

ЭЛЕКТРОХИМИЯ / ELECTROCHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.125>ВЛИЯНИЕ ВИДА ТОПЛИВА ПРИ СИНТЕЗЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Научная статья

Жуланова Т.Ю.^{1,*}, Иванова А.С.², Русских О.В.³, Цвинкинберг В.А.⁴, Остроушко А.А.⁵, Пикалова Е.Ю.⁶¹ ORCID : 0000-0002-8009-4398;² ORCID : 0009-0008-9925-9659;³ ORCID : 0000-0001-5923-095X;⁴ ORCID : 0000-0003-0262-790X;⁵ ORCID : 0000-0003-0206-5513;⁶ ORCID : 0000-0001-8176-9417;¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация^{2,3,5} Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Российская Федерация^{4,6} Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (vfrcbvxernfyz[at]mail.ru)

Аннотация

В данной работе сложный оксид состава $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ со структурой Раддлесдена-Поппера был синтезирован методом горения нитрат-органических прекурсоров при варьировании органического компонента (глицин, глицерин, лимонная кислота и поливиниловый спирт), используемого для их приготовления. Показано влияние условий проведения синтеза на процессы фазообразования, конечную температуру термообработки, удельную поверхность и электрохимические характеристики электродов на основе полученного сложного оксида на $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ электролите. По результатам измерений поляризационных характеристик были определены оптимальные параметры синтеза материала $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ для дальнейшего его использования в качестве перспективного катодного материала для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: пиролиз, импедансная спектроскопия, поляризационное сопротивление, катод, полимерно-солевая композиция.

INFLUENCE OF TYPE OF FUEL DURING SYNTHESIS OF ELECTRODE MATERIAL $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ ON ITS ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS

Research article

Zhulanova T.Y.^{1,*}, Ivanova A.S.², Russkikh O.V.³, Tsvinkinberg V.A.⁴, Ostroushko A.A.⁵, Pikalova E.Y.⁶¹ ORCID : 0000-0002-8009-4398;² ORCID : 0009-0008-9925-9659;³ ORCID : 0000-0001-5923-095X;⁴ ORCID : 0000-0003-0262-790X;⁵ ORCID : 0000-0003-0206-5513;⁶ ORCID : 0000-0001-8176-9417;¹ Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russian Federation^{2,3,5} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation^{4,6} The Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (vfrcbvxernfyz[at]mail.ru)

Abstract

In this work, a complex oxide of the composition $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ with a Raddlesden-Popper structure was synthesized by combustion of organo-nitrate precursors by varying the organic component (glycine, glycerol, citric acid and polyvinyl alcohol) used for their preparation. The influence of synthesis conditions on phase formation processes, final temperature of heat treatment, specific surface area and electrochemical characteristics of electrodes based on the obtained complex oxide on $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte has been shown. Based on the results of measurements of polarization characteristics, the optimal synthesis parameters of $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ material were determined for its further use as a promising cathode material for medium-temperature solid oxide fuel cells.

Keywords: pyrolysis, impedance spectroscopy, polarization resistance, cathode, polymer-salt composition.

Введение

Интерес исследователей-материаловедов к сложным оксидам, обладающим структурой фаз Раддлесдена-Поппера $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$) вызван наличием у данных материалов ряда функциональных свойств, таких как высокая каталитическая активность в реакциях восстановления кислорода и термомеханическая совместимость с твердыми электролитами, а также приемлемая смешанная проводимость. Благодаря высокой функциональности, данные материалы могут быть успешно использованы как для создания электродов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], [2], [3], электролизеров [4], так и каталитических мембран.

Исследование электрохимической активности электродов ряда $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+6}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в контакте с электролитами YSZ [5], [6] и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) [7] показало, что наилучшими характеристиками обладают электроды на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+6}$. При долговременных испытаниях ячейки с электродом $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+6}$ в интервале температур 600–800 °C было установлено, что значение поляризационного сопротивления претерпевает незначительное изменение несмотря на то, что электрод разлагается на фазы $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+6}$, PrNiO_{3-6} и Pr_6O_{11} в течение месяца использования [8].

