

УДК 621.352.6+544.228+537.31/.32

Е.А. Чижова, М.В. Морозов, С.В. Шевченко

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОТЭ НА БАЗЕ КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Исследовано влияние дефицита катионов на термические и электротранспортные свойства слоистого феррокобальтита неодима-бария как перспективного материала для создания катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: ТОТЭ, электродные материалы, слоистые перовскиты, электропроводность, термо-ЭДС, термическое расширение.

E.A. Chizhova, M.V. Marozov, S.V. Shevchenko

CATHODE MATERIALS FOR INTERMEDIATE-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS BASED ON LAYERED PEROVSKITES WITH CATIONOC DEFICIENCY

The effect of the deficiency of cations on thermal and electrical transport properties of layered ferrocobaltitis of neodymium-barium as promising material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells has been studied.

Keywords: SOFC, electrodic materials, layered perovskites, electroconductivity, thermo-EMF, thermal expansion.

В настоящее время в связи с истощением доступных ресурсов углеводородного топлива, ухудшением экологической ситуации за счет использования низкоэффективных способов получения электроэнергии, возрастающими запросами промышленности все большее значение приобретает поиск новых альтернативных источников энергии [1]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются эффективными и экологичными устройствами, генерирующими электрическую энергию непосредственно из химической энергии топлива, что обуславливает высокий коэффициент их полезного действия. ТОТЭ состоит из кислородионпроводящего (либо протон-проводящего) твердого электролита и двух электродов, которые изготавливаются из сложных оксидов металлов, имеющих высокую электропроводность, сопоставимый с твердым электролитом коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР),

термически стабильных и не взаимодействующих с твердым электролитом. В качестве одних из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ, обеспечивающих их улучшенную работу, в настоящее время рассматриваются слоистые перовскитоподобные оксиды [2]. Безусловными достоинствами слоистых кобальтитов редкоземельных элементов (РЗЭ)-бария как катодных материалов ТОТЭ является их высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода [3]. Однако использование этих соединений на практике ограничено высокими значениями коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) ($\approx(15 - 29) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3]), которые значительно превышают величины КЛТР обычно используемых в ТОТЭ твердых электролитов (ТЭ) ($\approx(10-13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4]), что приводит к низкой термомеханической совместимости электродов и электролита. Варьировать свойства двойных перовскитов, в том числе теплофизические, к которым относят КЛТР, можно путем изменения их катионного состава как за счет замещения катионов в А- и В- подрешетке их структуры [5], так и за счет создания в них дефицита катионов. В настоящей работе исследовано влияние дефицита катионов в А- подрешетке комплекснозамещенного по В-подрешетке кобальтита неодима-бария состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Образцы состава $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали по стандартной керамической технологии из оксидов неодима, железа (III), меди (II), кобальта (II, III) и карбоната бария квалификации не ниже (ч), которые в стехиометрических соотношениях смешивали в мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 1 ч) в среде этанола, прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Затем образцы подвергали повторному помолу, прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм и спекали на воздухе при 1273 К в течение 10 ч.

Полученные образцы, согласно результатам рентгенофазового анализа, были однофазны и имели структуру, характерную для слоистого перовскита, параметры которой составляли $a = 0,3914 \dots 0,3927$ нм, $c = 0,7697 \dots 0,7727$ нм и при создании дефицита катионов мало изменялись. Кажущаяся плотность, рассчитанная по геометрическим размерам и массе

образцов, изменялась в пределах 6.06–6.39 г/см³, увеличиваясь при создании до 5 мол. % дефицита катионов бария или неодима, что свидетельствует о том, что такое варьирование катионного состава феррокобальтита неодима-бария приводит к улучшению спекаемости образцов. Относительная плотность образцов составила 90–95 % от рентгенографической. Открытая пористость, определенная по водопоглощению, составила 2–6 %, при этом наибольшей открытой пористостью характеризовался базовый образец.

Согласно данным термического анализа, проведенного при помощи термоаналитической системы TGA/DSC–1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К, порошки изученных катиондефицитных перовскитов были стабильны на воздухе вплоть до температур 685–735 К, выше которых наблюдалась незначительная потеря массы ($\approx 0,3$ – $0,5$ %), обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода (δ). Наибольшая потеря массы и наименьшая температура начала выделения кислорода наблюдалась для стехиометрического состава NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} . Таким образом, создание дефицита катионов в А-подрешетке структуры феррокобальтита неодима-бария приводит к росту термической стабильности изученных слоистых перовскитов.

На температурной зависимости относительного удлинения образца NdBa_{0,95}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} в изученном интервале температур 300–1000 К не наблюдалось аномалий, а среднее значение коэффициента линейного термического расширения составило $15,9 \cdot 10^{-6}$ К, что ниже, чем значение КЛТР базового образца более низкой плотности, изученного в [5].

