

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Колчина Людмила Михайловна

**Синтез и высокотемпературные свойства
многокомпонентных купратов –
перспективных катодных материалов для
твердооксидных топливных элементов**

Специальности: 02.00.01 – неорганическая химия
02.00.21 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
член-корр. РАН, проф. Антипов Е.В.
к.х.н., доц. Мазо Г.Н.

Москва – 2017

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1. Твердооксидные топливные элементы: принцип работы, функциональные материалы и развитие.....	9
1.1.1. Твердые электролиты	11
1.1.2. Анодные материалы	16
1.2. Электрохимическое восстановление кислорода на катоде ТОТЭ	19
1.3. Катодные материалы	23
1.3.1. Манганиты.....	26
1.3.2. Кобальтиты.....	28
1.3.3. Ферриты.....	32
1.3.4. Никелаты	34
1.3.5. Купраты	36
1.4. Заключение.....	46
Глава 2. Экспериментальная часть.....	48
2.1. Синтез сложных оксидов	48
2.1.1. Исходные реагенты	48
2.1.2. Методика твердофазного синтеза	48
2.1.3. Методика криохимического синтеза	49
2.1.4. Методика цитратного синтеза.....	50
2.2. Методы исследования полученных веществ	51
2.2.1. Порошковая рентгеновская дифракция.....	51
2.2.2. Высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция.....	51

2.2.3. Иодометрическое титрование	51
2.2.4. Термический анализ	52
2.2.5. Дилатометрия	52
2.2.6. Растровая электронная микроскопия	52
2.2.7. Реакционная способность по отношению к твердому электролиту....	53
2.3. Электрохимические методы исследования.....	53
2.3.1. Четырехконтактный метод измерения проводимости.....	53
2.3.2. Метод импедансной спектроскопии	54
2.4. Испытание твердооксидных топливных ячеек.....	55
2.4.1. Изготовление твердооксидных топливных ячеек	55
2.4.2. Исследование мощностных характеристик	57
Глава 3. Результаты и обсуждение	59
3.1. Синтез сложных оксидов	59
3.2. Термогравиметрический анализ.....	66
3.3. Коэффициенты термического расширения.....	70
3.4. Совместимость с твердыми электролитами.....	76
3.5. Проводимость купратов.....	82
3.6. Электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода	94
3.7. Синтез купратов с использованием методов «мягкой химии».....	103
3.8. Влияние микроструктуры электродов на их электрохимические характеристики.....	108
3.9. Характеристики ТОТЭ с катодами на основе купратов	110
Выводы.....	117
Список литературы	117

Введение

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день задачи, связанные с разработкой и внедрением возобновляемых источников электрической энергии, приобретают большую значимость вследствие постоянного роста ее потребления. В этой связи способы производства электроэнергии, заключающиеся в непосредственном преобразовании химической энергии топлива в электричество, привлекают значительное внимание [1]. Такой принцип высокоэффективной генерации электроэнергии реализуется при использовании топливных элементов.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются в качестве как стационарных, так и мобильных источников энергии. Высокие рабочие температуры (800-1000 °С) определяют их особые преимущества, такие как возможность использования различных видов топлива и более дешевых оксидных электрокатализаторов (электродных материалов), не содержащих элементы платиновой группы. Основной задачей, которую необходимо решить на пути их успешного внедрения, является снижение рабочей температуры таких устройств до 500-800 °С, что позволит использовать более дешевые коммутационные материалы, а также будет способствовать увеличению срока службы ТОТЭ. Однако в результате снижения рабочей температуры происходит увеличение омических и поляризационных потерь, в первую очередь, на катоде. Использование новых катодных материалов может позволить снизить поляризационные потери на катоде, обусловленные снижением кинетики реакции восстановления кислорода [2].

К настоящему моменту в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ предложено множество различных материалов на основе сложных оксидов со структурой перовскита или производными от нее, которые являются эффективными электрокатализаторами реакции восстановления кислорода. Однако предложенные катодные материалы по совокупности свойств не в

полной мере соответствуют требованиям и нуждаются в усовершенствовании. Предполагается, что купраты редкоземельных элементов (РЗЭ), легированные катионами щелочноземельных элементов (ЩЗЭ), со структурами, родственными структуре перовскита, могут рассматриваться в качестве катодных материалов ТОТЭ. При этом следует отметить, что исследования высокотемпературных физико-химических свойств купратов, в которых катион меди имел различное координационное окружение, в приложении к электродным материалам были не систематическими. Таким образом, комплексное исследование купратов РЗЭ позволит сделать выводы о перспективности их применения в электрохимических устройствах, что обуславливает **актуальность данной работы.**

Основной **целью** настоящей работы является установление взаимосвязи между химическим составом, типом кристаллической структуры и высокотемпературными физико-химическими свойствами сложных оксидов меди для определения возможности их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. синтез однофазных образцов купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам:

- со слоистой структурой, в которой медь имеет плоскоквадратное окружение (структурный тип Т', составы $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $x = 0.05; 0.10; 0.15$; $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$, $x = 0.05; 0.10; 0.20; 0.30$);
- со слоистой структурой, в которой медь имеет октаэдрическое окружение (структурный тип Т, составы $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$, $x = 0.2; 0.4$);
- с каркасной анион-дефицитной структурой перовскита (структурный тип 415, состав $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$);
- со слоистой анион-дефицитной структурой перовскита (структурный тип 336, составы $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ и Nd ; $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $x = 0.375; 0.75$);

2. определение области кислородной нестехиометрии и выявление возможных фазовых превращений купратов РЗЭ при нагревании до 950 °С;

3. исследование химического взаимодействия купратов РЗЭ с твердыми электролитами $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM);

4. установление влияния состава и кристаллической структуры на термическое расширение и проводимость купратов РЗЭ;

5. изготовление симметричных электрохимических ячеек электрод/твердый электролит/электрод и оценка поляризационного сопротивления границы электрод/твердый электролит;

6. демонстрация возможности использования наиболее перспективных составов в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Научная новизна работы формулируется в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. впервые изучены высокотемпературные физико-химические свойства купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам: Т', Т, 415 и 336; показано влияние химического состава (природы редкоземельного элемента и допанта, а также степени замещения) на их термическое расширение, проводимость и электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода;

2. определены перспективные составы для использования в качестве катодных материалов ТОТЭ, а именно: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; впервые показана возможность использования данных купратов в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Практическая значимость работы

На основании анализа высокотемпературных физико-химических свойств исследованных купратов РЗЭ выявлены наиболее перспективные составы для возможного практического использования, а также показана возможность их применения в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: № 16-38-00299_мол_а; № 15-38-20247_мол_а_вед; № 14-08-01260_а).

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств объектов исследования – синтезированных однофазных образцов купратов РЗЭ.

Публикации и апробация работы

По материалам диссертационной работы опубликована 21 работа, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 17 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 10-ая Международная Конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014); XII и XIII Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии (Звенигород, 2014, 2015); Международный молодежный форум «Ломоносов – 2015» (Москва, 2015); V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2015); 3-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015); 15th European Conference on Solid State Chemistry (Вена, Австрия, 2015); VII научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2016); III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2016); 13-е Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); 6th EuCheMS Chemistry Congress (Севилья, Испания, 2016).

Личный вклад автора

В основу диссертации положены результаты научных исследований, полученные непосредственно автором или при ее участии в период 2014-2017 гг. Автор принимала непосредственное участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, подборе и анализе литературных данных по теме работы. Ею осуществлен синтез и проведена аттестация физико-химических свойств исследуемых соединений, обработка и интерпретация полученных научных результатов. Ряд инструментальных исследований выполнен при участии сотрудников Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова: Великодного Ю.А., Истомина С.Я., Казакова С.М., Петухова Д.И., Шаталовой Т.Б., Шляхтина О.А. Часть экспериментального материала получена на экспериментальных установках Института проблем химической физики РАН при участии Лыскова Н.В. и Галина М.З., а также Института физики твердого тела РАН при участии Бредихина С.И. и Федотова Ю.С. При этом автор непосредственно принимала участие в подготовке и проведении измерений, а также обработке экспериментальных данных.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 134 страницах машинописного текста, иллюстрирована 55 рисунками, 6 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 169 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Твердооксидные топливные элементы: принцип работы, функциональные материалы и развитие

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) представляет собой электрохимическую ячейку, на электродах которой отдельно протекают реакции электрохимического окисления топлива и восстановления кислорода, в результате чего осуществляется выработка электрической энергии [1, 2]. Схема топливной ячейки показана на Рис. 1.

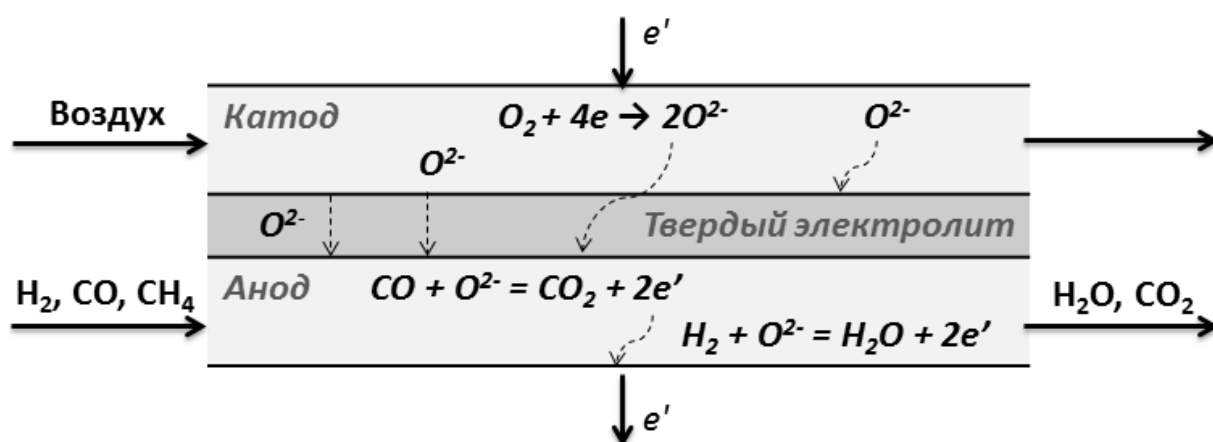


Рис. 1. Схема единичной топливной ячейки и некоторые электрохимические реакции, протекающие при ее работе.

На катод топливной ячейки подается окислитель, как правило, используется воздух. В том случае, когда к топливной ячейке подключается внешняя нагрузка, то есть электрическая цепь замкнута, на катоде протекает реакция электрохимического восстановления молекулярного кислорода с образованием ионов кислорода. Далее происходит их перенос к аноду через твердоэлектролитную мембрану, разделяющую газové пространства катода и анода. На аноде протекает реакция окисления топлива – водорода или монооксида углерода; в некоторых случаях используется реакция окисления углеводородов без предварительной их конверсии в синтез-газ [3-5].

Электродвижущую силу (ЭДС) единичной топливной ячейки можно рассчитать согласно уравнению Нернста. Если в качестве топлива

используется чистый водород, а в качестве окислителя – воздух, то рассчитанное значение напряжения топливной ячейки составляет ~ 1 В при 1000 °С. Однако, как правило, в указанных условиях рабочее напряжение составляет $0.6-0.7$ В [6]. Потери мощности в топливном элементе, главным образом, происходят за счет омических потерь при протекании электрического тока i через электролит (iR), а также поляризационных потерь (η), которые, по большей части, складываются из поляризационных потерь на аноде (η_a) и катоде (η_k).

$$\eta = \sum_i \eta_i \approx \eta_a + \eta_k + iR$$

Целый ряд преимуществ делает ТОТЭ перспективными источниками электрической энергии в области стационарной энергетики [7, 8]. В качестве основных достоинств ТОТЭ следует выделить высокую эффективность генерации электрической энергии (коэффициент полезного действия достигает $55-65$ % и может быть повышен в гибридных установках при утилизации, так называемого, «выхлопного тепла»). В ТОТЭ возможно использование различных видов топлива. Кроме того, топливная ячейка, в отличие от газовых турбин и двигателей внутреннего сгорания, не содержит движущихся элементов, что позволяет поддерживать низкий уровень шума. Модульный принцип конструкции позволяет варьировать мощность таких устройств в широких пределах: от кВт до МВт [9]. Стоит отметить, что в настоящее время на рынке представлены ТОТЭ, в большинстве случаев, работающие в высокотемпературном интервале $850-1000$ °С [6, 10]. Повышение их коммерческой привлекательности требует снижения рабочей температуры. Это должно позволить увеличить срок эксплуатации этих устройств, а также дать возможность использования более дешевых коммутационных материалов [11].

Снижение рабочей температуры ТОТЭ, как отмечалось выше, дает множество преимуществ, но, вместе с тем, оно приводит к росту омических и поляризационных потерь, поскольку перенос ионов кислорода и реакция

восстановления молекулярного кислорода являются термоактивационными процессами [1, 12, 13]. Именно поэтому поиск новых материалов электродов и электролита, а также совершенствование технологий их изготовления являются важными задачами развития ТОТЭ.

1.1.1. Твердые электролиты

При создании топливной ячейки определяющим фактором является выбор твердого электролита. Прежде всего, это связано с агрессивными условиями функционирования электролита и, соответственно, жесткими требованиями, предъявляемыми к этому материалу. Подбор остальных функциональных материалов осуществляется с учетом их совместимости с материалом электролита, поэтому выбор этого функционального элемента ТОТЭ является крайне важным [13]. В топливной ячейке электролит выполняет функцию разделения газовых потоков на аноде и на катоде, следовательно, этот материал должен быть пригоден для изготовления газоплотной мембраны, устойчивой как в восстановительной ($p_{O_2} \approx 10^{-26}$ атм), так и в окислительной атмосферах ($p_{O_2} \approx 0.2$ атм). Для эффективной работы ТОТЭ необходимо, чтобы электролит обладал высокой кислород-ионной ($> 10^{-3}$ См·см⁻¹) и низкой электронной проводимостью [5]. В случае электролит-поддерживающей конструкции топливной ячейки мембрана должна обладать достаточной механической прочностью [14].

К настоящему времени предложено несколько групп твердых электролитов, различных по своим физико-химическим характеристикам. Это дает возможность варьировать рабочую температуру ТОТЭ в широком интервале (500-1000 °С) [15]. Стоит также отметить, что электролиты, используемые в ТОТЭ, могут представлять собой как однослойные, так и многослойные мембраны, которые различаются по химическому составу и механическим свойствам с анодной и катодной сторон [13]. Ниже будут рассмотрены некоторые наиболее значимые твердые электролиты.

Кристаллическая структура твердых электролитов

Среди большого многообразия кислород-ионных проводников лишь немногие сложные оксиды могут в достаточной мере удовлетворять жестким требованиям, предъявляемым к твердым электролитам ТОТЭ. Как правило, такие оксиды содержат катионы большого радиуса, для которых не характерно проявление большого числа степеней окисления во избежание повышения электронной составляющей проводимости. Ионы кислорода в структуре таких оксидов должны быть подвижны. Таким образом, структура должна содержать достаточное количество вакансий или каналов проводимости для обеспечения быстрой миграции ионов кислорода [5, 14, 16]. Кристаллические структуры некоторых наиболее часто рассматриваемых представителей твердых электролитов ТОТЭ показаны на Рис. 2.

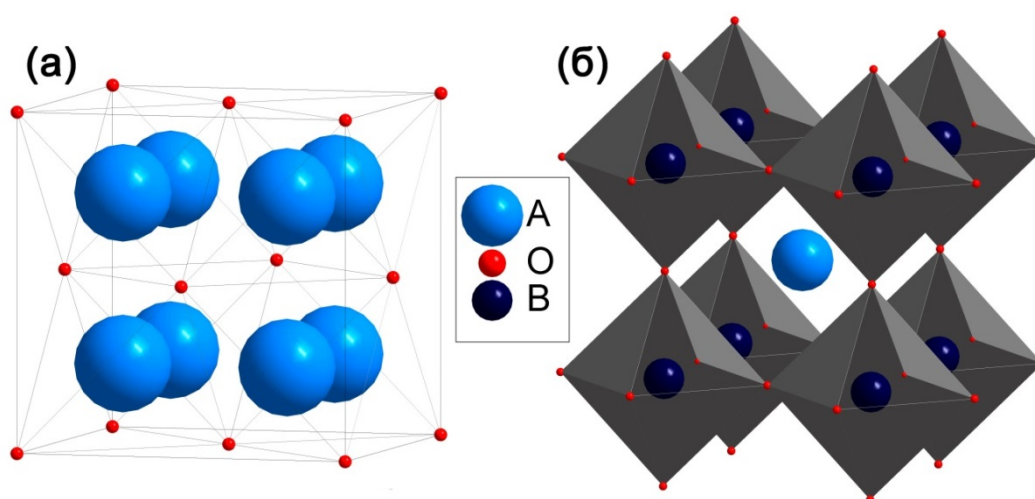


Рис. 2. Кристаллические структуры наиболее часто встречающихся твердых электролитов ТОТЭ: (а) – структурный тип флюорита (AO_2); (б) – структурный тип перовскита (ABO_3).

Структуру типа флюорита (Рис. 2(а)) можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, в которой анионы (в рассматриваемом случае – O^{2-}) заполняют все тетраэдрические пустоты. Яркими представителями твердых электролитов, относящиеся к данному структурному типу, являются сложные оксиды на основе ZrO_2 и CeO_2 .

Исторически развитие кислород-ионных проводников началось с использования кубической модификации диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия [14, 17]. К настоящему времени показано, что кубическая модификация ZrO_2 может быть стабилизирована за счет образования твердого раствора с трехвалентными редкоземельными элементами $ZrO_2-Ln_2O_3$ или с двухвалентными щелочноземельными катионами ZrO_2-AO [14]. Отмечается, что лучшие характеристики достигаются при легировании ZrO_2 катионами с радиусами близкими к Zr^{4+} $r(VIII) = 0.84 \text{ \AA}$, например, оксидом скандия (Sc^{3+} $r(VIII) = 0.87 \text{ \AA}$) [15, 18]. Однако в настоящее время одним из наиболее широко распространенных материалов твердого электролита все же остается состав $ZrO_2 - Y_2O_3$ (8 мол. %), YSZ, благодаря его химической стабильности в условиях работы ТОТЭ и меньшей стоимости Y_2O_3 по сравнению со Sc_2O_3 . Твердые электролиты на основе ZrO_2 отличаются устойчивостью даже при высоких температурах ($T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) [16].

Другими широко распространенными твердыми электролитами, относящимися к структурному типу флюорита, являются оксиды с общей формулой $Se_{1-x}M_xO_{2-\delta}$, где $M = Ln, Ca, Mg$ [15]. Различные легирующие добавки используются не только для увеличения ионной проводимости SeO_2 , но также для улучшения его спекаемости и повышения стабильности в восстановительной атмосфере анодных газов [16].

Еще одним классом твердых электролитов, привлекающих к себе внимание исследователей в области ТОТЭ, являются сложные оксиды висмута [13]. Интерес в этом отношении представляет гранцентрированная кубическая модификация $\delta-Vi_2O_3$, которая образуется из низкотемпературной моноклинной фазы $\alpha-Vi_2O_3$ при $729 \text{ }^\circ\text{C}$ и является устойчивой до температуры плавления $824 \text{ }^\circ\text{C}$. Структура δ -фазы характеризуется сильным разупорядочением, ее можно рассматривать как производную от структуры флюорита $ViO_{1.5}\square_{0.5}$ (рис.2(a)), в которой 25 % позиций анионов являются вакантными, что устраняет необходимость легирования с целью создания

дополнительных вакансий в структуре [15]. δ -модификация может быть стабилизирована при введении двух- (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}), трех- (Y^{3+} , Ln^{3+}) или поливалентных катионов (Te^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+}). Наилучшая совокупность термической устойчивости и кислород-ионной проводимости была достигнута для состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.20}$ [15]. Ограничением применимости таких материалов является узкий температурный интервал устойчивости высокопроводящей δ -модификации, а также низкая устойчивость фаз на основе оксида висмута в восстановительной атмосфере.

Сложным оксидам, относящимся к структурному типу перовскита (рис. 2(б)), условно можно приписать формулу ABO_3 . При этом их структуру можно представить как трехмерный каркас, образованный октаэдрами BO_6 , которые соединяются между собой вершинами; кубооктаэдрические пустоты в нем занимают катионы А. В качестве А-катионов, как правило, выступают низзарядные катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов; их размер сопоставим с размерами иона кислорода O^{2-} . Позиции В занимают катионы, для которых характерно октаэдрическое окружение [19].

К структурному типу перовскита относятся твердые электролиты на основе галлата лантана состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM). Легирование в позиции лантана и галлия обусловлено необходимостью создания вакансий в кислородной подрешетке с целью повышения ионной проводимости. Как правило, основной легирующей примесью в позиции галлия является Mg ($y = 0.15-0.2$), но также могут использоваться небольшие добавки Co, Fe или Ni [14]. Отмечается, что галлаты подвержены деградации при высоких температурах ($\sim 1000^\circ\text{C}$): происходят существенные изменения фазового состава на поверхности электролита вследствие летучести Ga_2O в атмосфере влажного водорода. При этом на поверхности наблюдается образование электрохимически неактивных фаз $\text{La}(\text{OH})_3$ и LaSrGaO_4 . Применение электролитов на основе галлата лантана возможно в среднетемпературном интервале $550-800^\circ\text{C}$ [5, 16].

Сравнение проводимости твердых электролитов

Выбор наиболее подходящего твердого электролита осуществляется с учетом предполагаемой рабочей температуры и конструкции топливного элемента, немаловажным фактором является ионная проводимость. На Рис. 3. приведены температурные зависимости кислород-ионной проводимости некоторых твердых электролитов в высоко- и среднетемпературном интервале [1, 16].

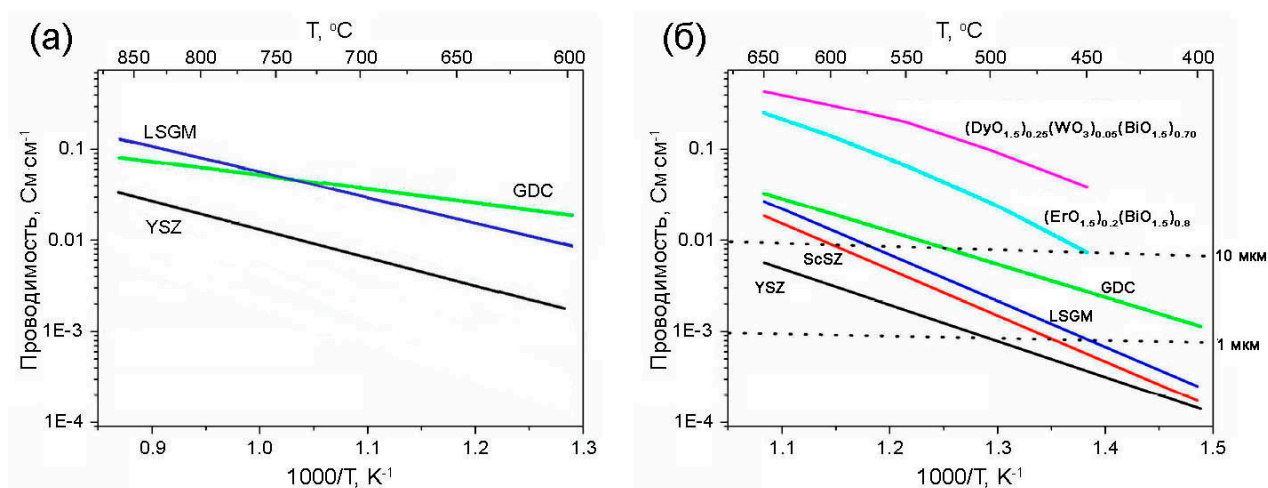


Рис. 3. Кислород-ионная проводимость некоторых твердых электролитов в температурном интервале (а) – 600-850 °С [16]; (б) – 400-650 °С, пунктирными линиями показаны величины проводимости, при которых удельное сопротивление электролита составляет $< 0.1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при толщине 1 мкм и 10 мкм [1].

Так, в области высоких температур (800-1000 °С) предпочтение отдается твердым электролитам на основе диоксида циркония, что обусловлено их высокой химической стабильностью [15]. Проводимость $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ составляет $2 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800 °С (Рис. 3(а)), однако для снижения омических потерь при более низких температурах (500-800 °С) требуется электролит с большей ионной проводимостью. В этом отношении успешным конкурентом может являться $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$, кислород-ионная проводимость которого достигает $10^{-1} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800 °С [5, 14, 16].

Несмотря на достаточно высокие значения ионной проводимости (Рис. 3), использование электролитов на основе диоксида церия оказывается затруднено при температурах 700-1000 °С по причине частичного восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} в атмосфере анодных газов, что делает значимым вклад электронной проводимости таких оксидов и снижает эффективность работы топливной ячейки. Однако при понижении температуры < 650 °С восстановление церия практически не происходит, что дает возможность для практического применения таких электролитов в виде однослойной мембраны [16].

Как следует из рис. 3(а), значения ионной проводимости электролитов на основе диоксида церия и галлата лантана сопоставимы в высокотемпературной области. Проводимость $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ достигает $10^{-1} \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800 °С [5], что также близко к соответствующим значениям для $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$. Таким образом, для работы в области средних температур на выбор твердого электролита значительное влияние оказывает его химическая стабильность в условиях работы ТОТЭ и реакционная способность по отношению к материалам электродов.

Нельзя не отметить рекордные значения кислород-ионной проводимости, полученные для сложных оксидов на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Рис. 3(б)). Эти материалы, благодаря высокой проводимости, должны иметь огромный потенциал для применения в ТОТЭ, однако они имеют существенные недостатки, связанные со стабильностью при низком парциальном давлении кислорода и летучестью висмута уже при относительно низких температурах [14]. Тем не менее, сообщается о возможности использования таких материалов в двухслойных твердоэлектролитных мембранах [13].

1.1.2. Анодные материалы

Высокая производительность анода является необходимым условием эффективной работы ТОТЭ. В этой связи, к материалу анода предъявляются

следующие требования: высокая электронная и ионная проводимость ($> 1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), каталитическая активность в реакции окисления топлива, устойчивость в восстановительной атмосфере, а также совместимость с другими компонентами ТОТЭ [20]. Подбор однофазного материала, в достаточной мере удовлетворяющего всем представленным требованиям, является непростой задачей. Однако композитные или металлокерамические материалы могут успешно сочетать в себе необходимые свойства. В настоящее время одним из наиболее часто используемых анодных материалов ТОТЭ является кермет на основе никеля и диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, хотя при использовании углеродсодержащего топлива возникают затруднения, связанные с зауглероживанием никелевого катализатора [20, 21].

Исследования в области анодных материалов ТОТЭ направлены как на повышение стабильности и эффективности работы уже существующих материалов, так и разработку новых, отличающихся толерантностью к сероуглеводородам и образованию различных форм углерода на поверхности катализатора [20-25]. Отдельное внимание уделяется вопросу использования углеводородов в качестве топлива напрямую, без дополнительной стадии их конверсии в синтез-газ [25].

Предложенные к настоящему времени анодные материалы условно можно разделить на три группы: Ni-керметы, Cu-керметы и оксидные материалы [22]. Рассмотрим некоторые особенности этих групп анодных материалов.

Никель-содержащие керметы представляют собой композитные материалы, в состав которых входит никель, который выступает в качестве катализатора реакции окисления топлива и электронного проводника, и оксидная фаза – кислород-ионный проводник, как правило, ZrO_2 , стабилизированный иттрием или скандием, также используется CeO_2 , легированный гадолинием или самарием. Аноды на основе $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ являются одними из наиболее широко распространенных,

благодаря малой величине поляризационных потерь, а также стабильности их характеристик при использовании водорода в качестве топлива [21, 25]. Однако, как известно [22], никель является хорошим катализатором роста углеродных нано-трубок и вискероов, следовательно, при использовании углеводородного топлива срок службы такого анода значительно снижается. Для решения этой проблемы предлагаются различные подходы, одним из которых является снижение рабочей температуры ТОТЭ: например, при использовании метана образование различных форм углерода оказывается термодинамически невозможно в температурном интервале 550-650 °С [22, 24].

Медь-содержащие керметы. Во избежание образования углерода на аноде было предложено заменить никель другим металлом, не обладающим каталитической активностью для роста углеродных вискероов. Несмотря на то, что благородные металлы обладают требуемыми качествами, медь оказалась более подходящим кандидатом благодаря относительно низкой стоимости и низкой каталитической активности в реакции образования углерода. Вероятно, преимущества Cu-содержащих керметов на этом ограничиваются, поскольку медь также является плохим катализатором реакции полного окисления топлива, а низкие температуры плавления оксидов CuO ($T_{пл} = 1201$ °С) и Cu₂O ($T_{пл} = 1235$ °С) вызывают необходимость изменения отработанного технологического процесса, который традиционно применяется при создании анодов с использованием NiO ($T_{пл} = 1984$ °С). Тем не менее, неоспоримым достоинством таких материалов является стабильность их характеристик при использовании углеводородного топлива [22, 23].

Оксидные материалы. Некоторые сложные оксиды также могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к анодным материалам ТОТЭ. Такие оксиды чаще всего относятся к структурным типам флюорита (Ce_{1-x}Ln_xO_{2-δ}, Ln = La-Gd), пирохлора (Gd₂Mo_xTi_{2-x}O₇), перовскита (La_{1-x}M_xCr_{1-y}M'_yO₃; La_{1-x}M_xTiO₃, M = Ca, Sr, Ba, M' = Mn, Fe) или двойного

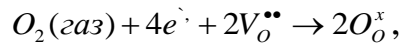
перовскита ($\text{Sr}_2\text{MgMnO}_{6-\delta}$) [20, 22, 23]. При использовании оксидных материалов, в большинстве случаев, проблемы отравления катализатора углеродом не возникает, кроме того, такие материалы могут демонстрировать толерантность к серосодержащим компонентам топлива [24]. При рассмотрении таких анодных материалов наибольшее число вопросов вызывает стабильность их характеристик при длительной эксплуатации, а также возможность многократного термоциклирования топливной ячейки.

1.2. Электрохимическое восстановление кислорода на катоде ТОТЭ

Актуальной задачей в области развития среднетемпературных ТОТЭ является поиск и внедрение новых более эффективных катодных материалов. Прежде чем переходить к рассмотрению существующих катодных материалов ТОТЭ, следует подробнее остановиться на реакции электрохимического восстановления кислорода.

Электрохимическая реакция восстановления кислорода, протекающая на границе электрод/твердый электролит в топливном элементе, является сложным и многостадийным процессом, включающим не только перенос заряда (электронов), но и одновременный процесс массопереноса, что подразумевает миграцию ионов кислорода от электрода в объем твердого электролита. К настоящему моменту предложены различные подходы к описанию данного процесса, однако детальное представление механизма четырехэлектронного переноса отсутствует. Полное понимание механизма реакции восстановления кислорода, протекающей на поверхности электрода, может стать ключом к созданию новых материалов для применения в области преобразования энергии [26-29]. Протекание данной реакции определяется как свойствами самого катодного материала, так и микроструктурой электрода, а также способом организации границы электрод/электролит [30-33].

Реакция восстановления кислорода на катоде может быть записана следующим образом:



где $O_2(\text{газ})$ – кислород газовой фазы; $V_o^{\bullet\bullet}$ – вакансии кислорода в структуре твердого тела; O_o^x – кислород в регулярных позициях кристаллической структуры твердого тела.

В общем, указанный процесс можно разделить на последовательные стадии, включающие адсорбцию кислорода из газовой фазы, диссоциацию молекулярного кислорода, перенос заряда с образованием ионов кислорода, а также миграцию полученных ионов кислорода [33, 34]. Схема процесса восстановления кислорода на катоде ТОТЭ показана на Рис. 4.

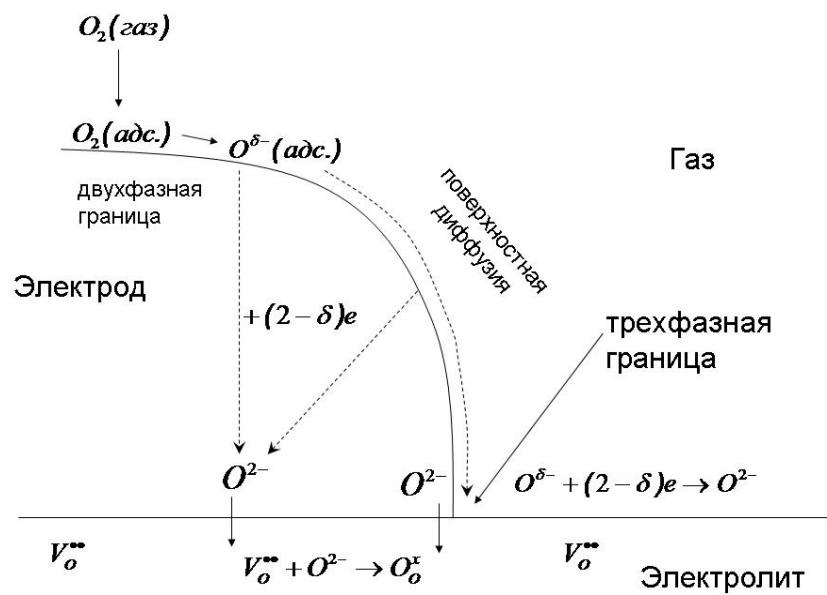
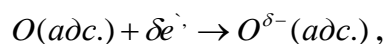


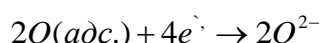
Рис. 4. Элементарные стадии восстановления кислорода на катоде ТОТЭ.

Вначале происходит диффузия кислорода из газовой фазы к поверхности электрода, а затем молекулярный кислород адсорбируется на поверхности. Предполагается, что на первом этапе происходит только физическая адсорбция без переноса заряда. Далее адсорбированный кислород может диссоциировать на атомы на двухфазной границе (электрод/газовая фаза) или же диффундировать по поверхности катода к трехфазной границе (газовая фаза/электрод/электролит), где и происходит процесс диссоциации. Также имеет место частичный перенос заряда на адсорбированный атом, то есть процесс хемосорбции:

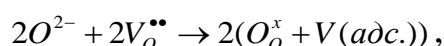


где $O(adc.)$ – атомы кислорода, адсорбированные на поверхности; $O^{\delta-}(adc.)$ – хемосорбированные атомы кислорода.

Кроме того, процесс переноса заряда может происходить при диффузии атомов кислорода по поверхности и/или при встраивании в кристаллическую структуру твердого тела. Для восстановления одной молекулы кислорода требуется перенос четырех электронов. Наиболее вероятно, что такой перенос осуществляется в несколько стадий, однако выделить эти стадии не удается:



На завершающем этапе ионы кислорода, образовавшиеся на двух- или трехфазной границе, далее встраиваются в анионную подрешетку материала катода или твердого электролита, соответственно:



где $V(adc.)$ – адсорбционный центр.

Информация о скорость-лимитирующей стадии процесса восстановления кислорода на катоде может являться одним из факторов, определяющих выбор пути улучшения электрохимических характеристик данного электродного материала. Для определения скорость-лимитирующей стадии восстановления кислорода может быть использован один из общих методов, который заключается в установлении зависимостей поляризационного сопротивления границы электрод/электролит от парциального давления кислорода при постоянной температуре. Установлено [35, 36], что величина, обратная поляризационному сопротивлению, пропорциональна парциальному давлению кислорода в некоторой степени n (где n – порядок реакции стадии восстановления кислорода).

$$1/R_{el} \propto P_{O_2}^n$$

Каждая элементарная стадия восстановления кислорода характеризуется определенным значением n [37, 38]. Так, значению $n = 1$ соответствуют стадии с участием молекулярного кислорода, а именно

адсорбция и поверхностная диффузия. К $n = 1/2$ относят стадии с участием атомарного кислорода – диссоциация, поверхностная диффузия атомарного кислорода и встраивание атомов кислорода в структуру твердого тела. Процессы, связанные с переносом заряда, соответствуют значению $n = 1/4$. При этом также предполагается, что адсорбция атомарного кислорода описывается изотермой Ленгмюра, а доля занятых адсорбционных центров мала. Такая ситуация, как правило, реализуется при высокой температуре и/или относительно низких значениях парциального давления кислорода, то есть соответствует условиям работы ТОТЭ. Теоретически, показатель степени n может принимать значение, равное $-1/4$. В таком случае процесс восстановления кислорода также лимитирует стадия переноса заряда. Однако доля занятых адсорбционных центров близка к 100 %, что может выполняться при низкой температуре и/или высоких значениях парциального давления кислорода. Подтверждений возможности реализации такой ситуации на практике в условиях работы катодов ТОТЭ согласно имеющимся литературным данным не обнаружено. В том случае, когда процесс не зависит от парциального давления кислорода, например, происходит встраивание ионов кислорода, сорбированных на трехфазной границе, в вакансии кристаллической решетки твердого тела, n принимает значение равное 0. Здесь стоит заметить, что на практике n может принимать любые значения от 0 до 1. Это означает, что несколько процессов одновременно могут лимитировать протекание реакции восстановления кислорода.

Описанный выше процесс восстановления кислорода может преимущественно протекать на двухфазной или трехфазной границе, что определяется свойствами катодного материала, а именно скоростями поверхностного обмена и диффузии кислорода в объеме катодного материала [31, 32, 39]. Также отмечается немаловажная роль электронной структуры катодного материала в процесс восстановления кислорода [29, 30]. Предполагается, что на первом этапе происходит возбуждение электрона

катодного материала и его переход в зону проводимости, а затем происходит перенос электронов зоны проводимости к атомам кислорода, адсорбированным на поверхности. Данное предположение приводит к заключению о том, что для ускорения кинетики реакции восстановления кислорода необходима высокая плотность электронных состояний в зоне проводимости катодного материала. Таким образом, можно ожидать, что оксиды, обладающие металлическим типом проводимости, либо полупроводники *n*-типа могут демонстрировать лучшие электрохимические характеристики [30]. Однако стоит заметить, что катодные материалы, в настоящее время демонстрирующие наименьшие величины поляризационного сопротивления, например, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) и $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), преимущественно являются полупроводниками *p*-типа [40, 41].

