

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.7:546.03

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

© 2017 г. С.Я. Истомин*, А.П. Бер*, Н.В. Лысков**, Е.В. Антипов*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Россия, 119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

**Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432 Московская обл.,
Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1

E-mail: istomin@icr.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.11.2017 г.

Впервые синтезированы новые сложные оксиды состава $\text{Pr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.5+x}(\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25})_{0.5-x}\text{O}_3$, $0.0 \leq x \leq 0.1$, $0.42 \leq y \leq 0.8$ со структурой ромбически искаженного перовскита. Изучены термическое расширение и электропроводящие свойства новых фаз в области температур 100–900°C. Из полученных данных следует, что тонкие пленки изученных оксидов могут рассматриваться в качестве электродных материалов симметричного твердооксидного топливного элемента.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, твердооксидные топливные элементы, высокотемпературные свойства

DOI: ...

Сложные оксиды состава $\text{ABO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита, обладающие смешанной (электронной и кислород-ионной) проводимостью, привлекают внимание исследователей благодаря возможности их использования в качестве материалов различных высокотемпературных электрохимических устройств: кислород-сепарирующих мембран, высокотемпературных датчиков кислорода, а также электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ представляют собой один из наиболее перспективных типов электрохимических генераторов энергии для создания энергоустановок различной мощности (от кВт до МВт) с высоким КПД благодаря возможности использования различного углеводородного топлива, а также высоким скоростям протекания электродных процессов [1–4]. Одним из направлений современного развития технологии ТОТЭ является разработка так называемых симметричных ТОТЭ, где наряду с традиционно используемыми твердыми электролитами $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ (YSZ) или $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (GDC) в качестве электродов выступает один и тот же по химическому составу материал, выполняющий одновременно анодную и катодную электрохимические функции. В частности, использование одинаковых по химическому составу и микроструктуре материалов катода и анода снижает энергозатраты при

изготовлении ТОТЭ за счет уменьшения количества стадий термообработки при его производстве [5, 6]. Требования к электродному материалу симметричного ТОТЭ достаточно жесткие и включают химическую устойчивость в окислительной и восстановительной атмосферах, высокую электропроводность в атмосфере катодных и анодных газов, каталитическую активность в реакции восстановления кислорода и окисления топлива, близость коэффициентов термического расширения (КТР) электродного материала и электролита, химическую инертность по отношению к электролиту [6].

В качестве перспективных материалов симметричного ТОТЭ рассматриваются различные перовскиты, содержащие катионы 3d-металлов начала ряда, такие как Ti, Cr, Mn, Fe, а также Mo. В качестве примеров можно привести оксиды $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) [7], $\text{SrFe}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, B = Ti, Zr, V, Nb, Cr, W [8], $\text{La}_{-0.3}\text{Sr}_{-0.7}\text{Cr}_{-0.3}\text{Fe}_{-0.7}\text{O}_{3-\delta}$ [9, 10]. Особый интерес в последнее время привлекает молибденсодержащий двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$. Этот оксид демонстрирует очень высокую электропроводность как на воздухе, так и в водороде, составляющую 550 и 310 См/см при 780°C соответственно, а также высокую удельную мощность в симметричном ТОТЭ, достигающую 835 мВт/см² при 900°C [11, 12]. Недостатком данного материала является химическая активность по отношению к материалу электролита на

основе YSZ, что связано с присутствием в его составе крупного основного щелочноземельного катиона Sr^{2+} .

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование высокотемпературного термического расширения и электропроводности молибденсодержащих перовскитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.5+y}(\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25})_{0.5-x}\text{O}_3$, $0.42 \leq x \leq 0.8$, $0.0 \leq y \leq 0.1$. Выбор такого катионного состава диктовался необходимостью наличия в В-подрешетке перовскита катионов Mo, обеспечивающих высокую электрокаталитическую активность в реакции окисления водорода. Наличие катионов Fe в составе оксида связано с каталитической активностью железосодержащих перовскитов в реакции восстановления кислорода. Также мы считали необходимым провести замену крупного катиона основного Sr^{2+} на меньшие по размеру кислотные катионы РЗЭ и Ca^{2+} с целью уменьшения химической активности материала по отношению к электролиту на основе YSZ. В качестве катиона РЗЭ был выбран катион празеодима, так как хорошо известно, что среди перовскитов, содержащих РЗЭ катионы, Pr-содержащие перовскиты обладают наиболее высокой проводимостью и электрокаталитической активностью [13]. Наконец, с целью уменьшения средней формальной степени окисления В-катиона из-за присутствия в составе оксида высокозарядного катиона молибдена (Mo^{6+}) в состав В-подрешетки перовскита были введены катионы Mg^{2+} , для которых характерна октаэдрическая координация в кислородном окружении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов состава $\text{Pr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.5+x}(\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25})_{0.5-x}\text{O}_3$, $0.0 \leq x \leq 0.1$, $0.42 \leq y \leq 0.8$, проводили керамическим методом. Для этого осуществляли отжиг стехиометрических смесей исходных веществ при температуре 1300°C в течение 72 ч на воздухе с несколькими промежуточными перетираниями. В качестве исходных веществ использовали оксиды Pr_6O_{11} (марки R-O), MgO (ч.д.а.), CaCO_3 (ч.д.а.), Fe_2O_3 (ч.д.а.) и CaMoO_4 . Последнюю фазу синтезировали путем соосаждения при смешении насыщенных растворов солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.).

