

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 178–182

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 178–182

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-178-182>, EDN: FLONBB

Научная статья

УДК 544.6:621.355

СИНТЕЗ НОВОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА ОТ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

С. А. Власов^{1✉}, М. И. Гонгола², М. П. Попов¹, А. П. Немудрый²

¹Новосибирский государственный университет

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Власов Степан Алексеевич, студент, mr.stvlasov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1032-0206>

Гонгола Марко Иванович, младший научный сотрудник, gongola@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1320-5430>

Попов Михаил Петрович, кандидат химических наук, преподаватель кафедры химического материаловедения, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Немудрый Александр Петрович, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. Синтезирован новый перспективный катодный материал для твердооксидных топливных элементов кобальтит лантана стронция, допированный катионами тантала. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода изучена высокотемпературная десорбция кислорода, определены диапазоны изменения кислородной нестехиометрии и определены значения термодинамических функций системы в области температур (600–850°C) и парциальных давлений кислорода ($\sim 10^{-5}$ –0.2 атм).

Ключевые слова: перовскиты, нестехиометрические оксиды, электродные материалы, катодные материалы, твердооксидные топливные элементы, квазиравновесное выделение кислорода

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-30051-П (<https://rscf.ru/project/21-79-30051/>).

Для цитирования: Власов С. А., Гонгола М. И., Попов М. П., Немудрый А. П. Синтез нового катодного материала для твердооксидных топливных элементов на основе кобальтита лантана стронция и исследование зависимости термодинамических функций кислородного обмена от нестехиометрии // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 178–182. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-178-182>, EDN: FLONBB

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Synthesis and thermodynamic properties of new cathode materials for solid oxide fuel cells based on lanthanum strontium cobaltite

S. A. Vlasov^{1✉}, M. I. Gongola², M. P. Popov¹, A. P. Nemudry²

¹Novosibirsk State University

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Stepan A. Vlasov, mr.stvlasov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1032-0206>

Marko I. Gongola, gongola@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1320-5430>

Mikhail P. Popov, popov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9616-4063>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. Doped with tantalum cations a new prospective cathode material for solid oxide fuel cells of lanthanum strontium cobaltite was synthesized. High-temperature oxygen desorption was studied using the quasi-equilibrium oxygen release method, the ranges of oxygen nonstoichiometry were determined, and the values of thermodynamic functions of the system were obtained in the temperature ranges (600–850°C) and oxygen partial pressures ($\sim 10^{-5}$ –0.2 atm).

Keywords: perovskites, non-stoichiometric oxides, electrode materials, cathode materials, solid oxide fuel cells, quasi-equilibrium oxygen release

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P (<https://rscf.ru/en/project/21-79-30051/>).

For citation: Vlasov S. A., Gongola M. I., Popov M. P., Nemudry A. P. Synthesis and thermodynamic properties of new cathode materials for solid oxide fuel cells based on lanthanum strontium cobaltite. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 178–182 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-178-182>, EDN: FLONBB

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) считаются перспективными устройствами для выработки электроэнергии благодаря своей высокой эффективности преобразования химической энергии в электрическую, низкому уровню выбросов и бесшумной работе, однако экономическая конкурентоспособность и срок службы системы ТОТЭ все еще ниже, чем у существующих коммерческих электростанций. Срок службы ТОТЭ в значительной степени зависит от химической и термической совместимости электрода и электролита. Снижение рабочей температуры до 500–600°C является многообещающей стратегией повышения эксплуатационной долговечности, а также уменьшения стоимости системы ТОТЭ [1]. Тем не менее, низкотемпературные ТОТЭ сталкиваются с серьезными проблемами, связанными с пониженной каталитической активностью электрода, в частности, высокое перенапряжение реакции восстановления кислорода на катоде. Для его преодоления требуется большая энергия активации по сравнению с реакцией окисления на аноде, что приводит к значительным потерям мощности и снижению производительности топливного элемента [1, 2].

