

УДК 546.6: 54.055'056: 544.034

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$** **С. И. Вечерский, С. Н. Табатчикова, Б. Д. Антонов, В. А. Бирюков, Н. Г. Молчанова***Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*E-mail: [vecherskii@ihte.uran.ru](mailto:vecherskii@ihte.uran.ru)

Поступила в редакцию 25.05.10 г.

Исследованы фазовый состав, электропроводность и коррозионная устойчивость в рабочих условиях карбонатного топливного элемента (MCFC), синтезированных по керамической технологии и методом совместной кристаллизации из раствора солей образцов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . Найдено, что фазовый состав синтезированного по керамической технологии образца отличается от расчётного. Это отличие связано с формированием сложного оксида  $(\text{La}_{1-y}\text{Li}_y)(\text{Li}_{0.1-y}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.9-x})\text{O}_{3-\delta'}$ , где  $y \leq 0.1$ , и оксида  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Образец, синтезированный методом совместной кристаллизации, оказался однофазным. Его электропроводность отличалась от электропроводности двухфазного образца. В рабочих условиях MCFC свойства приготовленных разными методами образцов нивелировались и были близки к свойствам образца, синтезированного по керамической технологии.

*Ключевые слова:* карбонатный топливный элемент, оксидный кислородный электрод, синтез, электропроводность, коррозия.

The phase composition, conductivity and corrosion resistance under the Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) operating conditions of synthesized using common ceramic and cocrystallization techniques samples of  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  have been studied. It was found, that the phase composition of synthesized by ceramic technique sample differed from the nominal composition. This difference arose from the formation of complex oxide  $(\text{La}_{1-y}\text{Li}_y)(\text{Li}_{0.1-y}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.9-x})\text{O}_{3-\delta'}$ ,  $y \leq 0.1$ , and  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Synthesized by cocrystallization technique sample was found to be of single phase. Its conductivity differed from the conductivity of two phase sample. Under MCFC operating conditions the difference in properties of synthesized by both techniques samples diminished and converged towards the properties of the sample prepared by ceramic technique.

*Key words:* MCFC, oxygen electrode, synthesis, conductivity, corrosion.

**ВВЕДЕНИЕ**

Топливный элемент, в котором электролитом служат расплавленные карбонаты щелочных металлов (MCFC), является высокоэффективным преобразователем химической энергии различных видов углеводородного топлива в электрическую энергию [1]. Эффективность его работы в значительной мере зависит от физико-химических свойств материала, из которого приготовлен кислородный электрод (катод) [2]. Обычная рабочая температура MCFC составляет 923 К. Поэтому применяемые в них катодные материалы должны удовлетворять ряду требований при указанной температуре. Наиболее важными из них являются следующие [3]:

- коррозионная устойчивость материала катода по отношению к катодному газу (смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  или воздух) и расплавам карбонатов щелочных металлов;
- продукты растворения материала катода в карбонатном расплаве не должны восстанавливаться на водородном электроде (аноде);
- высокая каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода;
- высокая удельная электропроводность (выше 100 См/м).

В настоящее время для изготовления кислородного электрода MCFC наиболее часто применя-

ют литированный *in situ* оксид никеля  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , где  $x \approx 0.02$  [4]. Наряду с рядом положительных характеристик (высокая электропроводность  $\sigma \approx 3300$  См/м и хорошая электрокаталитическая активность), данный материал имеет существенный недостаток: продукты его растворения в карбонатном расплаве способны восстановиться в анодном пространстве до металлического Ni и вызвать короткое замыкание MCFC. Наиболее радикальным путём решения проблем, связанных с кислородным электродом, является замена  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  альтернативными материалами.

В ряде работ в качестве возможных альтернативных материалов апробировали сложные оксиды с перовскитоподобной структурой, состав которых может быть описан общей формулой  $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_3$ , где  $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y \leq 1$ , B = K, Ca, Sr, Ba, Cd, Zr, M и M' — переходные металлы из следующего ряда: Mn, Fe, Co, Ni [5, 6]. Однако при изучении коррозионных свойств данных оксидов было найдено, что, по крайней мере, часть из них взаимодействует с эвтектическим расплавом  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ , который часто используют в качестве электролита. Это приводит к изменению фазового состава образцов и ухудшению их электропроводности и электрохимической активности в реакции восстановления кислорода [4, 7–8]. В частности, на поверхности образцов

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.3$ ) в качестве одного из продуктов реакции образуются соответственно  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiFeO}_2$  [7, 8], которые имеют низкую электропроводность.

