Young Scientists on "TOPICAL PROBLEMS OF MODERN ELECTROCHEMISTRY AND ELECTROCHEMICAL MATERIALS SCIENCE" , Серпухов, Россия, 17-20 сентября 2017.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа изложена на 112 страницах, содержит 62 рисунка и 12 таблиц, списка литературы из 126 наименований.

### **Содержание работы**

**В главе «Введение»** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, приведены объекты исследования, научная новизна, практическая значимость работы, ключевые результаты, описана апробация полученных результатов, а также личный вклад автора.

**В главе «Литературный обзор»** изложены типы топливных элементов (ТЭ), их преимущества и недостатки. Особое внимание уделено материалам основных компонентов ТОТЭ, а также СТОТЭ. Подробно описан механизм восстановления

молекулярного кислорода на катоде ТОТЭ. Рассмотрена кристаллическая структура перовскита, а также основные типы ее искажения, структуры с упорядочением катионов и кислородных вакансий. Приведены сведения об основных однофазных электродных материалах СТОТЭ на основе перовскитов, содержащих в своем составе катионы Ti, Cr, Mn и Fe.

В главе “**Экспериментальная часть**” описаны методы синтеза объектов исследования, а также приведены методы исследования и используемое оборудование.

Сложные оксиды  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4-0.5$ , были получены двухстадийным синтезом при отжиге таблеток гомогенных смесей  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{MgO}$  на воздухе сначала при 1173 К, 12 ч, а затем при 1573К, 72-84 ч с промежуточным перетирианием.

Оксиды  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.4$ ) и  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.05, \text{ и } 0.10$ ) были синтезированы золь-гель методом исходя из нитратов La, Fe, Co и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , предварительно растворенных в воде, а также  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgO}$ , растворённых в  $\text{HNO}_3$  (конц). В полученный раствор была добавлена лимонная кислота и 5% раствор поливинилового спирта. Образовавшийся после нагревания на газовой горелке прекурсор отжигали сначала при 1173 К, 12 ч, а затем перетирали и отжигали при 1373 К, 5 ч. Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенографии при помощи дифрактометра Huber G670 Guinier ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  – излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ; детектор image plate). Исследование образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$  при помощи электронной дифракции проводили на просвечивающем микроскопе (Philips CM20, ускоряющее напряжение 200 кВ), а изображения СПЭМ на микроскопе FEI Titan G<sup>3</sup> (ускоряющее напряжение 300 кВ). Дилатометрические измерения осуществляли с использованием термомеханического анализатора NETZSCH DIL 402C на воздухе и в токе  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) при 298-1173К, 5-10К/мин. Термогравиметрические исследования - с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449C в искусственном воздухе (80%  $\text{Ar}$ , 20%  $\text{O}_2$ ) и  $\text{Ar}/\text{H}_2$ (8%) при 298-1173К, 5-10К/мин. Определение зарядового состояния катионов Fe осуществляли при помощи мессбауэровской спектроскопии с использованием 30 МБк  $\gamma$ -источника  $^{57}\text{Co}$  (Rh). Измерения высокотемпературной электропроводности проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в режиме циклической вольтамперометрии при развертке тока в интервале от -100 мА до 100 мА со скоростью 20 мА/с при помощи потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA 32M в ячейке ProboStat (Norecs) при 573-1173 К на воздухе и в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%). Поляризационное

сопротивление границы электрод/электролит измеряли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения в диапазоне частот от 1МГц до 10МГц с амплитудой сигнала 10 мВ. Измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA 32M в ячейке ProboStat (Norecs) в интервале температур от 480 до 900°C на воздухе и в токе Ar/H<sub>2</sub> (10%).

Глава **“Результаты и обсуждение”** включает в себя два основных раздела. В первом разделе **“Кристаллическая структура и высокотемпературные свойства перовскитов La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>(Mo,Mg)<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, x = 0.5-0.8, y = 0.4-0.5”** приведены результаты синтеза и исследования образцов новых Mo- и Fe-содержащих перовскитов. Керамические образцы La<sub>0.55</sub>Ca<sub>0.45</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.265</sub>Mo<sub>0.2375</sub>O<sub>3-δ</sub> (L5C45F5), La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3-δ</sub> (L5C5F6) и La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.7</sub>Mg<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (L5C5F7) с разным содержанием железа, а также с соотношением катионов Mg<sup>2+</sup>:Mo<sup>6+</sup> подобранного таким образом, чтобы степень окисления железа в этих оксидах была равна +3 (считая, что δ=0), были синтезированы при отжиге на воздухе смесей исходных реагентов при 1573K, 72 ч.

Для получения перовскитов с переменной степенью окисления Fe больше +3, было решено синтезировать образцы La<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.2625</sub>Mo<sub>0.2375</sub>O<sub>3-δ</sub>, y=0.4, 0.6, 0.7 и 0.8 (с содержанием Fe<sub>0.5</sub> серии образцов L6C4F5, L4C6F5, L3C7F5 и L2C8F5) и La<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>Fe<sub>0.6</sub>Mg<sub>0.175</sub>Mo<sub>0.225</sub>O<sub>3-δ</sub>, y=0.4, 0.6, 0.7 и 0.8 (серия образцов с содержанием Fe<sub>0.6</sub> L6C4F6, L4C6F6, L3C7F6 и L2C8F6). Показано, что степень ромбического искажения структуры перовскита уменьшается с увеличением содержания кальция для обеих серий составов Fe<sub>0.5</sub> и Fe<sub>0.6</sub>. Это согласуется с увеличением *t*-фактора из-за уменьшению ионного радиуса катионов Fe с ростом содержания Fe<sup>4+</sup> (r<sub>Fe3+</sub>=0.645 Å, r<sub>Fe4+</sub>=0.585 Å [3]), так как ионный радиус катиона Ca<sup>2+</sup> (r(Ca<sup>2+</sup>)= 1.18 Å меньше, чем La<sup>3+</sup> (r(La<sup>3+</sup>) = 1.20 Å) [3]). Для подтверждения симметрии кристаллической структуры полученных оксидов состава L5C5F6 и L2C8F6, образцы были исследованы при помощи электронной дифракции. Установлено, что L5C5F6, так же, как и другие образцы серии, кристаллизуется в ромбически искаженном варианте структуры перовскита в пространственной группе *Pnma*. В L2C8F6 присутствуют домены, в пределах которых наблюдается упорядочение В-катионов, что было установлено при анализе изображений СПЭМ. Проведено уточнение кристаллических структур L5C5F6 и L2C8F6 по рентгенографическим данным в модели ромбически искаженного перовскита.