Для устранения твердофазной деструкции материала электрода $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+6}$ и повышения его стабильности при эксплуатации ячейки была применена стратегия замещения ионов, находящихся в А- и В- позициях. Авторы работ [9], [10], [11] попытались стабилизировать основную фазу никелита частичным замещением ионов празеодима на ионы неодима. После проведения испытаний гомогенные материалы в ряду $\text{Pr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_{4+6}$ были зафиксированы для степени замещения $1.0 \leq x \leq 2.0$ согласно [10] и для $0,75 \leq x \leq 1,0$ согласно [11]. В работе [9] состав PrNdNiO_{4+6} деградировал после отжига в течение 500 часов при 870 °C, поэтому дополнительная стабилизация никелитной фазы была осуществлена при помощи со-допирования по В-позиции ионами меди. Изучение замещения ионов лантана на ионы празеодима в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+6}$, проведённое в работе [8], показало, что сложный оксид $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_{4+6}$ не являлся однофазным после старения, но показал лучшие результаты в плане электрохимической активности и был признан авторами оптимальным составом для перспективного использования в ТОТЭ.

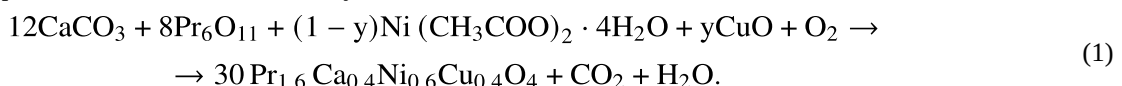
Согласно выводам работ [12], [13], [14], [16], для сохранения гомогенности после длительной термической обработки сложнооксидных фаз в случае замещения А-позиции в $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+6}$ ионами щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) требуется меньшая концентрация иона-допанта по сравнению с ионами редкоземельных элементов. Авторы работы [15] минимальное значение поляризационного сопротивления R_p получили для состава $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_{4+6}$. В работе [13] установлено, что $\text{Pr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+6}$ в сравнении с $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+6}$ характеризуется повышением электропроводности, однако при этом электрохимические характеристики электродов в контакте с электролитом SDC ухудшаются.

Улучшение электрохимических характеристик электродов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+6}$ за счет снижения температуры припекания электрода к электролиту может быть достигнуто при частичном замещении ионов никеля на ионы меди [9], [17], [18], [20]. В работе [17] отмечено, что оптимальным составом при замещении ионов никеля на медь является состав $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+6}$, так как именно для этого содержания меди наблюдается минимальное значение R_p на подложке SDC. Тогда как в [9] для составов $\text{PrNdNi}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+6}$ ($x=0.0-0.2$) показано, что при использовании в качестве электролита YSZ с увеличением концентрации меди R_p увеличивается.

В настоящей работе разработаны методы получения дисперсного сложнооксидного материала со структурой Раддлсдена-Поппера состава $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+6}$ с различным органическим топливом. Установлена взаимосвязь морфологии порошковых материалов и электрохимических свойства электродов на их основе. Выделен наиболее перспективный способ синтеза для получения широкого круга материалов на основе слоистых никелато-купратов.

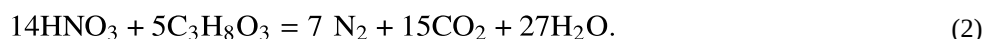
Образцы и методика эксперимента

Для приготовления образцов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ в качестве исходных реагентов использовали следующие: карбонат кальция CaCO_3 (квалификация ос. ч.), оксид празеодима Pr_6O_{11} (квалификация ч. д. а.), ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (квалификация х. ч.) и оксид меди CuO (квалификация ч. д. а.). Для удаления адсорбированных газов и воды, карбонат кальция CaCO_3 , оксид празеодима Pr_6O_{11} и оксид меди CuO предварительно прокаливали при 500, 600 и 400 °C, соответственно. Для растворения исходных оксидов и карбоната использовали азотную кислоту HNO_3 (квалификация ос. ч.). В качестве комплексообразующего агента и органического топлива при удалении растворителя и горении реагирующей смеси применяли глицин, лимонную кислоту, глицерин и поливиниловый спирт (все квалификации ч. д. а.). Необходимые количества исходных неорганических веществ рассчитывали по уравнению реакции (1) с образованием сложного оксида, углекислого газа CO_2 и воды H_2O :