Фазовый состав полученных образцов был исследован при помощи метода рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при комнатной температуре.

Исследование высокотемпературного термического расширения новых фаз проводили на керамических образцах цилиндрической формы

(диаметр 6–8 мм, длина 4.8–5.2 мм) при помощи дилатометра Netzsch DIL402 C в температурном интервале $25\text{--}900^\circ\text{C}$ на воздухе и в Ar/H_2 (8%).

Термогравиметрические эксперименты проводили при помощи термоанализатора Netzsch STA 449C в атмосфере искусственного воздуха (20% O_2 , 80% Ar) и Ar/H_2 (8%) в температурном интервале от 25 до 800°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с помощью потенциостата P-30S (ООО «Элинс», Россия) в режиме циклической развертки потенциала в интервале от -50 до 50 мВ со скоростью 20 мВ/с. Измерения проводили в интервале температур от 100 до 900°C как на воздухе, так и при варьировании парциального давления кислорода от 0.21 до 0.0002 атм. Образцы для измерений представляли собой плотноспеченную керамику цилиндрической формы (диаметр 8 мм, высота ~ 12 мм). Потенциальные контакты формировали на боковой поверхности образца с помощью платиновой пасты. Организацию токовых контактов осуществляли нанесением платиновой пасты на торцевые поверхности цилиндра. После этого образец сушили при 100°C в течение 1 ч и отжигали при 900°C в течение 5 ч для полного удаления органических составляющих пасты. Температуру контролировали с помощью Pt-Pt/Rh-термопары, расположенной вблизи образца. Парциальное давление кислорода определяли потенциометрическим датчиком кислорода на основе стабилизированного ZrO_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РФА образца состава $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_3$, синтезированного при 1300°C с финальным отжигом в течение 72 ч, показал, что он содержит в качестве основной фазы со структурой ромбически искаженного перовскита с параметрами элементарной ячейки $a = 5.5625(3)$, $b = 7.773(1)$, $c = 5.4705(3) \text{ \AA}$, а также примесную фазу CaMoO_4 (ICDD PDF 29–0351) в количестве $\sim 10\%$ (рис. 1). Дальнейшее увеличение продолжительности отжига не привело к исчезновению примесной фазы. Анализ катионного состава перовскитной фазы при помощи метода ЛРСА в сканирующем электронном микроскопе выявил, что ее состав отвечает следующему соотношению между катионами: $\text{Pr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mo} : \text{Mg} = 26(1) : 24(1) : 26.2(8) : 14(1) : 10(2)$, что в пределах двух стандартных отклонений соответствует расчетному соотношению $\text{Pr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mo} : \text{Mg} = 25 : 25 : 25 : 12.5 : 12.5$. Учитывая наличие примесной фазы CaMoO_4 , нами было принято решение провести синтез образцов, которые в исходной смеси

