

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.77:546.03

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

© 2019 г. М. М. Абдуллаев¹, С. Я. Истомин¹, *, А. В. Соболев¹, И. А. Пресняков¹, Е. В. Антипов¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119192 Россия

*E-mail: isserge71@gmail.com

Поступила в редакцию 27.11.2018 г.

После доработки 05.12.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

С помощью золь-гель метода впервые синтезированы сложные оксиды $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, ($x = 0.2, 0.4, \delta \approx 0.03-0.15$). Уточнение их кристаллической структуры методом Ритвельда показало, что они имеют структуру кубического двойного перовскита ($a \approx 2 \times a_{\text{пер}}$, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с частичным упорядочением Fe(Co) и Mo по В-позициям. На основании мессбауэровских измерений на ядрах ^{57}Fe установлено снижение средней формальной степени окисления железа от +3.20 ($x = 0.0$) до +3.04 ($x = 0.4$). Изучение поведения перовскитов в восстановительной атмосфере Ar/H_2 (8%) выявило понижение устойчивости к восстановлению при уменьшении содержания La ($x = 0.4 \rightarrow 0$). Показано, что по совокупности изученных свойств, а именно: химической устойчивости по отношению к реакции с $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ и $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$, высокотемпературному термическому расширению и электропроводности на воздухе и в Ar/H_2 , перовскит $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($\delta \approx 0.03$) оказывается более привлекательным в качестве электродного материала среднетемпературного симметричного твердооксидного топливного элемента, чем $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

Ключевые слова: перовскиты, высокотемпературная электропроводность, коэффициент термического расширения, твердооксидные топливные элементы

DOI: 10.1134/S0044457X19060035

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из перспективных направлений развития технологии твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) является создание так называемого симметричного ТОТЭ (СТОТЭ). В этом электрохимическом устройстве материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав, что приводит к снижению затрат благодаря уменьшению количества стадий термообработки при его производстве. Другим преимуществом СТОТЭ является решение проблемы отравления анода при использовании углеводородного топлива. Это происходит благодаря возможности циклически переключать потоки анодных и катодных газов, окисляя осевшие на аноде частицы углерода и серосодержащих соединений [1–3]. В качестве однофазных электродных материалов СТОТЭ в настоящий момент рассматриваются перовскиты общего состава ABO_3 , содержащие в В-подрешетке катионы d -металлов Ti, Cr, Mn, Fe, Co, а также Mo [2–5].

Синтезированный в 2010 г. двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) [6–9] представляет собой один из наиболее привлекательных кандидатов на роль электродного материала СТОТЭ, функ-

ционирующего в среднетемпературном режиме ($T = 823-1023$ К). Данный материал обладает высокой общей электропроводностью на воздухе и в восстановительной атмосфере, достигающей при 1053 К 550 и 310 См/см соответственно. СТОТЭ с SFM материалом и электролитом на основе $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) демонстрируют высокую мощность при использовании в качестве топлива CH_4 и увлажненного H_2 [6]. Полная замена катионов железа на кобальт в SFM приводит также к получению эффективных электродных материалов СТОТЭ состава $\text{Sr}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$, $x = 0.1, 0.15, 0.2$ [10]. Двойные перовскиты $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0, 0.5, 0.75$ и 1, содержащие в В-подрешетке одновременно катионы железа и кобальта, демонстрируют высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода [11, 12]. Было показано, что состав с $x = 0.5$ проявляет наиболее привлекательные характеристики в качестве электродного материала СТОТЭ. Модельные СТОТЭ с этим материалом и электролитом LSGM при 800°C и использовании в качестве топлива смеси, содержащей 0.5% H_2S и 3% H_2 , показывают мощность

42.6 мВт/см² [11] и 45.69 мВт/см² при 800°C с топлвом 0.05% $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ [13].

Цель настоящей работы — синтез и исследование высокотемпературных свойств, важных для практического использования в качестве электродного материала СТОНЭ, двойных перовскитов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.1-0.4$), в которых часть катионов Sr^{2+} заменена на катионы La^{3+} . Такое гетеровалентное замещение должно привести к уменьшению средней формальной степени окисления катионов железа и, соответственно, повысить устойчивость оксидов в восстановительной атмосфере. Кроме того, можно ожидать снижения коэффициента термического расширения (КТР) материалов за счет нивелирования вклада химического расширения, связанного с изменением содержания кислорода в них с ростом температуры и уменьшением парциального давления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.0-0.4$) были синтезированы золь-гель методом. В качестве исходных веществ использовали нитраты $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.58\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7.75\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.38\text{H}_2\text{O}$, а также $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 1.245\text{H}_2\text{O}$ (содержание гидратной воды было установлено термогравиметрией на воздухе). Для синтеза 2 г перовскита были взяты стехиометрические количества солей, которые растворили в минимальном количестве дистиллированной воды в фарфоровой чашке. В полученный раствор добавили 20 мл водного раствора 5% ПВС, а также 7 г моногидрата лимонной кислоты. Смесь нагревали на газовой горелке до образования порошка черного цвета. Полученный порошок был перетерт в агатовой ступке и отожжен на воздухе при 900°C в течение 12 ч. Конечный отжиг образцов проводили при 1373 К в течение 5 ч на воздухе в соответствии с методикой, описанной в работе [13]. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Huber G670 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$). Кристаллические структуры фаз уточняли из данных порошковой рентгеновской дифракции, полученных на дифрактометре STOE STADI-P (излучение $\text{CoK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$). Для уточнения структур использовали программный пакет GSAS [14, 15].

