

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 2, 2022

Седьмая Всероссийская конференция с международным участием
“Топливные элементы и энергоустановки на их основе”

С. И. Бредихин, В. В. Иванов, В. В. Хартон 53

Повышение электрохимической активности катода $\text{Pb}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ методом лазерной модификации профиля границы электрод/электролит

Н. В. Лысков, М. З. Галин, Ф. С. Напольский, Г. Н. Мазо 54

Operando рентгенофазовый анализ микротрубчатой мембраны $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Б. В. Волошин, Н. В. Булина, М. П. Попов, А. П. Немудрый 61

Структура и транспортные характеристики монокристаллических и керамических твердых электролитов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Е. Е. Ломонова, Д. А. Агарков, М. А. Борик, Г. М. Кораблёва, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицына, М. Н. Маякова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, Н. Ю. Табачкова, Е. И. Чернов 66

Изготовление и электрохимические характеристики ТОТЭ на основе несущих двухслойных анодных подложек, полученных методом литья на движущуюся ленту

Е. А. Агаркова, О. Ю. Задорожная, И. Н. Бурмистров, Д. А. Агарков, А. А. Соловьев, А. В. Шипилова, М. Н. Левин, Ю. К. Непочатов, С. И. Бредихин 76

Смешанная ионно-электронная проводимость флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ в восстановительных условиях

А. И. Иванов, С. И. Бредихин, В. В. Хартон 85

Биметаллические алкоксокомплексы рения, кобальта и никеля как прекурсоры для получения сплавов

Е. С. Куликова, О. В. Чернышова, Д. В. Иордан, И. А. Михеев, Д. В. Дробот 95

УДК 544.6

СЕДЬМАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ “ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ”

DOI: 10.31857/S0424857022020049

Седьмая Всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе” и Четвертая Школа молодых ученых “Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе” были проведены с 27 сентября по 01 октября 2020 г. на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук, г. Черноголовка.

Конференция предоставила возможности для широкого обсуждения современного состояния и перспектив исследований в области создания элементной базы и новых материалов топливных элементов (ТЭ), изготовления и испытаний топливных элементов и батарей на их основе, разработки энергоустановок различных типов и их применения. На конференции обсужден обширный спектр фундаментальных проблем, включая процессы переноса заряда и протекания окислительно-восстановительных реакций в электродах ТЭ; получение и свойства новых материалов со смешанной ионно-электронной и преобладающей ионной проводимостью; структура и свойства композиционных анодов; материалы интерконнекторов и защитные покрытия; импедансная спектроскопия; исследования самодиффузии анионов кислорода в материалах с ионно-электронной проводимостью; конструкции ячеек топливных элементов; технологии изготовления ячеек и их характеристики; тонкопленочные технологии.

В работе конференции приняли участие ведущие ученые и специалисты из 16 институтов РАН, 15 университетов, 6 научных центров и 8 промышленных предприятий и инновационной компании Российской Федерации, а также представители ведущих зарубежных институтов и университетов, проводящих исследования в области топливных элементов, в том числе, представители Австрии, Португалии, Республики Корея, Южной Африки и Республики Беларусь. Всего в работе Конференции приняло участие более 140 ведущих ученых и специалистов. Участниками было представлено 64 устных доклада, по

причине очно-дистанционного формата короткие доклады (7 мин на доклад и 3 мин – на вопросы участников) выступили в качестве замены стендовых.

Стоит отметить большой вклад молодых исследователей и студентов в работу конференции. В рамках Конференции была проведена Четвертая Школа молодых ученых “Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе”. На Четвертой Школе молодых ученых ведущими учеными были прочитаны 11 лекций, а слушателями Четвертой Школы молодых ученых стали 67 молодых ученых в возрасте до 35 лет.

Оргкомитет Седьмой Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе” и Четвертой Школы молодых ученых “Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе” выражает благодарность за финансовую поддержку Генеральному спонсору: ООО “Инновационные энергетические системы” (“ИНЭСИС”) – частной российской компании, входящей в крупнейший в России агропромышленный комплекс Группу Компаний “ЭФКО”, а также спонсорам: Российскому научному фонду (Грант РНФ 17-79-30071), поддержавшему проведение Четвертой Школы для молодых ученых “Современные аспекты высокоэффективных твердооксидных топливных элементов и энергоустановок на их основе”; AVL LIST GmbH – крупнейшей в мире независимой компании по разработке, расчетному моделированию и испытательным системам силовых установок; ООО “Сигм плюс инжиниринг”, предлагающей решения для задач по управлению потоками газов и жидкостей.

Особые слова благодарности адресованы членам локального Оргкомитета конференции и всем ее участникам.

От имени Оргкомитета

С. И. Бредихин, В. В. Иванов, В. В. Хартон

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТОДА $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПРОФИЛЯ ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ¹

© 2022 г. Н. В. Лысков^{а, *}, М. З. Галин^а, Ф. С. Напольский^б, Г. Н. Мазо^с

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бГосударственный университет “Дубна”, Инжиниринговый центр,
ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

^сМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, ГСП-1, 119992 Россия

*e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 09.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Изучено влияние топологии поверхности твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC), сформированной методом лазерной обработки, на электрохимическую активность катодного материала $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PLCO) в реакции восстановления кислорода. Показано, что оптимальной с точки зрения достижения высокой электрохимической активности является упорядоченная столбчатая структура GDC с глубиной профиля рельефа около 11–12 мкм. Установлено, что при переходе от исходной поверхности твердого электролита GDC к ее модифицированному варианту наблюдается двукратное снижение величины поляризационного сопротивления катодного материала PLCO (от 0.87 Ом см² (исходный образец) до 0.40 Ом см² (модифицированная поверхность GDC) при температуре 700°C на воздухе). На основании полученных данных применение метода лазерной обработки для формирования заданной топологии границы электрод/электролит можно рассматривать как эффективный технологический способ, позволяющий повысить электрохимическую производительность твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ).

Ключевые слова: купрат празеодима, лазерная обработка, граница электрод/электролит, импедансная спектроскопия, ТОТЭ

DOI: 10.31857/S0424857022020086

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой один из перспективных альтернативных источников энергии, отличительными особенностями которого являются экологичность и высокая эффективность преобразования топлива [1, 2]. Вместе с тем повышенные температуры функционирования таких устройств (800–1000°C) обуславливают их высокую стоимость. В последние десятилетия основные усилия разработчиков ТОТЭ направлены на адаптацию их работы в условиях средних температур (600–800°C), что позволит снизить затраты на их эксплуатацию, повысит ресурс работы и, следовательно, сделает их более экономически привлекательными [2, 3]. Однако при переходе в область

средних температур значительно увеличивается электрохимическое сопротивление ключевых компонентов ТОТЭ, в первую очередь это касается материалов твердого электролита и катода. Решение первой проблемы связано с разработкой различных подходов формирования тонкопленочных газоплотных покрытий твердого электролита [4–7]. Что касается второй проблемы, то ее решение во многом определяется повышением эффективности протекания реакции восстановления кислорода (РВК), проходящей с участием кислорода газовой фазы на границе катод/электролит [2, 3, 8, 9]. Традиционными подходами, направленными на повышение электрохимической активности катода в РВК, являются поиск катодных материалов, альтернативных широко используемым манганитам лантана–стронция (LSM) [10–17], и создание композитных электродов на их основе [18–23]. В последнее время актуальным направлением в этой области стало ис-

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2020.

Таблица 1. Основные режимы лазерного воздействия, использованные в работе

Наименование режима	Параметры лазерного импульса (частота, кГц/скорость, мм/с/мощность, %/ длительность импульса, нс)	Плотность заполнения, линий/мм
Основной проход	40/100/100/8	10
Чистящий проход	40/100/20/8	10

пользование инфльтрационных (или импрегнационных) методов создания многокомпонентных катодов [24, 25]. Наряду с развитием упомянутых выше подходов к модификации границы “электрод/электролит”, перспективным представляется также использование ее обработки, связанной с возможностью контроля геометрии на микроуровне. В этом случае появляется возможность контролируемо увеличить протяженность границы электрод/электролит, что будет являться решающим фактором в пользу повышения электрохимической производительности катодного материала в условиях средних температур. В связи с этим представляется перспективным использование метода прецизионной лазерной обработки поверхности твердого электролита для воспроизводимого формирования заданного рельефа границы электрод/электролит, обладающего упорядоченной структурой [26, 27].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий лазерной обработки поверхности твердого электролита на морфологию формируемого рельефа и электрохимическую активность катода при нанесении слоя электродного материала на модифицированную поверхность твердого электролита. В качестве модифицируемых лазерной обработкой образцов были использованы плотноспеченные мембраны твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (**GDC**), на поверхность которых был нанесен новый перспективный катодный материал на основе купрата празеодима, допированного оксидом лантана $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (**PLCO**) [17, 23]. Отличительными особенностями PLCO, обуславливающими его перспективность при использовании в качестве катодного материала ТОТЭ, являются высокая электропроводность ($\sim 120 \text{ См/см}$ при 800°C [17]), величина коэффициента термического расширения (**КТР**) $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [17], сопоставимая с **КТР GDC** ($12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [28]), и относительно невысокая величина поляризационного сопротивления (0.87 Ом см^2 при 700°C на воздухе [23]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез PLCO осуществляли твердофазным методом на воздухе. В качестве исходных реагентов использовали порошки Pr_6O_{11} , La_2O_3 и CuO (Sigma-Aldrich®, 99.9%), предварительно прока-

ленные при 400°C на воздухе. Навески исходных веществ смешивали в стехиометрических количествах и гомогенизировали в агатовой ступке под слоем ацетона. Далее полученную смесь отжигали при температуре 1000°C в течение 50 ч на воздухе. Фазовый состав образца контролировали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с помощью дифрактометра Huber G670 (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, интервал 2θ 20° – 80°). Обработку рентгенографических данных осуществляли с помощью программы Jana2006, величины параметров элементарной ячейки уточняли по методу Ритвельда.

В качестве модифицируемых твердоэлектролитных мембран были использованы таблетки GDC, полученные из коммерческого реактива (Sigma-Aldrich®) спеканием при 1400°C в течение 4 ч. Относительная плотность образцов GDC составила $\sim 96\%$. Для увеличения протяженности рельефа границы электрод/электролит их поверхность была подвергнута лазерной обработке с помощью системы прецизионной лазерной маркировки “МИНИМАРКЕР2-20A4” (ООО “Лазерный центр”, Россия). Источником лазерного излучения служил полупроводниковый иттербиевый лазер мощностью 20 Вт с длиной волны 1064 нм. Диаметр пятна лазера в точке фокусировки составлял около 50 мкм. Профиль обработки задавался графически в виде сетки с толщиной линий 50 мкм и шагом 100 мкм. Основные режимы лазерного воздействия, использованные в работе, приведены в табл. 1. Количество проходов в режиме “основной проход” варьировали от 1 до 5. После завершения обработки образец подвергали дополнительному воздействию лазерного излучения в режиме “чистящий проход” для удаления продуктов осаждения, образующихся на поверхности GDC после лазерной обработки, и отжигу при 900°C в течение 4 ч. Применение термической обработки вызвано необходимостью восстановления стехиометрического состава поверхности GDC по кислороду после воздействия лазерного излучения.

Исследование рельефа обработанной поверхности было осуществлено методом оптической профилометрии (профилометр NANOVEA PS50, США). Для построения 3D-изображения модифицированной поверхности GDC проводили как продольное, так и поперечное сканирование поверхности экспериментальных образцов. Размер

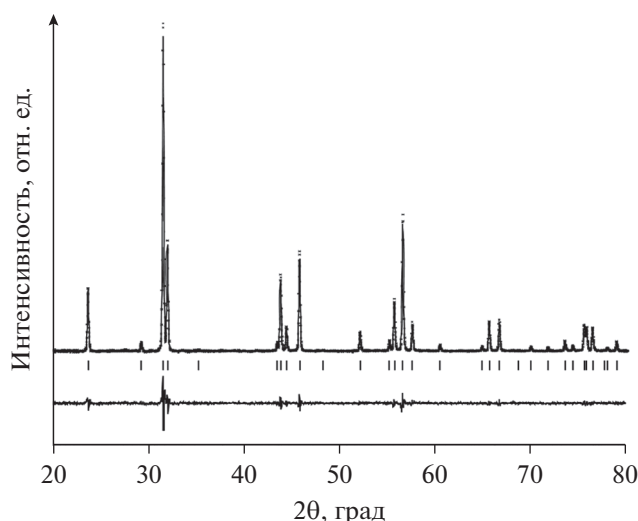


Рис. 1. Экспериментально полученная, теоретическая и разностная рентгенограммы синтезированного порошка $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (вертикальными штрихами показаны теоретические положения рефлексов).

области сканирования составлял $500 \times 500 \text{ мкм}^2$. Анализ полученных данных и построение 3D-модели проводили с помощью программы Analysis 3D.

Анализ микроструктуры границы электрод/электролит проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (LEO Supra 50VP, Германия). Анализировали поперечное сечение (скон) образцов.

Для исследования электрохимических свойств границы электрод/электролит были приготовлены симметричные ячейки конфигурации электрод/электролит/электрод. В качестве твердого электролита были использованы модифицированные образцы твердоэлектролитных мембран GDC, на поверхность которых нанесли электродную пасту на основе PLCO. Электродную пасту готовили путем смешения синтезированного порошка PLCO и органического связующего (Heraeus V006, Германия), взятых в массовом соотношении 1 : 1. Перед использованием порошок PLCO был подвергнут помолу в шаровой мельнице в течение 15 мин в этиловом спирте. Анализ распределения частиц порошка по размерам, проведенный методом динамического светорассеяния на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette 22 “Fritsch” (Германия), показал, что размер частиц порошка варьировался в интервале 1–6 мкм. Нанесение электродной пасты на основе PLCO проводили методом трафаретной печати с использованием тканевой сетки VS-Monoprint PES HT PW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия). После нанесения электродного слоя образец сушили при 130°C в течение 30 мин. Процедуру нанесения повторяли

3 раза с каждой стороны электрохимической ячейки. Финальную термообработку проводили при температуре 850°C в течение 10 ч на воздухе.

Измерение поляризационного сопротивления границы электрод/электролит осуществляли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра Р-5Х (ООО “Electrochemical Instruments”, Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 500 кГц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ на воздухе. Противозлектрод и рабочий электрод, нанесенные методом трафаретной печати на поверхность таблетки твердого электролита, были идентичные. В качестве электрода сравнения был использован Pt-электрод, для создания которого на боковую поверхность таблетки твердого электролита наносили Pt-пасту. Токоподводами служила платиновая проволока, в качестве токосъемных контактов выступали платиновые сетки, плотно прижатые к противозлектроду и рабочему электроду. Температуру образца измеряли с помощью Pt–Pt/Rh-термопары, расположенной вблизи образца. Обработку импедансных спектров и расчет параметров импеданса проводили с помощью программы ZView (ver. 3.1, Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены экспериментальная, теоретическая и разностная рентгенограммы купрата $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$. Согласно данным РФА, полученный образец PLCO являлся однофазным, все рефлексы на рентгенограмме соответствовали синтезированной фазе. Полученная рентгенограмма была проиндексирована в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/mmm$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 3.9605(1) \text{ \AA}$, $c = 12.2292(1) \text{ \AA}$, которые хорошо согласуются с ранее полученными данными [17].

Для изучения воздействия лазерной обработки на топологию поверхности GDC было проведено исследование зависимости глубины профиля, вытравленной лазерным пучком, от количества проходов в режиме “основной проход” (табл. 2). На рис. 2 приведены изображения поперечного профиля поверхности GDC, а также ее 3D-модель при варьировании количества “основных” проходов лазерного пучка. Анализ полученных данных показал, что применение лазерной обработки приводило к формированию столбчатой упорядоченной структуры поверхности, состоящей из островков квадратной формы. Увеличение количества проходов лазерного пучка способствовало повышению глубины профиля, величина которого увеличивалась от 3 мкм (1 проход) до 20 мкм (5 проходов). Следует отметить, что увеличение количества проходов лазерного пучка свыше 3 начинало приводить к разру-

Таблица 2. Описание образцов твердоэлектролитных мембран GDC, поверхность которых была модифицирована с использованием различных режимов лазерной обработки

Маркировка образца	Режим обработки	Глубина профиля, мкм
L0	Без обработки: исходный спеченный образец GDC	–
L1	Основной проход – 1 раз, чистящий проход – 1 раз, термическая обработка – при 900°C в течение 4 ч	3.0–3.5
L3	Основной проход – 3 раза, чистящий проход – 1 раз, термическая обработка – при 900°C в течение 4 ч	11–12
L5	Основной проход – 5 раз, чистящий проход – 1 раз, термическая обработка – при 900°C в течение 4 ч	18–20

шению упорядоченной структуры поверхности GDC (рис. 2в). Таким образом, для максимального сохранения упорядоченной структуры рельефа модифицированной поверхности GDC количество проходов лазерного пучка не должно превышать трех.

На рис. 3 представлены РЭМ-изображения микроструктуры поверхности твердого электролита GDC, обработанной лазерным излучением, а также электродного слоя PLCO, нанесенного методом трафаретной печати на модифицированную GDC. Из приведенных изображений видно,

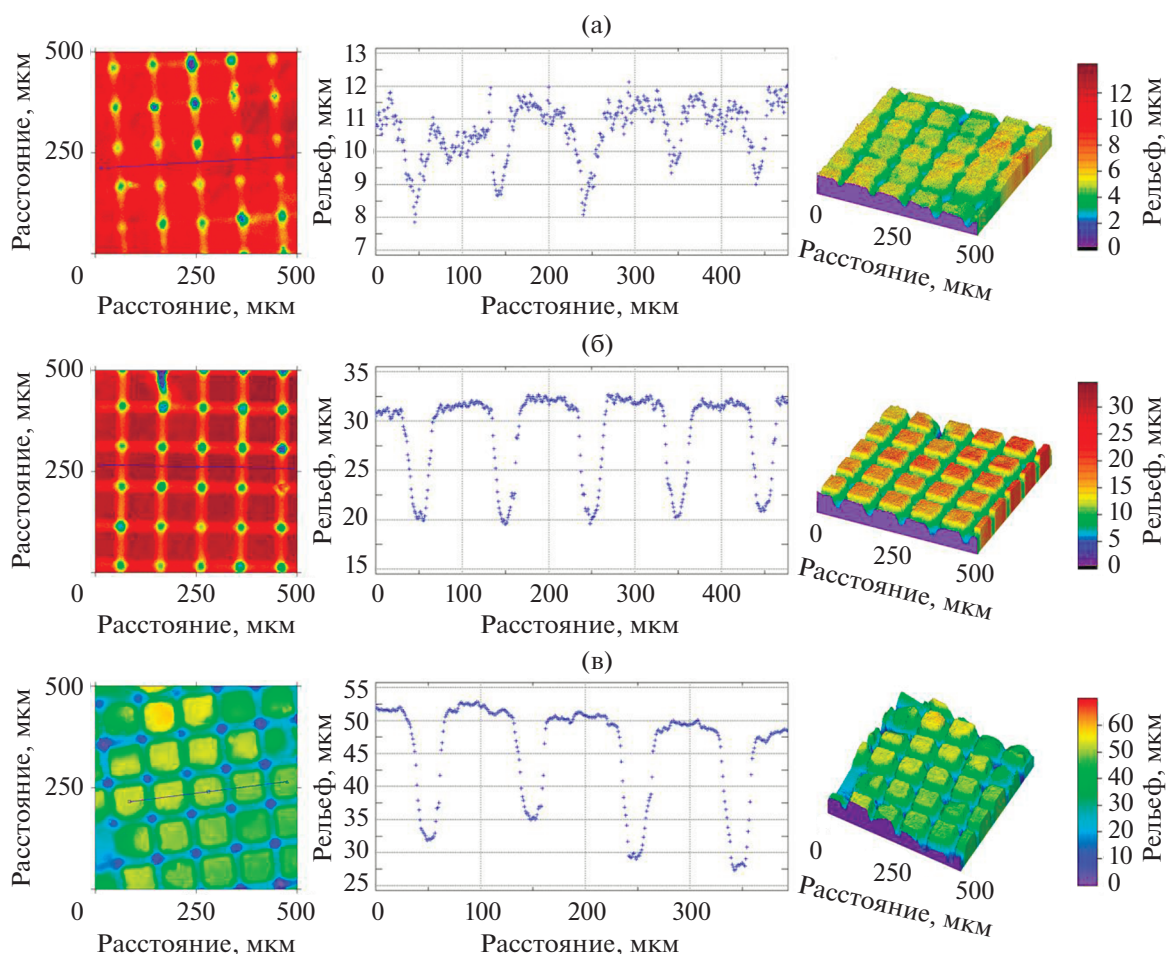


Рис. 2. Топология поверхности твердого электролита GDC, формируемая в зависимости от количества “основных” проходов лазерного луча: а – 1, б – 3, в – 5 (изображения слева–направо: сканируемая область, профиль поверхности вдоль обозначенной направляющей, 3D-изображение, указатель глубины рельефа).

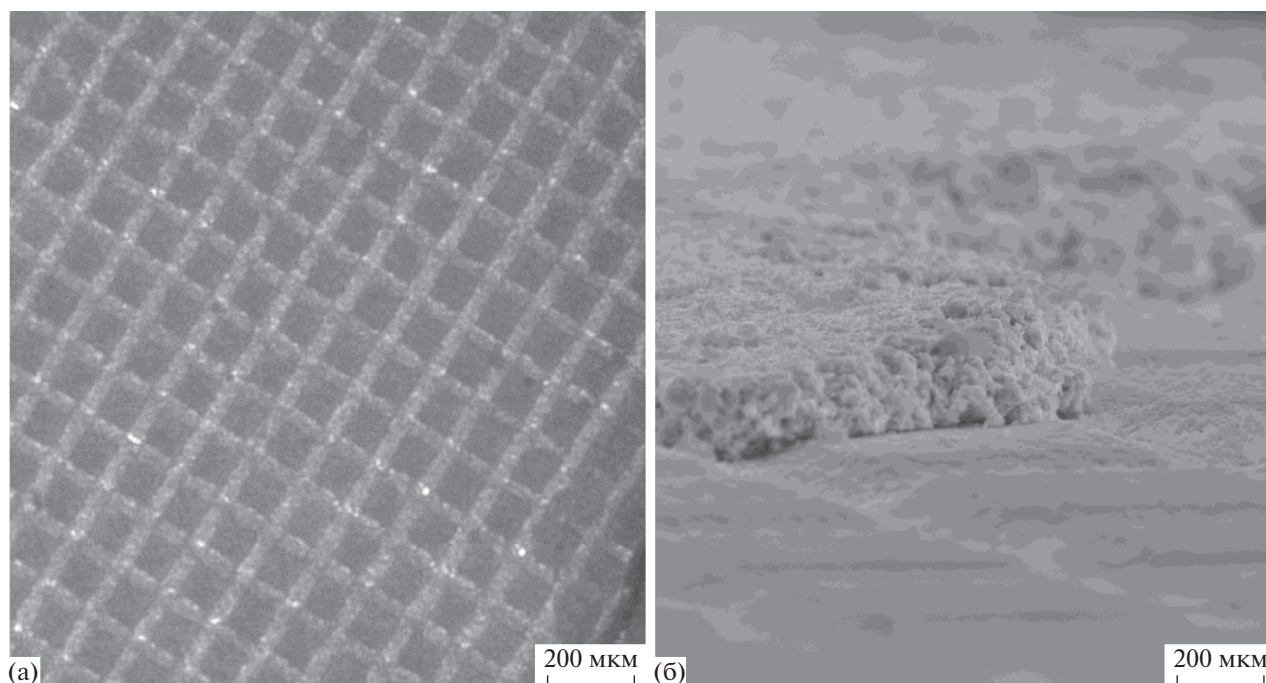


Рис. 3. (а) Изображение модифицированной лазерным излучением поверхности твердого электролита GDC (вид сверху); (б) изображение микроструктуры электродного слоя PLCO, нанесенного методом трафаретной печати на модифицированную поверхность твердого электролита GDC (вид сбоку).

что поверхность GDC имеет упорядоченную структуру, состоящую из островков квадратной формы и канавок, вытравленных лазерным пучком. Электродный слой PLCO однородно покрывает как канавки, так и сами островки (рис. 3б). Следует отметить, что он имеет пористую структуру, однороден по толщине и обладает хорошей адгезией к поверхности твердого электролита. Толщина электродного слоя PLCO во всех случаях составляла примерно $16 (\pm 1)$ мкм.

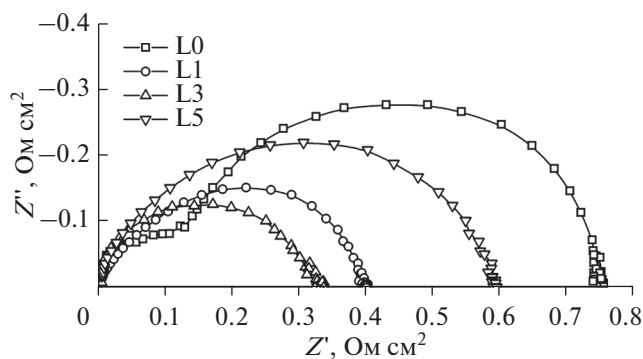


Рис. 4. Спектры электродного импеданса границы PLCO/GDC при $713 (\pm 2)^\circ\text{C}$ на воздухе для различной топологии поверхности твердого электролита GDC, формируемой в зависимости от количества “основных” проходов лазерного луча: L0 – без лазерной обработки; L1 – 1; L3 – 3; L5 – 5.

На рис. 4 представлены типичные спектры электродного импеданса границы PLCO/GDC при $713 (\pm 2)^\circ\text{C}$ на воздухе при различной модификации поверхности твердого электролита GDC. Для удобства сравнения приведенных спектров была проведена компенсация сопротивления электролита, определяемого по величине высокочастотной отсечки на действительную ось сопротивлений. Общее поляризационное сопротивление (R_{η}) электрода рассчитывали, исходя из разницы между низко- и высокочастотной отсечками импедансного спектра на действительную ось сопротивлений, и с учетом нормирования на площадь электрода. Из рисунка видно, что модификация поверхности твердого электролита GDC способствует снижению величины R_{η} . При этом на начальном этапе повышение глубины профиля формируемого рельефа обеспечивает двукратное снижение поляризационного сопротивления границы электрод/электролит. Дальнейшее увеличение глубины профиля оказывает не такое заметное воздействие на электрохимические характеристики, что, по всей видимости, связано с частичным разрушением упорядоченной структуры поверхности GDC в случае многократного воздействия лазерного пучка.