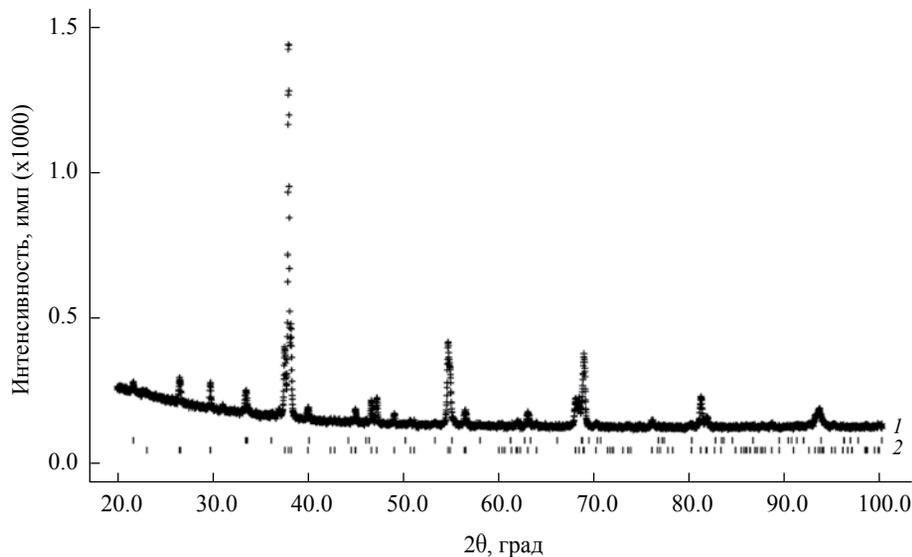


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_3$. Под дифрактограммой штрихами отмечено положение рефлексов фаз (CaMnO_4 , ICDD PDF 29–0351) (1) и новой фазы со структурой перовскита (2).

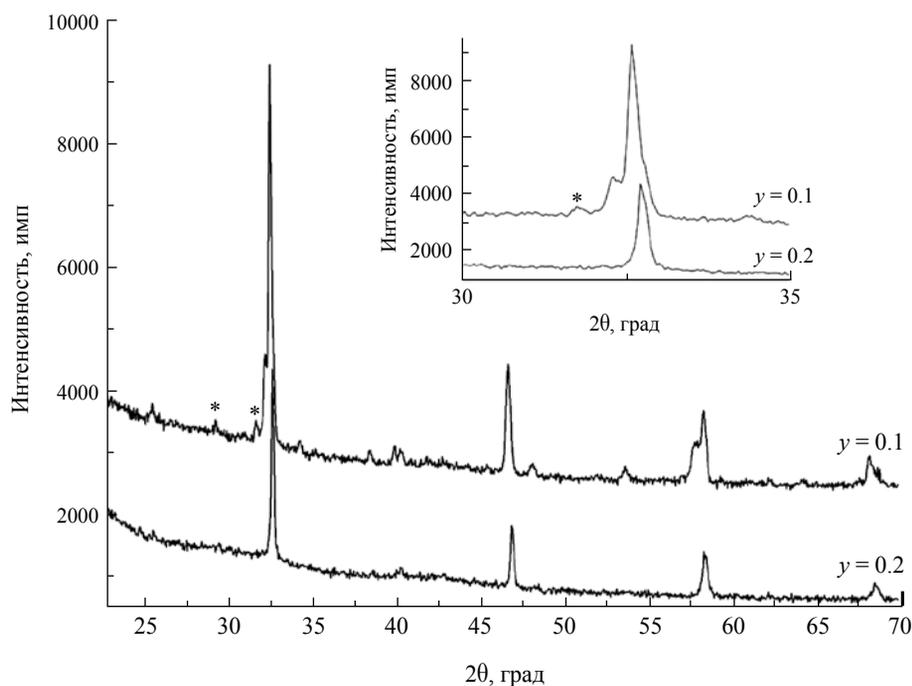


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{Pr}_{0.5-y}\text{Ca}_{0.5+y}\text{Fe}_{0.6}(\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})_{0.4}\text{O}_3$, $y = 0.1$ и 0.2 . Звездочкой обозначены рефлексы, относящиеся к примесям. На вставке показаны наиболее интенсивные отражения в диапазоне углов 2θ 30° – 35° .

содержат меньшее количество CaMoO_4 . В результате был получен однофазный образец состава, отвечающего формуле $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_3$, рентгенограмма которого не содержала рефлексов примесных фаз. Параметры элементарной

ячейки перовскитной фазы в этом образце составили: $a = 5.553(4)$, $b = 7.767(5)$, $c = 5.467(3)$ Å.

