

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 168–172

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 168–172

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-168-172>, EDN: CSHVQR

Научная статья

УДК 544.228

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ОКСИДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

М. О. Хохлова, О. В. Черендина, Е. В. Шубникова, О. А. Брагина[✉], А. П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

Хохлова Мария Олеговна, кандидат химических наук, научный сотрудник, khokhlova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0728-6369>

Черендина Ольга Владимировна, младший научный сотрудник, cherendina@solid.nsc.ru

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

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

Аннотация. В работе исследовано влияние замещения катионов железа катионами никеля в структуре $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ оксида на структурные и транспортные свойства электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и электролизеров. Показано, что катионы Ni^{3+} изоморфно замещают катионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ в структуре перовскита. Методом Ван-дер-Пау исследована общая проводимость $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) материалов на воздухе в температурном диапазоне 100–850°C. Допирование никелем приводит к увеличению электропроводности и не оказывает влияния на значения энергии активации.

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

Благодарности. Синтез и исследование структуры нестехиометрических оксидов выполнены в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН № 1024100800056-9. Исследование электропроводности катодных материалов выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30051-П.

Для цитирования: Хохлова М. О., Черендина О. В., Шубникова Е. В., Брагина О. А., Немудрый А. П. Исследование электродных материалов на основе $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ оксидов, применяемых в твердооксидных топливных элементах и электролизерах // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 168–172. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-168-172>, EDN: CSHVQR

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

Article

Study of electrode materials based on $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ oxides used in solid oxide fuel cells and electrolyzers

М. О. Khokhlova, О. В. Cherendina, Е. В. Shubnikova, О. А. Bragina[✉], А. P. Nemudry

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

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Mariya O. Khokhlova, khokhlova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0728-6369>

Olga V. Cherendina, cherendina@solid.nsc.ru

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

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 effect of iron substitution with nickel cations in $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ oxide on the structural and transport properties of electrode materials for solid oxide fuel cells and electrolyzers was studied in this work. It was shown that Ni^{3+} cations isomorphically replace $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ cations in the structure of perovskite. The total conductivity of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) materials was measured in air in the temperature range from 100 to 850°C using the Van der Pauw method. Nickel doping results in improving of the total conductivity without changing the activation energy values.

Keywords: nonstoichiometric oxides, electrode materials, solid oxide fuel cells, electrolyzers

Acknowledgments. Synthesis and the study of the structure of non-stoichiometric oxides were carried out in frames of the State assignment to ISSCM SB RAS No. 1024100800056-9. Investigation of the conductivity of cathode materials was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-79-30051-P.

For citation: Khokhlova M. O., Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Study of electrode materials based on $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ oxides used in solid oxide fuel cells and electrolyzers. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 168–172 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-168-172>, EDN: CSHVQR

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

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические оксиды со структурой перовскита, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью, являются перспективными материалами для применения в качестве электродов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и электролизерах (ТОЭ) [1]. Одним из барьеров коммерциализации твердооксидных топливных элементов и электролизеров является нестабильность воздушного электрода, обусловленная низкой механической стабильностью и деградацией материала, а также поляризационные потери, вызванные замедлением процессов диссоциации и восстановления кислорода при снижении рабочей температуры. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых электродных материалов, позволяющих повысить долговременную химическую и механическую стабильность, а также улучшить транспортные характеристики. Среди наиболее изученных систем выделяются кобальтиты и ферриты лантана, проявляющие высокую электрохимическую активность в топливных элементах как с кислородпроводящими, так и с протонпроводящими электролитами [2, 3]. Одной из основных стратегий модификации функциональных свойств таких материалов является допирование А и В позиций в структуре перовскита $\text{ABO}_{1-\delta}$.

Замещение катионов лантана щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, что, в свою очередь, улучшает электрокаталитическую активность катода благодаря повышению ионной проводимости и ускорению кинетики реакции восстановления кислорода. Оптимизация состава В-подрешетки путем введения переходных металлов (Co, Ni) дает возможность целенаправленно модифицировать функциональные свойства материалов, что позволяет регулировать концентрацию кислородных вакансий и оптимизировать баланс между стабильностью и транспортными характеристиками [1–5]. Целью работы является исследование влияния введения катионов никеля на структуру и транспортные свойства $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) оксиды были синтезированы керамическим методом из соответствующих оксидов металлов и карбоната кальция (квалификации х.ч.) с последующим прокаливанием на воздухе при температуре 1270°C [6]. Для определения фазового состава полученных материалов использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (из-