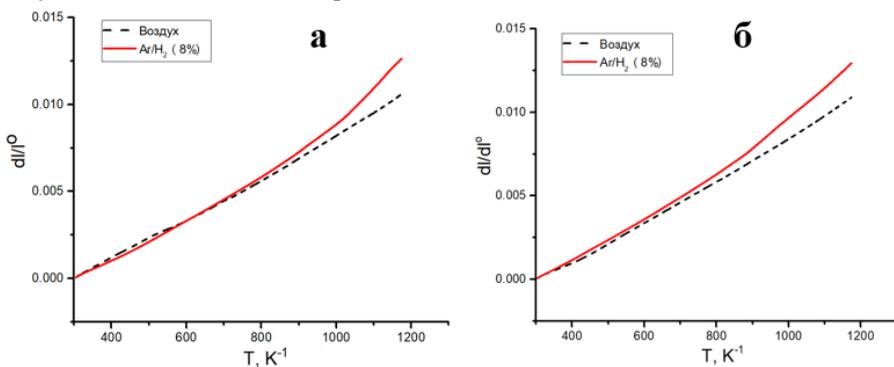
Для оценки средней формальной степени окисления железа в L55C45F5, L2C8F5 и L5C5F6 при комнатной температуре был использован метод Мессбауэровской спектроскопии. Значения изомерного сдвига соответствуют катионам Fe в формальных степенях окисления +3 и +4. Предполагая, что в условиях высокотемпературного синтеза на воздухе степень окисления катионов молибдена +6, а средняя формальная степень окисления Fe из данных Мессбауэровской спектроскопии в образце L2C8F5 составляет +3.1, можно сделать вывод, что состав фазы отвечает формуле  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2625}\text{Mo}_{0.2375}\text{O}_{2.85}$  ( $\delta \approx 0.15$ ). Аналогичным образом были получены составы образца L5C5F6  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_3$  ( $\delta \approx 0$ ) и L55C45F5  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2625}\text{Mo}_{0.2375}\text{O}_{2.97}$  ( $\delta \approx 0.03$ ). Из этого следует, что значимое количество кислородных вакансий присутствует лишь в образце с самым высоким содержанием кальция, тогда как остальные практически стехиометричны по кислороду.

Исследование фазовой устойчивости в восстановительной атмосфере проводилось при отжиге порошкообразных образцов L2C8F5, L55C45F5, L3C7F6 и L5C5F6 при 1173K, 12 ч в трубчатой печи в потоке  $\text{Ar}/\text{H}_2(8\%)$ . РФА показал, что в результате такой термообработки для всех составов наблюдается увеличение объёма элементарной ячейки. Больше увеличение объёма наблюдалось на образцах с высоким содержанием Ca, в которых формальная степень окисления Fe самая высокая. За исключением образца L3C7F6, не наблюдается появления дополнительных рефлексов на рентгенограммах, что свидетельствует об устойчивости перовскитов в этих условиях.

Исследование химического взаимодействия между оксидами и материалами стандартных электролитов ТОТЭ (YSZ, GDC) проводили при отжиге смесей оксид (50 масс.%)–электролит (50 масс.%) при 1173K, 1273K и 1373K в течении 24 часов при каждой температуре. Из данных РФА смесей после термообработки можно сделать вывод о том, что все составы можно наносить на электролит GDC при 1373K, но при этом время отжига необходимо уменьшить. На электролит YSZ можно наносить составы серии Fe06, но только при температуре не выше 1273K.

Исследование высокотемпературного термического расширения синтезированных образцов проводили при помощи дилатометрии на воздухе и в восстановительной атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2(8\%)$  в температурном интервале от 298K – 1173K. На воздухе все образцы показывают достаточно низкие значения коэффициента термического расширения (КТР) равные 11.4 – 12.7 ppm  $\text{K}^{-1}$ . Следует отметить, что составы с высоким содержанием Ca демонстрируют более высокие значения КТР, по сравнению с образцами с низким содержанием Ca. Так для образцов L2C8F5 и L3C7F6 (рисунок 1) КТР составляют 12.0 и 12.7 ppm  $\text{K}^{-1}$ , соответственно, тогда

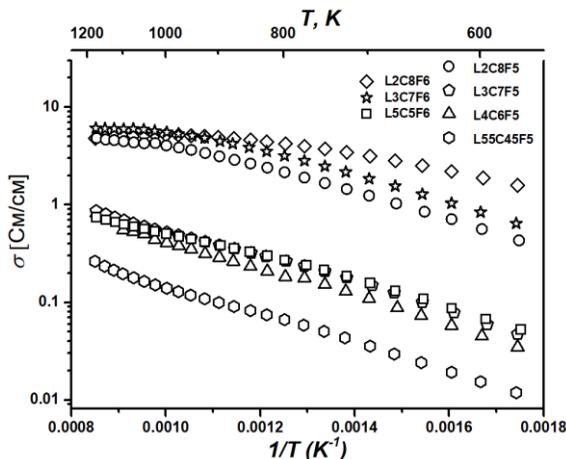
как для L55C45F5 и L5C5F6 он меньше -  $11.4 \text{ ppm K}^{-1}$ . Такое поведение можно объяснить эффектом химического расширения, связанного с тем, что средняя формальная степень окисления Fe в богатых Ca образцах больше и, следовательно, возможные потери в содержании кислорода в них с ростом температуры также выше. Эффект химического расширения усиливается в восстановительной атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2(8\%)$ . Образцы с высоким содержанием Ca показывают более высокие по сравнению с воздушной атмосферой значения КТР начиная с  $\sim 700\text{K}$  (при этой же температуре начинается уменьшение массы образца на термогравиметрической кривой). Таким образом для оксида состава L3C7F6 наблюдается увеличение КТР с  $12.6 \text{ ppm K}^{-1}$  в интервале  $400\text{-}700\text{K}$  до  $17.1 \text{ ppm K}^{-1}$  при  $700\text{--}1173\text{K}$ . Средняя величина КТР при этом во всем изученном температурном интервале составляет  $15.4 \text{ ppm K}^{-1}$ . Благодаря эффекту химического расширения в восстановительной атмосфере, можно дифференцировать даже образцы с низким содержанием Ca. Так образцы серии Fe06 показывают более высокие значения КТР по сравнению с серией Fe05. Например, среднее значение КТР при температуре  $400\text{--}1173\text{K}$  для состава L5C5F6 равно  $13.1 \text{ ppm K}^{-1}$ , а для состава L55C45F5 КТР уменьшается до  $12.1 \text{ ppm K}^{-1}$ . Вероятно, это связано с увеличением количества атомов кислорода, которые могут относительно легко удалены из структуры из-за более высокой концентрации пар Fe-O-Fe в перовскитах серии Fe06 по сравнению с Fe05. Величины КТР на воздухе всех изученных перовскитов сопоставимы как с КТР YSZ ( $10.8 \text{ ppm K}^{-1}$ ), так и GDC ( $12.8 \text{ ppm K}^{-1}$ ). КТР растет в восстановительной атмосфере, однако оксиды по-прежнему демонстрируют термомеханическую совместимость с электролитом GDC.



**Рисунок 1.** Дилатометрические кривые образцов L2C8F5(а), L3C7F6(б), на воздухе и в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2(8\%)$ .

Высокотемпературную электропроводность оксидов исследовали на воздухе и в восстановительной атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2(8\%)$  в температурном интервале  $573\text{K}$ -

1173К. На Рисунке 2 представлена температурная зависимость электропроводности  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4 - 0.5$  на воздухе. Большинство оксидов показывает полупроводниковый характер проводимости и, следует отметить, что величина проводимости при высоких температурах не поднималась выше 10 См/см.



**Рисунок 2.** Температурная зависимость электропроводности на воздухе для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4$  и  $0.5$ .