Стехиометрические количества CaCO_3 , Pr_6O_{11} и CuO растворяли в разбавленной азотной кислоте, а $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – в дистиллированной воде. Полученные растворы смешивали и перемещали в фарфоровую чашку, куда затем добавляли органический компонент в соотношении 1:1 к количеству взятой для растворения исходных веществ азотной кислоты по стехиметрии реакции горения с образованием в качестве газообразных продуктов диоксида углерода, воды и азота [21].

Количество органического компонента (топлива) необходимое для горения, рассчитывали из формальной реакции взаимодействия органического компонента с нитрат-ионами с образованием, например:



Полученные нитрат-органические прекурсоры нагревали в фарфоровой чашке до полного испарения воды и образования аморфизированного сухого остатка после горения. Полученные в реакциях последующего горения порошки подвергали последовательному отжигу при температурах от 650 до 1100 °C (шаг 100 °C) в течение 12 часов с промежуточным перетирированием в среде этилового спирта. Скорость нагрева/охлаждения составляла 100 градусов в час. Окончательную температуру термообработки определяли рентгенографически (получение однофазного образца).

Материал электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ был получен методом горения глицерин-нитратных композиций с использованием нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и оксида самария Sm_2O_3 (обе квалификации ч. д. а.) в качестве исходных реагентов. Оксид самария растворяли в азотной кислоте HNO_3 (квалификация ос. ч.). В полученную смесь добавили нагретый для снижения вязкости глицерин, после чего полученную смесь нагревали на плитке при температуре ~300 °C до полного испарения воды и самовоспламенения. Окончательную термообработку проводили при температурах 950 и 1050 °C в течение 12 часов с промежуточным перетирированием в среде этилового спирта. Скорость нагрева/охлаждения составляла 100 градусов в час.

Рентгеновские данные необходимые для определения фазового состава образцов получали на воздухе при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактометре Inel Equinox 3000 в Cu-K_α излучении. Идентификацию фаз осуществляли при помощи программных пакетов *peak* и *MainMenu*.

Для оценки величины удельной поверхности порошков $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ использовали метод низкотемпературной сорбции и тепловой десорбции азота на автоматическом анализаторе поверхности и пористости SoftSorbi-II ver.1.0.

Для исследования электрохимических характеристик электродов изготавливали ячейки с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ толщиной около 1 мм с нанесенными симметрично с обеих сторон электродами методом окрашивания. Функциональный слой составов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ наносили толщиной 30 мкм. Припекание слоев проводили при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 часа.

Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0,01 Гц – 300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 50 мВ. Регистрация каждого импедансного спектра завершалась измерением полного сопротивления электрохимической ячейки постоянному току. Исследования проводились в температурном диапазоне $500 - 850\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной среде.

Поляризационное сопротивление рассчитывали по следующей формуле (3):

$$R_p = \frac{(R_{dc} - R_{hf})S}{2}, \quad (3)$$

где R_{dc} – сопротивление ячейки, измеренное на постоянном токе; R_{hf} – высокочастотное сопротивление; S – площадь электрода.

Погрешность определения удельного поляризационного сопротивления зависит, в основном, от точности определения сопротивления электролита из импедансных спектров и составляет примерно $\pm 3\%$.

Результаты и обсуждение

Для изучения влияния условий синтеза на характеристики электродов из оксидного материала, были получены сложнооксидные образцы $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ методом горения нитрат-органических прекурсоров, содержащих разный органический компонент в стехиометрическом соотношении.

