

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 211–215

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 211–215

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-211-215>, EDN: VWVQDN

Научная статья

УДК 544.22.022.342

**КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ ОКСИДОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ**

В. Е. Мамонова[✉], Е. В. Шубникова, М. В. Арапова, О. А. Брагина, А. П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

Мамонова Вероника Евгеньевна, стажер-исследователь, v.mamonova1@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0001-3584-7012>

Шубникова Елена Викторовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Арапова Марина Васильевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, arapova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3103-904X>

Брагина Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

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

Аннотация. Зависимость кислородной стехиометрии от парциального давления кислорода и температуры для допированного лантаном и ниобием феррита стронция $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFNb5) была изучена в динамических экспериментах по квазиравновесному выделению кислорода. Равновесная диаграмма в координатах « $T - \lg(p_{\text{O}_2}) - 3 - \delta$ » получена в температурном диапазоне 700–900°C и парциальных давлениях кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 0.2$ атм. Определен диапазон изменения стехиометрии, проанализированы термодинамические параметры процесса выделения кислорода из оксида.

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

Благодарности. Работа выполнена при поддержке проекта НОЦ «Север: территория устойчивого развития» и в рамках государственного задания № 075-03-2022-424/3.

Для цитирования: Мамонова В. Е., Шубникова Е. В., Арапова М. В., Брагина О. А., Немудрый А. П. Квазиравновесное выделение кислорода из оксидов, применяемых в качестве электродов твердооксидных топливных элементов и электролизеров // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 211–215. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-211-215>, EDN: VWVQDN

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

Article

Quasi-equilibrium oxygen release from oxides used as electrodes in solid oxide fuel cells and electrolyzers

V. E. Mamonova[✉], E. V. Shubnikova, M. V. Arapova, O. A. Bragina, A. P. Nemudry

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch

of the Russian Academy of Sciences

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Veronika E. Mamonova, v.mamonova1@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0001-3584-7012>

Elena V. Shubnikova, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Marina V. Arapova, arapova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3103-904X>

Olga A. Bragina, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

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

Abstract. The dependence of oxygen stoichiometry on the oxygen partial pressure and the temperature for La- and Nb-doped strontium ferrite $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFNb5) was studied by quasi-equilibrium oxygen release (QEOR) method. The equilibrium diagram in the coordinates “ $T - \lg(p_{\text{O}_2}) - 3 - \delta$ ” in the temperature range of 700–900°C and oxygen partial pressures $p_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 0.2$ atm was obtained. The range of stoichiometry deviation was determined, and the thermodynamic parameters of the oxygen release process were analyzed.

Keywords: nonstoichiometric oxides, electrode materials, solid oxide fuel cells, electrolyzers, quasi-equilibrium oxygen release

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the project of the Scientific and Educational Center “North: Territory of Sustainable Development” and within the state assignment to ISSCM SB RAS, “Laboratory of Materials and Technologies of Hydrogen Energy” (project No. 075-03-2022-424/3).

For citation: Mamonova V. E., Shubnikova E. V., Arapova M. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Quasi-equilibrium oxygen release from oxides used as electrodes in solid oxide fuel cells and electrolyzers. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 211–215 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-211-215>, EDN: VWVQDH

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

ВВЕДЕНИЕ

Допированные ферриты стронция известны значительной электрокаталитической активностью и обладают повышенной стабильностью структуры в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода, что делает их перспективными для применения в качестве материалов электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизеров (ТОЭ) [1, 2]. В настоящее время продолжается поиск новых допантов и их оптимальных содержаний, способных увеличить фазовую стабильность без значительного влияния на проводящие свойства оксида [3].

Одной из ключевых характеристик, определяющей транспортные свойства и границы устойчивости фаз оксида в условиях изменения температуры и давления, является отклонение от стехиометрического значения содержания кислорода в оксиде. Эффективные методики определения зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода, в первую очередь термогравиметрия и кулонометрия, обладают рядом существенных недостатков, связанных с необходимостью создания газовой среды с низким парциальным давлением кислорода [4, 5]. Использование метода квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) в проточном реакторе [6] позволяет получать детальные равновесные

фазовые диаграммы оксида, на основании которых можно определять диапазон значений нестехиометрии, наличие фазовых переходов, а также анализировать термодинамические параметры процесса.