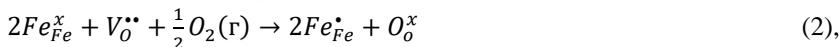
Можно отметить следующие закономерности в изменении электропроводности при варьировании химического состава перовскитов. Во-первых, с увеличением содержания Ca для обеих серий Fe05 и Fe06 происходит рост электропроводности. Это, вероятно, связано с ростом концентрации носителей заряда (дырок, катионов  $\text{Fe}^{4+}$ ) при увеличении степени гетеровалентного замещения катионов  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ . Поэтому электронная проводимость в образцах серии Fe05 увеличивается от 0.26 См/см (для L55C45F5) до 4.8 См/см (L2C8F5) при 1173К. Во-вторых, величины проводимости составов серии Fe06 выше, чем Fe05, причем эта закономерность более ярко выражена для составов с низким содержанием Ca. Так для L55C45F5 при 1173К  $\sigma=0.26$  См/см, а для L5C5F6 0.75 См/см.

Электропроводность перовскитов на основе 3d-металлов, как правило, можно описать с помощью модели поляронов малого радиуса [4]:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} e^{(-E_a/kT)} \quad (1),$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель,  $T$  - абсолютная температура,  $k$  - константа Больцмана,  $E_a$  - энергия активации. Кривые высокотемпературной электропроводности для образцов L3C7F5 и L3C7F6 при различных парциальных

давлениях кислорода в координатах  $\lg(\sigma \cdot T - 1/T)$  представлены на Рисунке 3. Исследуемые оксиды показывают термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур и парциальных давлениях кислорода. Из факта того, что для обоих составов наблюдается рост электропроводности с увеличением парциального давления кислорода, можно сделать вывод, что основными носителями заряда в исследуемых перовскитах являются дырки, которые локализованы на катионах железа ( $Fe^{4+}$  или  $Fe_{Fe}^{\bullet}$ ), образующиеся в соответствии со следующим квазихимическим уравнением:

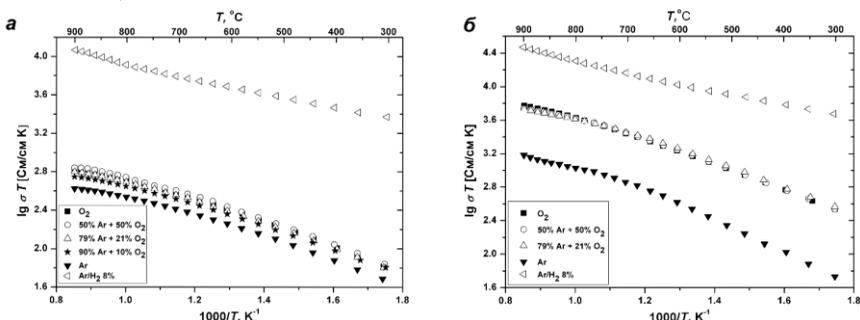


где  $Fe_{Fe}^x$  - катион  $Fe^{3+}$  в регулярной позиции;  $Fe_{Fe}^{\bullet}$  - катион  $Fe^{4+}$  в позиции  $Fe^{3+}$ ;  $V_O^{\bullet\bullet}$  - вакансия кислорода;  $O_o^x$  - ион кислорода в регулярной позиции.

При переходе к восстановительной атмосфере  $Ar/H_2(8\%)$  для обоих образцов наблюдается резкое возрастание электропроводности: для L3C7F56 от 4.6 См/см до 25 См/см, а для L3C7F5 от 0.5 См/см до 10 См/см при 1173К при переходе от воздушной атмосферы к  $Ar/H_2$ . Причиной такого поведения может являться смена типа проводимости с  $p$ - на  $n$ -, при восстановлении части катионов  $Mo^{6+}$  до  $Mo^{5+}$  и/или  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  в соответствии со следующим квазихимическим уравнением:



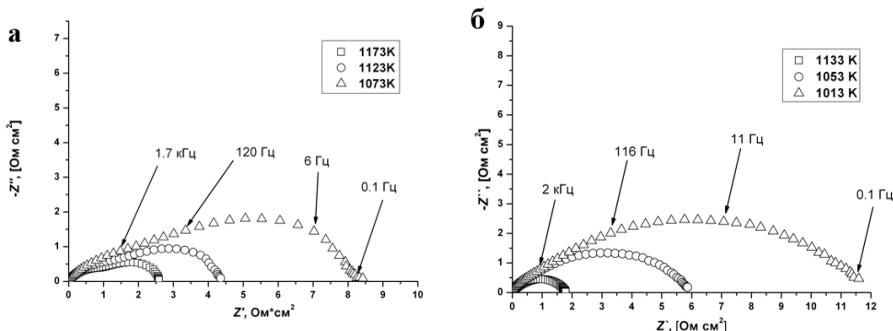
где  $M_M^x$  - катион  $Mo^{6+}$  или  $Fe^{3+}$  в регулярной позиции;  $M_M^{\cdot}$  - катион  $Mo^{5+}$  или  $Fe^{2+}$  в позиции  $Mo^{6+}$  или  $Fe^{3+}$ .



**Рисунок 3.** Температурные зависимости электропроводности L3C7F5 (а) и L3C7F6 (б) при различных парциальных давлениях кислорода.

С целью изучения реакции восстановления кислорода на новых фазах были приготовлены симметричные ячейки электрод/электролит GDC/электрод. На Рисунке 4 представлены спектры импеданса для симметричной ячейки с пористым электродным материалом на основе перовскитов L3C7F5 с эквивалентной электрической схемой (ЭЭС), предложенной для их описания. Следует отметить, что

величины поляризационного сопротивления ( $R_p$ ), определяемые как сумма величин  $R_1$  и  $R_2$  с учетом нормирования на площадь электрода, при температуре 1173К для обоих составов L3C7F5 и L3C7F56 составляют  $2.7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  и  $3.6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , соответственно. Полученные величины являются относительно большими по сравнению  $R_p$  для традиционных катодных материалов на основе  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  [5], но вполне достаточными для протекания реакции восстановления кислорода.



**Рисунок 4.** Спектр электродного импеданса L3C7F55(а) и  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x=0.05$  (б) на воздухе при температурах 1123К, 1073К и 1023К. Приведена эквивалентная электрическая схема, предложенная для описания.

Хорошо известно, что введение небольшого количества катионов кобальта в состав катодного материала способствует улучшению электрохимической активности в реакции восстановления кислорода [6]. С целью улучшения электрохимических характеристик электродных материалов на основе перовскитов L3C7F5 и L3C7F56 на воздухе нами был проведен синтез Co-замещенных составов:  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ).