Исследование высокотемпературного термического расширения новых фаз проводили на керамических образцах цилиндрической формы (6–8 мм диаметром и длиной 4.8–5.2 мм) при помощи дилатометра Netzsch DIL402 C на воздухе в температурном интервале 298–1173 К.

Термогравиметрические эксперименты осуществляли на термоанализаторе Netzsch STA 449C в

атмосфере искусственного воздуха (20% O_2 , 80% Ar) и Ar/H_2 (8%) в температурном интервале 298–1173 К со скоростью нагрева 10°C/мин.

Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe измеряли на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Обработка спектров была реализована с помощью программного пакета SpectrRelax [16]. Все сдвиги мессбауэровских спектров приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре.

Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA 32M в ячейке ProboStat (Norecs) в режиме циклической вольтамперометрии при развертке тока в интервале от –100 до 100 мА со скоростью 20 мА/с. Измерения проводили в интервале температур 573–1173 К на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 (8%). Удельное сопротивление образца (ρ) рассчитывали в соответствии с законом Ома по тангенсу угла наклона вольтамперной кривой, зарегистрированной при заданной температуре:

$$\rho = \frac{\partial U}{\partial I} \frac{S}{l}, \quad (1)$$

где $\frac{\partial U}{\partial I}$ — тангенс угла наклона вольтамперной кривой; S — площадь сечения образца; l — расстояние между потенциальными электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и кристаллическая структура

РФА $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, $x = 0.0, 0.2$ и 0.4 , отожженных при 1373 К на воздухе в течение 5 ч, показал, что для составов с $x = 0.0$ и 0.2 образуются однофазные образцы, содержащие фазу со структурой перовскита, тогда как образец с $x = 0.4$ содержит небольшое количество примесной фазы, кристаллизующейся в ромбически искаженном варианте структуры перовскита (рис. 1). На рентгенограммах всех трех образцов присутствуют очень слабые сверхструктурные рефлексы ($\ll 1\%$) (врезка на рис. 1), которые свидетельствуют об образовании фазы с удвоенной перовскитной ячейкой ($a \approx 2a_{\text{пер}}$). Это соответствует литературным данным для $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ [12], указывающим на образование кубической перовскитной фазы с упорядочением В-катионов в шахматном порядке в структуре перовскита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Следует отметить наличие существенной асимметрии рефлексов на рентгенограмме образца с $x = 0.0$ по сравнению с образцами, где $x = 0.2$ и 0.4 . Это указывает на присутствие неомогенного распределения катионов и/или кислородных вакансий в кристаллитах данного образца. Нами было проверено возможное пони-

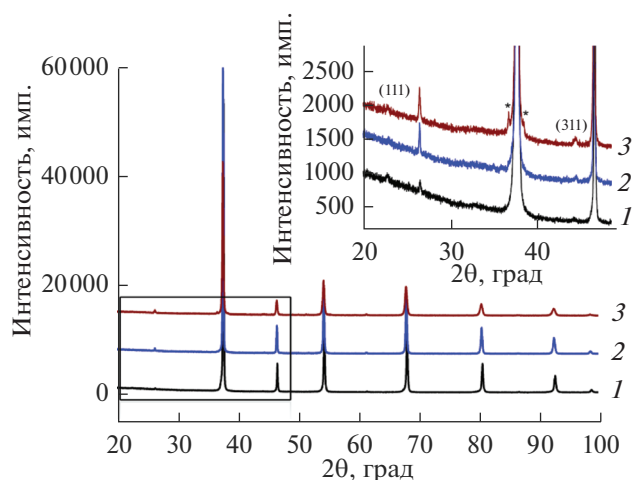


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, $x = 0.0$ (1), 0.2 (2) и 0.4 (3). Сверхструктурные рефлексы, указывающие на удвоение элементарной ячейки ($a \approx 2 \times a_{\text{пер}}$), показаны во врезке (их индексы приведены в удвоенной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

жение симметрии кристаллической структуры перовскитов путем анализа угловой зависимости полуширины рефлексов (FWHM) на их рентгенограммах. Установлено, что данная зависимость имеет монотонный характер, это подтверждает кубическую симметрию полученных оксидов. Уточнение кристаллических структур $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2$ и 0.4) было проведено с использованием модели двойного перовскита в пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Результаты уточнения, атомные координаты и параметры атомных смещений приведены в табл. 1. В качестве примера на рис. 2 приведены экспериментальная, расчетная и разностные рентгенограммы $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

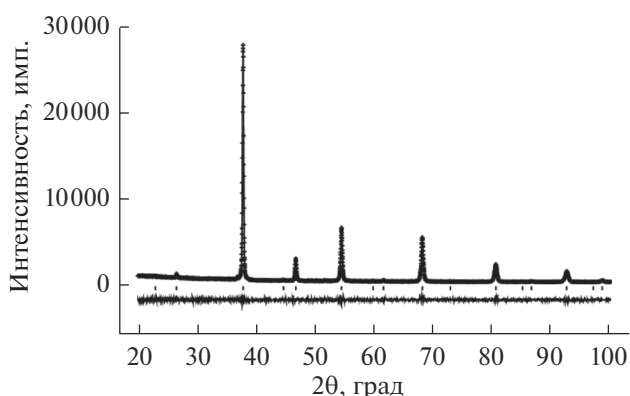


Рис. 2. Экспериментальная, расчетная и разностные рентгенограммы $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

Мессбауэровская спектроскопия

С целью определения 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 мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре (~ 298 К).