лучение $\text{CuK}\alpha$) с использованием высокоскоростного детектора Lynx Eye. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4. Уточнение структуры полученных оксидов выполняли методом Ритвельда с использованием программы Toras 4.2. Измерения общей проводимости $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) материалов проводились на спеченных дисковых образцах ($d = 15\text{--}16$ мм) методом Ван-дер-Пау при постоянном токе на воздухе в температурном диапазоне $100\text{--}850^\circ\text{C}$ с шагом 50°C . Скорость нагрева и охлаждения составляла $250^\circ\text{C}/\text{ч}$ с выдержкой 5 мин при каждой температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных на воздухе $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) нестехиометрических оксидов. Согласно полученным данным, твердофазный синтез приводит к образованию орторомбической структуры Pnma. Частичное замещение катионов железа в структуре

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ оксида катионами никеля сопровождается смещением дифракционных максимумов в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки. При этом дополнительных рефлексов, связанных с образованием примесных фаз на дифрактограммах не наблюдается. Уточнение орторомбической структуры Pnma полученных оксидов методом Ритвельда показало, что при $x = 0$ параметры элементарной ячейки имеют значения $a = 5.457(1) \text{ \AA}$, $b = 7.719(1) \text{ \AA}$, $c = 5.4701(1) \text{ \AA}$, а введение никеля $x = 0.05$ приводит к уменьшению параметров $a = 5.448(1) \text{ \AA}$, $b = 7.707(1) \text{ \AA}$, $c = 5.464(1) \text{ \AA}$. Наблюдаемая тенденция связана с замещением катионов Fe^{3+} с большим радиусом $\sim 0.645 \text{ \AA}$ катионами Ni^{3+} с меньшим радиусом $\sim 0.56 \text{ \AA}$.

Для определения влияния никеля на транспортные свойства $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) материалов было проведено исследование общей проводимости на воздухе (рис. 2). Исследуемые оксиды демонстрируют нелинейную

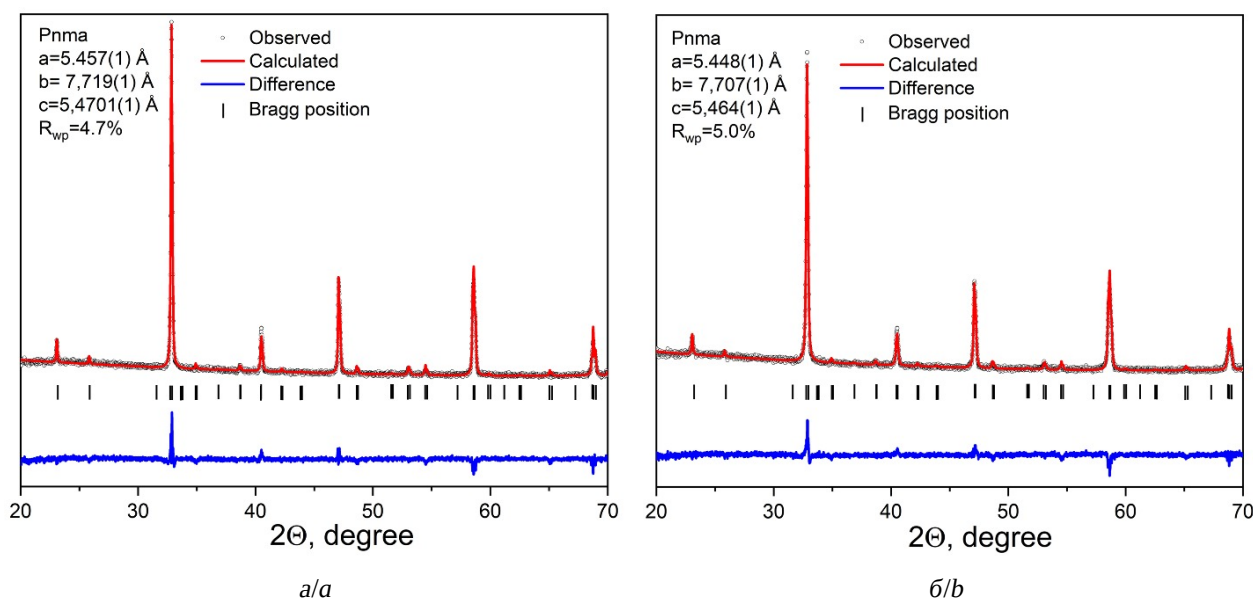


Рис. 1. Рентгенограммы оксидов $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ (а) и $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$ (б) в сравнении с результатами расчета по методу Ритвельда (цвет онлайн)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ (a) and $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$ (b) oxides compared with the results of calculations using the Rietveld method (color online)