С целью исследования области гомогенности полученного нового перовскита был проведен синтез образцов с варьируемым содержанием железа в соответствии с формулой $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.5+x}$

(Mg_{0.5}Mo_{0.5})_{0.5-x}O₃, $x = 0.1-0.3$ с шагом $\Delta x = 0.1$. В результате однофазным был получен лишь образец с $x = 0.1$. Параметры элементарной ячейки перовскитной фазы в нем составили: $a = 5.5372(6)$, $b = 7.745(1)$, $c = 5.4527(5)$ Å. По сравнению с составом $x = 0$, происходит уменьшение объема элементарной ячейки перовскита V от 235.79(2) до 233.84(2) Å³, что связано главным образом со снижением содержания катионов Mg²⁺ в составе перовскитной фазы ($r(\text{Mg}^{2+}) = 0.72$ Å, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645$ Å, $r(\text{Mo}^{6+}) = 0.60$ Å для КЧ = 6 [14]).

Нами был проведен синтез образцов с варьируемым соотношением Pr: Ca, состав которых отвечает формуле Pr_{0.5-y}Ca_{0.5+y}Fe_{0.5+x}(Mg_{0.5}Mo_{0.5})_{0.5-x}O₃, $-0.3 \leq y \leq 0.3$, для двух серий образцов с разным содержанием железа ($x = 0$ и 0.1). РФА показал, что однофазный образец в случае Pr_{0.5-y}Ca_{0.5+y}Fe_{0.5}(Mg_{0.5}Mo_{0.5})_{0.5}O₃ был получен лишь при $y = 0.1$. Для образцов, обогащенных празеодимом ($-0.3 \leq y < 0$) были получены неоднородные образцы, содержащие в качестве примеси CaMoO₄. На дифрактограммах образцов с более высоким содержанием кальция ($0.1 < y \leq 0.3$) наблюдалось присутствие рефлекса с межплоскостным расстоянием $d \approx 2.81$ Å и интенсивностью ~5%, который нам не удалось отнести ни к одной из известных фаз. Для богатых празеодимом ($-0.3 \leq y < 0$) образцов Pr_{0.5-y}Ca_{0.5+y}Fe_{0.6}(Mg_{0.5}Mo_{0.5})_{0.4}O₃ были получены неоднородные образцы. В случае образцов с высоким содержанием кальция удалось получить однофазный образец лишь для состава с $y = 0.2$. Дифрактограмма образца с $y = 0.1$ содержала помимо фазы со структурой ромбически искаженного перовскита также слабые отражения с межплоскостными расстояниями $d \approx 2.81$ Å ($I \approx 4\%$) и $d \approx 3.04$ Å ($I \approx 4\%$) (рис. 2). Как видно из врезки на рис. 2, расщепление субъячеечных рефлексов перовскита существенно меньше в случае образца с $y = 0.2$. Это означает, что искажение кристаллической структуры перовскита в этом случае существенно меньше. К сожалению, близость субъячеечных параметров существенно затрудняет индентификацию дифрактограммы образца с $y = 0.2$, и для достоверного установления симметрии кристаллической структуры перовскитной фазы требуется применение метода электронной дифракции.

Высокотемпературное термическое расширение образцов Pr_{0.52}Ca_{0.48}Fe_{0.52}Mg_{0.26}Mo_{0.22}O₃ и Pr_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.6}Mg_{0.2}Mo_{0.2}O₃ на воздухе и в восстановительной атмосфере (Ar/H₂, 8%) было изучено при помощи дилатометрии. На рис. 3 приведены температурные зависимости относительного удлинения образцов на воздухе и в Ar/H₂. Видно, что для образцов наблюдается различное поведение как на воздухе, так и в восстановительной