Для всех составов мессбауэровские спектры представляют собой уширенные асимметричные квадрупольные дублеты (рис. 3а). Кроме того, для составов с $x = 0.2$ и 0.4 в “крыльях” наблюдается дополнительное поглощение, связанное с появлением магнитной сверхтонкой структуры. Учитывая специфический профиль полученных спектров, последние были представлены в виде суперпозиции квадрупольного дублета Fe(1) с небольшим значением изомерного сдвига (δ), отвечающего катионам Fe^{4+} , а также в виде распределения квадрупольных дублетов $p(\Delta)\text{--Fe}(2)$ и распределения $p(H_{\text{hf}})\text{--Fe}(3)$ сверхтонких магнитных полей (H_{hf}) на ядрах ^{57}Fe (рис. 3а). Значения изомерных сдвигов для обоих парциальных спектров

Таблица 1. Результаты уточнения кристаллических структур $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2$ и 0.4) по данным РСА

Показатель	$x = 0.0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$
Параметр ячейки, Å	7.80824(8)	7.82224(9)	7.8254(3)
R_p, R_{wp}, χ^2	0.065, 0.101, 5.96	0.039, 0.051, 1.69	0.038, 0.050, 1.48
$U(\text{Sr/La}^1), \times 100 (\text{\AA}^2)$	1.69(4)	1.59(2)	1.92(3)
$U(\text{M/Mo1}^2), \times 100 (\text{\AA}^2)$	1.7(3)	1.3(2)	1.8(2)
$g(\text{M/Mo1})$	0.71(2)/0.29(2)	0.778(8)/0.222(8)	0.83(1)/0.17(1)
$U(\text{M/Mo2}^3), \times 100 (\text{\AA}^2)$	1.6(3)	1.0(1)	1.6(3)
$g(\text{M/Mo2})$	0.59(2)/0.41(2)	0.614(8)/0.386(8)	0.57(1)/0.43(1)
$U(\text{O1}), \times 100 (\text{\AA}^2)$	2.6(1)	3.15(4)	3.7(1)
$g(\text{O1})$	1	1	1

¹Sr/La 8c (1/4, 1/4, 1/4); ²M/Mo1 4a (0, 0, 0); ³M/Mo2 4b (1/2, 1/2, 1/2); ⁴O1 24e (x, 0, 0).

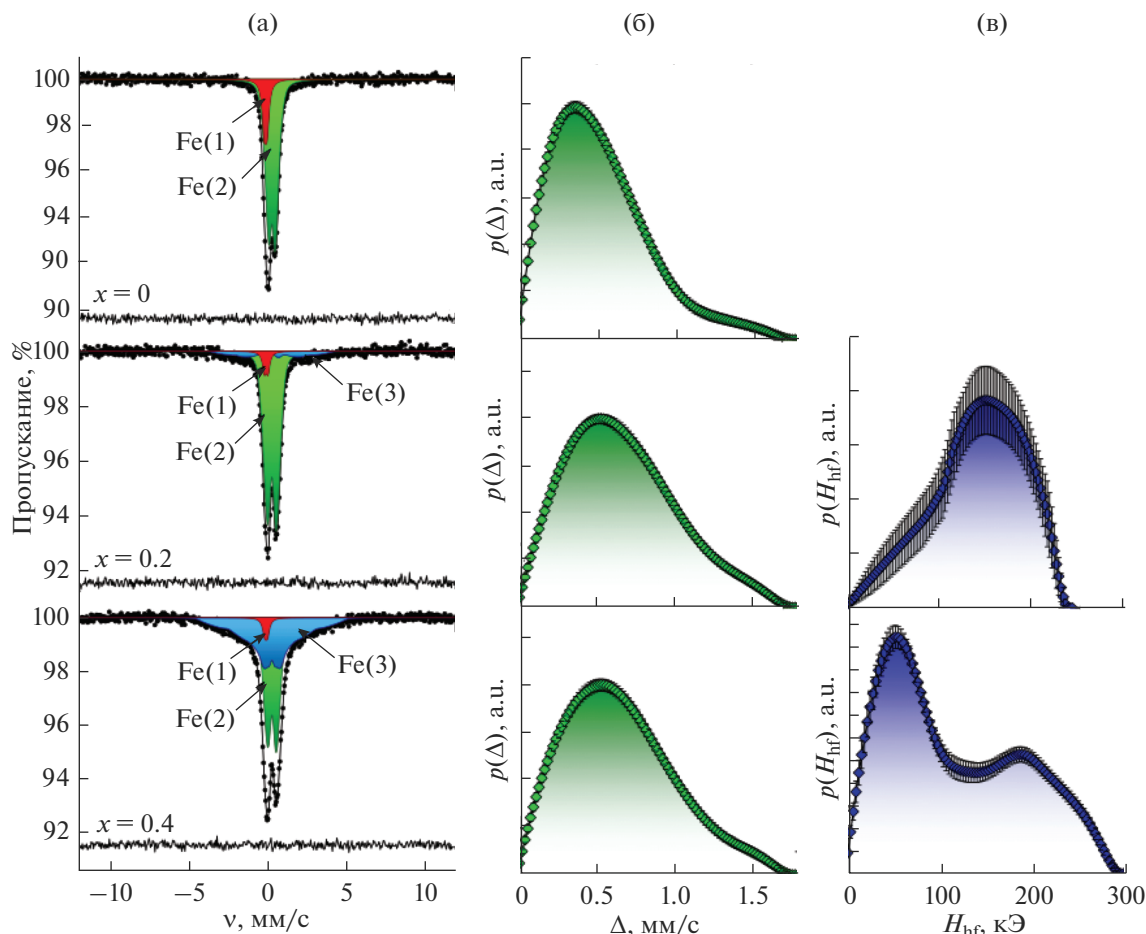


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4$), измеренные при 298 К; Fe(1), Fe(2) и Fe(3) – соответствующие парциальные спектры (см. текст) (а); $p(\Delta)$ – распределение квадрупольных расщеплений (Δ) (б); $p(H_{\text{hf}})$ – распределение сверхтонких магнитных полей (H_{hf}) на ядрах ^{57}Fe (в).