В отличие от них образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , где  $0 \leq x \leq 0.3$ , оказались более устойчивыми к воздействию расплавленных карбонатов лития и калия [4]. По своим проводящим характеристикам и каталитической активности ряд из них был рекомендован авторами [4] для применения в качестве катодного материала МСFC. Однако данные о равновесной растворимости компонентов образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  свидетельствуют об аномально высокой растворимости Sr в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  ( $2.1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, по сравнению с  $8.5 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup> для Co и  $4.0 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> для La [8]). По-видимому, подобная ситуация характерна и для других перовскитоподобных оксидов, которые содержат щёлочноземельные элементы, и связана с выщелачиванием этих элементов.

Авторы [9] установили, что, подобно  $\text{LaCoO}_3$ , феррит лантана  $\text{LaFeO}_3$  также устойчив в расплаве карбонатов щелочных металлов. «Чистый»  $\text{LaFeO}_3$  обладает низкой электропроводностью, но замещение части ионов железа ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Co}^{3+}$  повышает его электропроводность [10]. В частности, было найдено, что оксид  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  при  $T = 923$  К обладает электропроводностью 550 См/м. При этом, несмотря на значительно более низкую электропроводность, по сравнению с  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  поляризационные характеристики приготовленного на его основе пористого газодиффузионного катода, измеренные в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ , не только не уступали, но даже оказались несколько лучше, чем аналогичные характеристики катода из  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  [9].

Вместе с тем было отмечено, что в первые 50–100 ч выдержки в расплаве электрохимическая активность катода несколько понижается по сравнению с исходной, а затем стабилизируется на достаточно высоком уровне. Подобное ухудшение характеристик может быть связано не только с трансформацией макроструктуры пористого катода, но и с изменением фазового состава и физико-химических свойств катодного материала. Одна из задач, которые решали в ходе выполнения данной работы, заключалась в том, чтобы выяснить, каким образом изменяются фазовый состав и электропроводность  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  в процессе установления термодинамического равновесия с эвтектическим расплавом  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ .

С другой стороны, к уже перечисленным требованиям, которым должен удовлетворять катодный материал, следует добавить такой важный

фактор, как технологическая простота его приготовления. Чтобы повысить однородность шихты, авторы работы [10] синтезировали опытные образцы оксида  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  методом совместной кристаллизации из раствора нитратов La, Li, Fe и Co. Для предотвращения возможных потерь лития в процессе высокотемпературного синтеза обжиг смеси исходных компонентов вели под слоем засыпки, состоявшей из оксидов La, Fe, Co и Li, смешанных в такой же пропорции, как в синтезируемом образце. Подобный способ предотвращения потерь летучих компонентов, вполне оправданный на стадии лабораторного исследования, не может быть рекомендован в качестве технологического приёма в случае производства относительно больших партий  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , так как требует повышенного расхода материалов. В связи с этим при разработке методики приготовления указанного оксида мы апробировали более простую, обычную керамическую технологию высокотемпературного твердофазного синтеза без применения засыпки. Так как в этом случае велика вероятность потери части наиболее летучего компонента (лития) в процессе обжига образцов, то в данной работе мы предварительно исследовали зависимость фазового состава и физико-химических свойств приготовленных по керамической технологии образцов от расчётной концентрации лития. Идея проведения такого исследования состояла, главным образом, в том, чтобы оценить возможные потери лития в процессе высокотемпературного синтеза и компенсировать их за счёт повышения концентрации литийсодержащего компонента в шихте [11]. Предполагалось, что в случае значительной потери лития однофазный образец, состав которого отвечает формуле  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , может быть получен при некотором более высоком значении параметра x по сравнению с расчётным значением  $x = 0.1$ . Кроме того, представляло интерес изучить возможность синтеза указанным методом однофазных образцов  $\text{La}(\text{Li}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , которые содержат катионные вакансии в позициях железа (и кобальта).

Таким образом, вторая задача, которую решали в ходе данного исследования, заключалась в том, чтобы изучить влияние недостатка или избытка лития на фазовый состав и электропроводность ( $\sigma$ ) синтезированных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  и определить оптимальную концентрацию литийсодержащего компонента в шихте, при которой образуется однофазный образец оксида  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ .

Исследование проводили с целью выяснения возможности применения перовскитоподобного оксида  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  в качестве материала кислородного электрода МСFC.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения поставленной задачи по обычной керамической технологии было синтезировано 6 образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , в которых концентрацию Li варьировали в интервале от 0 до 0.25 с шагом 0.05. В качестве исходных компонентов использовали оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , полученный путём разложения на воздухе при  $T = 1273\text{ K}$  в течение 24 ч 6-водного углекислого лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (хч), карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (осч), оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (хч) и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (хч). Взятые в необходимом соотношении исходные компоненты тщательно перемешали в шаровой мельнице. Синтез вели в воздушной атмосфере при температуре 1423 K в течение 36 ч. В процессе синтеза спеки дважды охлаждали, дробили и перемешивали. После окончания синтеза полученные порошки прессовали в таблетки при давлении  $10^7\text{ Па}$  и спекали при  $T = 1423\text{ K}$  в течение 8 ч. Затем их медленно охлаждали до комнатной температуры.

