

УДК 661.937:544.022.38:546.083:544.015.3:544.43

DOI: 10.15372/KhUR20160201

Структурные особенности новых катодных $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов

Е. В. АРТИМОНОВА¹, О. А. САВИНСКАЯ¹, А. П. НЕМУДРЫЙ^{1,2}¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Исследованы оксиды состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM) ($0 \leq x \leq 0.15$), полученные путем частичного замещения кобальта в структуре BSCF на высокочarged катионы молибдена. Показано, что допирование катионами Mo^{+6} ($x \geq 0.06$) приводит к формированию гетерофазной системы “кубический перовскит – двойной перовскит”. С привлечением дифракционных методов *in situ* и *ex situ* изучены процессы взаимодействия катодного BSCFM5 материала с материалом электролита CGO.

Ключевые слова: нестехиометрические перовскиты, катодные материалы, твердооксидные топливные элементы

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные электрохимические устройства с высокой эффективностью преобразования химической энергии топлива в электричество. Одним из главных требований к электродам ТОТЭ является стабильность их характеристик во времени, поскольку мощностные и ресурсные возможности электрохимических устройств во многом определяются электрохимической активностью и стабильностью характеристик именно материалов электродов. Для успешного практического применения материалы ТОТЭ должны сохранять свои электрохимические и физические характеристики на протяжении десятков тысяч часов в режиме реальной эксплуатации электрохимического устройства. Один из путей увеличения мощностных характеристик

(ТОТЭ) связан с уменьшением толщины электролитной мембраны как основного источника омического сопротивления и с повышением активности электродов для уменьшения поляризационного эффекта. Снизить поляризационное сопротивление и, соответственно, улучшить мощностные характеристики можно за счет применения в качестве электродов ТОТЭ материалов с электрокаталитической активностью и смешанной электронно-ионной проводимостью [1]. Благодаря высоким транспортным характеристикам и стабильности структуры в широком диапазоне температур и давлений, нестехиометрические оксиды на основе перовскитов считаются перспективными электродными материалами [2]. Согласно данным [3, 4], перовскит сложного состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), который при высоких температурах (850–1100 °C) имеет кубическую структуру перовскита

($Pm\bar{3}m$), демонстрирует лучшие показатели по объемному и поляризационному сопротивлению. Однако понижение температуры ($T < 850$ °C) сопровождается образованием гексагональной и тригональной фаз [5, 6], в результате чего транспортные характеристики материалов на основе BSCF монотонно ухудшаются. Наличие данного перехода ставит под сомнение возможность использования BSCF в качестве электродного материала для ТОТЭ, где требуется высокая химическая и механическая устойчивость, а также стабильность процессов кислородного обмена с газовой фазой при пониженных (500–700 °C) температурах.

Для использования нестехиометрических перовскитов на основе BSCF в различных технологических процессах необходимо обеспечить возможность целенаправленного регулирования их функциональных свойств, в том числе увеличения стабильности в атмосфере с низким pO_2 и содержащей CO_2 , подавление полиморфных (кубический-гексагональный перовскит) превращений, которые разрушают материалы в рабочих условиях и снижают транспортные характеристики. Известно много попыток модифицировать свойства кобальтитов стронция путем частичного изоморфного замещения ионов в А- и В-катионных подрешетках [7, 8]. В работах [9–13] предложена новая стратегия по регулированию функциональных свойств нестехиометрических оксидов путем их допирования сегнетоактивными высокозарядными катионами V^{5+} (Nb, Ta) и V^{6+} (Mo, W). В основу стратегии заложено представление о перовскитах как о ферроиках, т. е. о материалах, которые проявляют ферромагнитные свойства: ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность. Наличие наноструктурирования, а также размытие фазовых переходов, таких как перовскит – браунмиллерит, кубический перовскит – гексагональный перовскит, которые попадают в рабочую область ТОТЭ, положительно влияют на транспортные и термомеханические свойства электродных материалов.

Цель настоящей работы – исследование влияния частичного замещения катионов кобальта в структуре BSCF катионами молибдена на строение новых катодных материалов для ТОТЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемых соединений BSCFM проводился керамическим методом согласно [12]. На последней стадии таблетки отжигались на воздухе при $T = 1300–1430$ °C в течение 6 ч для получения образцов плотного состава. Для определения фазового состава BSCFM перовскитов использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение), используя высокоскоростной детектор Lynx Eye. Фазовый анализ проводился с привлечением порошковой базы данных ICDD PDF-4+ (2011).