Fe(2) и Fe(3) (табл. 2) соответствуют катионам Fe^{3+} [17]. Профили восстановленных распределений $p(\Delta)$ и $p(H_{\text{hf}})$, представленные на рис. 3б и 3в, свидетельствуют о том, что во всех исследуемых образцах катионы Fe^{3+} имеют очень неоднородное кристаллическое и магнитное окружение ($x = 0.2$ и 0.4). Из распределений были рассчитаны средние значения квадрупольных расщеплений ($\langle\Delta\rangle$) и магнитных сверхтонких полей ($\langle H_{\text{hf}}\rangle$), представленные в табл. 2.

Анализ полученных данных показывает, что с ростом содержания лантана (x), наблюдается закономерное уменьшение содержания Fe^{4+} . Таким образом, средняя формальная степень окисления катионов железа изменяется от $+3.20(1)$ ($x = 0.0$) до $+3.06(1)$ ($x = 0.2$) и $+3.04(1)$ ($x = 0.4$). Поскольку в условиях синтеза образцов степени окисления Mo и Co с большой степенью вероятности составляют $+6$ и $+3$ соответственно, мы оценили индекс кислородной нестехиометрии (δ) 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

$\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$. Таким образом, образцы с $x = 0$ и 0.2 являются кислороддефицитными, тогда как образец с $x = 0.4$ практически стехиометричен.

Термогравиметрия, устойчивость в восстановительной атмосфере и по отношению к реакции с электролитами ТОТЭ

Нами была изучена устойчивость полученных перовскитов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ в восстановительной атмосфере. Для этого образцы с $x = 0.0$ и 0.4 отжигали в потоке Ar/H_2 (8%) в течение 24 ч при каждой из температур: 1023, 1073, 1123 и 1173 К. Из полученных результатов следует, что образец с $x = 0.4$ устойчив при отжиге в течение 24 ч при 1073 К, тогда как образец с $x = 0.0$ 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 при отжиге при более низкой температуре (1023 К) оба состава оказываются устойчивыми (рис. 4). При этом наблюдается рост параметра элементарной ячейки, что свиде-

Таблица 2. Параметры сверхтонких взаимодействий мессбауэровских ядер ^{57}Fe в образцах $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) при $T = 298\text{ K}$

Образец	Парциальный спектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	$\langle H_{\text{hf}} \rangle$, кЭ	I , %
$x = 0.0$	Fe(1)	$-0.05(1)$	$0.19(1)$	—	19(1)
	Fe(2)	$0.35(1)$	$0.53(1)^*$	—	81(1)
$x = 0.2$	Fe(1)	$-0.02(2)$	$0.24(4)$	—	6(1)
	Fe(2)	$0.34(1)$	$0.67(1)^*$	—	82(1)
	Fe(3)	$0.35(8)$	$0.00(7)^{**}$	144(8)	12(1)
$x = 0.4$	Fe(1)	$-0.03(3)$	$0.18(4)$	—	4(1)
	Fe(2)	$0.35(1)$	$0.65(1)^*$	—	45(2)
	Fe(3)	$0.34(1)$	$-0.01(2)^{**}$	119(3)	51(2)

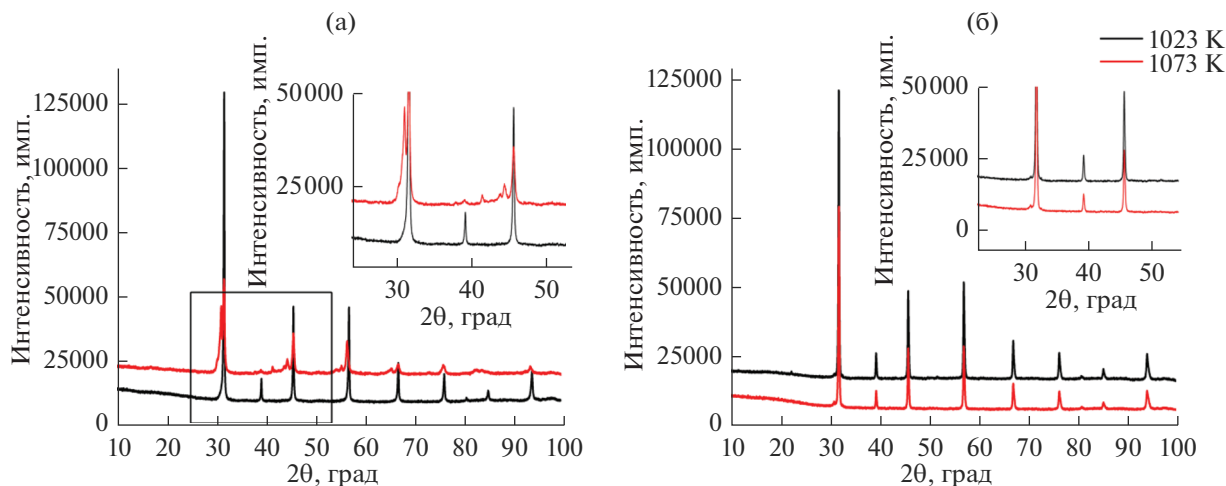
* Полученные из соответствующих распределений средние значения $\langle \Delta \rangle$ и $\langle H_{\text{hf}} \rangle$.** Приведена величина квадрупольного смещения ϵ_Q ($\approx 1/2\Delta$).

