

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ )  
КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОТЭ**

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) вызывают большой интерес у исследователей, так как они могут напрямую преобразовывать накопленную химическую энергию в электрическую без загрязнения окружающей среды. Сложные оксиды  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), относящиеся к фазам Раддлесдена – Поппера  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n = 1$ , рассматриваются как перспективные материалы для электрохимических устройств, в том числе как катоды для среднетемпературных ТОТЭ.

Синтез образцов сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) проводили по цитратно-нитратной технологии. Результаты РФА показали, что сложные оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) и спеченные таблетки SDC были получены однофазными, имели тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , пр. гр.  $I4/mmm$  и кубическую структуру типа флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , соответственно. Для измерения общей электропроводности образцов сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) использовали четырехконтактный метод на постоянном токе, а для дифференциальных коэффициентов термо-ЭДС (коэффициентов Зеебека) – интегральный метод в градиенте температур от 5 до 10 °С. Измерения проводили в интервале температур 20–950 °С на воздухе. Общая электропроводность всех образцов возрастает с увеличением температуры до 450 °С, а затем убывает. С возрастанием концентрации празеодима от  $x = 0,5$  до  $x = 1,5$  значения электропроводности незначительно увеличиваются. Максимальное значение общей электропроводности

было получено для образца  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  и составило  $96,39 \text{ См/см}$  при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Энергия активации электропроводности для исследуемых образцов составила  $22,2 \text{ кДж/моль}$  ( $20\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Для исследования импеданса симметричных ячеек  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta} \mid \text{SDC} \mid \text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  на каждую сторону таблетки SDC наносили спиртовые суспензии из порошков сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) и затем припекали при  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Спектры импеданса были получены двухконтактным методом в интервале частот от  $300 \text{ кГц}$  до  $1 \text{ МГц}$  с амплитудой сигнала  $15\text{--}20 \text{ мВ}$  в температурном диапазоне  $550\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Значения общего поляризационного сопротивления,  $R_p$ , рассчитанные из полученных годографов (рис. 1) для  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  составили  $0,07 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  ( $x = 0,5$ ),  $0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  ( $x = 1$ ) и  $0,03$  ( $x = 1,5$ )  $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

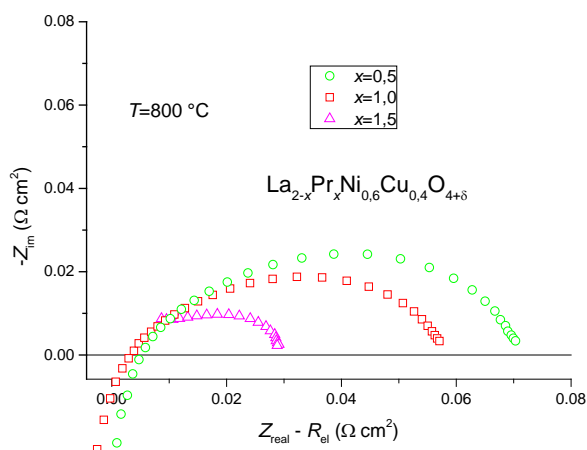


Рис. 1. Годографы импеданса  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) в симметричных ячейках на основе SDC при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$

В табл. 1 представлены значения поляризационных сопротивлений для различных температур в сравнении с данными работы [2], полученными для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации празеодима с  $x = 0,5$  до  $x = 1,5$  значение общего поляризационного сопротивления уменьшается, что связано с большей электрохимической активностью празеодима, по сравнению с лантаном в реакции восстановления кислорода на ка-

тоде [1, 2]. Сравнивая полученные результаты с ранее опубликованными данными [1, 2], представленными в табл. 1, можно сделать вывод, что исследуемые материалы являются перспективными для применения в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ. Тем не менее необходимо дополнительно проверить их термодинамическую стабильность в среднетемпературном интервале 500–800 °С, поскольку известно, что никелат празеодима  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и его производные, несмотря на низкие поляризационные сопротивления, является термодинамически нестабильным в указанном интервале температур [2].

Таблица 1

Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) материалов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  при различных температурах в сравнении с  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

T, °C	$R_p$ , Ом см <sup>2</sup>				
	$x = 0,5$	$x = 1$	$x = 1,5$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [2]	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [2]
550	6,7	4,31	1,72	–	–
600	2,14	1,27	0,49	–	–
650	0,85	0,49	0,22	–	–
700	0,34	0,25	0,13	0,73	0,28
750	0,15	0,12	0,07	–	–
800	0,07	0,05	0,03	–	–

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-23-00128.*

### Список литературы

1. Recent advances in layered  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells / A. P. Tarutin et al. // J. Mater. Chem. A. 2021 Vol. 9. P. 154–195. <https://doi.org/10.1039/D0TA08132A>.

2. Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium / E. Y. Pikalova et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2018 Vol. 43. P. 17373–17386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.115>.