На рис. 5 приведены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления электрода PLCO, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, модифицированную

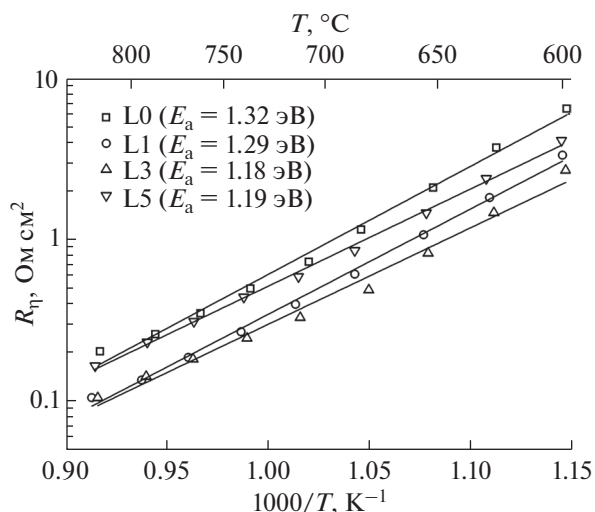


Рис. 5. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления R_{η} электрода PLCO на воздухе для различной топологии поверхности твердого электролита GDC, формируемой в зависимости от количества “основных” проходов лазерного луча: L0 – без лазерной обработки; L1 – 1; L3 – 3; L5 – 5.

лазерным излучением. Полученные зависимости линейны во всем исследованном интервале температур и демонстрируют термоактивационный характер. Следует отметить, что повышение глубины профиля формируемого рельефа поверхности GDC способствует снижению величины кажущейся энергии активации (E_a) от 1.32 эВ (немодифицированный образец – L0) до 1.18 эВ (образец L3). Согласно полученным данным, во всем исследованном интервале температур минимальная величина поляризационного сопротивления достигается при формировании глубины рельефа около 11–12 мкм (образец L3). Вместе с тем переход от исходной поверхности твердого электролита GDC к ее модифицированному варианту путем формирования упорядоченной столбчатой структуры обеспечивает двукратное снижение величины R_{η} (от 0.87 Ом см² (L0) [23] до 0.40 Ом см² (L3) при 700°C на воздухе). Таким образом, применение метода лазерной обработки для формирования заданной топологии поверхности твердого электролита представляет собой перспективный технологический подход, позволяющий повысить электрохимическую активность границы электрод/электролит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование влияния лазерной обработки поверхности твердого электролита GDC на топологию формируемого рельефа. Установлено, что при использовании профиля обработки в виде сетки с толщиной ли-

ний 50 мкм и шагом 100 мкм происходит формирование столбчатой упорядоченной структуры, состоящей из островков квадратной формы. Показано, что увеличение количества проходов лазерного пучка способствовало повышению глубины профиля от 3 мкм (1 проход) до 20 мкм (5 проходов). Вместе с тем увеличение количества проходов лазерного пучка свыше 3 приводило к разрушению упорядоченной структуры поверхности GDC. Исследование влияния различной топологии поверхности GDC на электрохимическую активность катодного материала PLCO в реакции восстановления кислорода показало, что оптимальной является упорядоченная столбчатая структура GDC с глубиной профиля рельефа около 11–12 мкм. В случае катодного материала PLCO переход от исходной поверхности твердого электролита GDC к ее модифицированному варианту обеспечивает двукратное снижение величины поляризационного сопротивления (от 0.87 Ом см² (исходный образец) до 0.40 Ом см² (модифицированная поверхность GDC) при температуре 700°C на воздухе). Таким образом, формирование заданной топологии границы электрод/электролит с помощью лазерной обработки представляет собой эффективный технологический способ повышения ее электрохимической активности. Кроме того данный метод может быть использован для локального уменьшения толщины твердоэлектролитной мембраны при создании ТОТЭ. В совокупности эти два фактора обеспечивают эффективную возможность снижения рабочих температур ТОТЭ без потери мощностных характеристик.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-08-00454). Синтез материалов выполнен в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0007 (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cassidy, M., Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells, *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.*, 2017, vol. 6, p. e248.
2. Gao, Z., Moggi, L.V., Miller, E.C., Railsback, J.G., and Barnett, S., A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1602.

3. Kilner, J.A. and Burriel, M., Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2014, vol. 44, p. 365.
4. Nédélec, R., Uhlenbruck, S., Sebold, D., Haanappel, V.A.C., Buchkremer, H.P., and Stöver, D., Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering, *J. Power Sources*, 2012, vol. 205, p. 157.
5. Solovyev, A.A., Shipilova, A.V., Ionov, I.V., Kovalchuk, A.N., Rabotkin, S.V., and Oskirko, V.O., Magnetron-sputtered YSZ and CGO electrolytes for SOFC, *J. Electron. Mater.*, 2016, vol. 45, p. 3921.
6. Sønderby, S., Christensen, B.H., Almqvist, K.P., Nielsen, L.P., and Eklund, P., Industrial-scale high power impulse magnetron sputtering of yttria-stabilized zirconia on porous NiO/YSZ fuel cell anodes, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 281, p. 150.
7. Hidalgo, H., Reguzina, E., Millon, E., Thomann, A.L., Mathias, J., Boulmer-Leborgne, C., Sauvage, T., and Braut, P., Yttria-stabilized zirconia thin films deposited by pulsed-laser deposition and magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 2011, vol. 205, p. 4495.
8. Connor, P.A., Yue, X., Savaniu, C.D., Price, R., Triantafyllou, G., Cassidy, M., Kerherve, G., Payne, D.J., Maher, R.C., Cohen, L.F., Tomov, R.I., Glowacki, B.A., Kumar, R.V., and Irvine, J.T.S., Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, p. 1800120.
9. Sreedhar, I., Agarwal, B., Goyal, P., and Singh, S.A., Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 848, p. 113315.
10. Esquirol, A., Brandon, N.P., Kilner, J.A., and Mogensen, M., Electrochemical characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes for intermediate-temperature SOFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. A1847.
11. Chen, D.J., Ran, R., Zhang, K., Wang, J., and Shao, Z.P., Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode on samarium-doped ceria electrolyte, *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, p. 96.
12. Pelosato, R., Cordaro, G., Stucchi, D., Cristiani, C., and Dotelli, G., Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review, *J. Power Sources*, 2015, vol. 298, p. 46.
13. Philippeau, B., Mauvy, F., Mazataud, C., Fourcade, S., and Grenier, J.C., Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr and Nd) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9\text{SrSi}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes, *Solid State Ionics*, 2013, vol. 249, p. 17.
14. Nomura, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y., and Miyake, M., Electrode properties of doped Pr_2NiO_4 -based oxide cathode for intermediate-temperature SOFCs, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2012, vol. 120, p. 534.
15. Lyskov, N.V., Kaluzhskikh, M.S., Leonova, L.S., Mazo, G.N., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 18357.
16. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Kuznetsov, A.N., Kazakov, S.M., Galin, M.Z., Meledin, A., Abakumov, A.M., Bredikhin, S.I., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Evaluation of Ce-doped Pr_2CuO_4 for potential application as a cathode material for solid oxide fuel cells, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 101029.
17. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Kazakov, S.M., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Drastic change of electrical conductivity in Pr_2CuO_4 by isovalent La doping, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 91993.
18. Wang, W.G. and Mogensen, M., High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 457.
19. Dusastre, V. and Kilner, J.A., Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 126, p. 163.
20. Murray, E.P., Sever, M.J., and Barnett, S.A., Electrochemical performance of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3-(\text{Ce,Gd})\text{O}_3$ composite cathodes, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, p. 27.
21. Leng, Y., Chan, S. H., and Liu, Q., Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 3808.
22. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Petukhov, D.I., and Mazo, G.N., Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 605, p. 89.
23. Lyskov, N.V., Kolchina, L.M., Galin, M.Z., and Mazo, G.N., Development of lanthanum-doped praseodymium cuprates as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 319, p. 156.
24. Ding, D., Li, X., Lai, S.Y., Gerdes, K., and Liu, M., Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 552.
25. Yoon, K. J., Biswas, M., Kim, H., Park, M., Hong, J., Kim, H., Son, J., Lee, J., Kim, B., and Lee, H., Nanotailoring of infiltrated catalysts for high-temperature solid oxide regenerative fuel cells, *Nano Energy*, 2017, vol. 36, p. 9.
26. Cai, G., Zhang, Y., Dai, H., He, S., Ge, L., Chen, H., and Guo, L., Modification of electrode/electrolyte interface by laser micro-processing for solid oxide fuel cell, *Materials Letters*, 2017, vol. 195, p. 232.
27. Cebollero, J.A., Laguna-Bercero, M.A., Lahoz, R., Silva, J., Moreno, R., and Larrea, A., Optimization of laser-patterned YSZ-LSM composite cathode-electrolyte interfaces for solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 3466.
28. Hayashi, H., Kanoh, M., Quan, C.J., Inaba, H., Wang, S., Dokiya, M., and Tagawa, H., Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 227.

УДК 544.653.3+546.05

OPERANDO РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МИКРОТРУБЧАТОЙ МЕМБРАНЫ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ¹

© 2022 г. Б. В. Волошин^{a, b}, Н. В. Булина^a, М. П. Попов^{a, *}, А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: popov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2020 г.

После доработки 20.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

В настоящей работе приведены результаты *operando* высокотемпературных дифракционных исследований функционирующей микротрубчатой (МТ) мембраны состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Проведены синтез образцов LSCF в виде порошков и изготовление микротрубчатых мембран с использованием метода фазовой инверсии. Для нагрева микротрубчатых мембран использовали прямой резистивный нагрев электрическим током. Показано, что внешняя поверхность МТ-мембраны имеет структуру, близкую к структуре порошка LSCF при аналогичной концентрации кислорода в газовой фазе не только в случае, когда питающий газ подается снаружи мембраны, но и когда внешняя поверхность обдувается чистым гелием со скоростью 200 мл/мин.

Ключевые слова: LSCF, катод, перовскиты, кислородный обмен, *operando* РФА

DOI: 10.31857/S0424857022020116

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) находят применение в различных инновационных технологиях [1–3], например сепарации кислорода из воздуха с помощью ион-транспортных мембран, которые легко интегрируются в высокотемпературные процессы: каталитической конверсии природного газа в синтез-газ [4]; окислительного пиролиза метана с получением ацетилена [5]; эффективного сжигания топлива с утилизацией углекислого газа [6], а также конверсии химической энергии топлива в электрическую энергию с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [7]. Для вышеуказанных технологий, как правило, используются материалы, обладающие высокими транспортными характеристиками и стабильностью в условиях эксплуатации. Соединениями, обладающими такими характеристиками, являются нестехиометрические СКЭП оксиды со структурой кубического перовскита $\text{ABO}_{3-\delta}$.

Известно, что приемлемые для практического использования скорости кислородных потоков, проходящих через кислород-проницаемые мем-

браны, могут быть достигнуты при температурах выше 600°C. Температура мембраны во время реакции поддерживается, как правило, за счет внешнего нагрева и за счет тепла, выделяемого при протекании экзотермических химических реакций.

Недостатками повсеместно используемого внешнего обогрева [8, 9] являются:

1. Дополнительные энергозатраты, расходуемые на обогрев не только реактора, но и газообразных реагентов, протекающих через реактор.

2. Инерционность нагрева, которая затрудняет оперативную регулировку температуры в реакционной зоне, поскольку для регулировки температуры в реакционной зоне требуется определенное время для прогрева источника внешнего обогрева, газообразных реагентов, поступающих в реактор, а затем самой мембраны, что приводит к нестабильной работе.

Очевидно, что использование таких технологических приемов, как рекуперация тепла, надежная термоизоляция реактора, использование термоэлектриков и т.д., позволяет повысить энергоэффективность использования кислород-проницаемых мембран, в том числе в каталитических мембранных реакторах. Однако, это не отменяет поиска других вариантов эффективного нагрева кислород-проницаемых мембран. Ранее

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановка на их основе”, Черногоровка, 2020.

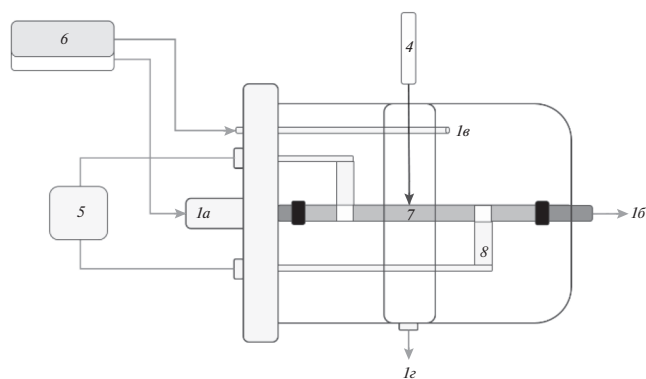


Рис. 1. Схема реактора для *operando* дифракционных экспериментов кислородной проницаемости.

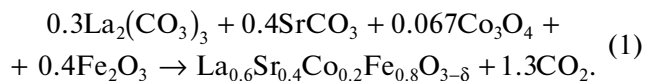
мы показывали возможность нагрева микротрубчатых (МТ) мембран на основе перовскитоподобных оксидов до рабочей температуры путем пропускания через них электрического тока [10–12]. Данный метод является новым и перспективным — он позволяет повысить энергоэффективность, производительность МТ-мембран, оперативность управления температурным режимом. Кроме того, рабочая поверхность мембраны становится доступной для исследований различными методами, такими как рентгенофазовый анализ (РФА) [13], что представляет интерес с точки зрения раскрытия механизма кислородного обмена в перовскитоподобных оксидах.

В качестве объекта исследования было выбрано известное соединение $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), которое, как и многие представители перовскитоподобных оксидов, обладает электронной проводимостью, что дает возможность нагрева материалов на его основе.

Таким образом, в данной работе впервые проведены *operando* высокотемпературные дифракционные исследования функционирующей МТ-мембраны состава LSCF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения были синтезированы твердофазным методом согласно уравнению реакции:



Стехиометрическую смесь реагентов перемешивали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с ускорением мелющих тел 20 g в течение 30 с с добавлением этилового спирта (1 мл на 1 г смеси) для получения гомогенной смеси. Высушенную смесь прокаливали (кальцинировали) при 900°C в течение 7 ч, затем, предварительно измельчив в ступке, снова гомогенизировали в мельнице.

Полученные порошки спекали ($T = 1300^\circ\text{C}$, скорости нагрева и охлаждения: $V_{\text{нагрева}} = 250^\circ/\text{ч}$, $V_{\text{охлаждения}} = 150^\circ/\text{ч}$) в виде дисков и трубок (внешний диаметр 2.0 мм, внутренний диаметр 1 мм). Диски перемалывали в порошок, который использовали для *in situ* РФА с дальнейшим получением калибровочных данных.

Для проведения *in situ* высокотемпературных рентгеновских исследований применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием позиционно-чувствительного высокоскоростного детектора LynxEye (угол захвата 3°) в геометрии Брегга–Брентано и высокотемпературную камеру НТК-16 (Anton Paar, Австрия). Исследованные температуры: 25, 300, 700–900°C с шагом 100°C (скорость нагрева 60°/мин). Измерения проводили в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом 0.05° и временем накопления 5 с.

При исследовании *operando* высокотемпературного фазового состояния поверхности МТ-мембран, нагретых при помощи тока, дифрактометр был дополнительно оборудован зеркалом Гёбеля (Bruker, Германия) для создания геометрии “параллельный луч”, позволяющей проводить количественный учет кривизны образца, а также смещения дифракционных пиков, которые возникают при отклонении микротрубок от оси гониометра в процессе их нагрева.

In situ и *operando* эксперименты проводили в смесях азот–кислород со следующими концентрациями кислорода с питающей стороны, %: 0.5, 2.3, 11, 50. Данные концентрации были выбраны для более надежного анализа экспериментальных данных, исходя из возможностей газового смесителя и равной удаленности точек в логарифмической шкале. В качестве газа-носителя использовали гелий марки “А” (парциальное давление кислорода $p\text{O}_2 \sim 10^{-6}$ атм).

Для данного эксперимента был использован реактор, представленный на рис. 1, который был закреплен в дифрактометре Bruker D8, оборудованном зеркалом Гёбеля.

Схема камеры состоит из диюралевого корпуса (1) с патрубками для подачи (1a) и отвода газов (1б) внутри мембраны (7), в котором размещены МТ LSCF-мембраны. С каждой стороны мембраны вставляли полимерные трубки, а места соединений герметизировали термообжимками. Таким образом обеспечивали герметичность каналов подачи (1a) и отвода газов (1б). Посредством нанесенного токопроводящего покрытия (8), обеспечивали надежный контакт между МТ-мембраной (7) и источником переменного электрического тока (5). С помощью инфракрасного пирометра (4) IMPAC IGA 300 (диапазон рабочих температур 400–1500°C, фокусное расстояние 250 мм, ширина метки 2.0 мм) определяли температуру непосредственно образца с точностью 0.1°.

При помощи регулятора тока (5) производили нагрев образца в мануальном режиме, обеспечивая необходимый температурный режим в ходе эксперимента. Систему обратной температурной связи не удалось подключить ввиду технических ограничений. Регулирование газовых потоков осуществляли при помощи смесителя газов УФ-ПГС-4 (СоЛО, Новосибирск) (6). Прошедший через мембрану кислород регистрировали квадрупольным масс-спектрометром QMS 200.

Для нагрева МТ-мембран использовали переменный (50 Гц) ток, который пропускали непосредственно через мембраны. Использование переменного тока предотвращало поляризацию электродов и электрохимическое разложение СКЭП-оксидов с последующим разрушением мембраны [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения структурных параметров порошка LSCF оксида и сравнения с литературными данными использовали метод порошковой дифрактометрии. Согласно полученным данным (рис. 2), структура LSCF описывается пространственной группой $R-3c$. Полученные результаты совпадают с литературными данными [15].

In situ РФА порошка LSCF был проведен для получения реперных точек при дальнейшем их сопоставлении с результатами *operando* РФА МТ-мембран (табл. 1).

Operando РФА МТ-мембраны LSCF проводили следующим образом. С внешней и внутренней сторон мембраны подавали газы со скоростью 200 и 50 мл/мин соответственно. Было проведено две серии экспериментов в следующем порядке:

1. В первой серии с внешней стороны МТ-мембраны подавали смесь O_2/N_2 (200 мл/мин) с различной концентрацией кислорода и при помощи регулятора тока нагревали мембрану до рабочей температуры. Затем с внутренней стороны подавали гелий.

Следует отметить, что, поскольку сопротивление образца зависит от стехиометрии кислорода в образце, которое в свою очередь является функцией не только температуры, но и парциального давления кислорода над образцом, любое изменение в газовой смеси приводило к изменению температуры образца. Чем выше парциальное давление кислорода, тем больший ток надо задавать на регуляторе для поддержания установленной температуры (по закону Джоуля–Ленца).

2. Во второй серии с внешней стороны МТ-мембраны подавали чистый гелий (200 мл/мин). Затем с внутренней стороны подавали смесь O_2/N_2 (200 мл/мин) с различной концентрацией кислорода. Уменьшали силу пропускаемого тока для предотвращения перегрева образца, дожидаясь

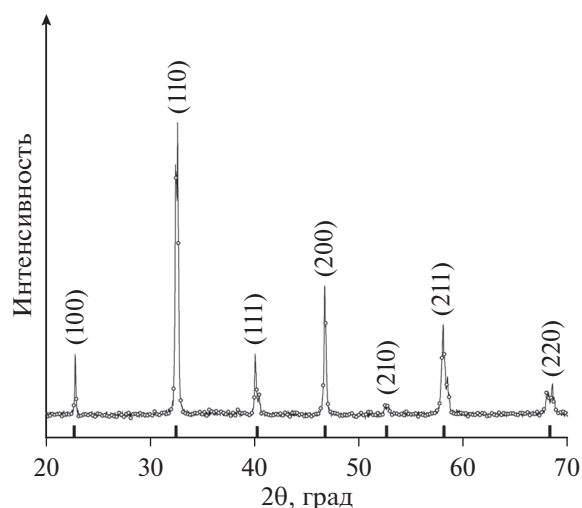


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа порошка $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$.

лись выхода на постоянную температуру и продолжали эксперимент.

Каждый раз при достижении мембраной равновесия при заданных pO_2 , T (о чем судили по стабилизации температуры и отсутствию изменений в положении рефлексов), производили съемку дифрактограмм в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ с последующим определением структурных параметров с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения “Торас 4.2”. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 3а (первая серия) и рис. 3б (вторая серия).

Как видно из рис. 3, подача смеси с большей концентрацией кислорода на внутреннюю поверхность мембраны (в данном случае, питающую сторону) приводит к закономерному уменьшению параметра ячейки LSCF с внешней стороны мембраны (проницаемая сторона). Интересны следующие наблюдения:

1. Данные по второй серии экспериментов закономерно показали большую чувствительность к изменениям концентрации кислорода, однако,

Таблица 1. Зависимость параметров элементарной ячейки a/b LSCF от температуры и концентрации кислорода

Концентрация кислорода, %	Реперные значения a/b , нм		
	700°C	800°C	900°C
0.5	0.5562	0.5568	0.5582
2.3	0.5561	0.5565	0.5577
11	0.5560	0.5560	0.5574
50	0.5559	0.5558	0.5570

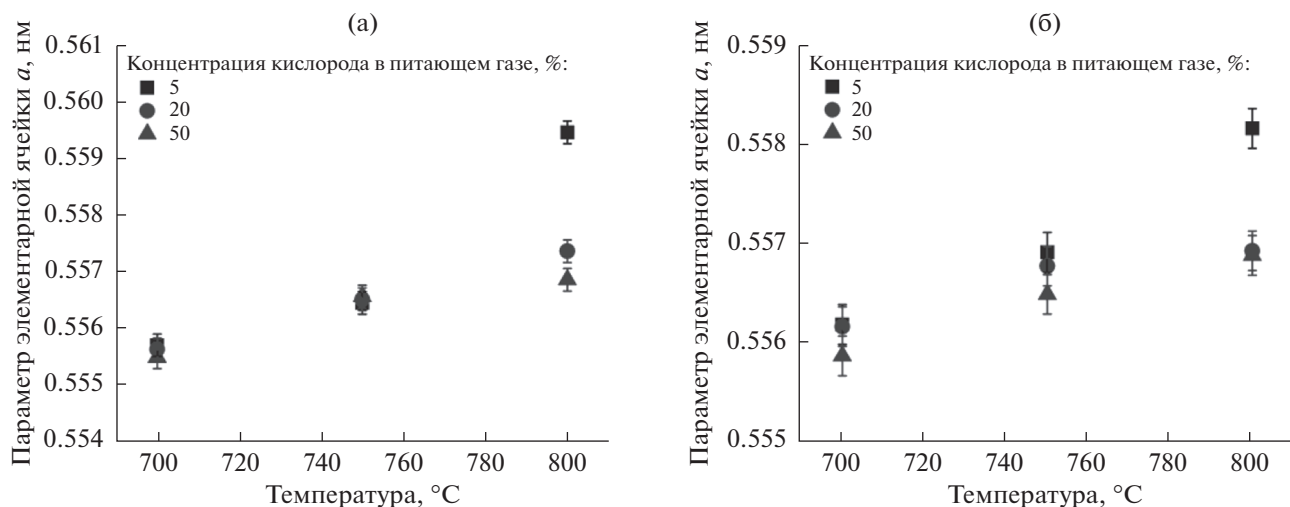


Рис. 3. Первая серия экспериментов (а), где питающий газ подавали внутрь мембраны, и вторая серия экспериментов (б), где питающий газ подавали снаружи мембраны.

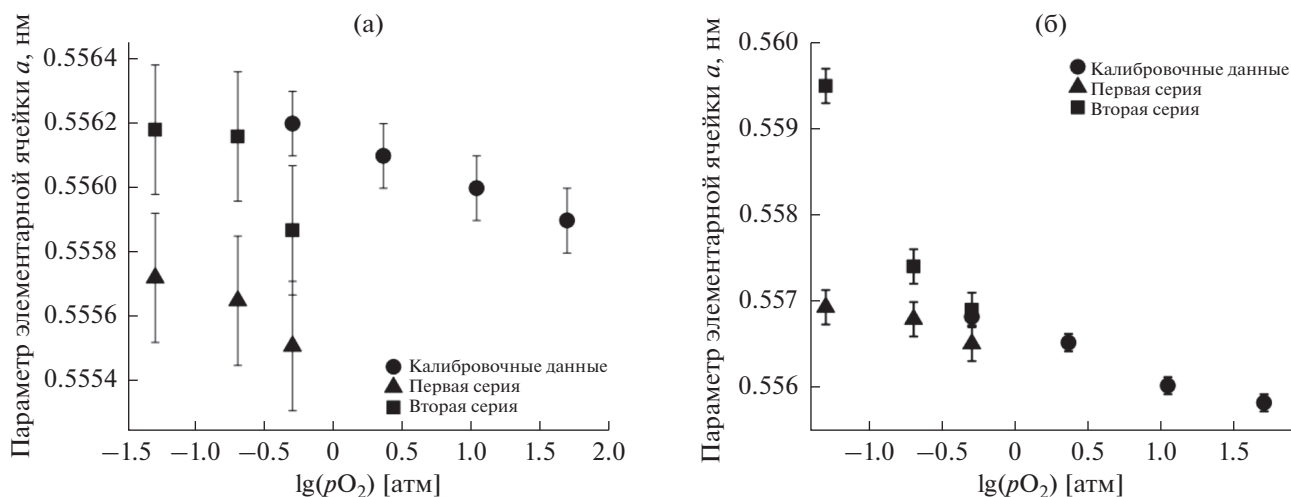


Рис. 4. Сравнение экспериментальных данных: первая серия, вторая серия и калибровочные данные при температуре, °С: 700 (а) и 800 (б).

несмотря на то, что в первой серии экспериментов внешнюю поверхность мембраны обдували чистым гелием со скоростью 200 мл/мин, параметр ячейки образца соответствует равновесной концентрации кислорода значительно выше 10^{-6} атм и ближе к концентрации кислорода в питающем газе.

2. При детальном сравнении данных *in situ* и *operando* РФА (рис. 4а, 4б) для каждой температуры отдельно заметно, что количественное совпадение калибровочных данных происходит только во второй серии. Это связано с тем, что состав LSCF хоть и обладает высокой электронной проводимостью, но по значению ионной проводимости уступает большинству популярных мембран-

ных материалов, таких как $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [8]. В связи с этим равновесное значение параметра решетки на внешней поверхности мембраны заметно ниже по отношению к равновесному параметру при данной концентрации кислорода в питающем газе, хоть и значительно выше по отношению к параметру в чистом гелии.

Таким образом, внешняя поверхность мембраны имеет структуру, близкую (качественно) к структуре порошка LSCF при аналогичной концентрации кислорода в газовой фазе не только в случае, когда питающий газ подается снаружи мембраны, но и когда внешняя поверхность обдувается гелием со скоростью 200 мл/мин. Ранее мы получали похожий результат W-замещенного ко-

бальтита–феррита [13], где чувствительность к изменению концентрации кислорода в системе была значительно выше.