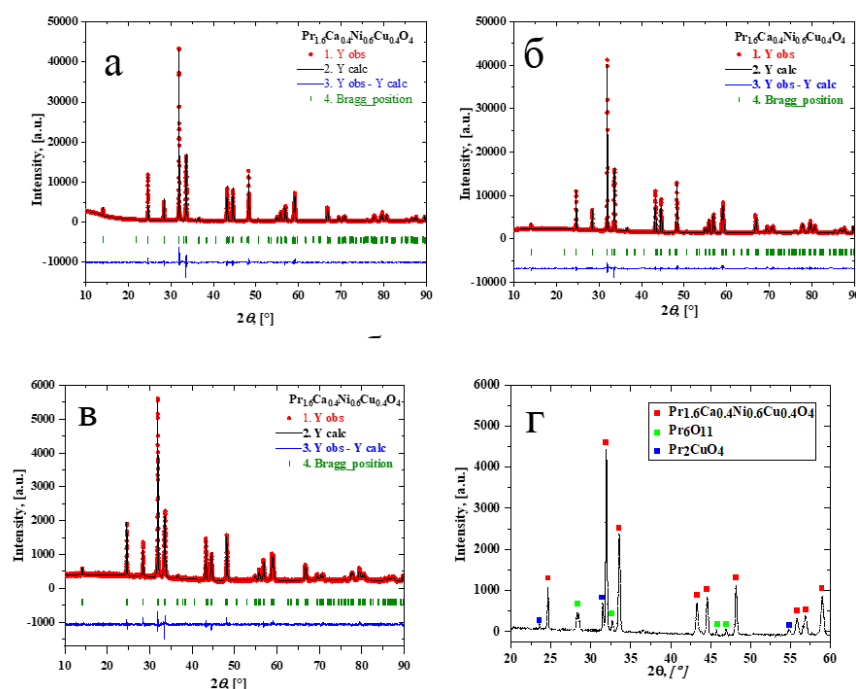


Рисунок 1 - Экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.125.1>

Примечание: органический компонент: а – поливиниловый спирт; б – лимонная кислота; в – глицин; г – глицерин

Согласно данным рентгеновской дифракции (рис. 1) выбор органического компонента, используемого для приготовления исходного нитрат-органического прекурсора, влияет на процессы фазообразования при синтезе $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$. Температурную термообработку проводили при температурах $650 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $80 - 100\text{ }^\circ\text{C}$. Сложные оксиды $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, синтезированные с использованием в качестве топлива поливинилового спирта (рис. 1а), лимонной кислоты (рис. 1б) и глицина (рис. 1в) являются однофазными после отжига при $880, 900$ и $1100\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. А образец $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, полученный из глицерин-содержащего прекурсора, не является

однофазным (рис. 1г) даже после двукратного отжига при 1100 °С в течение 12 часов. При этом на рентгенограмме присутствуют пики, относящиеся к примесной фазе Pr_6O_{11} и Pr_2CuO_4 . Таким образом, выбор органического компонента влияет как на образование основной фазы, как, например, было показано и в работах [22], [23], так и на конечную температуру термообработки. Например, использование в качестве топлива поливинилового спирта позволяет снизить температуру синтеза больше чем на 200 °С.

Таким образом, при варьировании состава нитрат-органических прекурсоров при синтезе снижается требуемая температура отжига порошковых материалов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, что, в свою очередь, влияет на гранулометрический состав и удельную поверхность [23], [24], [25] и, следовательно, может оказывать влияние на микроструктуру и электрохимическую активность электродов на их основе.

Для однофазных образцов была изучена их удельная поверхность. На рисунке 2 в качестве примера приведено линейное уравнение БЭТ для образца синтезированного с использованием поливинилового спирта в качестве органического компонента. Из данной зависимости видно, что линейность уравнения БЭТ для исследуемого оксида выполняется. Аналогичная картина наблюдается и для других образцов.

