

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $Sr_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_6$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ТОТЭ

Е.А. Филонова\*, А.А. Мельникова

ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.

Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: elena.filonova@urfu.ru

Оптимизация условий синтеза и физико-химических свойств сложных оксидов со структурой двойного перовскита  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  ( $M=Mg, Mn, Ni, Fe$ ) представляет несомненный интерес в связи с тем, что оксиды данного класса рассматриваются в настоящее время в качестве альтернативных анодных материалов для среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов как с электролитом на основе LSGM [1, 2], так и с протон-проводящими электролитами [3]. Сложный оксид  $Sr_2NiMoO_6$  обладает достаточно высокой электропроводностью, химической и термической совместимостью с материалом электролита, однако, является неустойчивым в восстановительной атмосфере, что ограничивает его применение в качестве анода в ТОТЭ [4]. Для получения  $Sr_2MgMoO_6$  на воздухе требуется очень длительное время спекания при высоких температурах [5], что подтверждается изучением его устойчивости в окислительной атмосфере [4]. Допирование  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$  по Ni- подрешетке магнием позволяет улучшить его электрохимические и термодинамические характеристики [6, 7]. Согласно выводам, сделанным в [7], наилучшими характеристиками с точки зрения возможности использования оксидов со структурой двойного перовскита как анодов в ТОТЭ обладает состав  $Sr_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_6$ .

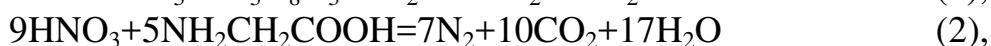
Так как препаративный путь играет критическую роль в свойствах материалов [8], оказывая влияние на фазовый состав, структуру, морфологию, размер зерна и площадь поверхности полученных материалов, то, очевидно, что сложные оксиды со структурой двойного перовскита, полученные различными путями синтеза, а также при варьировании температуры отжига, будут отличаться по своим физико-химическим свойствам, таким как транспортные свойства и фазовая стабильность. Так, использование нитрата аммония в качестве активатора процесса горения позволило авторам работы [9] провести получение однофазного  $Sr_2MgMoO_6$  на воздухе методом пиролиза глицин-нитратных композиций и существенно снизить температуру синтеза. Установлено, что характер реакции горения и характеристики полученного продукта зависят от значения окислительно-восстановительного баланса в пиролитической смеси [10].

В связи с несомненной актуальностью оптимизации условий синтеза сложных оксидов со структурой двойного перовскита, перед данной работой была поставлена цель по изучению влияния состава окислительно-

восстановительной смеси на ход и результаты пиролиза при синтезе  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ .

Синтез оксидов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$  проводили через жидкие прекурсоры по глицин- и глицерин-нитратной технологиям. Для приготовления образцов в качестве исходных реагентов использовали  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Для растворения исходных реагентов использовали азотную кислоту  $\text{HNO}_3$ . Глицин и глицерин применяли в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  использовали в качестве добавки с высоким экзотермическим эффектом, образующей только газообразные продукты горения.

Ряд образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$  был получен при варьировании состава окислительно-восстановительной смеси. Состав смеси задавали при помощи параметров  $R$  и  $\varphi$ . Параметр  $\varphi$  рассчитывали из реакции взаимодействия органического компонента с нитрат-ионами с образованием молекулярного азота  $\text{N}_2$ , углекислого газа  $\text{CO}_2$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$ :



$$\varphi = \frac{n \cdot [2 \cdot (-4)_{\text{C}} + 5 \cdot (-1)_{\text{H}} + 1 \cdot (0)_{\text{N}} + 2 \cdot (-2)_{\text{O}}]}{x \cdot [1 \cdot (-2)_{\text{C}} + 2 \cdot (0)_{\text{N}} + 3 \cdot (-2)_{\text{O}}] + y \cdot [1 \cdot (-2)_{\text{N}} + 2 \cdot (0)_{\text{N}} + 3 \cdot (-2)_{\text{O}}] + z \cdot [1 \cdot (-2)_{\text{Mg}} + 2 \cdot (0)_{\text{N}} + 3 \cdot (-2)_{\text{O}}]} \quad (3),$$

