

УДК 544.6.076.3

**СЛОЖНООКСИДНЫЕ ФАЗЫ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА
 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{La}, \text{Nd}$): ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Т.Ю. Жуланова^{1,2 *}, Е.А. Филонова², Е.Ю. Пикалова^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

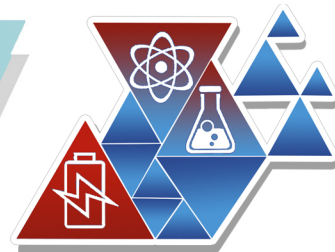
²Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vfrcbvxernfyz@mail.ru

Поисковые работы с целью создания эффективных и не загрязняющих окружающую среду устройств для производства электроэнергии всегда были приоритетом научного сообщества. Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) набирает популярность по нескольким причинам: высокая эффективность преобразования топлива в электрическую энергию (электрический КПД ~ 70 %), долгий срок службы, экологичность, возможность работать на различных видах топлива и в комплексе с возобновляемыми источниками энергии прерывистого действия.

Основным компонентом, влияющим на производительность ТОТЭ, является катод [1], в силу многоступенчатости и комплексности реакции восстановления кислорода (ORR). Поэтому выбор материала катода является ключевым шагом в повышении эффективности твердооксидных устройств со сниженной рабочей температурой. Согласно литературным данным, слоистые фазы, относящиеся к гомологическому ряду Раддлесдена–Поппера (РП) Ln_2NiO_4 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}, \text{Nd}$), весьма перспективны для применения в среднетемпературных ТОТЭ [2]. За счет присутствия в их структуре как перовскитных слоев, так и блока со структурой каменной соли, создаются условия для существования в структуре высокоподвижного междоузельного кислорода, определяющего скорость ORR. В данной работе была применена стратегия двойного допирования для модификации РП: в позиции лантаноида вводился кальций для стабилизации структуры и увеличения электропроводности материалов, а также вводилась медь в позиции никеля для снижения температуры спекания и уменьшения поляризационного сопротивления электродов, а также снижения коэффициента температурного расширения.

Сложные оксиды состава $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ (LCNCO), $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ (NCNCO), $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ (PCNCO) ($y=0, 0,2, 0,4$), были синтезированы методом пиролиза глицерин-нитратных композиций, подробно описанном в работе [3]. Методом рентгеновской дифракции для всех синтезированных порошковых образцов был определен фазовый состав (дифрактометр Shimadzu XRD-7000). Структурные параметры уточняли с помощью метода Ритвелда в программном



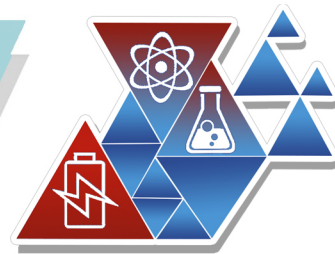
обеспечении FullProf Suite. Показано, что дифрактограммы материалов демонстрируют резкие дифракционные пики без каких-либо примесей в интервале составов $y = 0,0 - 0,4$. Оксиды NCNCO , PCNCO ($y = 0,0, 0,2, 0,4$) обладают орторомбической кристаллической решеткой с пространственной группой $Bmab$, в то время как оксид LCNCO характеризуется тетрагональной кристаллической решеткой с пространственной группой $I4/mmm$. Параметры и объем элементарной ячейки для однофазных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные параметры электродных материалов.

Материал	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
LCNCO0.0	3,8291(1)	3,8291(1)	12,5981(1)	184,689(9)/ 369,378 (9)
LCNCO0.2	3,8201(1)	3,8201(1)	12,6761(1)	184,975(9)/ 369,950 (9)
LCNCO0.4	3,8033(1)	3,8033(1)	12,8041(1)	185,206(7)/ 370,412 (9)
PCNCO0.0	5,3537 (1)	5,3726 (1)	12,3706(3)	355,822(2)
PCNCO0.2	5,3341(1)	5,3626(1)	12,4660(3)	356,582(2)
PCNCO0.4	5,3220(2)	5,3561(2)	12,5522(3)	357,811(2)
NCNCO0.0	5,3285(2)	5,3874(2)	12,2723(4)	351,916(7)
NCNCO0.2	5,3089(2)	5,3808(2)	12,3638(4)	352,83(1)
NCNCO0.4	5,2946(1)	5,3740(1)	12,4498	354,24(2)

Из данных таблицы 1 видно, что в ряду La-Nd-Pr наблюдается закономерное уменьшение параметров и объемов элементарных ячеек с уменьшением ионного радиуса лантаноида в соответствии с размерным эффектом ($r(\text{La}^{+3}) = 1,216 \text{ Å}$; $r(\text{Nd}^{+3}) = 1,163 \text{ Å}$, $r(\text{Pr}^{+3}) = 1,179 \text{ Å}$). С увеличением содержания меди в каждом ряду наблюдается увеличение параметра c и объема элементарной ячейки и уменьшение параметров a, b. Наблюдаемое увеличение находится в соответствии с различием в ионных радиусах замещаемого $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ Å}$ и замещающего металлов $r(\text{Cu}^{2+}) = 0,73 \text{ Å}$. Полученные зависимости свидетельствуют об образовании твердых растворов замещения.