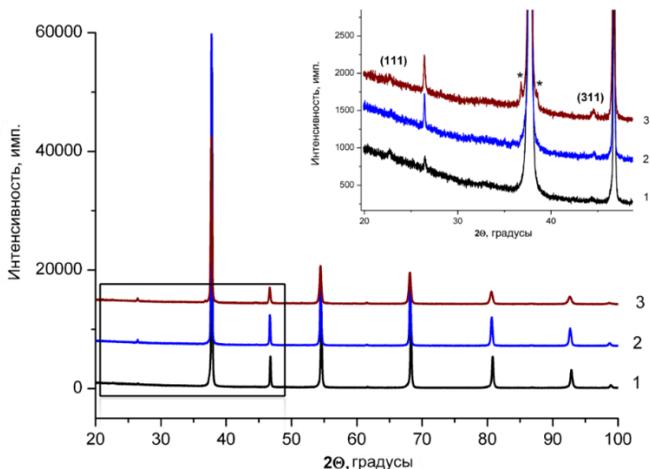
Синтез осуществляли золь-гель методом при двух последовательных отжигах на воздухе при 1173К, 12 ч и при 1373К, 5 ч. На дифрактограммах полученных образцов, помимо рефлексов основной перовскитной фазы, присутствуют малоинтенсивные рефлексы ( $<1\%$ )  $\text{CaMoO}_4$ . Установлено, что все перовскиты кристаллизуются в ромбически искаженном варианте структуры перовскита, их катионный состав подтвержден при помощи PCMA. КТР образцов на воздухе составляет  $12.6\text{-}13.1 \text{ ppm K}^{-1}$ , что близко к величине КТР GDC ( $12.5 \text{ ppm K}^{-1}$ ).

Величина электропроводности при 1173К образцов  $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}$  ( $0.5 \text{ См/см}$ ) и  $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.1}$  ( $1.0 \text{ См/см}$ ) оказывается сравнима с таковой для недопированного состава ( $0.5 \text{ См/см}$ ), тогда как образцы  $\text{Fe}_{0.55}\text{Co}_{0.05}$  ( $1.0 \text{ См/см}$ ) и  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$  ( $1.0 \text{ См/см}$ )

демонстрируют меньшую электропроводность, чем L3C7F6 (4.6 См/см). В восстановительной атмосфере наблюдается увеличение электропроводности в несколько раз. Наибольшего значения при 1173К электропроводность достигает для образца  $\text{Fe}_{0.55}\text{Co}_{0.05}$  (8.8 См/см).

Исследование на воздухе симметричных ячеек электрод/электролит GDC/электрод с Co-замещенными электродными материалами показало (Рисунок 4б), что величины поляризационного сопротивления при 1173К для образцов  $\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}$ ,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$ ,  $\text{Fe}_{0.55}\text{Co}_{0.05}$  и  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$  составили  $1.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $2.7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $1.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $3.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , соответственно. Из полученных данных можно сделать вывод, что частичное замещение Fe на Co способствует снижению величины  $R_p$  границы электродный материал/GDC в несколько раз.

Во втором разделе “Синтез и высокотемпературные свойства перовскитов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x=0.0, 0.2$  и  $0.4$ )” представлены результаты синтеза и исследования высокотемпературных свойств перовскитов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0, 0.2$  и  $0.4$ . Синтез на воздухе золь-гель методом при 1373К, 5 ч показал, что для  $x=0.0$  и  $0.2$  образуются однофазные образцы, содержащие фазу со структурой перовскита, тогда как образец  $x=0.4$  содержит небольшое количество примесной фазы со структурой ромбически искаженного перовскита (Рисунок 5). На рентгенограммах всех трех образцов присутствуют очень слабые сверхструктурные рефлексы ( $\ll 1\%$ ) (см. врезку на Рисунке 5), которые свидетельствуют об образовании фазы с удвоенной перовскитной ячейкой ( $a \approx 2 \cdot a_{\text{пер}}$ ). Это соответствует литературным данным для  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  [6], указывающим на образование кубической перовскитной фазы с упорядочением В-катионов в шахматном порядке в структуре перовскита (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Проведено уточнение кристаллических структур перовскитов по рентгенографическим данным.



**Рисунок 5.** Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$  (1), 0.2 (2) и 0.4 (3). Сверхструктурные рефлексы, указывающие на удвоение элементарной ячейки ( $a \approx 2 a_{\text{пер}}$ ), показаны во врезке (их индексы приведены в удвоенной перовскитной ячейке). Символами “\*” отмечены рефлексы второй перовскитной фазы на рентгенограмме образца  $x=0.4$

С целью оценки формальной степени окисления железа в полученных перовскитах было проведено исследование образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x = 0.0, 0.2$  и  $0.4$  методом мессбауровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  при 298К. Из величин изомерных сдвигов следует, что в образцах присутствуют катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , причем содержание последнего закономерно уменьшается с ростом содержанием лантана ( $x$ ). Средняя формальная степень окисления катионов железа меняется от  $+3.20(1)$  ( $x=0.0$ ) до  $+3.06(1)$  ( $x=0.2$ ) и  $+3.04(1)$  ( $x=0.4$ ). Учитывая, что в условиях синтеза образцов степени окисления Mo и Co с большой степенью вероятности составляют “+6” и “+3”, соответственно, мы оценили индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) исследуемых составов:  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ ,  $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.88}$  и  $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$ . Таким образом, образцы  $x = 0$  и  $0.2$  являются кислород-дефицитными, тогда как образец с  $x = 0.4$  практически стехиометричен по кислороду.

Исследование фазовой устойчивости образцов в восстановительной атмосфере ( $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%)) проводили при отжиге при 1023, 1073, 1123 и 1173К, 24 ч при каждой температуре. Установлено, что  $x=0.4$  устойчив при отжиге при 1073К, 24 часа, тогда как  $x=0.0$  в этих условиях распадается с образованием  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{6.5}$  (ICDD PDF #52-1715) и Co (мет) (ICDD PDF #15-806). Однако отжиге при более

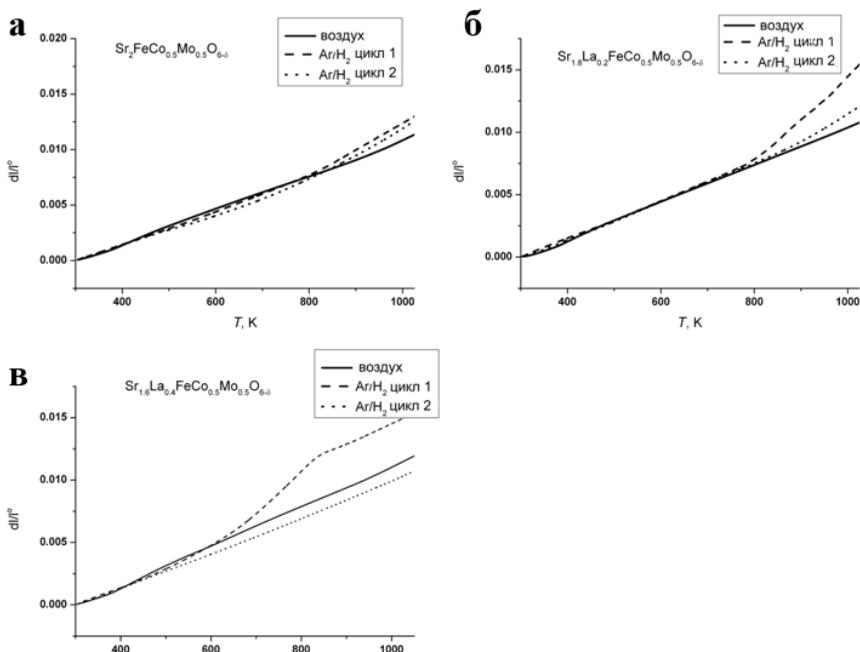
низкой температуре (1023К) оба состава оказываются устойчивыми. Таким образом, лантан-замещенный  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-y}$  демонстрирует бóльшую устойчивость в восстановительной атмосфере, что, вероятно, связано с тем, что содержание катионов  $\text{Fe}^{4+}$  в нем невелико.

