

.....  
**Лантан-барий содопирование как способ  
оптимизации свойств никелитов празеодима  
в качестве воздушных электродов твердооксидных  
топливных элементов\***

**Тарутин А.П.<sup>1,2</sup>, Д. А. Медведев<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>Уральский федеральный университет*

*им. первого Президента России Б. Н. Ельцина*

*<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*

.....

Топливные элементы на протонпроводящих электролитах (ТОТЭ-Н<sup>+</sup>) на текущий момент являются одними из наиболее перспективных устройств для водородной энергетики. Особенностью ТОТЭ-Н<sup>+</sup>, по сравнению с их кислородпроводящими аналогами, является их относительно невысокая рабочая температура (500–700 °С), что благоприятно отражается на сроке их службы. Однако снижение температуры приводит к замедлению кинетики электрохимических процессов и осложнению ионной диффузии через объем электродных слоев. Поэтому внимание исследователей направлено на получение высокоактивных электродных материалов, сохраняющих приемлемую электрохимическую активность при пониженных температурах. Примером таких материалов является семейство сложных оксидов на основе Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>. Их привлекательные функциональные свойства делают их перспективными электродными материалами. Однако при совместном использовании катодных материалов на основе Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> с электролитами на основе Ba(Сe, Zr)O<sub>3-δ</sub> протекает диффузия катионов Ba<sup>2+</sup>, что приводит к появлению таких низкопроводящих фаз, как NiO, Pr<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>, и ZrO<sub>2</sub>, что негативно отражается на долговечности этих устройств. Предварительное внедрение бария в структуру Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> позволяет существенно замедлить данный процесс, а также увеличить общую проводимость за счет увеличения концентрации электронных дырок [1]. Дальнейшая оптимизация функциональных свойств никелитов празеодима возможна благодаря изовалентному допированию

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21–73–10004).

лантаном. Это может обеспечить улучшение термомеханических и электрохимических свойств без значительного влияния на другие характеристики.

Целью настоящей работы является оптимизация функциональных свойств  $\text{Pr}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$  в качестве воздушных электродов ТОТЭ за счет внедрения лантана в подрешетку празеодима. Однофазные образцы  $\text{Pr}_{1,8-x}\text{La}_x\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$  (где  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ ) были получены цитрат-нитратным методом синтеза с последующим двухстадийным отжигом при температуре 1050 °С. Для всех полученных образцов изучали их кристаллическую структуру (РФА), общую проводимость в воздушной среде (четырёхзондовый метод), термомеханическое поведение (дилатометрия), электрохимическую активность по отношению к кислороду (электрохимическая импедансная спектроскопия на симметричных ячейках).

Все полученные образцы являются однофазными и обладают слоистой структурой Раддлсдена — Поппера 1-го порядка. Все керамические образцы обладают также приемлемыми коэффициентами термического расширения ( $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), слабо зависящими от концентрации лантана. Путем замещения празеодима лантаном удалось увеличить общую проводимость материалов от  $\sim 100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $x = 0$  до  $\sim 140 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  для образца  $x = 0,6$ . Кроме того, наблюдалось снижение поляризационных сопротивлений электродов на основе  $\text{Pr}_{1,8-x}\text{Ba}_{0,2}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ . Так, для образца  $x = 0$  поляризационное сопротивление при 600 °С составляет  $\sim 1,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , а для образца  $x = 0,6$  в аналогичных условиях снижено на  $\sim 15\%$  (рис. 1). Таким образом было установлено, что со-допирование лантаном и барием является перспективным методом оптимизации функциональных свойств никелитов празеодима для их дальнейшего применения в качестве воздушных электродов ТОТЭ-Н.

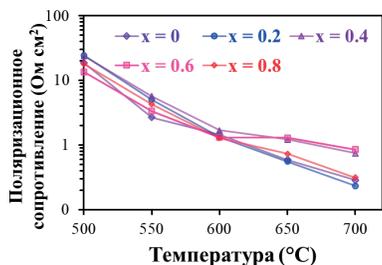
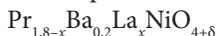


Рис. 1. Температурные зависимости поляризационного сопротивления симметричных ячеек с электродами составов



## Литература

1. Ba-doped  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  electrodes for proton-conducting electrochemical cells. Part 1: Structure, mechanical, and chemical properties / A. P. Tarutin, N. A. Danilov, A. A. Kalinin, A. A. Murashkina et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. № 48. 22531–22544.

---

### **Перспективные электроды для ТОТЭ на основе модифицированного феррита бария: аспекты химической устойчивости\***

Л. Р. Тарутина<sup>1,2</sup>, А. П. Тарутин<sup>1,2</sup>, И. А. Старостина<sup>1,2</sup>,  
Г. Н. Старостин<sup>1,2</sup>, Д. А. Медведев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
<sup>2</sup>Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

---

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) привлекают большое внимание по причине возрастающего спроса на чистую и возобновляемую энергию. Коммерческое использование популярных кислород-ионных ТОТЭ ограничено из-за дороговизны функциональных составляющих и высоких рабочих температур. Актуальным становится использование среднетемпературных протонпроводящих ТОТЭ–H<sup>+</sup>. Остается актуальной проблемой поиск катодных материалов для ТОТЭ–H<sup>+</sup>, сочетающих приемлемые значения термического коэффициента линейного расширения, химическую стабильность и низкие поляризационные сопротивления. В представленной работе всесторонне исследуется химическая стабильность перспективных электродных материалов состава  $\text{BaCe}_{0,7-x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,5; 0,6; 0,7$ ; BCZYFx) в агрессивных средах, приближенных к рабочим условиям. Кроме того, исследовано хими-

---

\* Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов № СП-210.2022.1.