Таким образом, структура материала работающей МТ LSCF-мембраны при фиксированной температуре практически полностью определяется парциальным давлением кислорода с питающей стороны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведены *operando* высокотемпературные дифракционные исследования функционирующей микротрубчатой мембраны состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Были получены образцы LSCF в виде порошков и микротрубчатых мембран. Порошок использовали для получения калибровочных данных методом *in situ* РФА. Микротрубчатые мембраны нагревали при помощи прямого резистивного нагрева электрическим током с целью проведения *operando* рентгенофазового анализа внешней поверхности мембраны. Показано, что внешняя поверхность МТ-мембраны имеет структуру, близкую к структуре порошка LSCF при аналогичной концентрации кислорода в газовой фазе не только в случае, когда питающий газ подается снаружи мембраны, но и когда внешняя поверхность обдувается чистым гелием со скоростью 200 мл/мин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-550.2020.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pena, M.A. and Fierro, J.L.G., Chemical structure and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, p. 1981.
2. Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J.M., Meulenberg, W.A., Liu, S., and Lin, Y.S., Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 320, p. 13.
3. Marques, F.M.B., Kharton, V.V., Naumovich, E.N., Shaula, A.L., Kovalevsky, A.V., and Yaremchenko, A.A.,

Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 1697.

4. Pei, S., Kleefisch, M., Kobylinski, T.P., Faber, J., Udovich, C.A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R.L., and Poeppel, R.B., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.*, 1994, vol. 30, p. 201.
5. ten Elshof, J.E., van Hassel, B.A., and Bouwmeester, H.J.M., Activation of methane using solid oxide membranes, *Catal. Today*, 1995, vol. 25, p. 397.
6. Leo, A., Liu, Sh., and Diniz da Costa, J.C., Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 2009, vol. 3, p. 357.
7. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., and Balani, K., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, p. 141.
8. Shao, Z.P., Yang, W.S., Cong, Y., Dong, H., Tong, J.H., and Xiong, G.X., Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane, *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 172, p. 177.
9. Shao, Z.P., Dong, H., Xiong, G.X., Cong, Y., and Yang, W.S., Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for membrane conversion, *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 183, p. 181.
10. Popov, M.P., Gainutdinov, I.I., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., New approaches for enhancement of oxygen fluxes on hollow fiber membranes, *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, p. 11381.
11. Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 312, p. 73.
12. Popov, M.P., Maslennikov, D.V., Gainutdinov, I.I., Gulyaev, I.P., Zagoruiko, A.N., and Nemudry, A.P., Compact solid oxide fuel cells and catalytic reformers based on microtubular membranes, *Cat. Today*, 2019, vol. 329, p. 167.
13. Popov, M.P., Bychkov, S.F., Bulina, N.V., and Nemudry, A.P., In situ high-temperature X-Ray diffraction of hollow fiber membranes under operating conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 1717.
14. Kovalev, I., Vorobyev, A., Bagishev, A., Popov, M., Sharafutdinov, M., Titkov, A., Bychkov, S., and Nemudry, A., Direct AC/DC Heating of Oxygen Transport Membranes, *Energies*, 2020, vol. 13, p. 30.
15. Vibhu, V., Yildiz, S., Vinke, I. C., Eichel, R.-A., Basat, J.-M., and de Haart, L.G.J., High performance LSC infiltrated LSCF oxygen electrode for high temperature steam electrolysis application, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 2, p. F102.

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $ZrO_2-Y_2O_3$ ¹

© 2022 г. Е. Е. Ломонова^a, Д. А. Агарков^{b, c}, М. А. Борик^a, Г. М. Кораблёва^b,
А. В. Кулебякин^a, И. Е. Курицына^b, М. Н. Маякова^a, Ф. О. Милович^{a, d}, В. А. Мызина^a,
Н. Ю. Табачкова^{a, d, *}, Е. И. Чернов^e

^aИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

^bИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

^cФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”,
Долгопрудный, Россия

^dНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

^eНаучно-производственное предприятие “ЭКОН”, Обнинск, Россия

*e-mail: ntabachkova@gmail.com

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 21.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0.08-0.12$). Исследовано влияние концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 на транспортные характеристики монокристаллических твердых растворов на основе ZrO_2 . Показано, что в исследуемом диапазоне составов, максимальной электропроводностью обладают кристаллы $(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}$. Кристаллы данного состава измельчали и полученный порошок использовали в качестве исходного материала для изготовления керамических образцов методом шликерного литья на движущуюся подложку. Размер зерен керамических образцов составлял 10 – 30 мкм, а плотность – 5.86 г/см³. Проведен сравнительный анализ структуры и электрофизических свойств керамических и монокристаллических образцов твердых электролитов $(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}$. Показано, что используемый метод получения керамических образцов не приводит к изменению фазового состава и кристаллической структуры керамики. Значения ионной проводимости монокристаллов и керамики из плавленного материала в области температур 973–1173 К были близки и составляли при температуре 1173 К 0.076 и 0.065 См/см соответственно.

Ключевые слова: твердые электролиты, диоксид циркония, монокристаллы, фазовый состав, структура, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857022020074

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе диоксида циркония являются твердыми электролитами и широко используются в датчиках кислорода в разных средах, в кислородных насосах и в твердооксидных топливных элементах [1–6]. К этим материалам предъявляются требования высокой ионной проводимости и стабильности характеристик при рабочих температурах в сочетании с химической инертностью как в окислительной, так и в восста-

новительной атмосфере. Технология производства этих материалов должна обеспечивать возможность получения механически прочных и плотных мембран с малой толщиной и большой площадью, а также изделий сложной формы. Как правило, в таких устройствах используются поликристаллические материалы. Для керамической технологии практически нет ограничений для изготовления изделий разной формы и размеров. Однако хорошо известно, что величина электропроводности керамических твердых электролитов на основе диоксида циркония может сильно различаться в зависимости от метода их изготовления [7–24]. Причинами этого могут быть раз-

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2020.

личия в микроструктуре материала, содержании примесей и термической предыстории материала, связанной с процессом его получения.

Зависимость электропроводности от микроструктуры обусловлена разницей свойств объема зерна и межзеренного пространства – межзеренных границ [7–14, 18–45] и их соотношением в структуре материала. Кроме того, в материале могут присутствовать поры и легирующие добавки, способствующие лучшему спеканию. В [16] показано увеличение электрической проводимости с уменьшенным размером зерна для $Zr_{0.84}Ca_{0.16}O_{1.84}$ при температурах ниже 800°C . Однако переход к наноразмерной зеренной структуре твердых электролитов на основе ZrO_2 не всегда приводит к однозначному увеличению проводимости. Так, в образцах $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ с размером зерен ~ 40 нм повышения проводимости по сравнению с микроструктурными образцами аналогичного состава не наблюдалось [44]. Исследования электропроводности микро- и наноструктурированной керамики $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ показали, что электропроводность границ зерен на 2–3 порядка меньше, чем электропроводность объема кристаллического зерна [24–33, 38–40]. Соответственно, энергия активации электропроводности границ раздела составляла $\sim 1.0\text{--}1.2$ эВ, и была выше, чем значения $0.84\text{--}0.93$ эВ, характерные для проводимости зерен [39, 40, 43].

Наличие примесей в исходных материалах также влияет на транспортные характеристики твердых электролитов. Например, примесь оксида кремния значительно уменьшает межзеренную проводимость диоксида циркония [24, 38, 40–43]. Добавление всего 0.2 мас. % кремнезема приводило к уменьшению зернограницной проводимости $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ в 15 раз [43]. Введение небольшого количества Al_2O_3 увеличивает межзеренную проводимость $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$, однако может снижать объемную проводимость зерна [45].

Высокое удельное сопротивление границ зерен в керамике с низким содержанием примесей объясняют существованием пространственного заряда, уменьшением концентрации кислородных вакансий и дефектов на границах зерен [4, 24, 39, 40, 46–50].

При достаточно высоких температурах сопротивление границ зерен незначительно отличается от объемного сопротивления зерна, однако в низкотемпературной области эта разница становится значительной. Поэтому влияние границ зерен на ионную проводимость электролита особенно важно для низкотемпературных применений.

Таким образом, на электропроводность границ зерен может оказывать влияние наличие посторонних примесей, разница в концентрациях введенных примесей в зерне и межзеренных об-

ластях, сегрегация второй фазы, наличие пространственного заряда, наличие микротрещин, а также комбинация всех этих факторов.

Материалы на основе диоксида циркония могут быть получены также методом кристаллизации расплава в холодном тигле [17, 51, 52]. Электропроводность монокристаллов в отличие от керамики зависит только от исходного состава и условий кристаллизации. Достоинствами метода является высокая технологичность, быстрый синтез твердых растворов в расплаве из исходных оксидов и наличие оборудования, позволяющего в одном технологическом цикле получать до нескольких сот килограмм монокристаллов в течение 24 ч. На стенках и дне водоохлаждаемого разрезного трубчатого медного контейнера при плавлении образуется гарниссажный поликристаллический слой, который предупреждает контакт расплава с трубками и имеет тот же состав, что и состав расплава. Поэтому зарождение монокристаллов является гетерогенным и многоцентровым. Конструкция холодного контейнера не предусматривает каких-либо специальных приспособлений, ограничивающих число растущих кристаллов, подобных тем, которые используют в горячих тиглях. В результате процесса кристаллизации получается слиток, состоящий из столбчатых монокристаллов, количество и размеры которых зависят от многих параметров (состава исходного расплава, режимов наплавления, кристаллизации и т.д.). Высокие температуры плавления $\sim 3000^\circ\text{C}$ способствуют очистке расплава от легко летучих примесей, а наличие гарниссажного слоя способствует высокой чистоте расплава, который не загрязняется материалом “тигля”. Кроме того, при направленной кристаллизации происходит очистка кристаллов от ряда примесей, таких как оксиды кремния, алюминия, титана, вольфрама, молибдена и т.д., которые отесняются в верхнюю часть расплава [17, 51, 52]. Однако применение монокристаллических материалов в качестве твердых электролитов в электрохимических устройствах ограничено сложными формами датчиков и большими размерами электролитических мембран. Хотя технически это решаемая задача, но существенным ограничением в настоящее время является достаточно дорогая механическая обработка монокристаллов.

Цель настоящей работы – определить влияние концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 на транспортные характеристики монокристаллических твердых растворов на основе ZrO_2 . Другими целями являлось получить керамические твердые электролиты, используя в качестве исходного материала порошок, приготовленный из плавленого материала, и провести сравнительный анализ структуры и электрофизических свойств моно-

Таблица 1. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$

Образец	Фазовый состав*		Пространственная группа симметрии	Параметры решетки, Å
	кристаллы	порошки		
8YSZ	c	c t	<i>Fm3m</i> <i>P4₂/nmc</i>	$a = 5.138 \pm 0.001$ $a = 3.633 \pm 0.002$ $c = 5.143 \pm 0.002$
9YSZ	c	c	<i>Fm3m</i>	$a = 5.141 \pm 0.001$
10YSZ	c	c	<i>Fm3m</i>	$a = 5.144 \pm 0.001$
11YSZ	c	c	<i>Fm3m</i>	$a = 5.147 \pm 0.001$
12YSZ	c	c	<i>Fm3m</i>	$a = 5.149 \pm 0.001$

* c – кубическая модификация ZrO_2 , t – тетрагональная модификация ZrO_2 .

кристаллических и керамических образцов твердых электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез монокристаллов твердого раствора $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0.08-0.12$) был проведен методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. В качестве исходного сырья использовали оксиды марки “ос. ч.” с содержанием основного вещества не менее 99.96 вес. %. Исходные оксиды циркония и иттрия механически перемешивали, загружали в водоохлаждаемый трубчатый контейнер и плавил с помощью прямого высокочастотного нагрева. Частота генератора составляла 5.28 МГц, мощность – 60 кВт. Для стартового плавления использовали металлический цирконий. В результате кристаллизации расплава в холодном контейнере получали слиток, состоящий из отдельных монокристаллов.

Часть кристаллов измельчали и полученный порошок использовали в качестве исходного материала для изготовления керамических образцов. Измельчение проводили в барабане, футерованном стабилизированным диоксидом циркония, с мелющими телами из того же материала. Для изготовления керамики использовали порошок с размером частиц менее 40 мкм и с удельной поверхностью около 8000 см²/г. Керамические образцы получали методом шликерного литья тонкой пленки на движущуюся подложку на оригинальной установке, изготовленной на предприятии “ЭКОН”. Из полученной пленки вырезали заготовки заданных размеров. Полученные заготовки отжигали при температуре 1680°C в течение 2 ч на воздухе.

Фазовый анализ керамики и монокристаллов осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8 на CuK_{α} -излучении, а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), используя в качестве источника возбуждения лазер с длиной

волны 633 нм. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на приборе для гидростатического взвешивания фирмы “Сартorius”. Исследования микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL 5910 LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy.

Измерения проводимости монокристаллических и керамических образцов проводили в температурном интервале 300–900°C с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI 1260 в частотном интервале 1 Гц–5 МГц с амплитудой переменного тока сигнала 24 мВ. Для измерений были использованы пластины площадью 7×7 мм² и толщиной 0.5 мм. Для формирования токовых контактов на противоположные стороны кристаллов наносили платиновую пасту, которую вжигали при температуре 950°C в течение часа на воздухе. Обработку импедансных спектров осуществляли с помощью программы ZView (ver. 2.8). Удельную проводимость кристаллов рассчитывали из данных, полученных при обработке импедансных спектров, с учетом геометрических размеров образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом направленной кристаллизации в холодном контейнере были выращены монокристаллы ZrO_2 , стабилизированные 8, 9, 10, 11 и 12 мол. % Y_2O_3 , обозначенные далее по тексту как 8YSZ, 9YSZ, 10YSZ, 11YSZ и 12YSZ соответственно. Все кристаллы были прозрачными и имели столбчатую форму, характерную для кристаллов диоксида циркония, полученных данным методом.

Фазовый состав кристаллов приведен в табл. 1. Для оценки фазовой устойчивости кристаллов к механическим воздействиям анализ фазового состава проводили на кристаллах и на порошках, приготовленных из кристаллов.

Все исследуемые монокристаллы твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ имели кубическую структуру

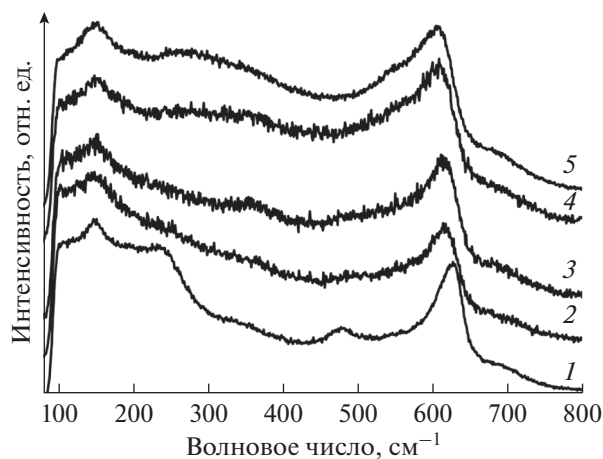
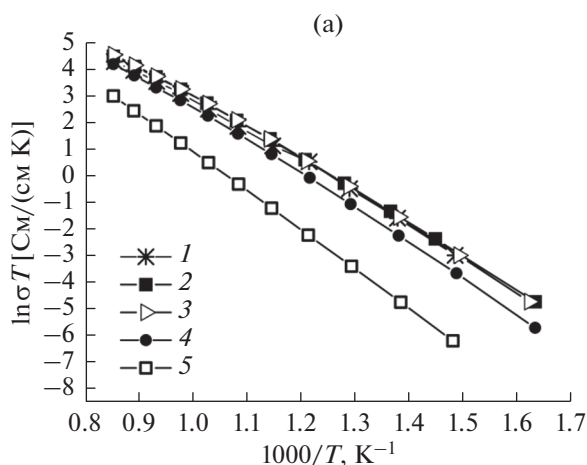


Рис. 1. Спектры КРС кристаллов 8YSZ (1), 9YSZ (2), 10YSZ (3), 11YSZ (4) и 12YSZ (5).

типа флюорита. Исследование фазового состава порошков, приготовленных из кристаллов, показало, что фазовый состав твердых растворов после истирания кристаллов не меняется, за исключением образца кристалла 8YSZ. Порошок, приготовленный из кристаллов 8YSZ, содержал смесь кубической и тетрагональной модификаций ZrO_2 . Таким образом, легирование ZrO_2 8 мол. % Y_2O_3 позволяет стабилизировать в твердом растворе высокотемпературную кубическую фазу, однако кубическая модификация в данных кристаллах является нестабильной и при механическом воздействии может испытывать кубическо-тетрагональный фазовый переход.

Анализ фазового состава кристаллов проводили также методом комбинационного рассеяния света. На рис. 1 приведены спектры КРС кристаллов.



В спектрах КРС кристаллов 11YSZ и 12YSZ присутствуют только линии, характерные для кубической фазы. В спектрах КРС кристаллов 8YSZ, 9YSZ и 10YSZ, кроме линий кубической фазы, присутствует линия $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$, являющаяся характерной для тетрагональной t'' -фазы [53–57]. Эта фаза имеет степень тетрагональности $c/\sqrt{2a} = 1$, но принадлежит пространственной группе симметрии $P42/nmc$ из-за смещения ионов кислорода в анионной подрешетке [54]. Таким образом, кристаллы 8YSZ, 9YSZ и 10YSZ являются псевдокубическими и имеют структуру t'' -фазы.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельной электропроводности кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ и зависимость электропроводности твердых растворов от концентрации Y_2O_3 при 1173 К.

Из исследуемого диапазона составов наибольшей проводимостью во всем температурном интервале обладали кристаллы 9YSZ. Как следует из данных, приведенных на рис. 2б, при увеличении концентрации Y_2O_3 удельная электропроводность меняется немонотонно. При увеличении концентрации Y_2O_3 от 8 до 9 мол. % электропроводность увеличивается, и для кристаллов 9YSZ наблюдается слабовыраженный максимум проводимости. При увеличении концентрации Y_2O_3 до 10 мол. % значения проводимости изменяются незначительно. Но при дальнейшем увеличении концентрации Y_2O_3 проводимость твердых растворов уменьшается.

В качестве исходного материала для изготовления керамических образцов, из исследуемого диапазона составов были выбраны кристаллы, содержащие 9 мол. % Y_2O_3 , поскольку они имели максимальную проводимость.

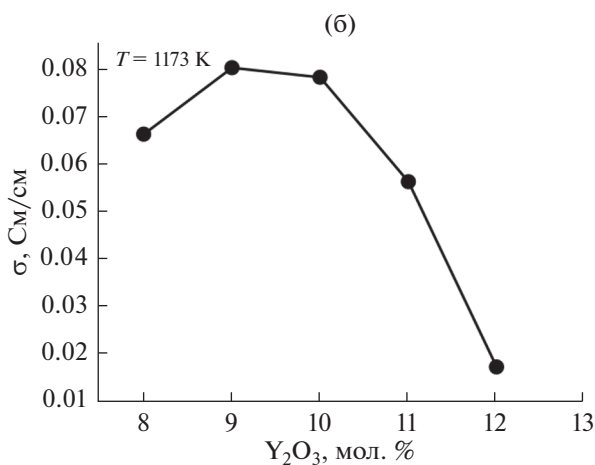


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности (а) кристаллов 8YSZ (1), 9YSZ (2), 10YSZ (3), 11YSZ (4) и 12YSZ (5) и зависимость электропроводности твердых растворов от концентрации Y_2O_3 при 1173 К (б).

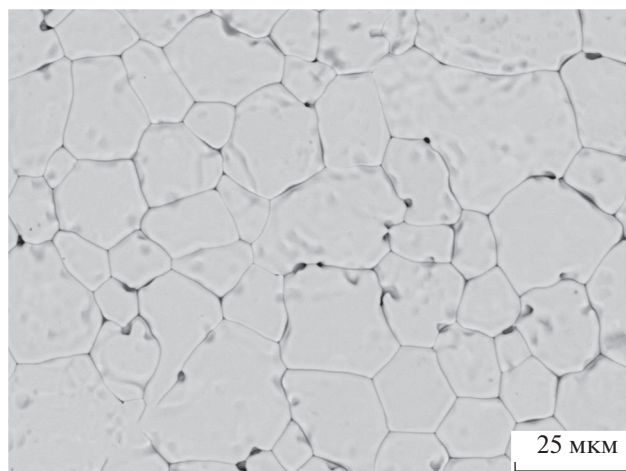


Рис. 3. Изображение микроструктуры в керамическом образце 9YSZ.

На рис. 3 приведено изображение микроструктуры керамического образца 9YSZ, полученного методом шликерного литья на движущуюся подложку.

Керамические образцы 9YSZ имели плотность ~ 5.86 г/см³, величина которой составляла 98% от плотности беспористых монокристаллов того же состава (~ 5.98 г/см³). Размеры зерен в полученных образцах варьировались от 10 до 30 мкм. Методом энергодисперсионного анализа в объеме и по границам зерен было обнаружено наличие оксида алюминия. На рис. 4 приведено изображение отдельных зерен в образце 9YSZ и спектры энергодисперсионного анализа в объеме и на границе зерна. Если в объеме зерен концентрация Al_2O_3 не превышала 0.5 мол. %, то по границам зе-

рен концентрация Al_2O_3 была существенно выше и в отдельных участках достигала 3 мол. %.

Вероятно, наличие оксида алюминия в керамических образцах связано с термообработкой заготовок после шликерного литья, которая проводилась в закрытых тиглях из оксида алюминия.

Исследование влияния оксида алюминия на транспортные характеристики керамического твердого электролита было проведено в работах [58–62]. Показано, что, как правило, Al_2O_3 скапливается на границах зерен, поскольку растворимость Al_2O_3 в ZrO_2 очень низкая.

По данным фазового анализа, получение керамических образцов 9YSZ из кристаллов не привело к изменению фазового состава. На рис. 5 приведены спектры КРС моно- и поликристаллического образцов 9YSZ. Для керамических образцов спектр КРС близок к спектру КРС монокристалла аналогичного состава. В спектре присутствует линия ~ 480 см⁻¹, характерная для псевдокубической структуры t'' -фазы. По данным рентгеновской дифрактометрии, параметр решетки керамического образца 9YSZ меньше, чем параметр решетки монокристалла. Это может быть связано с вхождением оксида алюминия в твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$.

Для определения объемной, зернограничной и общей проводимости образцов использовали данные, полученные при обработке импедансных спектров. Величину объемного сопротивления кристаллов (R_b) рассчитывали в рамках модели эквивалентной электрической цепи: $(R_b - CPE_b)(R_{\text{electrode}} - CPE_{\text{electrode}})$ при низких температурах 300–450°C, а для поликристаллов величину объемного сопротивления рассчитывали в рамках модели эквивалентной электрической цепи: $(R_b - CPE_b)(R_{gb} - CPE_{gb})(R_{\text{electrode}} - CPE_{\text{electrode}})$ и

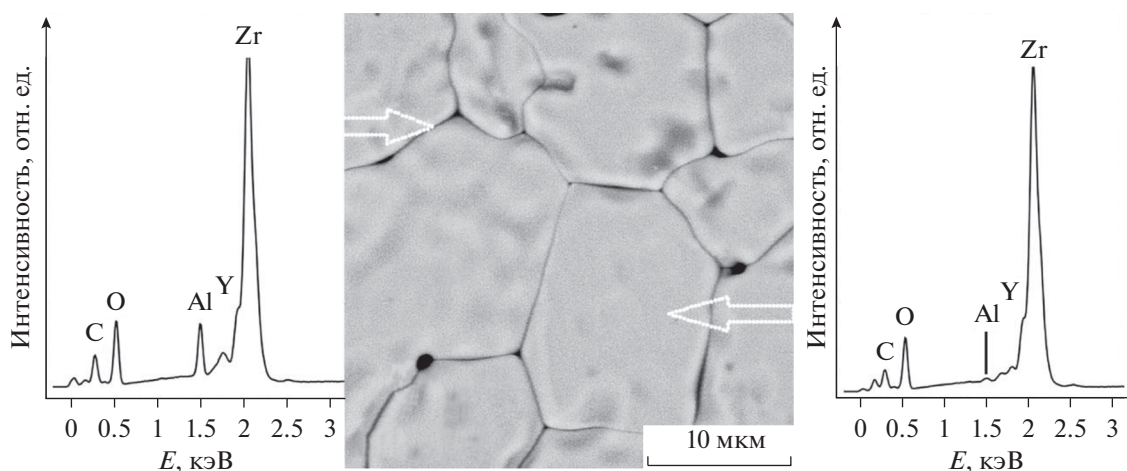


Рис. 4. Изображение отдельных зерен в керамическом образце 9YSZ и спектры энергодисперсионного анализа в объеме и на границе зерен.

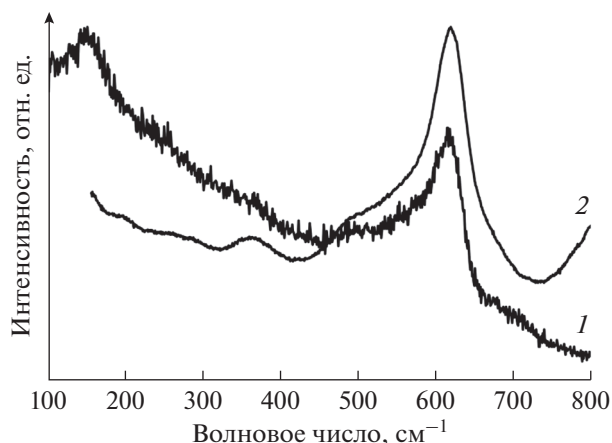


Рис. 5. Спектры КРС монокристаллического (1) и керамического (2) образцов 9YSZ.

$LR_b(R_{\text{electrode}} - CPE_{\text{electrode}})$ в интервале высоких температур 450–900°C для кристаллов и поликристаллов, где $R_{\text{electrode}}$ – сопротивление границы электрод/электролит, $CPE_{\text{electrode}}$ – элемент постоянной фазы, характеризующий процессы на электродном интерфейсе, R_{gb} – сопротивление границ зерен, CPE_{gb} – элемент постоянной фазы, характеризующий процессы на границах зерен, L – индуктивность токоподводов.

На рис. 6 приведены типичные спектры импеданса, полученные при температуре 691 К для монокристаллического и керамического образцов 9YSZ.

Спектры импеданса для керамических образцов состоят из хорошо разделенных трех частей при низких температурах: первый высокочастотный полукруг представляет объемное сопротивление керамики диоксида циркония, второй полукруг в интервале промежуточных частот связан с эффектом сопротивления внутренних границ зерен, а дуга в низкочастотной области описывает поляризационное сопротивление электродов. В спектрах импеданса монокристалла можно видеть только две области: полукруг в высокочастотной части спектра, который описывает объемное сопротивление кристалла, и дуга в низкочастотной области, характеризующая поляризационное сопротивление электродов.

Объемная проводимость (σ_b) была определена по формуле (1), а полная проводимость (σ_{total}) керамических образцов была рассчитана с учетом общего сопротивления, равного сумме объемного и зернограничного сопротивлений [10]:

$$\sigma_b = \frac{L}{R_b A}, \quad (1)$$

где L – толщина образца, A – его площадь.