тельствует об уменьшении кислородного содержания фазы. Так, параметр элементарной ячейки образца с $x = 0.4$ растет от $a = 7.8254(3)$ до $7.874(2)\text{ \AA}$. Таким образом, перовскит $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ демонстрирует большую устойчивость в восстановительной атмосфере, чем $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$. Это, вероятно, связано с тем, что $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ содержит большее количество катионов Fe^{4+} (формальная степень окисления железа +3.2), которые достаточно легко восстанавливаются до Fe^{3+} в условиях эксперимента.

Термогравиметрическое исследование $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2$ и 0.4) проводили на воздухе, а также в атмосфере Ar/H_2 (8%) в температурном интервале 298–1100 K (рис. 5). Следует отметить, что потеря массы образцами в

восстановительной атмосфере существенно выше, чем на воздухе. При этом как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере наблюдается явная корреляция между потерей массы и содержанием лантана в перовските (x): с ростом содержания лантана регистрируется уменьшение потери массы образцами. Эта корреляция также связана с повышением устойчивости фаз перовскита с уменьшением содержания Fe^{4+} в них по мере роста содержания La^{3+} .

Нами изучено химическое взаимодействие между $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0.0, 0.2$ и 0.4 , и порошками электролитов ТОТЭ $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC). Для этого проводили отжиг смесей оксидов в массовом соотношении 1 : 1 при 1023–1223 K с шагом 100 град и

**Рис. 4.** Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0.0$ (а) и 0.4 (б), после отжига в атмосфере Ar/H_2 (8%) при 1023 и 1073 K в течение 24 ч.

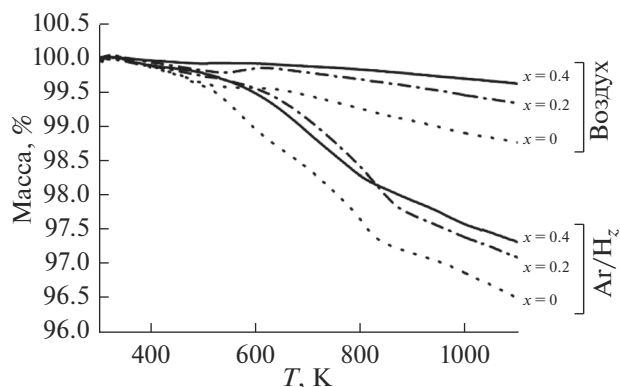


Рис. 5. Термогравиметрические кривые образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2$ и 0.4) на воздухе и в восстановительной атмосфере Ag/H_2 (8%).

1273 K, длительность отжига составляла 24 ч при каждой температуре. На рис. 6 приведены дифрактограммы смесей перовскитов с $x = 0.0, 0.4$ и электролитов GDC и YSZ, отожженных при различных температурах.

Из данных РФА смесей следует, что разница 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 выявляется, что, вероятно, связано с небольшим различием в их химических составах. Оба материала интенсивно взаимодействуют с YSZ уже при 1223 K с образованием SrMoO_4 , SrZrO_3 и Fe_2O_3 . Напротив, с GDC химического взаимодействия не наблюдается во всем изученном температурном интервале.

Высокотемпературное термическое расширение

Высокотемпературное термическое расширение 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) изучали на воздухе в температурном интервале 298–1273 K и в восстановительной атмосфере Ag/H_2 (8%) в температурном интервале 298–1023 K. Дилатометрические кривые приведены на рис. 7. Следует отметить, что эксперименты по изучению термического расшире-

