

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 220–224

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 220–224

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-220-224>, EDN: YCGFFL

Научная статья

УДК 544.6:621.355

***In situ* ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ ОКСИДОВ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$), ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ КАТОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

М. И. Гонгола^{1✉}, С. А. Власов², М. П. Попов², А. П. Немудрый¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

²Новосибирский государственный университет

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

Гонгола Марко Иванович, младший научный сотрудник, gongola@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1320-5430>
Власов Степан Алексеевич, студент, mr.stvlasov@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1032-0206>

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. Зависимость термического расширения от состава и атмосферы для молибден-допированного кобальтита лантана-стронция $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0.10$) была изучена методом *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции. Определены линейные коэффициенты термического расширения в температурном диапазоне 30–750°C на воздухе. Для всего ряда составов наблюдается линейная зависимость параметров элементарной ячейки от содержания молибдена, что подчиняется закону Вегарда и свидетельствует о формировании твердых растворов. Проанализировано влияние концентрации допанта на величину линейного коэффициента термического расширения.

Ключевые слова: нестехиометрические оксиды, электродные материалы, твердооксидные топливные элементы, высокотемпературная рентгеновская дифракция

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

Для цитирования: Гонгола М. И., Власов С. А., Попов М. П., Немудрый А. П. *In situ* высокотемпературная рентгеновская дифракция оксидов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$), применяемых в качестве катодов твердооксидных топливных элементов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 220–224. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-220-224>, EDN: YCGFFL

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

Article

***In situ* high-temperature X-ray diffraction of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.10$) oxides used as cathodes for solid oxide fuel cells**

M. I. Gongola^{1✉}, S. A. Vlasov², M. P. Popov², A. P. Nemudry¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

²*Novosibirsk State University*

2 Pirogova St., Novosibirsk 630090, Russia

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

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

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. The dependence of thermal expansion on the composition and atmosphere for molybdenum-doped lanthanum-strontium cobaltite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.10$) was studied by in situ high-temperature X-ray diffraction method (HTXRD). The linear coefficients of thermal expansion (CTE) were determined in air in the temperature range of 30–750°C. The linear dependence of the unit cell parameters on the molybdenum content was observed for the entire range of compositions, which obeys Vegard's law and indicates the formation of solid solutions. The influence of the dopant concentration on the CTE value was analyzed.

Keywords: non-stoichiometric oxides, electrode materials, solid oxide fuel cells, high-temperature X-ray diffraction

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

For citation: Gongola M. I., Vlasov S. A., Popov M. P., Nemudry A. P. *In situ* high-temperature X-ray diffraction of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0-0.10$) oxides used as cathodes for solid oxide fuel cells. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 220–224 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-220-224>, EDN: YCGFFL

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

ВВЕДЕНИЕ

Технология на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является перспективным направлением в производстве электроэнергии. Тем не менее, задача поиска эффективных катодных материалов для этих устройств до сих пор остается актуальной. Подобные материалы должны сочетать высокую электропроводность, согласованный с электролитом линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) и высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода при рабочих температурах ТОТЭ [1]. Сложный оксид со структурой перовскита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), обладает рекордной электронной проводимостью ($\sim 1500 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800°C [2]) и достаточно низким поляризационным сопротивлением, однако, высокие значения коэффициента термического расширения (КТР) ($\sim 25 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) ограничивают его применение со стандартными электролитами ТОТЭ, в частности со стабилизированным оксидом циркония $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ), ЛКТР которого ниже LSC более чем в два раза $\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [3]. Для решения подобных проблем, как правило, используют различные способы модификации, одним из которых является допирование в А- и В-позицию оксида. При помощи допирования можно управлять концентрацией кислородных де-

