

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ И ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. М. В. Калинина^{a, *}, И. Г. Полякова^a, С. В. Мякин^{b, c},
Т. В. Хамова^a, Л. Н. Ефимова^a, И. Ю. Кручинина^{a, d}

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^cИнститут аналитического приборостроения РАН, ул. Ивана Черных, 31–33,
Санкт-Петербург, 198095 Россия

^dСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Методом совместной кристаллизации растворов азотнокислых солей синтезированы ксерогели и высокодисперсные мезопористые порошки в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ и на их основе получены нанокерамические материалы с кристаллической кубической структурой типа флюорита и орторомбической структурой типа перовскита с областью когерентного рассеяния ~55–88 нм (1300°C) соответственно. Изучены физико-химические свойства полученной керамики; выявлено, что она обладает открытой пористостью 7–11% для системы $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и 17–42% для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$. Материалы на основе оксида церия обладают преимущественно ионным (числа переноса ионов $t_i = 0.71\text{—}0.89$ в интервале 300–700°C) типом электропроводности, обусловленным образованием подвижных кислородных вакансий при гетеровалентном замещении Ce^{4+} на Nd^{3+} ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.31 \times 10^{-2}$ См/см). Твердые растворы на основе кобальтита и никелата гадолиния обладают смешанной электронно-ионной проводимостью ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.59 \times 10^{-1}$ См/см) с числами переноса $t_e = 0.92\text{—}0.99$, $t_i = 0.08\text{—}0.01$. Показана перспективность использования полученных керамических материалов в качестве твердооксидных электролитов и электродов среднетемпературных топливных элементов.

Ключевые слова: совместная кристаллизация солей, нанокерамика, диоксид церия, кобальтит гадолиния, проводимость

DOI: 10.31857/S0044457X24030037 EDN: YFJEJP

ВВЕДЕНИЕ

В связи с нестабильностью на рынке углеводородов и обострением экологических проблем в последнее время происходит довольно сильное изменение структуры энергетического сектора. В общем объеме энергетических ресурсов наблюдается увеличение доли источников, альтернативных традиционным (древесине, углю, нефти), что открывает новые возможности развития систем аккумулирования энергии и распределенной генерации. Большое внимание привлекают топливные элементы — электрохимические устройства, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива и

окислителя в электроэнергию. Высокая термодинамическая эффективность и непрерывность функционирования в сочетании с хорошими экологическими характеристиками дают топливным элементам преимущества перед такими энергоустановками, как газовые микротурбины, двигатели внутреннего сгорания, ветрогенераторы и солнечные батареи [1–5]. В связи с этим активное развитие получает альтернативная водородная энергетика.

Перспективными являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Среднетемпературные топливные элементы функционируют в интервале 300–700°C, что обуславливает их высокую энерге-

тическую эффективность (КПД 50–70%), уменьшает влияние каталитических ядов на электроды, увеличивает скорость электродных реакций.

ТОТЭ представляют собой полностью керамическую систему, которая не оказывает отрицательного влияния на экологическую безопасность окружающей среды. Одним из преимуществ ТОТЭ является то, что в качестве топлива помимо водорода могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ (H_2 –CO) [6].

Создание высокоэффективных и дешевых ТОТЭ особо актуально для России, поскольку две трети российских территорий (Дальний Восток, Сибирь и Арктика) малопригодны для централизованной энергетики. В связи с этим на рынке существует огромная потребность в ТОТЭ мощностью от 1 Вт до 1 кВт для мобильных и портативных устройств (военные приборы, электромобили, гаджеты и т.д.).

Таким образом, разработка и создание промышленного производства энергосистем на основе твердооксидных топливных элементов становятся первоочередной задачей распределенной энергетики, энергосбережения, когенерации и экономии топливных ресурсов.