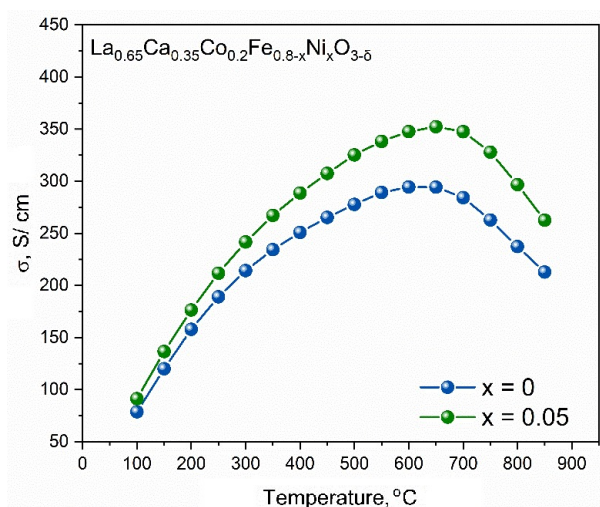


Рис. 2. Температурная зависимость общей проводимости для $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) оксидов в атмосфере воздуха (цвет онлайн)

Fig. 2. Temperature dependence of the total conductivity of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) oxides in the atmospheric air (color online)

зависимость общей проводимости от температуры с максимумом при $T = 650^\circ\text{C}$. В температурном интервале $100\text{--}650^\circ\text{C}$ рост проводимости обусловлен термической активацией носителей заряда с доминирующим вкладом механизма прыжков полярона полярона малого радиуса [7]. Достигнув максимума, проводимость снижается из-за потери кислорода кристаллической решёткой перовскита, в результате чего происходит уменьшение концентрации носителей заряда. Следует отметить,

что проводимость материала с содержанием никеля $x = 0.05$ превышает значения проводимости $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ оксида при рабочих температурах ТОТ-Э/ТОЭ. При этом значения энергии активации проводимости не изменяются в пределах погрешности и составляют 0.12 и 0.11 эВ в температурном диапазоне $T = 100\text{--}600^\circ\text{C}$ для $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ и $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$ оксидов соответственно. Однако для установления детальных количественных зависимостей и подтверждения сделанных выводов необходимо изучение серии образцов в пределах всей области гомогенности, что является задачей наших дальнейших работ.

ВЫВОДЫ

Таким образом, замещение железа катионами никеля ($x = 0.05$) в оксиде $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{1-\delta}$ приводит к формированию монофазного материала с орторомбической структурой (пространственная группа Pnma). Высокая общая проводимость состава $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{1-\delta}$, достигающая значения $350 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 650°C , свидетельствует о его перспективности для применения в качестве электродного материала твердооксидных электролизеров и топливных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Tarutin A. P., Filonova E. A., Ricote S., Medvedev D. A., Shao Z. Chemical design of oxygen electrodes for solid oxide electrochemical cells: A guide. *Sustain. Energy Technol. Assess.*, 2023, vol. 57, art. 103185. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>
2. Taylor F. H., Buckeridge J., Catlow C. R. A. Screening divalent metals for A- and B-site dopants in LaFeO_3 . *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 8147–8157. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01993>
3. Song J., Ning D., Bouwmeester H. J. M. Influence of alkaline-earth metal substitution on structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of perovskite-type oxides $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{FeO}_{1-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, pp. 11984–11995. <https://doi.org/10.1039/D0CP00247J>
4. Feng P., Yang K., Liu X., Zhang J., Li Z. P. A review of advanced SOFCs and SOECs: Materials, innovative synthesis, functional mechanisms, and system integration. *eScience*, 2025, art. 100460. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2025.100460>
5. Zong S., Zhao X., Jewell L. L., Zhang Y., Liu X. Advances and challenges with SOEC high temperature co-electrolysis of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$: Materials development and technological design. *Carbon Capture Sci. Techn.*, 2024, vol. 12, art. 100234. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100234>
6. Bragina O. A., Shubnikova E. V., Arapova M. V., Nemudry A. P. Mo-doped $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{1-\delta}$ hollow fiber membrane for air separation and methane conversion. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2024, vol. 44, iss. 14,

art. 116684. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116684>

7. Sunarso J., Baumann S., Serra J. M., Meulenberg W. A., Liu S., Lin Y. S., Diniz da Costa J. C.

Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J. Memb. Sci.*, 2008, vol. 320, pp. 13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 22.10.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025

The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 22.10.2025; accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025