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран перспективный для кислородпроводящих мембран и катодных материалов ТОТЭ и ТОЭ состава $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFNb5), изучена зависимость нестехиометрии от парциального давления кислорода и температуры, определены термодинамические параметры выделения кислорода из оксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ был синтезирован керамическим методом из оксидов металлов и карбоната стронция (квалификации х. ч.) с последующим прокаливанием при температуре 1220°C, синтез подробно описан в работе [7]. Исследование квазиравновесного выделения кислорода [6] выполняли в интервале температур 700–900°C на фракции 0.064–0.140 мм оксида массой 0.65 г. Фракцию образца LSFNb5 фиксировали в центре кварцевого трубчатого реактора с внутренним диаметром 3 мм с помощью кварцевой ваты, нагревали со скоростью 30°C/ч до 850°C и выдерживали при заданной температуре и парциальном давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 0.2$ атм

(смесь O_2/He) в потоке с суммарным расходом 40 мл/мин в течение 5 ч, после чего газ на входе в реактор заменяли на чистый гелий ($p_{O_2} = 10^{-5}$ атм) с тем же объемным расходом. Кривую изменения давления кислорода на выходе из реактора фиксировали кислородным датчиком. Затем образец охлаждали до температуры следующего шага, термостатировали в токе $p_{O_2} = 0.2$ атм и повторяли процедуру переключения газовой смеси на чистый гелий. Последовательность изменения температур $850 \rightarrow 800 \rightarrow 750 \rightarrow 700 \rightarrow 900^\circ C$ была выбрана с целью исключить возможное спекание частиц фракции при температуре $900^\circ C$ и его влияние на последующие точки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны равновесные изотермические фазовые диаграммы « $3-\delta - \lg p_{O_2}$ » для образца LSFNb5. Монотонная зависимость нестехиометрии δ от парциального давления кислорода подтверждает отсутствие в данном температурном диапазоне $T = 700-900^\circ C$ возможного фазового перехода в браунмиллерит [6], что было показано с помощью *in situ* рентгеноструктурного анализа при нагревании оксида на воздухе и вакууме [8]. В изучаемых условиях суммарное изменение кислородной нестехиометрии δ составило 0.13.

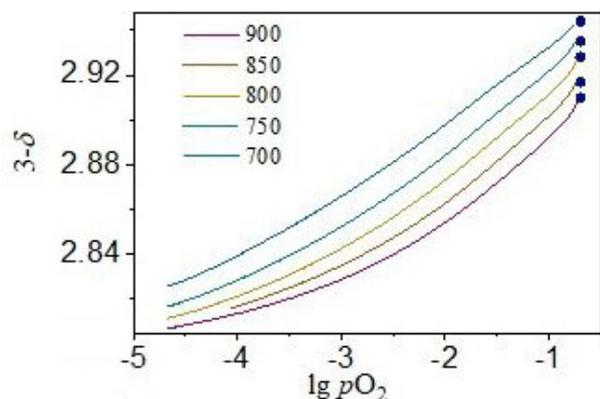


Рис. 1. Равновесная диаграмма « $3-\delta - \lg p_{O_2}$ » образца LSFNb5 (цвет онлайн)

Fig. 1. The equilibrium diagram “ $3-\delta - \lg p_{O_2}$ ” for LSFNb5 sample (color online)

Химический потенциал кислорода в оксиде в квазиравновесных условиях проведения эксперимента равен химическому потенциалу кислорода в газовой фазе, окружающей образец, и может быть выражен как

$$\mu_{O_2}^{\text{oxide}} = \mu_{O_2}^{\text{gas}} = \mu_{O_2}^{\text{ref}} + RT \ln(p_{O_2}), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $p_{O_2}^{\text{ref}} = 1$ атм, $\mu_{O_2}^{\text{ref}}$ – химический потенциал кислорода при 1 атм.

На основании (1) получена зависимость химического потенциала оксида от температуры (рис. 2, а), линейный характер которой для каждого значения нестехио-

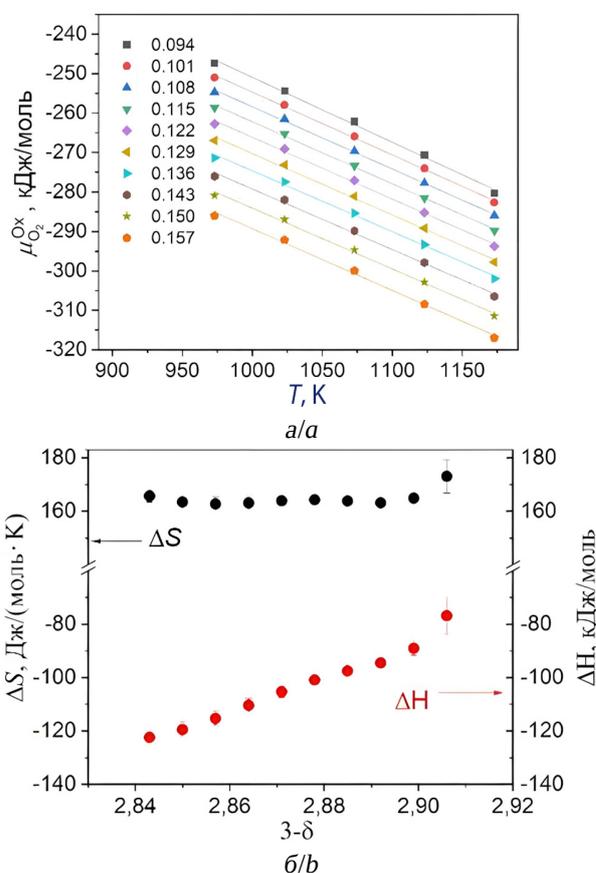


Рис. 2. Зависимость химического потенциала оксида LSFNb5 от температуры для фиксированных значений кислородной нестехиометрии (а). Термодинамические параметры выделения кислорода из оксида LSFNb5 при различных значениях нестехиометрии (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. The dependence of LSFNb5 oxide chemical potential on the temperature for the fixed values of the oxygen nonstoichiometry (a). Thermodynamic parameters of oxygen release from LSFNb5 oxide at different nonstoichiometry values (b) (color online)