Электрическая проводимость катиондефицитных перовскитов на базе NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} , измеренная на воздухе четырехконтактным методом, с ростом температуры увеличивалась от 0,206–0,461 См/см при комнатной температуре до 39,1–62,6 См/см при температурах 990–1050 К, при которых температурная зависимость электропроводности меняет свой характер с полупроводникового на металлический, что, вероятно, связано с выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Наибольшее значение электропроводности наблюдалось для состава Nd_{0,95}BaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} . Коэффициент термо-ЭДС образцов, измеренный относительно серебра, во всем изученном интервале температур был положительным, что свидетельствует о том, что основными носите-

лями заряда в них являются «дырки», т.е. изученные слоистые перовскиты являются проводниками *p*-типа. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС вблизи 935–1050 К наблюдается минимум, связанный с теми же причинами, что и аномалия электропроводности. Следует отметить, что подобные аномалии наблюдали и для твердых растворов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ с замещением бария магнием [5], однако в нашем случае аномалии смещены в сторону более высоких температур как относительно полученных в [5], так и относительно температур начала потери массы порошков изученных катиондефицитных перовскитов, что, вероятно объясняется низкой пористостью керамических образцов, что приводит к затруднению кислородного обмена. В пользу данного объяснения говорит тот факт, что для образца с более высокой пористостью состава $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (пористость 16 %) аномалия на температурной зависимости удельной электропроводности наблюдается при более низкой температуре ($T = 790$ К), чем для более плотного образца (пористость 4 %) того же состава ($T = 1030$ К) и гораздо ближе к температуре начала потери массы порошком ($T = 710$ К). Коэффициент термо-ЭДС с ростом температуры уменьшался от 91,5–204 мкВ/К при температуре 350 К до 43,5–60,3 мкВ/К при температуре минимума.

Известно, что электротранспортные свойства слоистых перовскитов могут быть описаны в рамках модели поляронов малого радиуса, при этом температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-ЭДС можно описать уравнениями $\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E_{\sigma}/kT)$, $S = (k/e) \cdot (-E_S/kT + B)$, где $E_{\sigma} = E_S + E_m$ и E_S – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно, причем E_S является энергией возбуждения носителей заряда – поляронов, а E_m – энергией активации их переноса. Энергия активации проводимости E_{σ} , рассчитанная из прямолинейных участков зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ для изученных перовскитов составила 0,267–0,308 эВ, при этом наименьшим значением характеризовался образец состава $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. Наибольшая энергия возбуждения носителей заряда в 0,087 эВ наблюдалась для образца, имеющего 10 мол. % дефицита катионов бария, при этом образец данного состава характеризовался также минимальной энергией активации миграции носителей заряда в 0,194 эВ. В целом, дефицит

катионов в А-подрешетке фазы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ снижал энергозатраты при переносе заряда в его структуре, что в большей степени проявлялось в уменьшении энергии переноса носителей заряда («дырок»).

На основании экспериментально полученных значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС были рассчитаны значения взвешенной подвижности носителей заряда (μ_v) в катиондефицитной керамике на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, которая в интервале температур 400–700 К составила 0,1–0,8 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, при этом подвижность носителей заряда в образцах с дефицитом катионов неодима была выше, чем в базовом и барий-дефицитных образцах, и с увеличением температуры росла. При помощи уравнения $\sigma = e \cdot n \cdot \mu_v$, где e – заряд электрона, были рассчитаны значения концентрации носителей заряда («дырок») в изученных слоистых перовскитах (n). Установлено, что концентрация носителей заряда в интервале температур 400–700 К изменялась в пределах $(2\text{--}26) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, экспоненциально возрастая с ростом температуры. Так, например, при температуре 500 К концентрация носителей заряда в образцах с 5 %-ным дефицитом бария и неодима составила $\approx 9,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что на 20 % выше, чем в базовом образце.

Таким образом, создание дефицита катионов в А-подрешетке кислороддефицитного слоистого перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ не приводит к изменению его структуры, однако повышает термическую стабильность, снижая энергозатраты при электропереносе. Создание до 5 мол. % дефицита катионов бария или неодима приводит к росту значений удельной электрической проводимости и концентрации носителей заряда.

Полученные в работе катиондефицитные феррокобальтиты неодима-бария обладают улучшенными по сравнению с базовой фазой функциональными характеристиками и могут рассматриваться как перспективные катодные материалы среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Список литературы

1. Role of sustainable heat sources in transition towards fourth generation district heating – A review / A.M. Jodeiri, M.J. Goldsworthy, S. Buffa, M. Cozzini // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – Vol. 158. – P. 112156.

2. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, D.S. Kharytonau, D.A. Medvedev // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, № 1. – P. 141.
3. Kim J.–H., Manthiram A. Layered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective // *J. Mater. Chem.* – 2015. – Vol. 3. – P. 24195–24210.
4. Kharton V., Marques F., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 174, № 1–4. – P. 135.
5. Electrical transport and thermal properties of $NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$) solid solutions / E.A. Chizhova, A.I. Klyndyuk, Ya.Yu. Zhuravleva, S.V. Shevchenko // *Glass Physics and Chemistry*. – 2023. – Vol. 49, № 1. – P. 57–62.

Об авторах

Чижова Екатерина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Физическая, коллоидная и аналитическая химия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: chizhova@belstu.by

Морозов Максим Валерьевич – студент III курса факультета химической технологии и техники, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: wozmor@mail.ru

Шевченко Светлана Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физическая, коллоидная и аналитическая химия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: shevchenko@belstu.by