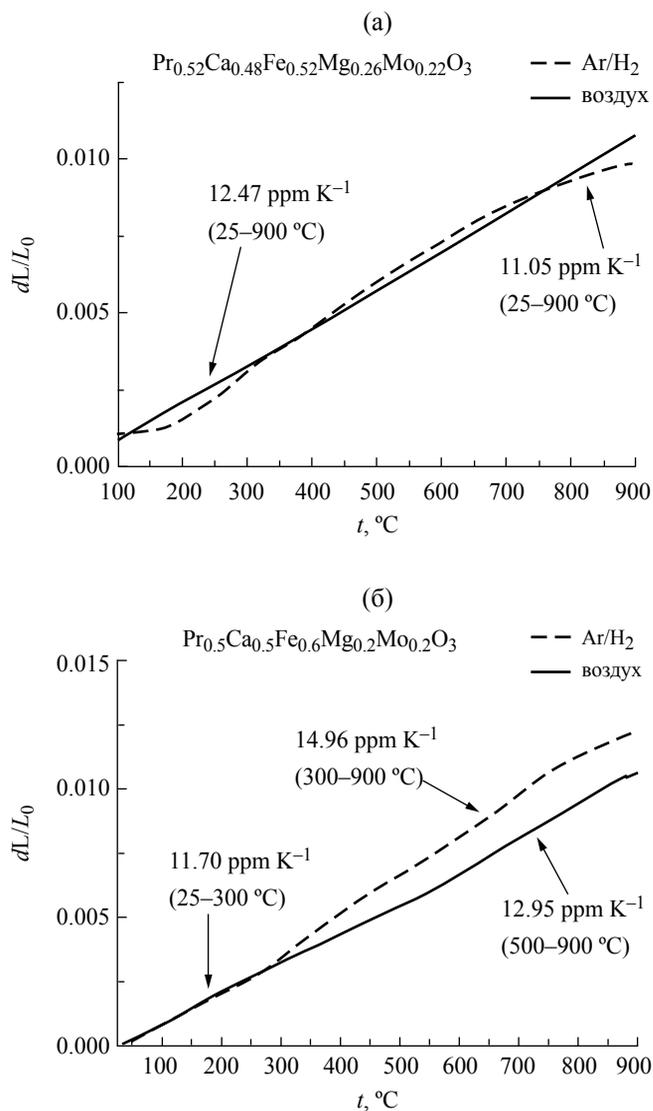


Рис. 3. Температурная зависимость относительного удлинения образцов Pr_{0.52}Ca_{0.48}Fe_{0.52}Mg_{0.26}Mo_{0.22}O₃ (а) и Pr_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.6}Mg_{0.2}Mo_{0.2}O₃ (б) на воздухе и в Ar/H₂.

атмосфере. Так, кривая относительного удлинения керамического образца Pr_{0.52}Ca_{0.48}Fe_{0.52}Mg_{0.26}Mo_{0.22}O₃ на воздухе линейна во всем изученном температурном интервале, и рассчитанный линейный КТР составляет 12.47 ppm K⁻¹. Для образца Pr_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.6}Mg_{0.2}Mo_{0.2}O₃ на кривой относительного удлинения на воздухе присутствуют два участка (рис. 4). В низкотемпературной части (25–500 °C) КТР составляет 11.70 ppm K⁻¹ и возрастает до 12.95 ppm K⁻¹ при переходе в высокотемпературную область (500–900 °C). Наличие этих двух участков, вероятнее всего, связано с эффектом химического расширения из-за частичной потери кислорода образцом при высоких температурах.

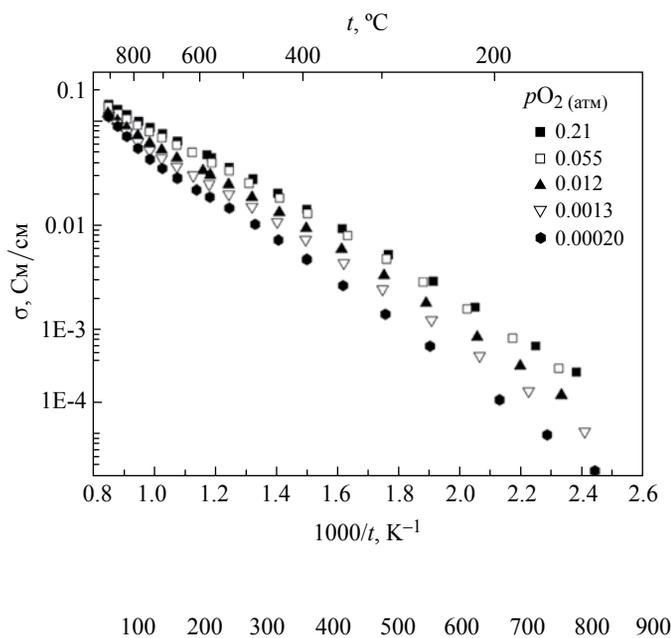
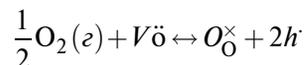


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности образца $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_3$ при различных парциальных давлениях кислорода.

