

ДОПИРОВАННЫЕ НИКЕЛАТЫ ЛАНТАНА КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ

Твердооксидные электрохимические устройства (ЭХУ) представляют базис высокотемпературного направления водородной энергетики. Среди ЭХУ наибольшее внимание сосредоточено на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 могут найти потенциальное применение в качестве катодных материалов для ТОТЭ на основе кислород- и протон-проводящих электролитов.

Синтез образцов $\text{La}_{1,4}\text{A}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), условно обозначенных LANF0604, проводили с использованием цитратно-нитратной технологии. Результаты РФА показали, что исследуемые сложные оксиды получены однофазными, и их кристаллическая структура может быть описана в рамках тетрагональной структуры типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$).

Для измерения общей удельной электропроводности (σ) и коэффициентов Зеебека (S) использовали четырехконтактный метод на постоянном токе. Общая электропроводность (σ) исследованных оксидов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур и практически не зависит от размера катиона щелочноземельного металла ($\sigma \approx 30$ См/см при 1000°C). Энергия активации электропроводности для исследованных оксидов варьировалась в диапазоне 16,5–16,9 кДж/моль.

Спектры импеданса для симметричных ячеек LANF0604 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) были измерены двухконтактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 МГц с амплитудой сигнала 20 мВ

в интервале температур 600–800 °C на воздухе. Полученные годографы импеданса исследованных симметричных ячеек были использованы для расчета функций распределения времен релаксации. Расчет был выполнен в MATLAB с использованием регуляризации Тихонова. Анализ функций распределения времен релаксации при различных температурах указывает на то, что в полученных спектрах импеданса можно выделить не менее 3 вкладов для ячеек LCNF0604 и LBNF0604. Для ячейки LSNF0604 – не менее 4 вкладов. Поэтому аппроксимацию спектров импеданса осуществляли с использованием эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления электролита R_1 и трех/четырех R_i -CPE элементов. Полученные в результате обработки спектров импеданса значения емкостей и энергий активаций указывают на то, что наблюдаемые вклады могут быть отнесены к следующим процессам: 1) перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит (R_2); 2) перенос заряда через межфазную границу электрод/коллектор тока (R_3); 3) перенос заряда – ионная диффузия в электродном материале (R_4); 4) поверхностный кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза (R_5). Основной вклад в поляризационное сопротивление всех исследуемых ячеек во всем исследуемом интервале температур связан с переносом заряда – ионной диффузией в электродном материале. Поляризационное сопротивление (R_p) электродов LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 при 800 °C равно 1,85; 2,61 и 0,42 Ом×см² соответственно.

Микроструктура электродов была проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Катодные материалы имели пористую гомогенную микроструктуру. Средний размер частиц для LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 составил 0,9; 0,4 и 0,2 мкм соответственно.

Наблюдаемые изменения значений R_p исследованных электродов при увеличении радиуса допанта не могут быть объяснены только микроструктурой катода. Для интерпретации полученных результатов необходимы провести исследования кислородно-ионного транспорта в изучаемых материалах.