Теоретический анализ. Основными составляющими частями ТОТЭ являются катод, электролит и анод. Электролиты различают по их ионно-транспортному механизму: анионные, протонные и ионно-смешанные. Процесс транспортировки иона кислорода (O^{2-}) от катода к аноду, являющийся основным принципом работы топливных элементов, осуществляется только при наличии кислородных вакансий. В связи с этим оптимальным является тот материал электролита, в кристаллической решетке которого присутствуют анионные вакансии. В последние годы в качестве среднетемпературных электролитов особый интерес вызывают наноматериалы на основе диоксида церия, позволяющие снизить рабочую температуру топливной ячейки на 300–400°C [7].

Установлено, что при работе ТОТЭ в среднем интервале температур мощностные характеристики ячейки ограничиваются работой катода [8–11]. В связи с этим среднетемпературные катодные материалы должны быть ультрадисперсными и обладать высокой электронной или смешанной электронно-ионной проводимостью, а также развитой пористой структурой. Кроме того, важным является механическая совместимость катода и материала электролита. Этим требованиям соответствуют сложные оксиды металлов и их наноккомпозиты. В настоящее время для катодов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлага-

ются однофазные сложные материалы со структурой типа перовскита $LnMO_{3-\delta}$ ($M = Cr, Mn, Fe, Ni, Co$), устойчивые в окислительной атмосфере в широком интервале температур и обладающие достаточно высокой электропроводностью [12, 13].

Объекты и методы. На электрические свойства электролитных и катодных материалов оказывает влияние множество факторов: используемый метод синтеза, дисперсность полученных порошков-прекурсоров, плотность керамического материала, размер зерен [14–16]. Наиболее экономичным решением данной задачи является использование жидкофазных методов синтеза, а именно: методов совместной кристаллизации солей, совместного осаждения гидроксидов, золь-гель, гидротермального и др. [17].

Получение и исследование твердооксидных электролитных и катодных материалов по схеме состав–технология синтеза–структура–свойства позволяют достигнуть их оптимальных необходимых характеристик.

Цель настоящей работы – жидкофазный синтез методом совместной кристаллизации солей и исследование физико-химических свойств нанопорошков и керамики в системах CeO_2 – Nd_2O_3 и Gd_2O_3 – La_2O_3 – SrO – $Ni(Co)_2O_{3-\delta}$ для электролитных и катодных материалов современных энергоэффективных среднетемпературных топливных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ксерогелей, нанопорошков и керамических материалов состава $(CeO_2)_{1-x}(Nd_2O_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$), $Gd_{1-x}Sr_xCo_{0.5}O_{3-\delta}$ ($x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$), $Gd_{0.4}Sr_{0.1}Ni_{0.5}O_{3-\delta}$ и $Gd_{0.125}La_{0.125}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$

Синтез ксерогелей и нанодисперсных порошков с разным концентрационным соотношением оксидов в системах CeO_2 – Nd_2O_3 и Gd_2O_3 – La_2O_3 – SrO – $Ni(Co)_2O_{3-\delta}$ осуществляли методом совместной кристаллизации азотнокислых солей [18, 19]. Для синтеза использовали нитраты церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.), неодима $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч.), гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч.), лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч.), стронция $Sr(NO_3)_2$ (ч. д. а.), никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) и кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.), из которых были приготовлены растворы с концентрацией ~0.5 моль/л. Полученные растворы с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов смешивали и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре

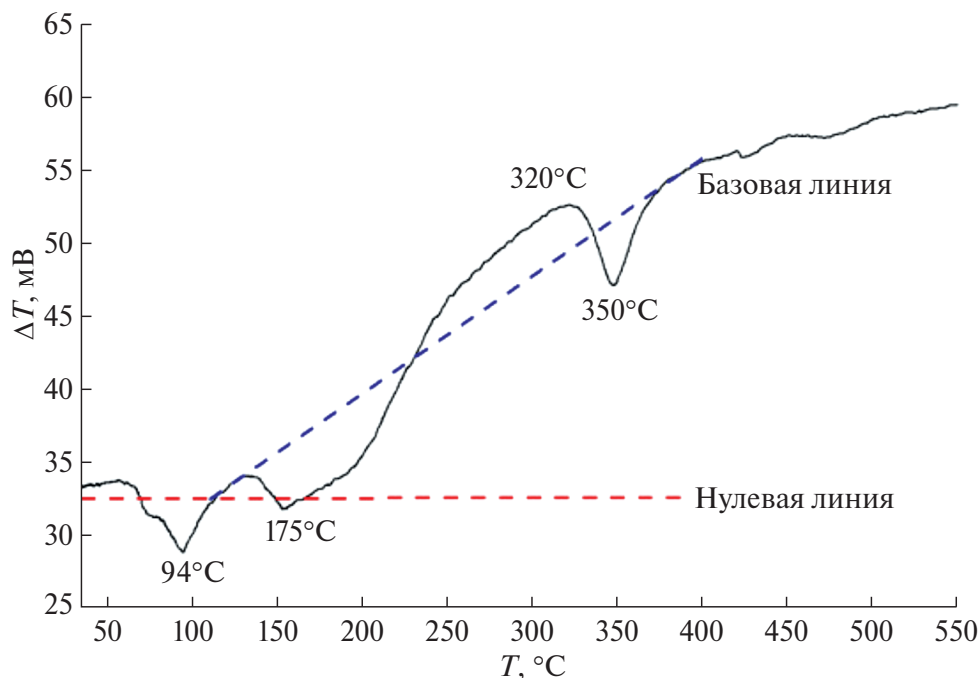


Рис. 1. Результаты дифференциального термического анализа нанопорошка состава $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, полученного методом совместной кристаллизации солей.

3–5 °C, что способствовало адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей.

Полученные в результате сушки (110 °C, 0.5 ч) рентгеноаморфные ксерогели подвергали термообработке при 600 °C в течение 1 ч. Консолидацию синтезированных порошков осуществляли методом одноосного холодного прессования при давлении 100–150 МПа и спеканием при 900 °C в течение 3 ч, а затем при 1200–1300 °C в течение 2 ч.

Разное давление прессования было выбрано специально с целью создания условий для получения малопористой (в случае электролитных материалов 150 МПа) и пористой структуры (для катодных материалов 100 МПа) в керамике. При низком давлении прессования происходит обособление больших агломератов и превращение их в крупные зерна с образованием большого порового пространства вокруг них при спекании.

Для получения низкопористой структуры керамики в системе $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и создания поровой структуры в керамике в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-8}$ осуществляли подбор спекающих и порообразующих добавок, используемых как по отдельности, так и в комбинации друг с другом.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker [20], дифференциальный термический анализ — на дериватографе

Q-1000 фирмы MOM. Измерения методом низкотемпературной адсорбции азота выполняли с использованием анализатора Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США); определение открытой пористости и кажущейся плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания на установке “Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокерамики в разных газовых средах” [21]; методом Веста—Таллана определяли числа переноса ионов и электронов в образцах [22]; микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH (Tescan, Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов всех исследуемых составов был изучен процесс термолиза. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые дифференциального термического анализа ксерогеля состава $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. Наблюдаемые эндо- и экзоэффекты характерны для процессов дегидратации кристаллогидрата, разложения азотнокислых солей и кристаллизации твердого раствора.

С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота обнаружено, что синтезированные порошки имеют мезопористую структуру с размером пор в интервале 3.6–13.2 нм, общим объемом пор 0.020–0.043 см³/г и площадью удельной поверхности 4.12–14.46 м²/г (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики микроструктуры синтезированных порошков