1.3. Катодные материалы

При снижении рабочей температуры ТОТЭ происходит значительный рост поляризационных потерь, который, в основном, связан с высокими значениями энергии активации реакции восстановления кислорода, поэтому разработке и усовершенствованию катодных материалов уделяется особое внимание. Катодные материалы должны удовлетворять следующим требованиям [1, 41]:

- быть каталитически активными в реакции восстановления кислорода;
- обладать смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью (достаточно $> 10 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, желательно $> 100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$);
- быть устойчивыми в окислительной атмосфере ($p_{\text{O}_2} \approx 0.2 \text{ атм}$) в области рабочих температур ТОТЭ (600-800 °С);
- обладать коэффициентом термического расширения (КТР), близким по значению к КТР твердых электролитов ($10.5\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [42]);
- не взаимодействовать с другими компонентами топливной ячейки с образованием новых электрохимически неактивных фаз.

В настоящее время в качестве катодных материалов, как правило, предлагается использовать сложные оксиды переходных металлов, таких как Mn, Fe, Co, Ni или Cu. Для таких оксидов можно выделить три основных структурных типа: кубический перовскит, слоистый перовскит (двойной перовскит) и структуры гомологического ряда фаз Раддлесдена-Поппера (Р-П) [1]. Рассмотрение предлагаемых катодных материалов будет целесообразным начать с описания их кристаллических структур.

Кристаллическая структура катодных материалов

Начиная со второй половины XX века, в качестве катодных материалов ТОТЭ рассматриваются сложные оксиды со структурой перовскита (рис. 2(б)) [43]. Для этого структурного типа возможно осуществление различных замещений катионов в А и В позициях, при этом возможно упорядочение катионов и/или анионных вакансий, которое ведет к образованию новых структурных типов, а также может стать причиной существенного изменения физико-химических свойств [44]. Например, послойное упорядочение катионов в А или В позиции вдоль оси *c*, а также послойное упорядочение кислородных вакансий приводит к образованию структуры двойного перовскита (Рис. 5).

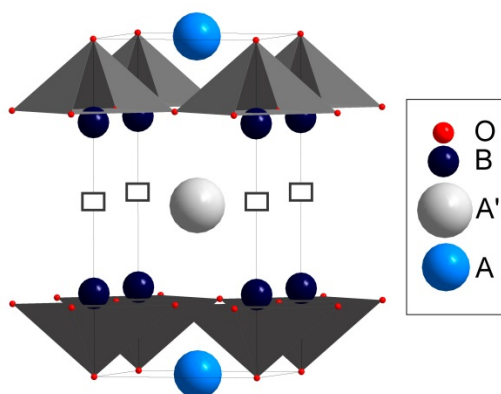


Рис. 5. Наиболее распространенные кристаллические структуры катодных материалов ТОТЭ: двойной перовскит $AA'B_2O_5$.

Общую формулу оксидов со структурой двойного перовскита можно записать как $AA'B_2O_{5+\delta}$ или $A_2BB'O_{5+\delta}$, в зависимости от того, в какой

позиции происходит упорядочение катионов. Наличие кислородных вакансий в структуре позволяет предполагать, что такие соединения могут быть хорошими кислород-ионными проводниками, а их физико-химические свойства могут варьироваться в широких пределах в зависимости от комбинации катионов, входящих в состав сложного оксида. К настоящему времени в литературе содержится информация более чем о тысяче различных сложных оксидах, относящихся к данному структурному типу [45-47].

Конкуренцию оксидам с перовскитной структурой составляют сложные оксиды, относящиеся к гомологическому ряду фаз Раддследена-Поппера (Р-П), Рис. 6(а-в).

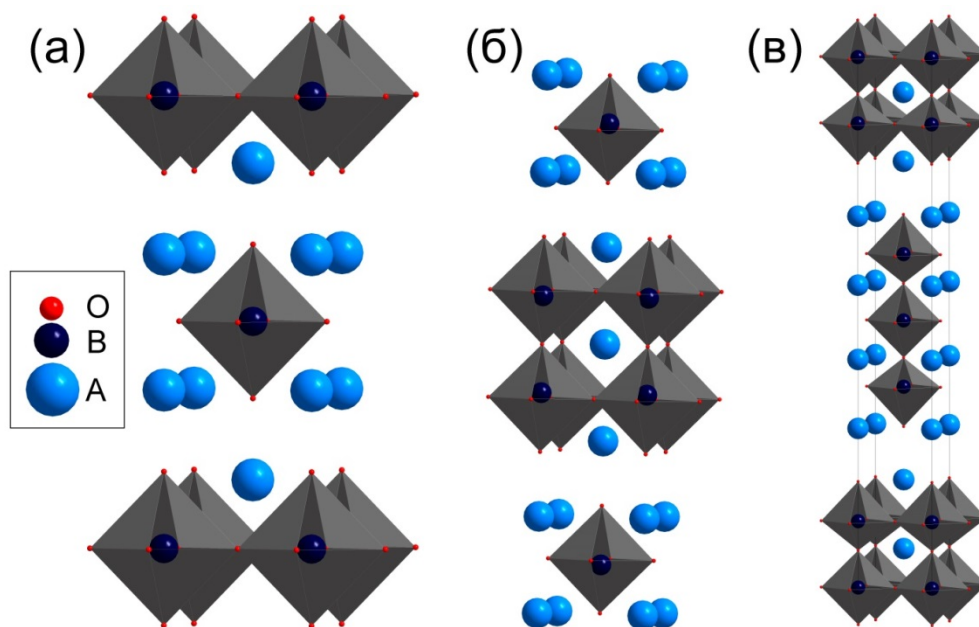


Рис. 6. Наиболее распространенные кристаллические структуры катодных материалов ГОТЭ: кристаллические структуры ряда Раддследена-Поппера: (а) – $n = 1$; (б) – $n = 2$; (в) – $n = 3$.

Фазы ряда Р-П имеют общую формулу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где А – катионы редкоземельных (РЗЭ) или щелочноземельных элементов (ЩЗЭ), а В – катионы переходных $3d$ -металлов. Кристаллическую структуру этих фаз можно представить как чередование n блоков ABO_3 со структурой перовскита и слоев AO со структурой каменной соли вдоль оси c :

... $(ABO_3)_n(AO)(ABO_3)_n(AO)$ Структурный тип в случае $n = 1$ в литературе часто обозначается как K_2NiF_4 [48].

В зависимости от природы катионов в А и В позициях в рассматриваемых оксидах может наблюдаться отклонение кислородного содержания от стехиометрического как в большую ($\delta > 0$), так и в меньшую ($\delta < 0$) стороны. Наличие кислородных вакансий или же атомов в междоузлиях способствует тому, что оксиды со структурой ряда Р-П могут обладать относительно высокой подвижностью кислорода в структуре, однако для них характерна анизотропия свойств [45, 49]. Показано, что коэффициенты термического расширения некоторых оксидов со структурой типа K_2NiF_4 ниже, а их термодинамическая устойчивость значительно выше, чем соответствующих оксидов ABO_3 со структурой перовскита. Предполагается, что стабилизирующее влияние оказывает промежуточный слой АО [50, 51].

Особенностью применения сложных оксидов со структурой Р-П, $n > 1$, является то, что для их получения требуются продолжительные отжижки (как правило, более 24 часов) при высоких температурах ($T > 1000$ °С), что связано с медленной кинетикой образования таких фаз [14, 52]. С другой стороны, оксиды со структурой РП ($n = 3$), как правило, оказываются наиболее термодинамически стабильными. Жесткие условия синтеза затрудняют получение высокодисперсного порошка катодного материала, а также ограничивают возможности варьирования его морфологии, что является важным фактором для применения катодного материала и его технологического усовершенствования.

1.3.1. Манганиты

Использование манганитов лантана стронция $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) со структурой перовскита в качестве катодных материалов ТОТЭ началось в 60-х годах XX века. С того момента они остаются бесспорными лидерами в области высоких температур 800-1000 °С [44]. Предпочтение отдается

именно этим оксидам, поскольку они проявляют высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода, обладают высокой электронной проводимостью ($120-150 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$) и, что является определяющим фактором, они химически и термомеханически совместимы с наиболее часто используемыми твердыми электролитами (YSZ, GDC, LSGM) [40, 44].

Стоит отметить, что образование сложных оксидов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq x$) возможно практически для всех лантанидов La-Yb за исключением Ce [40]. При этом природа катиона редкоземельного металла значимо влияет на проводимость: наибольшие значения проводимости достигаются в случае $\text{Ln} = \text{Pr}$ или Nd (до $200 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Реакционная способность манганитов празеодима, неодима и самария по отношению к твердому электролиту YSZ существенно меньше, чем LSM, что является важным при выборе условий формирования катодного слоя [53]. Тем не менее, существенных отличий в величинах поляризационного сопротивления электродов для этих составов не наблюдалось, в связи с чем, предпочтение отдается лантану вследствие его более низкой стоимости.

Замещение Ln^{3+} на Sr^{2+} в LnMnO_3 необходимо для увеличения проводимости: преимущественно, при замещении Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} , без увеличения концентрации вакансий кислорода. Рассматриваемые манганиты являются полупроводниками *p*-типа, максимальные значения проводимости достигаются при $x = 0.3-0.5$ [40, 45]. Кроме того, отмечается, что от содержания Sr зависит и реакционная способность манганитов по отношению к твердому электролиту YSZ, более предпочтительными являются составы, где $x = 0.2-0.3$ [53].

Основным недостатком LSM является низкая подвижность кислорода в структуре: концентрация кислородных вакансий крайне низка, также структурный тип перовскита не предусматривает расположение атомов в междоузлиях. Поэтому для повышения кислород-ионной проводимости катода было предложено использовать композитные материалы, в состав

которых входят твердый электролит и LSM – компонента, обладающая электронной проводимостью. В этой связи, были исследованы системы LSM-YSZ [54-58], LSM-GDC [59], LSM-LSGM [60] и LSM-(Y,Bi)₂O₃ [61]. Исследования показали, что добавка ион-проводящей фазы может позволить на порядок снизить величину поляризационного сопротивления границы электрод/электролит [54, 62]. Несмотря на предпринятые усилия, поляризационные потери при использовании катодов на основе манганитов в среднетемпературном интервале (600-800 °С) превосходят допустимые величины [40, 45].

Если же рассматривать манганиты со структурой, отличной от структуры перовскита, то в литературе можно найти сведения о возможности образования La₂MnO₄ при температуре выше 1380 °С или же при пониженном парциальном давлении кислорода [63, 64]. В связи с низкой устойчивостью в области рабочих температур ТОТЭ, в контексте данной работы, такие оксиды практической значимости не представляют.

1.3.2. Кобальтиты

Несмотря на успешное применение катодных материалов на основе манганитов в высокотемпературных ТОТЭ, они не могут эффективно функционировать в области средних температур (600-800 °С), что вызывает необходимость поиска и применения альтернативных материалов. Широкое распространение в этой температурной области получили катодные материалы на основе кобальтитов со структурой перовскита: Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} [65-67], Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} [1, 29, 68, 69] и Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} [70], где Ln – катион РЗЭ. Неоспоримыми достоинствами таких материалов являются высокие значения проводимости ($\sim 10^3$ См·см⁻¹), а также каталитическая активность в реакции восстановления кислорода [1, 45].

В случае Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} при замещении катиона РЗЭ на стронций ($x < 0.4$) превалирует механизм компенсации заряда за счет повышения степени окисления переходного металла (кобальта). Для значений $x > 0.4$

гетеровалентное замещение, главным образом, приводит к образованию кислородных вакансий, что способствует повышению как кислород-ионной проводимости, так и каталитической активности таких соединений. При этом стоит отметить высокую реакционную способность кобальтитов. Так, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ реагирует с твердым электролитом YSZ уже при относительно низкой температуре с образованием непроводящих фаз SrZrO_3 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, но может быть использован совместно с электролитами на основе CeO_2 [71, 72].

Основным недостатком кобальтитов по праву могут считаться высокие значения КТР. Несмотря на то, что уменьшение радиуса катиона РЗЭ в $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ведет к снижению КТР (от $21.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ln} = \text{La}$ до $17.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ln} = \text{Gd}$), их значения остаются далеки от стандартных значений для твердых электролитов. Высокие значения КТР кобальтитов обусловлены как увеличением ионного радиуса кобальта при его восстановлении в случае уменьшения содержания кислорода в структуре при нагревании, так и способностью ионов кобальта легко переходить из низкоспинового $\text{Co}^{3+}(t_{2g}^6 e_g^0)$ в промежуточно- $\text{Co}^{3+}(t_{2g}^5 e_g^1)$ и высокоспиновое $\text{Co}^{3+}(t_{2g}^4 e_g^2)$ состояния [73].

С целью снижения КТР проводят замещение кобальта на другие переходные металлы – Fe, Ni, Mn [14, 16, 40, 67]. Однако подобные модификации ведут не только к желаемому снижению КТР, но также производят негативный эффект, проявляющийся в существенном снижении проводимости и заметно меньшей каталитической активности модифицированных оксидов [40]. Поэтому в данном случае выбор оптимального состава требует тщательного соблюдения баланса между физико-химическими свойствами катодного материала.

Наиболее значимой модификацией кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ является их легирование железом в В-позицию. Сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) часто называют традиционными катодными материалами среднетемпературных ТОТЭ. Указанные кобальтито-ферриты имеют

структуру кубического перовскита вне зависимости от степени легирования в А и В позиции, что обусловлено близостью ионных радиусов соответствующих катионов (La и Sr; Co и Fe) [1]. В целом для этих оксидов характерны следующие тенденции. Увеличение содержания Sr (x) ведет к росту КТР, тогда как электрическая проводимость возрастает при $x < 0.4$ и убывает при $x > 0.4$; увеличение содержания Fe (y), как правило, уменьшает проводимость, КТР и повышает поляризационные потери для таких электродов. Вероятно, наиболее удачное соотношение КТР, каталитических и проводящих свойств достигается для состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [40, 71, 74].

В 2004 году было показано, что каталитическая активность кобальтитов в реакции восстановления кислорода возрастает, если в А-позиции находятся катионы щелочно-земельных элементов (Ba^{2+} и Sr^{2+}), а не РЗЭ [70]. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) отличаются высокой подвижностью ионов кислорода в структуре, что обусловлено большим числом кислородных вакансий (в А-позиции находятся только двухзарядные катионы) и размерным несоответствием катионов в А и В-позициях. Одновременно эти же причины ведут к снижению термической стабильности BSCF оксидов, поэтому, несмотря на высокую производительность таких катодов, они имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их применение. Так, при температурах ниже $\sim 850^\circ\text{C}$ наблюдается переход кубической модификации BSCF в гексагональную, что приводит к ухудшению их электрохимических свойств. Кроме того, при температурах ниже 900°C наблюдается образование карбонатов ЩЗЭ на поверхности катодов, что также ведет к деградации мощностных характеристик ТОТЭ [45, 75].

В последние годы в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ активно исследуются сложные оксиды $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd или Y, со структурой двойного перовскита [73]. Стоит отметить, что в случае Ln = La и Y фазы являются

метастабильными [41]. Среди достоинств $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ следует выделить высокую проводимость (до $10^3 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$), высокие коэффициенты кислородной диффузии и поверхностного обмена [14]. Уменьшение ионного радиуса Ln приводит к закономерному уменьшению объема элементарной ячейки и, вместе с тем, содержания кислорода. Последнее приводит к снижению концентрации дырочных носителей заряда и, соответственно, к уменьшению проводимости. В то же время для увеличения проводимости $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ используется частичное замещение Ba^{2+} на меньший по радиусу Sr^{2+} , которое ведет к повышению кислородного содержания. Наблюдаемое при этом увеличение проводимости связывается не только с увеличением концентрации дырок, но и с укорочением связей O–Co–O, лучшим перекрыванием орбиталей кобальта и кислорода при уменьшении параметров элементарной ячейки [73, 76]. Среди $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ Ln = Pr, Nd, Sm, Gd или Y наибольшие значения проводимости были достигнуты в случае Ln = Pr и Gd [77].

$\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ имеют большие значения КТР, что является типичным для кобальтитов. Хотя при уменьшении радиуса РЗЭ наблюдается тенденция к снижению КТР, но даже в случае $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ значение КТР остается ($\sim 16\text{-}17\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) значительно выше целевых показателей [73]. Легирование стронцием, как правило, приводит к увеличению КТР.

Как и в случае кобальтитов LSC, замещение кобальта на другой переходный металл (Fe, Ni, Mn или Cu) используется для снижения КТР [71, 77-79]. Дополнительным положительным эффектом замещения является некоторое улучшение электрокаталитической активности кобальтитов. Так, при замещении кобальта на железо ($x = 0.5$) в $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ и в $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается снижение величины поляризационного сопротивления, однако дальнейшее увеличение содержания железа приводит к росту поляризационных потерь на катоде вследствие снижения электронной и ионной составляющих проводимости [79,80]. При замещении кобальта на медь отмечается, что наименьшие величины поляризационного

сопротивления были достигнуты при $x = 0.75$ в случае $\text{Ln} = \text{Nd}$ и $x = 1$ для $\text{Ln} = \text{Gd}$. Однако анализ литературы показывает, что вне зависимости от легирования в В-позицию, наименьшие величины поляризационного сопротивления демонстрируют Pr- и Sm-содержащие кобальтиты [71, 73, 81-83].

1.3.3. Ферриты

Сложные оксиды, содержащие в качестве переходного d -металла исключительно железо, исследуются в качестве катодных материалов значительно менее активно по сравнению с кобальтито-ферритами. Вероятно, это связано с меньшей проводимостью незамещенных ферритов [40], а также их более низкой каталитической активностью в окислительно-восстановительных реакциях. В этой связи, оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита являются слабыми конкурентами применяемых в настоящее время катодных материалов ТОТЭ. Известны попытки применения катодных материалов на основе оксидов $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, также кристаллизующихся в структурном типе перовскита. Несмотря на относительно низкие значения поляризационного сопротивления, полученные для таких электродов ($0.1-0.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$), неприемлемо высокие КТР (до $25-30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) снижают практическую значимость таких материалов [84, 85].

Большую практическую значимость в этом отношении имеют ферриты $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$, где $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$ или Y , со структурой двойного перовскита [86, 87]. Следует заметить, что для составов, содержащих большие по радиусу катионы РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$), наблюдается катионное разупорядочение в А-позиции в отличие от составов с меньшими катионами ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$ и Y). Также отмечается, что в случае $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ природа катиона РЗЭ оказывает значительное влияние на физико-химические свойства таких оксидов. При уменьшении ионного радиуса Ln прослеживаются тенденции к снижению КТР (от $19.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $14.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

для $\text{Ln} = \text{La}$ и Y , соответственно), проводимости (от $150 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ до $1 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$), а также кислородного содержания в структуре. Аналогичное изменение свойств наблюдалось в случае кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [73]. При этом наибольшую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода демонстрирует состав $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [86, 88]. На основании имеющихся данных можно заключить, что, несмотря на ограниченность сведений о стабильности электрохимических характеристик, ферриты со структурой двойного перовскита являются достойными конкурентами существующим катодным материалам для среднетемпературных ТОТЭ.

В качестве катодных материалов были предложены ферриты $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ или Gd , со структурой третьего члена ряда фаз Р-П [52, 89]. Замещение переходного металла (к примеру, Co) на железо, как правило, используется с целью понижения КТР, однако указанные ферриты обладают сравнительно высокими КТР, что, вероятно, связано с большим содержанием стронция. Значения КТР $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ варьируются в диапазоне $16\text{-}23 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ в области рабочих температур ТОТЭ и являются сопоставимыми с таковыми для кобальтитов [40, 86]. В отличие от рассмотренных ранее сложных оксидов, значения КТР $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ не коррелируют с радиусом катиона РЗЭ. Минимальное значение достигается для Eu -содержащего состава, а максимальное – для Pr -содержащего. Проводимость $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ носит металлический характер, имеются указания на то, что основным типом носителей заряда являются дырки. Как и в случае с КТР, проводимость не имеет явной зависимости от радиуса катиона РЗЭ. Интересно отметить, что максимальные ($100\text{-}55 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$) и минимальные ($3\text{-}2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$) величины проводимости были достигнуты для Pr - и Nd -содержащих составов, соответственно, то есть для оксидов, содержащих катионы, близкие по радиусу и электронному строению. Наблюдаемые различия связываются с изменением степени окисления празеодима: совместное присутствие Pr^{3+} и Pr^{4+} на поверхности в $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ было подтверждено по данным

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [52]. Величины поляризационного сопротивления электродов $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ соотносятся с проводимостью этих ферритов – чем выше проводимость, тем ниже достигнутая величина поляризационного сопротивления. Таким образом, оксиды $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ являются весьма интересными и показательными объектами исследования с фундаментальной точки зрения, однако оценка их значимости, как катодных материалов ТОТЭ, может быть неоднозначной.

1.3.4. Никелаты

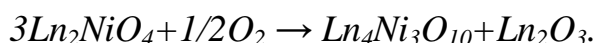
Никелаты редкоземельных металлов LnNiO_3 со структурой перовскита являются неустойчивыми и склонны к разложению. При температуре около 1000°C на воздухе реакция протекает по схеме:



Оксиды $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, образующиеся при разложении, имеют структуру фаз Р-П. Предполагается, что их термодинамическая устойчивость при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ на воздухе уменьшается в ряду $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10} > \text{Ln}_2\text{NiO}_4 > \text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ [90, 91].

Никелаты Ln_2NiO_4 со структурой K_2NiF_4 были получены для $\text{Ln} = \text{La}$, Pr и Nd ; с катионами РЗЭ меньшего радиуса оксиды указанного состава не образуются. Сообщается, что при частичном замещении катиона РЗЭ на стронций возможно получение никелатов $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ не только в случае $\text{Ln} = \text{La}$ ($0 \leq x \leq 1.6$), Pr и Nd ($0 \leq x \leq 1$), но и с катионами РЗЭ меньшего радиуса – Sm ($0.5 \leq x \leq 1$), Eu и Gd ($x = 1$) [49]. К настоящему моменту в литературе можно обнаружить множество работ, направленных на исследование применимости в качестве катодных материалов ТОТЭ никелатов, легированных стронцием $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La}$ [92, 93], Pr [94–97] или Nd [98].

Отмечается, что длительный отжиг незамещенных никелатов РЗЭ на воздухе при температурах ниже 1000°C ведет к их разложению по схеме:



Однако легирование никелатов стронцием позволяет не только увеличить их термодинамическую стабильность, но и повысить проводимость этих оксидов. Как правило, никелаты $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, являются полупроводниками *p*-типа, при повышении температуры до 400-600 °С их проводимость растет, а затем наблюдается изменение характера проводимости с полупроводникового на металлический. Максимальные значения проводимости достигают 100-120 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ для $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ [99, 100]. КТР никелатов практически не зависит от природы катиона РЗЭ [101]. Стоит отметить, что использование никелатов совместно с электролитами на основе CeO_2 и ZrO_2 оказывается затруднительным без применения защитного подслоя при температуре выше 900 °С. Бóльшую инертность никелаты проявляют по отношению к твердому электролиту LSGM: взаимодействия не наблюдалось при совместном отжиге порошков при 1000 °С в течение 72 часов [45, 102]. Наименьшие величины поляризационного сопротивления были достигнуты для Pr-содержащих составов, что связывается с большей проводимостью этих составов, а также с проявлением каталитической активности празеодима [97].

К повышению термодинамической стабильности никелатов со структурой K_2NiF_4 также ведет замещение никеля, к примеру, на медь. В случае $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) замещение никеля на медь приводит к повышению симметрии кристаллической структуры от орторомбической до тетрагональной (при $x = 0.2$), что, согласно [45], также может служить причиной повышения проводимости.

Оксиды со структурой второго и третьего члена ряда фаз Р-П в меньшей степени привлекают внимание исследователей в связи с трудностью их получения [91]. На примере ряда $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, $n = 1, 2$ и 3 , было показано, что при увеличении n происходит небольшое снижение КТР (от $13.8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ до $13.2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 100-900 °С) и рост проводимости (от 60 до 90 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800 °С). В области рабочих температур ТОТЭ 600-1000 °С проводимость указанных никелатов носит металлический характер [103]. Аналогичные

зависимости наблюдались и для Pr-содержащих соединений ($n = 1$ и 3) [97, 104].

Таким образом, можно заключить, что использование никелатов в качестве катодных материалов, вероятно, не дает исключительных преимуществ по улучшению электрокаталитических характеристик по сравнению с катодами на основе кобальтитов, однако может позволить повысить стабильность мощностных характеристик топливной ячейки при термоциклировании.

1.3.5. Купраты

Помимо уже названных классов сложных оксидов в качестве катодных материалов ТОТЭ могут также рассматриваться купраты РЗЭ. Интересно отметить, что такие оксиды в начале 90х годов XX века получили внимание различных исследовательских групп в связи с открытием сверхпроводимости в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [105]. Этот факт обуславливает то, что в настоящее время можно обнаружить множество работ, посвященных исследованию купратов. Как правило, эти работы содержат данные о структурах различных купратов, а также сведения об их физико-химических свойствах в области низких температур ($T < 300 \text{ K}$) [106, 107]. В то же время сведения о поведении таких оксидов в высокотемпературной области ($500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$) весьма ограничены.

Стоит отметить, что рассмотрение купратов с точки зрения возможности образования разнообразных анион-дефицитных структур, производных от структуры перовскита, является весьма перспективным, благодаря свойству катиону меди +2 образовывать устойчивые соединения, в которых координационное число меди может составлять 4 (квадрат), 5 (тетрагональная пирамида) или 6 (октаэдр). Эта особенность обусловлена тем, что катионы Cu^{2+} (конфигурация $3d^9$), находясь в октаэдрическом окружении, испытывают эффект Яна-Теллера, что приводит к удлинению связей с лигандами – атомами кислорода, в аксиальном направлении. Возможность образования различных координационных полиэдров для меди

Cu^{2+} обуславливает существующее многообразие структурных типов купратов. Для Cu^{3+} (конфигурация d^8) характерно координационное окружение в виде квадрата, а для Cu^+ (конфигурация d^{10}) – в виде гантели.

Купраты состава $\text{LnCuO}_{3-\delta}$, Ln = катион РЗЭ, являются неустойчивыми [108, 109]. Из формулы $\text{LaCuO}_{3-\delta}$, следует, что при полностью заполненной кислородной подрешетке ($\delta \approx 0$) степень окисления меди должна быть близка к +3, что не характерно для данного элемента. Более устойчивой степенью окисления будет являться Cu^{2+} . Компенсация заряда в таком случае в структуре должна происходить за счет образования кислородных вакансий, а формула оксида может быть записана как $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Оксид такого состава был получен, но оказался термодинамически устойчив лишь в очень узком температурном интервале (1002-1012 °С) [110, 111].

Большую практическую значимость имеют купраты, легированные ЩЗЭ. Замещение части Ln^{3+} на Sr^{2+} или Ba^{2+} позволяет стабилизировать структуру перовскита [112]. Кроме того, может наблюдаться упорядочение катионов в А-позиции и анионных вакансий, что приводит к образованию новых структурных типов.

Так, были получены оксиды состава $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$, где x может варьироваться, по данным различных авторов, в пределах от 1.28 до 2.15 (или $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$, $0.16 \leq x \leq 0.27$) [113, 114]. Кристаллическая структура $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ показана на Рис. 7(а).

В структуре $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ медь имеет три типа координационных полиэдров. Октаэдры CuO_6 соединяются между собой вершинами в аксиальном направлении. В экваториальном направлении каждый октаэдр CuO_6 соединен вершинами с 4 тетрагональными пирамидами CuO_5 , каждая из которых имеет общую вершину с квадратом CuO_2 . При этом в структуре образуются гексагональные тоннели, в которых статистически располагаются атомы лантана и стронция (Рис. 7(а)) [115] При температуре выше 1000 °С оксиды $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ не устойчивы; распад фазы происходит с образованием CuO , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $(\text{Sr}_9\text{La}_5)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [116].

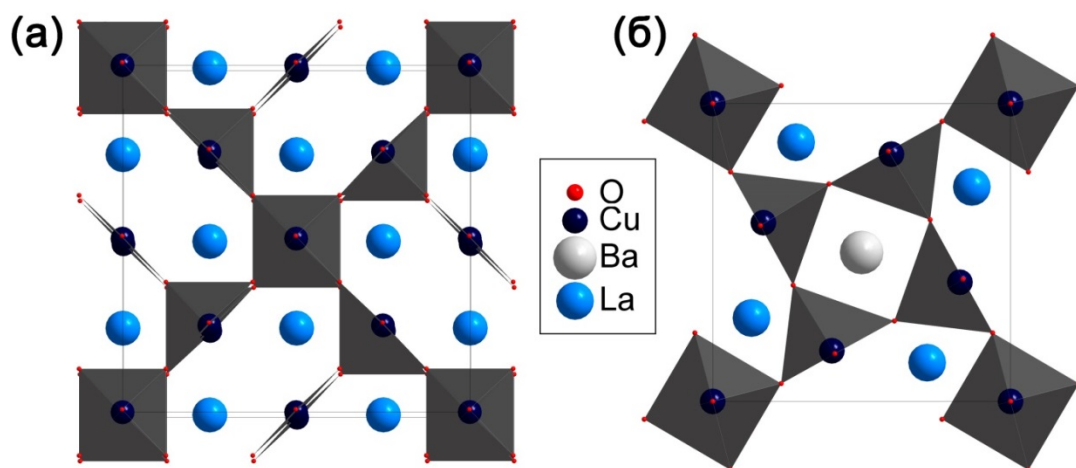


Рис. 7. Кристаллические структуры купратов (а) – $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ и (б) – $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$.

Было показано, что электрическая проводимость купратов $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ носит металлический характер при 77-400 К. При комнатной температуре значения проводимости достигают $\sim 10^3 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Имеются указания на то, что коэффициенты Зеебека для указанных составов принимают отрицательные значения при $T < 200 \text{ К}$ и положительные при $T > 200 \text{ К}$ [113]. Однако в работе [114] показано, что коэффициенты Холла для составов $x = 1.6-2.13$ являются отрицательными величинами при $T < 300 \text{ К}$, что, как правило, реализуется, если основными носителями заряда являются электроны.

Несмотря на температурное ограничение устойчивости $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$, наличие большого числа кислородных вакансий в структуре и высокая электронная проводимость делают эти оксиды интересными объектами для их исследования в качестве катодных материалов. Такое исследование было проведено в работе [117]. Было показано, что для твердых растворов $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$, $1.2 \leq x \leq 3.2$, электрическая проводимость растет при увеличении содержания стронция, максимальные значения достигаются для состава $x = 2.4$ ($850 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$). При этом нет достоверных подтверждений возможности получения однофазного образца с большим содержанием стронция $x \geq 3.2$. Удельная мощность топливной ячейки с

катодом $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ достигает $120 \text{ мВт}\cdot\text{см}^2$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Стоит отметить, что исследование мощностных характеристик ТЭ не позволяет в полной мере оценить эффективность работы использованного катода, но открывает принципиальную возможность применения таких материалов.

Замещение La^{3+} на Ba^{2+} не является эквивалентным замещению на стронций, вследствие существенного различия ионных радиусов этих ЦЗЭ. Для сложных оксидов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO}$ возможно образование различных анион-дефицитных перовскитных структур $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($0.43 \leq x \leq 0.66$). В литературе эти структуры получили цифровые обозначения 415 и 336, соответственно, что показывает соотношение катионов металлов в этих оксидах [109, 118, 119].

Структура 415 представлена на Рис. 7(б). Можно видеть, что структуры барий- и стронций-содержащих купратов имеют много общего, что обуславливает сходство их физико-химических свойств. Координационными полиэдрами атомов меди в структуре 415 являются октаэдры CuO_6 и тетрагональные пирамиды CuO_5 . Каждый октаэдр CuO_6 соединён вершинами с четырьмя тетрагональными пирамидами CuO_5 и двумя другими октаэдрами таким образом, что в структуре содержатся туннели: на элементарную ячейку приходится два гексагональных туннеля и один квадратный. Катионы Ba^{2+} и La^{3+} располагаются упорядоченно. Координационное число ионов Ba^{2+} равно 12, а ионов La^{3+} равно 10. Катионы Ba^{2+} располагаются в квадратных туннелях, а катионы La^{3+} – в гексагональных [120]. Особенностью купрата $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ является возможность варьирования кислородного содержания в широких пределах от 12.7 до 13.2 в зависимости от условий синтеза. Кроме того, при частичном восстановлении таких оксидов образуются три метастабильные фазы с различным содержанием кислорода: $\delta = -0.5, -1.0, -2.0$ [121-124].

$\text{La}_{4-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Cu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$, также как и $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$, обладают металлическим типом проводимости; при комнатной температуре значения проводимости достигают $\sim 10^3 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. В случае $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ такие

значения проводимости связывают с высокой степенью делокализации положительного заряда на атомах меди. Так, средняя степень окисления меди в этом оксиде может варьироваться от 2.3 до 2.6 в зависимости от индекса кислородной нестехиометрии, при этом ионы Cu^{2+} и Cu^{3+} с примерно равной вероятностью могут занимать позиции в октаэдре или пирамиде [121]. Увеличение содержания бария ведет к снижению проводимости, вместе с тем при $x \approx 0.5$ происходит изменение металлического характера проводимости на полупроводниковый [114, 118, 125].

Среди купратов $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Cu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ состав с наименьшим содержанием бария ($x = 0$) является, вероятно, более предпочтительным для применения в качестве катодного материала ТОТЭ в связи с его большей проводимостью. Что же касается стабильности $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ в высокотемпературной области, то от стронций-содержащих анион-дефицитных перовскитов его отличает большая термическая устойчивость. Это связано с тем, что распад фазы $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ требует преодоления высокого энергетического барьера, обусловленного образованием промежуточных нестабильных фаз [123]. Несмотря на это, $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ проявляет высокую реакционную способность по отношению к наиболее часто используемым твердым электролитам YSZ, GDC и LSGM. При отжиге соответствующих смесей при 1000 °С практически полный распад фазы купрата происходит за 3 часа [126]. Вероятно, использование защитных подслоев и снижение температуры формирования катодного слоя сможет позволить решить данную проблему.

Увеличение содержания бария в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ приводит к изменению типа кристаллической структуры. Оксиды, в которых $0.43 \leq x \leq 0.66$, кристаллизуются со слоистой тетрагональной структурой 336 (Рис. 8(а)) [109]. Общую формулу таких оксидов можно записать как $(\text{Ln}_{0.25}\text{Ba}_{0.75})_2\text{LnCu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ или $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$.

Следует отметить, что образование структуры 336 возможно и с меньшими по радиусу катионами РЗЭ. Купраты $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-\delta}$, где $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Yb}$, а соотношение $\text{Ln}:\text{Ba}$ близко к 1:1 также кристаллизуются со структурой

336. [127, 128]. Как следует из Рис. 8(а), структуру 336 можно представить как чередование $-CuO_2-OBa-CuO_2-\square Ln_{0.25}Ba_{0.75}-CuO_2-OBa-$ [129]. Таким образом, оксиды со структурой 336 могут обладать значительной смешанной проводимостью и сочетать в себе физико-химические свойства, необходимые для их применения в качестве катодных материалов ТОТЭ.

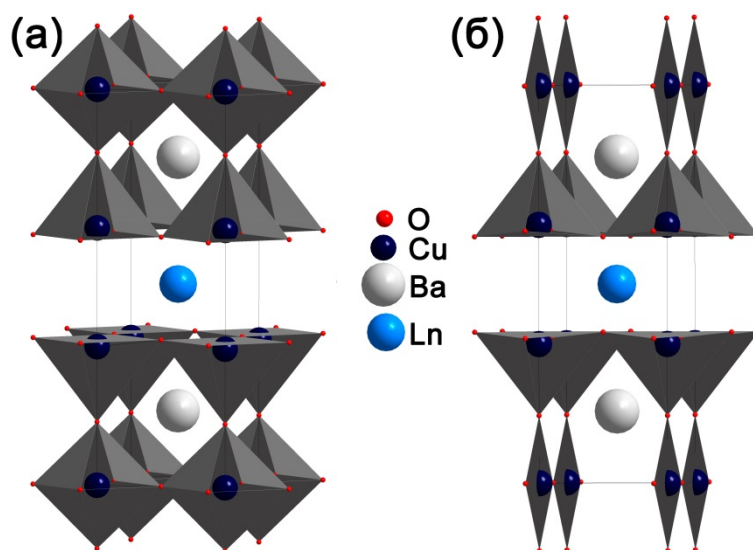


Рис. 8. Кристаллическая структура купратов (а) – $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$, и (б) – $LnBa_2Cu_3O_7$, где $Ln = La - Yb$.

При увеличении содержания бария, когда соотношение $Ln:Ba$ становится близко к 1:2, наблюдается понижение симметрии кристаллической структуры оксидов $LnBa_2Cu_3O_7$ до орторомбической, вследствие изменения распределения кислородных вакансий. В литературе эта структура получила обозначение 123 (Рис. 8(б)) [128, 130].