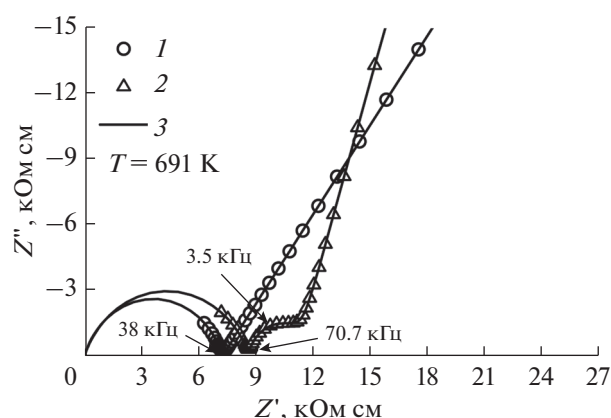


Рис. 6. Спектры импеданса для монокристаллического (1) и керамического (2) образца кристалла 9YSZ при температуре 691 К.

Расчет величины зернограничной проводимости (σ_{gb}) для керамики проведен с использованием следующего уравнения [10]:

$$\sigma_{\text{gb}} = \frac{C_b}{C_{\text{gb}}} \frac{L}{R_{\text{gb}} A}, \quad (2)$$

где C_b и C_{gb} – соответствуют емкости объема и границ зерен, соответственно, при этом предполагается, что зерна и границы зерен имеют сходные диэлектрические константы [59]. Для вычисления параметров C_b и C_{gb} для каждой цепи была использована следующая формула [61]:

$$C = (R^{1-\alpha} Q)^\alpha, \quad (3)$$

где Q – фактор пропорциональности, α – экспоненциальный показатель, который обозначает фазовое отклонение.

На рис. 7 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной объемной проводимости монокристаллического и керамического образцов, а также температурные зависимости удельной объемной, зернограничной и общей проводимости керамического образца.

Для исследованных керамических образцов проводимость зерна была намного выше (в $\sim 10^3$ раз), чем проводимость границ зерен при температурах измерения от 575 до 690 К, что согласуется с разницей проводимости зерен и границ зерен для керамики 8YSZ, приведенной в [10].

Данные разных исследований [10, 23, 24, 39, 40] показывают, что удельное сопротивление границ зерен часто на несколько порядков выше, чем объемное сопротивление. Границы зерен ZrO_2 проявляют блокирующий эффект в отношении ионного транспорта через них. Перенос носителей заряда через границы зерен происходит только

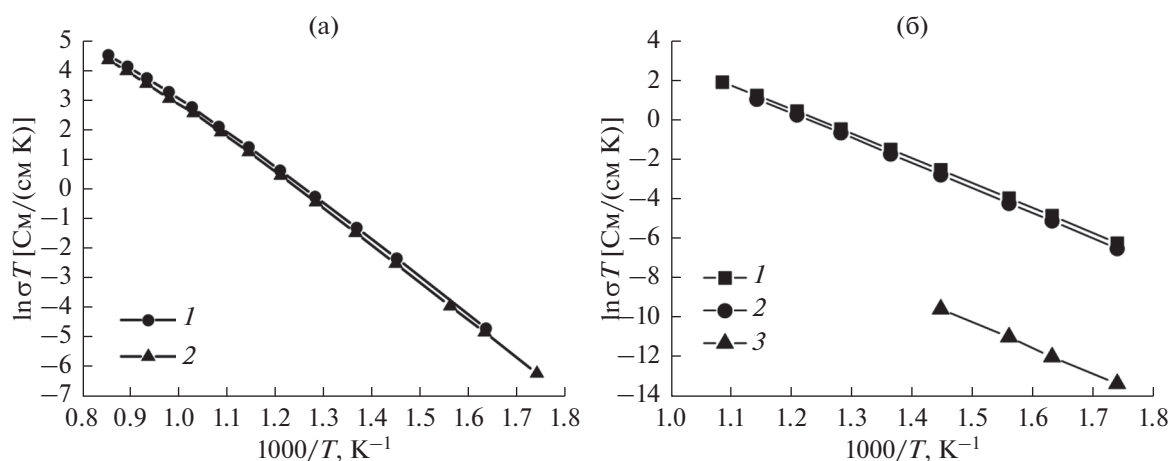


Рис. 7. Температурные зависимости удельной объемной проводимости монокристаллического (1) и керамического (2) образцов (а). Температурные зависимости удельной объемной (1), общей (2) и зернограничной (3) проводимости керамического образца 9YSZ (б).

через межзеренные контакты, свойства которых определяются слоем пространственного заряда. Этот блокирующий эффект является “внутренним” по своей природе и заметен только в материалах высокой чистоты. В работе [40] была предложена модель дефектной структуры границы зерен для легированного ZrO_2 , в которой имеет место обеднение кислородных вакансий и обогащение легирующей примесью в слое пространственного заряда. Было показано для материалов на основе ZrO_2 с высокой степенью чистоты удельное сопротивление границы зерна на два-три порядка выше, чем сопротивление объема зерна за счет блокирующего эффекта пространственного заряда, который обеднен кислородными вакансиями. Энергия активации для удельного сопротивления границы зерна определяется свойствами слоя пространственного заряда. Эффект блокирования более выражен при низких температурах.

В керамических образцах 9YSZ за счет увеличения сопротивления границ зерен снижается общая проводимость материала. Общая проводимость керамики в диапазоне температур 600–700 К (1×10^{-5} – 1×10^{-4} См/см) в 1.5 раза ниже, чем проводимость монокристаллов (1.5×10^{-5} – 1.4×10^{-4} См/см). При увеличении температуры разница в значениях удельной проводимости кристаллов и керамики из плавленного материала уменьшается из-за снижения влияния границ зерен на величину проводимости материалов [24]. Следует отметить близость значений ионной проводимости монокристаллов и керамики из плавленного материала в области температур 973–1173 К. Так при температуре 1173 К удельная электропроводность монокристалла составляет 0.086 См/см, а для керамики она слегка ниже 0.065 См/см.

Снижение объемной проводимости зерна по сравнению с монокристаллами может быть вызвано вхождением в состав твердого раствора небольшого количества оксида алюминия. Как отмечено в работе [53], вхождение оксида алюминия всегда снижает удельную электропроводность твердых растворов на основе диоксида циркония. Это связано с увеличением числа комплексов трехвалентных катионов Al^{3+} с кислородными вакансиями и уменьшением концентрации свободных кислородных вакансий, являющихся носителями заряда для ионной проводимости. Образование дефектных комплексов при добавлении Al_2O_3 отвечает за увеличение энергии активации для объемной удельной электропроводности. Так энергия активации электропроводности в области температур 973–1173 К для кристаллов и керамики была практически одинаковой и составляла 0.87 эВ, а в области температур 600–750 К энергия активации электропроводности для монокристалла составляла 1.07 эВ, а для зернограничной проводимости 1.24 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.08$ – 0.12). Исследовано влияние концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 на фазовый состав и транспортные характеристики монокристаллических твердых растворов на основе ZrO_2 . Показано, что в исследованном диапазоне составов, при концентрации стабилизирующего оксида $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 10$ мол. % кристаллы имеют псевдокубическую структуру t'' -фазы. При концентрации $\text{Y}_2\text{O}_3 > 10$ мол. % кристаллы обладали кубической флюоритовой структурой.

рой. По данным рентгеновской дифрактометрии, фазовый состав кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ неустойчив, и при механическом воздействии в данных материалах наблюдали образование тетрагональной фазы.

Показано, что максимальной электропроводностью обладали кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$. Кристаллы данного состава измельчали и полученный порошок использовали в качестве исходного материала для изготовления керамических образцов методом шликерного литья на движущуюся подложку. Плотность полученных керамических образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ составляла 98% от плотности монокристаллов. Размеры зерен в полученных образцах варьировались от 10 до 30 мкм. Методом энергодисперсионного анализа было обнаружено наличие оксида алюминия в объеме и по границам зерен.

Проведен сравнительный анализ структуры и электрофизических свойств керамических и монокристаллических образцов твердых электролитов $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$. Показано, что используемый метод получения керамических образцов не приводит к изменению фазового состава и кристаллической структуры керамики. Значения ионной проводимости монокристаллов и керамики из плавленого материала в области температур 973–1173 К были близки и составляли при температуре 1173 К 0.076 и 0.065 См/см соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-72-10113. Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goodenough, J.B., Oxide-ion electrolytes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, vol. 33, p. 91.
- Kharton, V.V., Marques, F.M.B., and Atkinson, A., Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 174, p. 135.
- Kilner, J.A. and Steele, B.C.H., *Nonstoichiometric Oxides*, N.Y.: Academic Press, 1981. p. 233.
- Yamamoto, O., Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, nos. 15–16, p. 2423.
- Wachsman, E.D. and Lee, K.T., Lowering the temperature of solid oxide fuel cells, *Science*, 2011, vol. 334, p. 935.
- Han, F., Mücke, R., Gestel, T.V., Leonide, A., Menzler, N.H., Buchkremer, H.P., and Stöver, D., Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes, *J. Power Sources*, 2012, vol. 218, p. 157.
- Omar, S., Belda, A., Escardino, A., and Bonanos, N., Ionic conductivity ageing investigation of 1Ce10ScSZ in different partial pressures of oxygen, *Solid State Ionics*, 2010, vol. 184, p. 2.
- Jasper, A., Kilner, J.A., and McComb, D.W., TEM and impedance spectroscopy of doped ceria electrolytes, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, nos. 21–26, p. 904.
- Jais, A.A., Ali, S.A.M., Anwar, M., Somalu, M.R., Mughtar, A., Isahak, W.N.R.W., Tan, C.Y., Singh, R., and Brandon, N.P., Enhanced ionic conductivity of scandia-ceria-stabilized-zirconia (10Sc1CeSZ) electrolyte synthesized by the microwave-assisted glycine nitrate process, *Ceram. International*, 2017, vol. 43, no. 11, p. 8119.
- Zhang, J., Lenser, C., Menzler, N.H., and Guillon, O., Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500°C, *Solid State Ionics*, 2020, vol. 344, p. 115138.
- Yeh, T.-H., Hsu, W.-C., and Chou, C.-C., Mechanical and electrical properties of ZrO_2 (3Y) doped with RENbO_4 (RE = Yb, Er, Y, Dy, YNd, Sm, Nd), *J. Phys. IV France*, 2005, vol. 128, p. 213.
- Kumar, A., Jaiswa, A., Sanbui, M., and Omar, S., Oxygen-ion conduction in scandia-stabilized zirconia-ceria solid electrolyte $(x\text{Sc}_2\text{O}_3-1\text{CeO}_2-(99-x)\text{ZrO}_2, 5 \leq x \leq 11)$, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 100, p. 659.
- Lee, D.-S., Kim, W.S., Choi, S.H., Kim, J., Lee, H.-W., and Lee, J.-H., Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, no. 1–2, p. 33.
- Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H., and Yu, L.G., Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte, *Materials Science and Engineering: A*, 20002, vol. 335, no. 1–2, p. 246.
- Abbas, H.A., Argirusis, C., Kilo, M., Wiemhöfer, H.-D., Hammad, F.F., and Hanafi, Z.M., Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 184, no. 1, p. 6.
- Tien, T.Y., Grain boundary conductivity of $\text{Zr}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{O}_{1.84}$ ceramics, *J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 35, p. 122.
- Osiko, V.V., Borik, M.A., and Lomonova, E.E., *Handbook of Crystal Growth*, Berlin: Springer, 2010. p. 433.
- Spirin, A., Ivanov, V., Nikonov, A., Lipilin, A., Parandin, S., Khrustov, V., and Spirina, A., Scandia-stabilized zirconia doped with yttria: synthesis, properties, and ageing behavior, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 448.
- Omar, S., Najib, W.B., Chen, W., and Bonanos, N., Electrical conductivity of 10 mol % Sc_2O_3-1 mol % $\text{M}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 95, no. 6, p. 1965.
- Rocha, R.A., Muccillo, E.N.S., Dessemonda, L., and Djurado, E., Thermal ageing of nanostructured tetrag-

- onal zirconia ceramics: characterization of interfaces, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 30, p. 227.
21. Araki, W., Koshikawa, T., Yamaji, A., and Adachi, T., Degradation mechanism of scandia-stabilised zirconia electrolytes: discussion based on annealing effects on mechanical strength, ionic conductivity, and Raman spectrum, *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, nos. 28–31, p. 1484.
 22. Hirano, M., Watanabe, S., Kato, E., Mizutani, Y., Kawai, M., and Nakamura, Y., High electrical conductivity and high fracture strength of Sc_2O_3 -doped zirconia ceramics with submicrometer grains, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, no. 10, p. 2861.
 23. Irvine, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, no. 3, p. 132.
 24. Hui, S.R., Roller, J., Yick, S., Zhang, X., Decés-Petit, C., Xie, Y., Maric, R., and Ghosh, D., A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, no. 2, p. 493.
 25. Kilo, M., Taylor, M.A., Argirusis, C., Borchardt, G., Lesage, B., Weber, S., Scherrer, S., Scherrer, H., Schroeder, M., and Martin, M., Cation self-diffusion of ^{44}Ca , ^{88}Y and ^{96}Zr in single crystalline calcia- and yttria-doped zirconia, *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 94, no. 12, p. 7547.
 26. Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A.V., and Clarke, D.R., The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, no. 9, p. 1901.
 27. Aktas, B., Tekeli, S., and Kucuktuvek, M., Electrical conductivity of Er_2O_3 -doped c-ZrO₂ ceramics, *J. Mater. Engineering and Performance*, 2014, vol. 23, no. 1, p. 349.
 28. Cheikh, A., Madani, A., Touati, A., Boussetta, H., and Monty, C., Ionic conductivity of zirconia based ceramics from single crystals to nanostructured polycrystals, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2001, vol. 21, nos. 10–11, p. 1837.
 29. Aoki, M., Chiang, Y.-M., Kosacki, I., Lee, L.J.-R., Tuller, H., and Liu, Y., Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1996, vol. 79, no. 5, p. 1169.
 30. Shukla, S., Seal, S., Vij, R., and Bandyopadhyay, S., Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia, *Nano Letters*, 2003, vol. 3, no. 3, p. 397.
 31. Mondal, P., Klein, A., Jaegermann, W., and Hahn, H., Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y_2O_3 -stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, no. 3–4, p. 331.
 32. Choen, K.-W., Chen, J., and Xu, R., Metal–organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 304, nos. 1–2, p. 106.
 33. Liaw, B.Y. and Weppner, W., Low temperature limiting-current oxygen sensors based on tetragonal zirconia polycrystals, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 8, p. 2478.
 34. Brett, D.J.L., Atkinson, A., Brandon, N.P., and Skinner, S.J., Intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, vol. 37, p. 1568.
 35. Badwal, S.P.S. and Drennan, J., The effect of thermal history on the grain boundary resistivity of Y-TZP materials, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, p. 1451.
 36. Ye, F., Mori, T., Ou, D.R., Takahashi, M., Zou, J., and Drennan, J., Ionic conductivities and microstructures of ytterbium-doped ceria, *J. Electrochem. Soc.*, 20007, vol. 154, no. 2, p. B180.
 37. Gerhardt, R. and Nowick, A.S., Grain boundary effect in ceria doped with trivalent cations: I, Electrical measurements, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1986, vol. 69, no. 9, p. 641.
 38. Wang, D.Y. and Nowick, A.S., The “grain-boundary effect” in doped ceria solid electrolytes, *J. Solid State Chem.*, 1980, vol. 35, no. 3, p. 325.
 39. Guo, X. and Waser, R., Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria, *Prog. Mater. Sci.*, 2006, vol. 51, p. 151.
 40. Guo, X. and Maier, J., Grain boundary blocking effect in zirconia: a Schottky barrier analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, no. 3, p. E121.
 41. Tuller, H.L., Ionic conduction in nanocrystalline materials, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 131, nos. 1–2, p. 143.
 42. Heitjans, P. and Indris, S., Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics, *J. Phys: Condens. Matter*, 2013, vol. 15, no. 30, p. R1257.
 43. Badwal, S.P.S., Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 76, nos. 1–2, p. 67.
 44. Mondal, P. and Hahn, H., Investigation of the complex conductivity of nanocrystalline Y_2O_3 -stabilized zirconia, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1997, vol. 101, no. 11, p. 1765.
 45. Lee, J.-H., Mori, T., Li, J.-G., Ikegami, T., Komatsu, M., and Haneda, H., Improvement of grain-boundary conductivity of 8 mol % yttria-stabilized zirconia by precursor scavenging of siliceous phase, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 7, p. 2822.
 46. Maier, J., Space charge regions in solid two phase systems and their conduction contribution – II contact equilibrium at the interface of two ionic conductors and the related conductivity effect, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, no. 4, p. 355.
 47. Guo, X., Sigle, W., Fleig, J., and Maier, J., Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia, *Solid State Ionics*, 2002, vols. 154–155, p. 555.
 48. Liu, T., Zhang, X., Wang, X., Yu, J., and Li, L., A review of zirconia-based solid electrolytes, *Ionics*, 2016, vol. 22, p. 2249.
 49. Röwer, R., Knöner, G., Reimann, K., Schaefer, H.-E., and Södervall, U., Oxygen diffusion in YSZ single crystals at relatively low temperatures, *Phys. Stat. Sol. B*, 2003, vol. 239, no. 2, p. R1.
 50. Badwal, S.P.S. and Rajendran, S., Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors, *Solid State Ionics*, 1994, vols. 70–71, p. 83.
 51. Lomonova, E.E. and Osiko, V.V., *Growth of Zirconia Crystal by Skull-Melting Technique, in Crystal Growth*

- Technology*, Scheel, H.J. and Fukuda, T., Eds., N.Y.: John Wiley & Sons, 2003. p. 461–486.
52. Kuz'minov, Yu.S., Lomonova, E.E., and Osiko, V.V., *Cubic zirconia and skull melting*, Cambridge: Cambr. Internat. Sci. Publ. Ltd., 2009. 346 p.
 53. Yashima, M., Sasaki, S., Kakihana, M., Yamaguchi, Y., Arashi, H., and Yoshimura, M., Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.*, 1994, vol. B50, p. 663.
 54. Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana, M., Arashi, H., and Yoshimura, M., Determination of tetragonal-cubic phase boundary of $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$ (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering, *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, vol. 57, no. 1, p. 17.
 55. Hemberger, Y., Wichtner, N., Berthold, C., and Nickel, K.G., Quantification of yttria in stabilized zirconia by Raman spectroscopy, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2016, vol. 13, no. 1, p. 116.
 56. Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Bublik, V.T., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, P.O., Myzina, V.A., Osiko, V.V., Ryabochkina, P.A., and Tabachkova, N.Y., Structure and conductivity of yttria and scandia-doped zirconia crystals grown by skull melting, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, no. 12, p. 5536.
 57. Agarkov, D.A., Borik, M.A., Bredikhin, S.I., Burmistrov, I.N., Eliseeva, G.M., Kolotygin, V.A., Kulebyakin, A.V., Kuritsyna, I.E., Lomonova, E.E., Milovich, F.O., Myzina, V.A., Ryabochkina, P.A., Tabachkova, N.Yu., and Volkova, T.V., Structure and transport properties of zirconia crystals co-doped by scandia, ceria and yttria, *J. Materiomics*, 2019, vol. 5, no. 2, p. 273.
 58. Guo, X., Roles of alumina in zirconia for functional applications, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2003, vol. 86, no. 11, p. 1867.
 59. Miyayama, M., Yanagida, H., and Asada, A., Effects of Al_2O_3 additions on resistivity and microstructure of yttria-stabilized zirconia, *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, vol. 65, no. 4, p. 74.
 60. Navarro, L.M., Recio, P., Jurado, J.R., and Duran, P., Preparation and properties evaluation of zirconia-based/ Al_2O_3 composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems, Part III, Mechanical and electrical characterization, *J. Mater. Sci.*, 1995, vol. 30, p. 1949.
 61. Feighery, J. and Irvine, J.T.S., Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol % yttria-stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 121, p. 209.
 62. Ross, I.M., Rainforth, W.M., McComb, D.W., Scott, A.J., and Brydson, R., The role of trace additions of alumina to yttria-tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP), *Scr. Mater.*, 2001, vol. 45, no. 6, p. 653.

УДК 621.352

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОТЭ НА ОСНОВЕ НЕСУЩИХ ДВУХСЛОЙНЫХ АНОДНЫХ ПОДЛОЖЕК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ЛЕНТУ¹

© 2022 г. Е. А. Агаркова^{a, *}, О. Ю. Задорожная^c, И. Н. Бурмистров^a, Д. А. Агарков^{a, b, **}, А. А. Соловьев^d, А. В. Шипилова^d, М. Н. Левин^e, Ю. К. Непочатов^c, С. И. Бредихин^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН, ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

^cАО “НЭВЗ-Керамикс”, просп. Красный, 220, Новосибирск, 630048 Россия

^dФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники СО РАН (ИСЭ СО РАН), просп. Академический, 2/3, Томск, 634055 Россия

^eООО “ИНЭСИС”, Группа компаний “ЭФКО”, Овчинниковская наб., 20, с. 2, Москва, 115035 Россия

*e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

**e-mail: agarkov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.10.2020 г.

После доработки 17.02.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Двухслойные подложки для создания анод-поддерживающих твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) были изготовлены на основе композитов из NiO и ZrO₂, стабилизированного 10 мол. % Sc₂O₃ и 1 мол. % Y₂O₃ (10Sc1YSZ), методом литья на движущуюся ленту. Оптимизация доли порообразователя (крахмала) в исходной суспензии несущего токосъемного слоя и режима температурной обработки обеспечили необходимую пористость при сохранении высоких прочностных характеристик субстрата. Механическая прочность подложек оценивалась методом трехточечного изгиба. Методом магнетронного напыления с последующим отжигом при температуре 1200°C был нанесен двуслойный газоплотный электролит со слоями ZrO₂, стабилизированного 8 мол. % Y₂O₃ (8YSZ), и Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}. Исследование электрохимических характеристик образца ТОТЭ с катодом La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ} показало, что с понижением рабочей температуры растет вклад электродных процессов во внутреннее сопротивление элемента, что приводит к снижению удельной снимаемой мощности, достигающей 1.8, 1.4 и 0.9 Вт/см² при 850, 800 и 750°C, соответственно.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, поддерживающий анод, двуслойный твердый электролит, вольт-амперные характеристики, механическая прочность

DOI: 10.31857/S0424857022020037

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными электрохимическими генераторами электрической энергии и высокопотенциального тепла [1]. На сегодняшний день не известна более эффективная технология преобразования химической энергии окисления углеводородных видов топлива (природного газа, пропан-бутана, диметилового эфира и даже под-

готовленного дизельного топлива) в электрическую и высокопотенциальную тепловую энергию. На большинстве территории Российской Федерации применение таких источников энергии экономически оправдано из-за недостаточной развитости Единой энергетической системы (ЕЭС), а также в связи с необходимостью освоения труднодоступного Арктического региона и Северного морского пути.

Существует несколько разновидностей ТОТЭ, отличающихся выбором элемента, обеспечивающего механическую прочность образца: электро-

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2020.

лит-поддерживающие, анод-поддерживающие, металл-поддерживающие ТОТЭ и ТОТЭ с другими типами поддержки (например, катод или внешняя керамическая подложка) [1]. Выбор конструкции определяет очередность изготовления, микроструктуру и толщины слоев единичного ТОТЭ и, как следствие, рабочий режим элемента (рабочая температура, давление подаваемых газов, состав и процент утилизации топлива и т.д.). Анод-поддерживающие ТОТЭ (650–750°C) не имеют таких недостатков электролит-поддерживающих, как высокая стоимость (за счет возможности использования более дешевых электролитов, не содержащих дорогостоящий скандий, а также за счет уменьшения толщины электролитического слоя более, чем в 10 раз) и ускоренная деградация характеристик за счет пониженной рабочей температуры (рабочий диапазон температур для электролит-поддерживающих ТОТЭ лежит в пределах 800–1000°C). Металл-поддерживающие ТОТЭ работают при температурах 500–600°C и по сравнению с остальными типами имеют наиболее высокие электрохимические характеристики (плотность снимаемой мощности), но их изготовление требует высоких трудозатрат по причине слабой применимости стандартных коллоидных методов для изготовления функциональных слоев ТОТЭ. Таким образом, изготовление анод-поддерживающих структур является наиболее технологичным и экономически оправданным.

Изготовление единичного ТОТЭ следует начинать с изготовления несущей подложки. В случае анод-поддерживающей структуры подложка, с одной стороны, должна быть механически прочной, а с другой – должна обладать минимальным газовым сопротивлением, т.е. иметь развитую сеть магистральных пор. Для повышения эффективности в структуру анодного электрода ТОТЭ вводят дополнительный функциональный слой. Функциональный слой должен иметь более мелкую структуру для получения большой площади трехфазных границ, на которых происходит реакция окисления топлива. Наличие крупных пор не приветствуется, поскольку толщина функционального слоя обычно не превышает 20 мкм, а крупные поры уменьшают полезный для протекания электрохимических реакций объем электрода. Необходимая для протекания реакции развитая мелкая (менее 1 мкм) пористость в функциональном слое появляется во время работы элемента за счет объемного эффекта восстановления NiO до металлического Ni – около 42%. По этой причине в суспензию, используемую для отливки функционального слоя, не добавляют порообразователи.

Наиболее подходящим методом изготовления несущих керамических подложек для ТОТЭ является пленочное литье [2]. Ранее этот метод был применен нами для изготовления подложек трехслойного несущего электролита. В работе [3] были описаны подробности разработанной технологии, включающей изготовление методом пленочного литья листов электролита различного состава с последующим ламинированием их в многослойные пакеты и высокотемпературной обработкой. В данной работе суспензия готовится на основе предварительно измельченных порошков и органических растворителей с использованием связующего, пластификаторов и диспергатора в 2 стадии, длительностью 24 ч каждая. Ламинирование структур проводится в гидростатическом прессе при повышенной температуре. Многоступенчатый обжиг структур проводится с использованием укрывных пластин с защитным ZrO₂-покрытием в течение 56 ч с выдержкой при температуре 1350°C в течение 2–4 ч.

Одной из самых сложных задач при изготовлении анод-поддерживающего ТОТЭ является формирование тонкого газоплотного слоя электролита на пористой анодной подложке. В качестве материала электролита используется анионный проводник – чаще всего диоксид циркония, стабилизированный оксидами редкоземельных элементов: иттрия, скандия, церия, иттербия и т.д. Толщина такого слоя обычно не превышает 10 мкм и определяет рабочую температуру элемента, поскольку при понижении температуры большая часть омических потерь приходится на перенос ионного тока в твердом электролите [4, 5], сопротивление которого зависит от рабочей температуры по закону Аррениуса. Изготовление тонкого слоя (менее 10 мкм) возможно с использованием методики магнетронного распыления, которая в работе [6] применялась для изготовления защитного CGO-подслоя и YSZ-электролита на анодной подложке состава NiO–YSZ; “холодного” аэрозольного нанесения [7]; чернильной печатью [8].

По причине более низких, в сравнении с электролит-поддерживающими ТОТЭ, рабочих температур, катодный электрод для анод-поддерживающего ТОТЭ требует применения высокоактивных катодных материалов, обладающих высокой смешанной проводимостью, таких как LSC (La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ}) или LSCF (La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-δ}). Нанесение катодного электрода, как и в случае электролит-поддерживающих ТОТЭ, чаще всего осуществляется методом трафаретной печати [4, 5, 7, 9].