Термогравиметрический анализ материалов в воздухе и в восстановительной атмосфере проводили с использованием синхронного термоанализатора NETZSCH STA 449 C Jupiter® в диапазоне температур 25-1000°C. Согласно данным ТГА в восстановительной атмосфере были проведены расчеты величин абсолютного содержания кислорода и сверх стехиометрического кислорода, δ . Путем варьирования содержания кальция (0,3 для системы с La и 0,4 для систем с Pr и Nd) было получено содержание междоузельного кислорода в базовых нике-



латах в интервале 0,05 – 0,07. С увеличением содержания же меди в рядах происходит уменьшение δ до 0,01, что можно объяснить акцепторным действием катионов меди. Тем не менее, все изученные составы остаются сверхстехиометричными по кислороду во всем температурном интервале.

Измерения электропроводности электродных проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в воздушной среде в интервале температур 300–900 °С с помощью автоматической системы Zirconia-318. Зависимости электропроводности от температуры носят экстремальный характер, в ряду LCNCO, NCNCO, PCNCO максимальные значения проводимости составляют 103, 153 и 160 См*см⁻¹ для $y=0,0, 0,2, 0,0$, соответственно (рисунок). Увеличение проводимости в ряду лантаноидов связано с уменьшением радиуса редкоземельного элемента. Для ряда PCNCO, имеющего максимальную проводимость, с допированием Cu значения σ меняются нелинейно (160, 96 и 104 См*см⁻¹ для $y=0,0, 0,2$ и 0,4), что может объясняться колебаниями плотности образцов. В целом, добавление меди не способствует повышению электропроводности исходных материалов, так как размещение катионов Cu²⁺ в позициях катионов Ni³⁺ приводит к уменьшению плотности носителей заряда.

Линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) является важным параметром при проектировании ТОТЭ. В данной работе рассчитаны изобарические ЛКТР для систем LCNCO и NCNCO по данным дилатометрии (Netzsch DIL 402C). Значения усредненных ЛКТР для обеих систем находятся в диапазоне от 11,9 до 14,1*10⁶, К⁻¹. Таким образом, исследуемые материалы хорошо соотносятся по значениям ЛКТР с традиционно используемыми электролитами среднетемпературных ТОТЭ на основе диоксида церия, значения ЛКТР которых в интервале 11,5–13*10⁶, К⁻¹ [4].

Электрохимическую активность электродов на основе полученных материалов исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0,01–300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 30 мВ. В качестве основы для изготовления симметричных ячеек использовали электролит состава Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC). Значения поляризационного сопротивления R_p при температуре 850 °С приведены в таблице 2. С увеличением содержания меди в системах наблюдается уменьшение R_p до содержания меди $x = 0,2$. По данным ТГА в составах с медью систематически снижается δ , что снижает подвижность кислорода [2], что в свою очередь может приводить к снижению электрохимической активности электродов при больших содержаниях меди. Минимальные значения поляризационного сопротивления получены для системы PCNCO.

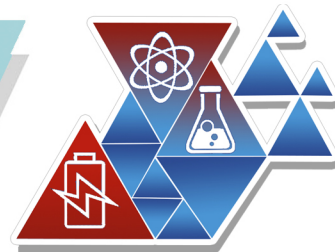


Таблица 2. Поляризационное сопротивление при температуре 850°C электродных материалов в Ом*см².

y	0,0	0,2	0,4
PCNCO	0,62	0,28	0,34
LCNCO	2,32	1,10	1,82
NCNCO	2,48	1,28	1,56

В этой работе были получены сложные оксиды со структурой Раддлсдена–Поппера $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{La}, \text{Nd}$; $x = 0,3, 0,4$; $y = 0,0, 0,2, 0,4$). Установлено, что общая проводимость для систем уменьшается с добавлением меди, а электрохимическая активность наоборот увеличивается. При сравнении рядов лантаноидов наилучшими свойствами обладает $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($y = 0,2$). Дальнейшее уменьшение поляризационного сопротивления данного электрода было достигнуто путем применения оксидного коллектора состава $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 + 3$ масс. % CuO , обладающего высокой проводимостью (до 200 См/см при пористости в 50 % [6]) и обеспечивающего равномерное распределение тока по всему образцу в ячейке с прижимными контактами. Значение поляризационного сопротивления для двухслойного электрода $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_4 / \text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 + 3$ мас. % CuO составило 0,19 и 1,82 при 850 и 700 °C, соответственно.

Результаты, представленные в данной работе, подтверждают, что материалы с содержанием меди до 20 мол.% являются перспективными электродами как для высокотемпературных, так и среднетемпературных ТОТЭ. Разработанный двухслойный электрод может применяться при масштабировании ТОТЭ, поскольку оксидный коллектор, обладающий высокой проводимостью при высокой пористости, позволяет добиться уверенного токосъема с электродов большой площади.

Список литературы

1. *Park E.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. V. 39. P. 1463–1475.
2. *Adler S.B.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 14791–4843.
3. *Filonova E.A., Pikalova E.Y., Maksimchuk T.Y. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 17037–17050.
4. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // Rus. Chem. Rev. 2021, V. 90 (6), P. 703–749.
5. *Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Kolchugin A.A. et al.* // Proc. Engin. 2014. V. 98. P. 105–110.