Проводимость оксидов $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7\pm\delta}$ носит полупроводниковый характер. Сведения об их высокотемпературных свойствах весьма ограничены. Исключением является состав $Sm_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7\pm\delta}$, который был исследован в качестве катодного материала ТОТЭ в работе [131]. Было показано, что проводимость $Sm_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7\pm\delta}$ растет от 15 до 32 $См \cdot см^{-1}$ в температурном интервале 100-650 °С, а затем наблюдается изменение характера проводимости на металлический. Замещение бария на стронций в

$\text{Sm}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ приводит к увеличению проводимости на порядок величины (до $300 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ для состава $\text{Sm}_{1.5}(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$) [132]. Такое поведение аналогично кобальтитам $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ [77] и ферритам $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ [44]. Значения поляризационного сопротивления купрата $\text{Sm}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$, ($0.47 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$) хотя и превышают соответствующие значения для электродов на основе кобальтитов, но, с учетом значительно меньшего КТР этого купрата ($\sim 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), могут являться допустимыми для его использования в качестве катодного материала ТОТЭ [131].

В качестве катодных материалов также исследовались купраты $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ со структурой первого члена ряда фаз Р-П [134-137] (Рис. 6(а)). Стоит отметить, что среди купратов РЗЭ с общей формулой Ln_2CuO_4 только купрат лантана имеет структуру типа K_2NiF_4 [138].

Незамещенный La_2CuO_4 является полупроводником *p*-типа, его проводимость составляет $\sim 10 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и практически не зависит от температуры в интервале $100\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ [139]. Для использования этого оксида в качестве катодного материала ТОТЭ желательным является улучшение его проводящих свойств. Этого можно добиться при гетеровалентном замещении La^{3+} на Sr^{2+} . Показано, что возможно замещение до 60 ат. % лантана [140]. Среди $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ максимальные значения проводимости ($\sim 125 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$) были достигнуты для состава $x = 0.3$, что на порядок величины превышает соответствующие значения для незамещенного купрата [134, 135].

Отмечается, что купраты $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ могут использоваться совместно с твердыми электролитами на основе CeO_2 при температуре до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако в этих же условиях они реагируют с ZrO_2 с образованием непроводящих фаз ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и CuO). Кроме того, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ демонстрирует химическую стабильность по отношению к твердому электролиту LSGM при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, но при этом наблюдается диффузия катионов по границам зерен, что может приводить к изменению

проводящих и каталитических свойств электролита и катодного материала, соответственно [136, 141].

В том случае, когда $Ln \neq La$, Се купраты Ln_2CuO_4 кристаллизуются со структурой T' (Рис. 9(a)), которую можно рассматривать, как производную от структуры K_2NiF_4 (Рис. 6(a)). Указаний на возможность получения фазы Se_2CuO_4 на воздухе в литературе нет, что, вероятно, связано с предпочтительной степенью окисления Se^{4+} в условиях синтеза [142-144].

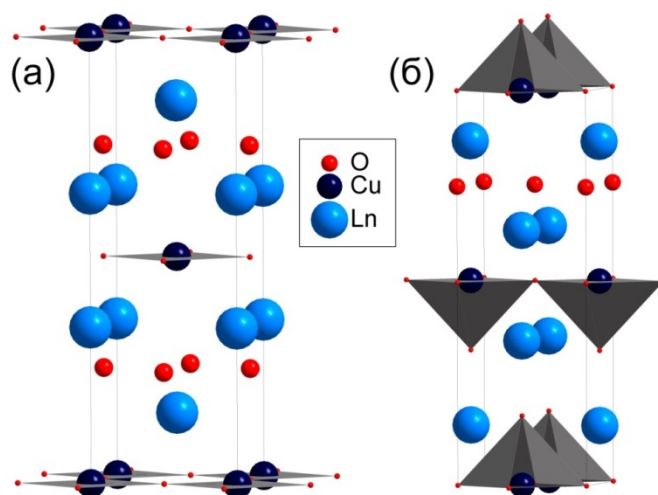


Рис. 9. Кристаллическая структура купратов (a) – Ln_2CuO_4 , $R \neq La$ (T' -фаза) и (б) – $Pr_{2-x}Sr_xCuO_4$ (T^* -фаза).

Структуру T' можно представить как последовательное чередование блоков Ln_2O_2 со структурой флюорита и слоев CuO_2 . В структуре T' медь оказывается в квадратном окружении, а координационным полиэдром катиона редкоземельного металла является куб. Было показано [145], что термодинамическая стабильность купратов Ln_2CuO_4 понижается с уменьшением радиуса РЗЭ.

Проводимость купратов Ln_2CuO_4 , $Ln = Pr-Gd$, носит полупроводниковый характер и, в отличие от La_2CuO_4 , имеет явную температурную зависимость. С уменьшением радиуса РЗЭ значения проводимости уменьшаются, что, вероятно, связано с увеличением ширины запрещенной зоны. Для Pr_2CuO_4 значения проводимости достигают $90 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [139, 141, 146, 147].

КТР в случае Pr_2CuO_4 составляет $11.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и незначительно возрастает для оксидов Nd_2CuO_4 и Sm_2CuO_4 до $13.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [141, 146]. Это означает, что можно ожидать сохранения механических свойств топливной ячейки с такими катодами при ее термоциклировании. Также показано, что среди купратов Ln_2CuO_4 наибольшей каталитической активностью в реакции восстановления кислорода обладает Pr-содержащий состав [141, 146, 148].

Следует отметить попытки повышения электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода оксидов Ln_2CuO_4 , $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, за счет замещения катиона РЗЭ на Sr^{2+} . Однако структура Т' сохраняется только лишь при малых степенях замещения в $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0.1$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) [135, 149]. Увеличение содержания стронция в структуре ведет к изменению координационного окружения меди и атомов в позиции РЗЭ. В случае $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при содержании стронция ($0.3 \leq x \leq 0.4$) образуется, так называемая, структура Т* (Рис. 9(б)). Эту структуру можно представить как чередование вдоль оси *c* слоев CuO_2 и блоков со структурами флюорита (Ln_2O_2) и каменной соли (LnO): $\dots\text{CuO}_2(\text{Ln}_2\text{O}_2)\text{CuO}_2(\text{LnO})_2\dots$ [150]. Замещение Pr^{3+} на Sr^{2+} приводит к повышению средней степени окисления атомов меди и празеодима. Дальнейшее изменение кристаллической структуры происходит при увеличении содержания стронция в $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ до $1.0 \leq x \leq 1.3$. В этом случае оксиды кристаллизуются со структурой K_2NiF_4 (Т-фаза) [129]. Кроме того, в этом же структурном типе кристаллизуются оксиды $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.3$). В оксидах со структурой Т компенсация заряда при замещении трехвалентного катиона на двухвалентный преимущественно происходит за счет образования вакансий в кислородной подрешетке [134, 151, 152].

Эволюция кристаллической структуры $\text{T}' \rightarrow \text{T}^* \rightarrow \text{T}$ при увеличении содержания стронция в случае $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ имеет как положительные, так и отрицательные эффекты с точки зрения применения этих оксидов в качестве катодных материалов ТОТЭ. С одной стороны, это приводит к увеличению подвижности кислорода в структуре, в том числе, и за счет увеличения числа

кислородных вакансий. Однако появление аксиальных атомов кислорода у атомов меди (Рис. 6(а) и Рис. 9(б)) ведет к снижению электрической проводимости (до $\sim 10 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ для $x = 1$) [153]. Более того, стронций-замещенные составы демонстрируют большие значения КТР ($13.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0.4$; $17.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $x = 1$ при $600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$) [129]. Таким образом, можно заключить, что легирование стронцием Pr_2CuO_4 (структура T'), в отличие от La_2CuO_4 , обладающего структурой T , имеет, скорее, негативное влияние на свойства такого катодного материала. В случае $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.3$) проводимость и термические свойства оказались во многом аналогичны $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.3$), что, вероятно, обусловлено сходством этих оксидов по структуре и химическому составу [135].

Помимо рассмотренных выше примеров замещения катиона РЗЭ в Ln_2CuO_4 на двухвалентный катион (Sr^{2+}), существует альтернативный вариант легирования. Так, для купратов со структурой T' возможно замещение катиона Ln^{3+} на церий. Предполагается, что в таких оксидах церий преимущественно имеет степень окисления +4 [142, 154, 155]. В случае купратов $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) возможно замещение до 10 ат. % Ln на церий ($x \leq 0.2$, соответственно). Предполагается, что такое замещение ведет к повышению термодинамической стабильности оксидов [143, 156-158]. Имеются сведения о получении тонких пленок La_2CuO_4 со структурой T' , легированного церием; однако фазы $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ устойчивы лишь при температуре ниже $600 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом информация о возможности получения объемных образцов $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ отсутствует [106, 147, 159, 160].

В качестве катодных материалов ТОГЭ также были исследованы купраты $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [161-163] и $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.2$) [164, 165]. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ являются полупроводниками n -типа, их проводимость растет до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, затем наблюдается изменение характера проводимости на металлический. Увеличение содержания церия приводит к росту проводимости, при температурах $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ для состава $x = 0.2$ она достигает $200\text{-}150 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Кроме того, предполагается, что увеличение

содержания церия в катодном материале позволит увеличить срок его службы (при использовании твердых электролитов на основе CeO_2) за счет снижения градиента концентрации церия и, соответственно, скорости диффузии катионов по границам зерен. [161, 166]. Высокотемпературные физико-химические свойства $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ подробно не исследовались. Однако, для электродов $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ были получены меньшие величины поляризационного сопротивления по сравнению с $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ ($1.16 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ и $1.62 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно) [161, 165].

1.4. Заключение

Обзор литературных данных показал, что современные катодные материалы ТОТЭ демонстрируют недостаточную электрокаталитическую активность при пониженных температурах, либо не достаточно устойчивы к деградации с течением времени в условиях эксплуатации. В связи с этим, в области развития среднетемпературных ТОТЭ актуальными являются поиск и исследование новых катодных материалов.

Использование сложных оксидов, содержащих катионы переходных металлов, для которых возможно образование различных координационных полиэдров, например, меди, может являться перспективным подходом к созданию катодных материалов, поскольку может позволить варьировать физико-химические свойства таких оксидов в широких пределах. Как правило, в качестве катодных материалов ТОТЭ исследуются кобальтиты, манганиты и никелаты РЗЭ, легированные катионами ЩЗЭ, со структурами, родственными структуре перовскита. Однако на данный момент сведения о возможности использования купратов РЗЭ в качестве катодных материалов ТОТЭ весьма ограничены. Комплексное исследование физико-химических свойств таких купратов может позволить сделать выводы о перспективности их применения в электрохимических устройствах.

В качестве объектов исследования могут рассматриваться сложные оксиды со структурой Т', а именно Pr_2CuO_4 , в достаточной мере

удовлетворяющий требованиям для катодных материалов ТОТЭ. Предполагается, что частичное замещение празеодима на больший по радиусу катион может способствовать увеличению подвижности кислорода в структуре твердого тела. Для этого было предложено замещение празеодима в Pr_2CuO_4 на лантан или церий. Купраты $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, кристаллизующиеся со структурой Т, могут считаться перспективными с точки зрения катодных материалов ТОТЭ при условии уменьшения значений КТР. На основании анализа литературы можно сделать предположение, что легирование празеодимом $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ позволит снизить величины КТР. Купрат $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$, кристаллизующийся со структурой 415, может быть интересен для практического использования благодаря высоким значениям проводимости. Для оксидов $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$, относящихся к структурному типу 336, характерно наличие большого числа вакансий кислорода, что может рассматриваться как благоприятный фактор для увеличения его подвижности, в то же время высокотемпературные физико-химические свойства таких оксидов мало изучены. Таким образом, оксиды со структурой 336 могут являться перспективными объектами исследования.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез сложных оксидов

2.1.1. Исходные реагенты

Для синтеза сложных оксидов в качестве исходных веществ использовали оксиды и карбонаты соответствующих металлов: La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 (х.ч.); CuO , BaCO_3 , SrCO_3 (ч.д.а.). Исходные оксиды и карбонаты предварительно отжигали для удаления адсорбированных молекул воды и углекислого газа: CuO , а также BaCO_3 и SrCO_3 сушили в течение 4 часов при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$; оксиды редкоземельных металлов также отжигали 4 часа при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Для синтеза $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ криохимическим методом в качестве источника церия был использован кристаллогидрат $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5,84\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Точный состав кристаллогидрата был установлен при помощи термогравиметрического анализа, проведенного непосредственно перед синтезом.

2.1.2. Методика твердофазного синтеза

Синтез сложных оксидов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$); $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$); $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$); $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$; $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ и Nd); $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.375; 0.75$) осуществляли твердофазным методом на воздухе. Навески исходных веществ смешивали в стехиометрических количествах и гомогенизировали в шаровой мельнице, с использованием агатового барабана и агатовых шариков, в течение 1 часа под слоем гептана. Далее полученные смеси сушили до полного удаления гептана, формовали и отжигали. Условия синтеза – температура и продолжительность отжига, для всех синтезированных оксидов представлены в Таблице 1. При синтезе $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$

был использован двухстадийный отжиг с промежуточным перетирианием и формованием образцов.

Таблица 1

Условия твердофазного синтеза исследуемых оксидов на воздухе

Состав	Температура отжига	Время отжига, ч
Pr_2CuO_4	1000 °C	20
$\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15$)	950 °C + 1100 °C	12 + 36
$\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$)	1000 °C	50
$\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$)	1000 °C	50
$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$	950 °C	24
$\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd)	950 °C	24
$\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	950 °C	24
$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_7$		
$\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.125}\text{Sr}_{0.375}\text{Cu}_3\text{O}_7$	950 °C + 1000 °C	24 + 10
$\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_3\text{O}_7$		

После проведения термической обработки образцы перетирали в агатовой ступке. Фазовый состав полученных образцов контролировали по данным порошковой рентгеновской дифракции.

2.1.3. Методика криохимического синтеза

Для получения высокодисперсного порошка $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ был выбран криохимический метод синтеза. Данный метод позволяет получать прекурсоры с гомогенным распределением катионов металлов, что, в свою очередь, способствует снижению температуры и продолжительности последующей термической обработки и, таким образом, дает возможность получения ультрадисперсных порошков с узким распределением частиц по

размеру. Исходные реактивы – порошки CuO и Pr_6O_{11} , взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в 10% избытке азотной (HNO_3) и уксусной (CH_3COOH) кислот (ИРЕА2000, ч.д.а.), соответственно. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5,84\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде. Затем растворы смешивали, и к полученному раствору добавляли поливиниловый спирт (ГОСТ 11/2 10779-78) из расчета 7 г ПВС на 1 г конечного продукта для стабилизации однородного распределения катионов меди, празеодима и церия. После кристаллизации раствора в жидком азоте полученный криогранулят подвергали сублимационному обезвоживанию в сублиматоре SMH-15 Usifroid в течение двух суток при давлении 5 Па и постепенном нагревании от $-50\text{ }^\circ\text{C}$ до $+40\text{ }^\circ\text{C}$. Затем проводили термическое разложение полученного прекурсора при $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой при заданной температуре в течение 4 часов для полного удаления органических компонентов. Разложение прекурсора осуществляли как при внесении в разогретую печь, так и со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. Фазовый состав полученных образцов контролировали по данным порошковой рентгеновской дифракции.

2.1.4. Методика цитратного синтеза

Для синтеза высокодисперсного порошка $\text{Pr}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ был использован цитратный метод. Навески исходных веществ – Pr_6O_{11} , CuO и BaCO_3 , растворяли в 10 % избытке азотной (HNO_3) кислоты (ИРЕА2000, ч.д.а.), затем в качестве комплексообразователя добавляли этилендиаминтетрауксусную кислоту ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$, ЭДТА) и лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) в качестве горючей добавки (ИРЕА2000, х.ч.). Полученную смесь упаривали до полного удаления растворителя; нагрев продолжали для разложения нитратов и органических компонентов. Затем полученный черный порошок перетирали и отжигали при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, $950\text{ }^\circ\text{C}$ и $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Время отжига составляло 5, 10 или 15 часов, скорость нагрева –

5 °С·мин⁻¹. Фазовый состав полученных образцов контролировали по данным порошковой рентгеновской дифракции.

2.2. Методы исследования полученных веществ

2.2.1. Порошковая рентгеновская дифракция

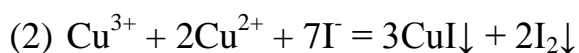
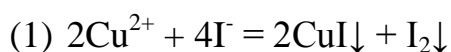
Фазовый состав образцов исследовали по данным порошковой рентгеновской дифракции, которые получали при комнатной температуре в камере Гинье IMAGE FOILG670 «Huber» (излучение CuK_{α1}, монохроматор – изогнутый кристалл германия) с детектором Image Plate. Для описания профиля рентгенограмм использовали программный пакет Jana2006. Для идентификации оксидов методом рентгенофазового анализа (РФА) использовали рентгенографическую базу данных ICDD PDF–2.,

2.2.2. Высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция

Данные высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции были получены с использованием дифрактометра Bruker D8-Advance (излучение CuK_{α1}, детектор – LynxEye PSD) в режиме отражения. Исследования при повышенных температурах 100-800 °С проводились в высокотемпературной камере XRK-900 (Anton Paar). Значения параметров элементарной ячейки уточняли по методу Ритвельда с использованием пакета программ TOPAS-3.

2.2.3. Йодометрическое титрование

Определение содержания кислорода в синтезированных соединениях проводили при помощи метода йодометрического титрования. В зависимости от условий растворения исследуемого купрата могут протекать следующие реакции:



Для определения содержания кислорода использовали две серии навесок. Первую серию навесок растворяли в смеси 5 капель концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды. Полученные растворы нагревали в течение 10 минут, затем охлаждали и добавляли по 10 мл 20 % раствора KI. Сразу после прибавления раствора KI проводилось титрование раствором тиосульфата натрия. Вторую серию навесок растворяли в смеси 10 мл 20 % раствора KI и 5 капель концентрированной соляной кислоты в закрытых колбах. Время растворения не превышало 10 мин. После полного растворения вещества проводили титрование раствором тиосульфата натрия. Относительная погрешность метода определения не превышала 2 %. После определения содержания Cu^{3+} (или избыточного окислителя) и Cu^{2+} рассчитывался индекс кислородной нестехиометрии (δ) из условия электронейтральности.

2.2.4. Термический анализ

Термическое поведение купратов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью термоанализатора NETZSCH STA 449C в температурном интервале 100-950 °C со скоростью нагрева 10 °C·мин⁻¹ на воздухе.

2.2.5. Дилатометрия

С целью определения коэффициентов термического расширения (КТР) порошки исследуемых оксидов были спрессованы в виде цилиндров (Ø 8 мм, длина 5 мм) и спечены при 950 °C в течение 10 часов. Термомеханические свойства синтезированных оксидов изучали на дилатометре Netzsch TMA 402C, измерения проводили на воздухе в диапазоне температур от 100 °C до 950 °C со скоростью нагрева 10 °C·мин⁻¹.

2.2.6. Растровая электронная микроскопия

Анализ микроструктуры электродного материала и границы электрод/электролит проводили методом растровой электронной

микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе LEO Supra 50VP (Германия). Катионный состав электродного материала и границы электрод/электролит исследовали с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), который проводили на многоканальном энергодисперсионном спектрометре INCA x-SIGHT (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

2.2.7. Реакционная способность по отношению к твердому электролиту

С целью исследования химической стабильности исследуемых оксидов по отношению к твердым электролитам ZrO_2 -8 мол. % Y_2O_3 (YSZ, Tosoh, Япония), $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC, Fuel Cell Materials, США) и $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$ (LSGM, Sigma Aldrich, США) готовили смеси исходных порошков купратов и твердых электролитов в соотношении 1:1 по массе с последующей их гомогенизацией. Перед отжигом смесей порошков проводили их формование. Полученные образцы отжигали при температурах 800-1000 °С в течение 20-50 часов. После проведения термической обработки образцы тщательно перетирали в агатовой ступке. Фазовый состав полученных образцов контролировали с помощью метода РФА.

2.3. Электрохимические методы исследования

2.3.1. Четырехконтактный метод измерения проводимости

Для измерения проводимости образцов использовали постоянно-токовый четырехконтактный метод. Подготовку образцов для измерений осуществляли по следующей методике. Однофазные порошки купратов прессовали в форме цилиндров (\varnothing 4 мм, длина \sim 12 мм) под давлением $2.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}$ и спекали в течение 10 часов на воздухе. Температура спекания была выбрана, исходя из температуры синтеза соответствующих оксидов, и составляла 1000 °С для $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$); $Pr_{2-x}La_xCuO_4$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$); $La_{1.8-x}Pr_xSr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$); и 950 °С для $La_4BaCu_5O_{13-\delta}$; $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ ($Ln = La, Pr$ и Nd);

$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.375; 0.75$).

Потенциальные контакты формировали на боковой поверхности образца с помощью платиновой пасты. Расстояние между контактами составляло ~ 10 мм. Организацию токовых контактов осуществляли нанесением платиновой пасты на боковые поверхности цилиндра. После нанесения платиновой пасты образцы сушили при 100°C в течение 30 мин и отжигали при 900°C в течение 10 часов на воздухе для полного удаления органических составляющих пасты. В качестве токоподводов использовали Pt-проволоку. Измерения электропроводности проводили с помощью потенциостата Р-30 (ООО «Элинс», Россия) в режиме циклической развертки потенциала (от -50 мВ до 50 мВ, скорость – 20 мВ/с) в интервале температур 100 - 900°C при варьировании парциального давления кислорода от 10^{-3} до 1 атм.

2.3.2. Метод импедансной спектроскопии

С целью сравнения электрокаталитической активности купратов в реакции восстановления кислорода и выявления возможности их применения в качестве электродов было проведено тестирование их электрохимических характеристик с использованием симметричных ячеек конфигурации электрод|электролит|электрод. Для этого были изготовлены таблетки твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) из коммерческого реактива (Fuel Cell Materials, США). Спекание проводили при 1400°C в течение 4 часов. Таблетки твердого электролита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) получали спеканием коммерческого порошка (Sigma Aldrich, США) при 1500°C в течение 4 часов. Относительная плотность полученных таблеток составила $\sim 94\%$.

На отшлифованные поверхности спеченных таблеток твердого электролита (GDC и LSGM) методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT PW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия) наносили каталитические «чернила», которые готовили смешением порошка оксида и органического связующего (Heraeus V006,

Германия) в соотношении 1:1 по массе. После нанесения каждого электродного слоя образцы сушили при 70 °С в течение 30 мин. Процедуру нанесения повторяли 3 раза. Затем полученные образцы отжигали на воздухе в течение 4 часов. Температура отжига электродных слоев варьировалась для различных составов. Для электродов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{GDC}$, $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{LSGM}$ ($x = 0, 0; 0.05; 0.15$); $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4/\text{GDC}$ ($x = 0, 0.05; 0.1; 0.3$); $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}/\text{GDC}$ и $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}/\text{LSGM}$ ($x = 0.2$) температура отжига составляла 1000 °С. Оксиды с анион-дефицитными перовскитными структурами $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$, $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.375$) исследовались только совместно с твердым электролитом GDC, температура отжига была меньше – 950 °С. Площадь поверхности единичного электрода составила $\sim 0.25 \text{ см}^2$.

Измерение электродных характеристик в интервале температур 500-900 °С при варьировании парциального давления кислорода (10^{-2} -0.21 атм) осуществляли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра Z-500P (ООО «Элинс», Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 500 кГц с амплитудой сигнала 30 мВ. Противозлектрод и рабочий электрод, нанесенные методом трафаретной печати на поверхность таблетки твердого электролита, были идентичные. В качестве электрода сравнения был использован Pt-электрод, для создания которого на боковую поверхность таблетки твердого электролита наносили Pt-пасту. Температуру образца контролировали с помощью Pt-Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца.

2.4. Испытание твердооксидных топливных ячеек

2.4.1. Изготовление твердооксидных топливных ячеек

Изготовление твердоэлектролитной мембраны. Порошок твердого электролита состава 89 мол. % ZrO_2 – 10 мол. % Sc_2O_3 – 1 мол. % Y_2O_3 (10Sc1YSZ, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Япония) был предварительно отожжен при температуре 500 °С в течение 12 часов, затем спрессован,

чтобы получить диск толщиной 0.50 мм, Ø 20 мм. Спекание электролита проводилось при температуре 1520 °С в течение 10 часов. Относительная плотность полученных таблеток составляла не менее 98 %.

Приготовление анодных паст. Порошок твердого электролита состава 89 мол. % ZrO_2 – 10 мол. % Sc_2O_3 – 1 мол. % CeO_2 (10Sc1CeSZ, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Япония) был предварительно отожжен при температуре 500 °С в течение 12 часов, порошок NiO был предварительно отожжен при температуре 700 °С в течение 6 часов. Затем исходные порошки брали в соотношении (1) 60 масс. % 10Sc1CeSZ – 40 масс. % NiO и (2) 40 масс. % 10Sc1CeSZ – 60 масс. % NiO. Ко второй смеси был добавлен рисовый крахмал, 12.5 % от массы сухих оксидов, выступающий в роли порообразователя. Полученные смеси были гомогенизированы в шаровой мельнице под слоем толуола в течение 3 часов и высушены в сушильном шкафу при температуре 130 °С до полного удаления жидкой фазы. Затем порошки были смешаны с органическим связующим (Heraeus V006, Германия) в соотношении 1:1 по массе.

Приготовление катодных паст. Был произведен помол порошков купратов в шаровой мельнице под слоем гептана в течение 30 мин, затем полученные смеси были высушены на воздухе до полного удаления жидкой фазы. Сухие порошки были смешаны с органическим связующим (Heraeus V006, Германия) в соотношении 1:1 по массе.

Приготовление пасты для нанесения защитного подслоя. Порошок $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC, Fuel Cell Materials, США) предварительно отжигали при температуре 700 °С в течение 12 часов. Затем порошок смешивали с органическим связующим (Heraeus V006, Германия) в соотношении 1:1 по массе.

Нанесение функциональных слоев. Нанесение всех функциональных слоев осуществлялось методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS Monoprint (Таблица 2).

Таблица 2

Некоторые параметры трафаретной печати

Слои		Количество наносимых слоев	Тканевая сетка (кол-во линий на 1 см/толщина нити в мкм)
Анод	Функциональный	2	49/80
	Токоусъемный	2	49/80
Подслой GDC		2	61/60
Катод		3	77/55
Токоусъемный слой (Pt)		1	120/40

После нанесения каждого слоя образцы сушили в сушильном шкафу в течение 30 мин для удаления летучих компонентов органического связующего. На одну сторону твердоэлектролитной мембраны были нанесены анодные слои: функциональный 60 масс. % $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ – 40 масс. % NiO и токоусъемный 40 масс. % $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ – 60 масс. % NiO . Спекание анода проводилось при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов с дополнительной выдержкой при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа для удаления компонентов органического связующего. Для предотвращения химического взаимодействия между электролитом $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ и катодом на мембрану был нанесен защитный подслой GDC толщиной $\sim 10\text{ мкм}$. Припекание подслоя проводилось при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. На следующем шаге на защитный подслой был нанесен катод и спечен при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Площадь катода составляла примерно 1.5 см^2 . Для создания токоусъема (Pt сетка) на катод была нанесена Pt-паста (Heraeus, Германия), которая была отожжена при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

2.4.2. Исследование мощностных характеристик

Восстановление анода проводилось при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3-5 часов в потоке водорода ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 3:1$, скорость потока $60\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$) до

установления постоянного потенциала разомкнутой цепи. Вольтамперные характеристики топливной ячейки были исследованы при помощи потенциостата/гальваностата Autolab 302N. В качестве топлива использовался увлажненный водород, в качестве окислителя – воздух. Исследование электрохимических характеристик проводилось в температурном интервале 700-900 °С.

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1. Синтез сложных оксидов

Для получения однофазных образцов исследуемых сложных оксидов с целью дальнейшего исследования их стабильности, термического расширения и высокотемпературных проводящих свойств была выбрана методика классического твердофазного синтеза, в связи с ее простой в техническом исполнении. Фазовый состав всех синтезированных образцов контролировали по данным рентгенофазового анализа (РФА). Рассчитанные значения параметров элементарных ячеек для всех однофазных образцов приведены в Таблице 3. Кислородное содержание в синтезированных купратах было определено при помощи метода иодометрического титрования; значения индекса кислородной нестехиометрии δ также приведены в Таблице 3.

Сложные оксиды со структурой T'. Кислородное содержание во всех исследованных образцах с кристаллической структурой T' совпадает в пределах погрешности со стехиометрическим (значение δ близко к 0). На Рис. 10 и Рис. 11 представлены дифрактограммы синтезированных однофазных порошков купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$, соответственно. Для удобства сравнения, зависимости параметров элементарной ячейки от содержания допанта данных составов приведены на Рис. 12. Можно отметить, что замещение празеодима в Pr_2CuO_4 на Ce или на La не приводит значимому изменению параметра a . В то же время наблюдается нелинейное изменение параметра c при введении небольшого количества допанта ($x = 0.05$). В случае замещения празеодима на церий (x от 0.05 до 0.15) дальнейшее увеличение его содержания ведет к монотонному уменьшению параметра c . Это, вероятно, указывает на то, что при увеличении концентрации допанта в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ церий преимущественно находится в степени окисления +4. Наблюдаемые закономерности соотносятся с изменением радиуса катионов редкоземельных металлов: уменьшение

радиуса при замещении празеодима ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1.28 \text{ \AA}$) на Се ($r(\text{Ce}^{4+}) = 1.11 \text{ \AA}$) [18].

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек и индекс кислородной нестехиометрии исследуемых купратов

Состав	Структура	Группа симметрии	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\delta \pm 0.02$
$\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9635(2)	12.2104(5)	0.02
$\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9634(1)	12.2207(4)	0.02
$\text{Pr}_{1.90}\text{Ce}_{0.10}\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9637(1)	12.1851(5)	0.02
$\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9644(1)	12.1581(6)	0.03
$\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9621(1)	12.2408(4)	0.02
$\text{Pr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9637(1)	12.2446(4)	0.00
$\text{Pr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9653(2)	12.2541(5)	0.00
$\text{Pr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_{4+\delta}$	T'	$I4/mmm$	3.9679(1)	12.2682(5)	0.01
$\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$	T	$I4/mmm$	3.7636(5)	13.183(2)	0.00
$\text{La}_{1.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$	T	$I4/mmm$	3.7645(3)	13.163(2)	0.00
$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$	415	$P4/m$	8.6464(4)	3.8622(2)	-0.30
$\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$	336	$P4/mmm$	3.9157(3)	11.736(1)	0.10
$\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$	336	$P4/mmm$	3.8946(4)	11.625(2)	0.10
$\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$	336	$P4/mmm$	3.8967(3)	11.618(1)	0.07
$\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$	336	$P4/mmm$	3.8826(2)	11.565(1)	0.28
$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$	336	$P4/mmm$	3.9113(3)	11.698(1)	-0.08
$\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.125}\text{Sr}_{0.375}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$	336	$P4/mmm$	3.8749(2)	11.574(1)	0.08
$\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$	336	$P4/mmm$	3.8630(2)	11.563(1)	0.02

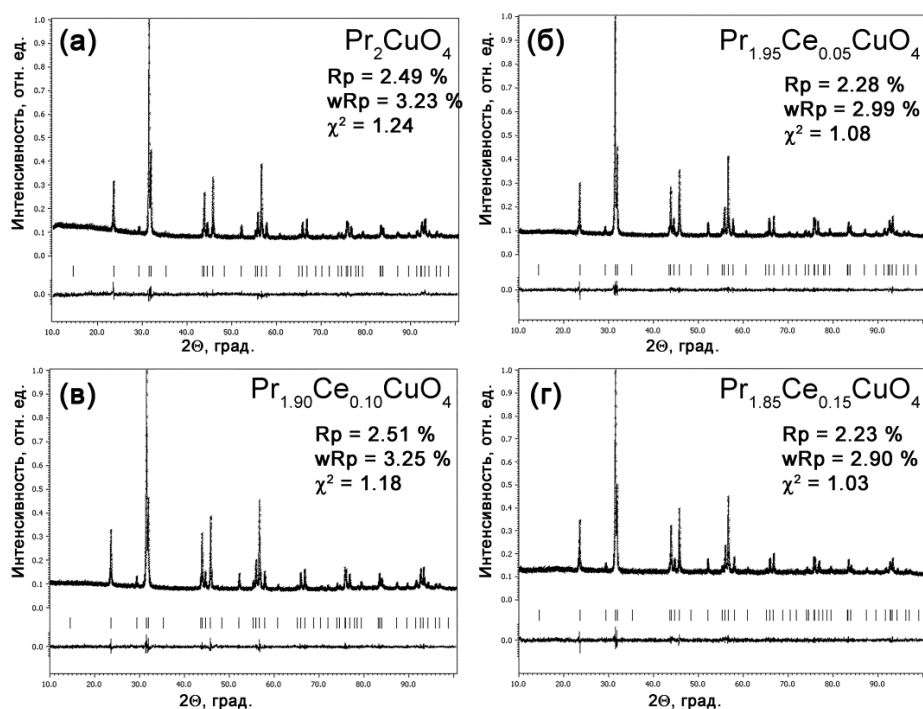


Рис. 10. Экспериментально полученная, теоретическая и разностная дифрактограммы синтезированных порошков $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (а) – $x = 0$; (б) – $x = 0.05$; (в) – $x = 0.10$; (г) – $x = 0.15$. (Вертикальными штрихами показаны теоретические положения рефлексов).

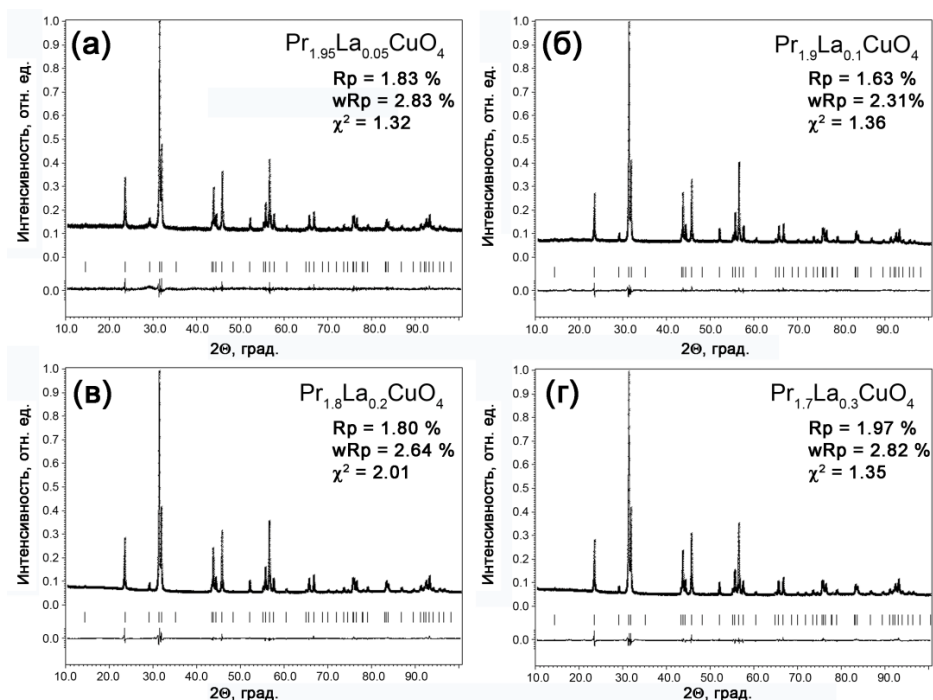


Рис. 11. Экспериментально полученная, теоретическая и разностная дифрактограммы синтезированных порошков $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ (а) – $x = 0.05$; (б) – $x = 0.10$; (в) – $x = 0.20$; (г) – $x = 0.30$. (Вертикальными штрихами показаны теоретические положения рефлексов).

При небольшом замещении празеодима $x = 0.05$ на больший по радиусу лантан ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1.28 \text{ \AA}$ и $r(\text{La}^{3+}) = 1.32 \text{ \AA}$ [18]) в $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ наблюдается увеличение параметра c на $\sim 0.03 \text{ \AA}$. Однако в дальнейшем увеличение параметра c на такую же величину происходит лишь при увеличении концентрации допанта от $x = 0.05$ до $x = 0.30$, при этом наблюдается закономерное монотонное растяжение элементарной ячейки вдоль оси c (Рис. 12(б)).

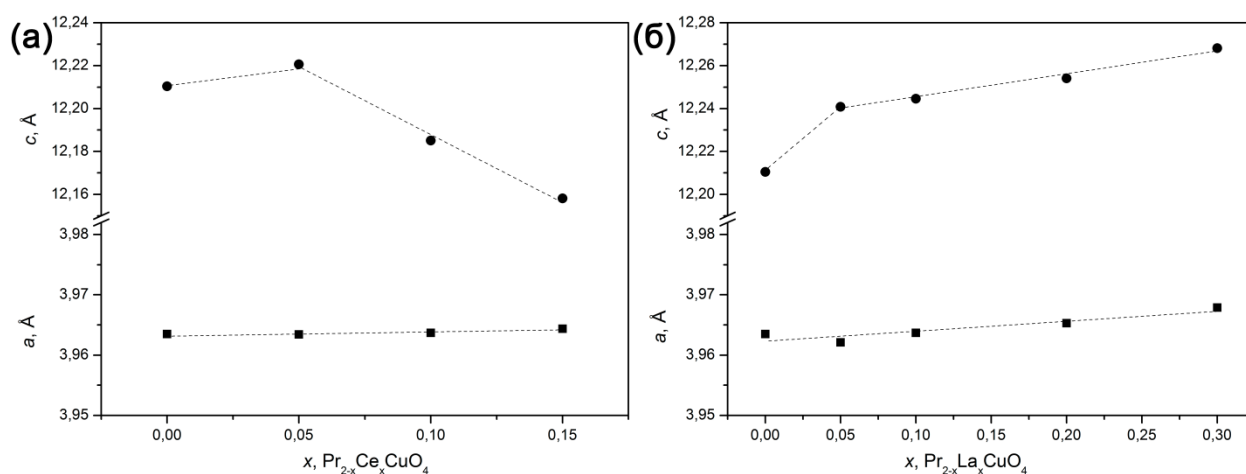


Рис. 12. Зависимости параметров элементарной ячейки от содержания допанта (x) для (а) – $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$; (б) – $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$.