Особенно ярко данный эффект проявляется для этого образцов восстановительной атмосфере. Из рис. 3б видно, что в восстановительной атмосфере наблюдается возрастание КТР образца $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_3$ уже при температуре 300°C . КТР существенно повышается в восстановительной атмосфере до 14.96 ppm K^{-1} в температурном интервале $300\text{--}900^\circ\text{C}$. Это также связано с уменьшением содержания кислорода в образце и соответственно с восстановлением части катионов железа в водород. Такое поведение менее выражено в случае образца с меньшим содержанием железа $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_3$ (рис. 3а). Необходимо отметить, что в Ar/H_2 не происходит полного восстановления перовскитных фаз и образцы остаются однофазными после дилатометрического эксперимента с конечной температурой 900°C . Термогравиметрия образца $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_3$ в смеси Ar/H_2 (8%) показала, что при $t > 500^\circ\text{C}$ происходит уменьшение его массы благодаря частичной потере кислорода, а расчетная величина кислородного содержания при 900°C отвечает формуле $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_{2.90}$. Наблюдаемые закономерности изменения высокотемпературных свойств образцов, вероятнее всего, связаны с разным содержанием катионов железа в них, а также с более высокой степенью окисления железа в образце $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_3$.

Температурная зависимость электропроводности керамического образца $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_3$ при различных парциальных давлениях кислорода ($p\text{O}_2$) приведена на рис. 4. Величина электропроводности образца увеличивается при повышении $p\text{O}_2$ и составляет 0.11 См/см ($p\text{O}_2 = 0.0002 \text{ атм}$) и 0.15 См/см ($p\text{O}_2 = 0.21 \text{ атм}$) при 900°C . Такое поведение свидетельствует о том, что основными носителями заряда являются дырки, генерацию которых можно описать следующим квазихимическим уравнением:



Температурные зависимости электропроводности для $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_3$, построенные в аррениусовских координатах, демонстрируют линейное термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур. Расчетные величины кажущейся энергии активации (E_a) уменьшаются с повышением парциального давления кислорода от 0.44 эВ ($p\text{O}_2 = 0.0002 \text{ атм}$) до 0.33 эВ ($p\text{O}_2 = 0.21 \text{ атм}$).

В заключение можно сделать вывод, что полученные нами новые перовскиты имеют величины КТР, близкие к КТР традиционно используемых высокотемпературных ТОТЭ твердых электролитов YSZ (10.5 ppm K^{-1}) и GDC (12.5 ppm K^{-1}), обладают устойчивостью в восстановительной и окислительной атмосферах. Результаты исследования высокотемпературной электропроводности $\text{Pr}_{0.52}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.26}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_3$ показывают, что данный оксид демонстрирует относительно невысокие величины электропроводности, что связано, вероятнее всего, с низкой формальной степенью окисления железа в нем (+3.15). Учитывая, что носителями заряда в перовскитах, содержащих катионы $3d$ -металлов, являются дырки (в данном случае катионы Fe^{4+}), можно предположить, что низкая электропроводность связана с небольшой концентрацией носителей заряда. Для ее повышения необходимо увеличить концентрацию Fe^{4+} , что может быть достигнуто путем гетеровалентного замещения катионов Pr^{3+} на Ca^{2+} в данном перовските. Другим объяснением может служить наличие в составе перовскита катионов s -металла Mg^{2+} , присутствие которых прерывает пути движения носителей заряда. Тем не менее величина электропроводности $\sim 0.1 \text{ См/см}$ является приемлемой для применения данных оксидов в качестве электродного материала в симметричном ТОТЭ в случае их использования в виде тонких пленок [6].

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
2. Larminie J. C., Dicks A. Fuel Cell Systems Explained. N.Y.: Wiley, 2003. 418 p.
3. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications / Eds Singhal S. C., Kendall K. Oxford: Elsevier, 2003. 405 p.
4. Истомина С. Я., Антипов Е. В. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 7. С. 686.
5. Su C., Wang W., Liu M. et al. // Adv. Energy Mater. 2015. 1500188.
6. Ruiz-Morales J. C., Marrero-Lopez D., Canales-Vazquez J. et al. // RSC Adv. 2011. V. 1. P. 1403.
7. Bastidas D. M., Tao S. W., Irvine, J. T. S. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 1603.
8. Fernández-Ropero A. J., Porras-Vázquez J. M., Cabeza A. et al. // J. Power Sour. 2014. V. 249. P. 405.
9. Zhou Q., Yuan C., Han D. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 133. P. 453.
10. Chen M., Paulson S., Thangadurai V. et al. // J. Power Sour. 2013. V. 236. P. 68.
11. Liu Q., Dong X. H., Xiao G. L. et al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 5478.
12. Liu Q., Xiao G. L., Howell T. et al. // ECS Trans. 2011. V. 35. P. 135.
13. Ishihara T., Kudo T., Matsuda H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 5. P. 1519.
14. Shannon R. D. // Acta Crystallorg. 1976. V. 32A. P. 751.