Для изучения микроструктуры исследуемых соединений использовалась просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Исследование образцов методом ПЭМВР проводили на электронном микроскопе JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 1.4 Å.

Процессы взаимодействия электродных материалов на основе нестехиометрических оксидов с материалами электролита исследованы *in situ* высокотемпературными дифракционными методами с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance, рентгеновской камеры НТК-16 (Anton Paar). В качестве электролита выбраны образцы $Se_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$ (CGO), в качестве электродных материалов – $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-z}$ (BSCFM5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных на воздухе BSCFM ($0 \leq x \leq 0.15$) нестехиометрических перовскитов. Согласно полученным данным, синтез керамическим методом приводит к образованию гетерофазной системы (для $x \geq 0.06$), состоящей из нестехиометрического оксида с кубической ($Pm\bar{3}m$) структурой ($SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, номер PDF 01-075-7788) и упорядоченного двойного перовскита (Ba/Sr)CoMo₆ с ($Fm\bar{3}m$) структурой (номер PDF 04-011-5900). При содержании молибдена $x < 0.06$ параметры элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что свидетельствует об изоморфном замещении катионов кобальта ($r = 0.75$ Å) катионами

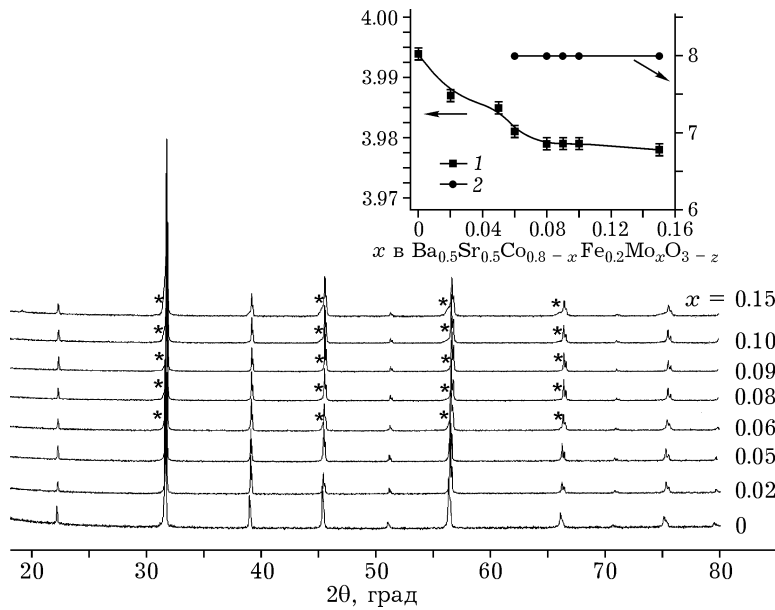


Рис. 1. Дифрактограммы медленно охлажденных на воздухе образцов BSCFM с различным содержанием допанта x . (Символом * отмечена фаза двойного перовскита.) На врезке показана зависимость параметров элементарных ячеек от содержания допанта: 1 – фаза кубического перовскита, 2 – фаза двойного перовскита.

молибдена ($r = 0.73 \text{ \AA}$). Поскольку радиусы катионов Co^{3+} и Mo^{6+} близки, уменьшение параметров элементарной ячейки обусловлено увеличением содержания в образцах кислорода, необходимого для компенсации избыточного положительного заряда. Выход зависимости параметров элементарной ячейки от содержания допанта на плато при $x \geq 0.06$ означает достижение предела растворимости ионов молибдена в исходной матрице BSCF.

Для изучения микроструктурных особенностей двухфазной системы материалов на основе BSCFM использован метод ПЭМБП. По данным рентгеновской дифракции, для образца с содержанием молибдена $x = 0.05$ наблюдается монофазная система кубического перовскита. Строение оксида BSCFM5 подтверждается данными ПЭМ. Наблюдаемые на микрофотографии рефлексы могут быть проиндексированы в проекции $[100]$ структуры кубического перовскита (рис. 2). Однако при более детальном исследовании микроструктуры оксида BSCFM5 в перовскитной матрице обнаружены когерентные наноразмерные включения, характеризующиеся межплоскостным расстоянием $d = 4.6 \text{ \AA}$ (см. рис. 2; области 1, 2). Наличие такого межплоскостного расстояния характерно для кубической структуры двойного перовскита $\text{BaCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

(номер PDF 04-011-5900), где катионы Co и Mo чередуются в VO_6 -октаэдрических позициях, образуя упорядоченную структуру.