Кроме того, для сравнения был приготовлен образец  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , для которого исходные компоненты получали методом совместной кристаллизации из раствора нитратов La, Li, Co и Fe по апробированной ранее методике [10]. Чтобы приготовить раствор, помимо  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  использовали препараты карбонильного железа и кобальта. Указанные вещества растворяли в водном растворе  $\text{HNO}_3$  (мольное отношение составляло 1 : 1), выпаривали, а затем медленно нагревали на воздухе до 1023 K с целью разложения образовавшихся нитратов. Полученную смесь оксидов прессовали в таблетки при давлении  $10^7\text{ Па}$ . Синтез вели в воздушной атмосфере при температуре 1423 K под слоем засыпки, состоявшей из оксидов La, Fe, Co и Li, смешанных в такой же пропорции, как в синтезируемом образце. Суммарное время синтеза составило 24 ч.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра D/MaX-2200V/PC на  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. При определении параметров кристаллической решётки оксидов в качестве репера использовали кремний.

Электропроводность изучали четырёхзондовым методом на постоянном токе. Измерения вели в воздушной среде. Поправочные коэффициенты для приведения измеренных значений электропроводности  $\sigma_{\text{эфф}}$  пористых образцов к электропроводности плотных образцов  $\sigma$  рассчитывали по формуле

$$\sigma = \sigma_{\text{эфф}} q, \quad (1)$$

где  $q = \xi/[r(1 + \xi) - 1]$ ,  $r = 1 - P/100$  — объёмная концентрация проводящей фазы (в долях),  $P$  —

пористость образцов (%),  $\xi = (z/2) - 1$ ,  $z$  — число частиц проводящей фазы, находящихся в непосредственном контакте с некоторой выделенной частицей этой же фазы. Формула для  $q$  получена из соотношения Ландауэра — Бруггемана для двухфазной смеси частиц с проводимостями  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  [12] в предположении, что воздушные поры не проводят ( $\sigma_2 = 0$ ). Для определённости расчёт  $\sigma$  проводили при  $z = 6$ . Пористость образцов оценивали по водопоглощению.

Для оценки коррозионной устойчивости образцы подвергали выдержке в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  при  $T = 923\text{ K}$ . Чтобы смоделировать условия, в которых находится катод МСFC, расплав насыщали смесью газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , взятых в мольном отношении 2 : 1. Спрессованные в виде таблеток образцы помещали в алундовые тигли, заполненные карбонатным расплавом, и выдерживали в течение 114 ч. Отношение объёма расплава к объёму образцов составляло 20 : 1. Смесь газов барботировали через расплав с помощью опущенных в тигли алундовых трубок. Расход газовой смеси составлял около  $10^{-3}\text{ м}^3/\text{ч}$ . По окончании процедуры образцы извлекали из расплава, охлаждали и промывали их поверхность в водном растворе уксусной кислоты.

После этого была проведена рентгеновская съёмка поверхности образцов. Кроме того, часть таблеток распилили, приготовили из них образцы в форме параллелепипедов и измерили температурные зависимости их электропроводности.

Равновесную растворимость лантана, кобальта и железа в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  изучали фотометрическим методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены начальные участки дифрактограмм синтезированных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . Их анализ показал, что образцы в основном содержат перовскитоподобную фазу типа ортоферрита лантана  $\text{LaFeO}_3$ . Вместе с тем на дифрактограммах всех образцов в интервале углов  $2\theta^\circ$  от  $26^\circ$  до  $30^\circ$  наблюдали наиболее интенсивные пики (обозначены стрелками), принадлежащие оксиду лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  (при более высоких значениях  $2\theta^\circ$  они перекрываются с пиками, принадлежащими основной фазе). При повышении концентрации Li от 0 до 0.15 интенсивность пиков  $\text{La}_2\text{O}_3$  убывает, достигая минимальной величины в образцах, где  $x = 0.1$  и  $x = 0.15$  (по синтезу). Затем она монотонно увеличивается (см. рис. 1). Исследование зависимости интенсивности пиков  $\text{La}_2\text{O}_3$  от числа промежуточных операций перемешивания оксидов в процессе

синтеза, которое проводили для образцов с  $x = 0.1$  и  $x = 0.15$ , показало, что интенсивность этих пиков не изменяется и после повторения указанных операций более трёх раз. Такую же картину мы наблюдали при повышении температуры обжига до 1473 К.