Сложные оксиды со структурой T. В работе были синтезированы однофазные порошки купратов $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$, соответствующие дифрактограммы показаны на Рис. 13. При увеличении степени замещения лантана на празеодим в $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ наблюдается закономерное уменьшение параметра c , что связано с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента. Кислородное содержание в образцах совпадает в пределах погрешности со стехиометрическим ($\delta \approx 0$), что отвечает полностью заполненной кислородной подрешетке. Высокая степень заполнения кислородной подрешетки в $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ может указывать на то, что наиболее вероятным процессом зарядовой компенсации при внедрении атомов стронция в А-позицию является повышение степени окисления атомов Pr или/и Cu.

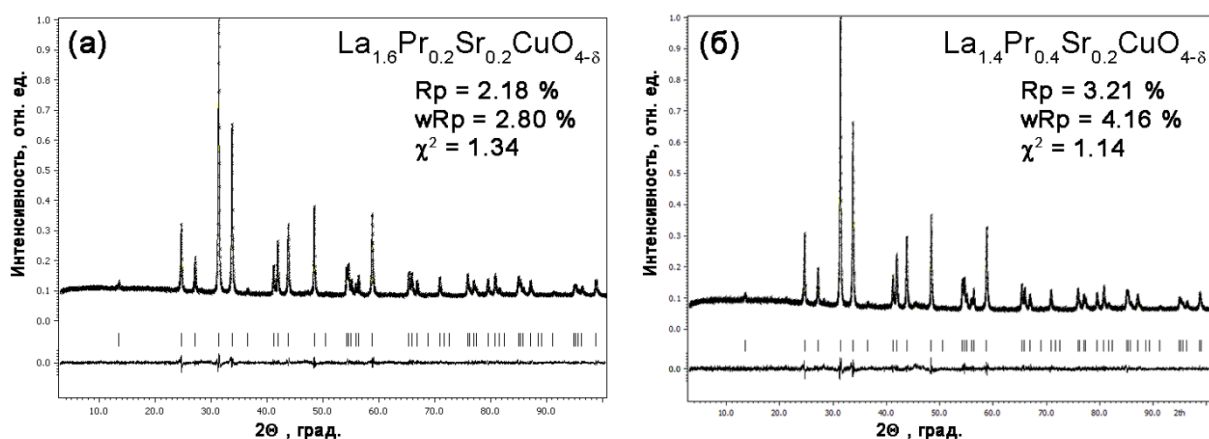


Рис. 13. Экспериментально полученная, теоретическая и разностная дифрактограммы синтезированных порошков $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ (а) – $x = 0.2$; (б) – $x = 0.4$. (Вертикальными штрихами показаны теоретические положения рефлексов).

Сложные оксиды со структурой 415. На Рис. 14(а) показана дифрактограмма синтезированного однофазного порошка $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$. Содержание кислорода в структуре 415 может варьироваться в широких пределах – от 11.0 до 13.2 [121], при этом существенные отклонения в кислородной стехиометрии приводят к изменению симметрии кристаллической структуры [123]. Иодометрическое титрование показало, что средняя степень окисления меди в синтезированном образце достигает $+2.28 \pm 0.01$, таким образом, содержание кислорода составляет 12.70 ± 0.02 , что соответствует тетрагональной сингонии. Полученный результат согласуется с данными порошковой рентгеновской дифракции.

Сложные оксиды со структурой 336. Результаты РФА подтвердили, что синтезированные порошки $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, Ln = La, Pr и Nd, являются однофазными (Рис. 14 (б-г)). Изменения параметров элементарных ячеек (a и c) синтезированных оксидов, кристаллизующихся со структурой 336, коррелируют с изменениями ионного радиуса А-катионов. Так, для оксидов $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ наблюдается уменьшение параметров от La ($r(\text{La}^{3+}) = 1.32 \text{ \AA}$) к Pr ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1.28 \text{ \AA}$) и Nd ($r(\text{Nd}^{3+}) = 1.27 \text{ \AA}$) [18].

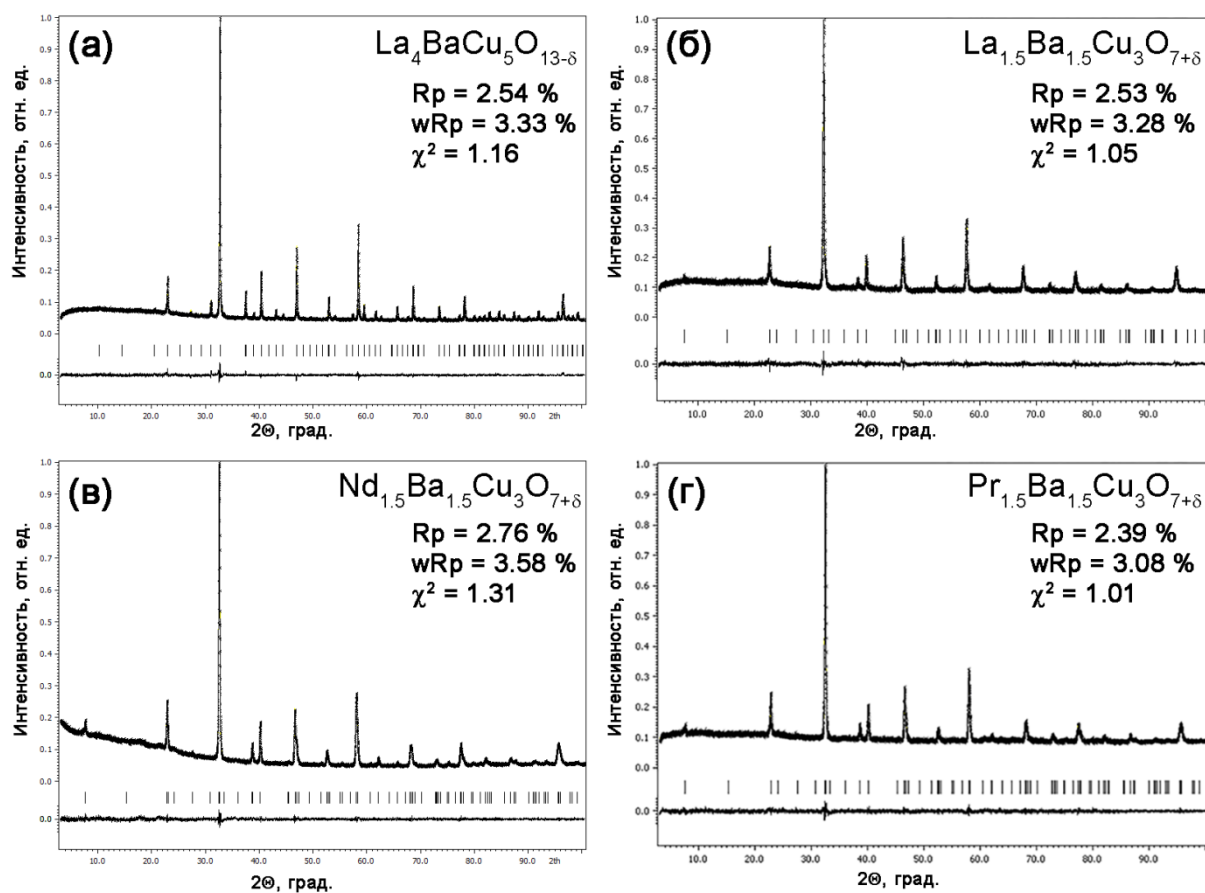


Рис. 14. Экспериментально полученная, теоретическая и разностная дифрактограммы синтезированных порошков (а) – $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$; (б) – $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (в) – $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (г) – $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. (Вертикальными штрихами показаны теоретические положения рефлексов).

Для всех синтезированных оксидов $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ и Nd , не было выявлено явной зависимости индекса кислородной нестехиометрии от радиуса катиона РЗЭ; значение δ близко к 0.10, что указывает на присутствие в их структуре междоузельных атомов кислорода. В случае с La- и Nd-содержащих образцов «избыточный» отрицательный заряд сверхстехиометрических атомов кислорода может быть скомпенсирован за счет увеличения степени окисления меди до +2.23. В то же время для Pr-содержащих оксидов возможно изменение степени окисления как празеодима $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$, так и меди $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$. Однако для того, чтобы иметь возможность сравнения рассматриваемых сложных оксидов, в дальнейшем положительный заряд, обусловленный наличием избыточного окислителя в

структуре, будет рассчитан относительно изменения средней степени окисления меди.

На Рис. 15 приведены дифрактограммы однофазных образцов $\text{Pr}_{1.2+x}\text{Ba}_{1.8-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0; 0.6$) и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.375; 0.75$).

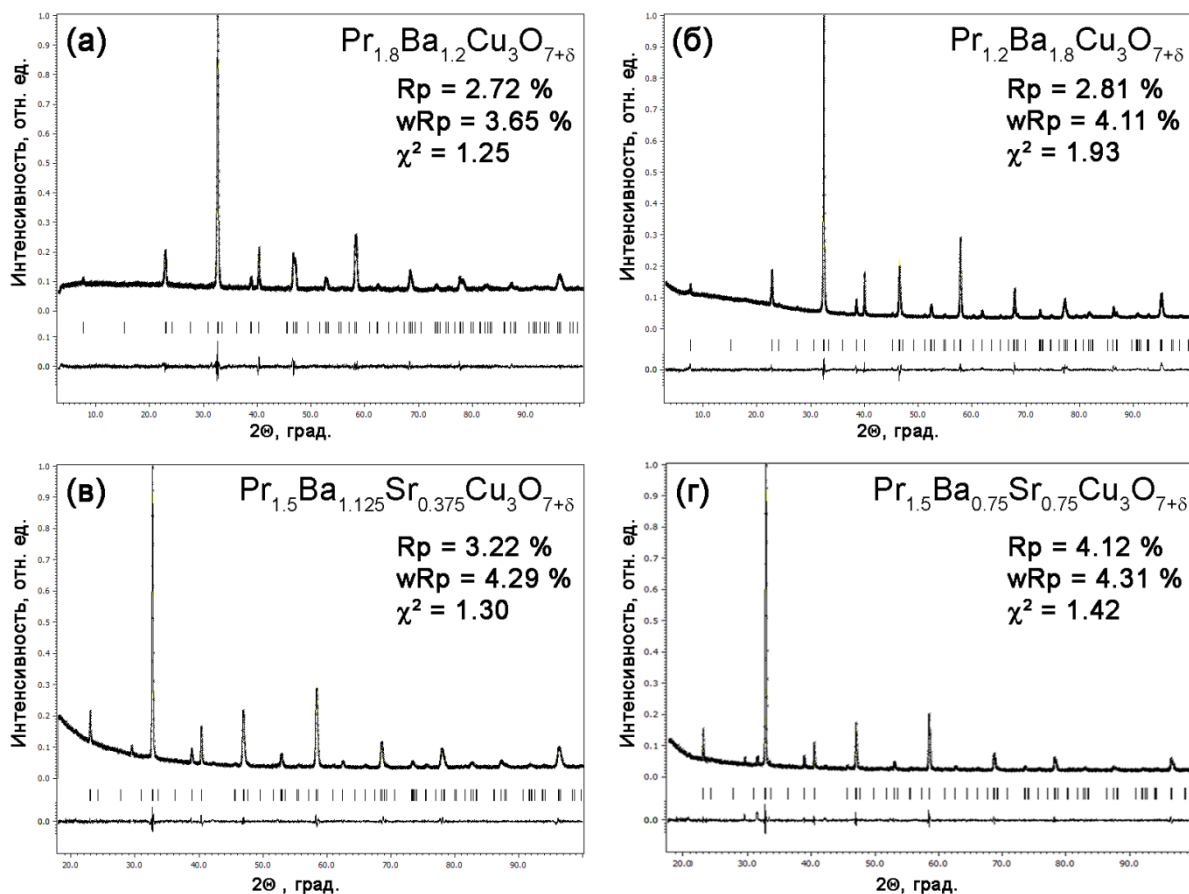


Рис. 15. Экспериментально полученная, теоретическая и разностная дифрактограммы порошков (а) – $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (б) – $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (в) – $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.125}\text{Sr}_{0.375}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (г) – $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. (Вертикальными штрихами показаны теоретические положения рефлексов).

При варьировании соотношения празеодима и бария в $\text{Pr}_{1.2+x}\text{Ba}_{1.8-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0; 0.3; 0.6$) увеличение содержания Ba^{2+} ведет к увеличению параметров элементарной ячейки вследствие его большего ионного радиуса ($r(\text{Ba}^{2+}) = 1.36 \text{ \AA}$) по сравнению с празеодимом ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1.28 \text{ \AA}$). Кроме того, повышение содержания двухвалентного катиона приводит к уменьшению кислородного содержания в структуре. Несмотря на существенные отклонения индекса кислородной

нестехиометрии (Таблица 3), как в положительную ($\delta > 0$), так и в отрицательную сторону ($\delta < 0$) для составов с большим и меньшим содержанием бария, соответственно, рассчитанная средняя степень окисления меди для этих составов оказывается близка к значению $+2.23 \pm 0.02$. Это позволяет предполагать, что соотношение $\text{Cu}^{2+}:\text{Cu}^{3+} \approx 4.5:1$ является предпочтительным для купратов со структурой 336 и слабо зависит от природы катионов в А-позиции.

При замещении части бария ($r(\text{Ba}^{2+}) = 1.36 \text{ \AA}$) на меньший по радиусу стронций ($r(\text{Sr}^{2+}) = 1.27 \text{ \AA}$) в $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки, а также содержания кислорода, и, соответственно, средней степени окисления меди до $+2.18$ ($x = 0.75$). Это может быть связано с геометрическими ограничениями расположения междоузельных атомов кислорода в структуре.

3.2. Термогравиметрический анализ

Потенциальные катодные материалы ТОТЭ должны быть устойчивы в области рабочих температур, поэтому было проведено исследование термической стабильности всех исследуемых купратов на воздухе в температурном интервале $100\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$. Потеря массы при нагревании рассматриваемых сложных оксидов связывается с изменением кислородного содержания в структуре. Исходя из наблюдаемых изменений массы в цикле нагрев/охлаждение, а также индекса кислородной нестехиометрии, определенного по данным иодометрического титрования, для всех исследованных образцов было рассчитано изменение кислородного содержания.

На Рис. 16(а и б) приведены данные термогравиметрического анализа купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$) и $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$), соответственно. Можно отметить, что все исследуемые оксиды устойчивы при нагревании в температурном интервале $100\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$. Для

оксидов со структурой Т' изменения массы при нагревании в пределах погрешности измерений не наблюдается.

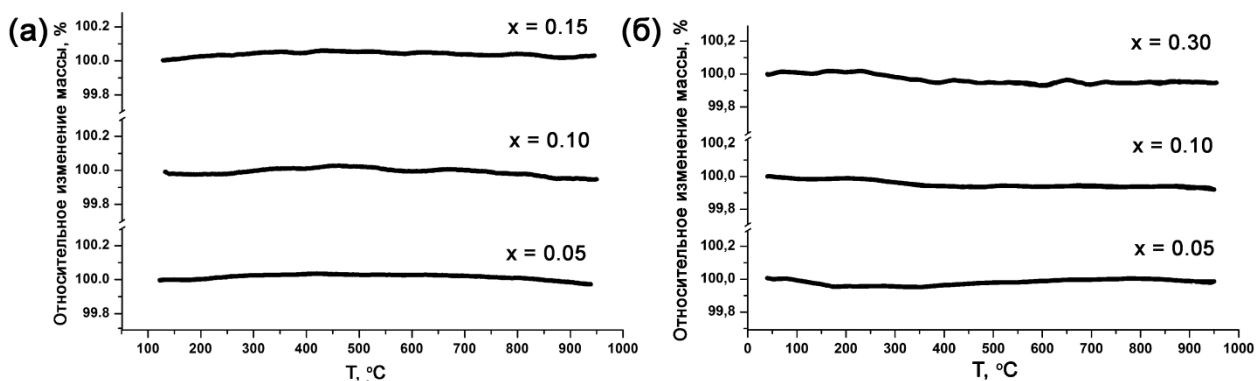


Рис. 16. Относительное изменение массы образцов (а) – $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$) и (б) – $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$) при нагревании на воздухе.

Большее изменение индекса кислородной нестехиометрии при нагревании характерно для сложных оксидов $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$), относящиеся к структурному типу Т (Рис. 17). При нагревании образцов $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ до 600-700 °С наблюдается потеря кислорода из структуры твердого тела и, соответственно, образование кислородных вакансий.

Как следует из Рис. 17, изменение кислородного содержания ($\Delta\delta$) в исследуемых образцах составляет 0.08-0.10, для состава $\text{La}_{1.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ наблюдается меньшее изменение массы образца. Вероятно, увеличение содержания празеодима способствует удержанию кислорода в кристаллической структуре. Поскольку наибольшее отклонение от стехиометрического состава наблюдается в области рабочих температур ТОТЭ, то это может свидетельствовать о перспективности использования $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ в качестве катодного материала. Дальнейшее повышение температуры до 950 °С не приводит к заметному изменению массы образцов. Следует отметить, что потеря массы является частично обратимой, что, вероятно, связано с различием скоростей нагрева и охлаждения образцов.

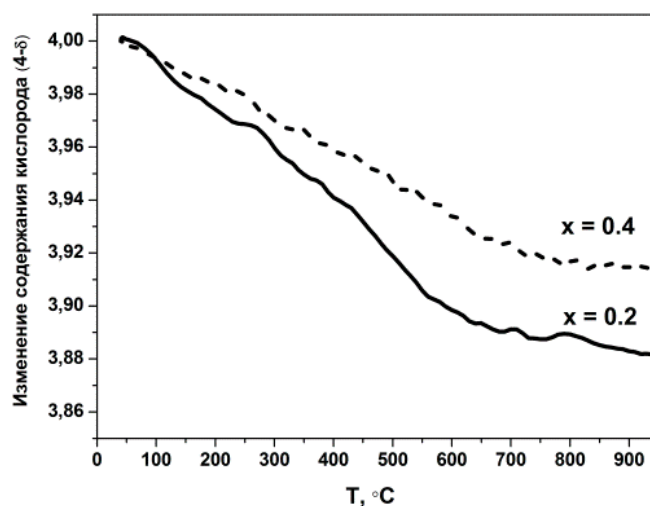


Рис. 17. Изменение кислородного содержания в сложных оксидах $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$) как функция температуры при нагревании на воздухе.

На Рис. 18 приведена зависимость, которая демонстрирует, как содержание кислорода в $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ варьируется при изменении температуры от 25 °C до 950 °C на воздухе в цикле нагрев-охлаждение.

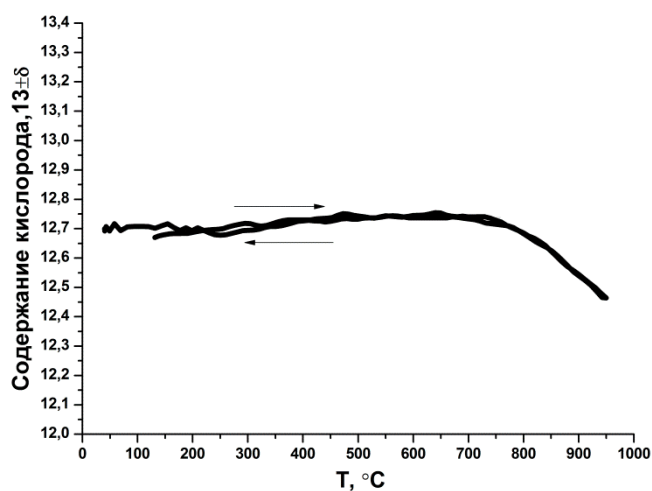


Рис. 18. Изменение кислородного содержания в сложном оксиде $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ в зависимости от температуры при нагревании и охлаждении на воздухе.

Заметные изменения в содержании кислорода могут наблюдаться лишь при температуре более 700 °C, несмотря на относительно высокое содержание «избыточного» окислителя в структуре $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ (средняя степень окисления меди при комнатной температуре составляет +2.28).

Нагревание $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ до 950°C ведет к снижению содержания кислорода от 12.70 до 12.46, однако при охлаждении потеря кислорода является полностью обратимой.

Среди рассматриваемых купратов наибольшей областью нестехиометрии по кислороду характеризуются оксиды со слоистой анион-дефицитной структурой перовскита. На Рис. 19 приведены зависимости кислородного содержания от температуры в цикле нагрев-охлаждение для некоторых рассматриваемых купратов со структурой 336.

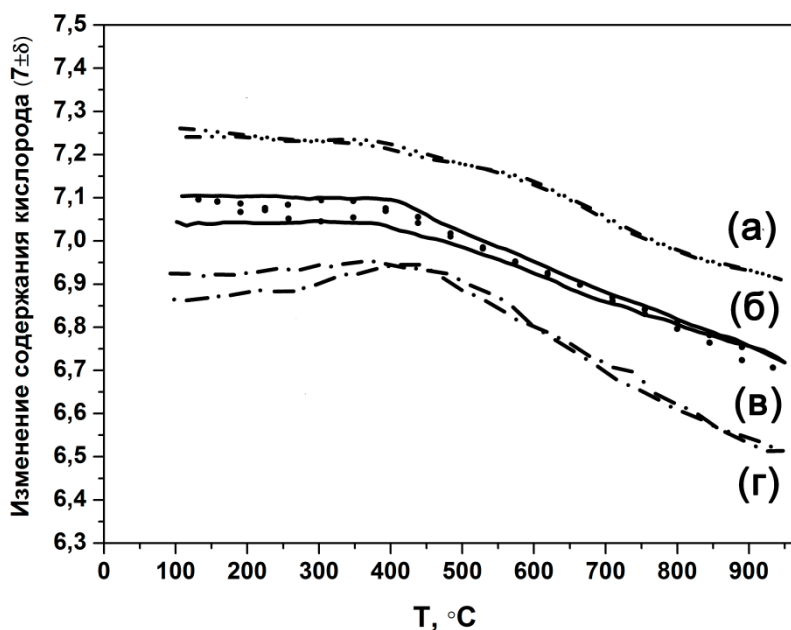


Рис. 19. Изменение кислородного содержания в сложных оксидах (а) – $\text{Pr}_{1,8}\text{Ba}_{1,2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (б) – $\text{Pr}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (в) – $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (г) – $\text{Pr}_{1,2}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ как функция температуры при нагревании и охлаждении на воздухе.

Интересно отметить, что при нагревании уменьшение кислородного содержания в структуре для всех образцов начинается при сравнительно низкой температуре (450°C), а зависимости кислородного содержания являются симбатными. При нагревании до 950°C рассматриваемые оксиды могут терять до 6.5 ат. % кислорода: $\Delta\delta$ практически не зависит от состава и составляет 0.37-0.40. Потери кислорода являются практически полностью обратимыми для всех исследованных образцов; небольшое различие между

начальным и конечным значениями δ можно объяснить несоответствием между скоростями нагрева и охлаждения.

По данным РФА, проведенного после термических испытаний, образования новых фаз для исследуемых образцов в пределах чувствительности метода зафиксировано не было. Таким образом, можно заключить, что все исследуемые купраты отвечают одному из основных требований к катодным материалам среднетемпературных ТОТЭ, то есть являются устойчивыми в области рабочих температур 600-800 °С.

3.3. Коэффициенты термического расширения

Термомеханическая совместимость катода с материалом твердого электролита является одним из важнейших факторов, обеспечивающих длительное и стабильное функционирование топливной ячейки, в том числе, и при ее многократном термоциклировании. Использование данных высокотемпературной дифракции для исследования термического расширения позволило не только определить коэффициенты термического расширения, но и оценить анизотропию термического расширения кристаллитов вдоль различных кристаллографических направлений.

На Рис. 20(а и б) приведены зависимости параметров элементарных ячеек купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ от температуры. Можно отметить, что представленные зависимости линейны во всем исследованном интервале температур (100-800 °С). Исходя из температурных зависимостей изменения параметров и объема элементарных ячеек, были рассчитаны величины коэффициентов термического расширения (КТР) вдоль кристаллографических направлений (a и c) для всех купратов со структурой T' . Обобщенные данные приведены в Таблице 4.

Как видно из представленных данных, в случае $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ увеличение концентрации допанта ведет к росту КТР (до 57 %) вдоль оси c . На основании имеющихся данных однозначно выявить причину такого значительного увеличения КТР довольно сложно, однако можно сделать

предположение, что с повышением температуры имеет место частичное восстановление Ce^{4+} ($r = 1.11 \text{ \AA}$) до Ce^{3+} ($r = 1.28 \text{ \AA}$), хотя, как обсуждалось ранее (п. 3.2.), содержание кислорода в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ лишь незначительно изменяется с температурой. В то же время существенного изменения КТР вдоль оси a не наблюдается. Тем не менее, при замещении празеодима на церий в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ наблюдается увеличение КТР при увеличении концентрации допанта. Однако максимальное расхождение в значениях КТР купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и твердого электролита GDC ($\text{КТР} = 12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42]) составляет всего 13.6 %, что является допустимым [9] для обеспечения возможности многократного термоциклирования такой топливной ячейки.

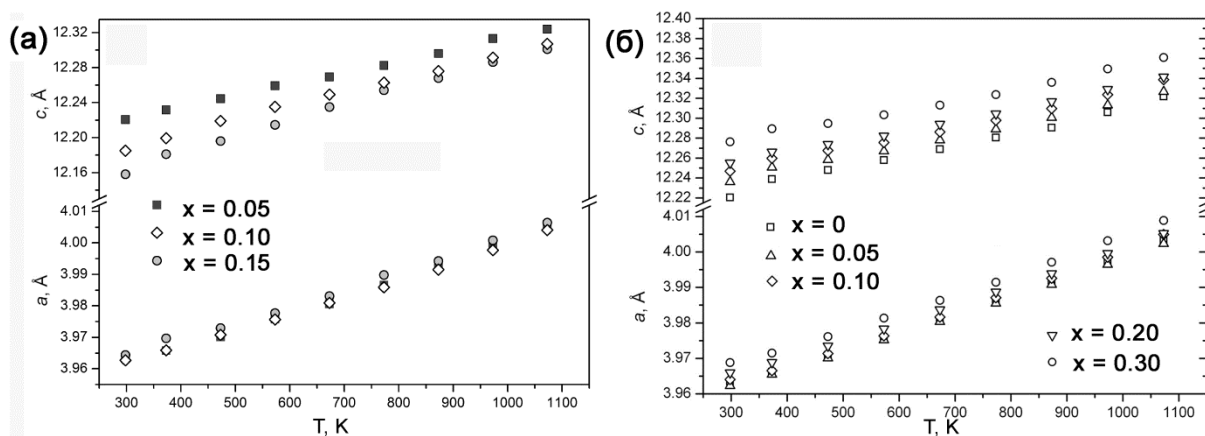


Рис. 20. Зависимости параметров элементарных ячеек купратов (а) – $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15$) и (б) – $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$) от температуры.

Как следует из данных Таблицы 4, значения КТР для $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$, рассчитанные, исходя из изменения объема элементарной ячейки при нагревании, слабо зависят от концентрации допанта. Аналогично замещению на Се, замещение Pr на La в Pr_2CuO_4 не приводит к значимому изменению КТР вдоль оси a . Однако оно оказывает противоположный эффект на значения КТР вдоль оси c : при увеличении концентрации La наблюдается некоторое снижение КТР (до 9.5 %). Наблюдаемые различия в поведении систем $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ при нагревании, вероятно, обусловлены различием химической природы допанта.

Таблица 4

Значения КТР $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$) и
 $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$)

Состав	КТР·10 ⁶ , К ⁻¹		
	$V^{1/3}$	Вдоль оси <i>a</i>	Вдоль оси <i>c</i>
Pr_2CuO_4	11.9	13.0	9.5
$\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$	13.0	13.9	10.9
$\text{Pr}_{1.90}\text{Ce}_{0.10}\text{CuO}_4$	13.3	13.5	12.7
$\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	14.2	13.4	14.9
$\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$	11.9	13.1	9.3
$\text{Pr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_4$	12.1	13.4	9.2
$\text{Pr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_4$	11.8	13.1	8.9
$\text{Pr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_4$	11.7	13.1	8.6

В случае купратов со структурами Т, 415 и 336, для которых наблюдалось изменение кислородной стехиометрии при нагревании, значения КТР были рассчитаны по данным дилатометрии. Использование этого метода позволяет получать усредненное значение КТР, что является актуальным для поликристаллических катодных материалов.

Термическое расширение купратов $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$) было исследовано в интервале температур 100-900 °С на воздухе. На Рис. 21 приведены зависимости относительного удлинения образцов от температуры. Следует отметить различие дилатометрических кривых для рассматриваемых купратов. В случае $\text{La}_{1.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ температурная зависимость относительного удлинения является линейной во всем исследуемом интервале температур 100-900 °С, при этом КТР составляет $14.6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Для состава $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ наблюдается увеличение КТР от $10.7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 100-500 °С до $15.7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 500-900 °С. Вероятно, такое различие

обусловлено несимбатным изменением кислородного содержания для данных составов при нагревании, что согласуется с данными термического анализа (п. 3.2.). КТР купратов $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ и твердых электролитов, таких как LSGM и GDC близки, что свидетельствует об их термомеханической совместимости.

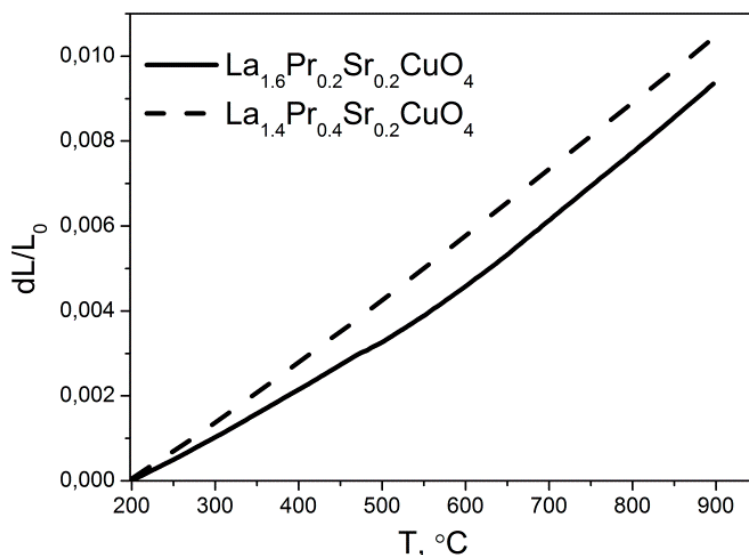


Рис. 21. Температурные зависимости относительного удлинения $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$).

На Рис. 22 приведена температурная зависимость относительного удлинения образца $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ в сравнении с дилатометрическими кривыми для исследуемых купратов со структурой 336. КТР $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ составляют $15.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 200-680 $^\circ\text{C}$ и $16.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 680-900 $^\circ\text{C}$.

Увеличение КТР, возможно, является следствием химического расширения, связанного с потерей кислорода, которое начинается при температуре $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (п. 3.2.). При этом происходит увеличение ионного радиуса меди за счет частичного восстановления Cu^{3+} до Cu^{2+} . Значения КТР, полученные в данной работе при помощи дилатометрии, оказались ниже, чем значения, рассчитанные, исходя из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки ($17.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 300-900 $^\circ\text{C}$ [126]). Разница в определении КТР может быть связана с различием в подготовке исследуемых образцов.

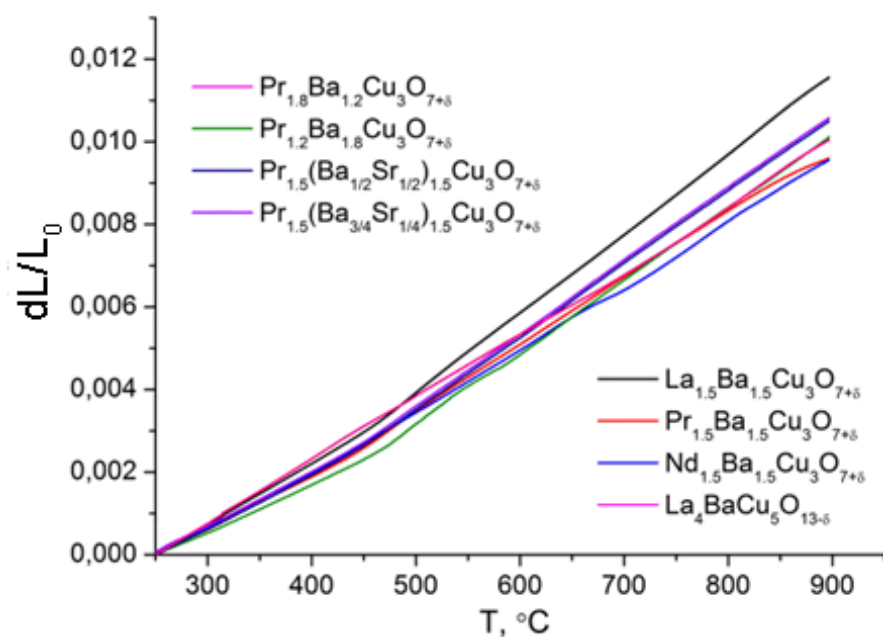


Рис. 22. Температурные зависимости относительного удлинения купратов со структурами 415 и 336.

Для всех купратов с анион-дефицитной перовскитной структурой 336 на дилатометрических кривых наблюдается изменение угла наклона при температуре около 450 °С (Рис. 22). По аналогии с $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$, возрастание КТР может быть связано с химически расширением. Данные термогравиметрического анализа (п. 3.2.) свидетельствуют о начале изменения кислородного содержания в образцах при температуре 450 °С и не противоречат данному предположению. Значения КТР, рассчитанные для низко- (100-450 °С) и высокотемпературного (450-900 °С) участков дилатометрических зависимостей купратов со структурой 336, приведены в Таблице 5.

Можно отметить, что при переходе от La к Pr и Nd в $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ наблюдается снижение КТР. Подобные тенденции также были отмечены в случае кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [73] и ферритов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [86]. В низкотемпературном интервале среди $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ Pr-содержащий состав обладает минимальным КТР, что, возможно, является результатом локализации положительного заряда на атомах РЗЭ, а не на атомах меди. В случае $\text{Pr}_{1.2+x}\text{Ba}_{1.8-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0; 0.3; 0.6$) изменение соотношения бария и

празеодима показывает, что увеличение содержания бария приводит к снижению КТР в низкотемпературной области, однако этот эффект нивелируется при повышении температуры ($> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$). В то же время замещение бария на стронций, практически независимо от степени замещения, приводит к повышению КТР во всем исследованном температурном интервале.

Таблица 5

Значения КТР оксидов со структурой 336

Состав	КТР·10 ⁶ , К ⁻¹	
	100-450 °С	450-900 °С
La _{1.5} Ba _{1.5} Cu ₃ O _{7+δ}	14.9	19.3
Pr _{1.5} Ba _{1.5} Cu ₃ O _{7+δ}	12.7	16.1
Nd _{1.5} Ba _{1.5} Cu ₃ O _{7+δ}	14.3	16.4
Pr _{1.8} Ba _{1.2} Cu ₃ O _{7+δ}	14.3	16.2
Pr _{1.2} Ba _{1.8} Cu ₃ O _{7+δ}	11.7	17.5
Pr _{1.5} Ba _{1.125} Sr _{0.375} Cu ₃ O _{7+δ}	13.2	17.7
Pr _{1.5} Ba _{0.75} Sr _{0.75} Cu ₃ O _{7+δ}	13.3	17.8

При рассмотрении термомеханической совместимости купратов со структурой 336 с твердым электролитом GDC, следует отметить, что возможность многократного термоциклирования топливной ячейки с катодными материалами, обладающими высоким КТР, например, таким как La_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_{7+δ} или Pr_{1.5}Ba_{1-x}Sr_xCu₃O_{7+δ}, вызывает сомнения. Наиболее интересными в этом отношении являются составы Pr_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_{7+δ} и Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_{7+δ}, вследствие наименьшего расхождения их КТР с электролитом GDC. Тем не менее, значение КТР купратов с анион-дефицитными перовскитными структурами ниже, чем Со-содержащих катодных материалов, например, LnBaCo₂O_{5+δ} со структурой двойного

перовскита [73] или LSCF [45], для которых значения КТР варьируются в интервале $17-25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3.4. Совместимость с твердыми электролитами

Химическая совместимость материала катода с материалом твердого электролита ТОТЭ является необходимым условием эффективного и длительного функционирования такого устройства, поскольку нежелательные реакции на границе электрод/электролит могут приводить к формированию электрохимически неактивного слоя, блокирующего ионный транспорт между электродом и электролитом. В этой связи, в работе было проведено исследование реакционной способности синтезированных купратов по отношению к наиболее распространенным твердым электролитам. С этой целью для каждой из исследуемых групп оксидов, относящихся к различным структурным типам, были выбраны представительные составы.

Несмотря на то, что GDC и LSGM не могут быть успешно использованы в качестве однослойного электролита ТОТЭ (при 700-800 °С), они широко используются в качестве защитных подслоев совместно с электролитами на основе диоксида циркония [13]. Поэтому именно эти твердые электролиты были выбраны для исследования их химической совместимости с рассматриваемыми купратами. Температура, при которой проводилось исследование реакционной способности купратов, была выбрана с учетом условий, при которых возможно формирование электродных слоев на основе выбранных купратов.