фектов (кислородные вакансии или междоузельный кислород), тем самым регулируя физико-химические параметры катодных материалов, в том числе и ЛКТР. Контролируемое изоморфное замещение активного катиона кобальта на катион металла со стабильной степенью окисления позволит сузить область нестехиометрии и тем самым снизить ЛКТР в рабочей области ТОТЭ. Таким образом, целью данной работы является снижение ЛКТР катодного материала LSC в области рабочих температур ТОТЭ путём изоморфного замещения катиона кобальта. В качестве допанта выбран молибден благодаря его позитивному влиянию в родственных составах. Метод *in situ* РФА применяли для изучения влияния допирования на ЛКТР кобальтитов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM_x).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки оксидов состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$) были получены твердофазным керамическим методом. В качестве исходных реагентов использовали оксиды La_2O_3 (предварительно прокаленный для удаления гигроскопической влаги), Co_3O_4 , MoO_3 и SrCO_3 (чистота реагентов х.ч.). Навески исходных реагентов гомогенизировали в шаровой мельнице в течение 30 с в среде этилового спирта.

Высушенные смеси кальцинировали при 900°C в течение 6 ч, затем повторно гомогенизировали при тех же условиях. Кальцинированные смеси прессовали в таблетки и спекали при 1300°C в течение 6 ч.

Фазовый состав и структурные параметры синтезированных образцов исследовали методом *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Для создания высокотемпературных условий использовали высокотемпературную камеру НТК 1200N (Anton Paar, Австрия). Измерения проводили на воздухе в температурном диапазоне от 30 до 750°C . Скорость нагрева и охлаждения составляла $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении заданных температур ($30, 200, 300, 400, 600, 700, 750^\circ\text{C}$) выдерживали изотерму в течение 20 мин для установления термического и химического равновесия перед регистрацией дифрактограммы в диапазоне углов 2θ $20\text{--}70^\circ$ с шагом 0.02° . Обработка дифракционных данных и уточнение параметров элементарной ячейки выполняли методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS-II [4]. На ос-

нове результатов уточнения рассчитывали ЛКТР для всего ряда составов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, составы LSCM_x являются перовскитоподобными соединениями с пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$ при комнатной температуре (рис. 1, а). Параметры решетки линейно зависят от содержания молибдена в структуре (рис. 1, б), при этом объем ячейки увеличивается с повышением количества допанта. Таким образом, синтезированные соединения представляют собой ряд твердых растворов замещения.

Согласно данным высокотемпературного *in situ* РФА, во всех составах присутствует фазовый переход из гексагонального ($R\bar{3}c$) в кубический ($Pm\bar{3}m$) перовскит при температуре $400\text{--}600^\circ\text{C}$, что согласуется с литературными данными для LSC [5]. Данный переход характеризуется плавным и непрерывным вращением октаэдров BO_6 в структуре перовскита [6]. Поскольку такое вращение не связано со скачкообразным изменением симметрии или парамет-