Идеальный катодный материал должен соответствовать следующим требованиям: 1) высокая ионная и электронная прово-

димость, 2) высокая каталитическая активность в реакции восстановления кислорода при рабочих температурах ТОТЭ, 3) коэффициент термического расширения, соответствующий материалу электролита.

Популярными катодными материалами в системах ТОТЭ являются оксиды со смешанной ион – электронной проводимостью (СИЭП-оксиды) со структурой перовскита на основе кобальта, например $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), поскольку они обладают высокой смешанной проводимостью и более высокой концентрацией кислородных вакансий ввиду наличия восстанавливаемых ионов и низкой прочности связи между кислородом в структуре и переходным металлом по сравнению с традиционным катодным материалом $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [2]. Однако присутствие кобальта приводит к более высокому несоответствию коэффициента термического расширения с материалами электролитов. В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН была разработана стратегия допирования СИЭП-оксидов высокочarged катионами V^{5+} (Ta^{5+} , Nb^{5+}) [3, 4] – инструмент для тонкой настройки их функциональных параметров [5]. Данная работа посвящена изучению катодного материала на основе LSC, допированного танталом, методом квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) [6]. Метод КРВК позволяет количественно оценить влияние допирования как на диапазон изменения кислород-

ной нестехиометрии $\Delta\delta$, так и на характер термодинамических функций (энтальпию и энтропию), описывающих изучаемый СИЭП-оксид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец LSC, допированный 5 мол.% Ta^{5+} (LSCT5), был синтезирован твердофазным методом из оксидов соответствующих металлов (х.ч.) и карбоната стронция (х.ч.) с последующим спеканием при температуре 1300°C , последовательность синтеза подробно описана в работе [7]. Полученный образец был охарактеризован методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия), оснащенного высокоскоростным детектором LynxEye ($\text{CuK}\alpha$ излучение). Данные были получены в диапазоне 2θ 20° – 100° с шагом 0.02° и временем накопления сигнала в точке 0.5 с и описаны одной фазой с помощью метода Ритвельда (рис. 1) в программном обеспечении Topas 4.2 (Bruker, Германия) с параметром обработки $R_{wp} = 3.98\%$.

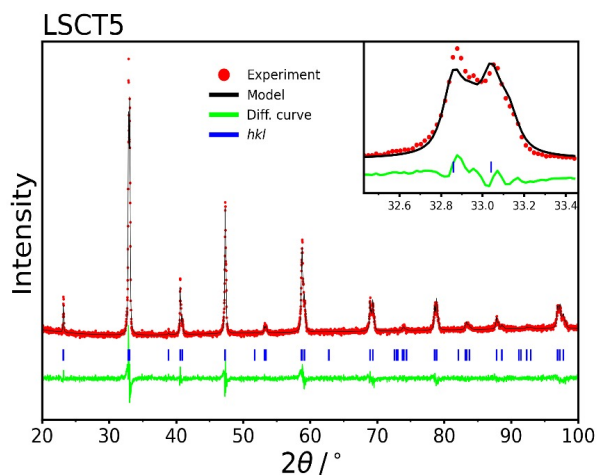


Рис. 1. Результаты уточнения по методу Ритвельда для синтезированного образца $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCT5) (цвет онлайн)

Fig. 1. The results of the refinement using Rietveld method for the synthesized sample $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCT5) (color online)

Исследование высокотемпературной десорбции кислорода с помощью метода

КРВК проводили в диапазоне температур 600 – 850°C следующим образом: порошок оксида фракции (0.064 – 0.160 мм) фиксировали в центре кварцевого проточного реактора с помощью кварцевой ваты, реактор помещали в трубчатую печь и нагревали до температуры 850°C при постоянном парциальном давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 0.20$ атм (смесь He/O_2) и скоростью потока 50 мл/мин, далее переключали газовые линии и выдерживали оксид в течение 7 часов в атмосфере чистого гелия ($p_{\text{O}_2} \sim 10^{-5}$). Состав газовой смеси на выходе из реактора фиксировали с помощью сигнала кислородного датчика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ-датчик). Далее снижали температуру трубчатой печи (с 850 до 600°C с шагом 25 – 50°C) и повторяли последовательность эксперимента на каждом температурном шаге.