Среди оксидов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ со структурой Т' для исследования был выбраны составы с максимальным содержанием церия ($x = 0.15$) и лантана ($x = 0.30$), соответственно. Предполагается, что увеличение содержания церия в катодном материале может способствовать повышению его химической стабильности по отношению к твердым

электролитам на основе CeO_2 вследствие снижения градиента концентрации этого элемента.

На Рис. 23 приведены дифрактограммы смесей порошков $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и GDC, а также $\text{Pr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_4$ и GDC (1:1 масс.) после их термической обработки при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 часов и $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 45 часов.

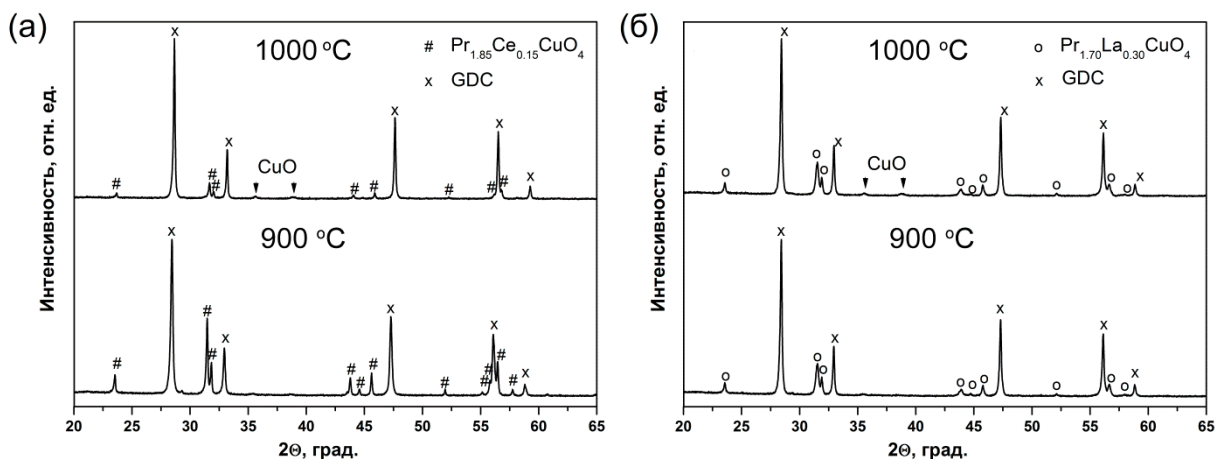
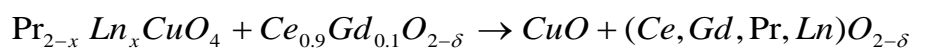


Рис. 23. Дифрактограммы порошков смеси порошков (а) – $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и GDC; (б) – $\text{Pr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_4$ и GDC после термической обработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 и 45 часов, соответственно. На дифрактограммах обозначены пики, отнесенные к фазам: # – $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$; o – $\text{Pr}_{1.70}\text{La}_{0.30}\text{CuO}_4$; x – GDC.

После отжига смесей указанных оксидов при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограммах были обнаружены пики, соответствующие положению наиболее интенсивных рефлексов оксида меди CuO . Однако относительная интенсивность этих пиков не превосходила 2 %. В работе [166] сообщалось, что диоксиды церия и празеодима могут образовывать твердые растворы со структурой флюорита. Таким образом, можно предполагать, что отжиг смеси порошков GDC и $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ или $\text{Pr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_4$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ведет к частичному распаду фазы купрата за счет встраивания катионов празеодима в флюоритную структуру твердого электролита, в результате чего образуется новый твердый раствор на основе CeO_2 по схеме:



Однако для формирования электродного слоя $\text{Pr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$ требуется кратковременный отжиг (4 часа) при данной температуре. Поскольку для исследования реакционной способности был проведен отжиг смеси порошков в течение значительно большего времени, то можно допустить, что за время формирования электродного слоя распад фазы $\text{Pr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$ практически не происходит.

В случае понижения температуры термической обработки до $900\text{ }^\circ\text{C}$ образования продуктов взаимодействия исследуемых купратов и GDC обнаружено не было (Рис. 23). Вероятно, это обусловлено снижением скорости диффузии катионов по границам зерен. Стоит отметить, что исследование реакционной способности незамещенного Pr_2CuO_4 по отношению к GDC дало аналогичные результаты [145, 147]. Таким образом, можно заключить, что купраты $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ могут использоваться совместно с электролитом GDC при температурах ниже $900\text{ }^\circ\text{C}$.

На Рис. 24 приведены рентгенограммы, полученные после отжига смесей порошков $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и YSZ, а также $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и LSGM при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 часов. Фазовый анализ показал, что $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ в указанных условиях взаимодействует с твердым электролитом YSZ с образованием изолирующей фазы $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, также на рентгенограмме были обнаружены пики, отвечающие оксиду меди CuO. Таким образом, купраты $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ не могут применяться совместно с электролитом YSZ без использования защитного подслоя. Однако иное заключение можно сделать при анализе рентгенограммы после отжига смеси порошков $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и LSGM, поскольку образования новых фаз в пределах чувствительности выбранного метода зафиксировано не было.

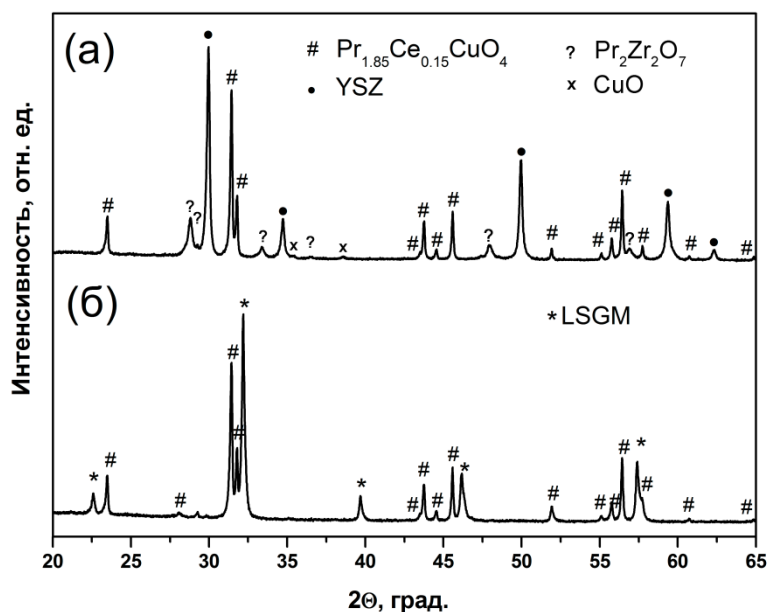


Рис. 24. Диффрактограммы смесей порошков (а) – $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и YSZ; (б) – $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ и LSGM после термической обработки при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 часов. На диффрактограммах обозначены пики, отнесенные к фазам: # – $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$; • – YSZ; * – LSGM; ? – $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; x – CuO.

Для изучения химической стабильности купратов $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ со структурой Т были выбраны твердые электролиты GDC и LSGM. Смеси $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ с порошками GDC и LSGM были отожжены при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 25 часов. Диффрактограммы соответствующих смесей после проведения термической обработки представлены на Рис. 25. Анализ приведенных диффрактограмм показал, что после отжига смеси $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ с твердым электролитом LSGM при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ образования новых фаз в пределах чувствительности метода РФА не наблюдается. Однако после термической обработки смеси $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ с GDC при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на диффрактограмме было обнаружено появление дополнительных рефлексов, характерных для фаз $(\text{La,Pr,Sr})_3\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$ со структурой второго члена гомологического ряда Раддлесдена-Поппера. Кроме того, наблюдалось смещение положения рефлексов, относящихся к фазе со структурой флюорита (GDC). При этом рефлексов, которые могли быть отнесены к оксидам РЗЭ, обнаружено не было. Такое поведение, как и в случае

$\text{Pr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$, может быть связано с внедрением оксидов РЗЭ в структуру GDC. В то же время, после снижения температуры отжига до 900 °С рефлексов, относящихся к образованию новых фаз, на дифрактограмме обнаружено не было, изменения положения рефлексов фазы GDC также не наблюдалось (Рис. 25). Таким образом, можно заключить, что купрат $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ проявляет химическую стабильность по отношению к GDC при температурах ниже 900 °С.

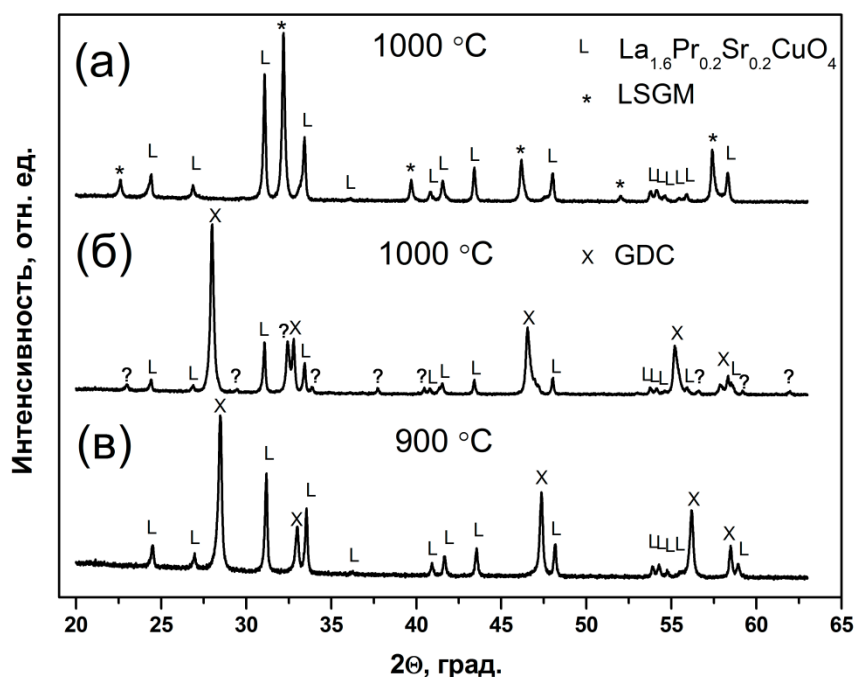


Рис. 25. Дифрактограммы смесей $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ с твердыми электролитами (а) – LSGM, отжиг при 1000 °С 25 часов; (б) – GDC, отжиг при 1000 °С 25 часов; (в) – GDC, отжиг при 900 °С 25 часов. На дифрактограммах обозначены пики, отнесенные к фазам: L – $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$; * – LSGM; x – GDC; ? – $(\text{La,Pr,Sr})_3\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Исследование реакционной способности купрата $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ с анион-дефицитной структурой перовскита по отношению к твердому электролиту GDC проводилось при 1000 °С, а затем было повторено при более низкой температуре 800 °С. Рентгенограммы, полученные после отжига смесей в течение 35 часов при выбранной температуре, показаны на Рис. 26.

После отжига исследуемой смеси при 1000 °С в течение 35 часов наблюдалось частичное разложение фазы купрата $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$. Однако в работе [126] сообщалось, что при 1000 °С практически полный распад этой фазы с образованием $\text{Ce}_4(\text{La,Ba})_4\text{Cu}_6\text{O}_{18-\delta}$ наблюдается после ее отжига с GDC в течение всего лишь 3 часов. Разница в скорости взаимодействия может быть связана с различием дисперсности использованных порошков. Тем не менее, очевидно, что этот материал не подходит для его использования совместно с электролитом GDC при высоких температурах (1000 °С или выше), но существует возможность его применения при более низких температурах (800 °С или ниже). По данным РФА, после отжига смеси $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ и GDC при 800 °С образования новых фаз не происходит (Рис. 26).

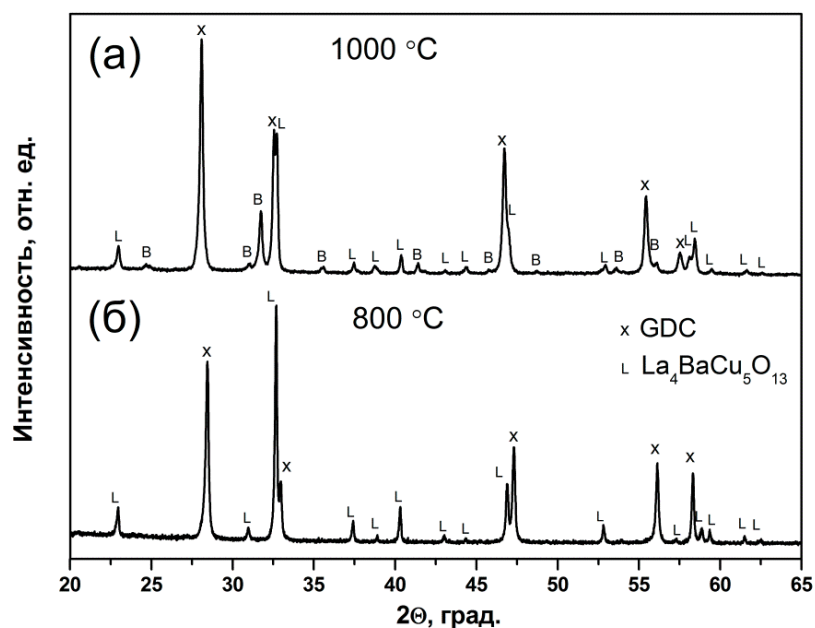


Рис. 26. Дифрактограммы смесей $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ и твердого электролита GDC отожженных в течение 35 часов (а) – при 1000 °С; (а) – при 800 °С. На дифрактограммах обозначены пики, отнесенные к фазам: L – $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$; x – GDC; B – $\text{Ce}_4(\text{La,Ba})_4\text{Cu}_6\text{O}_{18-\delta}$.

Большую химическую стабильность по отношению к твердому электролиту GDC проявляют оксиды $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ со слоистой структурой. Как следует из анализа дифрактограммы, приведенной на

Рис. 27, после отжига смеси $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и GDC при 950°C в течение 35 часов формирования данных новых фаз не наблюдается в пределах чувствительности использованного метода.

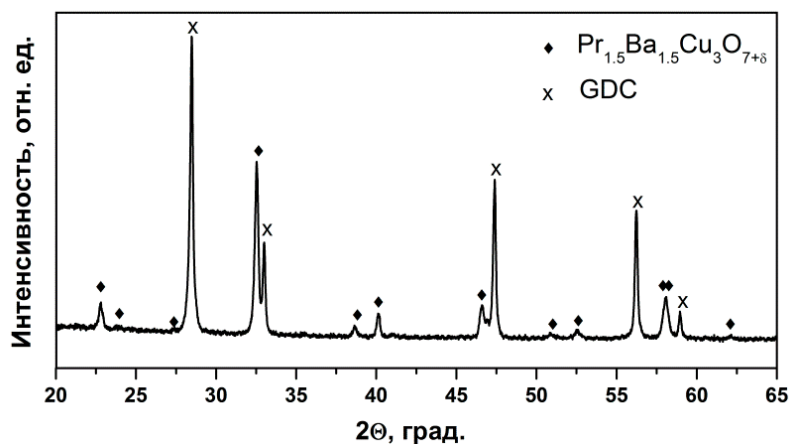
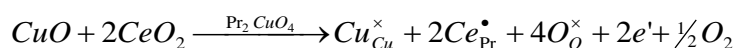


Рис. 27. Дифрактограмма смеси $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и твердого электролита GDC, отожженной при 950°C в течение 35 часов. На дифрактограмме обозначены пики, отнесенные к фазам: ♦ – $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; x – GDC.

3.5. Проводимость купратов

Для обеспечения высокой производительности материал катода ТОТЭ должен обладать высокой проводимостью [2]. Среди купратов состава Ln_2CuO_4 , $\text{Ln} = \text{La-Gd}$, как отмечалось ранее, наибольшей проводимостью обладает Pr-содержащий состав. Можно предположить, что замещение Pr на Ce в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, которые являются полупроводниками *n*-типа [106, 141], может способствовать повышению проводимости, благодаря повышению концентрации электронных носителей заряда:



На Рис. 28 приведены температурные зависимости проводимости Ce-замещенных купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15$) в сравнении с незамещенным Pr_2CuO_4 . Как следует из Рис. 28(а), температурные зависимости проводимости исследуемых купратов носят термоактивационный характер в температурном интервале $100\text{-}300^\circ\text{C}$ и, при

повышении температуры, в интервале 450-900 °С. Кажущаяся энергия активации процесса переноса заряда может быть рассчитана для линейных участков данных зависимостей согласно уравнению Аррениуса:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где T – температура, k – константа Больцмана, A – предэкспоненциальный фактор, E_a – кажущаяся энергия активации.

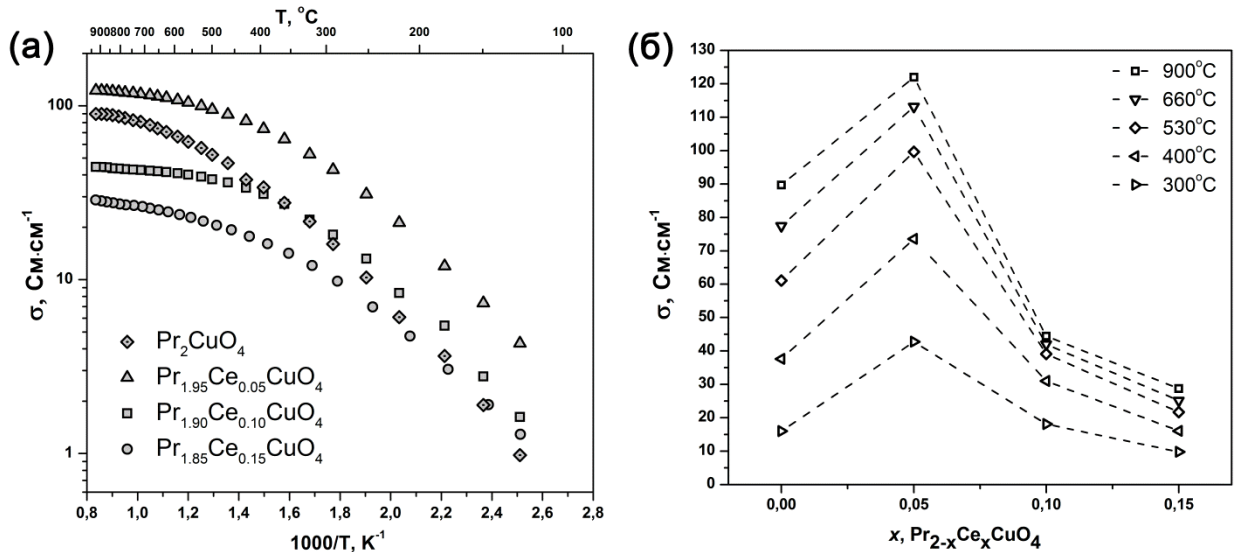


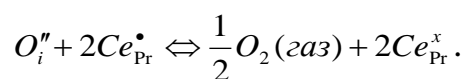
Рис. 28. Зависимости проводимости купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.15$): (а) – от температуры и (б) – содержания церия (x) при различных температурах на воздухе.

Рассчитанные значения E_a для Се-замещенных купратов составляют 0.28-0.30(± 0.04) эВ при 100-300 °С. Такие значения энергии активации соответствуют величине энергетического барьера при осуществлении переноса заряда по прыжковому механизму поляронов малого радиуса [165]. Повышение температуры ведет к уменьшению наклона графиков, что подразумевает снижение энергии активации. При 450-900 °С значения E_a составляют 0.11-0.14 эВ. В случае незамещенного Pr_2CuO_4 в тех же интервалах температур значения E_a оказываются выше (0.32 эВ и 0.17 эВ, соответственно).

Для удобства сравнения величин проводимости купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при изменении содержания легирующей добавки церия

обратимся к рассмотрению Рис. 28(б). Как можно отметить, максимальные значения проводимости достигаются при минимальном замещении празеодима ($x = 0.05$). Величина проводимости данного образца в 1.3-4 раза (в зависимости от температуры) превышает аналогичную величину для незамещенного Pr_2CuO_4 . В области рабочих температур ТОТЭ проводимость $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ достигает 100-130 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Однако при увеличении содержания церия в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ наблюдается постепенное снижение проводимости. В случае $x = 0.10$ значения проводимости оказываются ниже по сравнению с незамещенным купратом при температурах выше 400 °С, а в случае $x = 0.15$ – во всем исследованном температурном интервале. Возможно, такое поведение связано с уменьшением подвижности носителей заряда, вызванного изменением содержания сверхстехиометрического кислорода:



Интересно отметить, что замещение празеодима на лантан в Pr_2CuO_4 имеет влияние на проводящие свойства, аналогичное замещению на церий. Зависимости проводимости купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ от температуры представлены на Рис. 29(а).

Представленные зависимости имеют термоактивационный характер в температурном интервале 100-350 °С. Для La-замещенных образцов значения кажущейся энергии активации, рассчитанные согласно уравнению Аррениуса, составляют 0.34 ± 0.02 эВ. Таким образом, замещение празеодима на лантан, в отличие от замещения на церий, не ведет к заметному снижению E_a . Однако в случае $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$, как и для церий-содержащих составов, максимальные значения проводимости достигаются при минимальном замещении празеодима $x = 0.05$ (Рис. 29(б)). При этом повышение содержания лантана также ведет к снижению проводимости. Полученные результаты, в некоторой степени, являются неожиданными, поскольку предполагается, что замещение празеодима на лантан является изовалентным

и, вероятно, не может приводить к увеличению концентрации носителей заряда.

В работе были изучены температурные зависимости проводимости $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода (pO_2), поскольку на основании этих данных можно выявить природу основных носителей заряда. Результаты представлены на Рис. 29(б-г).

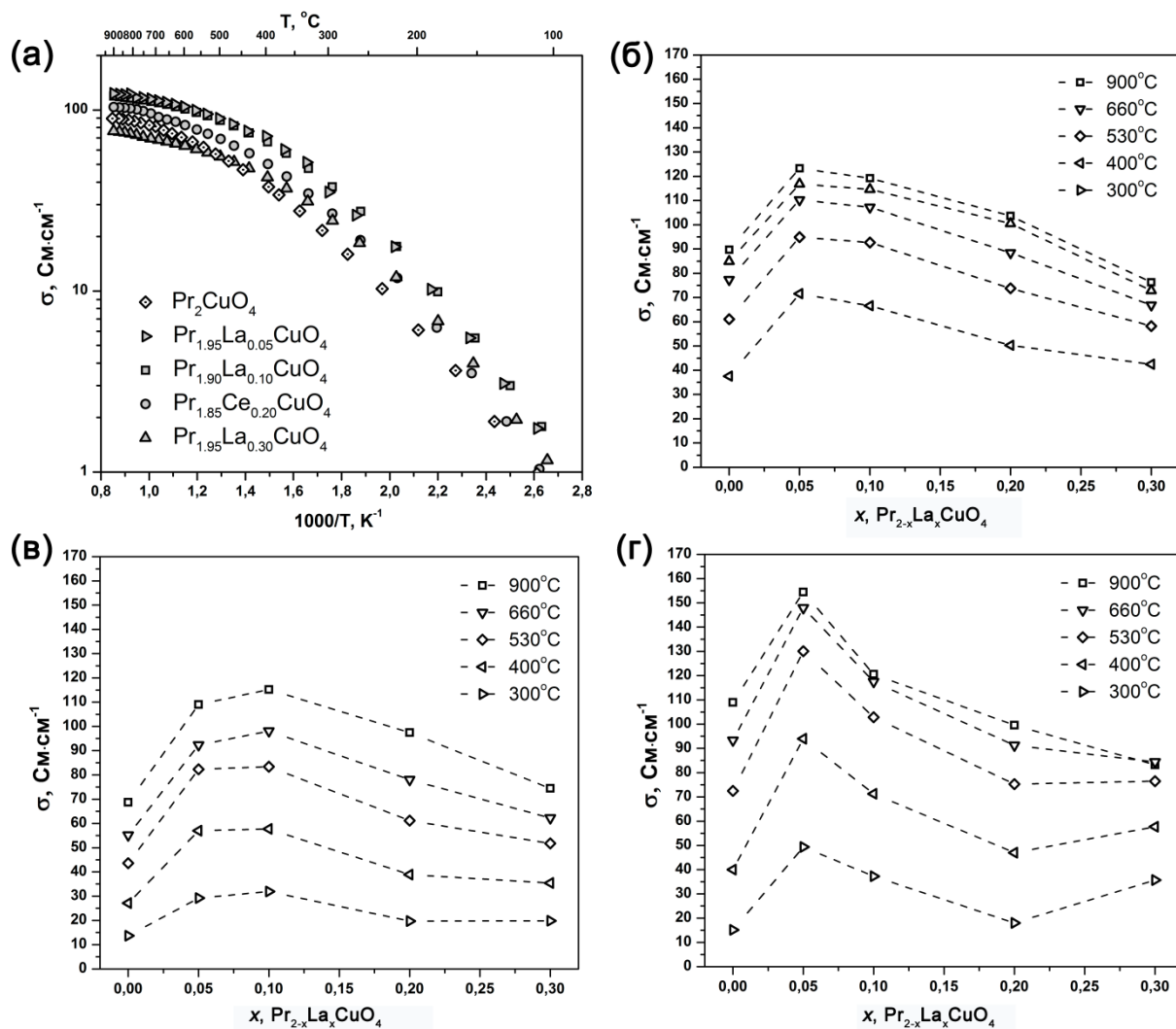


Рис. 29. Зависимости проводимости купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0.05; 0.10; 0.20; 0.30$): (а) – от температуры и при варьировании содержания церия (x) при различных температурах (б) – на воздухе; (в) – в атмосфере кислорода ($pO_2 = 1$ атм); (г) – в атмосфере аргона ($pO_2 = 5.4 \cdot 10^{-2}$ атм).

Среди исследованных купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ при увеличении степени замещения (x) наблюдается некоторое повышение проводимости для

составов, где $x = 0.5-0.1$, вне зависимости от активности кислорода в газовой фазе.

На Рис. 30 представлены изотермы проводимости купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ с различным содержанием допанта. Как можно отметить, тангенс угла наклона (n) представленных изотерм проводимости принимает отрицательные значения, то есть уменьшение $p\text{O}_2$ ведет к росту проводимости, что, как правило, реализуется, если основными носителями заряда являются электроны.

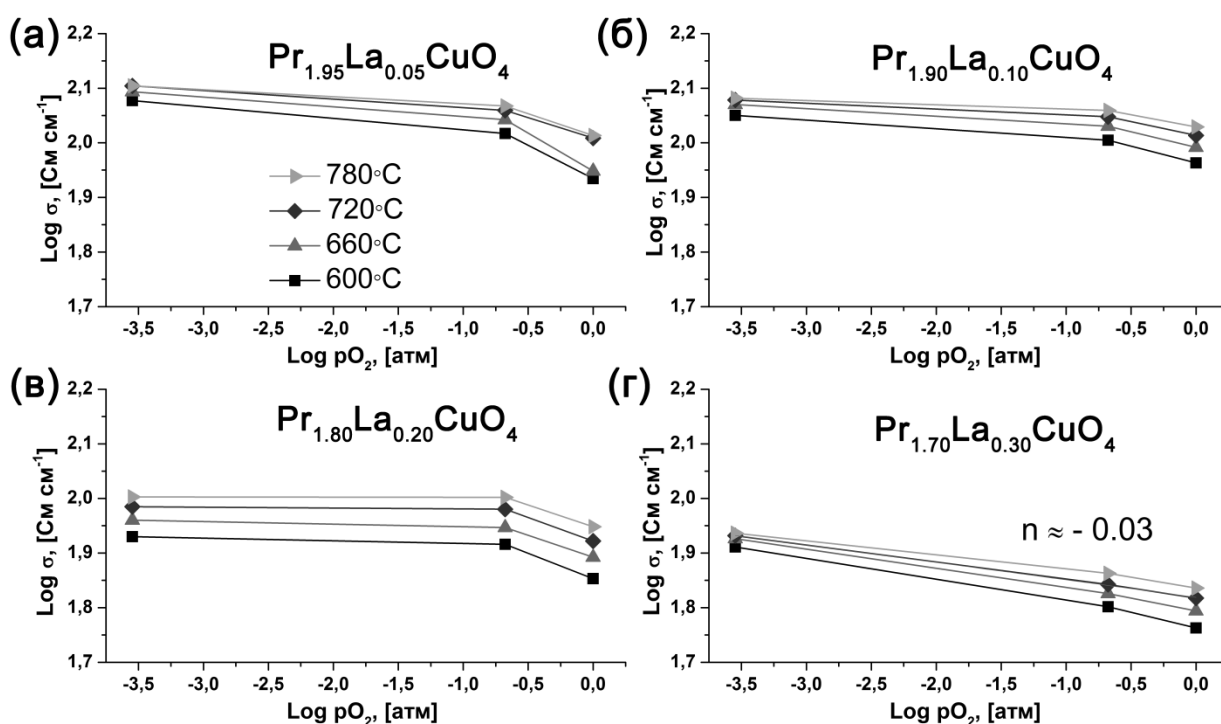
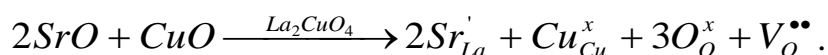


Рис. 30. Зависимости проводимости купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ (а) – $x = 0.05$; (б) – $x = 0.10$; (в) – $x = 0.20$; (г) – $x = 0.30$; от парциального давления кислорода в билогарифмических координатах в температурном интервале 600-780 °С.

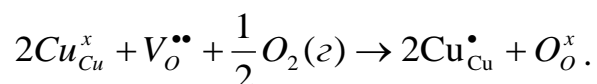
Можно предположить, что замещение празеодима на бóльший по радиусу лантан приводит к появлению локальных напряжений в структуре. Одним из возможных путей релаксации напряжений является увеличение формальной степени окисления празеодима от +3 до +4, что приводит к уменьшению его ионного радиуса. Это означает, что при этом может происходить перенос электрона в слой CuO_2 , в котором преимущественно осуществляется процесс

переноса заряда [165]. Сходство зависимостей проводимости от содержания La (или Ce) указывает на то, что механизм генерации носителей заряда в случае $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ должен иметь одинаковую природу, что подтверждает предположение о возможном перераспределении электронной плотности в $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$.

В случае купрата лантана La_2CuO_4 со структурой T для повышения проводимости используется гетеровалентное легирование оксидом стронция, которое приводит к образованию кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$):



При внедрении кислорода из газовой фазы в кристаллическую решетку может происходить частичное или полное заполнение вакансий в анионной подрешетке и генерация дырочных носителей заряда, которые, в свою очередь, могут быть локализованы на атомах меди ($\text{Cu}_{\text{Cu}}^\bullet$):



Влияние частичного замещения лантана на празеодим в $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ ($x = 0.2, 0.4$) на их проводящие свойства показано на Рис. 31 при различных температурах и парциальном давлении кислорода.

Проводимость $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ носит металлический характер. Следует отметить, что проводимость данных купратов слабо зависит от парциального давления кислорода (Рис. 31, вставка). Однако изотермы проводимости от $p\text{O}_2$ имеют положительный наклон. Это указывает на то, что основными носителями заряда являются дырки. При температуре выше 600°C для исследуемых оксидов наблюдается уменьшение кислородного содержания (п. 3.2), что также может способствовать уменьшению концентрации дырок и снижению проводимости. При увеличении содержания Pr в $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ наблюдается снижение проводимости, что может быть связано с локализацией носителей заряда (дырок) на атомах празеодима.

Наибольшие величины проводимости демонстрирует состав $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$: до $70 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ в температурном интервале $500\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Полученные значения на порядок превосходят аналогичные величины для незамещенного La_2CuO_4 [133] и $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_{4-\delta}$ [101], а также являются сопоставимыми с таковыми для $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_{4-\delta}$ [133].

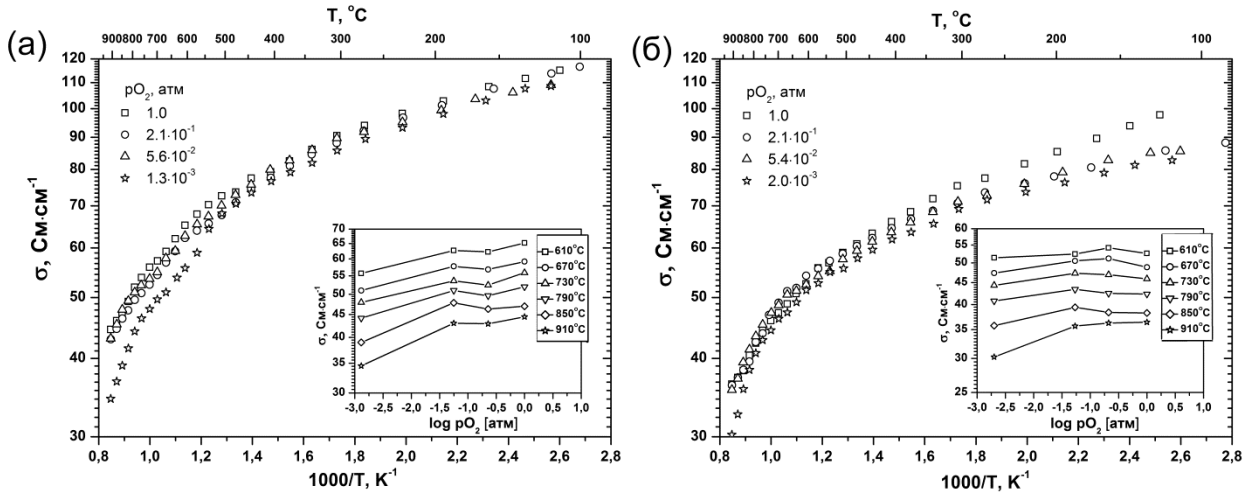


Рис. 31. Зависимости проводимости $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ (а) – $x = 0.2$, (б) – $x = 0.4$ от температуры при варьировании парциального давления кислорода; вставки: изотермы электропроводности при изменении $p\text{O}_2$ в системе.

Еще одним интересным представителем семейства купратов с точки зрения электрической проводимости является состав $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$. На Рис. 32(а) показано изменение проводимости этого оксида при варьировании температуры и $p\text{O}_2$.

Для данного образца наблюдается снижение проводимости при нагревании во всем исследованном интервале температур и $p\text{O}_2$. Тангенс угла наклона изотерм проводимости (n) близок к 0 (Рис. 32(б)), то есть проводимость данного состава практически не зависит от активности кислорода в газовой фазе в области исследованных $p\text{O}_2$. Это указывает на металлический тип проводимости, что согласуется с расчетами зонной структуры, проведенными в работе [125].

Можно заметить, что при температуре выше 700 °С наблюдается увеличение наклона рассматриваемых зависимостей проводимости. Это, вероятно, связано с потерей кислорода из кристаллической структуры (п. 3.2.) Таким образом, рассматривая проводящие свойства $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$, стоит подчеркнуть, что значения его проводимости варьируются от 160-615 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ в интервале температур 100-900 °С. Такие величины проводимости являются сопоставимыми со значениями для традиционных катодных материалов на основе LSCF [40].

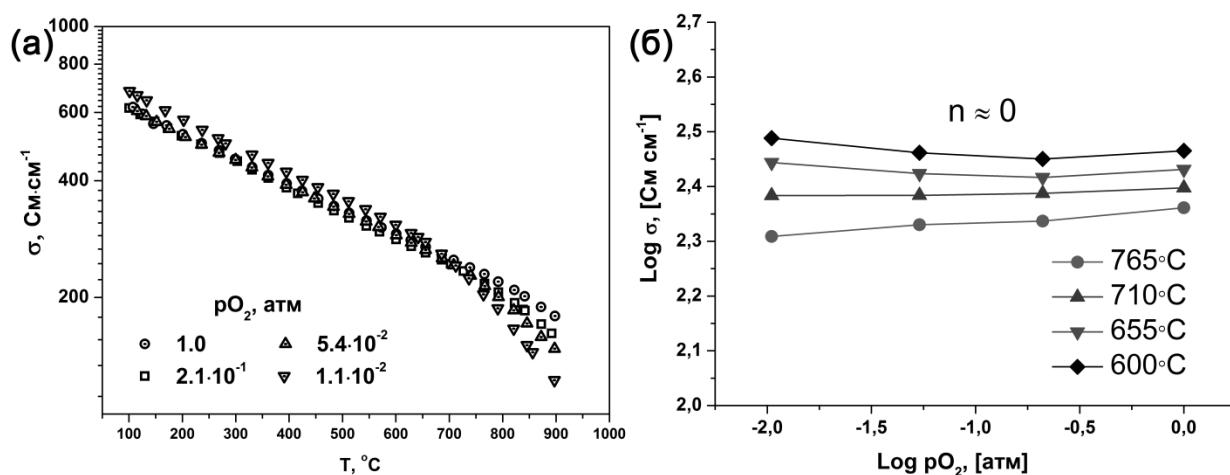


Рис. 32. (а) – зависимости проводимости $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ от температуры при варьировании парциального давления кислорода; (б) – зависимости проводимости от парциального давления кислорода в билогарифмических координатах при различных температурах.

Как следует из Рис. 33(а-в), в случае оксидов $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La}$, Pr и Nd наблюдается иная зависимость проводимости от температуры и парциального давления кислорода. Можно отметить, что для всех оксидов $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La}$, Pr и Nd наблюдается уменьшение проводимости при понижении $p\text{O}_2$. Это указывает на то, что данные оксиды являются проводниками p -типа. Изотермы проводимости, также показанные на Рис. 33, для всех исследуемых составов $\text{Ln} = \text{La}$, Pr и Nd являются симбатными в исследованном интервале температур и парциальных давлений кислорода.