Высокотемпературное термическое расширение образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-y}$ ,  $x=0.0, 0.2$  и  $0.4$  было исследовано на воздухе при 298-1273К и в восстановительной атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) при 298-1023К. Дилатометрические кривые приведены на Рисунке 5. Следует отметить, что эксперименты по изучению термического расширения в восстановительной атмосфере были проведены при циклировании по температуре. На первом этапе керамический образец нагревали в восстановительной атмосфере (цикл 1 на дилатометрических кривых, Рисунке 6, а затем охлаждали в дилатометре в токе  $\text{Ar}/\text{H}_2$  и записывали дилатометрическую кривую еще раз (цикл 2, Рисунок 6). Величины КТР в восстановительной атмосфере, приведенные в Таблице 3, рассчитаны для второго цикла нагрева. Видно, что дилатометрические кривые, отвечающие этим циклам, отличаются друг от друга. Особенно это относится к образцу  $x=0.4$  (Рисунок 6в) для которого на первом цикле нагрева при  $\sim 610\text{K}$  наблюдается начало процесса восстановления, которое завершается к  $\sim 823\text{K}$ . При дальнейшем нагреве образец демонстрирует линейное расширение, которое также проявляется и на втором цикле нагрева. Образец показывает низкий КТР  $14.5 \text{ ppm K}^{-1}$ . Для образцов  $x=0.0$  и  $0.2$  на дилатометрических кривых, как на первом, так и при втором цикле нагрева наблюдается ускорение термического расширения на высокотемпературном (выше  $\sim 723\text{K}$ ) участке. Наблюдаемые особенности дилатометрии образцов в восстановительной атмосфере, скорее всего, связаны с устойчивостью фаз в этих условиях. Так, образец  $x=0.4$  демонстрирует наибольшую устойчивость в восстановительной атмосфере и на первом цикле нагрева его кислородное содержание снижается до определенного значения, а затем остается постоянным при дальнейшем нагреве и на втором цикле. Образцы  $x=0.0$  и  $0.2$ , напротив, склонны к перманентному восстановлению в условиях проведения эксперимента и их отмеченная выше устойчивость при отжиге при 1023К в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) имеет, скорее всего, кинетический характер. За исключением отмеченного выше поведения образца  $x=0.4$  в среде  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , на дилатометрических кривых  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  на воздухе и восстановительной атмосфере наблюдается наличие низко- (до  $\sim 923\text{K}$  на воздухе и  $\sim 723\text{K}$  в  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) и высокотемпературных участков (Таблица 1). Их наличие связано с эффектом химического расширения из-за уменьшения кислородного содержания перовскита при высоких температурах, о чем свидетельствуют

более высокие величины КТР на высокотемпературном участке. Необходимо отметить, что КТР образца  $x=0.0$  на воздухе во всем температурном интервале близок к данным литературы ( $18.5 \text{ ppm K}^{-1}$ ).

**Таблица 1.** Величины КТР керамических образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$ , 0.2 и 0.4 на воздухе и в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%).

x	Воздух			$\text{Ar}/\text{H}_2$ (8%)		
	473-923K	923-1273K	473-1273K	473-723K	723-1023K	473-1023K
0.0	14.9	20.6	17.4	15.4	23.6	19.9
0.2	14.9	18.9	16.7	15.6	19.8	17.9
0.4	15.7	18.0	16.7	14.5	14.5	14.5

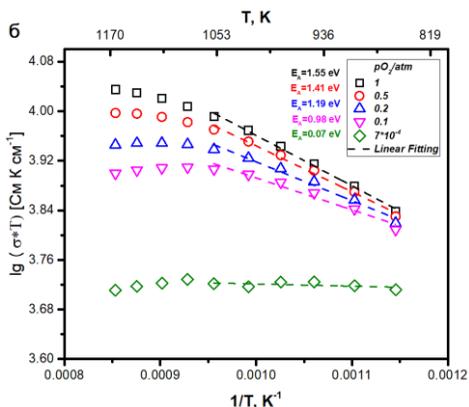
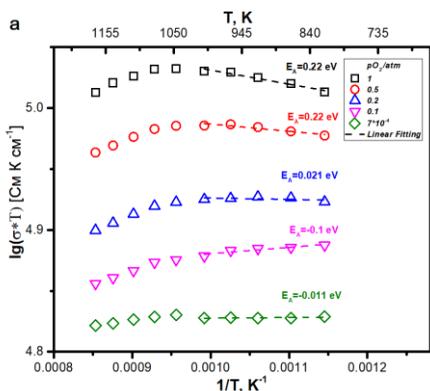


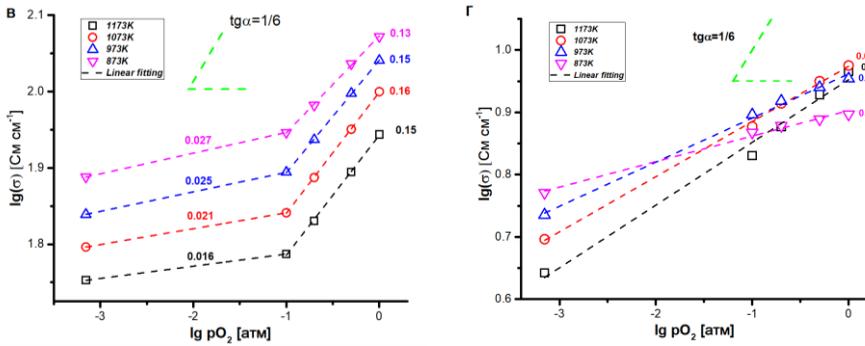
**Рисунок 6.** Кривые термического расширения образцов  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$  (а), 0.2 (б) и 0.4 (в) на воздухе в  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%).

Отжиг смесей оксидов в массовом соотношении 1:1 проводили от 1023, 1123, 1223 К и 1273К, длительность отжига составляла 24 часа при каждой температуре. Из данных РФА смесей следует, что различия между химической активностью по отношению к реакции с электролитами ТОТЭ и перовскитами  $\text{Sr}_2$ .

$x\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0.0$  и  $0.4$  не наблюдается, что, вероятно, связано с небольшим различием в их химических составах. Оба материала интенсивно взаимодействуют с YSZ уже при  $1223\text{K}$  с образованием  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrZrO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Напротив, с GDC химического взаимодействия не наблюдается во всем изученном температурном интервале, что позволяет использовать этот электролит с данными электродными материалами.

