

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Максимчук Т.Ю.¹, Пикалова Е.Ю.^{1,2}, Пикалов С.М.³, Филонова Е.А.¹,
Пикалова Н.С.^{2,3}, Гилев А.Р.¹, Яремченко А.А.⁴, Захарчук К.В.⁴

¹) Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

²) ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

³) Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

⁴) Институт материалов Авейро, г. Авейру, Португалия

E-mail: vfrcbvxernfyz@mail.ru

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF THE $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ CATHODES

Maksimchuk T. Yu.¹, Pikalova E. Yu.^{1,2}, Pikalov S. M.³, Filonova E. A.¹,
Pikalova N. S.^{2,3}, Gilev A. R.¹, Yaremchenko A. A.⁴, Zakharchuk K. V.⁴

¹) Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian
Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

²) Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

³) Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russia

⁴) Aveiro Institute of Materials, Aveiro, Portugal

The results of present work demonstrate that the developed $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ -based electrode can be considered as prospective cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells.

Среди систем производства и преобразования энергии на основе водорода твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) признаны одной из наиболее перспективных технологий. Современные тенденции к снижению рабочих температур данных устройств до 600-700 °С, требуют разработки недорогих оксидных электродов, имеющих высокую электрохимическую активность в данных температурных условиях.

Сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) были успешно протестированы в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ [1]. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ характеризуется наиболее высокой термической стабильностью среди нелегированных фаз. Было показано, что одновременное легирование La-подрешетки Ca и Ni-подрешетки Cu имеет преимущества в увеличении общей проводимости и в улучшении электрохимической активности электродов в контакте с электролитами [2].

В связи с перспективой практического использования в ТОТЭ сложных оксидов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ (LCNC) представляет интерес изучение взаимосвязи их

кристаллической структуры, электротранспортных и электрохимических свойств. С данной целью, в рамках данного исследования материалы серии LCNC ($y=0.0-0.4$) были синтезированы методом твердофазной реакции. Показано, что все материалы обладают тетрагональной структурой с пространственной группой $I4/mmm$. Параметр элементарной ячейки c и объем ячейки увеличиваются при легировании Cu. Данные по прямому восстановлению образцов в атмосфере 50 об.% $H_2/50$ об.% Ar , свидетельствуют об уменьшении нестехиометрии кислорода δ с увеличением содержания Cu. Наблюдаемое поведение может быть объяснено способностью катиона меди быть акцептором электронов. При нагревании на воздухе составы с содержанием меди выше 0.2 становятся кислород-дефицитными, что сопровождается формированием кислородных вакансий в перовскитных слоях сложных оксидов.

Согласно полученным данным по электропроводности, измеренной на компактных образцах LCNC 4-х зондовым методом на постоянном токе, максимальное значение σ соответствует нелегированному образцу (106.5 См/см при 600 °C), для LCNC $y=0.2$ и $y=0.4$ σ составляет 98.2 и 90.7 См/см, соответственно. Тем не менее, слоевое сопротивление тонких слоев LCNC, припеченных на электролите $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ при 1000 °C, уменьшается (Рис. 1 а).

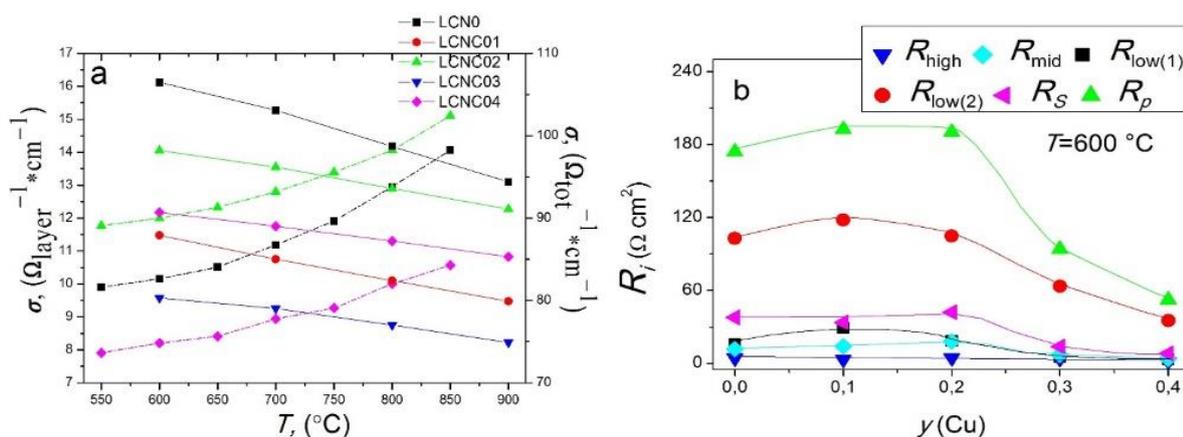


Рис. 1. Проводимость (компакты) и слоевая проводимость (слой 100 мкм на SDC, припекание 1000 °C) LCNC материалов (а); концентрационная зависимость сопротивления частичных вкладов и общее сопротивление поляризации электродов LCNC, припеченных при 1000 °C на SDC электролите (б)

Исследования электродов методом импедансной спектроскопии показали, что при увеличении содержания меди выше 0.2 общее поляризационное сопротивление электродов, R_p , снижается. Анализ спектров с применением метода распределения времен релаксации, свидетельствует об уменьшении электродного поляризационного вклада. Кроме того, уменьшается вклад процесса переноса заряда, что обусловлено улучшением адгезии электродов с медью с электролитной подложкой (Рис. 1 б).

Результаты настоящей работы демонстрируют, что разработанный электрод на основе LCNC0.4 может рассматриваться в качестве перспективного катода для среднетемпературных ТОТЭ.

1. Singh M., Zappa D., Comini E., *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 27643-27674, (2021).
2. Su H., Hu Y.H., *Chem. Engin. J.*, 402, 126235, (2020).