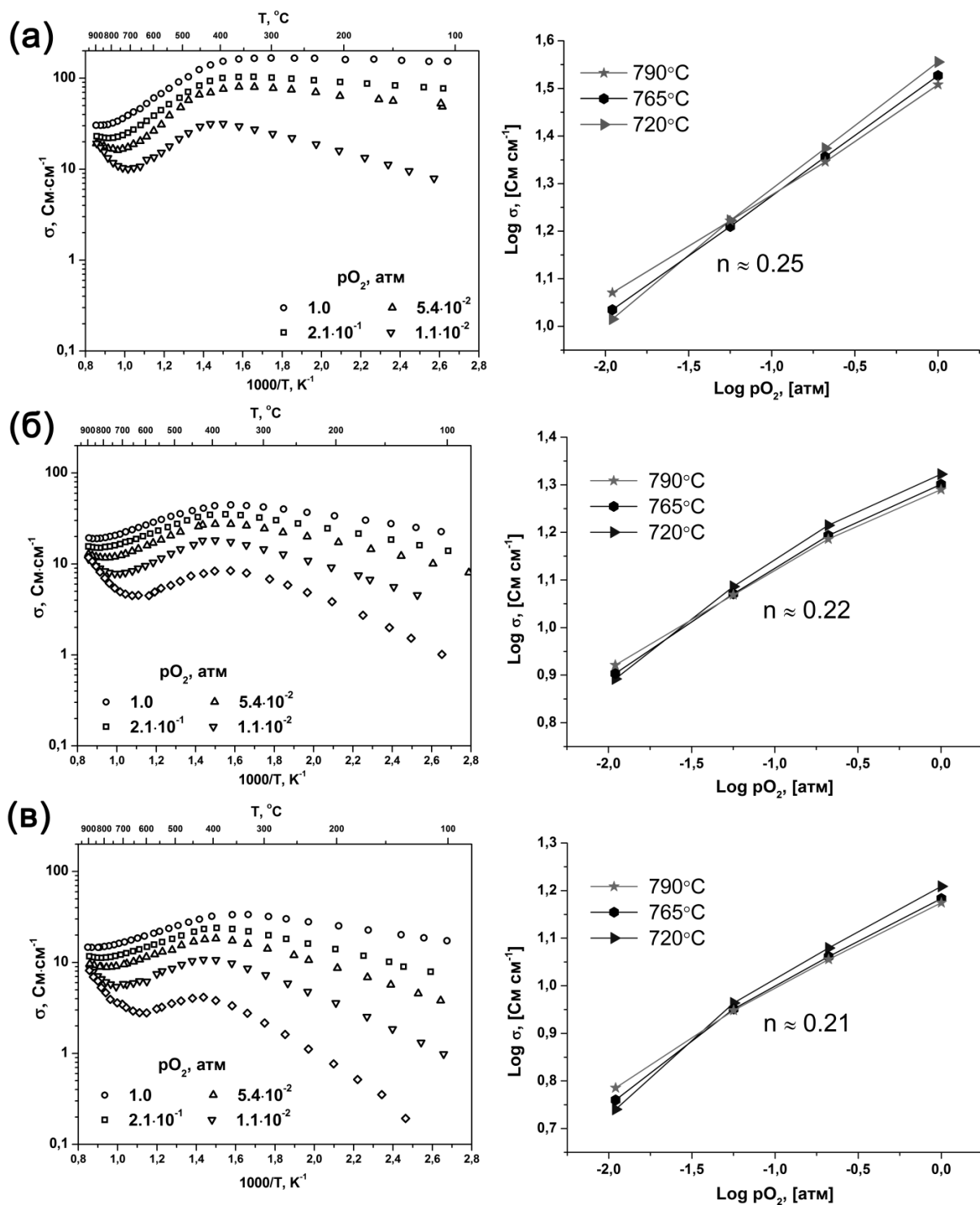


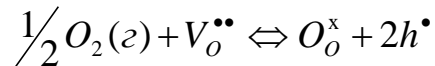
Рис. 33. Зависимости проводимости $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{Ln} =$ (а) – La, (б) – Pr и (в) – Nd от температуры при варьировании парциального давления кислорода.

Тангенс угла наклона приведенных изотерм принимает положительные значения и составляет $\approx 1/4$. Учитывая, что основными носителями заряда

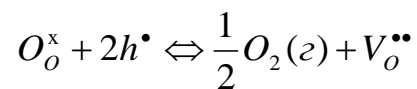
являются дырки, а проводимость пропорциональна концентрации носителей заряда, можно записать следующее соотношение:

$$\sigma \propto [h^{\bullet}] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{4}}$$

Такому соотношению соответствует механизм генерации дырочных носителей заряда при взаимодействии кислорода газовой фазы с твердым телом, который можно описать квазихимическим уравнением:



Как следует из приведенных графиков, температурные зависимости проводимости исследуемых составов носят полупроводниковый характер при повышении температуры до ~ 400 °С. При дальнейшем повышении температуры наблюдается изменение характера проводимости на металлический. Такое поведение может быть обусловлено уменьшением кислородного содержания, что приводит к снижению концентрации дырочных носителей заряда:



Однако при низких значениях pO_2 ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-3} атм) при температурах выше 700-800 °С для всех исследованных образцов происходит заметное увеличение проводимости. Вероятно, это обусловлено активацией собственной проводимости.

В ряду $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$, $Ln = La, Pr$ и Nd , прослеживается явная зависимость проводимости от природы катиона РЗЭ при переходе от La к Nd наблюдается уменьшение проводимости при постоянных температуре и pO_2 . В случае $Pr_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ нельзя исключать возможность локализации дырок на атомах празеодима, приводящую к снижению их подвижности и, как следствие, уменьшению проводимости по сравнению с La -содержащим аналогом.

На Рис. 34 приведены температурные зависимости проводимости составов $Pr_{1.2+x}Ba_{1.8-x}Cu_3O_{7+\delta}$ ($x = 0; 0.3; 0.6$) и $Pr_{1.5}Ba_{1.5-x}Sr_xCu_3O_{7+\delta}$ ($x = 0.375;$

0.75). На примере составов $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, можно видеть, что увеличение содержания празеодима ведет к снижению проводимости (Рис. 34), что, вероятно, обусловлено снижением подвижности дырок вследствие их локализации на атомах празеодима.

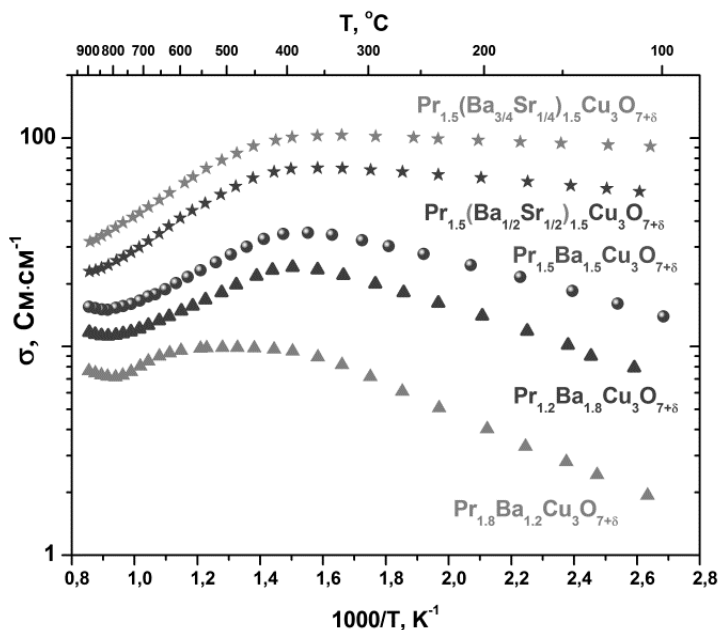


Рис. 34. Зависимости проводимости $\text{Pr}_{1.2+x}\text{Ba}_{1.8-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $x = 0; 0.3; 0.6$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $x = 0.375; 0.75$, от температуры на воздухе.

В пользу данного предположения также свидетельствует повышение кажущейся энергии активации (E_a), которая может быть рассчитана для указанных составов в температурном интервале 100-350 °С. В случае $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ E_a составляет 0.11 эВ и 0.17 эВ для $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. В то же время увеличение содержания бария в $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ не приводит к увеличению E_a , которая для этого оксида составляет 0.13 эВ. Однако при этом наблюдается увеличение концентрации кислородных вакансий ($\delta < 0$ уже при комнатной температуре, Таблица 3), что также может снижать концентрацию и подвижность носителей заряда и, соответственно, приводить к снижению проводимости.

Противоположный эффект на проводящие свойства $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ оказывает замещение бария на стронций. Так, при замещении $\frac{1}{4}$ атомов бария наблюдается рост проводимости в 1.5-6 раз в зависимости от

температуры. При этом наблюдается значимое снижение E_a до ≈ 0.05 эВ в случае замещения $\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{2}$ атомов бария (при 100-350 °С). Аналогичное влияние на проводящие свойства легирование стронцием оказывает в случае кобальтитов $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ [44] и ферритов $\text{LnBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5-\delta}$ [77].

Сравнение проводимости исследуемых купратов.

Для того, чтобы иметь возможность наглядно сравнивать проводящие свойства исследованных купратов, на Рис. 35 построены температурные зависимости проводимости для составов с наибольшей проводимостью для каждого структурного типа.

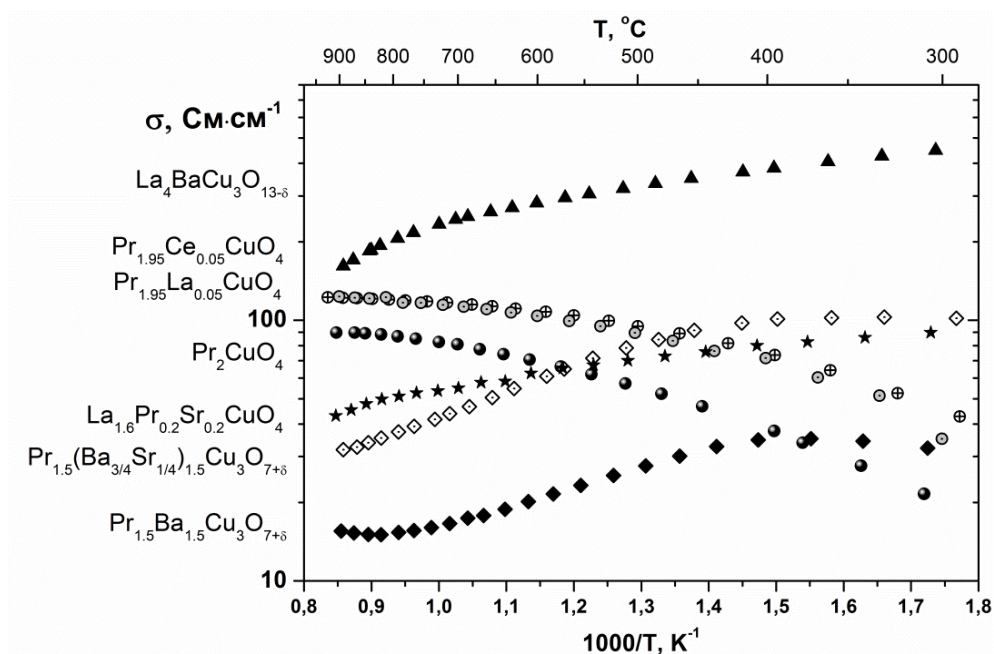


Рис. 35. Сравнение проводимости различных купратов.

Как следует из Рис. 35, наибольшие значения проводимости достигаются для оксида $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$, что, вероятно, обусловлено высокой степенью делокализации положительного заряда на атомах меди [121]. Стоит также отметить, что проводимость купратов со структурами 415 ($\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$) и 336 ($\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$) отличается примерно на порядок величины. В области рабочих температур ТОТЭ проводимость $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ превосходит соответствующие значения для $\text{Pr}_{1.95}\text{Ln}_{0.05}\text{CuO}_4$, $\text{Ln} = \text{La}$ и Ce , в 1.5-3 раза и $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ в 3-5 раз. Тем не менее, все представленные

оксиды обладают достаточно высокой проводимостью, чтобы удовлетворять требованиям, предъявляемым к катодным материалам ТОТЭ.

3.6. Электродокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода

Одной из наиболее значимых характеристик катодного материала является величина поляризационного сопротивления (R_η) границы электрод/электролит, поскольку именно она отражает эффективность протекания процесса восстановления кислорода. Стоит отметить, что значение R_η является результатом действия совокупности факторов, то есть зависит не только от физико-химических свойств самого катодного материала и его морфологии, но также от способа организации границы электрод/электролит.

Определение величины R_η проводилось с использованием симметричных электрохимических ячеек конфигурации электрод|электролит|электрод при помощи метода импедансной спектроскопии. Для исследуемых оксидов условия нанесения электродных слоев были максимально унифицированы в пределах одного структурного типа.

На Рис. 36 представлены микрофотографии, показывающие типичную микроструктуру поверхности исследованных электродов на примере составов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05$ и 0.15).

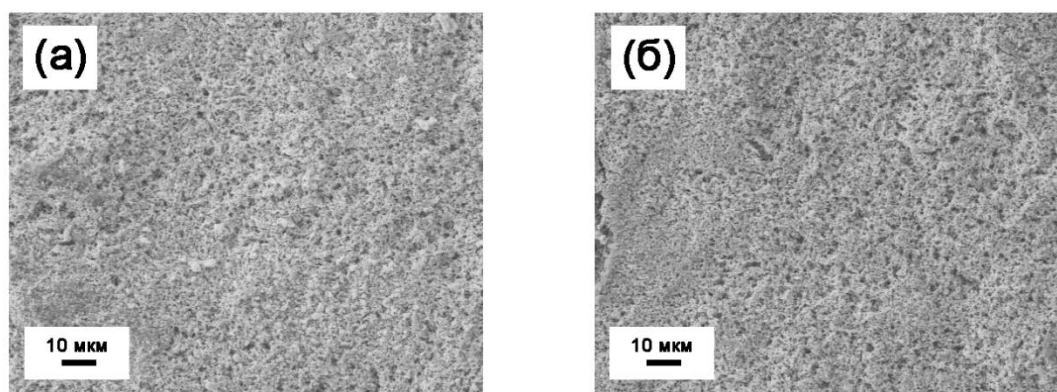


Рис. 36. Микрофотографии поверхности электродов (а) – $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ и (б) – $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$.

При изготовлении электродов были использованы порошки, полученные твердофазным методом. Можно видеть, что электроды имеют однородную пористую структуру. Следует отметить отсутствие принципиального различия в морфологии электродных слоев при варьировании их химического состава.

Типичные импедансные спектры $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.05$ и 0.15) электродов, нанесенных на электролит GDC, измеренные при 660°C на воздухе, представлены на Рис. 37(а-в).

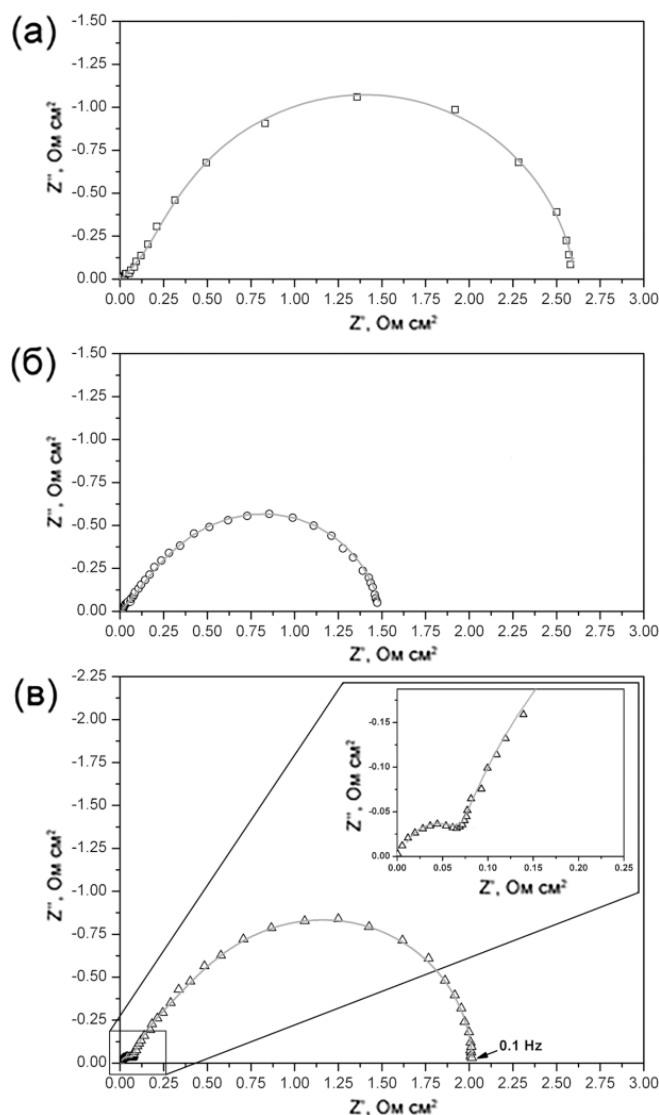


Рис. 37. Импедансные спектры электродов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (а) – $x = 0$, (б) – $x = 0.05$ и (в) – $x = 0.15$, нанесенных на твердый электролит GDC, при температуре 660°C на воздухе.

Для удобства сравнения спектров действительная и мнимая величины импеданса были нормированы на площадь электрода, все спектры были скорректированы на величину омического сопротивления электрохимической ячейки, которая является сопоставимой с сопротивлением электролита.

Импедансные спектры электродов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.05$) могут быть описаны с помощью эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), состоящей из двух цепочек, включающих сопротивление (R) и элемент постоянного сдвига фаз (CPE), соединенных параллельно ($R_1\text{-CPE}_1$)-($R_2\text{-CPE}_2$), как это показано на Рис. 38(а).

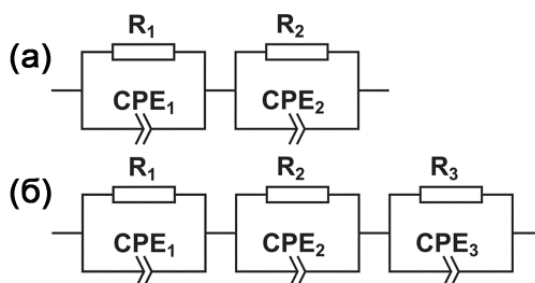


Рис. 38. Эквивалентные электрические схемы, использованные для описания полученных импедансных спектров.

При увеличении содержания церия в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ наблюдается изменение формы спектров. В случае состава $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ импедансные спектры могут быть описаны ЭЭС, состоящей из трех цепочек ($R\text{-CPE}$), соединенных последовательно: ($R_1\text{-CPE}_1$)-($R_2\text{-CPE}_2$)-($R_3\text{-CPE}_3$), показанной на Рис. 38(б).

Выбор той или иной ЭЭС для описания полученных импедансных спектров осуществляется, исходя из базовых физических принципов для описания электрических цепей и условия использования минимального числа физических и электрохимических элементов, имеющих импедансный отклик, которых соответствует экспериментальным данным.

Изменение формы спектра может свидетельствовать об изменении лимитирующей стадии реакции восстановления кислорода на электроде.

Поскольку при изменении содержания церия в $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ наблюдается появление дополнительной дуги на импедансном спектре, можно предположить, что добавка церия влияет на протекание реакции восстановления кислорода. Для подтверждения этого предположения было проведено исследование импедансного отклика в зависимости от активности кислорода в газовой фазе для составов с различным содержанием церия. Полученные импедансные спектры представлены на Рис. 39.

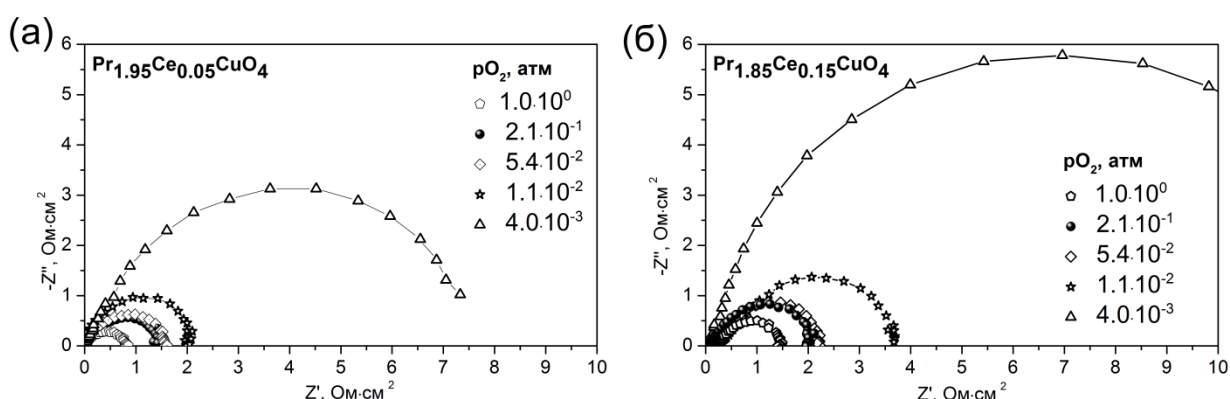


Рис. 39. Импедансные спектры электродов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (а) – $x = 0.05$ и (б) – $x = 0.15$, нанесенных на твердый электролит GDC, при температуре $660\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от парциального давления кислорода.

Как следует из Рис. 39 снижение $p\text{O}_2$ в системе ведет к увеличению низкочастотной дуги спектра, и, в меньшей степени, оказывает влияние на высокочастотную часть спектра. Величины общего поляризационного сопротивления R_η границы электрод/электролит могут быть рассчитаны как разница между высоко- и низкочастотными отсечками импедансных спектров на действительной оси сопротивлений с учетом площади исследуемых электродов или как сумма величин сопротивлений R_i , соответствующих высокочастотным и низкочастотным дугам окружности. Для понимания процессов, происходящих на границе электрод/электролит, и определения лимитирующих стадий кислородного обмена была проанализирована зависимость R_η от парциального давления кислорода и температуры.

На Рис. 40 приведены бипологарифмические зависимости обратной величины общего поляризационного сопротивления $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05, 0.15$) от $p\text{O}_2$ при различных температурах.

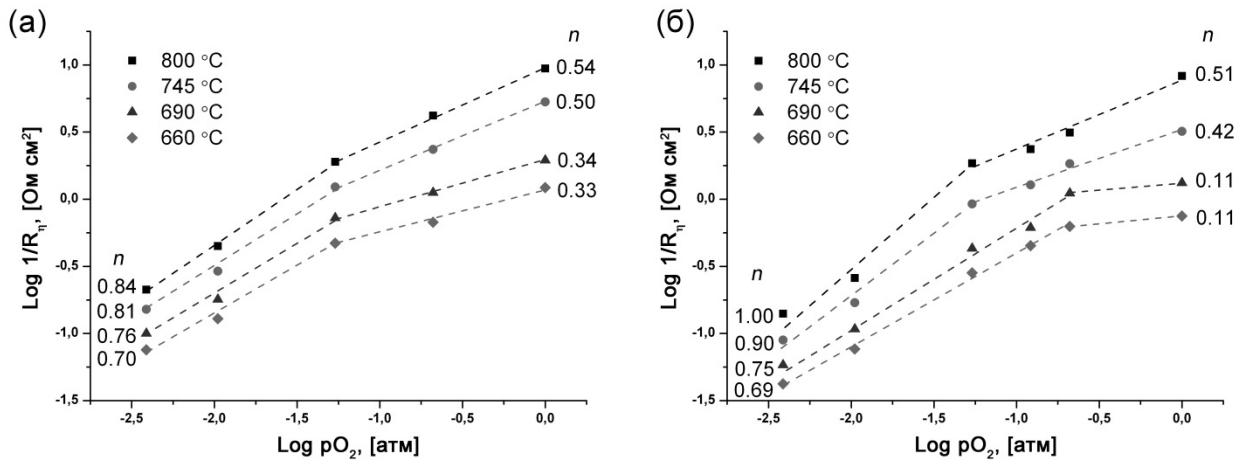


Рис. 40. Зависимости общего R_η от парциального давления кислорода в температурном интервале 660-800 °С в бипологарифмических координатах.

Тангенс угла наклона приведенных зависимостей (n) соответствует порядку реакции, соответствующей лимитирующей стадии процесса восстановления кислорода на электроде (п. 1.2.). Можно отметить, что изменение содержания церия в материале электрода ведет к изменению угла наклона изотерм, что еще раз подтверждает предположение о важной роли катионов РЗЭ в процессе восстановления кислорода. Рассчитанные значения n для исследуемых составов приведены в Таблице 6.

Таблица 6

Порядок реакции лимитирующих стадий процесса восстановления кислорода на электродах $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05, 0.15$)

Состав	$\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$		$\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	
	600-750 °С	750-900 °С	600-750 °С	750-900 °С
$10^{-2} - 1$	$n \approx 1/4 \div 1/2$	$n = 1/2$	$n \approx 0 \div 1/4$	$n = 1/2$
$10^{-4} - 10^{-2}$	$n \approx 3/4$		$n \approx 3/4$	$n \approx 1$

В области высоких температур (750-900 °С) и парциальных давлений кислорода (10^{-2} -1 атм) величина n принимает значение близкое к $1/2$ для обоих исследованных электродов. В таком случае скорость-определяющими являются процессы, связанные с диссоциацией адсорбированного молекулярного кислорода. При понижении температуры без изменения pO_2 начинают лимитировать процессы, связанные с переносом заряда ($n = 1/4$). Влияние температуры более заметно для электрода с большим содержанием церия, для которого лимитируют процессы как электронного, так и ионного переноса, что, вероятно, обусловлено меньшей проводимостью данного состава (п. 3.3.). При понижении парциального давления кислорода часть адсорбционных центров на поверхности электрода оказывается не занятой. Об этом свидетельствует увеличение n до 1, то есть в таком случае скорость-определяющими становятся процессы, связанные с адсорбцией молекулярного кислорода. Промежуточное значение $n \approx 3/4$ означает, что лимитирующими являются процессы, связанные как с адсорбцией, так и с диссоциацией кислорода.

С точки зрения возможности применения исследуемых купратов в качестве катодных материалов ТОТЭ важной является величина поляризационного сопротивления, измеренная на воздухе. На Рис. 41 приведены зависимости R_p границы электрод/электролит для купратов $Pr_{2-x}Ln_xCuO_4$ ($Ln = La, Ce$) с максимальным и минимальным содержанием допанта: $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4/GDC$ и $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4/LSGM$, а также $Pr_{2-x}La_xCuO_4$, нанесенных на поверхность GDC.

Как следует из Рис. 41, более низкие значения R_p достигаются при использовании в качестве электролита GDC, а не LSGM. С одной стороны, такое различие может быть обусловлено разницей кислород-ионной проводимости этих твердых электролитов [1]. С другой стороны, это может быть обусловлено изменением стехиометрии фаз на границе электрод/электролит за счет катионной диффузии через границу.

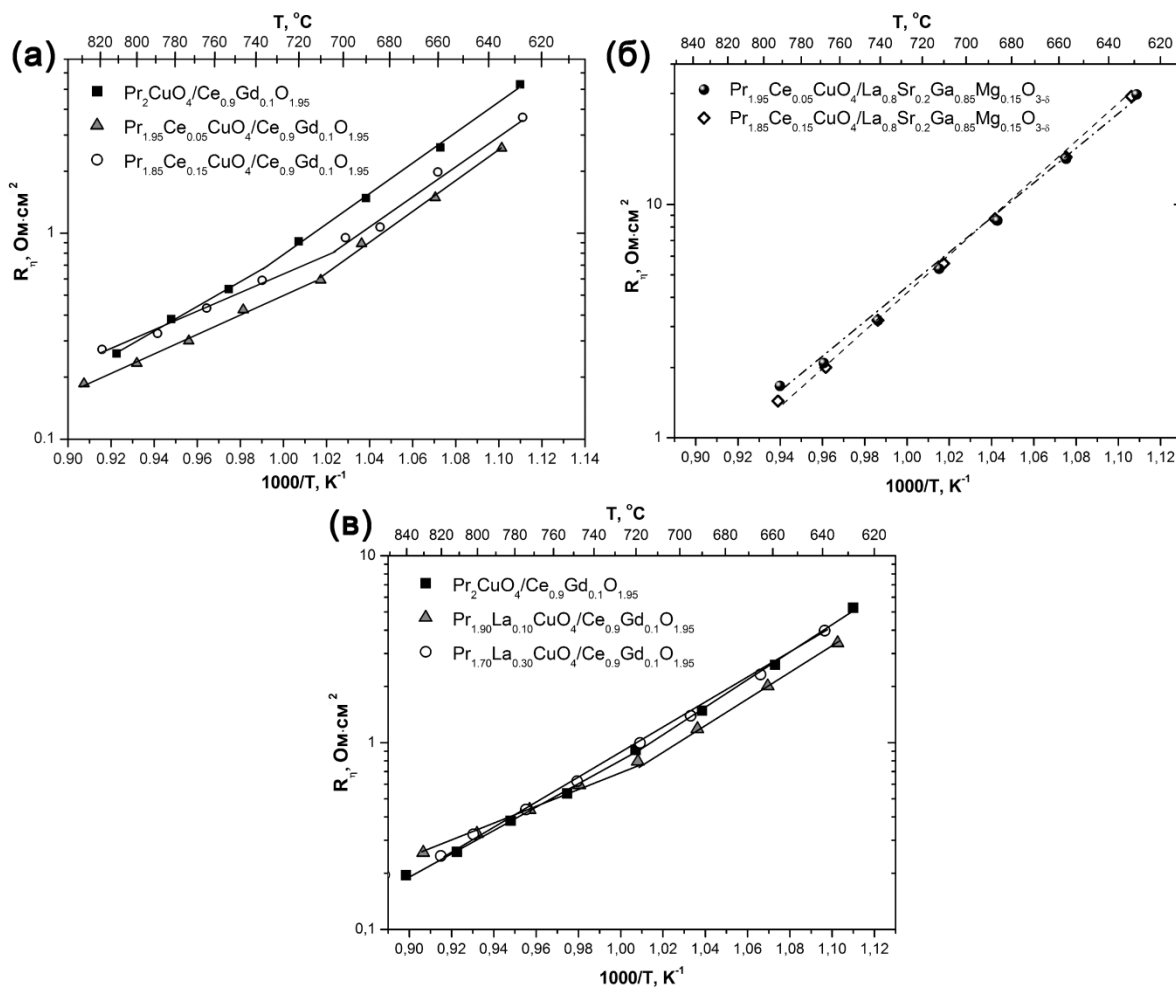


Рис. 41. Температурные зависимости поляризационного сопротивления границы электрод/электролит (а) – $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{GDC}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$); (б) – $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{LSGM}$ ($x = 0.05$ и 0.15); и (в) – $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4/\text{GDC}$ ($x = 0, 0.05, 0.20$ и 0.30).

Если сравнивать электроды, нанесенные на поверхность GDC, то стоит отметить, что значения R_p , достигнутые для составов $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, близки по значению. Так, для $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ R_p составляет 0.72, 0.39 и 0.23 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ при 700 $^\circ\text{C}$, 750 $^\circ\text{C}$ и 800 $^\circ\text{C}$, соответственно, а для $\text{Pr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_4$ – 1.00, 0.43 и 0.33 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ при тех же температурах. Принимая во внимание, что формирование границы электрод/электролит осуществлялось в одинаковых условиях, можно предположить, что природа легирующей добавки (церий или лантан) оказывает влияние на электрокаталитические свойства купрата празеодима.

Среди исследованных составов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) по совокупности проводящих и электрокаталитических свойств для дальнейшей оптимизации был выбран состав $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$. Стоит отметить, что поляризационное сопротивление электрода $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$, нанесенного на твердый электролит GDC, в ≈ 4 раза ниже, чем аналогичная величина для электрода $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [59] и в ≈ 2 раза ниже, по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ [167] при 700°C на воздухе.

Спектры электродного импеданса в случае электродов $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$, нанесенных на поверхность твердых электролитов GDC и LSGM состоят из двух дуг окружности. Для их описания была использована ЭЭС, приведенная на Рис. 38(а). На Рис. 42 приведены температурные зависимости величины общего поляризационного сопротивления электродов $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$.

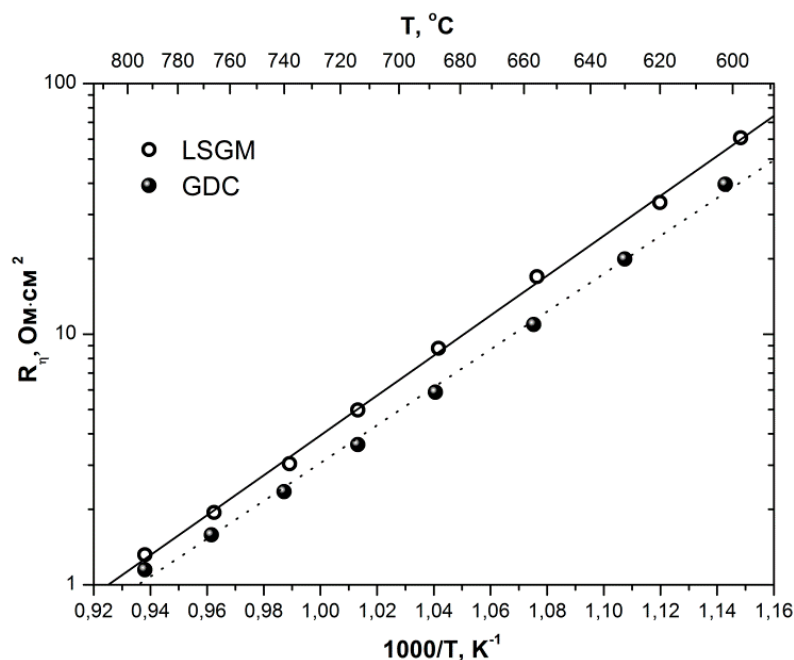


Рис. 42. Температурные зависимости поляризационного сопротивления для электродов (а) – $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}/\text{GDC}$; (б) – $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}/\text{LSGM}$.

Как можно отметить, при использовании в качестве электролита GDC достигаются более низкие значения R_p ($2.07 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 750°C). При использовании электролита LSGM величина R_p оказывается на 20-30 % выше ($2.60 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 750°C). Аналогичные зависимости также наблюдались для

электродов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Следует отметить, что температурные зависимости R_η для электродов, нанесенных на электролиты GDC и LSGM, являются симбатными. Это указывает на то, что природа электродного материала имеет определяющее влияние на электродные характеристики границы электрод/электролит. Можно заключить, что полученные величины R_η для электродов $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ являются относительно высокими для катодов ТОТЭ.

Среди купратов с анион-дефицитной перовскитной структурой были выбраны составы, отвечающие термомеханическим требованиям, для исследования их электрокаталитических свойств. В качестве твердого электролита был выбран GDC. Зависимости величины R_η от температуры для выбранных электродов представлены на Рис. 43.

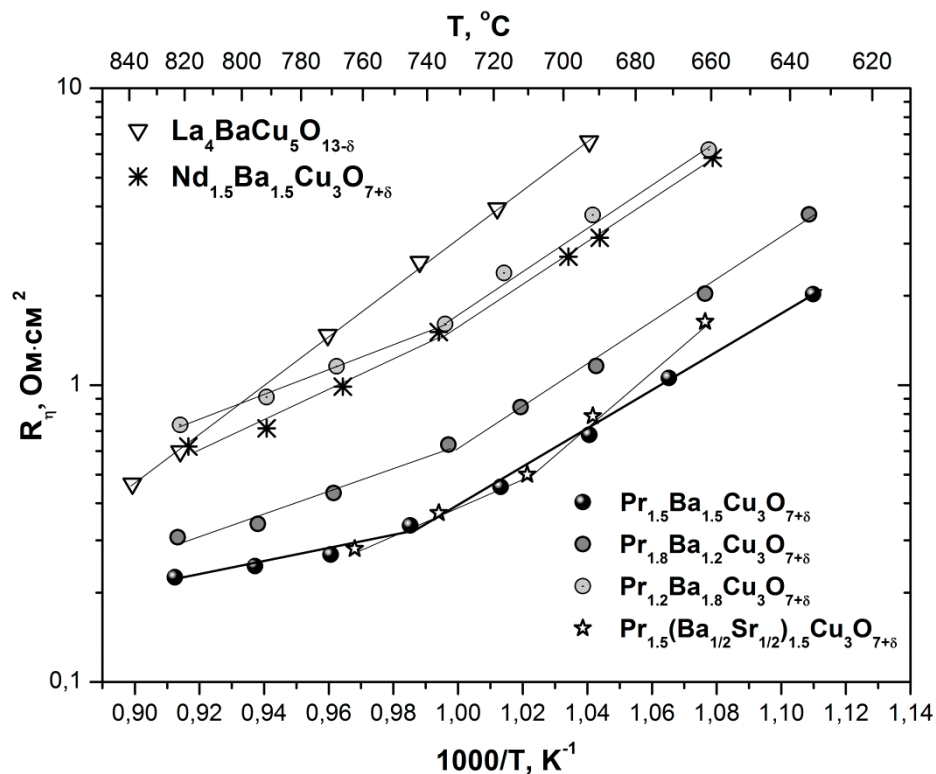


Рис. 43. Температурные зависимости поляризационного сопротивления для электродов $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$; $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{Ln} = \text{Pr}$ и Nd ; $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$.

Как можно отметить, в случае $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ значения R_η достигают наибольших значений среди рассматриваемой группы оксидов ($1.9 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$

при 750 °C). Несмотря на то, что $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ обладает высокой электропроводностью, термомеханической совместимостью с твердыми электролитами, возможно, его реакционная способность оказывает решающее влияние. Вероятно, даже кратковременный отжиг при высокой температуре (1000 °C), который применяется для формирования электродного слоя, приводит к образованию изолирующего слоя на границе электрод/электролит. Хотя данная проблема может быть решена за счет снижения температуры отжига, это может привести к ухудшению адгезии электрода на поверхности электролита. Помимо этого, причиной высоких значений R_η может служить низкая электрокаталитическая активность самого купрата.

