



The ionic composition of the salt phase has a significant effect on the process of wetting the surface of the melt (Figure 1). On the one hand, the larger the anion size, the better the wetting of the electrode. On the other hand, the maximum wetting angles are observed in systems with small cations. A possible reason for this is that alkali cations have a counterpolarizing effect on anions by interacting with the surface of the charged metal.

This work was partially supported by Program of UD RAS, project No 18-5-3-12.

References

1. *Stepanov V.P., Yakshevich I.V., Belyaev V.S.* // *Z. Phys. Chem.* 2000. V. 214. P. 359–377.
2. *Smirnov M.V., Stepanov V.P.* // *Electrochim. Acta.* 1982. V. 27. P. 1551–1563.
3. *Puddephatt R.J.* *The Chemistry of Gold.* Elsevier Scientific, Amsterdam, 1978.
4. *Braunstein P., Clark R.J.H.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973. P.1845–1848.
5. *Tazi S., Salanne M., Simon C., Turq P., Pounds M., Madden P.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 8453–8459.

УДК 544.63

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$

А.В. Касьянова^{1,2*}, Ю.Г. Лягаева^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого президента России

Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kasyanova.1996@list.ru

В настоящее время смешанные ионно-электронные проводники на основе $YFeO_3$ рассматриваются в качестве одних из перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на протонных электролитах [1]. Наиболее исследованными являются $YFeO_3$, допированные кальцием, поскольку введение 10 мольн.% кальция в позицию иттрия приводит к увеличению электропроводности и улучшению электрохимических характеристик [2, 3]. Повысить электропроводность данных материалов можно также путем частичного замещения ионов железа ионами кобальта. В связи с этим в



данной работе в качестве объектов исследования были выбраны ферриты $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ и изучены их структурные термические и транспортные свойства с целью выявления оптимального состава катода для ТОГЭ.

Материалы состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5) синтезировали по цитрат-нитратной технологии, которая включает разложение металлоорганических комплексов при высоких температурах. В качестве исходных веществ использовали нитраты $Ca(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Стехиометрические количества прекурсоров растворяли в дистиллированной воде и нагревали до $150^\circ C$. В качестве топлива и комплексообразователя к раствору добавляли лимонную кислоту в мольном соотношении лимонной кислоты к суммарному количеству катионов металлов 1:1. Затем проводили выпаривание воды из полученного раствора до образования геля. После полного удаления воды полученный гель нагревали до температуры $350^\circ C$ для инициирования процесса горения. Синтез проводили при температуре $950^\circ C$ в течение 10 ч для удаления органических веществ и образования основной фазы. Помол синтезированных порошков осуществляли в среде ацетона в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 со скоростью $400 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 1 ч. Формирование образцов проводили методом гидравлического прессования при давлении прессования 250 МПа, после чего их спекали при $1250^\circ C$ в течение 5 ч. Относительная плотность для всех керамических образцов составила более 95 % от теоретической.

Спеченные материалы были аттестованы методом рентгенофазового анализа (РФА, Rigaku D/MAX-2200VL/PC). Термическое поведение было изучено с использованием дилатометра (Netzsch DIL 402 C) на воздухе при $100 - 1000^\circ C$. Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием микропроцессорной системы ZIRCONIA-318 в интервале температур $100 - 900^\circ C$ на воздухе.

Согласно данным РФА, все керамические образцы являются однофазными и обладают орторомбической структурой с пространственной группой $Rnma$ (рисунок 1). Параметры и объем элементарной ячейки исследуемых материалов уменьшаются с повышением концентрации кобальта (таблица 1). Это обусловлено размерным фактором, поскольку ионный радиус кобальта ($r(\text{Co}^{+3}) = 0.61 \text{ \AA}$ (HS) и $r(\text{Co}^{+3}) = 0.525 \text{ \AA}$ (LS)) меньше чем ионный радиус железа ($r(\text{Fe}^{+3}) = 0.645 \text{ \AA}$ (HS)).

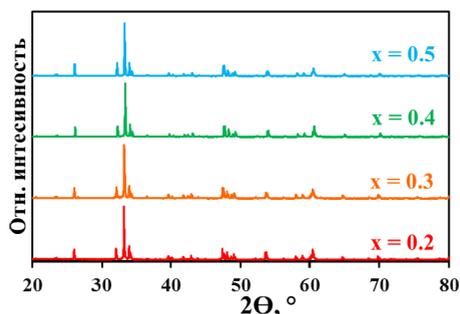


Рисунок 1. РФА керамических образцов состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

Состав	Параметры элементарной ячейки			V, Å ³
	a, Å	b, Å	c, Å	
x = 0.2	5.569	7.568	5.265	221.89
x = 0.3	5.563	7.567	5.269	221.77
x = 0.4	5.545	7.549	5.259	220.15
x = 0.5	5.545	7.542	5.255	219.80

Из данных термомеханического поведения образцов состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ видно, что в области температур 500–600 °С все дилатометрические зависимости претерпевают излом (рисунок 2(а)). Поэтому значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) были рассчитаны на линейных участках рисунка 2 (а) и сведены в таблице 2. Разница между значениями ТКЛР, определенными в низкотемпературной и высокотемпературной области, составляет около 15 % для образцов с $x=0.2, 0.3$ и 20% для $x=0.4, 0.5$. Такое поведение связано с химическим расширением: при повышении температуры происходит десорбция кислорода и, соответственно, частичное восстановление ионов железа и кобальта до двухвалентного состояния.