Таким образом, синтез оксидов BSCFM керамическим методом сопровождается фазовым расслоением и образованием наноразмерных доменов со структурой упорядоченного двойного перовскита, когерентно сочлененных с матрицей нестехиометрического куби-

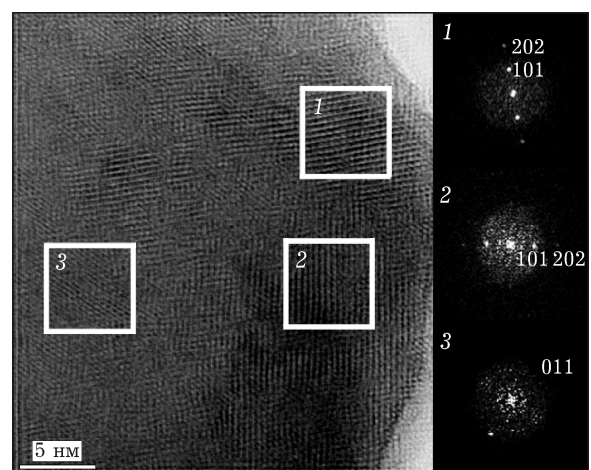


Рис. 2. Данные электронной микроскопии и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей для оксида BSCFM5, демонстрирующие наличие когерентных наноразмерных областей со структурой двойного перовскита (области 1, 2) в матрице кубического перовскита (3).

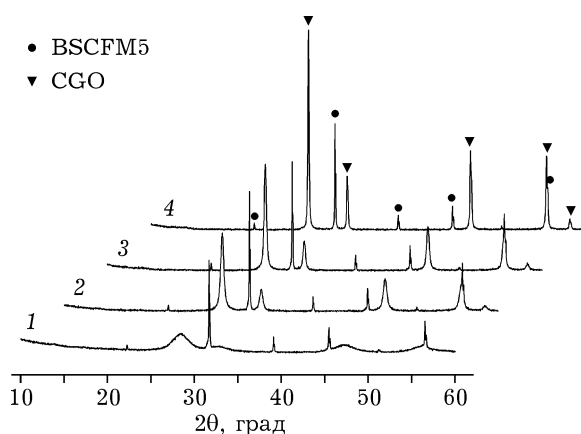


Рис. 3. *In situ* дифракционные данные, полученные при нагревании на воздухе образца в виде диска, состоящего из смеси материалов электролита CGO и катода BSCFM5. T , °C: 30 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4).

ческого перовскита. Формирование композиционного материала при замещении катионов кобальта катионами Mo^{6+} в BSCF ранее отмечалось в работе [14]. Авторы показали, что расслоение системы с образованием доменов на основе нестехиометрического и двойного перовскита и сочетание отдельных свойств этих фаз обеспечивает повышение стабильности и улучшение транспортных характеристик катодных материалов [14]. Согласно литературным данным, двухфазные системы представляют особый интерес в плане проводимости и химической стабильности. В большинстве случаев для получения двухфазной системы используют стехиометрические соотношения перовскита и флюорита. Как правило, в композиционных материалах одна фаза служит ионным проводником, а другая – электронным. При создании двухфазных систем удается улучшить термомеханическую и химическую стабильность материалов. Тем не менее композиционные материалы имеют низкие транспортные характеристики вследствие взаимодействия компонентов и образования примесных фаз на границах раздела [15, 16]. В дальнейших работах мы исследуем транспортные характеристики новых катодных материалов на основе BSCFM со специфической микроструктурой, которая состоит из упорядоченных наноразмерных доменов двойного перовскита, разупорядоченных в матрице нестехиометрического перовскита.

Условия эксплуатации ТОТЭ предполагают неоднократные циклы нагрев – охлаждение, причем при существенных различиях термомеханических свойств электродного материала и электролита частая смена температурных режимов может приводить к отслаиванию электродного материала. Кроме того, согласно данным [17–19], взаимодействие между электролитом и электродом приводит к формированию примесных фаз на границах раздела, что, в свою очередь, способствует повышению омического сопротивления и блокировке кислородного транспорта. Поэтому наряду с высокой электронной проводимостью, достаточной ионной проводимостью и стабильностью структуры в широком диапазоне температур и давлений, катодный материал должен быть совместим с материалом электролита.