В данной работе были изготовлены и охарактеризованы полноразмерные (100 × 100 мм²) пла-

нарные анод-поддерживающие ТОТЭ. Для изготовления подложки двухслойного несущего анода использовался метод литья на движущуюся ленту с последующим ламинированием и обжигом полученных многослойных пакетов. Для нанесения тонких плотных слоев 8YSZ-электролита (8 мол. % Y_2O_3 , 92 мол. % ZrO_2) и барьерного GDC10 (10 мол. % Gd_2O_3 , 90 мол. % CeO_2) слоя применялся метод магнетронного напыления. Для исследования электрохимических характеристик были изготовлены ТОТЭ с катодом на основе LSC.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного сырья для изготовления двухслойной анодной подложки были использованы порошки 10Sc1YSZ ($(Sc_2O_3)_{0.1}-(Y_2O_3)_{0.01}-(ZrO_2)_{0.89}$) производства ЗАО “Неохим” (Москва, Россия) и NiO производства ООО “Т:СП” (с. Горный Щит, Екатеринбург, Россия).

Изготовление подложек осуществлялось методом пленочного литья с последующим ламинированием. Суспензии помимо порошков содержали азеотропную смесь растворителей (метилэтилкетон (х. ч.) и изопропиловый спирт (х. ч.)), связующие PVB производства Butvar (Showiningan, Англия), пластификаторы ПЭГ-2000 (Sigma-Aldrich, США) и Santicizer производства Valtris Specialty chemicals (США), диспергатор – MenhadenFishOil производства Sigma Chemical Company (США). Для получения пористой структуры токосъемного слоя в суспензию был добавлен рисовый крахмал BOTGAO производства VinhThuan (Вьетнам).

Приготовление суспензий происходило на валковой мельнице в три стадии длительностью 4, 24 и 24 ч: на первой стадии производился сухой помол порошков 10Sc1YSZ и NiO, на второй производилось перемешивание порошков в растворителях с участием диспергатора, на третьей в суспензию добавлялись связующее и пластификаторы. Для помола и равномерного вымешивания суспензии, в нее были добавлены керамические мелющие тела из ZrO_2 диаметром 10 мм. Непосредственно перед литьем суспензии проходили стадию дегазации в течение 2–4 ч. Литье происходило на линии КЕКО (Словения).

Поскольку толщина токосъемной структуры после обжига должна находиться в пределах 390–410 мкм, с учетом усадки толщина отлитой ленты до выхода из нее растворителей должна быть не менее 1.5 мм. Ленты такой толщины трудно подаются равномерному высыханию и трескаются на стадии их высыхания. Поэтому для получения двухслойной структуры, где толщина токосъемного слоя составляет около 400 мкм, а толщина функционального – около 20 мкм, было исполь-

зовано 4 сырых токосъемных листа толщиной 200 мкм (после высыхания) и 1 функциональный.

Обжиг сырых стеков производился на воздухе в высокотемпературной печи с использованием огнеупорных капсул (Conrad Liphard & Soehne GmbH, Германия) и огнеупорных пластин из Al_2O_3 с защитным циркониевым покрытием (Fuel Cell Materials, США).

Для нанесения двухслойного электролита 8YSZ/GDC10 методом реактивного импульсного двойного магнетронного напыления использовались металлические мишени Zr–Y (85 : 15 ат. %) и Ce–Gd (90 : 10 ат. %) производства ООО “Гирмет” (Москва, Россия), размером 100 × 300 мм с чистотой 99.5%. Напыление производилось в атмосфере смеси Ar/O_2 при рабочем давлении 0.2 Па. Подложки устанавливались на вращающийся барабан для получения пленок одинаковой толщины по всей площади. Перед напылением подложки последовательно очищали ультразвуком в чистом изопропиловом спирте, ацетоне и дистиллированной воде. Перед напылением вакуумную камеру откачивали до базового давления 10^{-3} Па. Образцы предварительно нагревали примерно до 400°C, данная температура поддерживалась во время напыления. После этого проводилась ионно-лучевая обработка поверхности подложки в течение 10 мин (напряжение разряда 2 кВ, ток разряда 100 мА) с использованием источника ионов с замкнутым дрейфом электронов. Мощность разряда на мишенях Zr–Y составляла 4 и 3 кВт на мишенях Ce–Gd. После нанесения слоя YSZ толщиной 4 мкм был нанесен слой GDC толщиной 1.5 мкм. Скорость осаждения пленок YSZ и GDC составляла 0.72 и 2 мкм/ч соответственно.

Катодный электрод наносился методом трафаретной печати (EKRA E 2, Германия) с использованием пасты на основе $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ производства Kceracell (Корея).

Микроструктура получаемых многослойных керамических пластин была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Supra 50VP (CarlZeiss, Великобритания).

Механические свойства подложек были оценены с помощью метода трехточечного изгиба на установке Instron 1195. Схема измерений и фотография монокристаллической сапфировой оснастки приведены в работе [9]. Размеры образцов составляли 24 × 9 мм². Расстояние между точками контакта образцов и оснастки – 21 мм. Точка приложения усилия находилась на равных расстояниях от точек контакта. Деформация производилась при комнатной температуре со скоростью 0.5 мм/мин.

Электрохимические характеристики элементов были изучены с помощью электронной на-

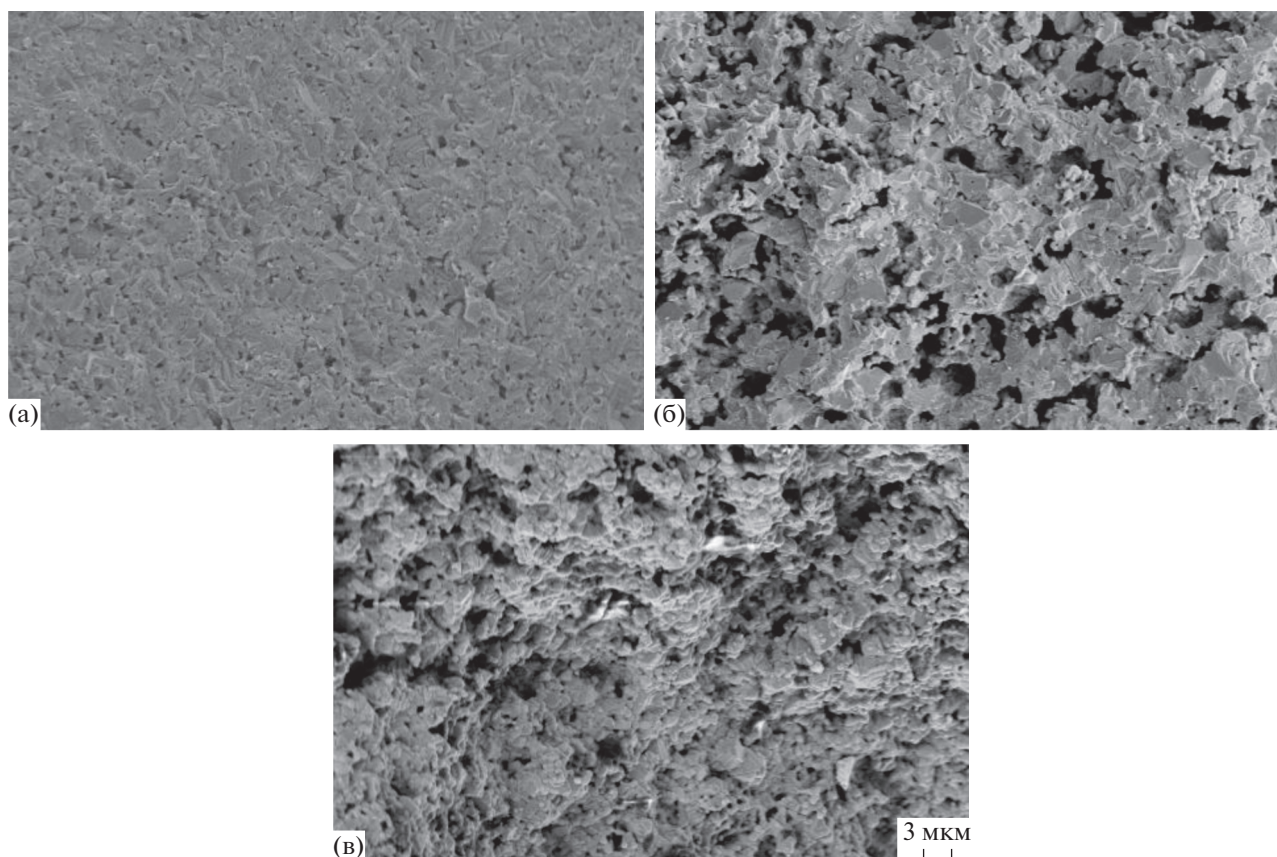


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения однослойных подложек, обожженных при 1350°C при увеличении 5000. В суспензии (а) не содержалось крахмала; (б) 10 мас. % крахмала; (в) 20 мас. % крахмала.

грузки PowerLoad PL-150 и импедансметра Z-500P (Elins, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь, было исследовано влияние содержания порообразователя в суспензии на микроструктурные и прочностные характеристики анодных подложек. Для этого были изготовлены подложки из суспензий с содержанием крахмала в диапазоне 0–20 мас. % сухой смеси. Для достижения требуемой толщины (420 мкм) проводили ламинацию многослойных пакетов с последующим обжигом в температурном диапазоне 1250–1350°C.

На рис. 1 представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, при увеличении 5 000, поперечного сечения подложек с различным содержанием крахмала (0, 10 и 20 мас. %), обожженных при температуре 1350°C. Увеличение доли крахмала в суспензии до 20 мас. % приводит к разрушению керамической структуры, в том числе расслоению по внутренним плоскостям ламинации многослойных пакетов, появлению крупных пустот.

Такое поведение объясняется большой долей органических материалов в сырой ленте – более 45 мас. %. Отсутствие порообразователя в суспензии, в свою очередь, приводит к получению пластин с почти 100%-ной плотностью. Таким образом, было показано, что добавление рисового крахмала в объеме 10 мас. % от сухой смеси позволяет получить керамическую структуру требуемой пористости при сохранении высоких прочностных характеристик подложки.

Максимальной температурой обжига контролируется характерный размер зеренной структуры подложки и ее механическая стабильность, соответственно. На рис. 2 и 3 представлены изображения поперечного сечения пластин с содержанием крахмала в суспензии 10 и 20 мас. %, обожженных при 1250, 1300 и 1350°C. Видно, что с повышением температуры происходит рост зерна и одновременно уменьшение количества пор субмикронного размера. Стоит отметить, что даже при температуре обжига 1350°C размер зерна структуры не превышает 1 мкм, что достаточно для создания высокоэффективного анода ТОТЭ с развитой трехфазной границей [4].

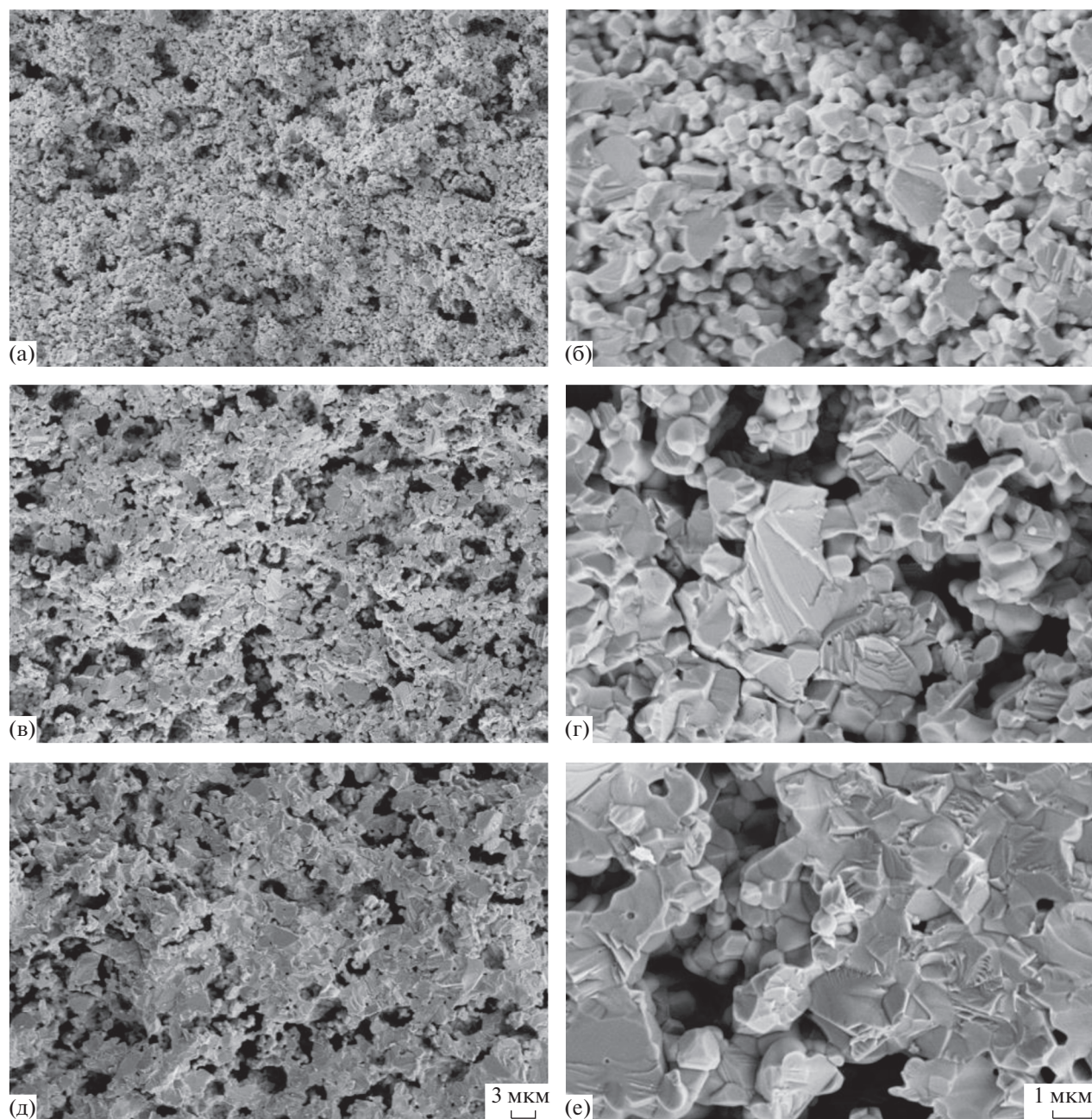


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения однослойных подложек, полученных из суспензии, содержащей 10 мас. % крахмала, при увеличениях 5000 и 25000: (а, б) обжиг при температуре 1250°C; (в, г) обжиг при температуре 1300°C; (д, е) обжиг при температуре 1350°C.

Результаты испытания механических характеристик подложек представлены на рис. 4. Чем выше температура обжига и меньше пористость, тем более высокую механическую нагрузку может выдержать керамическая подложка. Подложка с содержанием крахмала в суспензии 10 мас. %, полученная при температуре 1350°C, обладает достаточной пористостью и высокой механической стабильностью и является оптимальной для изго-

товления несущей подложки единичного ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

Для получения двуслойной несущей подложки с требуемой толщиной слоев ленты токосъемного и функционального слоя ламинируют, полученный многослойный пакет режут и спекают при температуре 1350°C. СЭМ-изображения поверхностей и поперечного сечения полученных двуслойных пластин представлены на рис. 5. Из ри-

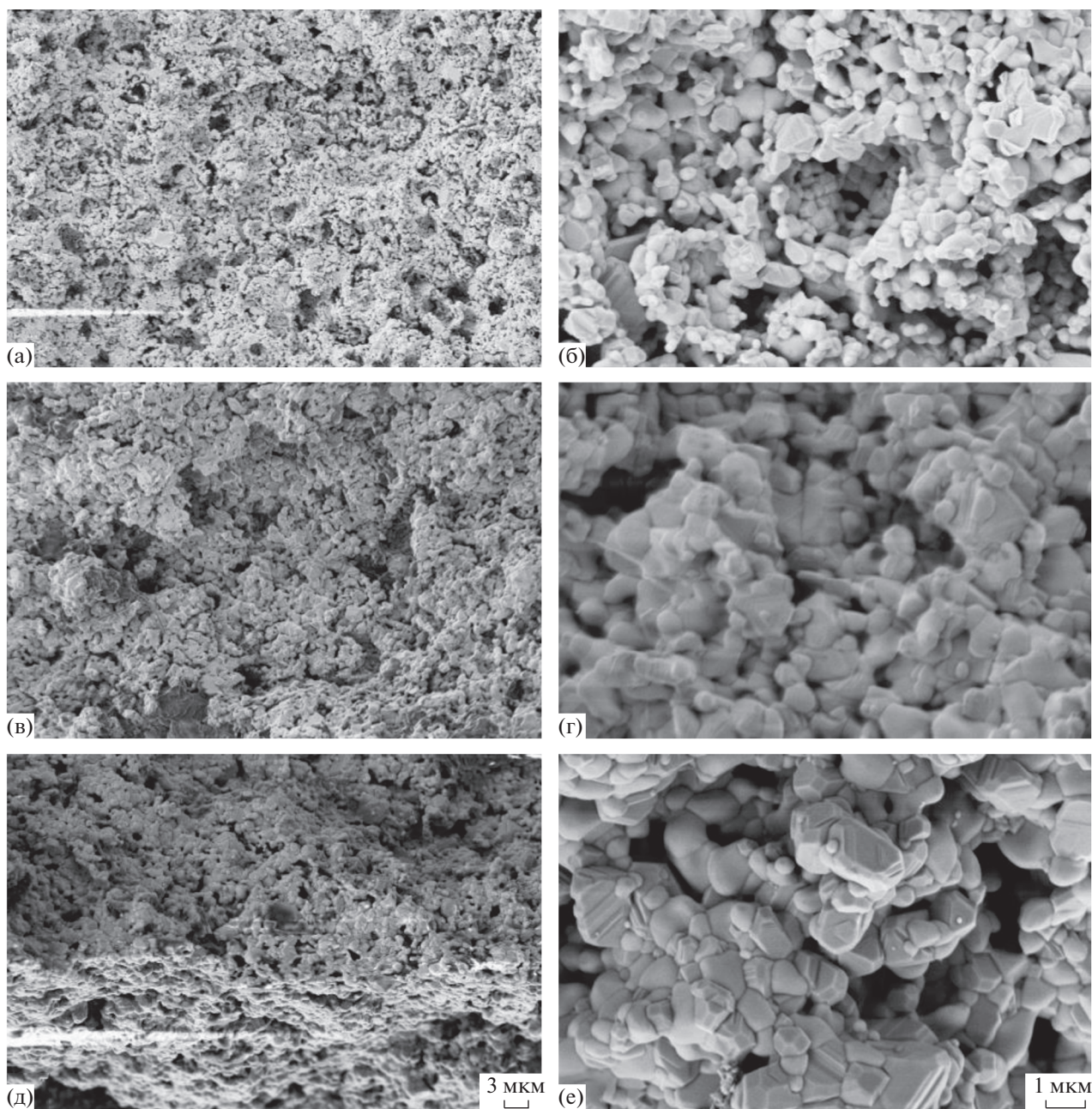


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения однослойных подложек, полученных из суспензии, содержащей 20 мас. % крахмала, при увеличениях 5000 и 25000: (а, б) обжиг при температуре 1250°С; (в, г) обжиг при температуре 1300°С; (д, е) обжиг при температуре 1350°С.

сунков видно, что адгезия между слоями хорошая, функциональный слой также хорошо спечен и не содержит крупных магистральных пор при сохранении размера зерна менее 1 мкм.

Для изучения электрохимических характеристик изготовленных двухслойных анодных подложек были подготовлены модельные ТОТЭ. Для чего на поверхность подложки методом магнетронного напыления (с последующим отжигом на воздухе при температуре 1200°С) был нанесен

двухслойный электролит: основной слой состава 8YSZи барьерный слой состава GDC10, необходимый для предотвращения образования непроводящих фаз на границе электролита и катода. Стоит отметить, что метод магнетронного напыления предъявляет высокие требования к качеству используемых подложек. Микрофотографии поперечного сечения анодной подложки с нанесенным двухслойным электролитом после отжига при 1200°С представлены на рис. 6. Из рисунка

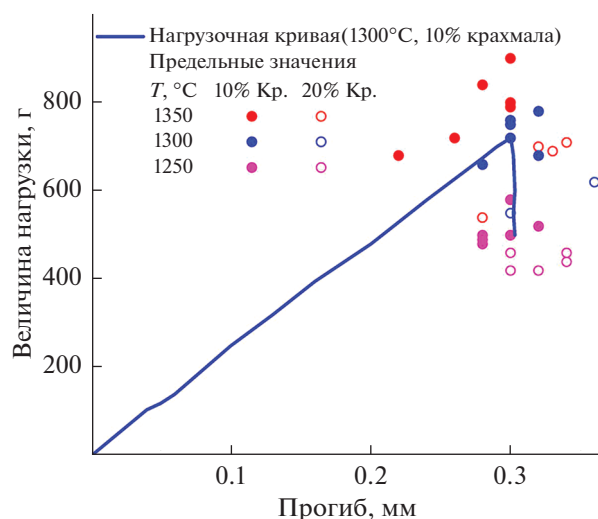


Рис. 4. Предельные значения прогиба и величины нагрузки при определении механической прочности однослойных подложек, изготовленных с использованием 10 и 20 мас. % крахмала в суспензии, обожженных при 1250, 1300 и 1350°C, трехточечным методом на изгиб.

видно, что электролитические слои показывают высокую плотность, полное отсутствие сквозной пористости и хорошую адгезию как между собой, так и к подложке несущего анода, а толщина составляет 4 и 1.5 мкм для 8YSZ и GDC10 соответственно.

Катод на основе кобальтита лантана–стронция был изготовлен методом трафаретной печати. Спекание катода проводилось в процессе испытания характеристик модельного ТОТЭ. Фотография поперечного сечения катодной стороны изготовленного модельного ТОТЭ представлена на рис. 5в.

Мощностные и вольт-амперные характеристики были изучены при температурах 800, 750, 700°C при потоках водорода 150 мл/мин, воздуха 450 мл/мин. На рис. 7а видно, что во всех трех случаях напряжение открытой цепи составляло более 1 В, что свидетельствует о достаточно высоком качестве слоев электролита, обеспечивающем низкий уровень газовых и зарядовых утечек.

Максимальная плотность снимаемой мощности достигает 1.8 Вт/см² при 800°C (рис. 7б), что свидетельствует о крайне низком значении внут-

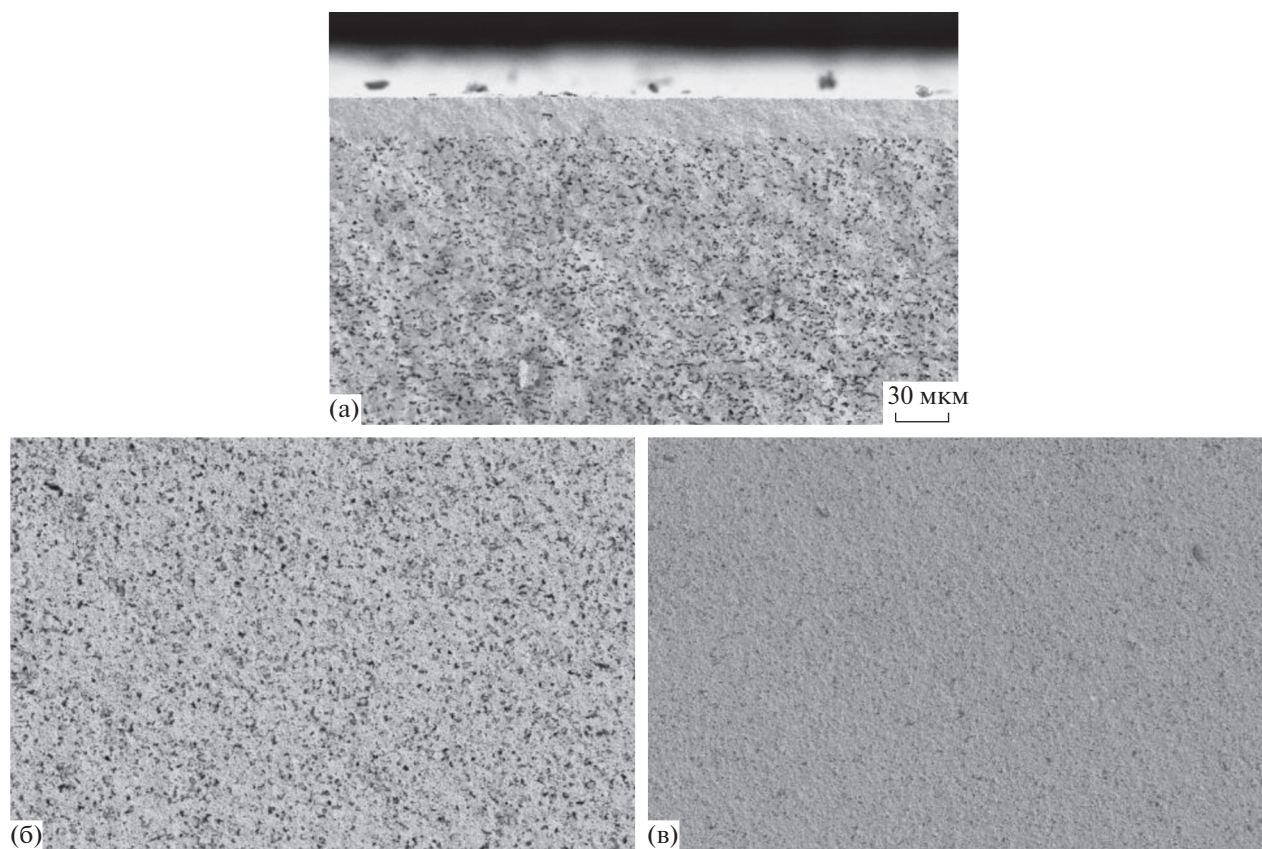


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения (а), поверхности токосъемного слоя (б), поверхности функционального слоя (в) двухслойных подложек, обожженных при температуре 1350°C при увеличении 1000.

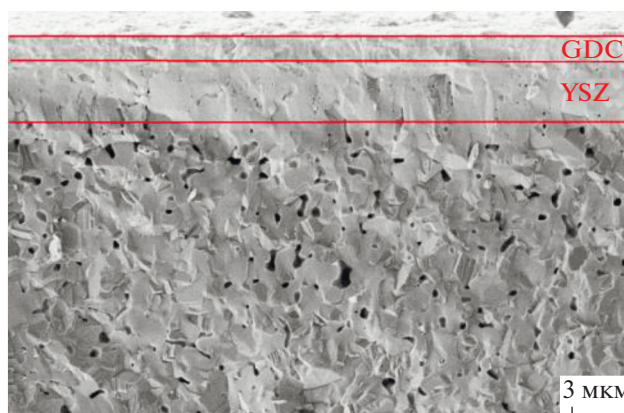


Рис. 6. Микроструктура поперечного сечения двухслойного электролита на двухслойной анодной подложке при увеличении 10000.