Состав	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{пор}$, нм	$V_{пор}$, см ³ /г
Для электролитных материалов			
(CeO ₂) _{0.95} (Nd ₂ O ₃) _{0.05}	12.47	3.711	0.040
(CeO ₂) _{0.90} (Nd ₂ O ₃) _{0.1}	11.32	3.68	0.035
(CeO ₂) _{0.85} (Nd ₂ O ₃) _{0.15}	14.66	4.52	0.043
(CeO ₂) _{0.80} (Nd ₂ O ₃) _{0.20}	7.41	3.62	0.031
(CeO ₂) _{0.75} (Nd ₂ O ₃) _{0.25}	13.34	3.65	0.030
Для катодных материалов			
Gd _{0.4} Sr _{0.1} Co _{0.5} O ₃	5.63	13.25	0.036
Gd _{0.35} Sr _{0.15} Co _{0.5} O ₃	5.37	11.6	0.026
Gd _{0.30} Sr _{0.20} Co _{0.5} O ₃	3.54	11.34	0.024
Gd _{0.25} Sr _{0.25} Co _{0.5} O ₃	4.25	12.2	0.020
Gd _{0.4} Sr _{0.1} Ni _{0.5} O _{3-δ}	5.31	13.2	0.035
Gd _{0.125} La _{0.125} Sr _{0.25} Co _{0.5} O ₃	4.12	7.83	0.019

Примечание. $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности; $D_{пор}$ — средний размер пор; $V_{пор}$ — удельный объем пор.

Определение значений плотности и открытой пористости керамики при введении спекающих и порообразующих добавок в системах CeO₂–Nd₂O₃ и Gd₂O₃–La₂O₃–SrO–Ni(Co)₂O_{3-δ}

Для функциональности полученных электролитных и катодных материалов они должны обладать оптимальной плотностью и разной пористой структурой: электролиты — с низкой пористостью, катоды — с развитой поровой структурой. В связи с этим использованы спекающие добавки SiO₂, ZnO и комбинированные добавки поливинилового спирта (ПВС) с гидроксидом алюминия Al(OH)₃ [23].

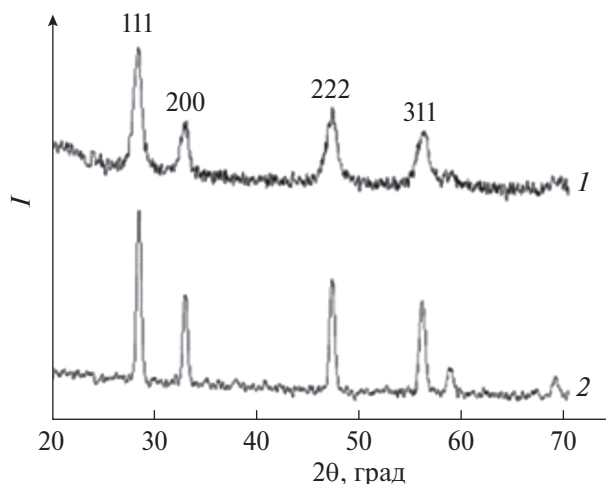


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошка (1, 600°C) и керамического образца (2, 1300°C) состава (CeO₂)_{0.85}(Nd₂O₃)_{0.15}, синтезированного методом совместной кристаллизации солей церия и неодима.

Изучение кристаллической структуры твердых растворов в системах CeO₂–Nd₂O₃ и Gd₂O₃–La₂O₃–SrO–Ni(Co)₂O_{3-δ}

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в рассматриваемых системах образуются твердые растворы: кубический типа флюорита и с орторомбической структурой типа перовскита с параметрами кристаллической решетки $a = 5.4545 \text{ \AA}$ и $15.020(6)$, $b = 3.800(1)$, $c = 5.510(2) \text{ \AA}$ соответственно (рис. 2, 3).

В качестве примера на рис. 4 представлены микрофотографии керамики состава Gd_{0.25}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-δ} после обжига при 1200°C. Видна поверхность хорошо спеченной керамики с обширным объемом