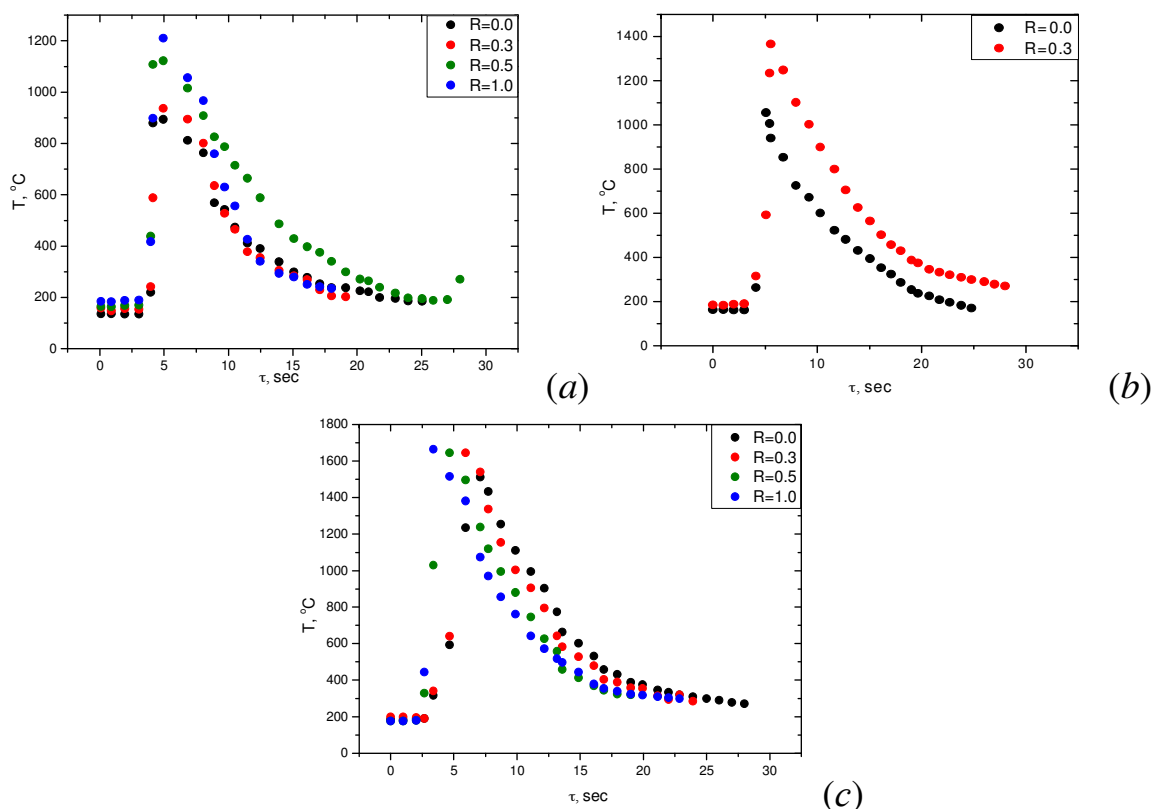
где  $n$ ,  $x$ ,  $y$  и  $z$  – количество молей глицина, нитратов стронция, никеля и магния соответственно. Параметр  $R$  определяли из массового отношения между нитратом аммония и органическим топливом:

$$R = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)} \quad (4).$$

Стехиометрические количества исходных веществ растворяли в разбавленной азотной кислоте  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор перемещали в фарфоровую чашку, добавляли предварительно приготовленный раствор гептамолибдата аммония в воде. В полученный раствор добавляли глицерин (или глицин) и нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в различных соотношениях. Полученную смесь выпаривали в чашке до сухого остатка. Порошки отжигали на воздухе последовательно при температурах 900, 1000 и 1100 °С в течение 24 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. После каждой стадии термообработки проводилась рентгенографическая аттестация образцов. Максимально развивающуюся температуру пиролиза измеряли ИК-термометром Testo 835. Прибор позволяет определять температуру до 2000 °С с погрешностью  $\pm 2$  К.

На начальном этапе пиролиза реакционная смесь представляла собой гомогенный раствор. Во время упаривания раствора температура реакционной смеси устанавливалась около 110 °С. Следующая стадия характеризовалась высокой скоростью нагрева и заканчивалась температурой зажигания, причем с увеличением количества органического топлива вязкость системы повышалась, и горение начиналось при более высоких температурах. Затем происходило повышение температуры до максимального значения, которое находилось в пределах от 600 °С до 1700 °С в зависимости от типа органического топлива и параметров  $R$  и  $\varphi$ . На рисунке 1 в качестве примера приведены температурные

профили, полученные в момент протекания реакции горения при синтезе  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$  с использованием глицина.