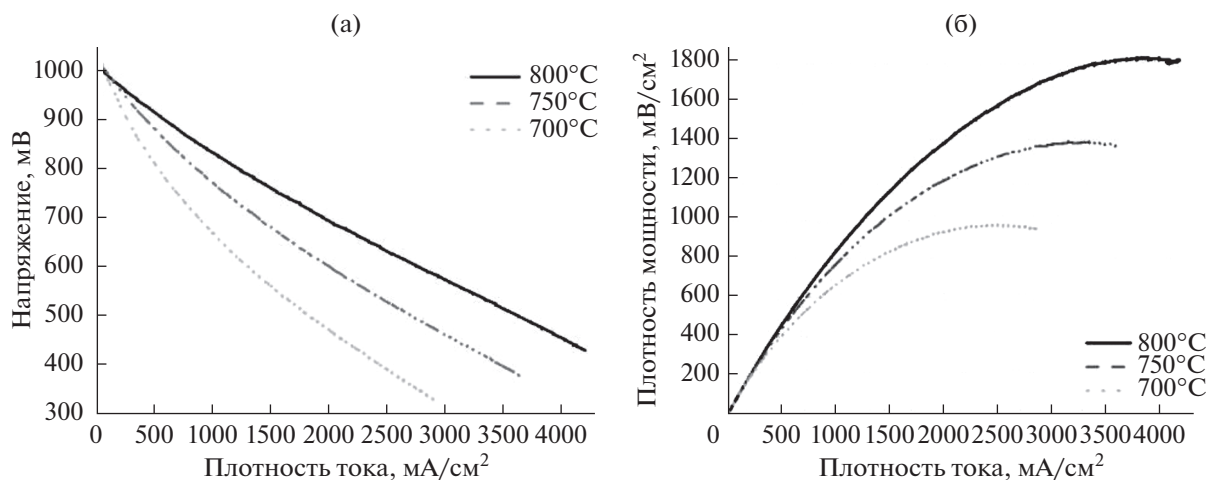


Рис. 7. Вольт-амперные (а) и мощностные (б) характеристики, полученные при температурах 700, 750, 800°C.

ренного сопротивления изготовленных модельных ТОТЭ. Стоит отметить, что понижение рабочей температуры до 700°C приводит к снижению

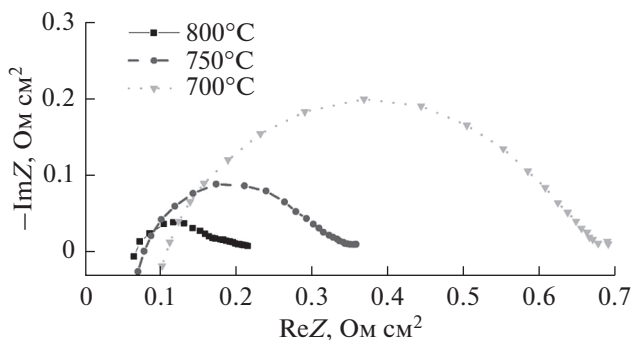


Рис. 8. Годографы импедансных спектров, полученные при температурах 700, 750, 800°C.

плотности мощности почти в 2 раза (0.96 Вт/см²). Из годографов импедансных спектров (рис. 8) видно, что снижение характеристик изготовленных анод-поддерживающих ТОТЭ преимущественно обусловлено ростом вклада электродных процессов во внутреннее сопротивление элемента. Поляризационная часть сопротивления увеличивается более чем в 5 раз при понижении температуры на 100°C и составляет более 0.55 Ом см². В то же время вклад омических потерь меняется незначительно и не превышает 0.1 Ом см² даже при 700°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение № 05.608.21.0279 (номер соглашения в электронном бюджете 075-15-2019-1714,

уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279) о предоставлении гранта в форме субсидии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Irshad, Muneeb, et al., A Brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance, *Appl. Sci.*, 2016, vol. 75, no. 6.
2. Thorel, Alain, Tape casting ceramics for high temperature fuel cell applications, 2010.
3. Zadorozhnaya, O.Yu., et al., Layered solid-electrolyte membranes based on zirconia: production technology, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 124.
4. Burmistrov, I.N., et al., Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid-oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 873.
5. Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Tsybrov, F.M., and Bredikhin, S.I., Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 669.
6. Solovyev, A.A., et al., Magnetron-sputtering YSZ and SGO electrolytes for SOFC, *J. Electron. Mater.*, 2016, no. 45, p. 3921.
7. Erilin, I.S., et al., Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells, *Mater. letters*, 2020, no. 266.
8. Young, D., et al., Ink-jet printing of electrolyte and anode functional layer for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, I. 1, p. 191.
9. Eliseeva, G.M., et al., In-situ Raman spectroscopy studies of oxygen spillover at solid oxide fuel cell anodes, *Chem. Problems*, 2020, vol. 18, no. 1, p. 9.

УДК 544.228

СМЕШАННАЯ ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ¹

© 2022 г. А. И. Иванов^a, *, С. И. Бредихин^a, В. В. Хартон^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: aliv@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.10.2020 г.

После доработки 02.04.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Исследованы зависимости удельной электропроводности флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.29-0.40$, $y = 0-0.14$) от парциального давления кислорода ($p(\text{O}_2)$) в интервале $10^{-20}-0.5$ атм при 973–1223 К. Показано, что твердые растворы $(\text{Ce},\text{La})\text{O}_{2-\delta}$ в окислительной области являются анионными проводниками с числами ионного переноса свыше 0.99 во всем температурном интервале. Снижение парциального давления кислорода приводит к росту электронной проводимости n -типа. С помощью регрессионного анализа изотерм проводимости в восстановительной области, при $p(\text{O}_2) = 10^{-20}-10^{-8}$ атм, оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, рассчитаны параметры электропереноса и концентрации точечных дефектов. Установлено, что увеличение степени допирования приводит к уменьшению концентрации электронов, локализованных на катионах церия, их подвижности и, соответственно, парциальной электронной проводимости n -типа. Отмечено, что ионная проводимость и подвижность кислородных вакансий уменьшаются с ростом суммарной концентрации La^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} . Это может быть связано с образованием кластеров точечных дефектов, включающих Ln^{3+} и анионные вакансии, вероятность которого с увеличением содержания Ln^{3+} растет.

Ключевые слова: легированный диоксид церия, смешанная проводимость, дефектообразование, подвижность ионов

DOI: 10.31857/S0424857022020050

ВВЕДЕНИЕ

Флюоритоподобные твердые растворы на основе $(\text{Ce},\text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$, где Ln – катион трехвалентного редкоземельного металла, являются перспективными материалами для применения в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для генераторов кислорода, электрохимических датчиков и катализаторов окисления [1–8]. Среди данного семейства материалов особый интерес представляет состав $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$, вследствие его использования для защитных подслоев среднетемпературных ТОТЭ с твердым электролитом на основе галлата лантана, обладающим высокой величиной анионной проводимости. Экспериментально было установлено, что замещение церия лантаном (40 ат. %) вблизи предела растворимости в CeO_2 [9] обеспечивает высокую химическую ста-

бильность оксида по отношению к галлату [10–12]. Недостатком $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ и его производных является низкая электронная проводимость p -типа в окислительных (катодных) условиях функционирования ТОТЭ [2, 13–19]. Было показано, что умеренное со-легирование $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ празеодимом может улучшить транспортные свойства в окислительной среде [20, 21]. В таких условиях наличие редокс-пары $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ обеспечивает электронную проводимость p -типа и каталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода [8, 13, 19–24].

Согласно литературным данным, дырочная проводимость Pr-замещенных $\text{CeO}_{2-\delta}$ реализуется по прыжковому механизму. Дефектная структура, коэффициент Зеебека и химическое расширение Pr-содержащих твердых растворов на основе $\text{CeO}_{2-\delta}$ успешно описываются в рамках модели поляронов малого радиуса [8, 13, 19–26]. Переход в область низких парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$) приводит к появлению электронной

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2020.

проводимости n -типа вследствие частичного восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} [1–3]. В умеренно восстановительной атмосфере зависимость электронной проводимости для материалов $(\text{Ce}, \text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$ пропорциональна $p(\text{O}_2)^{-1/n}$, где n – целое число, принимающее значения 4 или 6 в зависимости от доминирующего процесса дефектообразования [13–18, 23, 24, 27]. При высоких температурах в сильновосстановительной среде наблюдается изменение характера зависимости электропроводности от $p(\text{O}_2)$, приводящее к отклонению от степенного закона [24].

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований [12, 20, 21] и направлена на анализ удельной электропроводности $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.29-0.40$, $y = 0-0.14$) и оценку процесса образования и переноса точечных дефектов в восстановительных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез однофазных высокодисперсных порошков $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ проводили с использованием глицин-нитратного метода; условия синтеза подробно описаны ранее [20]. Затем из полученных порошков сложных оксидов методом одноосного гидравлического прессования (~ 100 МПа) формировали образцы в виде дисков диаметром 27 мм и толщиной до 2–3 мм, которые спекали на воздухе при 1723 К в течение 10 ч со средней скоростью нагрева/охлаждения не более 2.5 К/мин. Из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольного параллелепипеда ($10 \times 1.5 \times 1.5$ мм³) для измерений удельной электропроводности и в форме дисков (диаметр 11 мм, толщина 1 мм) для оценки чисел ионного переноса. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что все исследуемые образцы являлись полностью однофазными и имели флюоритоподобную кристаллическую структуру; примеры дифрактограмм, а также микроструктуры порошков и керамики $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ опубликованы ранее [12, 20, 21]. Относительная плотность керамики составляла 90–96%.

Удельную электропроводность измеряли стандартным 4-зондовым методом на постоянном токе в интервале $p(\text{O}_2)$ от 10^{-20} до 0.5 атм при $T = 973-1223$ К (шаг 50 К). Для изготовления токовых и потенциальных зондов на образцах использовали платиновую проволоку диаметром 0.3 мм. На участки соединения зондов с образцом для улучшения контакта наносили мелкодисперсную платиновую пасту, которую припекали при 1173 К в течение 1 ч. В процессе измерений образцы находились в изолированной электрохимической ячейке, оснащенной датчиком давления кислорода и кислородным насосом на основе стабилизированного диоксида циркония с платиновыми

электродами [28]. Перед началом измерения ячейку вакуумировали, а затем заполняли газовой смесью 50% $\text{CO}_2-50\%$ O_2 . Далее с помощью электрохимического насоса производили откачивание/накачивание кислорода из/в установки. Кислородный датчик использовался для независимого контроля $p(\text{O}_2)$ в системе. Измерения проводились в режиме полного уравнивания образца с газовой фазой; в качестве критерия равновесия принимали изменение производной логарифма полной проводимости $d(\lg\sigma)/dt < 0.0001$ мин⁻¹. В зависимости от температуры и $p(\text{O}_2)$ время уравнивания составляло 1–7 ч. Достоверность полученных значений оценивали с помощью воспроизводимости данных при термо- и редоксциклировании. Ток на образец и кислородный насос подавали, используя программируемый источник Yokogawa GS200; напряжение на образце и ЭДС датчика измеряли с помощью вольтметра Fluke 45.

Числа ионного переноса оценивали модифицированным методом ЭДС [19]. Эксперименты проводили используя электрохимическую ячейку, содержащую трубчатый датчик $p(\text{O}_2)$ на основе YSZ. С помощью высокотемпературного стеклокерамического клея цилиндрические образцы с нанесенными платиновыми электродами герметично приклеивались на торец YSZ-трубки. В процессе измерения образцы находились под перепадом $p(\text{O}_2)$ 1/0.21 атм при 1023–1223 К, который создавали при подаче потоков кислорода и воздуха на платиновые электроды. Экспериментальная методика определения чисел переноса была описана в работах [19, 29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости удельной электропроводности от парциального давления кислорода для $(\text{Ce}, \text{La})\text{O}_{2-\delta}$ показаны на рис. 1а и 1б. Такой характер зависимости является типичным для большинства оксидов церия, допированных акцепторными примесями [3, 27, 30–32]. В окислительной области электропроводность практически не зависит от $p(\text{O}_2)$. Числа ионного переноса, полученные в этих условиях, принимают значения свыше 0.99 (вставка на рис. 1а). Это означает, что в этой области электропроводность носит практически ионный характер. Затем в восстановительной среде с уменьшением $p(\text{O}_2)$ наблюдается рост проводимости вследствие появления электронных носителей заряда n -типа за счет частичного восстановления ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} . Так как доминирующим процессом дефектообразования для Pr-содержащих оксидов в интервале низких $p(\text{O}_2)$ также является восстановление ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} , зависимости проводимости от $p(\text{O}_2)$ для

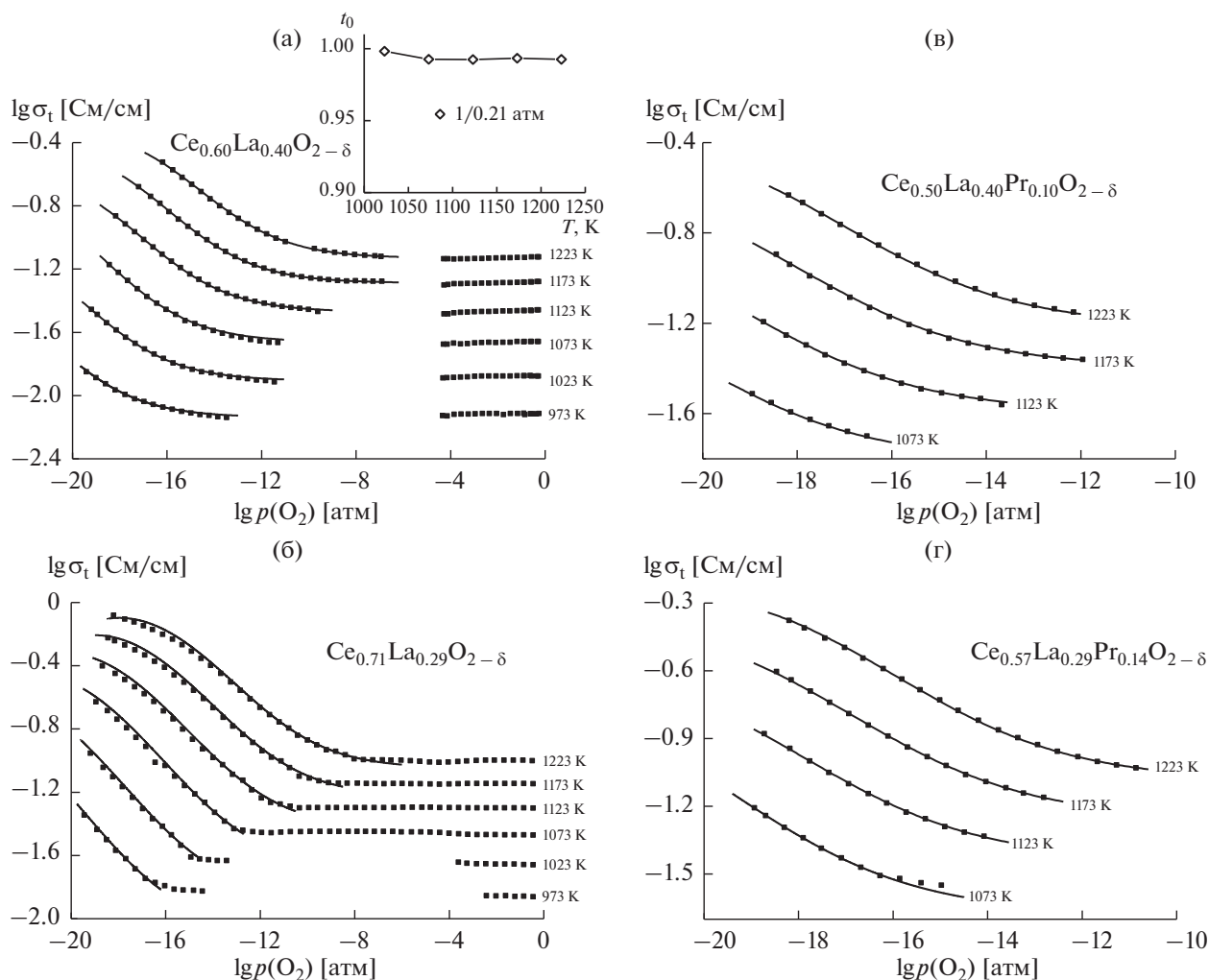
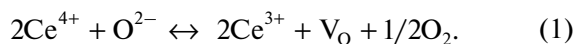


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ от парциального давления кислорода; точки – экспериментальные данные, линии – расчет по модели II. Вставкой на графике 1а показаны числа кислород-ионного переноса для $Ce_{0.60}La_{0.40}O_{2-\delta}$.

Pr-замещенных материалов носят идентичный характер (рис. 1в и 1г).

Для анализа изотерм проводимости использовались две модели, описанные ниже. В соответствии с литературными источниками [3, 20–27, 33, 34] в восстановительной области основной вклад в формирование дефектов вносит реакция обмена оксида с газовой фазой с образованием электронов (Ce^{3+}) и кислородных вакансий (V_O):



Константа равновесия данной реакции, K_{eq} , может быть записана как:

$$K_{eq} = \frac{p(O_2)^{1/2} [V_O] [Ce^{3+}]^2}{[O^{2-}] [Ce^{4+}]^2}. \quad (2)$$

Полагая, что проводимость p -типа $(Ce,La)O_{2-\delta}$ является пренебрежимо малой, общая проводимость σ_t состоит из вкладов электронной проводимости n -типа σ_n и ионной проводимости σ_v :

$$\sigma_t = \sigma_n + \sigma_v. \quad (3)$$

Аналогичное предположение принимается для Pr-содержащих оксидов, так как в данных условиях доля Pr^{4+} близка к нулю и, соответственно, концентрация восстановленной формы – Pr^{3+} является практически постоянной. Тогда в рамках стандартной степенной модели [14–18, 24, 27, 35] выражение зависимости σ_t от $p(O_2)$ будет иметь следующий вид (модель I):

$$\sigma_t = \sigma_n^0 p(O_2)^{-1/4} + \sigma_v, \quad (4)$$

где σ_n^0 – парциальная электронная проводимость при $p(O_2) = 1$ атм; ионная проводимость считается независимой от $p(O_2)$.

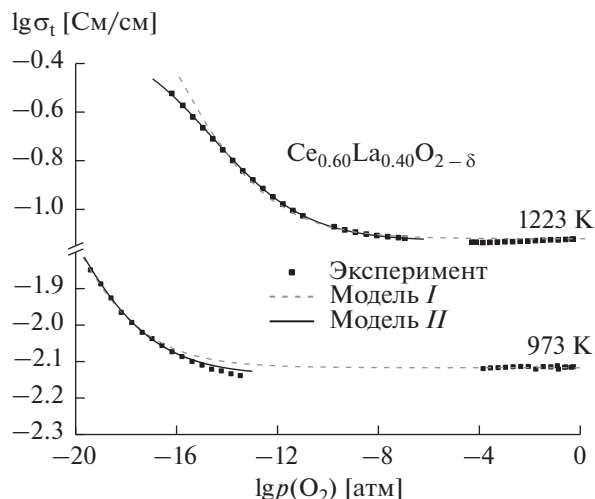


Рис. 2. Примеры результатов регрессионного анализа, полученных с использованием различных моделей.

В модели II используются уравнения для прыжкового механизма электронного переноса и вакансионного механизма миграции ионов [20, 22, 24, 35]:

$$\sigma_n = k_n [\text{Ce}^{3+}] [\text{Ce}^{4+}], \quad (5)$$

$$\sigma_v = k_v [\text{V}_\text{O}] [\text{O}^{2-}], \quad (6)$$

где k_n и k_v – константы при фиксированной температуре. Вводя обозначения для концентраций дефектов в соответствии с химической формулой $\text{Ce}_{1-x-y-n}^{4+} \text{Ce}_x^{3+} \text{La}_y^{3+} \text{Pr}_y^{3+} \text{O}_{2-\delta}$, условие сохранения структуры и электронейтральности кристаллической решетки может быть записано как:

$$4(1-x-y-n) + 3n + 3x + 3y = 2(2-\delta), \quad (7)$$

где $[\text{Ce}^{4+}] = (1-x-y-n)$, $[\text{Ce}^{3+}] = n$, $[\text{La}^{3+}] = x$, $[\text{Pr}^{3+}] = y$, $[\text{V}_\text{O}] = \delta$ и $[\text{O}^{2-}] = 2-\delta$. С учетом выражений (5)–(7) формулы для константы равновесия (2) и полной проводимости (3) могут быть преобразованы:

$$K_{\text{eq}} = \frac{p(\text{O}_2)^{1/2} (0.5x + 0.5y + 0.5n)n^2}{(2 - 0.5x - 0.5y - 0.5n)(1 - x - y - n)^2}, \quad (8)$$

$$\sigma_t = k_n n (1 - x - y - n) + k_v (0.5x + 0.5y + 0.5n) \times (2 - 0.5x - 0.5y - 0.5n). \quad (9)$$

Комбинируя формулы (8) и (9), можно получить теоретические зависимости модели II в виде функций $\lg p(\text{O}_2) = f(\sigma)$, которые использовались для нелинейного регрессионного анализа с параметрами K_{eq} , k_n и k_v . Необходимо отдельно отметить, что в модели II используется приближение идеального раствора. Это означает, что энтальпия и энтропия реакции (1) являются постоянными, а активности всех точечных дефектов приравниваются к их равновесным концентрациям. В модели II также не учитываются процессы образо-

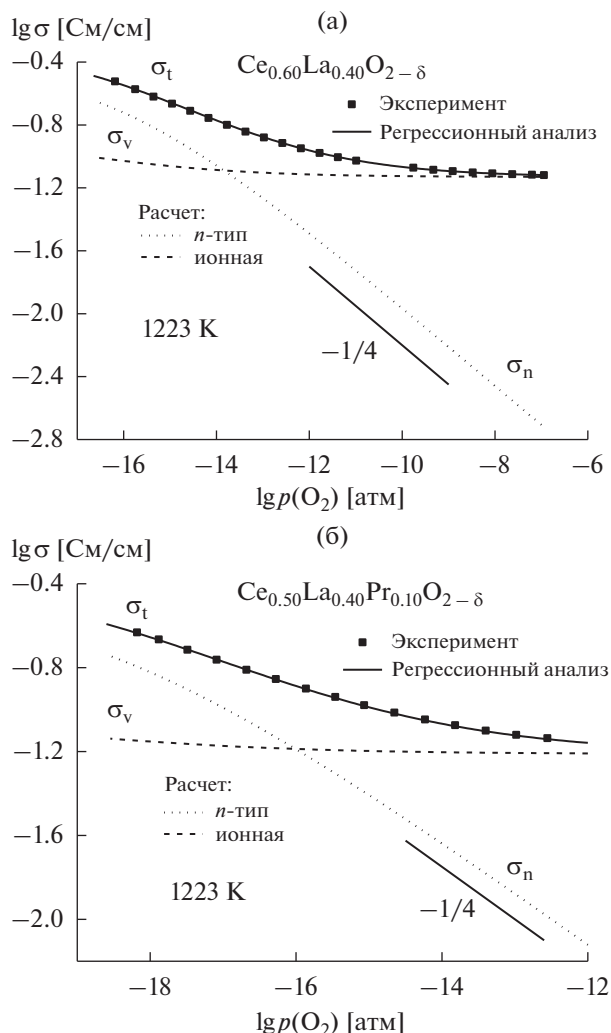


Рис. 3. Зависимости полной (σ_t), n -типа (σ_n) и ионной (σ_v) проводимостей от парциального давления кислорода для $\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.40}\text{Pr}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ (расчет по модели II).

вания кластеров дефектов в кристаллической решетке, возникающие вследствие взаимодействия положительно заряженных кислородных вакансий и катионов акцепторного типа с эффективным отрицательным зарядом [35].

На рис. 2 приведены примеры теоретических кривых, полученных с помощью регрессионного анализа изотерм проводимости для материала $\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$. Видно, что степенная модель удовлетворительно описывает экспериментальные значения только при пониженных температурах. Наиболее хорошо массив экспериментальных данных был описан моделью II (рис. 1, 2). В дальнейшем модель II была использована для расчета параметров электропереноса и равновесных концентраций точечных дефектов.

Парциальные ионная и электронная проводимости при 1223 К, рассчитанные с помощью мо-

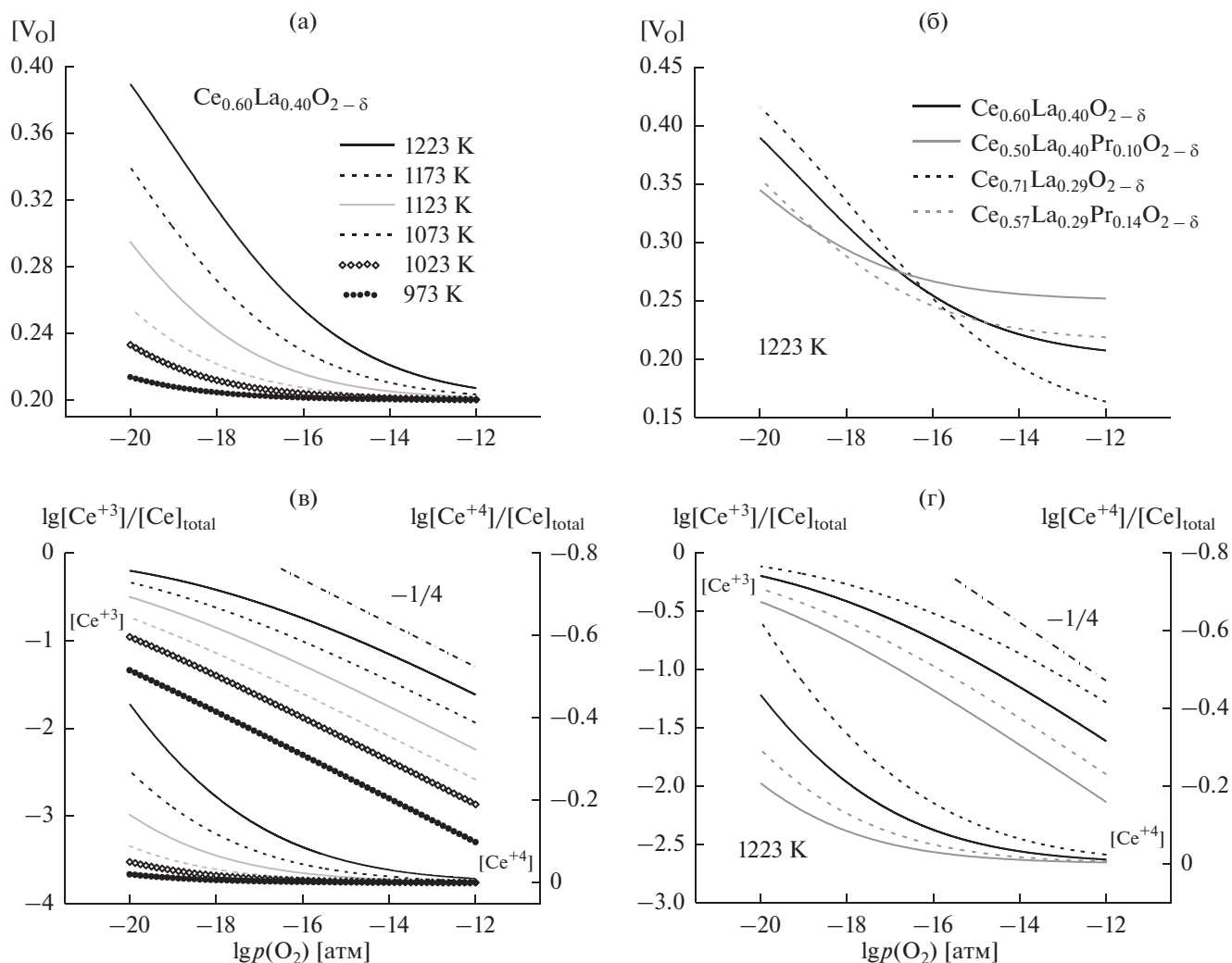


Рис. 4. Рассчитанные по модели II равновесные концентрации кислородных вакансий и ионов церия в $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$.