Дополнительным методом изучения высокотемпературной десорбции кислорода и аттестации полученных данных является метод термопрограммируемой десорбции кислорода (ТПД- O_2) который заключается в нагреве реактора с порошком оксида с линейной скоростью нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 850°C в атмосфере чистого гелия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, а приведены равновесные фазовые диаграммы, состоящие из релаксационных изотерм и релаксационной кривой ТПД- O_2 в координатах « $\Delta\delta - \lg p_{\text{O}_2}$ » для образца LSCT5. Полученные данные подтверждают размывание фазового перехода $\text{P1} - \text{P2}$, характерного для кобальтитов [5]. В диапазоне температур и парциальных давлений кислорода общее изменение кислородной нестехиометрии $\Delta\delta$ составило 0.04 и 0.12 для температур 600 и 850°C соответственно.

В условиях проведения эксперимента КРВК химический потенциал кислорода в оксиде равен химическому потенциалу кислорода в газовой фазе над порошком

образца и может быть выражен следующим образом:

$$\mu_{\text{O}_2}^{\text{oxide}} = \mu_{\text{O}_2}^{\text{gas}} = \mu^{\circ}_{\text{O}_2}(T) + RT \ln(p_{\text{O}_2}), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, p_{O_2} – измеряемое на выходе из датчика парциальное давление кислорода, атм, $\mu^{\circ}_{\text{O}_2}(T)$ – химический потенциал кислорода при 1 атм., $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. На рис. 2, б приведена зависимость хими-

ческого потенциала кислорода оксида от температуры, полученная с помощью уравнения (1). С другой стороны, химический потенциал выражается с помощью значений парциальной энтальпии и энтропии:

$$\mu_{\text{O}_2}^{\text{oxide}} = \overline{H}^{\text{oxide}} - T\overline{S}^{\text{oxide}}. \quad (2)$$

С помощью линейной аппроксимации зависимостей химического потенциала от температуры для фиксированных значений кислородной нестехиометрии из области перекрытия данных ($-\Delta\delta = 0.01$ – 0.09) были получены значения парциальной энтальпии и энтропии.

По мере уменьшения количества кислорода в структуре оксида величины энтропии изменяются в пределах от 104 ± 1 до $135 \pm 1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а энтальпии от 158 ± 1 до $178 \pm 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Зависимость энтальпии и энтропии от нестехиометрии имеет линейный характер, с коэффициентом детерминации 0.86 и 0.98 соответственно. Значения и характер зависимостей согласуется с литературными данными [7].

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы с помощью метода КРВК были построены равновесные фазовые диаграммы, из которых видно, что в изучаемых диапазонах температур и парциальных давлений кислорода для образца $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ отсутствуют фазовые переходы, способные резко изменять свойства материалов, а общее изменение нестехиометрии составляет 0.04 и 0.12 для температур 600 и 850°C соответственно. Была получена зависимость химического потенциала кислорода в структуре оксида от температуры для различных значений нестехиометрии, с помощью которых были получены диапазоны изменения парциальных величин энтальпии и энтропии.