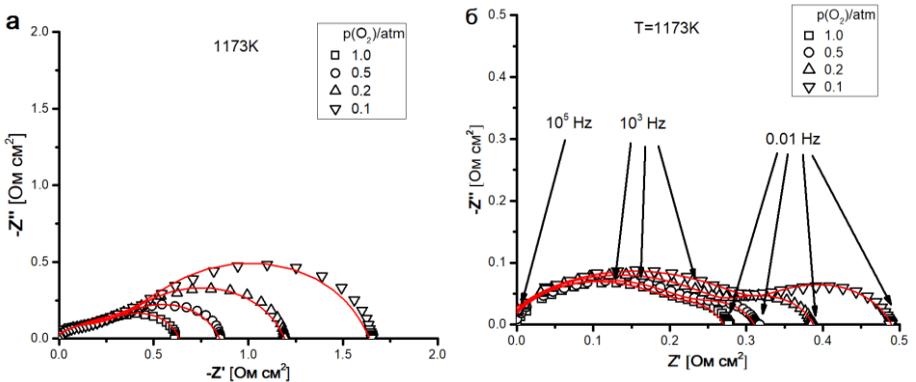
Для определения природы носителей заряда в  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (SFCM) и  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (LSFCM) было проведено исследование их высокотемпературной электропроводности при варьированном  $p\text{O}_2$ . На Рисунке 7 приведены температурные зависимости электропроводности образцов SFCM и LSFCM в арениусовских и билогарифмических координатах  $\log(\sigma)\text{-}\log(p\text{O}_2)$ . Наблюдающееся снижение электропроводности обоих образцов с уменьшением  $p\text{O}_2$  свидетельствует о доминировании дырочного типа проводимости. Это не удивительно, так как  $n$ -тип проводимости в известных Fe- и Mo-содержащих перовскитах, например в  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ , проявляется лишь при  $p\text{O}_2$  ниже  $10^{-9}$  атм. Образование дырок (катионов  $\text{Fe}^{4+}$ ) в этих перовскитах протекает в соответствии с уравнением (2). Электропроводность SFCM более чем на порядок величины выше, чем для LSFCM во всем интервале парциальных давлений кислорода и температуры (например, при  $p\text{O}_2 = 0.2$  атм и  $1046\text{K}$  электропроводность SFCM и LSFCM составляют  $80$  и  $8$  См/см, соответственно). Это коррелирует с установленным при помощи мессбауэровской спектроскопии уменьшением содержания концентрации дырок ( $\text{Fe}^{4+}$ ) в этих перовскитах от  $\sim 20\%$  в SFCM до  $\sim 4\%$  в LSFCM.



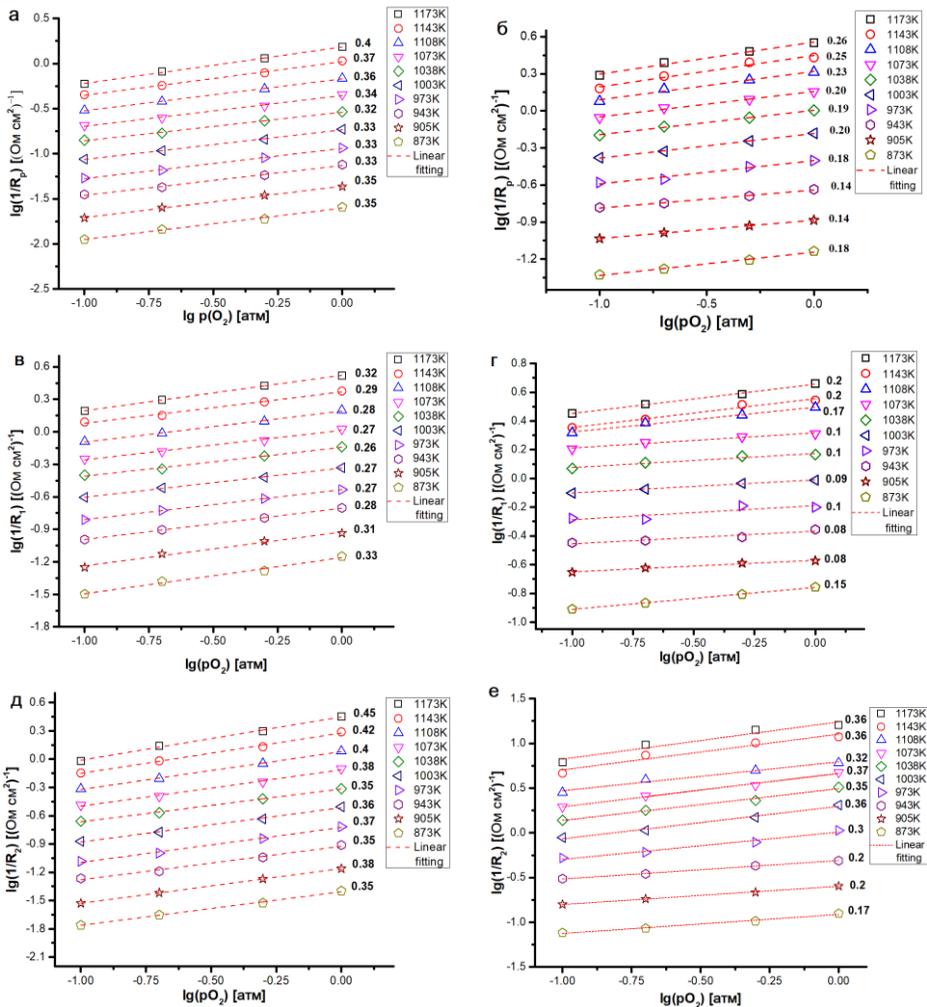


**Рисунок 7.** Температурные зависимости электропроводности при различном  $p_{O_2}$  в аррениусовских координатах и билогарифмических координатах для образцов SFCM (а, в) и LSFCM (б, г) (цифры - тангенс угла наклона соответствующей прямой).

Электрохимическое поведение при различных парциальных давлениях кислорода пористого электрода на основе перовскитов SFCM и LSFCM, нанесенного на твердый электролит GDC, было изучено при помощи спектроскопии импеданса при 873-1173K и  $p_{O_2}$  1, 0.5, 0.2, 0.1 атм. На Рисунке 8 представлены типичные импедансные спектры при различных  $p_{O_2}$  симметричных ячеек электрод/GDC/электрод, где в качестве электродов использованы перовскиты SFCM и LSFCM. Для описания использовали ЭЭС, приведенную на Рисунке 4.



**Рисунок 8.** Спектры импеданса при 1173K и переменном  $p_{O_2}$  симметричной ячейки перовскит/GDC/перовскит для SFCM (а) и для LSFCM (б).



**Рисунок 9.** Зависимость  $1/R_p$ ,  $1/R_1$  и  $1/R_2$  для электродного материала SFCM (а, в, д) и LSFCM (б, г, е) от парциального давления кислорода в билогарифмических координатах (цифры - тангенс угла наклона соответствующей прямой).