дели II, показаны на рис. 3а и 3б. С уменьшением $p(\text{O}_2)$ наблюдается небольшой рост ионной проводимости, так как происходит увеличение концентрации ионных носителей заряда – кислородных вакансий (рис. 4а, 4б). При этом, одновременно с ростом $[\text{V}_\text{O}]$ снижается число позиций, доступных для миграции V_O , т.е. ионов кислорода, что приводит к уменьшению подвижности вакансий (рис. 5а). Согласно с степенной моделью, в умеренно восстановительной среде равновесная концентрация Ce^{3+} (рис. 4в, 4г) и, соответственно, электронная проводимость пропорциональны $p(\text{O}_2)^{-1/4}$. В сильно восстановительных условиях при больших концентрациях Ce^{3+} наблюдается отклонение от степенного закона, при этом электронная проводимость начинает доминировать над ионной (рис. 3а, 3б). Следует отметить, что, как и в случае с подвижностью кислородных вакансий, с увеличением $[\text{Ce}^{3+}]$ снижает-

ся количество позиций, доступных для прыжка электронов – $[\text{Ce}^{4+}]$ (рис. 4в, 4г), что также приводит к падению подвижности электронных носителей (рис. 5б).

Температурные зависимости полной, электронной и ионной проводимостей при $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ атм показаны на рис. 6а–6в. Как общая, так и парциальные проводимости хорошо описываются в рамках стандартной модели Аррениуса, применимой и для поляронного механизма электронного переноса, и для миграции вакансий. Необходимо подчеркнуть, что параметры регрессионного анализа – коэффициенты k_n и k_v и константа равновесия K_{eq} , также хорошо линейризуются в координатах Аррениуса и Вант-Гоффа соответственно (рис. 7а–7в).

Вклад электронной проводимости закономерно снижается с ростом суммарного содержания La и Pr, вследствие уменьшения подвижности и

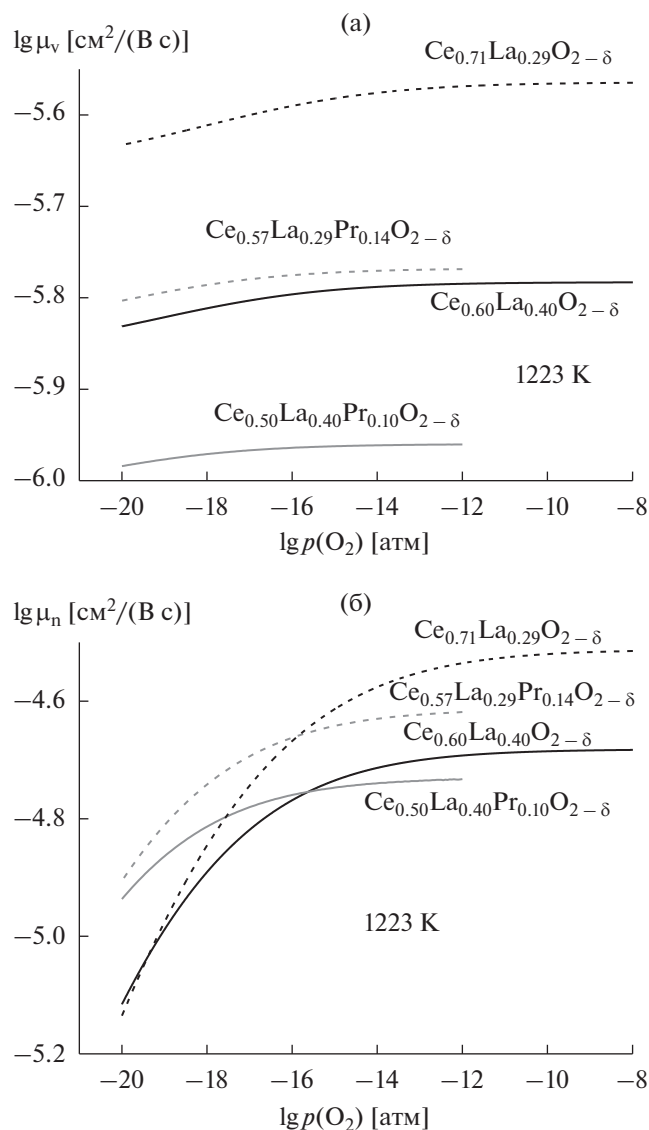


Рис. 5. Зависимости подвижностей кислородных вакансий (μ_v) и электронов (μ_n) $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ от парциального давления кислорода.

концентрации электронных носителей Ce^{3+} (рис. 4г и 5б). Полученные результаты качественно согласуются с выводами работ [33, 36], в которых наблюдалось уменьшение склонности к восстановлению оксидов $(\text{Ce}, \text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$ при увеличении уровня допирования. Энергия активации электронной проводимости находится в диапазоне 187–236 кДж/моль (табл. 1), что в пределах погрешности хорошо совпадает с E_a , полученной для большинства $(\text{Ce}, \text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$ [16].

Аналогичное влияние степени допирования наблюдается для ионной проводимости (рис. 6в и 7в). Ионный вклад и подвижность вакансий уменьшаются с ростом суммарной концентрации La^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} (рис. 8), в результате, как было отмечено

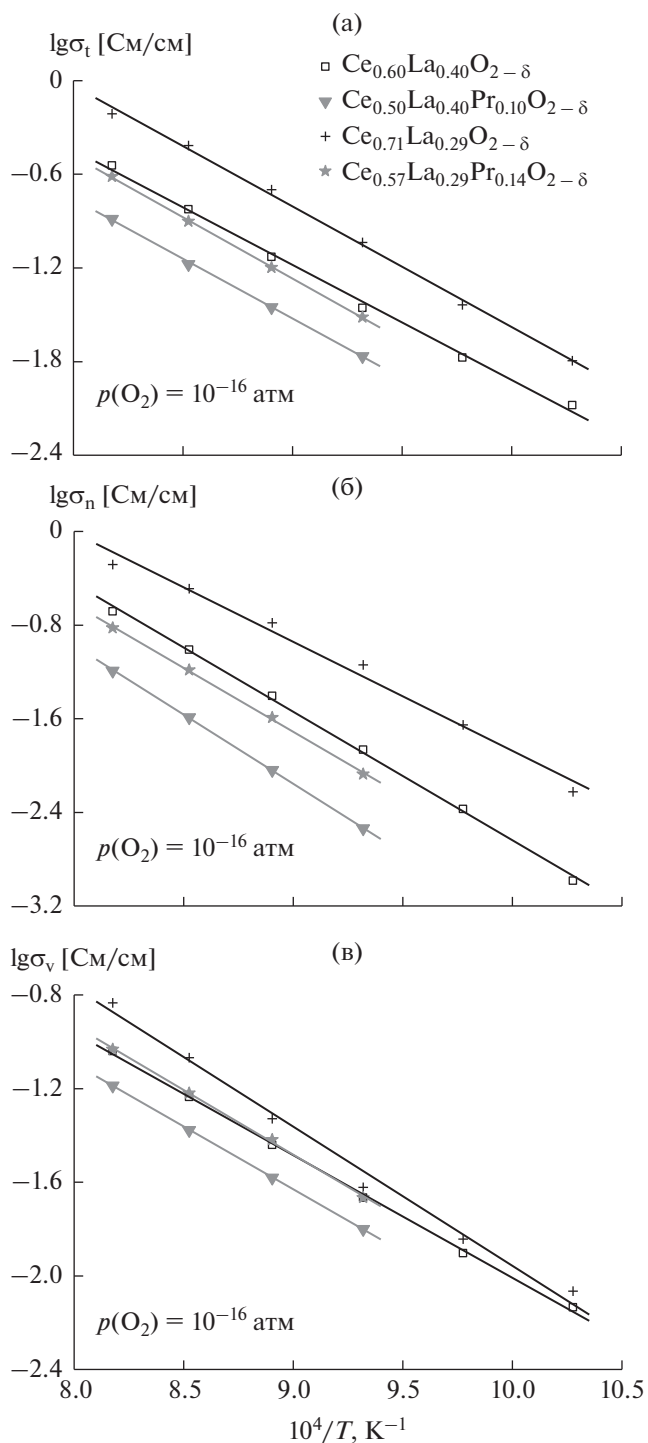


Рис. 6. Температурные зависимости полной (σ_t), n -типа (σ_n) и ионной (σ_v) проводимостей для $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ при $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ атм.

но выше, снижения числа позиций, доступных для миграции вакансий, а также возможного образования кластеров точечных дефектов [35]. Данный вывод согласуется с тем, что подвижности электронных и ионных носителей $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ на 2–

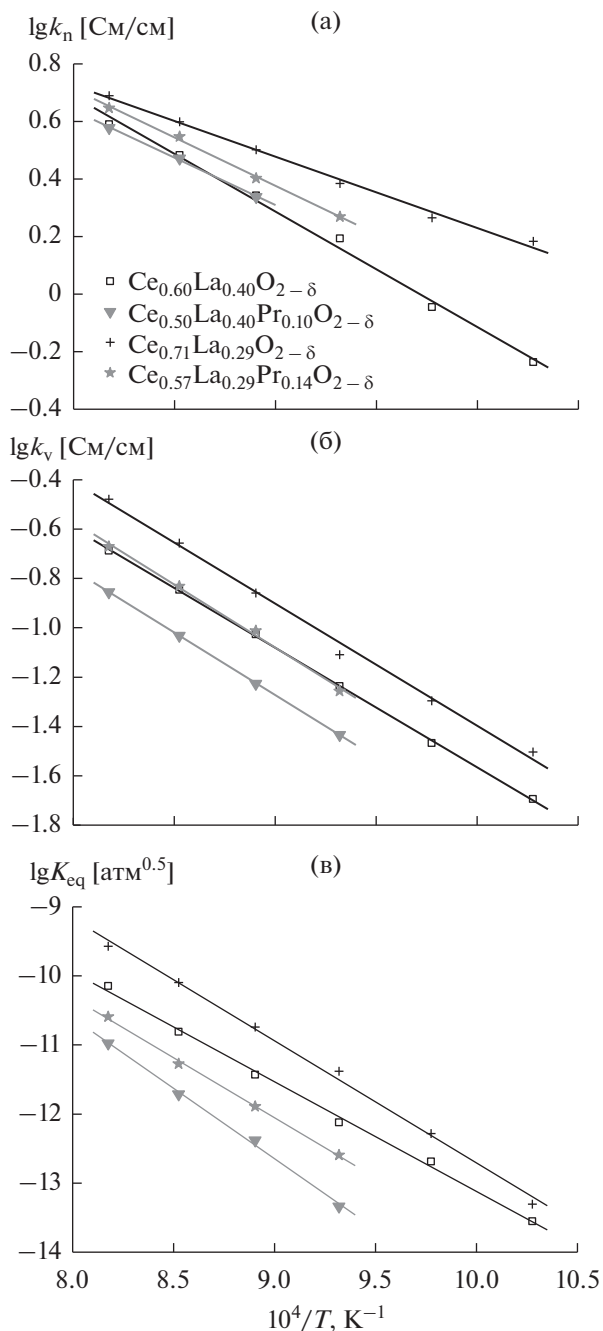


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов k_n и k_v и константы равновесия K_{eq} для $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

4 порядка меньше, чем подвижности, полученные для материалов $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ с уровнем допирования $x = 0.1-0.2$ [30, 37]. Стоит отметить, что энергии активации, рассчитанные для общей электропроводности, ионной проводимости и параметра k_v практически не зависят от катионного состава $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ (табл. 1, 2). Это может означать, что ионная проводимость $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ реа-

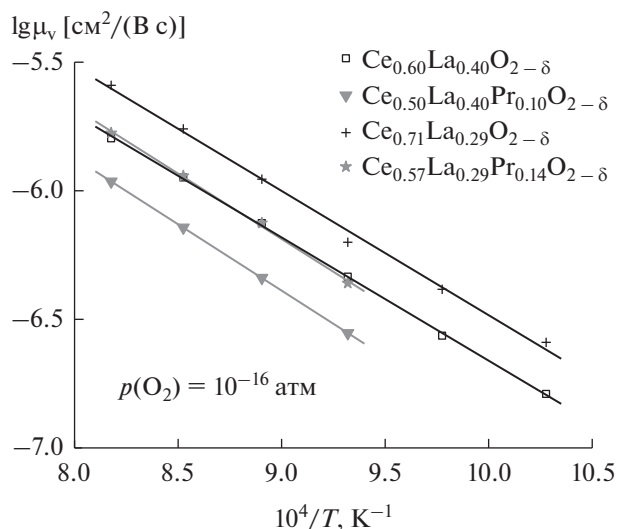


Рис. 8. Температурные зависимости подвижностей вакансий для $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

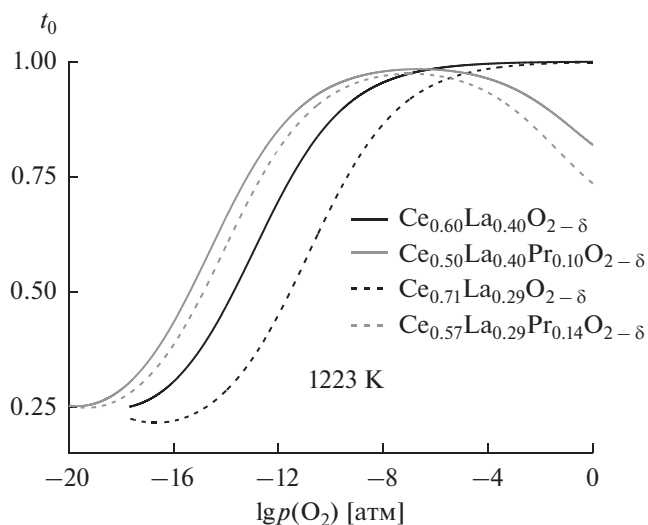


Рис. 9. Числа кислород-ионного переноса $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

лизуется по единому механизму, который не зависит от концентрации акцепторной примеси. Энтальпия квазихимической реакции (1) составляет 304–390 кДж/моль (табл. 2), что характерно для большинства замещенных оксидов церия [3, 33].

Поведение рассчитанных чисел ионного переноса (рис. 9) качественно соответствует общей картине зависимостей концентраций носителей зарядов и парциальных p - и n -типа и ионной проводимостей от $p(O_2)$. В сильно окислительных условиях значения t_0 для $(Ce,La)O_{2-\delta}$ близки 1, как и у большинства CeO_2 , допированных катионами акцепторного типа [2, 14, 15, 18, 19, 32]. С

Таблица 1. Энергия активации удельной электропроводности (σ_l) и парциальных электронной n -типа (σ_n) и ионной (σ_v) проводимостей $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ при $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ атм

Материал	T , К	$E_a(\sigma_l)$, кДж/моль	$E_a(\sigma_n)$, кДж/моль	$E_a(\sigma_v)$, кДж/моль
$\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	150 ± 17	219 ± 16	109 ± 7
$\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.40}\text{Pr}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	156 ± 16	236 ± 9	112 ± 4
$\text{Ce}_{0.71}\text{La}_{0.29}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	157 ± 15	187 ± 41	123 ± 23
$\text{Ce}_{0.57}\text{La}_{0.29}\text{Pr}_{0.14}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	160 ± 11	219 ± 24	115 ± 13

Таблица 2. Энергия активации k_v и k_n (модель II), и энтальпия и энтропия квазихимической реакции (1) для $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$

Материал	T , К	$E_a(k_n)$, кДж/моль	$E_a(k_v)$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
$\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	86 ± 11	102 ± 4	304 ± 33	53 ± 30
$\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.40}\text{Pr}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	$73 \pm 24^*$	107 ± 3	390 ± 81	109 ± 71
$\text{Ce}_{0.71}\text{La}_{0.29}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	57 ± 8	104 ± 14	339 ± 42	95 ± 39
$\text{Ce}_{0.57}\text{La}_{0.29}\text{Pr}_{0.14}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	74 ± 13	107 ± 24	333 ± 51	69 ± 45

* Рассчитана в температурном интервале 1123–1223 К.

понижением $p(\text{O}_2)$ наблюдается уменьшение доли ионной проводимости, вследствие роста проводимости n -типа. В окислительной области Pr-содержащие оксиды являются смешанными проводниками с преобладающим вкладом ионной проводимости, при этом снижение $p(\text{O}_2)$ приводит к увеличению ее доли, вследствие уменьшения дырочной проводимости [20, 21, 23]. Затем в умеренно окислительной среде наблюдается максимум для t_0 и дальнейшее снижение t_0 с уменьшением $p(\text{O}_2)$. В области низких $p(\text{O}_2)$ чем больше концентрация церия (т.е. меньше содержание допирующих катионов), тем выше вклад электронной проводимости n -типа, что согласуется с большей концентрацией Ce^{3+} и, соответственно, повышенной склонностью к восстановлению материалов (рис. 4г). Следует также подчеркнуть, что увеличение степени допирования приводит к смещению критического $p(\text{O}_2)$, при котором $t_0 = 0.5$, в сторону более низких $p(\text{O}_2)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы зависимости удельной электропроводности флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.29-0.40$, $y = 0-0.14$) от парциального давления кислорода в интервале $10^{-20}-0.5$ атм при 973–1223 К. Показано, что твердые растворы $(\text{Ce}, \text{La})\text{O}_{2-\delta}$ в окислительной области являются анионными проводниками с числами ионного переноса свыше 0.99 во всем температурном интервале. Снижение парциального

давления кислорода приводит к росту электронной проводимости n -типа. Установлено, что наиболее адекватно описывает экспериментальные данные модель, включающая прыжковый механизм переноса электронов и вакансионный механизм миграции ионов. На основе этой модели оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, рассчитаны парциальные ионная и электронная n -типа проводимости, подвижности носителей заряда, числа ионного переноса и концентрации точечных дефектов. Установлено, что увеличение степени допирования приводит к уменьшению концентрации электронов, локализованных на катионах Ce^{3+} , их подвижности и, соответственно, проводимости n -типа. Также установлено, что ионная проводимость и подвижность вакансий уменьшаются с ростом суммарной концентрации La^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} , что может быть связано с образованием кластеров точечных дефектов, вероятность которых с увеличением содержания Ln^{3+} растет.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30071).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kharton, V.V., Figueiredo, F.M., Navarro, L., Naumovich, E.N., Kovalevsky, A.V., Yaremchenko, A.A., Viskup, A.P., Carneiro, A., Marques, F.M.B., and Frade, J.R., Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 2001, vol. 36, p. 1105.
2. Tsipis, E.V. and Kharton, V.V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 1039.
3. Mogensen, M., Sammes, N.M., and Tompsett, G.A., Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ion.*, 2000, vol. 129, p. 63.
4. Elyassi, B., Rajabbeigi, N., Khodadadi, A., Mohajezadeh, S.S., and Sahimi, M., An yttria-doped ceria-based oxygen sensor with solid-state reference, *Sens. Actuators B Chem.*, 2004, vol. 103, p. 178.
5. Trovarelli, A., Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catal. Rev.*, 2006, vol. 38, p. 439.
6. Bernal, S., Blanco, G., Cauqui, M.A., Corchado, M.P., Laese, C., Pintado, J.M., and Rodriguez-Izquierdo, J.M., Cerium-terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: a comparative study of Pt/CeTbO_x and Pt/CeO₂ model systems, *Catal. Today*, 1999, vol. 53, p. 607.
7. Zhao, S. and Gorte, R.J., A comparison of ceria and Sm-doped ceria for hydrocarbon oxidation reactions, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, vol. 277, p. 129.
8. Shuk, P. and Greenblatt, M., Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} solid solutions, *Solid State Ion.*, 1999, vol. 116, p. 217.
9. Wei-ping, G., Rui, Z., and Zhong-sheng, C., Thermodynamic modelling and applications of Ce-La-O phase diagram, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, vol. 21, p. 2671.
10. Huang, K., Wan, J.-H., and Goodenough, J.B., Increasing Power Density of LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cells Using New Anode Materials, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A788.
11. Kuritsyna, I., Sinitsyn, V., Melnikov, A., Fedotov, Yu., Tsipis, E., Viskup, A., Bredikhin, S., and Kharton, V., Oxygen exchange, thermochemical expansion and cathodic behavior of perovskite-like Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-δ}, *Solid State Ion.*, 2014, vol. 262, p. 349.
12. Иванов, А.И., Зверькова, И.И., Ципис, Е.В., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ} как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 149. [Ivanov, A.I., Zver'kova, I.I., Tsipis, E.V., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Stability and Functional Properties of Fluorite-Like Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ} as Electrode Components for Solid Oxide Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 139.]
13. Cheng, Sh., Chatzichristodoulou, Ch., Søgaard, M., Kaiser, A., and Hendriksen, P.V., Ionic/Electronic Conductivity, Thermal/Chemical Expansion and Oxygen Permeation in Pr and Gd Co-Doped Ceria Pr_xGd_{0.1}Ce_{0.9-x}O_{1.95-δ}, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F1354.
14. Shimonosono, T., Hirata, Y., Ehira, Yu., Sameshima, S., Horita, T., and Yokokawa, H., Electronic conductivity measurement of Sm- and La-doped ceria ceramics by Hebb-Wagner method, *Solid State Ion.*, 2004, vol. 174, p. 27.
15. Shimonosono, T., Hirata, Y., and Sameshima, S., Electronic Conductivity of La-Doped Ceria Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 88, p. 2114.
16. Xiong, Yu., Yamaji, K., Horita, T., Sakai, N., and Yokokawa, H., Hole and Electron Conductivities of 20 mol %-REO_{1.5} Doped CeO₂ (RE = Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La), *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. A407.
17. Perez-Coll, D., Aguadero, A., Nunez, P., and Frade, J.R., Mixed transport properties of Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} system under fuel cell operating conditions, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, vol. 35, p. 11448.
18. Perez-Coll, D., Nunez, P., and Frade, J.R., Effect of samarium content on onset of minor p-type conductivity in ceria-based electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, vol. 227, p. 145.
19. Kharton, V.V., Viskup, A.P., Figueiredo, F.M., Naumovich, E.N., Yaremchenko, A.A., and Marques, F.M.B., Electron-hole conduction in Pr-doped Ce(Gd)O_{2-δ} by faradaic efficiency and emf measurements, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2879.
20. Иванов, А.И., Загитова, А.А., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Синтез и смешанная проводимость Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-δ} для каталитически активных защитных подслоев твердооксидных топливных элементов. *Альтернат. энергетика и экология*. 2014. № 20(160). С. 15. [Ivanov, A.I., Zagitova, A.A., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Synthesis and mixed conductivity of Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-δ} for catalytically active interlayers of solid oxide fuel cells, *Альтернативная Энергетика I Ekologiya* (in Russian), 2014, no. 20(160), p. 15.]
21. Иванов, А.И., Колотыгин, В.А., Патракеев, М.В., Марков, А.А., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Кислородная нестехиометрия и транспортные свойства смешанных проводников Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ}. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 561. [Ivanov, A.I., Kolotygin, V.A., Patrakeeve, M.V., Markov, A.A., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Electrical Conductivity, Oxygen Nonstoichiometry and Transport Properties of Mixed-Conducting Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ}, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 486.]
22. Lenser, Ch., Gunkel, F., Sohn, Y.J., and Menzler, N.H., Impact of defect chemistry on cathode performance: A case study of Pr-doped ceria, *Solid State Ion.*, 2018, vol. 314, p. 204.
23. Bishop, S.R., Stefanik, T.S., and Tuller, H.L., Defects and transport in Pr_xCe_{1-x}O_{2-δ}: Composition trends, *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, p. 2009.
24. Fagg, D.P., Frade, J.R., Kharton, V.V., and Marozau, I.P., The defect chemistry of Ce(Pr, Zr)O_{2-δ}, *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, p. 1469.
25. Chatzichristodoulou, C. and Hendriksen, P.V., Oxygen Nonstoichiometry and Defect Chemistry Modeling of Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-δ}, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B481.
26. Bishop, S.R., Marrocchelli, D., Chatzichristodoulou, C., Perry, N.H., Mogensen, M.B., Tuller, H.L., and

- Wachsman, E.D., Chemical Expansion: Implications for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2014, vol. 44, p. 205.
27. Zamudio-García, J., Porras-Vázquez, J.M., Canales-Vázquez, J., Cabeza, A., Losilla, E.R., and Marrero-López, D., Relationship between the Structure and Transport Properties in the $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ System, *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, p. 9368.
28. Patrakeev, M.V., Mitberg, E.B., Lakhtin, A.A., Leonidov, I.A., Kozhevnikov, V.L., Kharton, V.V., Avdeev, M., and Marques, F.M.B., Oxygen Nonstoichiometry, Conductivity, and Seebeck Coefficient of $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{2.65+\delta}$ Perovskites, *J. Solid State Chem.*, 2002, vol. 167, p. 203.
29. Kharton, V.V. and Marques, F.M.B., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. The e. m. f. method, *Solid State Ion.*, 2001, vol. 140, p. 381.
30. Wang, Sh., Kobayashi, T., Dokiya, M., and Hashimoto, T., Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 3606.
31. Mogensen, M., Lindegaard, Th., and Hansen, U.R., Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. 2122.
32. Yahiro, H., Eguchi, Y., Eguchi, K., and Arai, H., Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure, *J. Appl. Electrochem.*, 1988, vol. 18, p. 527.
33. Pérez-Coll, D., Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J.C., Núñez, P., Abrantes, J.C.C., and Frade, J.R., Reducibility of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ in prospective working conditions, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 291.
34. Schneider, D., Godickemeier, M., and Gauckler, L.J., Nonstoichiometry and Defect Chemistry of Ceria Solid Solutions, *J. Electroceram.*, 1997, vol. 2, p. 165.
35. Чеботин, В.Н. *Физическая химия твердого тела*. М.: Химия, 1982. 320 с. [Chebotin, V.N., *Fizicheskaya khimiya tverdogo tela*, М.: Khimiya (in Russian), 1982. 320 с.]
36. Kharton, V.V., Yaremchenko, A.Ya., Naumovich, E.N., and Marques, F.M.B., Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union, III. HfO_2 -, CeO_2 - and ThO_2 -based oxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2000, vol. 4, p. 243.
37. Steele, B.C.H., Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, *Solid State Ion.*, 2000, vol. 129, p. 95.