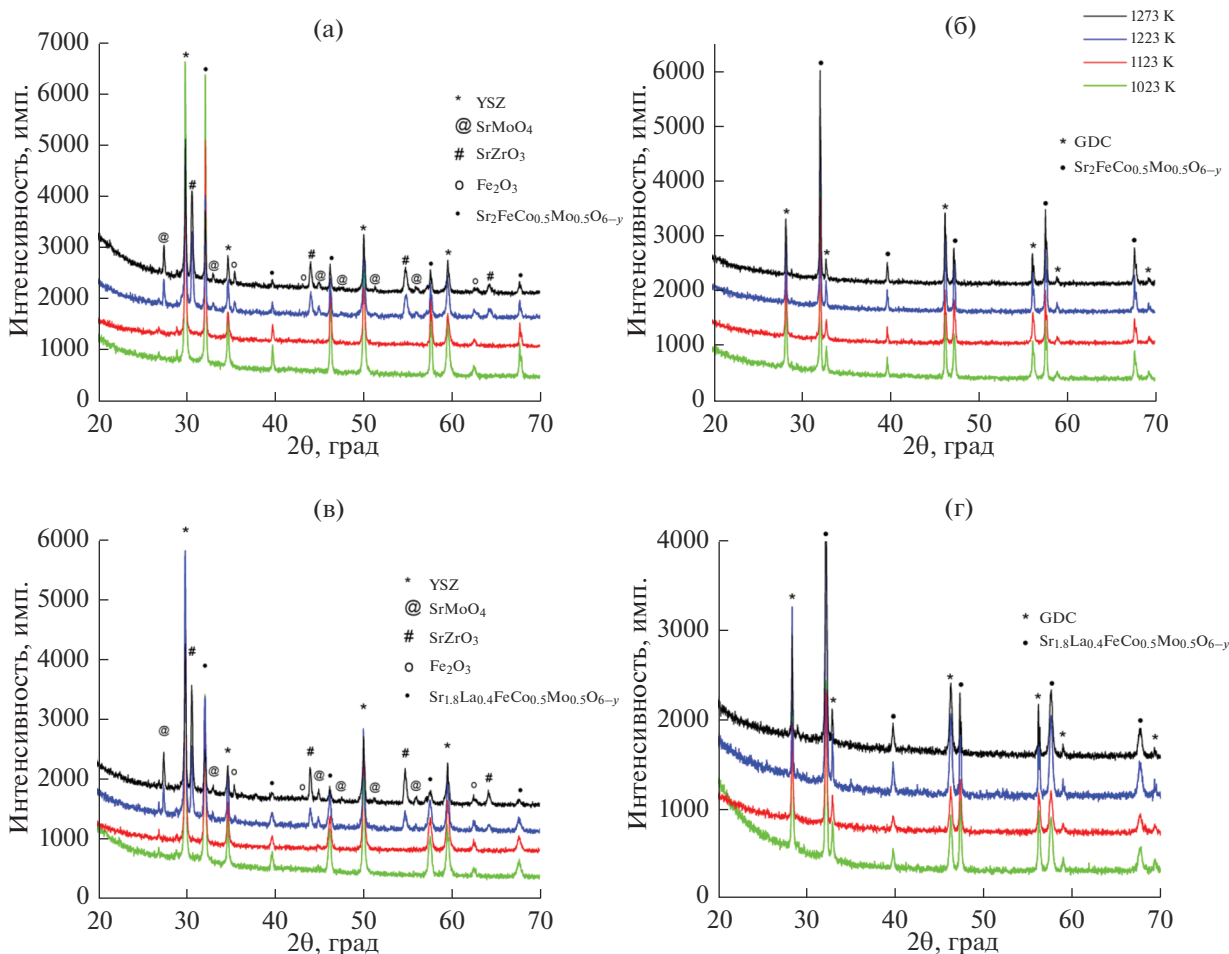


Рис. 6. Рентгенограммы смесей перовскитов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0.0$ (а, б) и 0.4 (в, г), с электролитами GDC и YSZ, отожженными при 1023–1273 K.

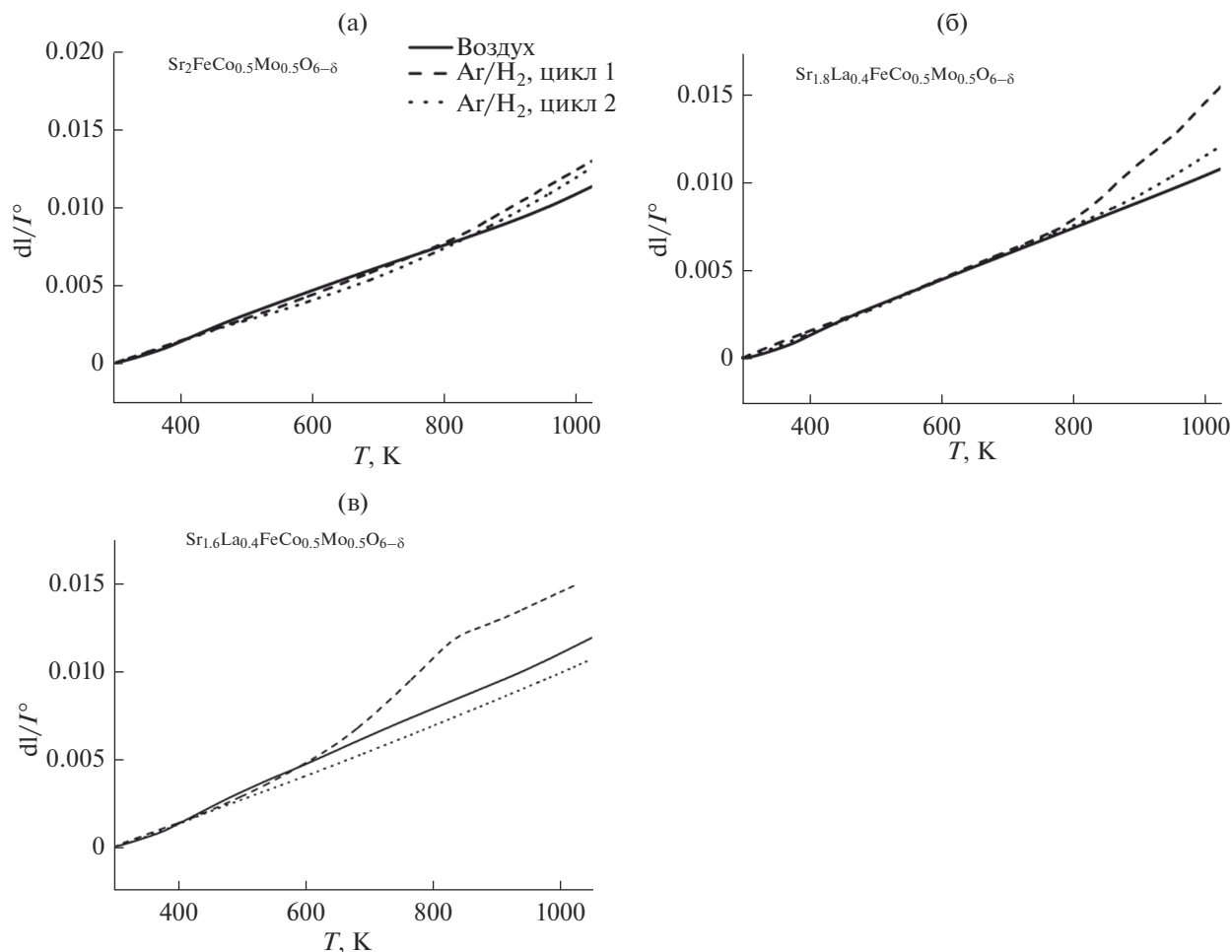


Рис. 7. Кривые термического расширения образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0.0$ (а), 0.2 (б) и 0.4 (в), на воздухе и в Ag/H_2 (8%).