**Таблица 2.** Основные стадии процесса восстановления кислорода и отвечающие им величины  $n$  [7].

Химические стадии	$n$	Стадии переноса заряда	$n$
$O_2(\text{г}) \leftrightarrow O_2(\text{адс})$	1	$O(\text{адс}) + 2e' + V_O^{\ddot{}} \leftrightarrow O_O^x(8)$	1/4
(6)	1/2	$O(\text{адс}) + e' \rightarrow O'(\text{адс}) (9)$	3/8
$O_2(\text{адс}) \rightarrow$		$O'(\text{адс}) \rightarrow O'(\text{ТФГ}) (10)$	1/4
$2O(\text{адс}) (7)$		$O'(\text{ТФГ}) + e' + V_O^{\ddot{}} \leftrightarrow O_O^x(\text{электролит}) (11)$	1/8
		$O_O^x(\text{катод}) + V_O^{\ddot{}}(\text{электролит}) \leftrightarrow O_O^x(\text{электролит}) +$ $V_O^{\ddot{}}(\text{катод}) (12)$	0

Для детального изучения реакции восстановления кислорода и ее лимитирующих стадий, был проведен анализ величин поляризационного сопротивления  $R_p$ , а также его компонентов  $R_1$  (высокочастотная составляющая) и  $R_2$  (низкочастотная составляющая) от  $pO_2$ . Изотермические кривые  $\log(1/R_p) - \log(pO_2)$  имеют разные наклоны для SFСМ ( $n=0.32-0.40$ ) (Рисунок 9а) для LSFCM ( $n=0.14-0.25$ ) (Рисунок 9б), соответственно. Это указывает на наличие разных скорость лимитирующих стадий в реакции восстановления кислорода. Действительно, из литературы [7] известно, что такая зависимость в координатах  $\log(1/R_p) - \log(pO_2)$  может предоставить информацию о лимитирующих стадиях реакции восстановления кислорода:



где  $V_O^{\ddot{}}$  - кислородная вакансия,  $O_O^x$  – ион кислорода в регулярной позиции в структуре электродного материала или электролита. В общем случае имеет место следующая зависимость  $1/R_p$  от  $pO_2$ :

$$\log\left(\frac{1}{R_p}\right) \propto n \log(p_{O_2}), \quad (5),$$

в которой величина  $n$  несет информацию о лимитирующей стадии процесса (4). В Таблице 4 приведена информация о скорости определяющих стадиях и соответствующих им величинах  $n$ .

Процессы на спектрах импеданса можно разделить на высоко-, средне- и низкочастотные. Их можно отличить друг от друга по значениям ёмкостей: для высоко-, средне- и низкочастотных участков значения равны  $100-200 \mu\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $2-3 \text{мФ} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $600-700 \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$  соответственно. В нашем случае невозможно разделить низко- и среднечастотные участки спектра импеданса для обоих материалов и спектр можно описать при помощи ЭЭС лишь с двумя элементами R-CPE. Ёмкости для SFСМ или LSFCM составляют  $0.7-100 \text{мФ} \cdot \text{см}^{-2}$ , что указывает на то, что

низкочастотный процесс в нашем случае включает вклад среднечастотного. Известно, что высокочастотный вклад связан с процессами переноса заряда (уравнения (8)-(12) в Таблице 4), а низкочастотный участок - с химическими процессами (уравнения (6) и (7)). Среднечастотный участок спектра импеданса, который в нашем случае входит в низкочастотный участок, соответствует поверхностной диффузии частично восстановленного иона  $O^-$  (адс.) на интерфейсе газовая фаза/электролит/электродный материал (трехфазная граница, ТФГ), уравнение (10)).

Из наклона log-log кривых для SFCM на высокочастотном участке (Рисунок 9в) ( $n=0.26-0.33$ ) следует, что скорость лимитирующей стадией является процесс переноса заряда, протекающий на интерфейсе газовая фаза/электродный материал или на ТФГ (уравнение (8),  $n=1/4$ ) с некоторым вкладом стадии, соответствующей частично восстановлению  $O$  (адс.) до  $O^-$  (адс.) (уравнение (9),  $n=3/8$ ). Соответствующий наклон кривой для низкочастотной составляющей (Рисунок 9д) составляет  $n=0.35-0.45$ , и это указывает на то, что скорость лимитирующей стадией является процесс диссоциации кислорода (уравнение (7),  $n=1/2$ ) с некоторым вкладом от процесса поверхностной диффузии ионов  $O^-$  (адс.) на ТФГ (уравнение (10),  $n=1/4$ ). Для LSFCM наклон log-log кривой в высокочастотной области ( $n=0.08-0.21$ , Рисунок 9г) меньше, чем для SFCM. Можно предположить, что в данном случае лимитирует реакцию процесс переноса заряда, протекающий на границе газовая фаза/электродный материал или на ТФГ (уравнение (8),  $n=1/4$  и уравнение (11),  $n=1/8$ ) с некоторым вкладом от процесса переноса иона кислорода через границу раздела электродный материал/электролит (уравнение (12),  $n=0$ ). Наклон log-log кривых низкочастотной составляющей (Рисунок 9е,  $n=0.17-0.37$ ) указывает на то, что поверхностная диффузия  $O^-$  (адс.) на ТФГ (уравнение (6),  $n = 1/4$ ) является скоростью определяющей стадией.

Такое различное поведение материалов SFCM и LSFCM в реакции восстановления кислорода наиболее вероятно связано с различной концентрацией кислородных вакансий в них. Это приводит к низкой кислород-ионной проводимости LSFCM и переносу процесса восстановления кислорода на ТФГ. В результате процессы, связанные с диффузией частично восстановленных ионов кислорода на ТФГ и восстановление разных форм кислорода с образованием ионов  $O^{2-}$  на ней с последующей диффузией в вакантные позиции в структуре электролита, становятся скоростью лимитирующими стадиями.

Полученные в работе экспериментальные результаты позволяют сделать следующие заключения о корреляции между химическим составом и свойствами полученных перовскитов, важными для практического использования в качестве

электродного материала ТОТЭ. Введение в состав В-позиции  $(La,Ca)FeO_{3-\delta}$  катионов Mg и Mo в  $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$  способствует тому, что диапазон возможного изменения кислородного содержания фазы с ростом температуры сужается. В результате это приводит к решению проблемы высокого КТР Fe-содержащих оксидов, связанного с эффектом химического расширения, и делает их термомеханически совместимыми со стандартными материалами электролита ТОТЭ. Также повышается термодинамическая устойчивость таких перовскитов. Одновременно при этом происходит снижение электропроводности из-за уменьшения числа связей Fe-O-Fe и, значит, нарушения путей миграции носителей заряда. Поэтому с целью нахождения оптимального для практического использования соотношения между вышеперечисленными свойствами электродного материала ТОТЭ, необходимо варьировать содержание катионов Fe в В-позиции, а также степень их окисления за счет гетеровалентного замещения катионов в А-позиции. Последнее приводит к целенаправленному изменению электропроводности поскольку основными носителями заряда в перовскитоподобных оксидах железа являются дырки. При переходе к оксидом с большим содержанием Fe(Co) в В-позиции, как  $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ , электропроводность возрастает, однако, при этом существенно растет КТР, наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости перовскитов по отношению к реакции с YSZ и при высокой температуре в восстановительной атмосфере. В таких перовскитах в зависимости от степени гетеровалентного замещения катионов  $Sr^{2+}$  на  $La^{3+}$  меняется концентрация кислородных вакансий. Это приводит к различным механизмам реакции восстановления кислорода, его переключением на ТФГ в случае богатого La состава LSFCM. При этом процессы обмена кислорода на поверхности SFCM остаются затрудненными и, следовательно, частичное замещение катионов Fe на Co в SFM полностью не решает эту проблему. Однако в случае LSFCM проблема затруднённого кислородного обмена становится менее острой, что, вероятно, связано с высоким содержанием катионов  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ ), которые легко меняют свою координацию в кислородном окружении.