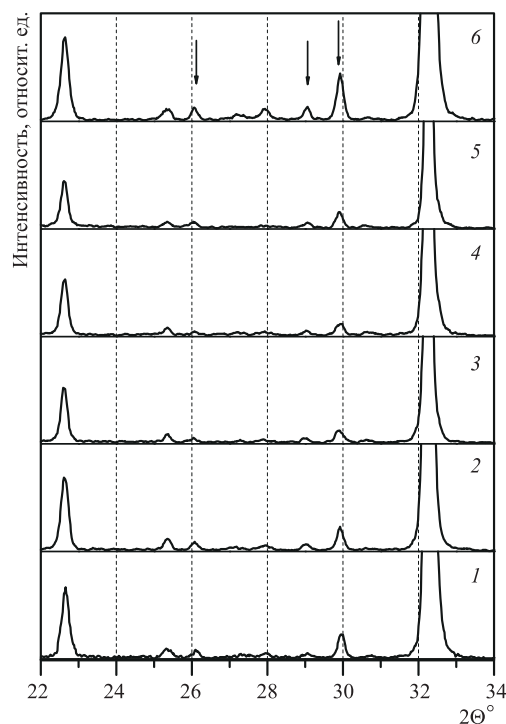


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (Cu  $K_\alpha$ -излучение):  $x = 0$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4), 0.20 (5) и 0.25 (6) (по синтезу)

В отличие от указанных образцов, приготовленный методом совместной кристаллизации образец  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  был однофазным.

Присутствие тугоплавкого и гигроскопичного оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  в синтезированных по керамической технологии образцах отразилось на их физико-химических свойствах. В частности, спекание порошков оксидов при выбранной температуре (1423 К) было затруднено. В результате все приготовленные для измерения электропроводности образцы имели пористую макроструктуру. Значения пористости ( $P$ ) и поправочного множителя  $q$  (формула (1)) приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельной электропроводности синтезированных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . С повышением температуры от 300 до 1020 К электропроводность всех образцов увеличивается. В работе [10] показано, что при  $T < 1070$  К зависимость  $\sigma(T)$  синтезированного методом совместной кристаллизации оксида

$\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  в различных температурных интервалах может быть описана выражением

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $A$  — постоянный множитель,  $E$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана. В однофазных образцах оно соответствует случаю, когда перенос заряда осуществляется посредством прыжков поляронов малого радиуса (ПМП) [13]. Зависимости  $\sigma(T)$  образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  при  $T < 370$  К и  $T > 720$  К формально также могут быть описаны с помощью формулы (2). Значения  $E$  приведены в табл. 1. В интервале  $370 < T < 720$  К зависимости  $\sigma(T)$  большинства образцов отличаются от зависимости (2). Тем не менее мы полагаем, что в этом интервале перенос заряда также осуществляется посредством прыжков ПМП, а отклонение от зависимости (2) вызвано перестройкой электронной структуры перовскитоподобной фазы вблизи точки её перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние [14].

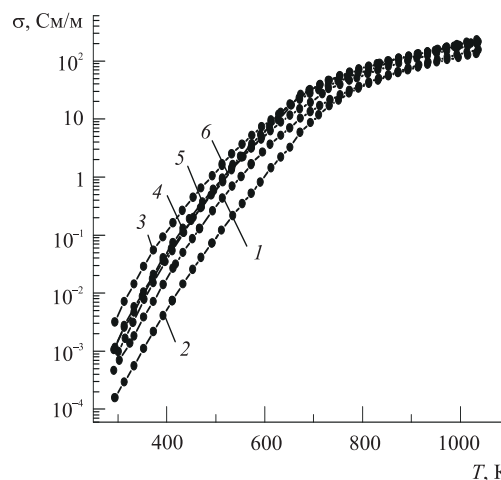


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности приготовленных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ :  $x = 0$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4), 0.20 (5) и 0.25 (6) (по синтезу)

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности синтезированных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ . Во всём изученном температурном интервале эти зависимости имеют максимум при  $x = 0.1$  (по синтезу). Особенно это заметно в области относительно низких температур. В высокотемпературной области этот максимум менее выражен.

Таблица 1

Энергии активации проводимости ( $E$ ) и электропроводность ( $\sigma$ ) при  $T = 923 \text{ K}$  синтезированных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ )

x	$E \pm 0.01$ , эВ		P, %	q	$\sigma(923 \text{ K})$ , См/м
	Температурный интервал, К				
	295–370	720–1030			
0	0.30	0.50	34	2.0	89
0.05	0.30	0.48	33	2.0	82
0.10	0.38	0.45	29	1.8	138
0.10*	0.26	0.24	12	1.2	550
0.15	0.33	0.38	24	1.6	136
0.20	0.36	0.46	24	1.6	118
0.25	0.36	0.46	23	1.5	132

\*Образец приготовлен методом совместной кристаллизации.