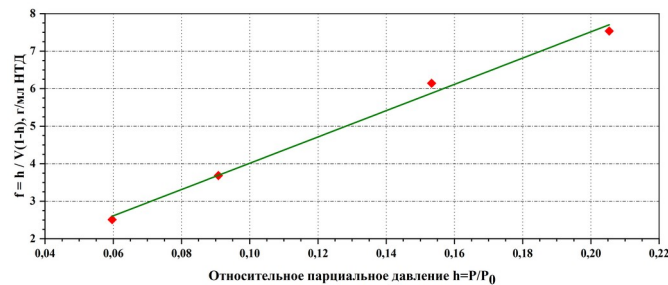


Рисунок 2 - Линейное уравнение БЭТ для образца $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.125.2>

Результаты измерений величин удельной поверхности для образцов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, синтезированных из прекурсоров, содержащих лимонную кислоту, глицин и поливиниловый спирт, составили 1,4, 2,0 и 1,2 м²/г соответственно. По полученным данным видно, что удельная поверхность исследуемых образцов соответствует достаточно высокой дисперсности полученного порошка.

Для дальнейших исследований были выбраны образцы с наиболее высокими значениями удельной поверхности, так как являются наиболее перспективными для использования в качестве катодного материала.

На рисунке 3 и 4 представлены аррениусовские зависимости поляризационной проводимости ($1/R_p$, Ом·см²) и контактной проводимости, рассчитанной из электрохимических спектров катодов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, контактирующих с электролитом SDC, по формуле:

$$\sigma_{el} = L / (R_{hf} \times S), \quad (4)$$

где L – толщина подложки SDC, S – площадь электрода. Значение R_{hf} получено из пересечения высокочастотной части спектра и включает в себя омическое сопротивление электролитной подложки, контакта электрод-электролит и электродов [26].

Как видно из рисунка 3, электрод, изготовленный из порошка, синтезированного при меньшей температуре, обладает большей поляризационной проводимостью. Это может быть вызвано увеличением суммарной удельной площади поверхности электродных частиц, что приводит к увеличению как трехфазной границы, так и пористости электродных слоев, увеличивая скорость диффузии кислорода из газовой фазы в зону электрохимической реакции, а также с улучшением контакта как между электродом и электролитом, так и между зёрнами.

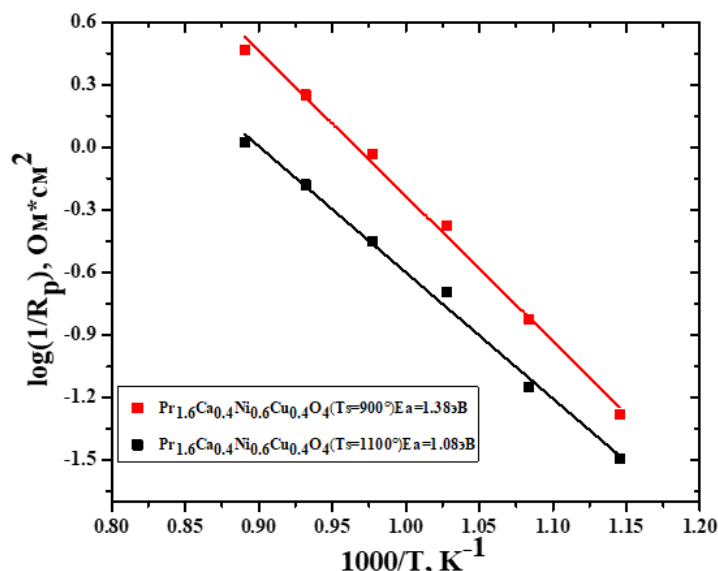


Рисунок 3 - Температурные зависимости поляризационной проводимости электродов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, синтезированных из нитрат-органических прекурсоров, содержащих глицин (черные квадраты) или лимонную кислоту (красные квадраты)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.125.3>