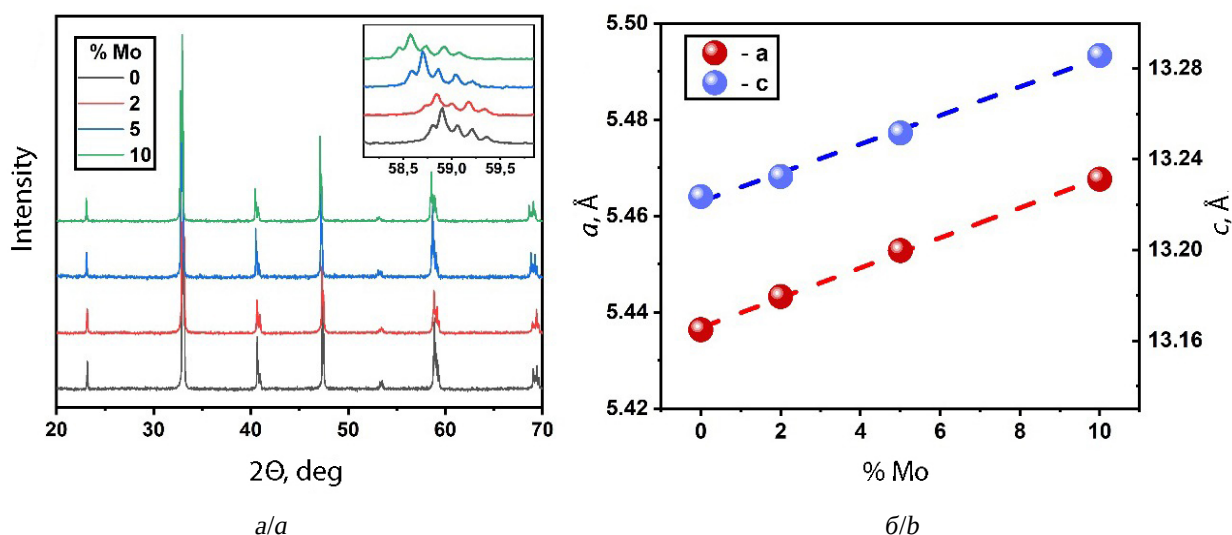


Рис. 1. Рентгенограммы соединений LSCM_x ($x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10$) при комнатной температуре (а). Зависимость параметров элементарной ячейки от состава в системе LSCM_x при комнатной температуре (б) (цвет онлайн)

Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of LSCM_x ($x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10$) at room temperature (a). The dependence of the unit cell parameters on the composition in the LSCM_x system at room temperature (b) (color online)

ров решетки, фазовый переход не является переходом первого рода и происходит постепенно в некотором температурном интервале [7].

На рис. 2, а продемонстрирована температурная динамика изменения рентгенограмм на примере LSCM2. На рентгенограммах данный переход проявляется в виде постепенного слияния рефлексов, что является прямым следствием плавного увеличения симметрии кристаллической системы с ростом температуры.

Расчёт ЛКТР для гексагональной и кубической фаз проводили независимо по уравнению

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \frac{d(a - a_0)}{dT},$$

где α – ЛКТР, a_0 – параметр ячейки при комнатной температуре, a – параметр элементарной ячейки при текущей температуре, T – температура.

Для удобства расчета, параметры гексагональной ячейки были приведены к псевдокубическим. На рис. 2, б показана зависимость ЛКТР от содержания допан-

та для всей серии составов LSCM_x , с отдельным представлением данных для каждой фазы.

Значения ЛКТР для состава LSC хорошо согласуются с литературными данными [8]. Полученные данные демонстрируют, что ЛКТР гексагональной фазы ниже, чем у высокотемпературной кубической. Это типичное явление, которое принято объяснять различной природой их расширения: в гексагональной фазе преобладает термическое расширение решётки, в то время как вклад в ЛКТР кубической фазы вносит также и химическое расширение, связанное с потерей кислорода при нагреве в условиях постоянного внешнего парциального давления кислорода [9]. Для корректного разделения данных вкладов необходима дополнительная информация о нестехиометрии рассматриваемых соединений, поэтому в рамках данной работы ЛКТР для двух фаз рассматривается независимо.

В операционных условиях катодов ТОТЭ ($T > 600^\circ\text{C}$) общий ЛКТР в области стабильности кубической фазы закономер-

