

*А. П. Тарутин<sup>1,2</sup>, Ю. Г. Лягаева<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

e-mail: vanomass333@gmail.com

**ОПТИМИЗАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ  
ТОТЭ-Н<sup>+</sup> НА ОСНОВЕ НИКЕЛИТА НЕОДИМА С ПОМОЩЬЮ  
АКЦЕПТОРНОГО ДОПИРОВАНИЯ\***

Разработка автономных высокомошных энергоустановок вызывает интерес, поскольку они могут производить электроэнергию в регионах, труднодоступных для монтажа электросетей. Использование электрогенераторов в удаленных участках является востребованным для многих сфер деятельности человека. Примером малогабаритных и высокомошных энергоустановок являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Они характеризуются высокой эффективностью работы и практически полным отсутствием вредных выбросов, таких как CO, NO, NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Важным недостатком ТОТЭ является то, что высокие рабочие температуры (800–1000 °С) ограничивают срок службы этих устройств из-за быстрых темпов деградации характеристик. Для снижения рабочей температуры можно использовать замену традиционных кислородионных электролитов на их протонпроводящие аналоги (ТОТЭ-Н<sup>+</sup>). В качестве наиболее перспективных протонпроводящих электролитов можно выделить группу сложных оксидов на основе церато-цирконатов бария. Их использование в ТОТЭ позволяет снизить рабочую температуру до целевого диапазона 500–700 °С. Однако в этом температурном диапазоне эффективность работы воздушных электродов значительно падает из-за замедленной кинетики электродных процессов. Решением данной проблемы может являться разработка воздушных электродов, эффективных при пониженных температурах. Примером оксидных систем, обладающих высокой электрохимической активностью,

---

\* © Тарутин А. П., Лягаева Ю. Г., Медведев Д. А., 2020

можно выделить никелиты неодима  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Эти соединения обладают большими значениями смешанной ионно-электронной проводимости, низкими значениями термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) и низкой поляризацией при использовании их в качестве электродов для ячеек на основе церато-цирконатов бария. Но их химическая совместимость с электролитами изучена достаточно слабо. Из-за химического взаимодействия смежных функциональных слоев в области их контакта могут формироваться низкопроводящие фазы, оказывая негативное влияние на мощностные характеристики ТОТЭ-Н<sup>+</sup>. Одним из способов снизить катионную диффузию между электролитом на основе церато-цирконата бария и электродом на основе никелита неодима является допирование последнего барием с целью снижения градиента химического потенциала этого элемента в контактирующих фазах.

Целью данной работы является оптимизация функциональных характеристик электродов ТОТЭ-Н<sup>+</sup> на основе никелита неодима с помощью допирования барием. Для выполнения поставленной цели цитрат-нитратным методом синтеза были приготовлены однофазные оксиды состава  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , где  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ . Для полученных материалов были изучены их кристаллическая структура (РФА и метод Ритвельда), абсолютное содержание кислорода (термогравиметрия в водородсодержащей среде), термомеханические (дилатометрия) и электротранспортные (общая проводимость) свойства. Также были измерены их поляризационные характеристики, используя симметричные ячейки. Химическое взаимодействие было изучено для смеси  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Dy}_{0,2}\text{O}_{2,9}$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , которую прокаливали при 1250 °С в течение 2 ч с последующим РФА и уточнением полученных данных методом Ритвельда.

В результате проделанной работы установлено, что оксиды являются изоструктурными  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  и принадлежат семейству фаз Раддлесдена – Поппера. Составы с  $x < 0,2$  обладают орторомбической структурой, но для  $x \geq 0,2$  структура меняется на тетрагональную. Содержание сверхстехиометрического кислорода закономерно снижается от 0,155 до 0,032 для  $x = 0$  и 0,4 соответственно,

что связано с проведением акцепторного допирования. По данным дилатометрии установлено, что допирование приводит к повышению усредненных значений ТКЛР от 13,5 до  $14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $x = 0$  и 0,4 соответственно. Для состава  $x = 0$  наблюдается резкое снижение значений ТКЛР в диапазоне температур 500–550 °С, что, как предполагается, связано с проявлением обратимого фазового перехода. Для образцов  $x \geq 0,1$  такого эффекта не наблюдается. Проводимость всех материалов составляет около  $100 \pm 10 \text{ См/см}$ , что является достаточным уровнем для их использования в качестве катодов ТОТЭ-Н<sup>+</sup>. Поляризационное сопротивление электрода состава  $x = 0,1$  снижается в шесть раз по сравнению с недопированным, однако при большей концентрации допанта сопротивление возрастает практически до исходных значений. При исследовании химического взаимодействия экспериментально подтверждено, что допирование барием в небольших концентрациях препятствует образованию примесных фаз (рис. 1). При больших концентрациях происходит формирование Ва-обогащенных фаз, таких как  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_{5+\delta}$ .