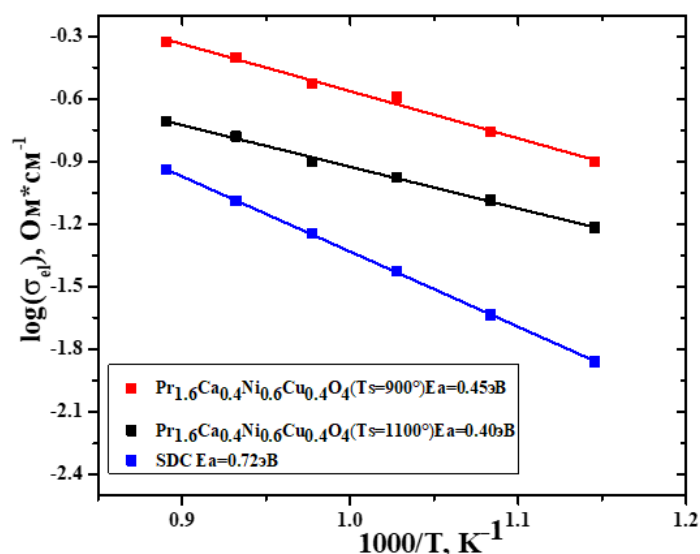


Рисунок 4 - Температурные зависимости электропроводности электролитной подложки SDC для электродов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.125.4>

Согласно рисунку 4, контактная проводимость σ_{el} всех электродов примерно одинакова при близких значениях энергии активации E_a . Исходя из разности E_a контактной проводимости рассматриваемых электродов и E_a для стандартных электролитных материалов на основе оксида церия, полученных четырехзондовым методом (0,68–0,71 эВ) [27], можно судить об образовании вторичных фаз на границе раздела [28]. Вероятно, взаимодействие с Pr-содержащим электродом может приводить к образованию приграничного слоя CeO_2 , со-допированного Pr, обладающего более высокой проводимостью по сравнению с SDC и сниженной E_a за счет электронной составляющей проводимости на воздухе, значение которой составляет 0,42 эВ [29]. Данный факт требует дальнейшего исследования с углубленным анализом микроструктуры образцов и границы раздела электрод/электролит.

Значения R_p и E_a для катодных материалов $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, синтезированных из композиций, содержащих лимонную кислоту или глицин, приведены в таблице 1. Также в таблице 1 приведены литературные данные, полученные для родственных материалов со структурой Раддлесдена-Поппера, таких как $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ [14] и $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ [30]. Сопротивление поляризации для катода, полученного из порошка, синтезированного в

настоящей работе с лимонной кислотой в качестве органического компонента, принимает самые низкие значения среди подобных электродов. Следовательно, однослойные электроды $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, полученные из прекурсоров, содержащих лимонную кислоту, могут быть рекомендованы для применения в качестве перспективных катодов ТОТЭ.

Таблица 1 - Параметры электродных слоев сложнооксидных материалов

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.125.5>

Электрод	Температурный диапазон, °C	R_p , Ом*см ²	E_a , эВ	Источник
$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$	700-850	8,10–1,95	1,38	[27]
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$	700-850	5,70–1,28	1,17	[14]
$\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ ($T_s=900^\circ\text{C}$)	700-850	2,37–0,34	1,38	Настоящая работа
$\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ ($T_s=1100^\circ\text{C}$)	700-850	4,93–0,95	1,08	

Заключение

Было показано, что тип используемого при синтезе органического компонента, влияет как на конечную температуру синтеза, фазовый состав, удельную поверхность, так и на электрохимические характеристики сложного оксида $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$. Увеличение удельной поверхности порошка приводит к снижению поляризационного сопротивления в ячейке. Наименьшее значение было получено для электрода, изготовленного из порошка $\text{Pr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$, синтезированного путем сжигания цитрат-нитратного раствора ($R_p = 0,34 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 850°C), что является оптимальным значением с точки зрения практического использования катодного материала в электрохимических устройствах, таких как ТОТЭ и электролизеры.

Финансирование

Синтез выполнен с использованием финансирования по госзаданию Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0016). Работа выполнена в рамках аспирантского плана Жулановой Т.Ю. (ИВТЭ УрО РАН).