ния в восстановительной атмосфере были проведены при циклировании по температуре. На первом этапе керамический образец нагревали в восстановительной атмосфере (цикл 1 на dilatометрических кривых, рис. 7), а затем охлаждали в dilatометре в токе Ag/H_2 и повторно регистрировали dilatометрическую кривую (цикл 2, рис. 7). Величины КТР в восстановительной атмосфере, приведенные в табл. 3, рассчитаны для второго цикла нагрева. Видно, что dilatометрические кривые, отвечающие разным циклам, отличаются друг от друга. Особенно это относится к образцу с $x = 0.4$ (рис. 7в): для него на первом цикле нагрева при ~ 610 К наблюдается начало процесса восстановления, которое завершается к ~ 823 К. При дальнейшем нагреве образец демонстрирует линейное расширение, которое также проявляется и на втором цикле нагрева. При этом образец демонстрирует достаточно низкий КТР 14.5 ppm K^{-1} . Для образцов с $x = 0.0$ и 0.2 на dilatометрических кривых как на первом, так и на втором цикле нагрева наблюдается ускорение термического расши-

рения на высокотемпературном (выше ~ 723 К) участке. Наблюдаемые особенности dilatометрии образцов в восстановительной атмосфере, скорее всего, связаны с устойчивостью фаз в этих условиях. Так, образец с $x = 0.4$ демонстрирует наибольшую устойчивость в восстановительной атмосфере, и на первом цикле нагрева содержание кислорода в нем снижается до определенного значения, а затем остается постоянным при дальнейшем нагреве и на втором цикле. Образцы с $x = 0.0$ и 0.2 , напротив, склонны к восстановлению в условиях проведения эксперимента, и их отмеченная выше устойчивость при отжиге при 1023 К в среде Ag/H_2 (8%) имеет, скорее всего, кинетический характер.

За исключением отмеченного выше образца с $x = 0.4$ в среде Ag/H_2 , на dilatометрических кривых перовскитов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе и в восстановительной атмосфере наблюдаются низко- (до ~ 923 К на воздухе и ~ 723 К в Ag/H_2) и высокотемпературные участки (табл. 3).

Таблица 3. Величины КТР керамических образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0.0, 0.2$ и 0.4) на воздухе и в атмосфере Ar/H_2

На воздухе			
x	473–923 К	923–1273 К	473–1273 К
0.0	14.9	20.6	17.4
0.2	14.9	18.9	16.7
0.4	15.7	18.0	16.7
В атмосфере Ar/H_2			
x	473–723 К	723–1023 К	473–1023 К
0.0	15.4	23.6	19.9
0.2	15.6	19.8	17.9
0.4	14.5	14.5	14.5

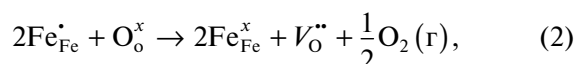
Их наличие связано с эффектом химического расширения из-за уменьшения кислородного содержания фазами при высоких температурах, о чем свидетельствуют более высокие величины КТР на высокотемпературном участке. Необходимо отметить, что значение КТР образца с $x = 0.0$ на воздухе во всем температурном интервале близко к данным [11] (18.5 ppm K^{-1}).

Снижение КТР перовскитов с ростом содержания La^{3+} наблюдается как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере, особенно на высокотемпературном участке (табл. 3). Это связано с отмеченным выше уменьшением содержания Fe^{4+} с ростом степени замещения Sr^{2+} на La^{3+} (x), что приводит к меньшему изменению кислород-

ного содержания перовскитов с ростом температуры и, следовательно, к уменьшению влияния эффекта химического расширения.

Высокотемпературная электропроводность

Температурную зависимость электропроводности керамических образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, где $x = 0.0, 0.2$ и 0.4 , изучали на воздухе и в восстановительной атмосфере Ar/H_2 (8%). На рис. 8 приведена температурная зависимость электропроводности перовскитов, из которой видно, что на воздухе для образцов с $x = 0.0$ и 0.2 наблюдается появление максимума при ~ 850 и ~ 900 К соответственно. Следует отметить, что аналогичное поведение образца с $x = 0.0$ отмечалось в работах [11, 12], авторы связывали этот факт с известными из литературы [18, 19] данными о том, что основными носителями заряда в Fe-содержащих перовскитах являются дырки, локализованные на катионах железа (Fe^{4+} или $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$), причем их концентрация может уменьшаться с ростом температуры благодаря протеканию следующего процесса:



где Fe_{Fe}^x — катион Fe^{3+} в регулярной позиции; $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$ — катион Fe^{4+} в позиции Fe^{3+} ; $V_\text{o}^{\bullet\bullet}$ — вакансия кислорода; O_o^x — ион кислорода в регулярной позиции.

Таким образом, величины электропроводности перовскитов должны явным образом коррелировать с концентрацией катионов Fe^{4+} в них. Поэтому с ростом содержания La^{3+} (x) наблюдается уменьшение обшей электропроводности на воздухе $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ при 1000 К от 8.5 См/см для $x = 0.0$ до 4.3 См/см для $x = 0.4$. Необходимо отметить, что наблюдаемые нами величины электропроводности образца с $x = 0.0$ существенно ниже известных из литературы — 54 См/см при 1023 К [12]. По-видимому, это связано с низкой плотностью полученных нами керамических образцов. Из результатов измерения плотности керамик, использованных для исследования высокотемпературной электропроводности, методом гидростатического взвешивания следует, что для образца с $x = 0.0$ плотность составляет лишь 46% от рентгенографической и растет до 58% для образцов с $x = 0.2$ и 0.4 . Напротив, авторы [12] спекли образцы при высокой температуре (1673 К), следовательно, можно ожидать их более высокой плотности.