### Выводы

1. Впервые синтезированы новые оксиды состава  $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$ ,  $x = 0.5-0.8$ ,  $y = 0.4-0.5$ , которые кристаллизуются в структуре ромбически искаженного перовскита. Полученные оксиды показывают химическую совместимость с GDC и термомеханическую с YSZ и GDC, а также обладают устойчивостью как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере при рабочих температурах ТОТЭ. Оксид состава

$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_{0.225}\text{Mg}_{0.175}\text{O}_{3-\delta}$  обладает наибольшими величинами электропроводности на воздухе и в  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , составляющими 6.1 См/см и 25 См/см, соответственно, при 1173К. Установлена стабильность величин электропроводности материалов при неоднократной циклической смене атмосферы с восстановительной на окислительную.

2. Установлено, что поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) интерфейса электродный материал  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  /GDC на воздухе составляет 2.7(1) Ом·см<sup>2</sup> при 1173К. Его удастся снизить при частичном замещении Fe на Co более чем в два раза до 1.2 Ом см<sup>2</sup> при 1173К для  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ . Co-содержащие составы термомеханически совместимы с электролитом GDC, а также проявляют устойчивость в восстановительной атмосфере и показывают приемлемые величины электропроводности на воздухе и в атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$ .

3. Впервые синтезированы сложные оксиды  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , ( $x = 0.2, 0.4, \delta \approx 0.03-0.15$ ) со структурой кубического двойного перовскита с частичным упорядочением Fe(Co) и Mo по В-позициям. На основании мессбауэровских измерений на ядрах <sup>57</sup>Fe установлено снижение средней формальной степени окисления железа от +3.20 ( $x = 0.0$ ) до +3.04 ( $x = 0.4$ ) с ростом содержания La. Изучение поведения перовскитов в восстановительной атмосфере  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (8%) выявило понижение устойчивости к восстановлению при уменьшении содержания La ( $x = 0.4 \rightarrow 0$ ). Показано, что по совокупности изученных высокотемпературных свойств перовскит  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$  оказывается более привлекательным в качестве электродного материала СТТЭ, чем  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ .

5. Показано, что частичное замещение  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$  приводит к уменьшению общей высокотемпературной проводимости на порядок величины за счет уменьшения концентрации носителей заряда (дырок) в  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$ . Уменьшение степени окисления В-катиона в  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$  также приводит к иной, по сравнению с  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ , температурной зависимости электропроводности.

6. Установлено, что несмотря на то, что  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$  имеет более высокую кислород-ионную проводимость как SFM, его эффективность в качестве катодного материала ограничена медленной кинетикой кислородного обмена. Для  $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$  реакция восстановления кислорода происходит на трехфазной границе (ТФГ) из-за меньшей концентрации кислородных вакансий.

## Список цитируемой литературы

1. Mahato N. et al. Progress in Materials Science Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review // Prog. Mater. Sci. 2015. Vol. 72. P. 141–337.
2. Pan X. et al. Effect of Co doping on the electrochemical properties of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  electrode for solid oxide fuel cell // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 38, № 10. P. 4108–4115.
3. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1970. Vol. 26, № 7. P. 1046–1048.
4. Goodenough J.B. Metallic oxides // Prog. Solid State Chem. 1971. Vol. 5, № C. P. 145–399.
5. Co A.C., Xia S.J., Birss V.I. A Kinetic Study of the Oxygen Reduction Reaction at  $\text{LaSrMnO}_3$ -YSZ Composite Electrodes // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, № 3. P. A570.
6. Song Y. et al. Interaction between electrode materials  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\Delta}$  and hydrogen sulfide in symmetrical solid oxide fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, № 34. P. 22266–22272.
7. Y. Takeda et. al. Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes // J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Technol. 1987. Vol. 134, P. 2656–2661.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности:

1. Istomin S. Ya, Morozov A. V., Abdullayev M. M., Batuk M., Hadermann J., Kazakov S. M., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Antipov E. V. High-temperature properties of  $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Mg,Mo})\text{O}_{3-\delta}$  perovskites as prospective electrode materials for symmetrical SOFC // Journal of Solid State Chemistry. - 2018. - №258. - P. 1-10. Им-пакт-фактор (WoS) – 3.498. Доля участия – 25%.
2. А. В. Морозов, С. Я. Истомина, Д. А. Стребков, Н. В. Лысков, М. М. Аб-дуллаев, Е. В. Антипов Новые Электродные материалы симметричного твердо-оксидного топливного элемента на основе перовскитов  $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Co,Mg,Mo})\text{O}_{3-\delta}$  // Электрохимия. - 2020. - №2. - С. 1-11.. Им-пакт-фактор (WoS) – 1.351. Доля участия – 35%.

3. **Абдуллаев М.М.**, Истомин С.Я., Соболев А.В., Пресняков И.А., Антипов Е.В. Синтез и исследование оксидов  $(\text{Sr},\text{La})_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  со структурой двойного перовскита // Журнал неорганической химии. - 2019. - №6. - С. 572-580. Импакт-фактор (WoS) – 1.667. Доля участия – 35%.

4. **М. М. Abdullaev**, N. V. Lyskov, S. Ya. Istomin, E. V. Antipov High-temperature electrical conductivity and electrochemical activity in oxygen redox reaction of La-doped  $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2022. - №26. - P. 2771-2779. Импакт-фактор (WoS) – 2.647. Доля участия – 35%.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, к.х.н. С.Я. Истомину, за всестороннюю поддержку, за полученный опыт, за то, что верил, без которого эта работа не состоялась бы. Автор признателен заведующему лабораторией неорганической кристаллохимии профессору д.х.н. Е. В. Антипову за научную дискуссию, критику и наставления, в том числе не только научные, в становлении автора как молодого ученого и специалиста.

Автор в особенности благодарен А. В. Морозову, а также сотрудникам, аспирантам и студентам Лаборатории неорганической кристаллохимии и Лаборатории материалов для электрохимических процессов за обстоятельное обсуждение работы: лично сотрудникам к.х.н. А.В. Миронову, к.х.н. А.М. Алексеевой, к.х.н. З.В. Бобылевой, к.х.н. Ю.А. Великодному, к.х.н. Э.В. Жариковой, к.х.н. М.Г. Розовой, к.х.н. О. А. Тябликову, к.х.н. Н.Р. Хасановой, к.х.н. Р.В. Панину, к.х.н. С. О. Федотову, к.х.н. М.В. Захаркину, к.х.н. С.М. Казакову. Лично аспирантам и студентам: К.А. Досаеву, А.Д. Валуевой, Д.А. Стребкову, Т.И. Перфильевой, В.А. Шевченко, Р.Р. Самигуллину за поддержку.

Автор также выражает глубокую благодарность заведующему Лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств ИПХФ РАН, г. Черноголовка к.х.н. Н.В. Лыскову.

Автор отдельно благодарит своих родителей, родных и близких без которых, он бы не стал тем, кем является сейчас.