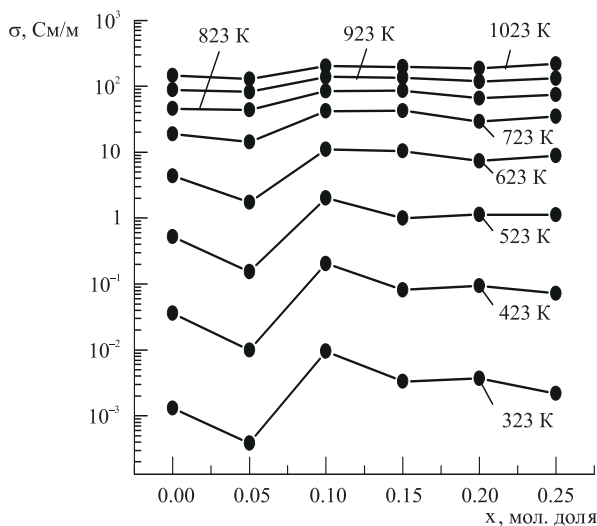


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности синтезированных по керамической технологии образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  при разных температурах

Представляло интерес сравнить фазовый состав и электропроводность синтезированного по керамической технологии образца, где  $x = 0.1$  (образец 1), с аналогичными характеристиками такого же по составу образца, синтезированного методом совместной кристаллизации из раствора солей (образец 2).

На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности образцов 1 и 2. Во всём изученном температурном интервале электропроводность образца 1 в несколько раз меньше, чем  $\sigma$  образца 2, а значения  $E$  больше (см. табл. 1). Кроме того, образцы отличаются по характеру зависимости  $\sigma(T)$ . В случае образца 1 энергия

активации проводимости в области низких температур ( $T < 420 \text{ K}$ ) меньше, чем в области высоких температур ( $T > 680 \text{ K}$ ). Для образца 2 наблюдали обратную зависимость.

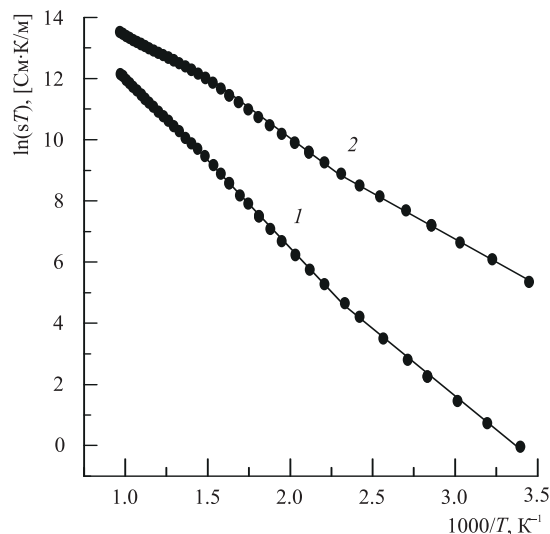


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности образцов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированных по керамической технологии (1) и методом совместной кристаллизации (2)

Важной характеристикой катодного материала MCFC является его коррозионная устойчивость в контакте с карбонатным электролитом. Результаты измерения равновесной растворимости ряда химических элементов, которые содержатся в образцах 1 и 2, показали, что в эвтектическом расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  при  $T = 923 \text{ K}$  она не превышает  $1.8 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ ,  $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$  и  $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$  для La, Co и Fe соответственно. При таких значениях растворимости элементов отношение числа атомов

Со и Fe к числу атомов La в образцах после их выдержки в расплаве изменяется менее чем на 0.1%. Однако концентрация ионов  $\text{Li}^+$  и их распределение по подрешёткам лантана и железа в перовскитоподобной фазе, по-видимому, претерпевает существенные изменения. На это указывают данные рентгеновской дифрактометрии и результаты измерения электропроводности образцов 1 и 2 после их выдержки в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ .

Анализ рентгеновских данных показал, что исходная орторомбическая симметрия решётки перовскитоподобной фазы в образцах после их выдержки в расплаве осталась прежней, но изменились кристаллографические параметры: параметры  $a$  и  $b$  уменьшились по сравнению с исходными значениями, а параметры  $c$  увеличились (табл. 2). При этом объём элементарной ячейки образца 1 практически не изменился, а объём элементарной ячейки образца 2 уменьшился.

Так как сравнение истинных значений электропроводности ( $\sigma$ ) образцов до и после выдержки в расплаве было затруднено (это связано с тем, что не удаётся полностью отмыть образцы от проникшего в поры электролита и определить их пористость), то мы сравнивали эффективные значения электропроводности  $\sigma_{\text{эфф}}$  образцов без учёта поправок на их пористость. На рис. 5 приведены температурные зависимости эффективной электропроводности образцов 1 и 2 до и после их выдержки в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ . Подобно истинной электропроводности  $\sigma$ , эффективная электропроводность  $\sigma_{\text{эфф}}$  образца 1, который не подвергался выдержке в расплаве, возрастает при повышении температуры, но остаётся меньше, чем электропроводность образца 2. При  $T = 923 \text{ K}$   $\sigma_{\text{эфф}}$  имеет значения 62 См/м и 461 См/м для образцов 1 и 2 соответственно.