УДК 546.719, 546.73, 546.74

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛКОКСОКОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ¹

© 2022 г. Е. С. Куликова^{a, *}, О. В. Чернышова^b, Д. В. Иордан^b, И. А. Михеев^c, Д. В. Дробот^c

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

^bМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: lizchkakul@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 02.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Анодным растворением рения получены алкоксосокомплексы рения ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$) и $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$). Комплексы исследованы с помощью ИК-спектromетрии и энергодисперсионного анализа. Биметаллические алкоксосокомплексы рений–никель ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) и рений–кобальт ($\text{Re}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) синтезированы из монометаллических алкоксосокомплексов и охарактеризованы ИК-спектromетрией. Показана возможность получения гомогенных биметаллических порошков сплавов $\text{Re}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}$ из метилата и изопропилата рений–никель и $\text{Re}_{0.67}\text{Co}_{0.33}$ из метилата рений–кобальт восстановлением в атмосфере водорода при температуре в 650°C и давлении в 5 атм.

Ключевые слова: алкоксотехнология, электрохимический синтез, анодное растворение, гетерометаллические алкоксосокомплексы рения, гетерометаллические сплавы рения

DOI: 10.31857/S0424857022020062

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе рения имеют широкое применение в современной промышленности. Рений выступает легирующим элементом в сплавах никеля и кобальта, его добавка позволяет увеличить температурный интервал применения материалов, что особенно важно в таких отраслях, как авиакосмическое, ядерное и энергетическое машиностроение [1–4]. Легирование рением позволяет повысить износостойкость сплавов, увеличить прочностные характеристики и устойчивость к воздействию агрессивных сред [5–7]. Кроме того, такие материалы находят применение для катализаторов и электродов электрохимических устройств. На сегодня широко распространено применение сплавов рений–никель, рений–кобальт, рений–рутений, однако процессы получения подобных сплавов являются энергозатратными и ресурсоемкими [1–4, 8–13]. Метод алкоксотехнологии является промежуточной стадией, позволяющей получать спла-

вы с заданным составом при минимально низких температурах. Суть метода заключается в анодном растворении металлов с образованием координационных соединений, содержащих алкокси- и оксолиганды, способные образовывать связи с двумя и более атомами металлов, выступая в качестве мостиков, и дальнейшем использовании синтезированных комплексов в качестве прекурсоров для получения широкого спектра материалов с заданной структурой и свойствами [14–18]. Ранее ряд авторов описывали процессы получения моно-, би- и триметаллических алкоксосокомплексов рения с переходными металлами [19–27]. Таким образом, известно, что алкоксотехнология является апробированным методом получения прекурсоров для получения металлических материалов [28, 29]. Соответственно, это открывает путь к получению гетерометаллических сплавов, содержащих рутений, методом алкоксотехнологии. Данная работа описывает процесс получения гетерометаллических алкоксосокомплексов рения–никеля и рения–кобальта, с последующим применением их в качестве прекурсоров при получении соответствующих порошков сплавов низкотемпературным восстановлением.

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черногловка, 2020.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Для исследования использовали металлические пластины рения, никеля, кобальта платины (чистота 99.9%), металлический натрий, магний (чистота 99.9%), метиловый спирт (ТУ-2636-018-29483781-201, х. ч.) изопропиловый спирт (ТУ 2632-011-29483781-2009, ос. ч.), алюмогидрид лития (Merck KgaA, ч.), тетрабутиламмоний бромид (ТВАВ) (ТУ 6-09-1859-77, ч.).

Электрохимический синтез алкоксокомплексов

Алкоксopозводные чувствительны к влаге, поэтому предварительно перед синтезами проводили осушение метилового и изопропилового спирта, так чтобы конечное содержание воды составляло менее 0.01% [20, 23–27]. В качестве электропроводящей добавки использовали ТВАВ, обезвоживание которого проводили в запаянной с одной стороны ампуле при постоянном вакууме ($P \sim 1.3$ Па) и нагревании до $100 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

Электрохимический синтез алкоксокомплексов метилатов и изопропилатов рения–никеля и рения–кобальта проводили в электрохимической ячейке без разделения анодного и катодного пространства с водоохлаждаемой рубашкой [22]. Синтез алкоксокомплексов проводили в две стадии:

На первой стадии получали метилат ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$) или изопропилат ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) рения по методикам, описанным в работах [15–17, 21–24]. В качестве анода использовали металлический штабик рения, катодом выступала платина. В каждом синтезе объем спирта составлял 200 мл ($c_{\text{ТВАВ}} = 2.5\%$ от массы спирта). Комплекс метилата рения получали при силе тока 0.15–0.16 А, напряжении 0.20–0.27 В, время синтеза составило 34 ч. Для синтеза изопропилата рения потребовалось 37 ч, при этом напряжение составило 100 В, а сила тока 0.06–0.09 А.

На второй стадии осуществляли непосредственный синтез биметаллических комплексов рения [23], для этого вместо штабика рения анодом стали металлические полосы никеля или кобальта, катод остался неизменным. Объемы исходных комплексов и теоретическая масса соответствующего металла (кобальта или никеля) рассчитаны, исходя из мольных соотношений $\text{Re} : \text{Co}$ и $\text{Re} : \text{Ni}$, как 1 : 1. В экспериментах по получению метилатов рения–никеля/кобальта напряжение задавали в диапазоне 0.10–0.19 В, сила тока при этом варьировалась от 0.06 до 0.15 А. Время синтеза метилата рений–никель ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$) составило 7 ч, метилата рений–кобальт ($\text{Re}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$) – 6 ч. При получении изопропилатов рений–никель ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$),

рений–кобальт ($\text{Re}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) напряжение устанавливали 0.23–0.59 В, сила тока 0.06–0.12 А, а время синтезов составило 25 и 22 ч соответственно.

Низкотемпературное получение порошков сплавов

Полученные алкоксокомплексы рения–никеля и рения–кобальта использовали в качестве предшественников при получении соответствующих порошков сплавов в атмосфере водорода в автоклавном реакторе закрытого типа. Для этого предварительно проводили отгонку спиртов при пониженном давлении (140–190 мм водяного столба). Полученные образцы загружали в автоклав. До начала процесса восстановления систему продували в течение 10 мин, создавая избыток водорода. По окончании установили конечное давление в 5 атм. Затем подключали нагрев печи до температуры в 650°C и выдерживали систему в течение 90 мин.

Методы характеристики

Растворы моно- и биметаллических алкоксопроизводных рения исследовали с помощью инфракрасной спектromетрии. Исследования проводили в области $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$, которые регистрировали на приборе EQUINOX 55 (Bruker, Germany). Разрешение прибора составляет 2 см^{-1} , точность определения волнового числа – 0.1 см^{-1} . Анализ распределения элементов в моноалкоксопроизводных рения проводили методом энегродисперсионного микроанализа. Дифрактограммы сплавов получены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Germany, излучение $\text{CuK}\alpha$, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0.02° , экспозиция 10 с) режимы в интервале углов $2\theta\ 5^\circ\text{--}100^\circ$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах растворов монометаллических алкоксокомплексов рения обнаружены собственные полосы алкоксопроизводных $\nu(\text{C--O})$ при $1161\text{--}1114\text{ см}^{-1}$ и несколько пиков в области металл–кислород: $\nu(\text{Re=O})\ 949\text{--}906\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Re--O(R)--Re})\ 670\text{ см}^{-1}$ для метилового комплекса и 817 см^{-1} для изопропилового, а также $\nu(\text{Re--O(R)})\ 519$ и 618 см^{-1} соответственно. Существуют пики при 3400 см^{-1} , относящиеся к $\nu(\text{O--H})$ абсорбированного метанола или изопропанола. Другие пики, относящиеся к органической составляющей комплекса приведены в табл. 1. Согласно ИК-спектрам, $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ (I) и $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ (II) имеют сплошную структуру с мостиками Re--O(R)--Re .

Таблица 1. Интерпретация полос поглощения ИК-спектров алкоксокомплексов

Волновое число см ⁻¹						Отнесение полос
I	II	III	IV	V	VI	
3340	3340	3310	3340	3303	3342	v(O–H)
2946	2970–2928	2942	2970–2923	2942	2970–2931	v(C–H) _{str.ass}
2834	2884	2830	2884	2830	2883	v(C–H) _{str.ss}
1456	1465	1452	1464	1450	1465	v(C–C) _{ass}
–	1375–1306	–	1374–1306	–	1374–1307	v(C–C)
1114	1120	1114	1114	1114	1158–1126	v(C–O)
1031	–	1021	1022	1021	–	v(C–O) + δ(C–H)
906	949	911	911	950	950	v(Re=O)
670	817	–	817	–	816	v(Re–O(R)–Re) мостик
–	–	–	–	620	633	v(Co–OR)
–	–	647	638	–	–	v(Ni–OR)
519	618	602	606	–	–	v(Re–O(R))
–	–	575	587–511	557	580	v(Ni/Co–O)

Для биметаллических алкоксокомплексов рения–никеля $Re_{4-x}Ni_xO_6(OMe)_{12}$ (III) и $Re_{4-x}Ni_xO_6(OPr^i)_{10}$ (IV) в ИК-спектрах сохраняются полосы поглощения, характерные для I и II, но в то же время в диапазоне 511–587 см⁻¹ обнаружены полосы, характерные для связи v(Ni–O) и v(Ni–OR), 638–647 см⁻¹. Что же касается алкоксокомплексов рения – кобальта $Re_{4-x}Co_xO_6(OMe)_{12}$ (V) и $Re_{4-x}Co_xO_6(OPr^i)_{10}$ (VI), полосы поглощения v(Co–OR) находятся в диапазоне 620–633 см⁻¹ и v(Co–O) 580–557 см⁻¹. Полное соотнесение пиков ИК-спектров всех алкоксокомплексов представлено в табл. 1 [23, 26, 30–39].

Энергодисперсионный анализ показал, что в упаренных образцах монопроизводных рения присутствуют примеси меди (≤1 атм %). Это связано с тем, что при проведении электрохимического синтеза медную проволоку использовали в качестве токоподвода к аноду. В изопропилатном комплексе обнаружено незначительное количество алюминия (менее 0.5 атм %). Присутствие алюминия обусловлено тем, что для обезвоживания изопропилового спирта использовался Li[AlH₄] и непрореагировавший алюминий остался в растворе электролита.

Упаренные образцы гетерометаллических алкоксопроизводных рения восстанавливают при низкой температуре; при восстановлении в токе водорода в большинстве случаев получены однофазные образцы, которые являются ультрадисперсными металлическими твердыми растворами замещения на основе гексагональной плотноупакованной решетки рения (рис. 1).

Размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера, составил 10–30 нм. Порошки сплавов рений–никель, полученные из метилата и изопропилата рений–никель, являлись однофазными и соответствуют составу $Re_{0.79}Ni_{0.21}$ [40] со следующими параметрами решетки: $a = 2.7504(3)$, $c = 4.4021(4)$ для метилата и $a = 2.7501(5)$, $c = 4.4435(7)$ для изопропилата. Из метилата рения–кобальта получили однофазный образец $Re_{0.67}Co_{0.33}$ [41] с параметрами решетки: $a = 2.6846(5)$, $c = 4.3276(6)$. Из изопропилата рения–кобальта получить однофазный твердый

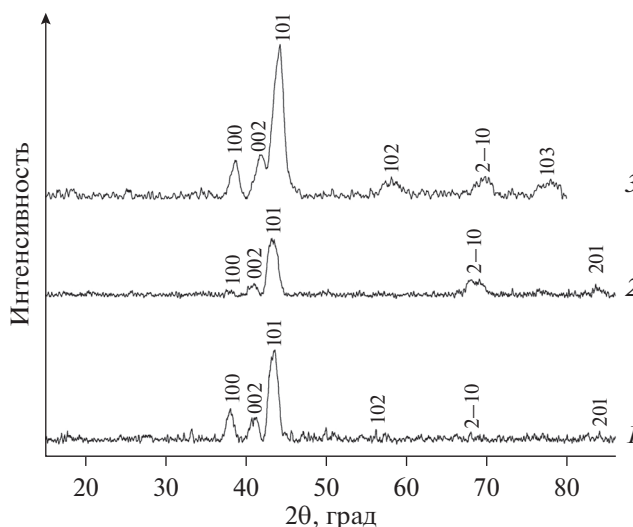


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа порошков сплавов: 1 – рений–никель, полученный из метилата; 2 – рений–никель, полученный из изопропилата; 3 – рений–кобальт, полученный из метилата.

раствор не удалось. При изучении продукта восстановления биметаллического изопропилатного комплекса рений–кобальт обнаружены: фаза, для которой значения параметров близки к значениям параметров решетки ReCo , и гексагональная фаза, для которой значения параметров характерны для чистого рения, т.е. не удалось получить однофазный продукт.

Полученные результаты не противоречат имеющимся литературным данным, в части соответствия фазовых диаграмм бинарных систем металл–рений фазовым диаграммам с непрерывным рядом твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии электропроводящей добавки ТВАВ анодным растворением металлов получены монометаллические алкококомплексы рения ($\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) и биметаллические алкококомплексы рений–никель ($\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$) и рений–кобальт ($\text{Re}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$).

Показана возможность получения гомогенных ультрадисперсных биметаллических порошков сплавов $\text{Re}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}$ из метилата и изопропилата рений–никель и $\text{Re}_{0.67}\text{Co}_{0.33}$ из метилата рения–кобальт восстановлением в атмосфере водорода при температуре в 650°C .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта МИРЭА НИЧ ИЦМР 21/2020.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант, А.А., Трошкина, И.Д., Чекмарев, А.М., Костылев, А.И. *Технология рения* Л.: “Галлея-Принт”, 2015. 329 с. [Palant, A.A., Troshkina, I.D., Chekmarev, A.M., and Kostylev, A.I. *Rhenium technology* (in Russian), L: Galley-Print, 2015. 329 p.]
2. Коровин, С.С., Букин, В.И., Федоров, П.И., Резник, А.М. *Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология*. Учебник для вузов, в 3 кн. М.: МИСИС, 2003. Т. 3. 440 с. [Korovin, S.S., Bukin, V.I., Fedorov, P.I., and Reznik, A.M., *Rare and dispersed elements. Chemistry and technology. Textbook for universities. In 3 books.* (in Russian), M.: MISIS, 2003. T. 3. 440 p.]
3. Wrona, A., Staszewski, M., Czepelak, M., Woch, M., Kamińska, M., Osadnik, M., and Kołacz, D., Properties of rhenium-based master alloys prepared by powder metallurgy techniques, *Arch. Mater. Sci. and Engineering*, 2010, vol. 45, no. 2, p. 95.

4. James, E., *Rhenium: Properties, uses and occurrence*. Nova Sci. Publ., Incorporated, 2017. 122 p.
5. Maisel, S.B., Schindzielorz, N., Mottura, A., Reed, R.C., and Muller, S., Nickel-rhenium compound sheds light on the potency of rhenium as a strengthener in high-temperature nickel alloys, *Phys. rev. B*, 2014, vol. 90, 094110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.094110>
6. Mottura, A. and Reed, R.C., What is the role of rhenium in single crystal superalloys? *MATEC Web of Conferences, New York*, 2014, vol. 14, p. 1–6. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20141401001>
7. Huang, M. and Zhu, J., An overview of rhenium effect in single-crystal superalloys, *Rare Met.*, 2016, vol. 35, p. 127. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0597-z>
8. John, D.A., Seal, R.R., II, and Polyak, D.E., 2017, Rhenium, chap. P eds, Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply, *US Geol. Survey Professional Paper*, 2017, vol. 1802, p. P1–P49. <https://doi.org/10.3133/p.p1802P>
9. Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., Critical mineral resources of the United States—An introduction, chap, eds, Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply, *US Geol. Survey Professional Paper*, 2017, vol. 1802, p. A1–A14, <https://doi.org/10.3133/pp1802A>
10. Дробот, Д.В., Куликова, Е.С. Дви-марганец — рений: самый “молодой” стабильный элемент Периодической системы элементов. *Тонкие хим. технологии*. 2019. Т. 14. № 6. С. 17. [Drobot, D.V. and Kulikova, E.S., Dvi-manganese — Rhenium is the youngest stable element of the Periodic Table. *Fine Chem. Technol.*, 2019, vol. 14, no. 6, p. 17.]. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-17-21>
11. Ефанова, Е.П. Рений — металл индустрии высоких технологий. *Бюллетень иностранной коммерческой информации (БИКИ)*. 2016. № 1. С. 35. [Efanova, E.P., Rhenium — metal of the high-tech industry, *Foreign Commercial Information Bulletin (BIKI)*, 2016, no. 1, p. 35.]
12. Zientek, M.L., Loferski, P.J., Parks, H.L., Schulte, R.F., and Seal, R.R., II. Platinum-group elements, chap. N, eds, Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., Eds., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply, *US Geol. Survey Professional Paper*, 2017, vol. 1802, p. N1–N91. <https://doi.org/10.3133/pp1802N>
13. John, David, Rhenium—A rare metal critical to modern transportation, *US Geol. Survey Fact Sheet*, 2014–3101, 2 p. <https://doi.org/10.3133/fs20143101>
14. Mehrotra, R.C., Transition-Metal Alkoxides. *Advances in Inorganic Chemistry*, 1983, p. 269–335. [https://doi.org/10.1016/s0898-8838\(08\)60096-3](https://doi.org/10.1016/s0898-8838(08)60096-3)

15. Kessler, V.G. 2.16—Alkoxides and Alkoxosynthesis, eds, Jan Reedijk, Kenneth Poeppelmeier, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Elsevier, 2013, vol. 2 p. 455.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00220-5>
16. Zhao, J., Liu, Y., Fan, M., Long, Y., and Zou, X., ChemInform Abstract: From Solid-State Metal Alkoxides to Nanostructured Oxides: A Precursor-Directed Synthetic Route to Functional Inorganic Nanomaterials, *ChemInform.*, vol. 46, no. 18.
<https://doi.org/10.1002/chin.201518261>
17. Kessler, V.G., *The Synthesis and Solution Stability of Alkoxide Precursors*, Eds., Klein, L., Aparicio, M., and Jitianu, A., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham., p. 31.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_1
18. Mishra, S. and Daniele, S., Molecular engineering of metal alkoxides for solution phase synthesis of high-tech metal oxide nanomaterials, *J. Chem. Eur.*, 2020, vol. 26, p. 9292.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000534>
19. Xie, S., Gou, J., Liu, B., and Liu, C. Facile preparation of hexagonal cobalt alkoxide for supercapacitor application, *Mater. Sci., Energy Technology and Power Engineering III (Мер 2019)*, 2019, vol. 2154, no. 1. 020066.
<https://doi.org/10.1063/1.5125394>
20. Прямилова, Е.Н., Чернышова, О.В., Дробот, Д.В. Анодное растворение рения в обезвоженном метиловом спирте. *Тонкие хим. технологии*. 2012. Т. 7. № 4. С. 75. [Pryamilova, E.N., Chernyshova, O.V., and Drobot, D.V., Rhenium anodic dissolution in water-free methanol at different electrochemical parameters, *Fine Chem. Technologies*, 2012, vol. 7, no. 4, p. 75 (in Russian).]
21. Щеглов, П.А., Дробот, Д.В. Алкоксoproизводные рения. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2005. № 10. С. 2177. [Shcheglov, P.A. and Drobot, D.V., Rhenium alkoxides, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 54, no. 10, p. 2247.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-006-0106-5>
22. Петракова, О.В., Дробот, Д.В., Щеглов, П.А. Синтез и свойства комплекса рения с *n*-бутанолом и *i*-бутанолом. *Тонкие хим. технологии*. 2009. Т. 4. № 5. С. 97. [Petrakova, O.V., Drobot, D.V., and Scheglov, P.A., Synthesis and properties rhenium complex with *n*-butanol and *i*-butanol (in Russian), *Fine Chem. Technologies*, 2009, vol. 4, no. 5, p. 97.]
23. Mazilin, I.V. and Drobot, D.V., Properties of rhenium, nickel, cobalt alkoxides and their decomposition products, *Fine Chem. Technologies*, 2013, vol. 8, no. 3, p. 29.
24. Shcheglov, P.A., Drobot, D.V., Seisenbaeva, G.A., and Kessler, V.G., The electrochemical synthesis and X-ray single crystal of $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ — a new Rhenium(V,VI) cluster with an unprecedented arrangement of metal — metal bonds, *Inorganic Chem. Commun.*, 2001, vol. 4, no. 5, p. 227.
[https://doi.org/10.1016/s1387-7003\(01\)00154-x](https://doi.org/10.1016/s1387-7003(01)00154-x)
25. Seisenbaeva, G.A., Shevelkov, A.V., Tegenfeldt, J., Kloos, L., Drobot, D.V., and Kessler, V.G., Homo- and hetero-metallic rhenium oxomethoxide complexes with a $\text{M}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OMe})_4$ planar core — a new family of metal alkoxides displaying a peculiar structural disorder. Preparation and X-ray single crystal study, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, no. 19. p. 2762.
<https://doi.org/10.1039/b103287a>
26. Nikonova, O.A., Kessler, V.G., and Seisenbaeva, G.A., Substitution features in the isomorphous replacement series for metal-organic compounds $(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$, $x = 0.7, 0.5, 0.3$ — Single-source precursors of complex oxides with organized porosity, *J. Solid State Chem.*, 2008, vol. 181, p. 3294.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.003>
27. Kessler, V.G., Seisenbaeva, G.A., Shevelkov, A.V., and Khvorykh, G.V., Synthesis, crystal, molecular and electronic structure of a novel heterobinuclear alkoxide cluster $[(\text{MeO})_2\text{ReO}(\mu\text{-OMe})_3\text{MoO}(\text{OMe})_2]$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, no. 17, p. 1779.
<https://doi.org/10.1039/C39950001779>
28. Patnaik, P., *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, Third Edition, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. 598.
<https://doi.org/10.1002/9780470134955.ch31>
29. Rossetti, M.N., Dutta, P.S., Lewis, S.L., Litz, E., Jordan, M., and Vreeland, J.L., *Metal alkoxides, apparatus for manufacturing metal alkoxides, related methods and uses thereof US9028768B2* (USA), 2015.
30. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с. [Nakamoto, K., *IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* (in Russian), М.: Мир, 1991, p. 536.]
31. Hajba, L., Mink, J., KuĚhn, F.E., and Goncalves, I.S., Raman and infrared spectroscopic and theoretical studies of dinuclear rhenium and osmium complexes, $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2$ (M = Re, Os; X = Cl, Br), *Inorgan. Chim. Acta*, 2006, vol. 359, p. 4741.
32. Юхневич, Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды, М.: Наука, 1973. 208 с. [Yuxhevich, G.V., *Infrared spectroscopy of water*, М.: Science, 1973. 208 p.]
33. Козлова, Н.И., Кесслер, В.Г., Турова, Н.Я., Белоконь, А.И. Масс-спектрометрическое и ИК спектральное исследование алкоголятов молибдена(VI). Полимерия алкоголятов. *Координац. химия*. 1989. Т. 15. № 11. С. 1524. [Kozlova, N.I., et al., Mass spectrometric and IR spectral study of molybdenum(VI) alcoholates. Polymer of alcoholates (in Russian), *Coordinat. chem.*, 1989, vol. 15, no. 11, p. 1524.]
34. Edwards, P.G., Wilkinson, G., Hursthouse, M.B., and Malik, K.M.A., Improved syntheses of tetrachloro-oxorhenium(VI) and chlorotrioxorhenium(VII). Synthesis of alkoxo- and dialkylamido-rhenium compounds. The crystal and molecular structures of di- μ -methoxo-tetramethoxo- μ -oxo-dioxorhenium(VI) (Re—Re), bis[lithium pentaisopropoxo-oxorhenate(VI)—lithium-chloride-tetrahydrofuran(1/1/2)], and trans-tetraphenobis(trimethylphosphine)rhenium(IV), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, no. 12. p. 2467.
<https://doi.org/10.1039/DT9800002467>
35. Кесслер, В.Г., Шевельков, А.В., Хворых, Г.В., Сейсенбаева, Г.А., Турова, Н.Я., Дробот, Д.В. Электрохимический синтез и физико-химические свойства оксометилата рения(V) $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$. *Журн. неорганической химии*. 1995. Т. 40. № 9. С. 1477. [Electrochemical synthesis and physicochemical properties of rhenium (V) oxomethylate $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$ (in

- Russian), *J. Inorgan. Chem.*, 1995, vol. 40, no. 9, p. 1477.]
36. Chadha, S.L. and Sharma, V., Alcoholysis of Nickel(II)methoxide: Synthesis and Characterization of $\text{Ni}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CC}_{13})$, *Inorgan. Chim. Acta*, 1986, vol. 118, no. 2, p. 43.
37. Слабженников, С.Н., Рябченко, О.Б., Куартон, Л.А. Особенности и закономерности ИК-спектров трис(ацетилацетонатов) переходных металлов. *Координац. химия*. 2006. Т. 34. № 7. С. 558. [Slabzhennikov, S.N., Ryabchenko, O.B., and Kuarton, L.A., Distinct and Regular Features of the IR Spectra of Transition Metal Tris(acetylacetonates), *Russ. J. Coordinat. Chem.*, 2008, vol. 34, no. 7, p. 551.] <https://doi.org/10.1134/s1070328408070130>
38. Nakamoto, K., McCarthy, P.J., and Martell, A.E., Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds. III Infrared Spectra of Acetylacetonates of Divalent Metals, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, vol. 83, no. 6, p. 1272.
39. Yiase, S.G., Adejo, S.O., and Iningev, S.T., Manganese(II) and Cobalt(II) Acetylacetonates as Antimicrobial Agents, *Nigerian Annals Pure and Appl. Sci.*, 2018, vol. 1, p. 176. <https://doi.org/10.46912/napas.43>
40. Prigent, J. and Joubert, J.-M., The phase diagrams of the ternary systems La–Ni–M (M = Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Ag, Au) in the La-poor region, *Intermetallics*, 2011, vol. 19 no. 3, p. 295. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.10.016>
41. Шубин, Ю.В., Филатов, Е.Ю., Байдина, И., Юсенко, К.В., Задесенец, А.В., Коренев, С.В. Синтез $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ (M = Cr, Co, Ru, Rh, Ir), изучение продуктов термоллиза. Кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$. *Журн. структур. химии*. 2006. Т. 47. № 6. С. 1114. [Shubin, Y.V., Filatov, E.Y., Baidina, I.A., Yussenko, K.V., Zadesenetz, A.V., and Korenev, S.V., Synthesis of $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ (M = Cr, Co, Ru, Rh, Ir) and investigation of thermolysis products. Crystal structure of $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$, *J. Structur. Chem.*, 2006, vol.47, no. 6, p. 1103.] <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0432-3>