В данной работе проведены высокотемпературные *in situ* дифракционные исследования процессов взаимодействия электродных материалов на основе нестехиометрических оксидов с материалами электролита. В качестве электролита использовали образец $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (CGO), в качестве электродных материалов – BSCFM5. Согласно данным рис. 3, нагревание смеси порошков электролита и электродного материала состава BSCFM5 в температурном интервале 30–900 °C не сопровождается появлением дополнительных примесных фаз, связанных с взаимодействием электролит – катод. Следует от-

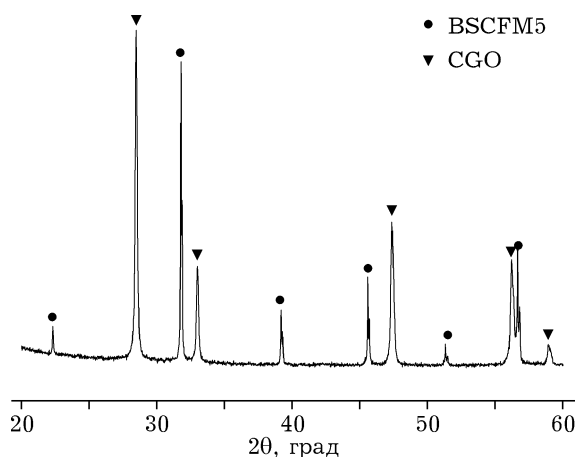


Рис. 4. *Ex situ* дифракционные данные для смесей образцов CGO/BSCFM5 после выдержки на воздухе при $T = 800$ °C в течение 240 ч.

метить, что нагревание СГО электролита приводит к увеличению областей когерентного рассеивания от 5 (при комнатной температуре) до 90 нм (при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$). Также проведены *ex situ* исследования смеси порошков, спрессованных в таблетки и выдержанных на воздухе при $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 240 ч. Согласно дифракционным данным (рис. 4), длительный отжиг смеси, состоящей из материалов электролита СГО и катода BSCFM5, не приводит к образованию примесных фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе синтезированы новые катодные материалы для ТОТЭ состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.15$). Показано, что частичное замещение катионов кобальта в структуре BSCF высокозарядными катионами молибдена ($x = 0.05$) приводит к эндотаксиальному росту наноразмерных доменов упорядоченного двойного перовскита $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CoMoO}_6$, когерентно сочлененных с матрицей нестехиометрического кубического перовскита. Изучены процессы взаимодействия потенциального катодного материала на основе нестехиометрического оксида BSCFM5 и электролита СГО. Согласно *in situ* и *ex situ* дифракционным данным, в рабочих условиях ТОТЭ материалы электролита и катода не взаимодействуют между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-29-04044).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang K., Goodenough J. B. Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2009.
- Lawlor V., Griesser S., Buchinger G., Olabi A. G., Cordiner S., Meissner D. // J. Power Sources. 2009. Vol. 193. P. 387.
- Shao Z., Haile S. M. // Nature. 2004. Vol. 431. P. 170.
- Shao Z., Haile S. M., Ahn J., Ronney P. D., Zhan Z., Barnett S. A. // Nature. 2005. Vol. 435/9. P. 795.
- Švarcová S., Wiik K., Tolchard J., Bouwmeester H. J. M., Grande T. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 178. P. 1787.
- Efimov K., Xu Qiang, Feldhoff A. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22 P. 5866–5875.
- Yakovlev S., Yoo C. Y., Fang S., Bouwmeester H. J. M. // Appl. Phys. 2010. Vol. 96. P. 25–29.
- Wang F., Yashiro K., Nakamura T., Mizusaki J., Amezawa K. // Solid State Ionics. 2014. Vol. 262. P. 719–723.
- Nemudry A., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 2491–2494.
- Markov A. A., Savinskaya O. A., Patrakeev M. V., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Pavlyukhin Yu. T., Ishchenko A. V., Kozhevnikov V. L. // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 799–806.
- Savinskaya O., Nemudry A. P. // J. Solid State Electrochem. 2011. Vol. 15. P. 269–275.
- Savinskaya O. A., Nemudry A. P., Nadeev A. N., Tsybulya S. V. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 1076–1079.
- Artimonova E. V., Savinskaya O. A., Nemudry A. P. // J. Europ. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 2343–2349.
- 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., Rosseinsky M. J. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 10114.
- Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Viskup A. P., Shaula A. L., Figueiredo F. M., Naumovich E. N., Marques F. M. B. // Solid State Ionics. 2003. Vol. 160. P. 247–258.
- Yaremchenko A. A., Tsipis E. V., Kovalevsky A. V., Waerenborgh J. C., Kharton V. V. // Solid State Ionics. 2011. Vol. 192. P. 259–268.
- Skinner S. J., Kilner J. A. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135. P. 709.
- Souza D., Kilner J. A. // Solid State Ionics. 1998. Vol. 106. P. 175–187.
- Yucun Z., Xianshuang X., Junliang L., Xiaofeng Y., Changrong X., Shaorong W. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 2279–2285.