На основании полученных данных по проводимости $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ установлено, что все материалы обладают полупроводниковым типом проводимости (рисунок 2(б)). Стоит отметить, что с увеличением концентрации кобальта общая проводимость повышается и достигает максимума для $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$. Например, при 900 °С значение его общей проводимости составляет 22 См·см⁻¹, тогда как значения его общей проводимости при тех же условиях для образцов с $x = 0.2, 0.3$ и 0.5 значительно ниже и составляют 9.2, 15.4 и 17.7 См·см⁻¹ соответственно.

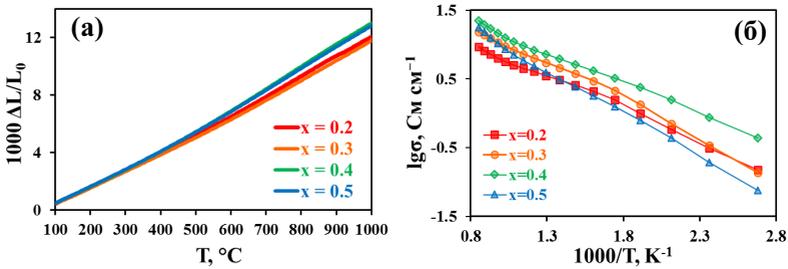


Рисунок 2. Дилатометрические кривые (а) и общая проводимость (б) в зависимости от температуры для образцов состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$.

Таблица 2. Средние значения ТКЛР для $Y_{1-y}Ca_yFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ и некоторых представителей протонных электролитов.

Состав	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			$\alpha_{ср} \cdot 10^6, K^{-1}$	Ссылки
	$T^*, °C$	$100 - T^*, °C$	$T^* - 1000, °C$		
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$	530	11.8	14.0	12.9	Настоящая работа
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$	550	11.5	13.7	12.6	
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$	500	12.3	15.3	13.8	
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	510	12.2	15.0	13.6	
$Y_{0.8}Ca_{0.2}FeO_{3-\delta}$		–		10.8	[4]
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$		–		11.9	[5]
$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$		–		11.6	[6]
$BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$		–		10.8	[7]

По результатам проведенных исследований было установлено, что спеченные материалы состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ являются однофазными и высокоплотными. Выявлено, что допирование кобальтом приводит к увеличению значений ТКЛР и общей проводимости. Материал состава $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$ может рассматриваться в качестве перспективного катода ТОТЭ на основе протонпроводящих электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-43-660003.

Список литературы

1. Cui J., Wang J., Zhang X., Li G., Wu K., Cheng Y., Zhou J. // J. Power Sources. 2019. V. 413. P. 148–157.
2. Jacob K.T., Rajitha G., Dasgupta N. // Indian J. Eng. Mater. Sci. 2012. V.19. P. 47–53.



3. Fu B., Huebner W., Trubelja M.F., Stubican V.S. // ECS Proceedings. 1993. P. 276–287.
4. Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Jacob K.T. // High Temp. Mater. Processes. 2001. V. 20. P. 367–376.
5. Kalyuzhnaya A.S., Drozhzhin O.A., Istomin S.Y., Gippius A.A., Kazakov S.M., Lyskov N.V., Antipov E.V. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 66. P. 239–243.
6. Lyagaeva J.G., Medvedev D.A., Demin A.K., Tsiakaras P., Reznitskikh O.G. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 285–289.
7. Lyagaeva J., Danilov N., Vdovin G., Bu J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 15390–15399.

УДК 544.636/.638:544.723

ЕМКОСТЬ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В НИТРАТНОМ РАСПЛАВЕ С ДОБАВКОЙ ГАЛОГЕНИДА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

Е.В. Кириллова*, В.П. Степанов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**e-mail: e.kirillova@ihie.uran.ru*

Исследование зависимости свойств двойного электрического слоя (*дэс*) в расплавленных солях сосредоточено, в основном, на системах с одним анионом, составляющим ближайший к металлическому иону слой обкладки *дэс*. При этом изучение концентрационных зависимостей емкости дает возможность получить больше информации о строении *дэс* и влиянии активно адсорбирующегося иона на электрохимические свойства системы металл–расплав. Использование нитратного расплава в качестве растворителя позволяет существенно понизить температуру эксперимента и изучить адсорбцию галогенид-ионов на поверхности электрода в ранее не исследованном температурном интервале, недоступном при работе в галогенидах щелочных металлов (*гщм*). Как было показано в предыдущей работе, в расплаве нитрата калия с различными добавками хлорида калия обнаружен спад емкости золотого электрода в анодной области поляризации положительнее некоторого критического значения потенциала [1]. Аналогичное явление также известно для систем Au – расплав *гщм* [2].

Перед проведением эксперимента нитраты натрия и калия сушили под вакуумом при 383 К в течение 20 ч; KCl KBr, NaBr подвергали шестикратной зонной плавке в инертной атмосфере. Смесь навесок солей повторно сушили под вакуумом в течение 4 ч, затем переплавляли в атмосфере аргона. Эксперимент проводился в трехэлектродной ячейке.