Стоит отметить, что более низкие значения R_η были достигнуты для Pr-содержащих электродов (Рис. 43). Возможно, это обусловлено природой редкоземельного катиона, в частности, способностью изменения степени окисления празеодима $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$, что способствует повышению электрокаталитической активности таких оксидов. Действительно, R_η электрода $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ электрода составляет 0.24, 0.31 и 0.64 Ом·см² при 800 °C, 750 °C и 700 °C, соответственно, что в ≈ 4 раз ниже, чем для электрода $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (1.22 Ом·см² при 750 °C) и в ≈ 1.3 раза ниже по сравнению с Sm-содержащим аналогом (0.41 Ом·см² при 750 °C [131]).

Что же касается замещений в $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, то вариации в соотношении Pr:Ba ведут к повышению поляризационных потерь, что может быть связано с меньшей проводимостью этих оксидов (Рис. 34). В случае состава $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ замещение бария на стронций не оказывает заметного влияния на величину поляризационного сопротивления границы электрод/электролит по сравнению с исходным составом.

3.7. Синтез купратов с использованием методов «мягкой химии»

Использование высокодисперсных порошков для создания катодного материала ТОТЭ является одним из методов увеличения протяженности

трехфазной границы и, соответственно, числа активных реакционных центров электрохимического восстановления кислорода. Это может способствовать снижению поляризационных потерь на границе электрод/электролит, а значит приводить к повышению эффективности работы катода. Более того, использование высокодисперсных порошков с узким распределением частиц по размеру упрощает процедуру гомогенизации и нанесения электродных паст.

По совокупности физико-химических характеристик, среди исследованных купратов, наиболее перспективными представляются составы $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ для их применения в качестве катодных материалов ТОТЭ. Именно для этих составов были оптимизированы методики получения высокодисперсных порошков.

Для синтеза $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ был выбран криохимический метод. К раствору, содержащему интересующие катионы металлов, был добавлен поливиниловый спирт (ПВС) для стабилизации их гомогенного распределения, что явилось особенностью использованной методики. Кроме того, ПВС служил в качестве горючей добавки препятствующей агломерации частиц при отжиге. Прекурсор, полученный после криохимической сушки раствора, содержал соли (нитраты и ацетаты) празеодима, церия и меди, а также ПВС и был подвергнут термической обработке при различных скоростях нагрева и конечных температурах отжига. Фазовый состав продуктов разложения прекурсора контролировали при помощи метода РФА, соответствующие дифрактограммы приведены на Рис. 44.

На основании анализа фазового состава продуктов разложения солевого прекурсора можно заключить, что однофазный порошок состава $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ может быть получен при термическом разложении прекурсора с последующим отжигом в течение 4 часов при температуре выше 800 °С.

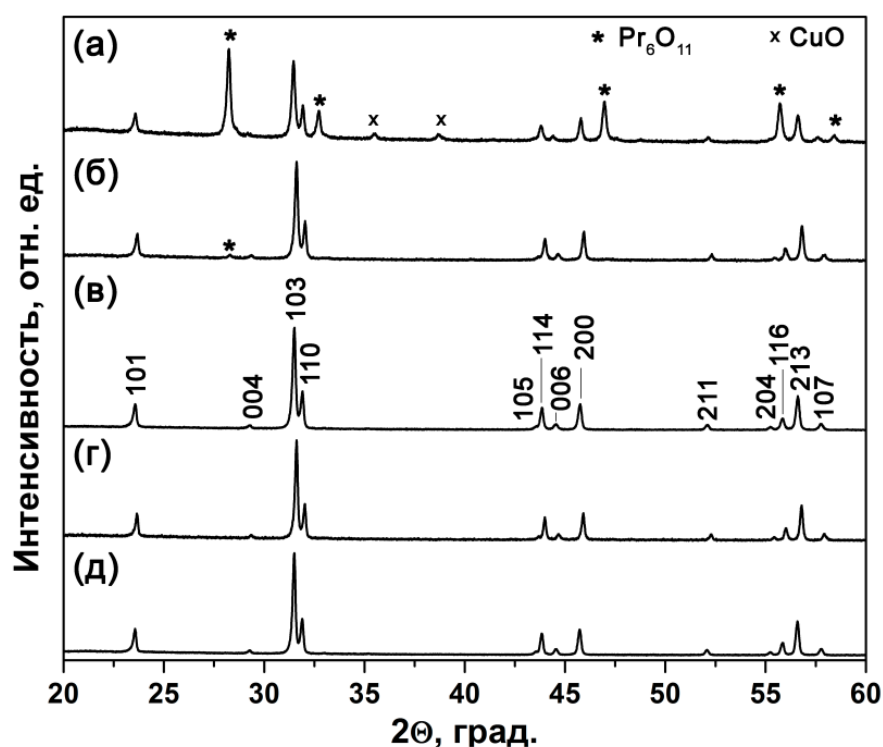


Рис. 44. Дифрактограммы порошков $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$, полученных криохимическим методом, при различных условиях термического разложения прекурсора: (а) – 700 °С, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹; (б) – 700 °С, внесение в разогретую печь; (в) – 800 °С, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹; (г) – 800 °С, внесение в разогретую печь; (д) – 900 °С, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹. На дифрактограммах обозначены пики, отнесенные к фазам: * – Pr_6O_{11} ; x – CuO .

Морфология всех синтезированных однофазных образцов была исследована при помощи метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). Полученные микрофотографии представлены на Рис. 45. Можно видеть, что размер частиц порошка, полученного твердофазным методом, варьируется в пределах нескольких мкм, при этом частицы имеют неправильную форму. Однако размер частиц порошков, полученных криохимическим методом, составляет менее 1 мкм. При этом частицы имеют продолговатую форму. Можно отметить, что порошок, полученный при 800 °С со скоростью нагрева 10 °С·мин⁻¹, характеризуется наименьшим размером частиц.

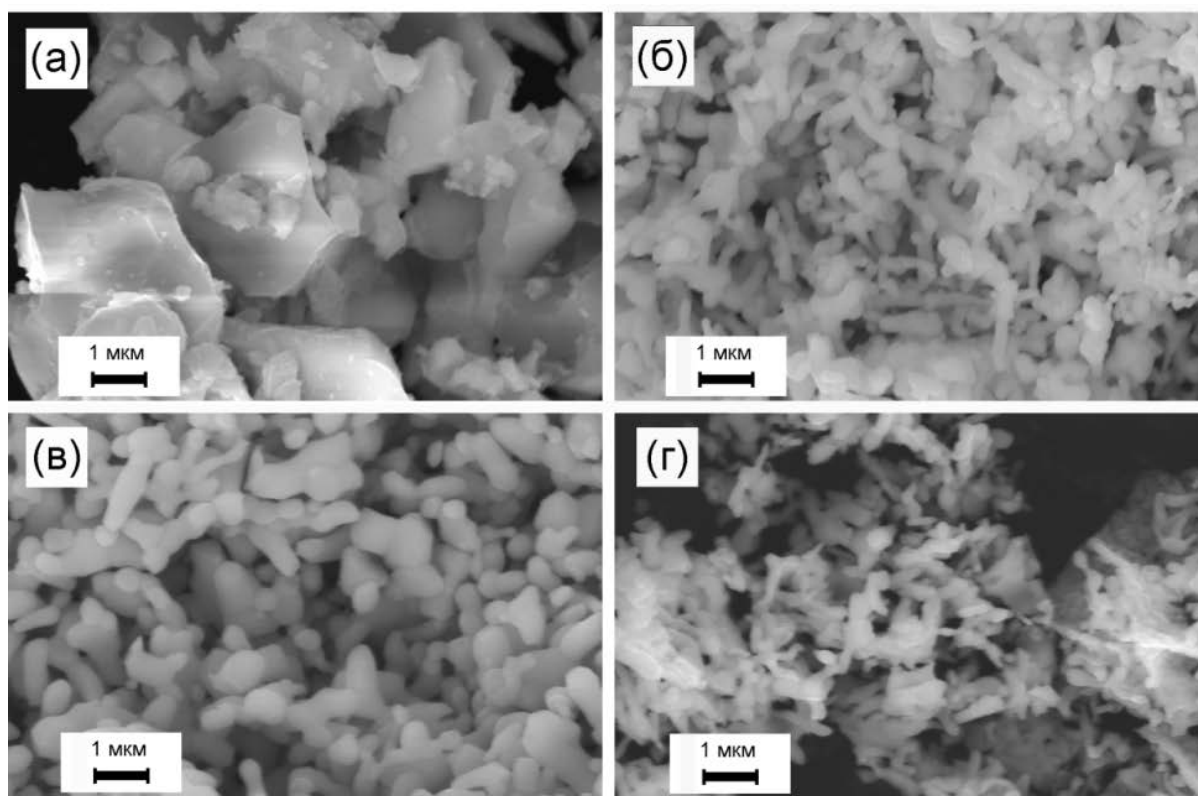


Рис. 45. Микроструктура порошков $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$, полученных (а) – твердофазным методом при $1100\text{ }^\circ\text{C}$; криохимическим методом (б) – при $800\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$; (в) – при $900\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$; (г) – при $800\text{ }^\circ\text{C}$ при внесении прекурсора в разогретую печь.

Можно предположить, что состав, содержащий катионы ЩЗЭ, может проявлять склонность к взаимодействию с продуктами разложения органических фаз (CO_2), которые используются для стабилизации гомогенного распределения катионов металлов в растворе при синтезе. Это послужило предпосылкой для выбора методики синтеза $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, отличной от использованной в случае $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$. Для синтеза высокодисперсного порошка состава $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ был выбран цитратный метод. В этом случае удаление большей части органических компонентов происходит при предварительном разложении прекурсора, при этом сохраняется гомогенное распределение катионов металлов. Последующий высокотемпературный отжиг необходим для формирования фазы купрата и удаления оставшейся части углерод-содержащих компонентов.

Дифрактограммы синтезированных образцов при различных условиях отжига прекурсора $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ приведены на Рис. 46.

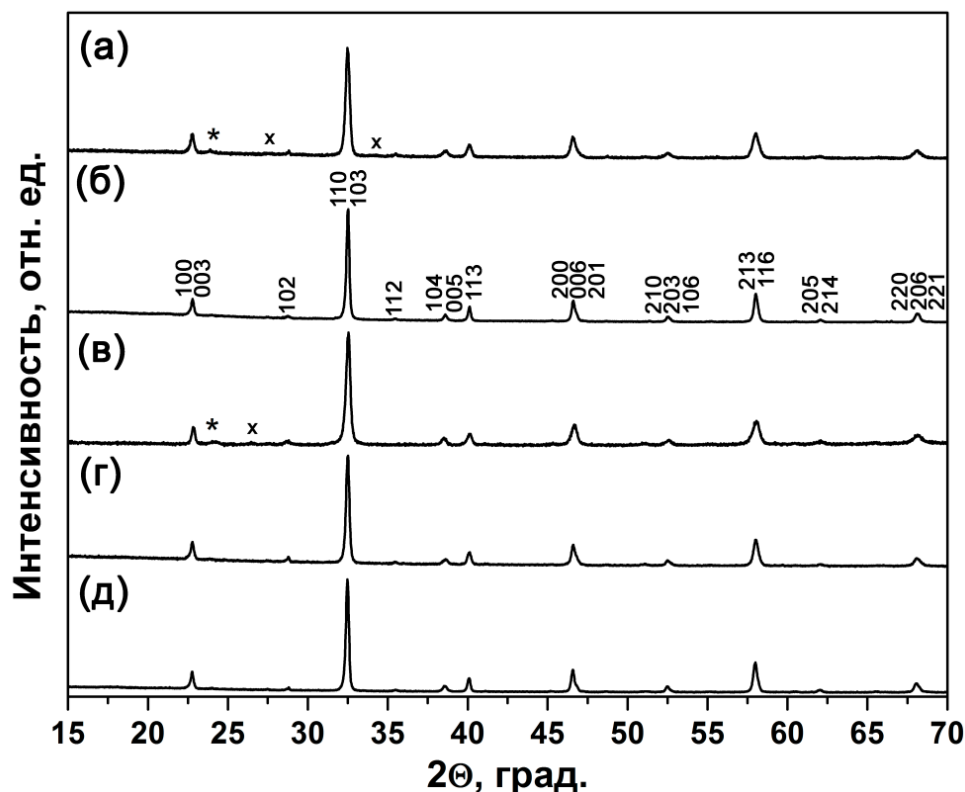


Рис. 46. Дифрактограммы порошков $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, полученных цитратным методом, при различных условиях термического разложения прекурсора: (а) – 900 °С, отжиг 10 часов; (б) – 900 °С, отжиг 15 часов; (в) – 950 °С, отжиг 5 часов; (г) – 950 °С, отжиг 10 часов; (д) – 1000 °С, отжиг 5 часов. На дифрактограммах обозначены пики, отнесенные к фазам: * – Pr_6O_{11} ; x – CuO .

Исследование показало, что однофазный порошок состава $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ может быть получен при 900 °С при отжиге в течение 15 часов. Увеличение температуры до 1000 °С позволяет сократить продолжительность отжига до 5 часов.

На Рис. 47 показана микроструктура однофазных образцов $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, полученных в различных условиях. Как можно видеть, частицы порошка $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ имеют кубическую форму. Порошок с наименьшим размером частиц был получен после отжига прекурсора при 950 °С в течение 10 часов. Размер частиц полученного порошка составляет

менее 1 мкм. Увеличение температуры или продолжительности отжига (Рис. 47(б, г)) ведут к росту частиц.

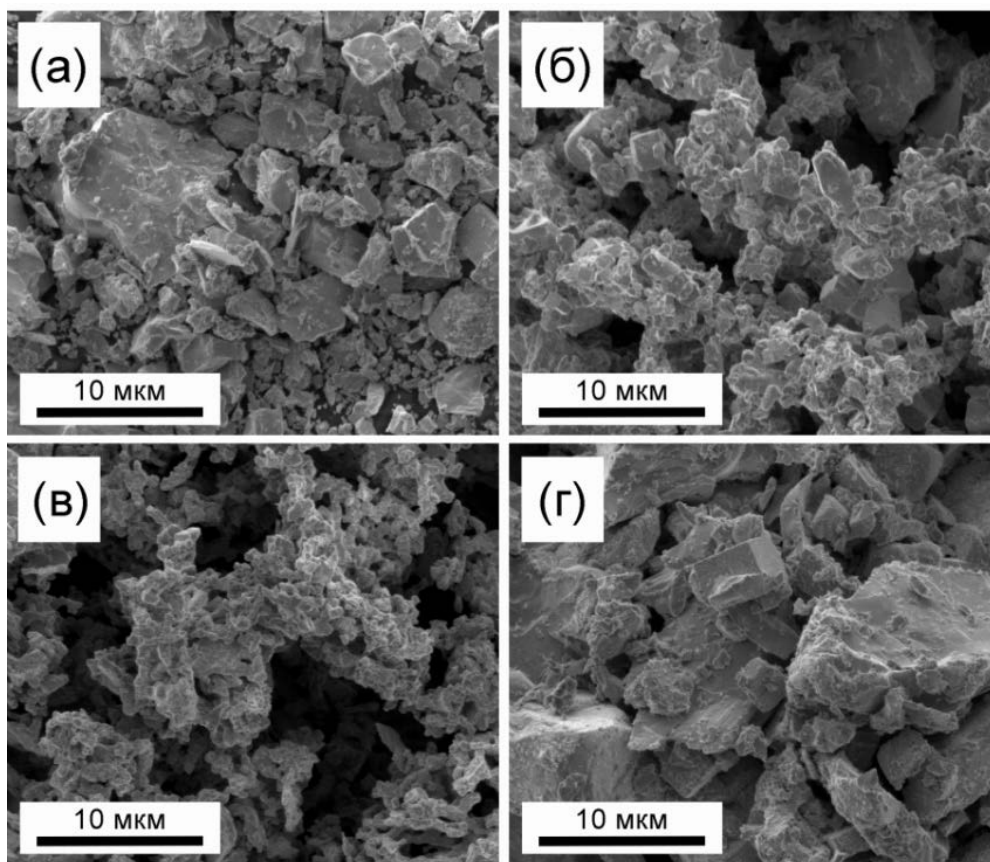


Рис. 47. Микроструктура порошков $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, полученных (а) – твердофазным методом, отжиг при $950\text{ }^\circ\text{C}$, 24 часа; цитратным методом (б) – при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (15 часов); (в) – при $950\text{ }^\circ\text{C}$ (10 часов); (г) – при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (5 часов).

3.8. Влияние микроструктуры электродов на их электрохимические характеристики

Морфология электрода, а именно размер частиц, пористость и толщина, могут оказывать существенное влияние на его электрохимические характеристики. В связи с этим, с использованием полученных высокодисперсных порошков $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ были изготовлены симметричные электрохимические ячейки конфигурации электрод|GDC|электрод с целью определения влияния морфологии исходных порошков на их электрохимические характеристики.

На Рис. 48 представлено сравнение морфологии поверхности электродов $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, приготовленных с использованием порошков, полученных классическим твердофазным (Рис. 48(а, в)) методом или же с применением методов «мягкой химии» (Рис. 48(б, г)).

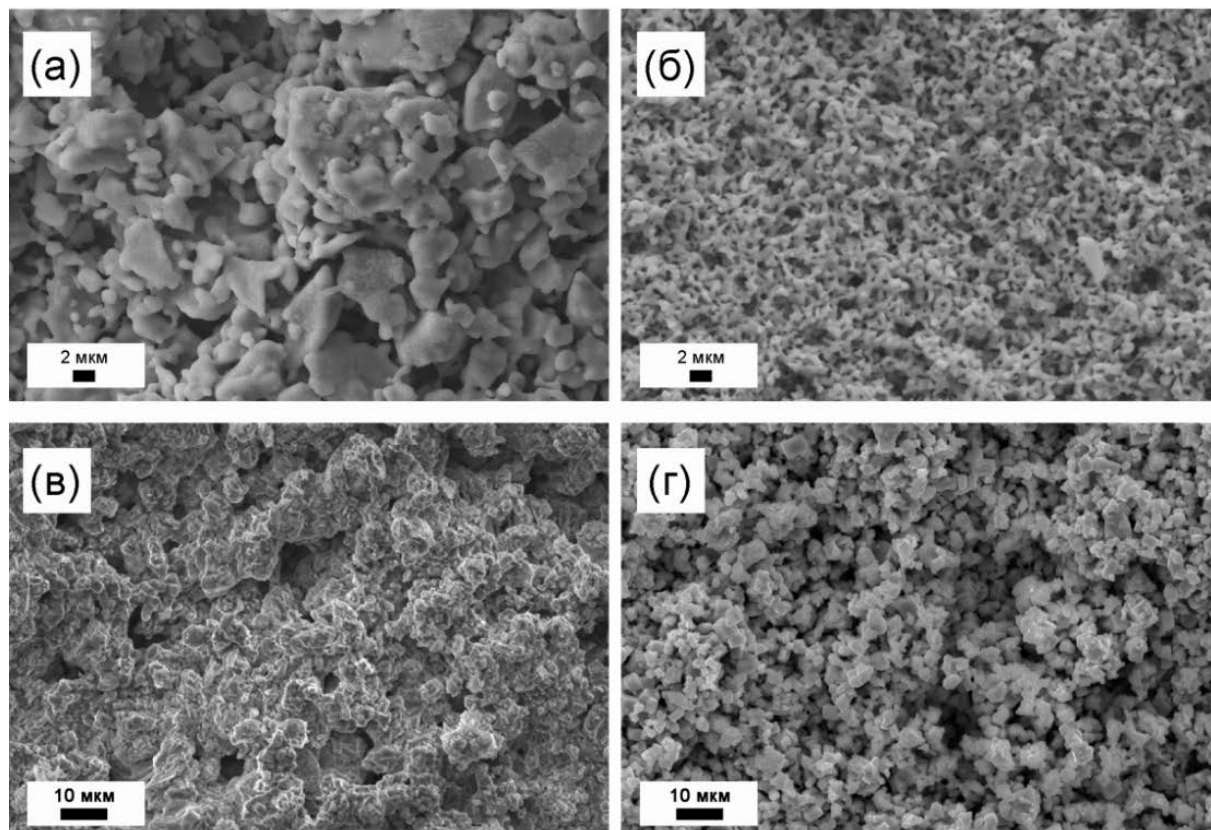


Рис. 48. Микроструктура поверхности электродов $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$: порошок получен (а) – твердофазным методом; (б) – криохимическим методом; и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$: порошок получен (в) – твердофазным методом; (г) – цитратным методом.

Как можно видеть из приведенных микрофотографий, использование высокодисперсных порошков позволяет получать электроды с более развитой поверхностью. Также можно отметить, что уменьшение размеров частиц порошка в случае $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ приводит к увеличению пористости электрода, что может облегчать диффузию газа.

На Рис. 49 представлены температурные зависимости поляризационного сопротивления для электродов с различной морфологией.

Анализируя полученные зависимости, можно отметить, что в случае электрода $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ изменение размеров частиц исходного порошка не имеет значимого влияния на его электрохимические характеристики. Вероятно, это может быть следствием увеличения диффузии катионов на границе электрод/твердый электролит при использовании мелкодисперсного порошка при изготовлении электрода.

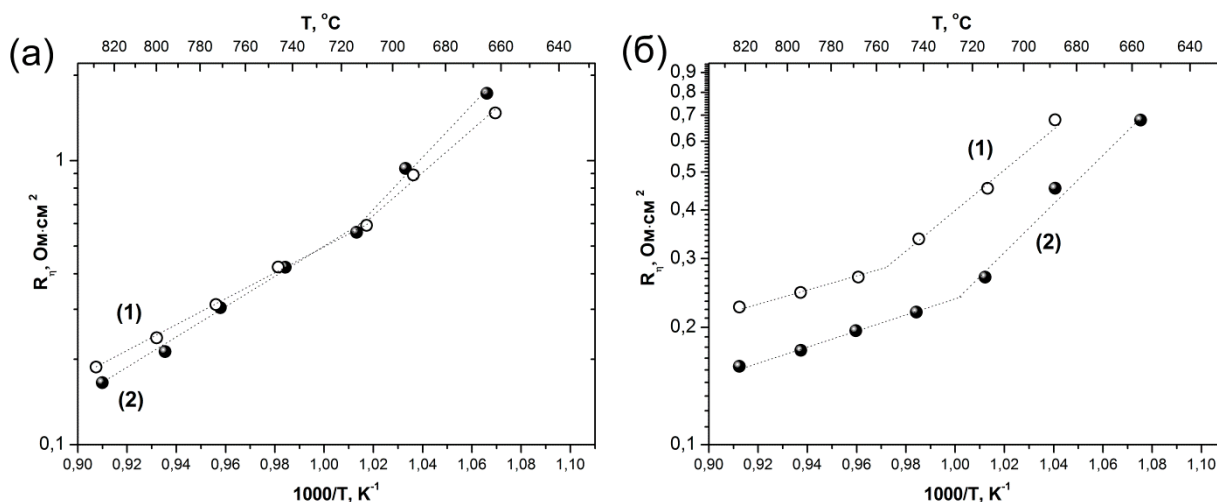


Рис. 49. Температурные зависимости поляризационного сопротивления электродов (а) – $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ и (б) – $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, полученных (1) – твердофазным методом; (2) – с использованием методов «мягкой химии».

Однако в случае $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ использование высокодисперсного порошка позволяет снизить величину поляризационного сопротивления на $\sim 30\%$. Такое снижение может быть обусловлено, как отмечалось ранее, увеличением протяженности трехфазной границы и числа активных центров восстановления кислорода.

3.9. Характеристики ТОТЭ с катодами на основе купратов

Полные топливные ячейки с катодами на основе оксидов, продемонстрировавших лучшие электрохимические характеристики, а именно: $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$, $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.125}\text{Sr}_{0.375}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, были изготовлены для оценки эффективности применения указанных составов. В

качестве топлива был использован увлажненный водород, а окислителя – синтетический воздух.

Для тестирования были изготовлены топливные ячейки электролит-поддерживающей конструкции. В качестве электролита был использован диск 10Sc1YSZ толщиной 500 мкм. Ni-керметный анод состоял из двух слоев – функционального и токосъемного. На Рис. 50 показана микроструктура поперечного сечения двухслойного анода исследуемых топливных ячеек после проведения электрохимических испытаний.

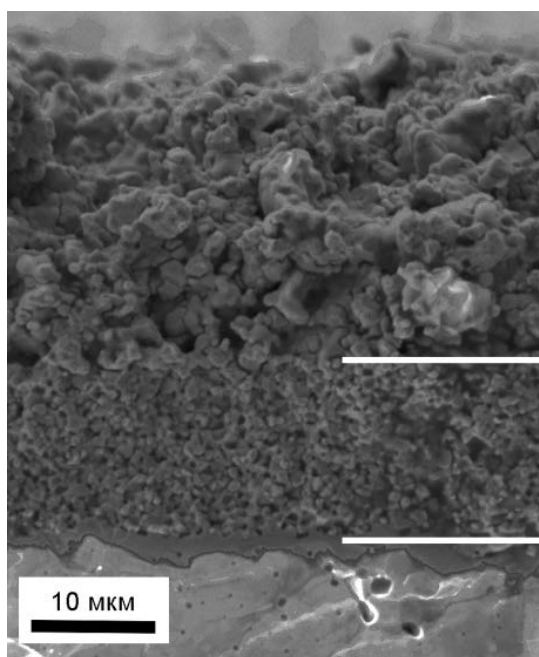


Рис. 50. Микрофотография поперечного сечения изготовленной топливной ячейки: анодная сторона.

На приведенной микрофотографии можно различить функциональный и токосъемный анодные слои толщиной ~ 15 мкм каждый. Стоит отметить хорошую адгезию, как между анодными слоями, так и на границе с твердым электролитом. Функциональный слой характеризуется меньшим размером частиц и меньшей пористостью, что позволяет обеспечивать эффективный транспорт ионов кислорода от твердого электролита. Токосъемный слой, также обеспечивающий газовый транспорт, характеризуется большим размером пор. Бóльший размер пор в токосъемном слое был достигнут за счет добавления порообразователя.

На Рис. 51 представлена микрофотография поперечного сечения катодного слоя изготовленных топливных ячеек. На снимке можно различить три функциональных слоя, нанесенных на плотноспеченый электролит.

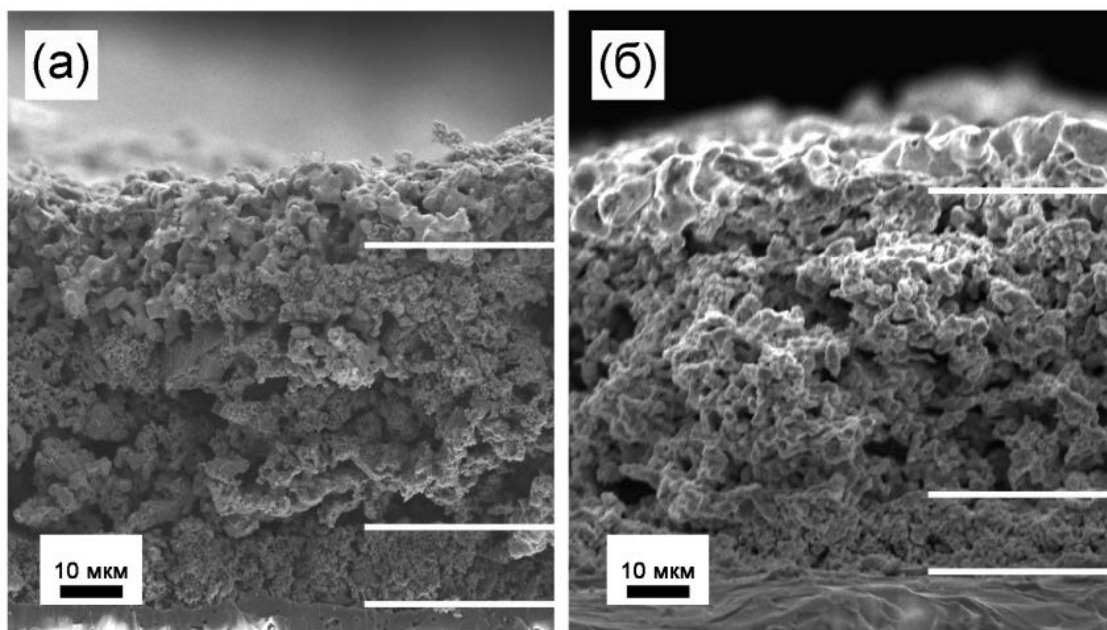


Рис. 51. Микрофотографии поперечного сечения изготовленных топливных ячеек: (а) – катод $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (б) – $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$.

На микрофотографиях сверху вниз располагаются токосъемный слой (Pt) толщиной ~ 10 мкм, электрокаталитический слой ~ 25 мкм ($\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ или $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$), защитный подслой ~ 10 мкм (GDC) и твердый электролит 10Sc1YSZ. Можно отметить, что функциональные слои различаются по микроструктуре. Подслой GDC должен быть достаточно плотным, чтобы препятствовать соприкосновению материала катода и несущего электролита, а также обеспечивать транспорт ионов кислорода с минимальными омическими потерями. Каталитический и токосъемный слои являются пористыми для обеспечения беспрепятственной диффузии газа к поверхности катода и трехфазной границе, где происходит восстановление кислорода.

На Рис. 52 представлены мощностные характеристики топливных ячеек с катодами $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.125}\text{Sr}_{0.375}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. Из представленных зависимостей следует, что в случае топливной ячейки с катодом

$\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ достигаются более высокие значения плотности мощности. Топливная ячейка электролит-поддерживающей конструкции с катодом $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ может генерировать мощность 154, 76 и 36 мВт·см⁻² при 850 °С, 800 °С и 750 °С, соответственно, что в $\approx 1.5-2$ раза выше по сравнению с топливной ячейкой, в которой был использован катод $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.125}\text{Sr}_{0.375}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$.

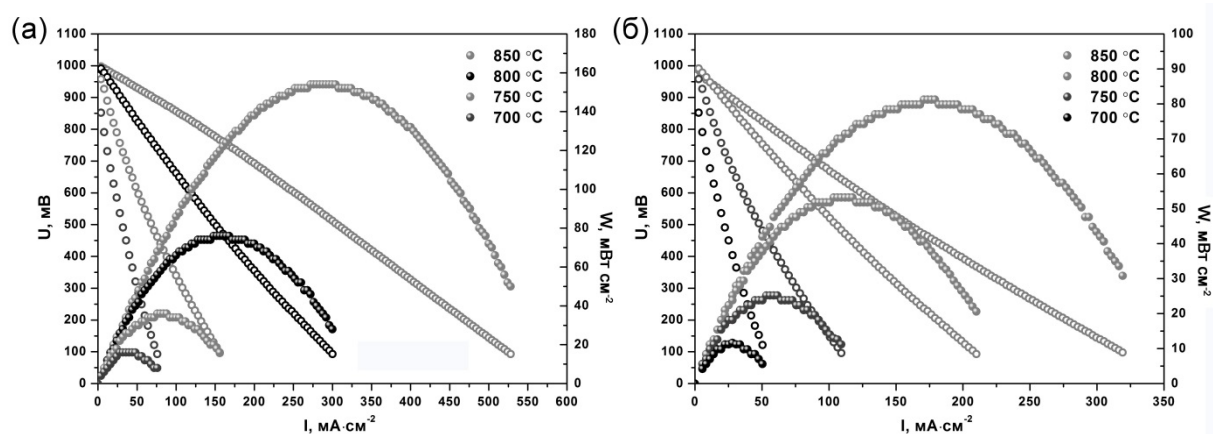


Рис. 52. Зависимости напряжения (U) и мощности (W) от плотности тока (I) топливной ячейки с катодом: (а) – $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; (б) – $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.125}\text{Sr}_{0.375}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$.

После проведения электрохимических испытаний топливного элемента с катодом $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ было проанализировано распределение катионов вдоль границы электрод/электролит. Результаты РСМА показаны на Рис. 53.

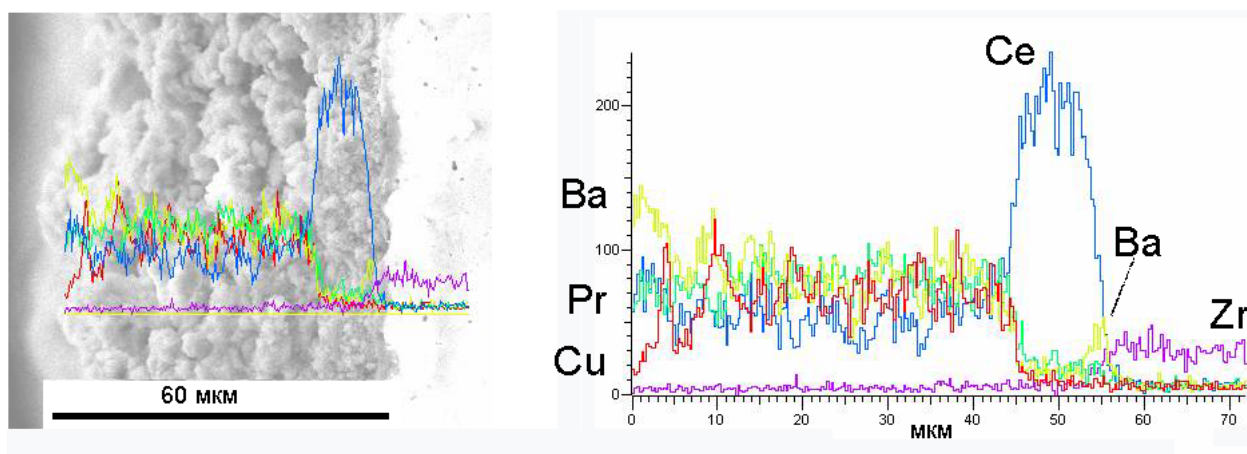


Рис. 53. Распределение катионов вдоль поперечного сечения катодного слоя топливного элемента с катодом $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ после проведения электрохимических испытаний.

Согласно полученным данным, на границе между электролитом 10Sc1YSZ и защитным подслоем GDC наблюдается сегрегация катионов бария. Можно отметить, что GDC ограничивает диффузию катионов празеодима и меди, однако недостаточно эффективно препятствует диффузии катионов бария. Вероятно, концентрация катионов бария на границе с твердым электролитом обусловлена образованием цирконата бария, то есть изолирующего слоя, что ограничивает мощность, генерируемую таким топливным элементом. Таким образом, полученные данные показывают, что электрохимические характеристики топливного элемента с катодом $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ может быть улучшена за счет использования альтернативных защитных подслоев, препятствующих диффузии катионов бария.

На Рис. 54(a) показаны зависимости напряжения и плотности мощности топливной ячейки с катодом $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ от плотности тока.

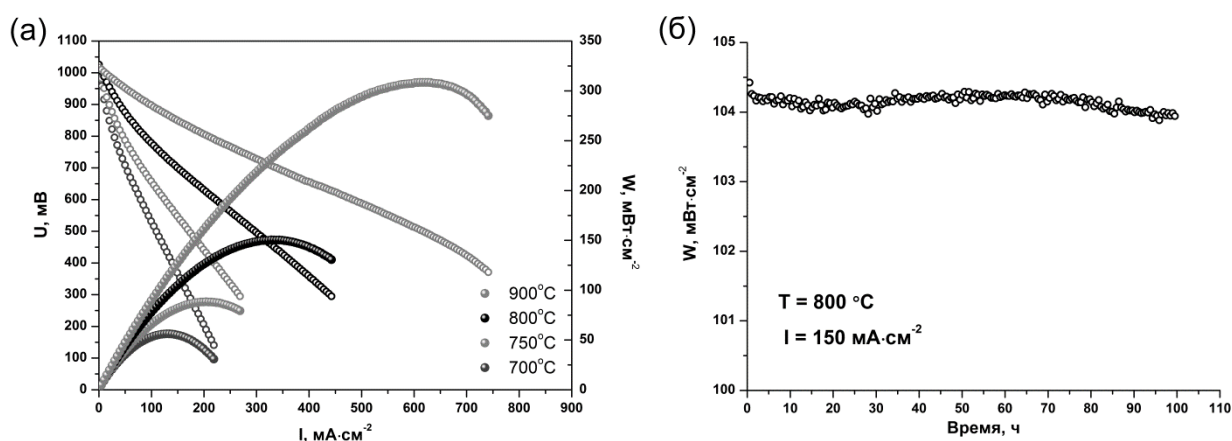


Рис. 54. (а) – зависимости напряжения (U) и мощности (W) от плотности тока (I) топливной ячейки с катодом $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$; (б) – временная зависимость плотности мощности исследуемой топливной ячейки при 800 °С и плотности тока 150 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Максимальная плотность мощности, генерируемая исследуемой ячейкой, составила 308, 150 и 88 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ при температуре 900 °С, 800 °С и 750 °С, соответственно. Полученные значения плотности мощности топливной ячейки электролит-поддерживающей конструкции превышают

соответствующие значения для ячейки аналогичной конструкции с катодом Pr_2CuO_4 [147] и являются сопоставимыми с Pr_2NiO_4 и $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ [95, 168].

Исследования стабильности мощностных характеристик данной ячейки (Рис. 54(б)) проводились при температуре 800°C и плотности тока $150\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в течение 100 часов. Измерения показали, что значение плотности мощности ячейки составляло $104\text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ и не изменялось значимо в течение всего испытания. РСМА распределения катионов вдоль границы электрод/электролит испытуемой топливной ячейки показан на Рис. 55.