После выдержки в карбонатном расплаве измеренная при  $T > 673 \text{ K}$  электропроводность об-

разца 1 понижается приблизительно в 2 раза ( $\sigma_{\text{эфф}}(923 \text{ K}) = 26 \text{ См/м}$ ) по сравнению с электропроводностью исходного образца. В отличие от образца 1, электропроводность образца 2, измеренная в том же температурном интервале, понижается примерно в 10 раз ( $\sigma_{\text{эфф}}(923 \text{ K}) = 38 \text{ См/м}$ ) и приближается по величине к электропроводности образца 1. Следует отметить, что значительное понижение электропроводности коррелирует с рентгеновскими данными для указанного образца, которые свидетельствуют о существенном изменении его кристаллографических параметров (см. табл. 2).

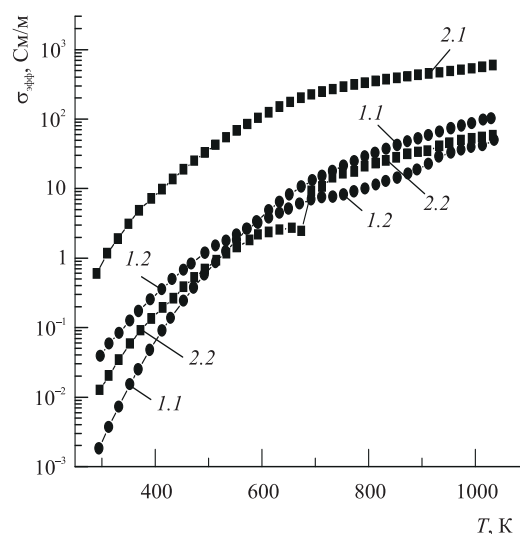


Рис. 5. Температурные зависимости эффективной электропроводности образцов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированных по керамической технологии (1.x) и методом совместной кристаллизации (2.x):  $x = 1$  — после синтеза,  $x = 2$  — после выдержки в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

После выдержки в расплаве на зависимости  $\sigma_{\text{эфф}}(T)$  образца 2 наблюдали скачок при  $T = 673 \text{ K}$  (см. рис. 5). Эта температура близка к температуре эвтектидного превращения в  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  ( $T_{\text{эвт}} = 683 \text{ K}$  [15]). Мы полагаем, что указанный

Таблица 2

Параметры ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ) и объём ( $V$ ) орторомбической элементарной ячейки перовскитоподобной фазы в синтезированных по керамической технологии (I) и методом совместной кристаллизации (II) образцах  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Метод	Параметры решётки, нм			$V \cdot 10^3, \text{ нм}^3$
	$a \cdot 10$	$b \cdot 10$	$c \cdot 10$	
После синтеза в воздушной атмосфере				
I	$5.528 \pm 0.002$	$5.547 \pm 0.004$	$7.827 \pm 0.006$	$240.0 \pm 0.5$
II	$5.537 \pm 0.002$	$5.548 \pm 0.003$	$7.845 \pm 0.003$	$241.0 \pm 0.4$
После выдержки в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$				
I	$5.524 \pm 0.002$	$5.535 \pm 0.002$	$7.838 \pm 0.006$	$239.7 \pm 0.4$
II	$5.516 \pm 0.005$	$5.527 \pm 0.004$	$7.888 \pm 0.011$	$237.5 \pm 0.6$

скачок связан с образованием микротрещин в образце вследствие большой разницы коэффициентов температурного расширения оксида и закритализовавшегося  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ , который остался в порах. По-видимому, после эвтектидного распада (при охлаждении образцов) эта разница резко увеличивается.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что во всех образцах  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , синтезированных по керамической технологии, присутствует вторая фаза —  $\text{La}_2\text{O}_3$ . При этом наименьшее количество  $\text{La}_2\text{O}_3$  и наиболее высокую электропроводность наблюдали в образце, для приготовления которого использовали точно такое количество  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , какое было необходимо для синтеза оксида  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (образец 1) без учёта возможных потерь лития. В образцах с недостаточной для образования указанного оксида или избыточной концентрацией Li наблюдали более высокое содержание второй фазы. Их электропроводность была ниже, чем у образца 1.