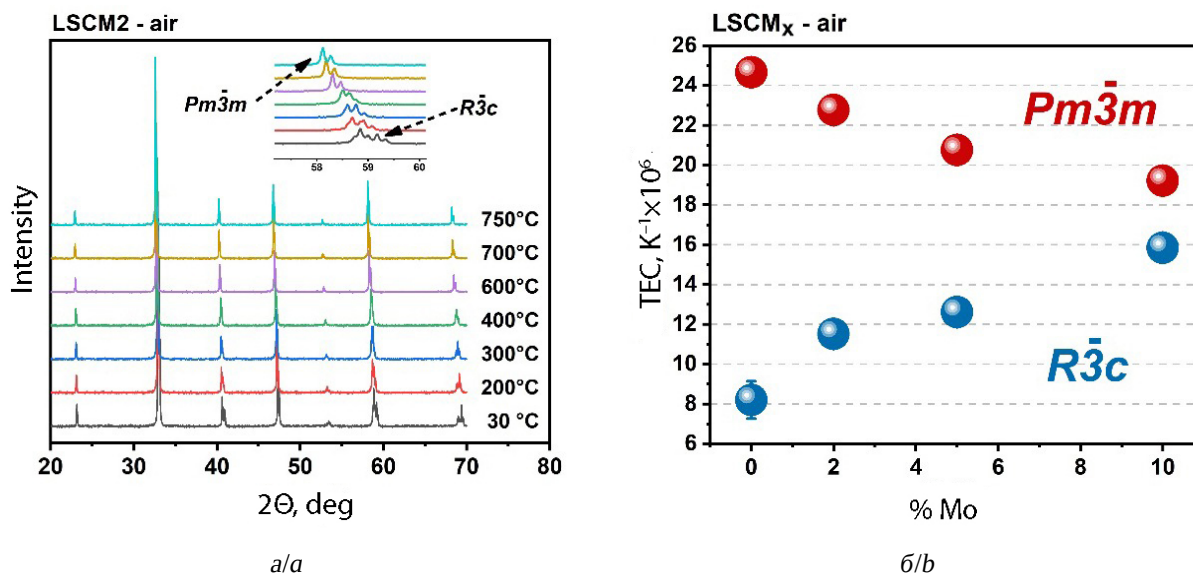


Рис. 2. *In situ* рентгенограммы LSCM2 в зависимости от температуры в воздушной атмосфере (а). Зависимости линейных коэффициентов термического расширения составов LSCM_x , от содержания допанта (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. *In situ* XRD patterns of LSCM2 at different temperatures in air atmosphere (a). Dependence of linear thermal expansion coefficients on the dopant content for the LSCM_x compositions (b) (color online)

но снижается с ростом содержания молибдена. Этот положительный эффект объясняется снижением химической активности материала по отношению к кислороду и, как следствие, уменьшением вклада химического расширения. Интересно, что ЛКТР низкотемпературной гексагональной фазы демонстрирует противоположную тенденцию, увеличиваясь с ростом содержания молибдена. В результате наблюдается компенсационный эффект: снижение ЛКТР высокотемпературной фазы частично нивелируется его ростом в низкотемпературной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при высоком содержании допанта ЛКТР кубической и гексагональной фаз сближаются, что визуально проявляется в схождении соответствующих кривых на графике (см. рис. 2, б). Это служит дополнительным подтверждением снижения химической активности материала и доминирования термического механизма расширения. Полученное значение ЛКТР для состава LSCM10 ($\sim 19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) позволяет рассматривать его как потенциальный катодный материал, совместимый со стандартными электролитами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: Cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transit.*, 2020, vol. 4, no. 2, pp. 113–126. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>
2. Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stöver D., Ahmad-Khanlou A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ion.*, 2000, vol. 138, no. 1, pp. 79–90. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00770-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00770-0)
3. Shah N., Xu X., Love J., Wang H., Zhu Z., Ge L. Mitigating thermal expansion effects in solid oxide fuel cell cathodes: A critical review. *J. Power Sources*, 2024, vol. 599, no. 234211. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234211>
4. Toby B. H. Von Dreele R. B. *it* GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, vol. 46, no. 2, pp. 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>
5. Petrov A. N., Kononchuk O. F., Andreev A. V., Cherepanov V. A., Kofstad P. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$. *Solid State Ion.*, 1995, vol. 80, no. 3, pp. 189–199. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00114-L](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00114-L)
6. Howard C. J., Stokes H. T. Structures and phase transitions in perovskites – a group-theoretical approach. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2005, vol. 61, no. 1, pp. 93–111. <https://doi.org/10.1107/S0108767304024493>
7. Tao S., Irvine J. T. S. Phase Transition in Perovskite Oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Observed by *in Situ* High-Temperature Neutron Powder Diffraction. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, no. 23, pp. 5453–5460. <https://doi.org/10.1021/cm061413n>
8. Matsuda M., Ihara K., Miyake M. Influences of Ga doping on lattice parameter, microstructure, thermal expansion coefficient and electrical conductivity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-y}$. *Solid State Ion.*, 2004, vol. 172, no. 1, pp. 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.030>
9. Chen X., Yu J., Adler S. Thermal and Chemical Expansion of Sr-Doped Lanthanum Cobalt Oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$). *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, no. 17, pp. 4537–4546. <https://doi.org/10.1021/cm050905h>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 23.10.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 23.10.2025; accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025