В результате проведенной работы можно заключить, что модификация никелита неодима щелочноземельным элементом в малых концентрациях является эффективным направлением для оптимизации практически всех изученных функциональных свойств.

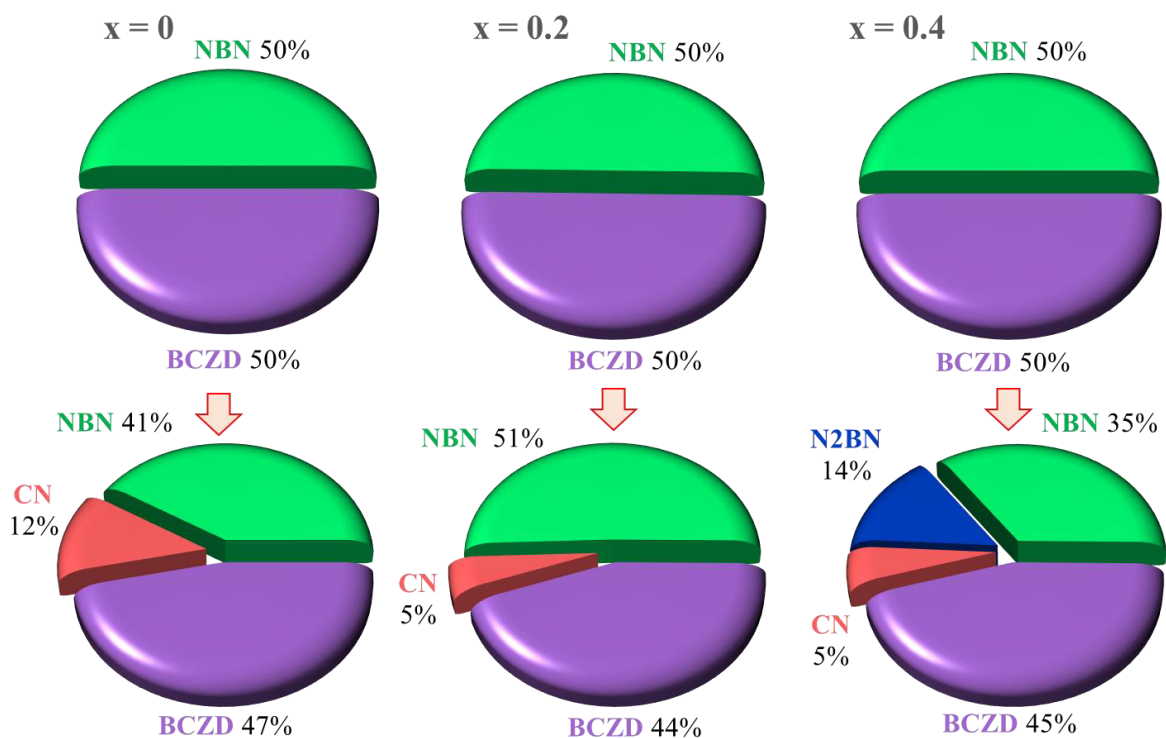


Рис. 1. Массовое содержание фаз в исходных (вверху) и отожженных при 1250 °С в течение 2 ч (внизу) смесях  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  +  $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Dy}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ .

Обозначения: NBN –  $\text{Nd}_{2-\alpha}\text{Ba}_\alpha\text{NiO}_{4+\delta}$ ; BCZD –  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr},\text{Dy})\text{O}_{3-\delta}$ ; CN –  $(\text{Ce},\text{Nd},\text{Zr})\text{O}_{2-\gamma}$ ; N2BN –  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_{5+\delta}$

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-20063.*