Гетерофазность образцов, где  $x < 0.1$ , свидетельствует о том, что в реализованных условиях синтеза однофазные оксиды  $\text{La}(\text{Li}_x\text{Co}_{0.1-x}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , которые имеют катионные вакансии в позициях железа (и кобальта), не образуются. В этом случае наличие оксида лантана в образцах имеет простое объяснение. В работе [16] показано, что в системе  $\text{LaFeO}_3 - \text{LaCoO}_3$  образуются два твёрдых раствора. Богатые железом образцы твёрдого раствора имеют орторомбически искажённую кристаллическую структуру, подобную  $\text{LaFeO}_3$ , но при концентрации Co более 30 мол. % кристаллическая структура образцов изменяется на гексагональную. Эта симметрия решётки характерна для  $\text{LaCoO}_3$ . Уже на стадии планирования эксперимента можно было ожидать, что в отсутствие катионных вакансий образец  $\text{LaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0$ ) будет содержать 5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  и перовскитоподобную фазу  $\text{LaCo}_{0.11}\text{Fe}_{0.89}\text{O}_{3-\delta}$ . Так как оксиды  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x \leq 0.3$ ) имеют низкую электропроводность [16], то содержащий их гетерофазный образец  $\text{LaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  также имеет более низкую электропроводность, чем образец  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ . По-видимому, некоторый вклад в понижение электропроводности данного образца вносит и наличие диэлектрической фазы —  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Можно предположить, что подобная ситуация реализуется и в образце  $\text{LaLi}_{0.05}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  по синтезу), хотя количественный состав перовскитоподобной фазы требует уточнения.

На первый взгляд, присутствие  $\text{La}_2\text{O}_3$  в приготовленном по керамической технологии образце

$\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1$  по синтезу) можно связать с частичной потерей лития в процессе высокотемпературных обжигов. Но факт увеличения концентрации  $\text{La}_2\text{O}_3$  в образцах, где  $x > 0.1$ , противоречит этому предположению. Действительно, если предположить, что в перовскитовой ячейке ионы лития занимают вакантные позиции исключительно в подрешётке железа (и кобальта), то при избыточной концентрации  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в смеси исходных компонентов (по сравнению с тем количеством, которое необходимо для образования оксида  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ ) мы сначала компенсировали бы эти потери при некотором более высоком значении параметра  $x$ , чем  $x = 0.1$ , а затем в качестве второй фазы наблюдали бы оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$  или продукты взаимодействия лития с компонентами воздушной среды. Экспериментальные данные противоречат этому предположению.

По нашему мнению, это связано с тем, что в процессе формирования перовскитоподобной фазы ионы лития локализируются не только в подрешётке железа (и кобальта), но и частично оккупируют позиции лантана, замещая его. Поэтому кристаллическая структура и количественный состав синтезированных по керамической технологии образцов отличается от структуры стехиометрического (по катионам) оксида  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ . При  $x \geq 0.1$  их количественный состав, по-видимому, может быть записан в виде  $(\text{La}_{1-y}\text{Li}_y)(\text{Li}_{x-y}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta} + 0.5y \text{La}_2\text{O}_3$ , где  $y \leq x$ . По этой причине фазовый состав и электрические свойства образца 1 отличаются от свойств образца 2.

Наиболее вероятной причиной формирования в процессе синтеза по керамической технологии гетерофазных образцов, которые содержат оксиды  $(\text{La}_{1-y}\text{Li}_y)(\text{Li}_{x-y}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , является недостаточная однородность смеси исходных компонентов. Можно предположить, что вследствие флуктуаций концентрации лития в шихте образование зародышей указанных оксидов происходит уже на первой стадии синтеза (первоначальный обжиг смеси исходных компонентов). В дальнейшем более равномерному распределению ионов лития в объёме образцов препятствуют кинетические затруднения, поэтому увеличение числа промежуточных операций (числа перемешиваний), температуры и времени синтеза не приводит к формированию однофазных образцов.

Другой вывод, который можно сделать на основе описанных экспериментальных результатов, заключается в том, что при выбранных условиях синтеза потери лития не настолько велики, как

можно было ожидать (хотя их нельзя полностью исключить). В противном случае минимальную концентрацию  $\text{La}_2\text{O}_3$  и максимальную электропроводность наблюдали бы при более высоких значениях параметра  $x$ .

В отличие от синтезированного по керамической технологии образца 1, образец 2, который синтезировали методом совместной кристаллизации, оказался однофазным. Его состав был близок к расчётной формуле  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ . Однако после выдержки в эвтектическом расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  кристаллографические параметры сформировавшейся в нем перовскитоподобной фазы изменились более существенно, чем параметры перовскитоподобной фазы, которая образовалась в образце 1. А электропроводность приблизилась к электропроводности образца 1. По нашему мнению, это связано с перераспределением ионов  $\text{Li}^+$  по различным подрешёткам в перовскитовой ячейке. Иначе говоря, оксид  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , в котором ионы  $\text{Li}^+$  преимущественно занимают вакантные позиции в подрешётке Fe и Co, превратился в более сложный оксид  $(\text{La}_{1-y}\text{Li}_y)(\text{Li}_{x-y}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta'}$ . По-видимому, в расплаве указанный сложный оксид является более устойчивым. К сожалению, мы не имеем данных, которые бы позволили точно указать его количественный состав.

