

## РЕФЕРАТ

Отчет 65 с., 28 рис., 8 табл., 129 источн.

ТВЕРДООКСИДНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, СЛОИСТЫЙ ПЕРОВСКИТ, ДЕФИЦИТ КАТИОНОВ, ИЗОВАЛЕНТНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМО-ЭДС

Объекты исследования: твердые растворы  $Nd_{1-x}BaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ ,  $NdBa_{1-x}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$  и  $Nd(Ba,Sr,Ca,Mg)Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ .

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, иодометрическое титрование, ИК-спектроскопия поглощения, электронная микроскопия, термический анализ, дилатометрия, измерение электропроводности и термо-ЭДС.

Цель работы: разработка на основе слоистого первовскита  $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$  новых электродных материалов, пригодных для использования в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и исследование влияния дефицита катионов в подрешетках неодима и бария, а также частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция, кальция и магния на кристаллическую структуру, микроструктуру, термическую стабильность, тепловое расширение и электротранспортные свойства полученных соединений.

В ходе выполнения работы были впервые получены образцы твердых растворов  $Nd_{1-x}BaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ ,  $NdBa_{1-x}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$  и  $Nd(Ba,Sr,Ca,Mg)Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$  и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, тепловые и электротранспортные свойства. Применение стратегий совершенствования свойств слоистых первовскитов – создания дефицита катионов и изовалентного замещения бария – в структуре слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария позволили понизить коэффициент теплового расширения, повысить термическую стабильность и электропроводность полученной керамики. Результаты исследования позволяют рассматривать изученные в работе сложные оксиды как перспективные электродные материалы ТОТЭ.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в условиях загрязнения окружающей среды из-за деятельности людей, а также в связи с исчерпанием природных энергоемких ресурсов, усилия многих ученых направлены на поиск альтернативных источников или способов генерации электроэнергии. В качестве одной из таких перспективных технологий ее получения выступают твердооксидные топливные элементы [1–3]. ТОТЭ представляют собой электрохимические устройства, способные эффективно, экономично и с высоким коэффициентом полезного действия (50–80 %) преобразовывать химическую энергию топлива в электрическую, они имеют широкую область применения в промышленности, на транспорте и в личных домохозяйствах [3–5]. От других устройств получения электроэнергии их отличают высокая эффективность и экологическая чистота, связанная с отсутствием в процессе их работы выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду. ТОТЭ работают на водороде или водородсодержащем топливе и не требуют дорогих катализаторов [2–3, 6].

Материалы анодов и твердых электролитов среднетемпературных ТОТЭ в настоящее время уже разработаны и апробированы [1–6]. В ТОТЭ используются кислородионпроводящие ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $LaGaO_3$  и др.) и протонпроводящие (производные  $BaCeO_3$  и  $BaZrO_3$ ) твердые электролиты (ТЭ). В качестве анодов используют керметы на их основе, молибдаты  $SrMMoO_6$  ( $M = Ni$ ,  $Mg$ ,  $Fe$ ) и др. [4–6]. Разработка катодных материалов затруднена и сопряжена с соблюдением высоких требований, предъявляемыми к ним [7–8]. Материал катода должен обладать как электронной, так и ионной проводимостью; должен быть химически совместимым с твердым электролитом и термически стабильным, а значения его коэффициента теплового расширения (КТР) должны соответствовать КТР твердого электролита, чтобы избежать механических напряжений во время работы устройства; он должен иметь высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода, а также иметь невысокую стоимость и быть простым в получении.

В последнее время одними из наиболее перспективных материалов катодов ТОТЭ являются перовскитные слоистые оксиды. Наибольший интерес среди них уделяется слоистым кобальтитам, обладающим высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и большими значениями электропроводности [5–6, 8–11]. Однако, перовскитные кобальтиты  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $Ln$  – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ)) характеризуются рядом недостатков, одним из которых является их высокий КТР, сильно отличающийся от КТР обычно используемых ТЭ [7, 12]. Эти проблема может быть решена путем частичного замещения кобальта в их структуре другими 3d-металлами, что позволяет понизить КТР, частичного замещения бария другими щелочноземельными элементами (ЩЗЭ), что может привести также к улучшению электротранспортных

свойств и электрохимической активности, а также путем создания вакансий в катионных подрешетках, в частности, редкоземельного элемента (РЗЭ) и бария, что приводит к уменьшению КТР и улучшению электрохимических свойств катодов на их основе [13–22].

В данной работе с целью поиска новых электродных материалов для среднетемпературных ТОТЭ синтезированы твердые растворы на основе слоистого феррокупрокобальтида неодима–бария  $\text{NdBaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$  и изучено влияние дефицита катионов в подрешетках неодима и бария, а также частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция, кальция и магния на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловые и электротранспортные свойства полученных соединений.