
Совершенствование функциональных свойств электродов ТОТЭ на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с помощью допирования медью

А. П. Тарутин^{1,2}, Н. А. Данилов^{1,2}, Д. А. Медведев^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии

Уральского отделения Российской академии наук

²Уральский федеральный университет

им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Водородная энергетика в настоящее время признана одним из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики. Использование топлива на основе водорода позволяет добиться значительного повышения энергоэффективности и экологически безопасной эксплуатации. Твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-Н⁺) являются одними из наиболее конкурентоспособных устройств. Среди их положительных характеристик — возможность достижения высокой производительности в диапазоне средних температур. Низкие рабочие температуры благоприятно сказываются на сроке службы за счет снижения взаимодействия между функциональными материалами и сохранения микроструктурных характеристик. Недостатком низких рабочих температур является более высокое омическое и поляризационное сопротивление твердооксидных электрохимических элементов. Использование тонкопленочной технологии может эффективно решить проблему высокого омического сопротивления. Поляризационное сопротивление может быть снижено за счет использования электродных материалов с высокими электрокаталитическими свойствами.

Одними из наиболее привлекательных электродных материалов для ТОТЭ-Н⁺ можно выделить группу никелитов на основе редкоземельных элементов со структурой Раддлсдена — Поппера типа $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$. Это семейство сложных оксидов совмещает в себе такие полезные свойства, как наличие смешанной ионно-электронной проводимости, хорошие термомеханические и электрохимические характеристики. Наилучшими

электротранспортными и электрохимическими свойствами среди оксидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ обладают фазы на основе никелита празеодима. Однако значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) у этих материалов несколько выше, чем у наиболее эффективных электролитных материалов, церато-цирконатов бария. Большая разница между значениями ТКЛР смежных функциональных слоев может приводить к разрушению ячеек при их термоциклировании. Поэтому приближение значений ТКЛР электродного материала к электролитным является актуальной задачей, которая может быть решена за счет частичного замещения никеля на медь.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны сложные оксиды на основе никелита празеодима ($\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) и его аналоги с частичным замещением никеля на медь с целью оптимизации их термомеханических, электротранспортных и электрохимических свойств. Однофазные материалы состава $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$) были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза. Для полученных материалов были исследованы различные физико-химические свойства, включая структурные особенности (РФА + метод Ритвельда), содержание кислорода (ТГ в средах воздуха и водорода), термическое расширение, электротранспортные (электрохимическая импедансная спектроскопия (рис. 1) и четырехзондовый метод измерения проводимости).

Установлено, что допирование медью приводит к изменению кристаллической структуры материалов. При содержании меди $x = 0,3$ пространственная группа изменяется из орторомбической $Fm\bar{m}m$ в тетрагональную $I4/m\bar{m}m$. Замещение никеля в умеренных количествах приводит к улучшению термомеханических свойств материалов, при этом значения ТКЛР составляют $13,0 \cdot 10^{-6}$, $12,7 \cdot 10^{-6}$, $13,0 \cdot 10^{-6}$ и $13,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0; 0,1; 0,2$ и $0,3$, соответственно. Кроме того, у допированных составов не наблюдается резкого изменения ТКЛР при температурах около 350°C , предположительно связанного с протеканием фазового перехода. Выявлено, что медьсодержащие электроды демонстрируют несколько большие значения поляризационных сопротивлений, измеренных для симметричных ячеек на основе церато-цирконата бария. При 650°C эти значения составили $0,85; 1,76; 1,91$ и $3,56 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ для образцов $x = 0; 0,1; 0,2;$

0,3. Можно заключить, что, несмотря на некоторое снижение электрохимической активности электродных материалов, допирование медью в небольших количествах ($x = 0,1$) может рассматриваться как приемлемое направление для достижения компромисса между термомеханическими и электрохимическими характеристиками.

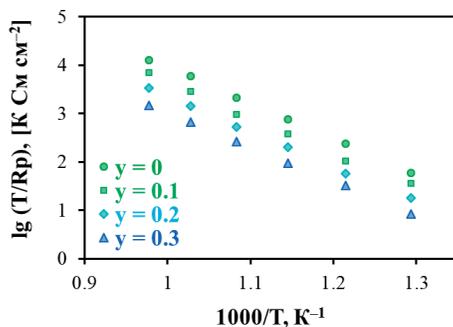


Рис. 1. Поляризационные сопротивления симметричных ячеек с электродами составов $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ и электролитом $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$