В заключение отметим, что исследовавшиеся в данной работе образцы  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , где  $x = 0.1$ , после синтеза имели более высокую электропроводность, чем оксид  $\text{LiCoO}_2$  ( $\sigma = 50 \text{ См/м}$  при  $T = 923 \text{ К}$  на воздухе [4]), который проявляет высокую электрохимическую активность в реакции электровосстановления кислорода и считается одним из наиболее перспективных альтернативных  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  материалов [17]. Однако после выдержки в расплаве электропроводность исследовавшихся образцов существенно понизилась. С учётом поправки на пористость она стала сравнимой с электропроводностью  $\text{LiCoO}_2$ . Но электрохимическая активность материала образцов остаётся достаточно высокой и не уступает активности  $\text{LiCoO}_2$  [9]. Это позволяет сделать вывод о том, что при оптимизации количественного состава перовскитоподобных оксидов они, наряду с  $\text{LiCoO}_2$ , могут рассматриваться в качестве альтернативы  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование фазового состава и электропроводности оксидных образцов  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , где  $0 \leq x \leq 0.25$ , показало, что в результате синтеза на воздухе по керамической технологии сформировались двухфазные

образцы, содержащие перовскитоподобную фазу и оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Наименьшее количество  $\text{La}_2\text{O}_3$  содержит образец, где  $x = 0.1$ . В температурном интервале 295–1030 К данный образец имеет наиболее высокую электропроводность среди исследовавшихся образцов. Наибольшее количество  $\text{La}_2\text{O}_3$  наблюдали в образцах с  $x = 0$  и  $x = 0.25$ .

2. Присутствие  $\text{La}_2\text{O}_3$  в качестве второй фазовой составляющей в образцах  $\text{LaLi}_x\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , где  $0 \leq x < 0.1$ , вызвано избыточным количеством  $\text{La}_2\text{O}_3$  в смеси исходных компонентов. В образцах, где  $0.1 \leq x \leq 0.25$ , по-видимому, это связано со способностью ионов лития частично замещать лантан и занимать позиции в перовскитовой ячейке как в подрешётке железа (и кобальта), так и в подрешётке лантана. В результате образуются более сложные по составу перовскитоподобные оксиды  $(\text{La}_{1-y}\text{Li}_y)(\text{Li}_{x-y}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta'}$ . Избыточное количество оксида лантана выделяется в виде отдельной фазы.

3. Наиболее вероятной причиной отличия фазового и количественного состава приготовленного по керамической технологии образца  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  от расчётного является недостаточная однородность смеси исходных компонентов. В отличие от него, образец  $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ , который синтезировали методом совместной кристаллизации из раствора нитратов, был однофазным и имел более высокую электропроводность.

4. В рабочих условиях карбонатного топливного элемента физико-химические свойства приготовленных разными методами образцов нивелировались и приблизились к свойствам образца, синтезированного по керамической технологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М.: Изд-во. Моск. ун-та, 1965.
2. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. // J. of Electroanalytical Chemistry. 1997. Vol. 432, P. 121.
3. Noort M. A. van den, Put P. J. J. M. van den, Schoonman J. // High Temp. — High Press. 1988. Vol. 20, № 2. P. 197.
4. Baumgartner C. E., Arendt R. H., Iacovangelo C. D., Karas V. R. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, № 10. P. 2217.
5. Pat. 4206270 U.S. H01M 8/14. Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells.
6. Pat. 4511636 U.S. H01M 004/86. Molten Carbonate fuel cell matrices.
7. Бычин В.П., Конопелько М.А., Молчанова Н.Г. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 12. С. 1423.
8. Баталов Н.Н., Вечерский С.И., Звездкин М.А., Конопелько М.А., Сказкин А.Н. // Топливные элементы и энергоустановки на их основе: Сб. тез. докл. Обнинск: Изд-во ГНЦ РФ-Физико-энергетический ин-т им. акад. А.И. Лейпуновского, 2000. С. 74.



9. *Вечерский С.И., Баталов Н.Н., Конопелько М.А., Есина Н.О.* // Топливные элементы и энергоустановки на их основе: Тез. докл. III Всерос. семинара с междунар. участием. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2006. С. 49.
10. *Вечерский С.И., Баталов Н.Н., Есина Н.О., Шехтман Г.Ш.* // ФТТ. 2003. Т. 45, вып. 9. С. 1569.
11. *Demazeau G., Pouchard M., Thomas M.* // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, № 4. P. 451.
12. *Харитонов Е.В.* Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь, 1983.
13. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
14. *Вечерский С.И., Баталов Н.Н., Есина Н.О., Шехтман Г.Ш.* // ФТТ. 2004. Т. 46, вып. 8. С. 1433.
15. *Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D.* // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, № 9. P. 2941.
16. *Rao C.N.R., Parkash O.M., Ganguly P.* // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 15. P. 186.
17. *Lundblad A., Bergman B.* // Solid State Ionics. 1997. Vol. 96. P. 183.