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The synthesis was carried out using funding under the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FEUZ-2023-0016). The work was carried out within the framework of the postgraduate plan of T.Y. Zhulanova (IVTE UrB RAS).

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

- Sadykov V. Novel materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen separation membranes: Fundamentals of oxygen transport and performance / V. Sadykov, E. Sadvovskaya, N. Ereemeev [et al.] // Carbon Resources Conversion. — 2020. — Vol. 3. — P. 112-121.
- Ding P. Review on Ruddlesden-Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells / P. Ding, W. Li, H. Zhao [et al.] // Journal of Physics: Materials. — 2021. — Vol. 4. — № 2. — 022002.
- Yatoo M.A. Ruddlesden-Popper phase materials for solid oxide fuel cell cathodes: A short review / M. Yatoo, S. Skinner // Materials Today: Proceedings. — 2022. — Vol. 56. — P. 3747-3754.
- Tarutin A. Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells / A. Tarutin, J. Lyagaeva, D. Medvedev [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2021. — Vol. 9. — № 1. — P. 154-195.
- Fondard J. $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering as Cathode Material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell / J. Fondard, A. Billard, G. Bertrand [et al.] // Vacuum. — 2018. — Vol. 152. — P. 97-108.
- Kim D. Effect of Lanthanide (Ln=La, Nd, and Pr) Doping on Electrochemical Performance of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -YSZ Composite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells / D. Kim, K. Lee // Ceramics International. — 2021. — Vol. 47, № 2. — P. 2493-2498.