метрии согласуется с ранее предложенной концепцией рассмотрения таких оксидов, как последовательности непрерывного ряда δ -гомологов [9].

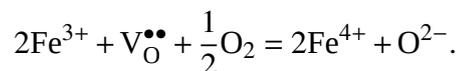
Линеаризация полученных значений химического потенциала от температуры для фиксированных значений кислородной нестехиометрии из области перекрытия данных $(3 - \delta) = 0.09-0.16$ позволила получить зависимости парциальной энтропии и энтальпии процесса выделения кислорода из оксида (рис. 2, б) в соответствии с уравнениями [5]

$$H(\delta) = -T^2 \left(\frac{\partial \mu_{\text{O}_2}^{\text{ox}}}{\partial T} \right)_{\delta=\text{const}}, \quad (2)$$

$$S(\delta) = - \left(\frac{\partial \mu_{\text{O}_2}^{\text{ox}}}{\partial T} \right)_{\delta=\text{const}}. \quad (3)$$

Величина энтропии остается практически постоянной в изучаемом диапазоне и составляет $\Delta \bar{S} \sim 165 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, тогда как величина удельной энтальпии $\Delta \bar{H}(\delta)$ изменяется без выраженных разрывов и скачков от -120 до $-80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 2, б), что в литературе обычно относят к значениям

процесса [10]



ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы было установлено, что в температурном диапазоне $700-900^\circ\text{C}$ при изменении парциального давления кислорода в пределах $p_{\text{O}_2} = 10^{-4} - 0.2 \text{ атм}$ суммарное изменение кислородной нестехиометрии δ для оксида $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ составляет 0.13. Подтверждено, что в рассмотренных условиях отсутствуют фазовые переходы, резко меняющие свойства материала. Полученная зависимость химического потенциала от значения нестехиометрии однозначно указывает на увеличение энергетического барьера при уменьшении содержания кислорода в оксиде. Значения термодинамических параметров кислородного обмена указывают на преобладание энтальпийного фактора в формировании химического потенциала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Winterhalder F., Alizad Y., Guillon O., Weber A., Menzler N. Perovskite-Based Materials As Alternative Fuel Electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs). *ECS Meeting Abstracts*, 2023, vol. MA2023-01, pp. 169. <https://doi.org/10.1149/MA2023-0154169mtgabs>
2. Sowjanya Ch., Mandal R., Abhinay S., Mohanta A., Das S., Pratihari S. K. Effect of B-site substitution on the crystal structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}, \text{and Zn}$) perovskite. *J. Solid State Chemistry*, 2020, vol. 285, article no. 121237. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121237>
3. Fernández-Ropero A. J., Porrás-Vázquez J. M., Cabeza A., Slater P. R., Marrero-López D., Losilla E. R. High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs. *J. Power Sources*, 2014, vol. 249, pp. 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.118>
4. Patrakeevev M. V., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 931–954.
5. Grunbaum N., Moggi L., Prado F., Caneiro A. Phase equilibrium and electrical conductivity of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, pp. 2350–2357.
6. Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ - p_{O_2} - T ” diagrams for MIEC oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 5527–5535. <https://doi.org/10.1039/C3CP52143E>
7. Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Khokhlova M. O., Bragina O. A., Nemudry A. P. Dual-phase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ hollow fiber membranes for oxygen separation. *J. Alloys Compd.*, 2024, vol. 972, article no. 172838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172838>
8. Shubnikova E. V., Cherendina O. V., Khokhlova M. O., Arapova M. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Enhancement of oxygen flux through

Nb-doped $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ ceramic hollow fiber membranes by Fe exsolution. *Ceramics International*, 2024, vol. 50, iss. 22, part C, pp. 47916–47925. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.139>

9. Chizhik S. A., Nemudry A. P., Nonstoichiometric oxides as a continuous homologous series: linear free-energy relationship in oxygen exchange. *Phys.*

Chem. Chem. Phys., 2018, vol. 20, pp. 18447–18454. <https://doi.org/10.1039/C8CP02924E>

10. Leonidov I. A., Markov A. A., Patrakeeve M. V. Thermodynamic quantities and defect formation in solid solution $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. *Material Letters*, 2019, vol. 235, pp. 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.168>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 28.10.2024; принята к публикации 28.10.2024
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 28.10.2024; accepted for publication 28.10.2024