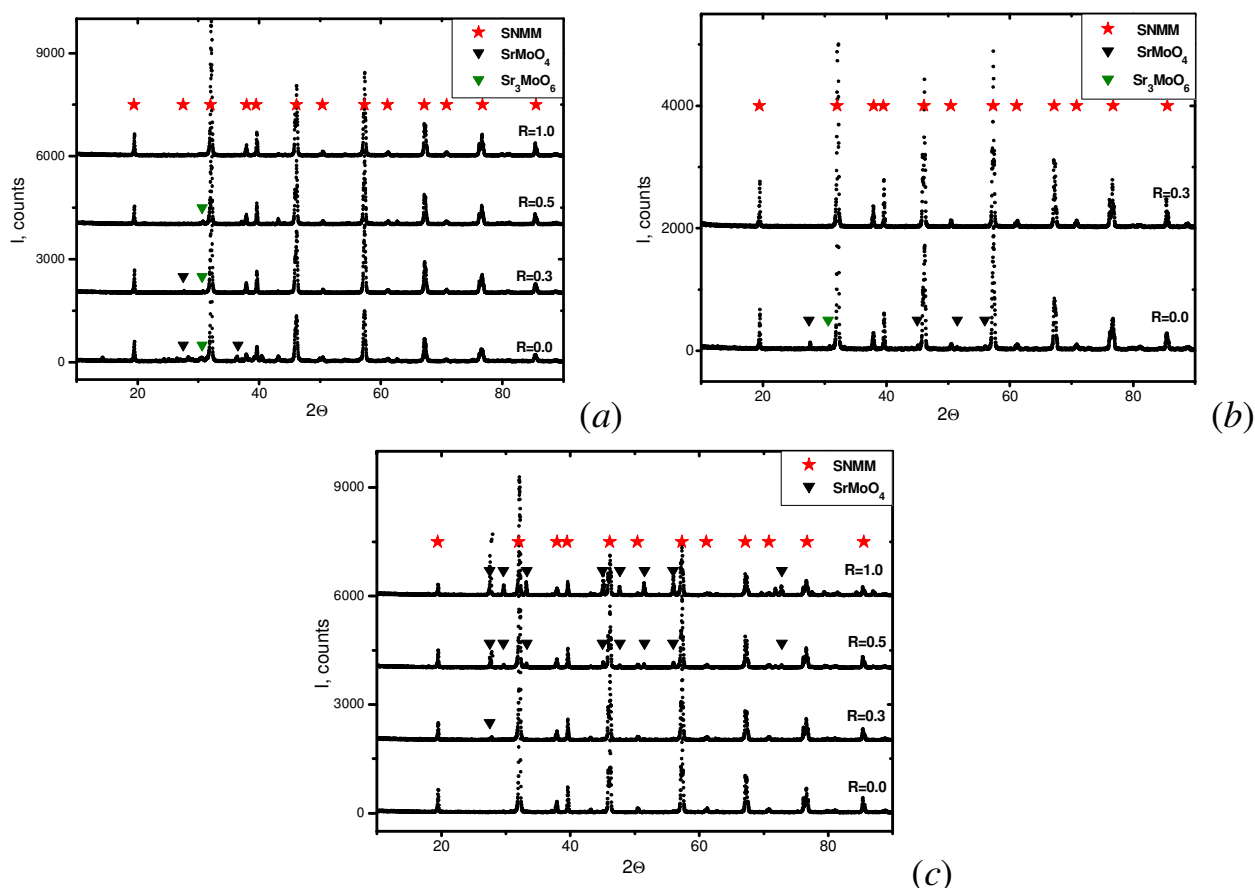


**Рисунок 1.** Температурные профили реакции горения при синтезе  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$  с использованием глицина:  $\varphi=1.0$  (a);  $\varphi=1.5$  (b);  $\varphi=3.0$  (c).

Рентгенографическая аттестация полученных образцов, проведенная после каждой стадии термообработки, позволила установить необходимые значения параметров  $R$  и  $\varphi$ , допускающие формирование однофазного материала  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ . В качестве примера на рисунке 2 представлены рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ , полученных при различных значениях  $R$  и  $\varphi$  с использованием глицина после отжига при  $1100^\circ\text{C}$ .

На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что однофазные образцы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$  получены глицин-нитратным методом при значениях параметров  $\varphi=1.0$ ,  $R=1.0$ ;  $\varphi=1.5$ ,  $R=0.3$  и  $\varphi=3.0$ ,  $R=0.0$  и глицерин-нитратным методом при значениях параметров  $\varphi=1.0$ ,  $R=0.0$  и  $\varphi=1.0$ ,  $R=0.3$ , что подтверждает выводы работ [9, 10] о том, что фазовый состав сложнооксидных образцов зависит от состава пиролитической смеси. Анализ температурных профилей реакций горения и данных РФА позволил сделать вывод о том, что влияние добавки нитрата аммония к пиролитической смеси различно при использовании глицина или глицерина в качестве органического компонента, что свидетельствует о различных механизмах реакции комплексообразования органического компонента с ионами металлов.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России.



**Рисунок 2.** Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ , полученных с использованием глицина после отжига на  $1100^\circ\text{C}$ :  $\varphi=1.0$  (a);  $\varphi=1.5$  (b);  $\varphi=3.0$  (c).

### Список литературы

1. Goodenough J., Huang Y.H. // *J. Power Sources*. 2007. V. 173. P. 1–10.
2. Wei T., Ji Y., Meng X., Zhang Y. // *J. Electrochem. Comm.* 2008. V. 10. P. 1369-1372.
3. Muñoz-García A.B., Pavone M. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28, № 2. P. 490–500.
4. Vasala S., Lehtimäki M., Huang Y.H., Yamauchi H., Goodenough J.B., Karppinen M. // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 1007–1012.
5. Marrero-López D., Penã-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Pérez-Martínez D., Aranda M.A.G., Núñez P. // *Mat. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 2441–2450.
6. Filonova E.A., Dmitriev A.S., Pikalov P.S., Medvedev D.A., Pikalova E.Yu. // *J. Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 365-369.
7. Xie Z., Zhao H., Du Z. Chen T., Chen N. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 18853–18860.
8. Rao C.N.R., Gopalakrishnam J. *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1986.
9. Dager P.K., Chanquía C.M., Mogni L., Caneiro A. // *J. Materials Letters*. 2015. V. 141. P. 248–251.
10. Hwang C.C., Tsai J.S., Huang T.H., Peng C. H., Chen S. Y. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 382-389.