7. Sadykov V. Transport features in layered nickelates: correlation between structure, oxygen diffusion, electrical and electrochemical properties / V. Sadykov, E. Sadovskaya, E. Pikalova [et al.] // *Ionics*. — 2018. — Vol. 24. — № 4. — P. 1181-1193.
8. Vibhu V. Influence of La/Pr Ratio on the Ageing Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ as Cathodes in IT-SOFCs / V. Vibhu, J.-M. Bassat, A. Flura A. [et al.] // *ECS Transactions*. — 2015. — Vol. 68. — N 1. — P. 825-835.
9. Dogdibegovic E. Activity and Stability of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as Cathodes for Oxide Fuel Cells: Part VI. The Role of Cu Dopant on the Structure and Electrochemical Properties / E. Dogdibegovic, Q. Cai, N. Alabri [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2017. — Vol. 164, № 10. — P. 3131-3139.
10. Montenegro-Hernández A. High temperature orthorhombic/tetragonal transition and oxygen content of $\text{Pr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.3, 1, 1.7$ and 2) solid solutions / A. Montenegro-Hernández, J. Vega-Castillo, A. Caneiro [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2019. — Vol. 276. — P. 210-216.
11. Sakai M. Evaluation of stability of $\text{Pr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ by thermogravimetry under various oxygen partial pressures / M. Sakai, C. Wang, T. Okiba [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2020. — Vol. 142. — № 1. — P. 139-147.
12. Pikalova E. Structure, Stability, and Thermomechanical Properties of Ca-Substituted Pr_2NiO_4 / E. Pikalova, D. Medvedev, A. Khasanov // *Physics of the Solid State*. — 2017. — Vol. 59. — № 4. — P. 694-702.
13. Sadykov V. Transport Properties of Ca-Doped Ln_2NiO_4 for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Cathodes and Catalytic Membranes for Hydrogen Production / V. Sadykov, E. Pikalova, A. Kolchugin // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2020. — Vol. 45. — № 25. — P. 13625-13642.
14. Yang S. Electrochemical Performance and Stability of Cobalt-Free $\text{Ln}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}$ and Pr) Air Electrodes for Proton-Conducting Reversible Solid Oxide Cells / S. Yang, W. Yabing, J. Zhang [et al.] // *Electrochimica Acta*. — Vol. 267. — 2018. — P. 269-77.
15. Li Z. Enhancing the Catalytic Activity and Stability of the $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Ruddlesden–Popper Perovskite Air Electrode for High-Temperature Steam Electrolysis with Barium Doping / Z. Li, P. Shan, W. Tang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2023. — Vol. 932. — P.167646-167656.
16. Tarutin A. Ba-Doped $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Electrodes for Proton-Conducting Electrochemical Cells. Part 1: Structure, Mechanical, and Chemical Properties / A. Tarutin, S. Baratov, L. Tarutina [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2022. — P. S0360319922054696.
17. Maksimchuk T. High-Temperature Behavior, Oxygen Transport Properties, and Electrochemical Performance of Cu-Substituted $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ Electrode Materials / T. Maksimchuk, E. Filonova, D. Mishchenko [et al.] // *Applied Sciences*. — 2022. — Vol. 12. — № 8. — 3747.
18. Wang C. Variation in Crystal Structure of $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}: \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$, and Their Solid Solution) Based on Type of Ln: Relationship between Crystal Structure and Tolerance Factor / C. Wang, H. Soga, T. Yugi [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. — 2019. — Vol. 127. — № 10. — P. 678-687.
19. Sakai M. Thermal Analysis of Structural Phase Transition Behavior of $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) under Various Oxygen Partial Pressures / M. Sakai, C. Wang, T. Okiba [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2019. — Vol. 135. — №5. — P. 2765-2674.
20. Wang C. Preparation of Structural Phase Diagram of $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) as New Cathode Materials: Variation of Structural Phase Diagram on Kinds of Ln / C. Wang, H. Soga, T. Hayashi [et al.] // *ECS Meeting Abstracts*. — 2017. — Vol. 78. — № 1. — P. 613-622.
21. Ostroushko A.A. Catalytic Activity of Metal Ions in Redox Processes in Polymer—Salt Systems during Synthesis of Mixed Oxides / A.A. Ostroushko // *Inorganic Materials*. — 2004. — Vol. 40. — P. 259-263.
22. Filonova E. Influence of synthesis conditions on phase formation and functional properties of prospective anode material $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ / E. Filonova, O. Russkikh, L. Skutina [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — Vol. 748. — P. 671-678.
23. Filonova E. $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$: Correlation between synthesis conditions and functional properties as anode material for intermediate-temperature SOFCs / E. Filonova, O. Russkikh, L. Skutina [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2021. — Vol. 46. — № 72. — P. 35910-35922.
24. Tarragó D. Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion / D. Tarragó, C. Malfatti, V. Sousa // *Powder Technology*. — 2015. — Vol. 269. — P. 481-487.
25. Ostroushko A. Charge generation during the synthesis of doped lanthanum manganites via combustion of organo-inorganic precursors / A. Ostroushko, O. Russkikh, T. Maksimchuk // *Ceramics International*. — 2021. — Vol. 47. — № 15. — P. 21905-21914.
26. Solovyev A. The properties of intermediate-temperature solid oxide fuel cells with thin film gadolinium-doped ceria electrolyte / A. Solovyev, V. Shipilova, E. Smolyanskiy [et al.] // *Membranes*. — 2022. — Vol. 12. — P. 896.
27. Wang S. Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria / S. Wang, T. Kobayashi, M. Dokiya [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2000. — Vol. 147. — № 10. — P. 3606.
28. Pikalova E. Validation of calcium-doped neodymium nickelates as SOFC air electrode materials / E. Pikalova, A. Kolchugin, E. Filonova [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2018. — Vol. 319. — P. 130-140.
29. Bishop S. Defect chemistry and electrical properties of a Pr-CeO₂ solid solution: From nano- to micro-scale / S. Bishop, J. Kim, N. Thompson [et al.] // *JournalSeek entry for Materials Research Society Symposium Proceedings*. — 2011. — Vol. 1331. — P. 202.
30. Filonova E. Development of $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ Materials for Oxygen Permeation Membranes and Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / E. Filonova, A. Gilev, T. Maksimchuk [et al.] // *Membranes*. — 2022. — Vol. 12. — P. 1222.