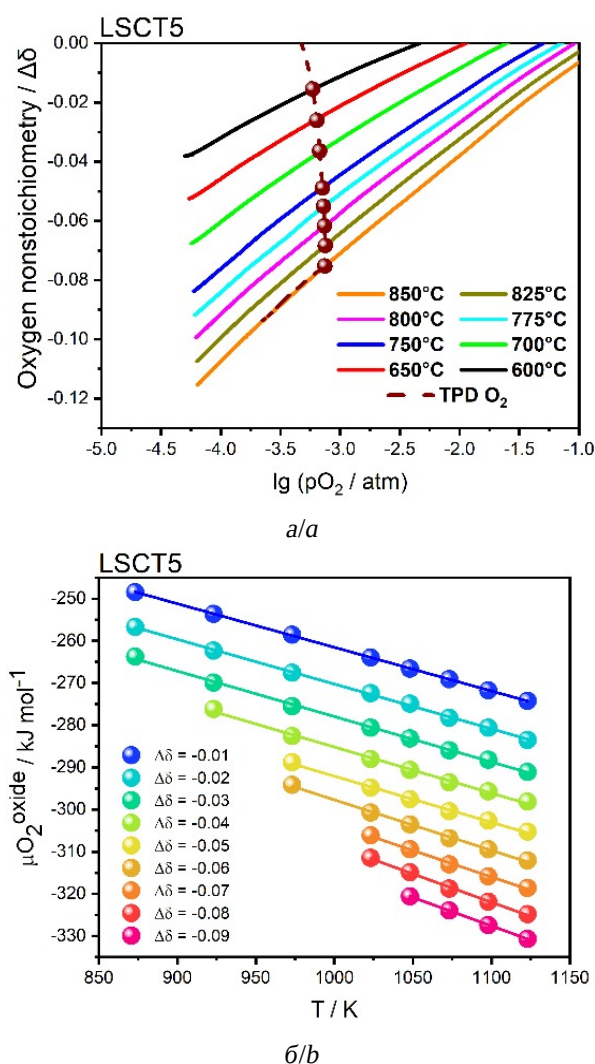


Рис. 2. Равновесная фазовая диаграмма « $\Delta\delta - \lg p_{\text{O}_2}$ » (а). Зависимость химического потенциала кислорода в оксиде LSCT5 от температуры (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. The equilibrium phase diagram « $\Delta\delta - \lg p_{\text{O}_2}$ » (a). The dependence of the chemical potential of oxygen in LSCT5 oxide on temperature (b) (color online)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Zhang W., Hu Y. H. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction. *Catal. Today*, 2023, vol. 409, pp. 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.05.008>
2. Mehdi A. M., Hussain A., Song R. H., Lim T.-H., Kazmi W. W., Ishfaq H. A., Khan M. Z., Qamar S., Syed M. W., Mehran M. T. Improving the durability of cobaltite cathode of solid oxide fuel cells – a review. *RSC Adv.*, 2023, vol. 13, no. 36, pp. 25029–25053. <https://doi.org/10.1039/D3RA02571C>
3. Chizhik S. A., Bychkov S. F., Voloshin B. V., Popov M. P., Nemudry A. P. The Brønsted–Evans–Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, vol. 23, no. 2, pp. 1072–1081. <https://doi.org/10.1039/D0CP04856A>
4. Belenkaya I. V., Matvienko A. A., Nemudry A. P. Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ doped with highly charged Nb/Ta(v) cations. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, no. 46, pp. 23240–23251. <https://doi.org/10.1039/C5TA06581J>
5. Chizhik S. A., Popov M. P., Kovalev I. V., Bychkov S. F., Nemudry A. P. Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite. *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 450, pt. 2, art. 137970. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137970>
6. Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ - pO_2 -T” diagrams for MIEC oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, no. 12, pp. 5527–5535. <https://doi.org/10.1039/C3CP52143E>
7. Guskov R. D., Popov M. P., Kovalev I. V., Gongola M. I., Fouad M. G., Nemudry A. P. In-depth investigation of oxygen exchange in tantalum-stabilized strontium cobaltite oxide with mixed ionic-electronic conductivity (MIEC). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2025, vol. 45, no. 12, art. 117439. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117439>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2025;
 принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
 The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 05.11.2025;
 accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025