В восстановительной атмосфере электропроводность перовскитов с $x = 0.0$ и 0.2 близка (рис. 8) и меньше, чем на воздухе (~ 2.5 См/см при 1000 К), что связано с существенно меньшей концентрацией носителей заряда (Fe^{4+}) в этих условиях. На-

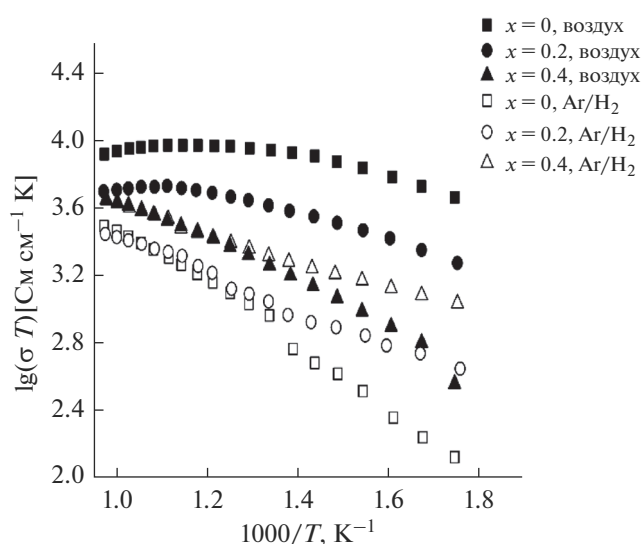
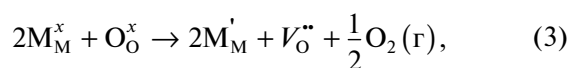


Рис. 8. Аррениусовская зависимость проводимости $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2$ и 0.4) на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 (8%).

против, для образцов с $x = 0.4$ величины электропроводности при высокой температуре на воздухе и в восстановительной атмосфере очень близки и выше, чем для образцов с $x = 0.0$ и 0.2 (4.2 См/см при 1000 К). Вероятно, это связано с упоминаемой в литературе сменой типа проводимости при низком парциальном давлении кислорода 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' — катион Mo^{5+} или Fe^{2+} в позиции Mo^{6+} или Fe^{3+} . Такое поведение наблюдается для $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Понижение средней формальной степени окисления Fe при частичном гетеровалентном замещении Sr^{2+} на La^{3+} в $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ приводит к повышению устойчивости перовскитной фазы в восстановительной атмосфере при высокой температуре, а также оказывает влияние на свойства материала, зависящие от изменения его кислородного содержания с температурой и парциальным давлением кислорода. В результате изученные нами свойства нового двойного перовскита $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ оказываются более привлекательными для его использования в качестве электродного материала среднетемпературного СТОТЭ, чем $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10327).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bastidas D.M., Tao S., Irvine J.T.S. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. № 17. P. 1603. doi 10.1039/b600532b
2. Ruiz-Morales C., Marrero-López D., Canales-Vázquez J., Irvine J.T.S. // RSC Adv. 2011. V. 1. № 8. P. 1403. doi 10.1039/c1ra00284h
3. Su C., Wang W., Liu M. et al. // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. № 14. P. 1. doi 10.1002/aenm.201500188
4. Istomin S.Ya., Ber A.P., Lyskov N.V., Antipov E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 1021. doi 10.1134/S0036023617080095 [Истомин С.Я., Бер А.П., Лысков Н.В., Антипов Е.В. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1023. doi 10.7868/S0044457X17080013]
5. Istomin S.Ya., Morozov A.V., Abdullayev M.M. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. P. 1. doi 10.1016/j.jssc.2017.10.005
6. Liu Q., Dong X.H., Xiao G.L. et al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 48. P. 5478. doi 10.1002/adma.201001044
7. Liu Q., Xiao G.L., Howell T. et al. // ECS Trans. 2011. V. 35. № 1. P. 1357. doi 10.1149/1.3570122
8. Muñoz-García A.B., Bugaris D.E., Pavone M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 15. P. 6826. doi 10.1021/ja300831k
9. Goodenough J.B., Huang Y.H. // J. Power Sources. 2007. V. 173. P. 1. doi 10.1016/j.jpowsour.2007.08.011
10. Wei T., Zhang Q., Huang Y.H., Goodenough J.B. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 1. P. 225. doi 10.1039/C1JM14756K
11. Pan X., Wang Zh., He B. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 4108. doi 10.1016/j.ijhydene.2013.01.121
12. Song Y., Zhong Q., Tanb W., Pan C. // Electrochim. Acta. 2014. V. 139. P. 13. doi 10.1016/j.electacta.2014.07.022
13. Song Y., Zhong Q., Wang D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 34. P. 22266. doi 10.1016/j.ijhydene.2017.04.216
14. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-86-748. 2000
15. Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210. doi 10.1107/S0021889801002242
16. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. № 1. P. 178.
17. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763. doi 10.1016/0022-3697(85)90001-0
18. Markov A.A., Patrakeeve M.V., Savinskaya O.A. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 1–6. P. 99. doi 10.1016/j.ssi.2007.12.037
19. Markov A.A., Savinskaya O.A., Patrakeeve M.V. et al. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 4. P. 799. doi 10.1016/j.jssc.2008.12.026
20. Merkulov O.V., Markov A.A., Patrakeeve M.V. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. P. 447. doi 10.1016/j.jssc.2017.11.008