Можно отметить, что в случае топливного элемента с катодом $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ наблюдается диффузия катионов празеодима в подслое GDC. Это может приводить к увеличению электронной составляющей его проводимости, при этом стоит отметить, что диоксид церия, легированный оксидом празеодима, также может быть использован в качестве защитного подслоя [166]. Таким образом, диффузия катионов празеодима не приводит к деградации свойств твердого электролита $10\text{Sc}1\text{YSZ}$.

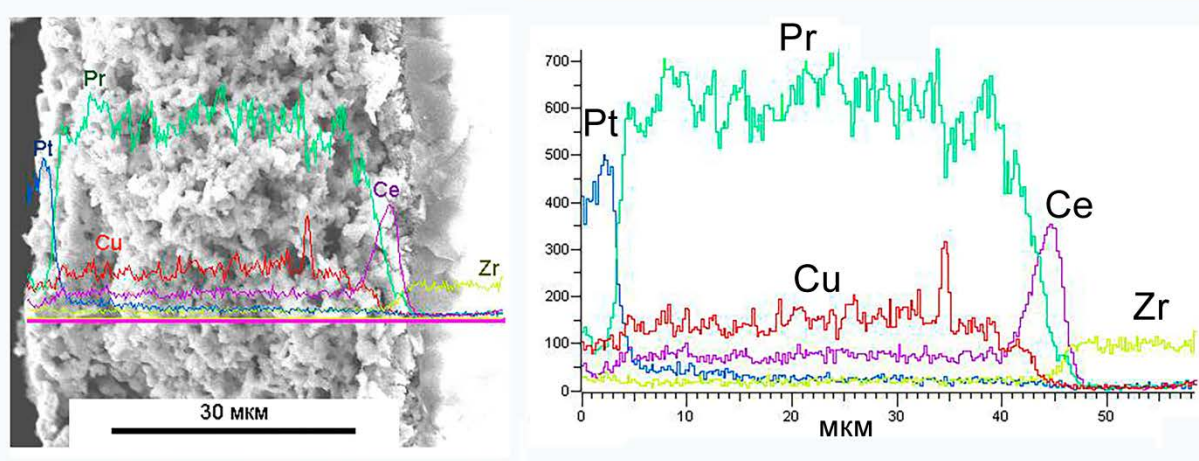


Рис. 55. Распределение катионов вдоль поперечного сечения катодного слоя топливного элемента с катодом $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ после проведения электрохимических испытаний.

Стоит отметить, что в случае топливной ячейки с катодом $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ поляризационные потери на границе катод/электролит при 700-900 °С в 4 раза ниже по сравнению с омическими потерями, в основном, обусловленными сопротивлением электролита: $R_\eta (\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4) = 0.23 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и $R_{ом} (10\text{Sc}1\text{YSZ}) = 1.00 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (при толщине электролита 0.50 мм и температуре 800 °С на воздухе [169]). Это значит, что производительность такой ячейки может быть улучшена за счет модификации ее конструкции, например, использования тонкопленочного электролита.

Таким образом, в работе показано, что купраты РЗЭ, а именно $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$, могут быть использованы в качестве катодов ТОГЭ, функционирующих в среднетемпературной области.

Выводы

1. Установлено влияние химического состава и кристаллической структуры многокомпонентных купратов, принадлежащих четырем семействам, на их область кислородной нестехиометрии, термическое расширение и устойчивость, а также проводимость.

2. Показано, что все исследованные многокомпонентные купраты являются устойчивыми в температурном интервале 100-950 °С на воздухе.

3. Установлено, что требованиям термомеханической совместимости с твердым электролитом $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ удовлетворяют составы $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15$), $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$), $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$), $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ и Nd), $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$.

4. Показано, что значения проводимости исследованных сложных оксидов составляют от $7 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $280 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в температурном интервале 600-800 °С на воздухе, что является допустимыми значениями для катодных материалов ТОТЭ

5. Выявлены составы, обладающие наименьшими величинами удельного поляризационного сопротивления: $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($0.39 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и $0.20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при 750°С, соответственно). Показана возможность их использования в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Список литературы

1. *Gao Z., L. Mogni V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.* A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9. – P. 1602-1644.
2. *Yamamoto O.* Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects // *Electrochim. Acta.* – 2000 – V. 45. – P. 2423-2435.
3. *Manohar A.K., Narayanan S.R.* Efficient generation of electricity from methane using high temperature fuel cells – status, challenges and prospects // *Isr. J. Chem.* – 2014. – V.54. – P.1443-1450.
4. *Steele B.C.H.* Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? // *Solid State Ionics.* – 2000. – V.134. – P.3-20.
5. *Lashtabeg A., Skinner S.J.* Solid oxide fuel cells – a challenge for materials chemists? // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V.16. – P.3161-3170.
6. *Adams T.A., Nease J., Tucker D., Barton P.I.* Energy conversion with solid oxide fuel cell systems: a review of concepts and outlooks for the short- and long-term // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V.52. – P.3089-3111.
7. *Lehr J.H., Keeley J., Kingery T.B.* Alternative Energy and Shale Gas Encyclopedia. Edition: 1st. Chapter: 51. Publisher: John Wiley & Sons Inc. – 2016. – P.526-546
8. *Sundmacher K.* Fuel cell engineering: toward the design of efficient electrochemical power plants // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V.49. – P.10159-10182.
9. *Minh N.Q.* Solid oxide fuel cell technology – features and applications // *Solid State Ionic.* – 2004. – V.174. – P.271-277.
10. *Sharaf O.Z., Orhan M.F.* An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications // *Renew. Sustain. Energy Reviews.* – 2014. – V.32. – P.810-853.
11. *Föger K.* Materials selection and R&D for commercial fuel cells // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* – 2016. – V.11. – P.424-427.
12. *Steele B.C.H., Heinzl A.* Materials for fuel-cell technologies // *Nature.* – 2001. – V.414. – P.345-352.

13. *Wachsman E.D., Lee K.T.* Lowering the temperature of solid oxide fuel cells // *Science*. – 2011. – V.334. – P.935-939.
14. *Orera A., Slater P.R.* New chemical systems for solid oxide fuel cells // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P.675-690.
15. *Boivin J.C., Mairesse G.* Recent material developments in fast oxide ion conductors // *Chem. Mater.* – 1998. – V.10. – P.2870-2888.
16. *Jacobson A.J.* Materials for solid oxide fuel cells // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P.660-674.
17. *Knauth P., Tuller H.L.* Solid-state ionics: roots, status, and future prospects // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – V.85. – №7. – P.1654-1680.
18. *Shannon R. D., Prewitt C.T.* Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Cryst.* – 1969. – V.B25. –P.925-946.
19. *Истомин С.Я., Антипов Е.В.* Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // *Успехи химии*. – 2013. – Т.82. – №7. – С.686-700.
20. *Cowin P.I., Petit C.T.G., Lan R., Irvine J.T.S., Tao S.* Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V.1. – P.314-332.
21. *Liu J., Briss V., Hill J.* Electrochemical performance and microstructure characterization of nickel yttrium-stabilized zirconia anode // *AIChE Journal*. – 2010. – V.56. – №6. – P.1651-1656.
22. *Ge X.-M., Chan S.-H., Liu Q.-L., Sun Q.* Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V.2. – P.1156-1181.
23. *Jiang S.P., Yan Y.* Materials for high-temperature fuel cells. Edition: 1st. Chapter: 1. Publisher: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2013. – P.1-48.
24. *Offer G.J., Mermelstein J., Brightman E., Brandon N.P.* Thermodynamics and kinetics of the interaction of carbon and sulfur with solid oxide fuel cell anodes // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V.92. – №4. – P.763-780.

25. Wang W., Su C., Wu Y., Ran R., Shao Z. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels // *Chem. Rev.* – 2013. – V.113. – P.8104-8151.
26. Feng Z.A., Gabaly F.E., Ye X., Shen Z.-X., Chueh W.C. Fast vacancy-mediated oxygen ion incorporation across the ceria–gas electrochemical interface. // *Nat. Commun.* – 2014. – V.5. – P.4374.
27. Kumar A., Leonard D., Jesse S., Ciucci F., Eliseev E.A., Morozovska A.N., Biegalski M.D., Christen H.M., Tselev A., Mutoro E., Crumlin E.J., Morgan D., Shao-Horn Y., Borisevich A., Kalinin S.V. Spatially resolved mapping of oxygen reduction/evolution reaction on solid-oxide fuel cell cathodes with sub-10 nm resolution // *ASC Nano.* – 2013. – V.7. – №5. – P.3808-3814.
28. Maier J. On the correlation of macroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry // *Solid State Ionics.* – 1998. – V.112. – P.197-228.
29. Wang Z., Peng R., Zhang W., Wu X., Xia C., Lu Y. Oxygen reduction and transport on the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$ cathode in solid oxide fuel cells: a first-principles study // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V.1. – P.12932-12940.
30. Jung W., Tuller H.L. A new model describing solid oxide fuel cell cathode kinetics: model thin film $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ mixed conducting oxides – a case study // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V.1. – P.1184-1191.
31. Merkle R., Maier J., Bouwmeester H.J.M. A linear free energy relationship for gas-solid interactions: correlation between surface rate constant and diffusion coefficient of oxygen tracer exchange for electron-rich perovskites // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V.43. – P.5069-5073.
32. Adler S.B. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes // *Solid State Ionics.* – 2000. – V.135. – P.603-612.
33. Hu B., Xia C. Factors influencing the measured surface reaction kinetics parameters // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* – 2016. – V.11. – P.327-337.
34. Takeda Y., Kanno R., Noda M., Yamamoto O. Perovskite electrodes for high temperature solid electrolyte fuel cells // *Bull. Inst. Chem. Res.* – 1986. – V.64. – №4. – P.157-169.

35. *Etsell T.H., Flengas S.N.* Overpotential behavior of stabilized zirconia solid electrolyte fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1971. – V.118. – №12. – P.1890-1900.
36. *Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H., Burggraaf A.J.* Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides // *Solid State Ionics.* – 1994. – V.72. – P.185-194.
37. *Takeda Y., Kanno R., Noda M., Tomida Y., Yamamoto O.* Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – V.134. – P.2656-2661.
38. *Adler S.B., Lane J.A., Steele B.C.H.* Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V.143. – №11. – P.3554-3564.
39. *Adler S.B.* Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. // *Chem. Rev.* – 2004. – V.104. – P.4791-4843.
40. *Tsipis E.V., Kharton V.V.* Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – V.12. – P.1367-1391.
41. *Jiang S.P., Yan Y.* Materials for high-temperature fuel cells. Edition: 1st. Chapter: 2. Publisher: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2013. – P.49-95.
42. *Hayashi H., Kanoh M., Quan C.J., Inaba H., Wang S., Dokiya M., Tagawa H.* Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria // *Solid State Ionics.* – 2000. – V.132. – P.227-233.
43. *Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A., Yokokawa H.* Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Edition: 1st. Volume 3. Publisher: John Wiley & Sons Inc. – 2003. – P.3826.
44. *Jun A., Kim J., Shin J., Kim G.* Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology. // *ChemElectroChem.* – 2016. – V.3. – P.511-530.
45. *Kilner J.A., Burriel M.* Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2014. – V.44. – P.365-393.

46. *Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y.* Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites // *Progr. Solid State Chem.* – 2007. – V.35. – P.481-490.
47. *Vasala S., Karppinen M.* $A_2B'B''O_6$ perovskites: a review // *Progr. Solid State Chem.* – 2015. – V.43. – P.1-36.
48. *Davies A.H., Tilley R.J.D.* New layer structures in the La-Cu-O system // *Nature.* – 1987. – V.326. – P.859-861.
49. *Greenblatt M.* Ruddlesden-Popper $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ nickelates: structure and properties // *Solid State Mater. Science.* – 1997. – V.2. – P.174-183.
50. *Daroukh A.L.M., Vashook V.V., Ullmann H., Tietz F., Arulraj I.* Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion // *Solid State Ionics.* – 2003. – V.158. – P.141-150.
51. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A.Yu., Zhukovsky V.M.* Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O (Ln = La, Pr, Nd; M = Co, Ni, Cu) systems // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V.77. – P.1-14.
52. *Chaianansutcharit S., Hosoi K., Hyodo J., Ju Y.-W., Ishihara T.* Ruddlesden Popper oxides of $LnSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) as active cathodes for low temperature solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V.3. – P.12357-12366.
53. *Sakaki Y., Takeda Y., Kato A., Imanishi N., Yamamoto O., Hattori M., Iio M., Esaki Y.* $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 1999. – V.118. – P.187-194.
54. *Murray E.P., Tsai T., Barnett S.A.* Oxygen transfer processes in (La,Sr) MnO_3 /Y $_2$ O $_3$ -stabilized ZrO $_2$ cathodes: an impedance spectroscopy study // *Solid State Ionics.* – 1998. – V.110. – P.235-243.
55. *Yang C.-C.T., Wei W.-C.J., Roosen A.* Electrical conductivity and microstructures of $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ mol. % yttria-stabilized zirconia // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – V.81. – P.134-142.
56. *Kenjo T., Nishiya M.* LaMnO $_3$ air cathodes containing ZrO $_2$ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 1992. – V.57. – P.295-302.

57. *Laguna-Bercero M.A., Kilner J.A., Skinner S.J.* Performance and characterization of (La,Sr)MnO₃/YSZ and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ electrodes for solid oxide electrolysis cells // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P.1134-1141.
58. *Kim J.D., Kim G.D., Moon J.W., Park Y.I., Lee W.-H., Kobayashi K., Nagai M., Kim C.-E.* Characterization of LSM-YSZ composite electrode by an impedance spectroscopy // *Solid State Ionics.* – 2001. – V.143. – P.379-389.
59. *Murray E.P., Barnett S.A.* (La,Sr)MnO₃–(Ce,Gd)O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 2001. – V.143. – P.265-273.
60. *Dotelli G., Mari C.M., Ruffo R., Pelosato R., Sora I.N.* Electrical behaviour of LSGM–LSM composite cathode materials // *Solid State Ionics.* – 2006. – V.177. – P.1991-1996.
61. *Wu L., Jiang Z., Wang S., Xia C.* (La,Sr)MnO₃–(Y,Bi)₂O₃ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // *Int. J Hydr. Energy.* – 2013. – V.38. – P.2398-2406.
62. *Ostergard J.L., Clausen C., Bagger C., Mogensen M.* Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: influence of structure and composition // *Electrochim. Acta.* – 1995. – V.40. – №12. – P.1971-1981.
63. *Kitayama K.* Phase equilibrium in the system Ln–Mn–O // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V.153. – P.336-341.
64. *Borlera M.L., Abbattista F.* Investigations of the La-Mn-O system // *J. Less-Common Metals.* – 1983. – V.92. – P.55-65.
65. *Dieterle L., Bockstaller P., Gerthsen D., Hayd J., Ivers-Tiffée E., Guntow U.* Microstructure of nanoscaled La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V.1. – P.249-258.
66. *Evans A., Martynczuk J., Stender D., Schneider C.W., Lippert T., Prestat M.* Low-temperature micro-solid oxide fuel cells with partially La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} cathodes // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V.1400747.

67. *Ou D.R., Cheng M.* Stability of manganese-oxide-modified lanthanum strontium cobaltite in the presence of chromia. // *J. Power Sources.* – 2014. – V.272. –P.513-517.
68. *Chanquía C.M., Mogni L., Troiani H.E., Caneiro A.* Highly active $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ nanocatalyst for oxygen reduction in intermediate temperature-solid oxide fuel cells // *J. Power Sources.* – 2014. – V.270. – P.457-467.
69. *Hong T., Brinkman K.S., Xia C.* Barium carbonate nanoparticles as synergistic catalysts for the oxygen reduction reaction on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ solid-oxide fuel cell cathodes // *ChemElectroChem.* – 2016. – V.3. –P.805-813.
70. *Shao Z., Haile S.M.* A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells // *Nature.* – 2004. – V.431. – P.170-173.
71. *Jun A., Shin J., Kim G.* High redox and performance stability of layered $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+d}$ perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells// *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V.15. – P.19906-19912.
72. *Chen Y., Zhou W., Ding D., Liu M., Ciucci F., Tade M., Shao Z.* Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: complex oxides without alkaline earth metal elements // *Adv. Energy Mater.* –2015. – V.5. – P. 1500537.
73. *Kim J.-H., Manthiram A.* Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective// *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V.3, P.24195-24210.
74. *Lee J.G., Lee C.M., Park M.G., Jung S.-J., Shul Y.G.* Performance evaluation of anode-supported $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ cell with electrospun $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ cathode // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V.108. – P.356-360.
75. *Niedrig C., Taufall S., Burriel M., Menesklou W., Wagner S.F., Baumann S., Ivers-Tiffée E.* Thermal stability of the cubic phase in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) // *Solid State Ionics.* – 2011. – V.197. – P.25-31.
76. *Zhou Y., Han D., Yuan C., Liu M., Chen T., Wang S.* Infiltrated $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for metal-supported solid oxide fuel cells // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V.149. – P.231-236.

77. Zhan Z., Świerczek K., Yoshikura N., Zheng K., Klimkiewicz A. Correlation between crystal and transport properties in $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (Ln - selected lanthanides, Y) // *Solid State Ionics*. – 2014. – V.262. – P.645-649.
78. Zhao L., Nian Q., He B., Lin B., Ding H., Wang S., Peng R., Meng G., Liu X. Novel layered perovskite oxide $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. – 2010. – V.195. – P.453-456.
79. Choi S., Yoo S., Kim J., Park S., Jun A., Sengodan S., Kim J., Shin J., Jeong H.Y., Choi Y., Kim G., Liu M. Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5-\delta}$ // *Sci. Rep.* – 2013. – V.3. – P.2426-2431.
80. Jun A., Yoo S., Ju Y.-W., Hyodo J., Choi S., Jeong H.Y., Shin J., Ishihara T., Lim T., Kim G. Correlation between fast oxygen kinetics and enhanced performance in Fe doped layered perovskite cathodes for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – V.3. – P.15082-15090.
81. Jiang X., Shi Y., Zhou W., Li X., Su Z., Pang S., Jiang L. Effects of Pr^{3+} -deficiency on structure and properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5-d}$ cathode material – a comparison with Ba^{2+} -deficiency case // *J. Power Sources*. – 2014. – V.272. – P.371-377.
82. Kim G., Wang S., Jacobson A.J., Reimus L., Brodersen P., Mims C.A. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations. // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V.17. – P.2500-2505.
83. Yoo S., Shin J.Y., Kim G. Thermodynamic and electrical characteristics of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ at various oxidation and reduction states // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21. – P.439-443.
84. Xiao G., Liu Q., Wang S., Komvokis V.G., Amiridis M.D., Heyden A., Mac S., Chen F. Synthesis and characterization of Mo-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. – 2012. – V.202. – P.63-69.

85. Dong F., Chen D., Chen Y., Zhao Q., Shao Z. La-doped BaFeO_{3-d} perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-conducting electrolyte // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P.15071-15079.
86. Chen D., Wang F., Shi H., Ran R., Shao Z. Systematic evaluation of Co-free LnBaFe₂O_{5+δ} (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V.78. – P.466-474.
87. Mao X., Yu T., Ma G. Performance of cobalt-free double-perovskite NdBaFe_{2-x}Mn_xO_{5+δ} cathode materials for proton-conducting IT-SOFC // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V.637. – P.286-290.
88. He Z., Xia L., Chen Y., Yu J., Huang X., Yu Y. Layered perovskite Sm_{1-x}La_xBaFe₂O_{5+δ} as cobalt-free cathodes for IT-SOFCs // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. – P.57592-57598.
89. Tomkiewicz A.C., Tamimi M., Huq A., McIntosh S. Oxygen transport pathways in Ruddlesden–Popper structured oxides revealed via in situ neutron diffraction // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V.3. – P.21864-21874.
90. Bannikov D.O., Cherepanov V.A. Thermodynamic properties of complex oxides in the La–Ni–O system // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V.179. – P.2721-2727.
91. Bassat J.M., Allancon C., Odier P., Loup J.P., Deus Carvalho M., Wattiaux A. Electronic properties of Pr₄Ni₃O_{10±δ} // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1998. – V.35. – P.173-188.
92. Lee D., Lee Y.-L., Grimaud A., Hong W.T., Biegalski M.D., Morgane D., Shao-Horn Y. Strontium influence on the oxygen electrocatalysis of La_{2-x}Sr_xNiO_{4-d} (0.0 < x_{Sr} < 1.0) thin films // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V.2. – P.6480-6487.
93. Shen Y., Zhao H., Xu J., Zhang X., Zheng K., Swierczek K. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of La_{2-x}M_xNiO_{4-δ} (M = Ba, Sr) cathode materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V.39. – P.1023-1029.

94. *Bhoga S.S., Khandale A.P., Pahune B.S.* Investigation on $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.3-1.0$) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *Solid State Ionics.* – 2014. – V.262. – P.340-344.
95. *Ferchaud C., Grenier J.-C., Zhang-Steenwinkel Y., van Tuel M.M.A., van Berkel F.P.F., Bassat J.-M.* High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell // *J. Power Sources.* – 2011. – V.196. – P.1872-1879.
96. *Yang J., Cheng J., Jiang Q., Wanga Y., Wanga R., Gao J.* Preparation and electrochemical properties of strontium doped Pr_2NiO_4 cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – V.37. – P.1746-1751.
97. *Zhou X.-D., Templeton J.W., Nie Z., Chen H., Stevenson J.W., Pederson L.R.* Electrochemical performance and stability of the cathode for solid oxide fuel cells: V. high performance and stable Pr_2NiO_4 as the cathode for solid oxide fuel cells // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V.71. – P.44-49.
98. *Kravchenko E., Khalyavin D., Zakharchuk K., Grins J., Svensson G., Pankov V., Yaremchenko A.* High-temperature characterization of oxygen deficient K_2NiF_4 -type $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-d}$ ($x = 1.0-1.6$) for potential SOFC/SOEC applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V.3. – P.23852-23863.
99. *Vashook V., Girdauskaitė E., Zosel J., Wen T.-L., Ullmann H., Guth U.* Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ with $x = 0-0.5$ // *Solid State Ionics.* – 2006. – V.177. – P. 1163-1171.
100. *Vashook V., Zosel J., Wen T.-L., Guth U.* Transport properties of the $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ceramics with $x=0.3$ and 0.6 // *Solid State Ionics.* – 2006. – V.177. – P.1827-1830.
101. *Boehm E., Bassat J.-M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.-C., Stevens Ph.* Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides // *Solid State Ionics.* – 2005. – V.176. – P.2717-2725.

102. *Sayers R., Parker J.E., Tang C.C., Skinner S.J.* In situ compatibility studies of lanthanum nickelate with a ceria-based electrolyte for SOFC composite cathodes // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P.3536-3543.
103. *Amow G., Davidson I.J., Skinner S.J.* A comparative study of the Ruddlesden-Popper series, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. // *Solid State Ionics.* – 2006. – V.177. – P.1205-1210.
104. *Odier P., Allanon Ch., Bassat J.M.* Oxygen exchange in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4-d}$ at high temperature and direct formation of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$ // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V.153. – P.381-385.
105. *Bednorz J.G., Müller K.A.* Perovskite-type oxides – the new approach to high- T_c superconductivity // *Rev. Mod. Phys.* – 1988. – V. 60. – P.585-600.
106. *Fournier P.* T' and infinite-layer electron-doped cuprates // *Phys. C.* – 2015. – V.51. – P.314-338.
107. *Hancock C.A., Porras-Vazquez J.M., Keenan P.J., Slater P.R.* Oxyanions in perovskites: from superconductors to solid oxide fuel cells // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.10559-10569.
108. *Grivel J.-C., Andersen N.H.* Subsolidus phase relations of the $\text{SrO}-\text{ReO}_x-\text{CuO}$ systems ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}$ and Tb) // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V.436. – P.261-265.
109. *Wong-Ng W., Paretzkin B., Fuller E.R.* Crystal chemistry and phase equilibria studies of the $\text{BaO}(\text{BaCO}_3)-\text{R}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ Systems. IV. crystal chemistry and subsolidus phase relationship studies of the CuO-rich region of the ternary diagrams, $\text{R} = \text{Lanthanides}$ // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V.85. – P.117-132.
110. *Norrestam R., Nygren M., Bovin J.-O.* New intermediate phases of the composition $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_{n+4}\text{O}_{4n+7}$ in the La-Cu-O system: the crystal structure and thermal stability of $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1991. – V.30. – №7. – P.864-866.
111. *Skakle J.M.S., West A.R.* Subsolidus relations in the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{CaO}$ phase diagram and the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ binary join // *J. Am. Ceram Soc.* – 1994. – V.77. – №8. – P.2199-2202.

112. *Yu H.-C., Fung K.-Z.* Role of strontium addition on the phase transition of lanthanum copper oxide from K_2NiF_4 to perovskite structure // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V.44. – P.62-68.
113. *Michel C., Er-Rakho L., Raveau B.* $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20-d}$: a metallic conductor belonging to the family of the oxygen-deficient perovskites // *J. Php. Chem. Solids.* – 1988. – V.49. – №4. – P.451-455.
114. *Tamegai T., Iye Y.* Transport properties of non-superconducting La-cuprates // *Phys. C.* – 1989. – V.159. – P.181-187.
115. *Er-Rakho L., Michel C., Raveau B.* $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20}$: an oxygen-deficient perovskite built of CuO_6 , CuO_5 , and CuO_4 polyhedra // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V.73. – P.514-519.
116. *de Leeuw D.M., Mutsaers C.A.H.A., Geelen G.P.J., Langereis C.* Compounds and phase compatibilities in the system La_2O_3 -SrO-CuO at $950^\circ C$ // *J. Solld State Chem.* – 1989. – V.80. – P.276-285.
117. *Zheng M., Liu X., Su W.* Preparation and performance of $La_{1-x}Sr_xCuO_{3-\delta}$ as cathode material in IT-SOFCs // *J. Alloys Compd.* – 2005. – V.395. – P.300–303.
118. *Vijayaraghavan R., Mohan Ram R.A., Ganguly P., Rao C.N.R.* // *Mat. Res. Bull.* – 1988. – V.23. – P.719-723.
119. *Lindemer T.B., Specht E.D., MacDougall C.S., Taylor G.M., Pye S.L.* Nonstoichiometry and decomposition of $La_{1+z}Ba_{2-z}Cu_3O_y$ and $La_4BaCu_5O_{13-w}$ // *Phys. C.* – 1993. – V.216. – P.99-110.
120. *Michel C., Er-Rakho L., Hervieu M., Pannetier J., Raveau B.* *J. Solid State Chem.*, 1987, 68, 143-152.
121. *Anderson P.W.* The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity // *Science.* – 1987. – V.235. – P.1196-1198.
122. *Kato M., Kojima N., Yoshimura K., Ueda Y., Nakayama N., Kosuge K., Hiroi Z. Bando Y.* Structural phase transition of $La_4BaCu_5O_y$ // *J. Solid State Chem.* – 1993. –V.103. – P.253-262.
123. *Davies P.K., Katzan C.M.* Oxidation and reduction of $BaLa_4Cu_5O_{13-x}$ // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V.88. – P.368-383.

124. *Hauck J.* Pseudobinary phase relations of cuprates and their possible use as oxygen concentration cells // *J. Am. Cerum. Soc.* – 1992. – V.75. – № 6. – P.1434-1439.
125. *Herman F., Kasowski R.V., Hsu W.Y.* Electronic structure of $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-x}$ // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V.37. – №4. – P.2309-2312.
126. *Macias M.A., Sandoval M.V., Martinez N.G., Vazquez-Cuadriello S., Suescun L., Roussel P., Swierczek K., Gauthier G.H.* // *Solid State Ionics.* – 2016. – V.288. – P.68-75.
127. *Er-Rakho L., Michel C., Provost J., Raveau B.* A series of oxygen-defect perovskites containing Cu^{II} and Cu^{III} : the oxides $\text{La}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_3[\text{Cu}^{\text{II}}_{5-2y}\text{Cu}^{\text{III}}_{1+2y}]\text{O}_{14+y}$ // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V.37. – P.151-156.
128. *Ku H.C., Luo H.M., Chi Y.P., Lin B.N., Hsu Y.Y., Lee T.J., Shia J.B., Kao H.C.I.* Anomalous Pr ordering and structural analysis for oxygenated tetragonal 1212 compound $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.2}$ // *J. Low Temp. Phys.* – 1999. – V.117. – №3/4. – P.885-889.
129. *Mazo G.N., Kazakov S.M., Kolchina L.M., Istomin S.Ya., Antipov E.V., Lyskov N.V., Galin M.Z., Leonova L.S., FedotovYu.S., Bredikhin S.I., Liu Y., Svensson G., Shen Z.* Influence of structural arrangement of R_2O_2 slabs of layered cuprates on high-temperature properties important for application in IT-SOFC // *Solid State Ionics.* – 2014. – V.257. – P.67-74.
130. *Kini N.S., Shivashankar S.A., Umarji A.M., Yelon W.B., Malik S.K.* Effect of the synthesis route on the structure of $\text{Nd}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14-2\delta}$ ($x = 0, 1$) system: a neutron diffraction study // *Solid State Commun.* – 2002. – V.122. – P.99-104.
131. *Kong X., Ding X.* Novel layered perovskite $\text{SmBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a potential cathode intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydr. Energy.* – 2011. – V.36. – P.15715-15721.
132. *Ding X., Kong X., Wu H., Zhu Y., Tang J., Zhong Y.* $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5-\delta}$ and $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuFeO}_{5-\delta}$ layered perovskite oxides as cathodes for IT-SOFCs // *Int. J. Hydr. Energy.* – 2012. – V.37. – P.2546-2551.

133. *Li Q., Zhao H., Huo L., Sun L., Cheng X., Grenier J.-C.* Electrode properties of Sr doped La_2CuO_4 as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V.9. – P.1508-1512.
134. *Ding X., Kong X., Wang X., Jiang J., Cui C.* Characterization and optimization of $\text{Ln}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$ (Ln = La, Nd)-based cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V.502. – P.472-476.
135. *Caronna T., Fontana F., Sora I.N., Pelosato R., Viganò L.* Chemical compatibility of Sr-doped La_2CuO_4 cathode material with LSGM solid oxide electrolyte // *Solid State Ionics.* – 2010. – V.181. – P.1355-1358.
136. *Mazo G.N., Lyskov N.V., Leonova L.S.* Morphology and electrochemical characterization of $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}|\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ interface // *Solid State Ionics.* – 2011. – V.182. – P.64-70.
137. *Gopalakrishnan J., Subramanian M.A., Torardi C.C., Attfield J.P., Sleight A.W.* Properties and structures of $\text{R}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ phases: R = La, Pr and Nd; A = Sr, Pb and Cd // *Mat. Res. Bull.* – 1989. – V.24. – P.321-330.
138. *George A.M., Gopalakrishnan I.K., Karkhanavala M.D.* Electrical conductivity of Ln_2CuO_4 compounds // *Mat. Res. Bull.* – 1974. – V.9. – P.721-726.
139. *Sreedhar K., Ganguly P.* Evolution and the concomitant disappearance of high- T_c superconductivity with carrier concentration in the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ system ($0.0 < x < 1.2$): crossover from a Mott insulator to a band metal // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V.41. – №1. – P.371-382.
140. *Zheng K., Gorzkowska-Sobas A., Stwierczek K.* Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs // *Mat. Res. Bull.* – 2012. – V.47. – P.4089-4095.
141. *Armitage N.P., Fournier P., Greene R.L.* Progress and perspectives on electron-doped cuprates // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – V.82. – P.2421-2487.
142. *Laguna M.A., Sanjuan M.L., Butera A., Tovar M., Fisk Z., Canfield P.* Raman study of T'-phase distortion in R_2CuO_4 compounds (R = Nd, Sm, Eu, Gd) // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V.48. – №10. – P.7565-7569.

143. *Dalichaouch Y., de Andrade M.C., Maple M.B.* Synthesis, transport, and magnetic properties of $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ single crystals ($\text{Ln} = \text{Nd, Pr, Sm}$) // *Phys. C.* – 1993. – V.218. – P.309-315.
144. *Tretyakov Yu.D., Kaul A.R., Makukhin N.V.* An electrochemical study of high temperature stability of compounds between the rare earths and copper oxide. // *J. Solid State Chem.* – 1976. – V.17. – P.183-189.
145. *Kaluzhskikh M.S., Kazakov S.M., Mazo G.N., Istomin S.Ya., Antipov E.V., Gippius A.A., Fedotov Yu., Bredikhin S.I., Liu Y., Svensson G., Shen Z.* High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ and Sm // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V.184. – P.698-704.
146. *Tsukada A., Shibata H., Noda M., Yamamoto H., Naito M.* Charge transfer gap for $\text{T}'\text{-RE}_2\text{CuO}_4$ and $\text{T-La}_2\text{CuO}_4$ as estimated from Madelung potential calculations // *Phys. C.* – 2006. – V.445-448. – P.94-96.
147. *Sun C., Li Q., Sun L., Zhao H., Huo L.* Characterization and electrochemical performances of Pr_2CuO_4 as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Mat. Res. Bul.* – 2014. – V.53. – P.65-69.
148. *Khandale A.P., Bhoga S.S., Kumar R.V.* Effect of Ni doping on structural, electrical and electrochemical properties of $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ mixed ionic–electronic conductor // *Solid State Ionics.* – 2013. – V.238. – P.1-6.
149. *Park C., Snyder R.L.* Structures of high-temperature cuprate superconductors // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – V.78. – №12. – P.3171-3194.
150. *Hwang H.Y., Cheong S.-W., Cooper A.S., Rupp Jr L.W., Batlogg B., Kwei G.H., Tan Z.* Crystallographic evolution, $\text{T}' \rightarrow \text{T}^* \rightarrow \text{T}$, in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ // *Phys. C.* – 1992. – V.192. – P.362-371.
151. *Yang J.L., Liang J.K., Jin D., Shi Y., Tang W.H., Rao G.H.* Synthesis and superconductivity of fluorides of $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0.0, 0.4, 1.0$) // *Phys. C.* – 1997. – V.282-287. – P.769-770.
152. *Tokura Y., Koshihara S., Arima T., Takagi H., Ishibashi S., Ido T., Uchida S.* Cu-O network dependence of optical charge-transfer gaps and spin-pair excitations

in single-CuO₂-layer compounds // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V.41. – №16. – P.657-660.

153. *Brinkmann M., Rex T., Bach H., Westerholt K.* Extended Superconducting Concentration Range Observed in Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V.74. – №24. – P.4927-4930.

154. *Riou G., Richard P., Jandl S., Poirier M., Fournier P., Nekvasil V., Barilo S.N., Kurnevich L.A.* Pr³⁺ crystal-field excitation study of apical oxygen and reduction processes in Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. – P.024511.

155. *Noda M., Tsukada A., Yamamoto H., Naito M.* Origin of superconducting carriers in ‘‘non-doped’’ T’-(La,RE)₂CuO₄ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Lu, and Y) prepared by molecular beam epitaxy // *Phys. C.* – 2005. – V.426-431. P.220-224.

156. *Tokura Y., Takagi H., Uchida S.* A superconducting copper-oxide compound with electrons as the charge-carriers // *Nature.* – 1989. – V.337. – P.345-347.

157. *Naito M., Karimoto S., Tsukada A.* Epitaxy-stabilized *n*-type superconducting cuprates // *Supercond. Sci. Technol.* – 2002. – V.15. – P.1663-1668.

158. *Das H., Saha-Dasgupta T.* Electronic structure of La₂CuO₄ in the T and T’ crystal structures using dynamical mean field theory // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.79. – P.134522-134526.

159. *Khandale A.P., Bhoga S.S.* Combustion synthesized Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (x = 0-0.25) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications // *J. Power Sources.* – 2010. – V.195. – P.7974-7982.

160. *Khandale A.P., Bhoga S.S.* Electrochemical performance of Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_{4±δ} mixed-ionic–electronic conductor for intermediate solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 2011. – V.182. – P.82-90.

161. *Soorie M., Skinner S.J.* Ce substituted Nd₂CuO₄ as a possible fuel cell cathode material // *Solid State Ionics.* – 2006. – V.177. – P.2081-2086.

162. *Sun L.-P., Zhao H., Li Q., Huo L.-H., Viricelle J.-P., Pijolat C.* Study on Sm_{1.8}Ce_{0.2}CuO₄-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} composite cathode materials for intermediate

temperature solid oxide fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – V.36. – P.12555-12560.

163. *Sun L.-P., Zhao H., Li Q., Huo L.-H., Viricelle J.-P., Pijolat C.* Study of oxygen reduction mechanism on Ag modified $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ cathode for solid oxide fuel cell // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2013. – V.38. – P.14060-14066.

164. *Spinolo G., Scavini M., Ghigna P., Chiodelli G., Flor G.* Nature and amount of carriers in Ce doped Nd_2CuO_4 // *Phys. C*. – 1995. – V.254. – P.359-369.

165. *Ngamou P.H.T., Bahlawane N.* Influence of the arrangement of the octahedrally coordinated trivalent cobalt cations on the electrical charge transport and surface reactivity // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P.4158-4165.

166. *Chiba R., Taguchi H., Komatsu T., Orui H., Nozawa K., Arai H.* High temperature properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ as an active layer material for SOFC cathodes // *Solid State Ionics*. – 2011. – V.197. – P. 42-48.

167. *Ralph J.M., Rossignol C.R., Kumar J.* Cathode materials for reduced-temperature SOFCs // *Electrochem. Soc.* – 2003. – V.150. – P.A1518-1522.

168. *Kuritsyna I., Sinitsyn V., Melnikov A., Fedotov Yu., Tsipis E., Viskup A., Bredikhin S., V. Kharton* Oxygen exchange, thermochemical expansion and cathodic behavior of perovskite-like $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 2014. – V.262. – P.349-353.

169. *Politova T.I., Irvine J.T.S.* Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells – influence of yttria content in system $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{(11-x)}(\text{ZrO}_2)_{89}$ // *Solid State Ionics*. – 2004. – V.168. – P.153-165.