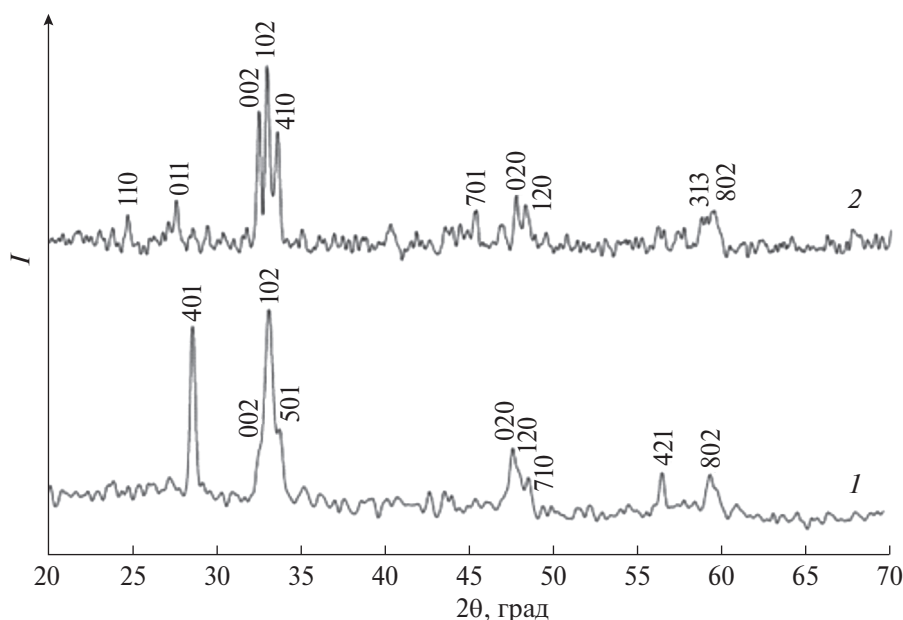


Рис. 3. Рентгенограммы нанопорошка и керамики состава Gd_{0.25}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-δ}, обработанных при 900 (1) и 1200°C (2).

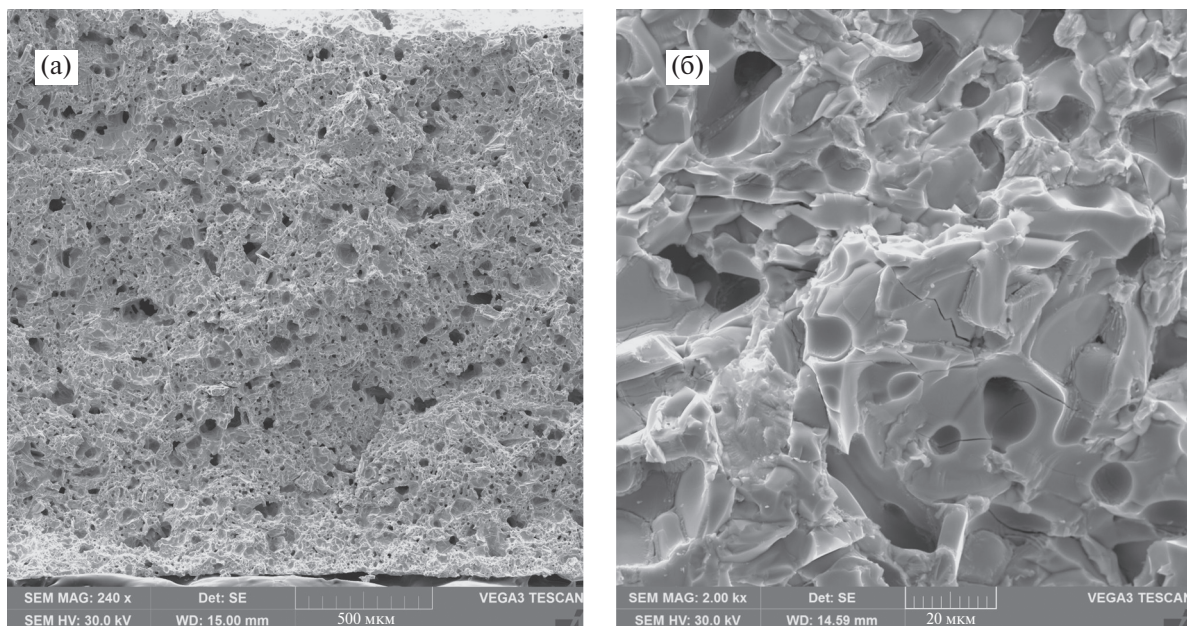


Рис. 4. Микрофотографии керамики состава $Gd_{0.25}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ после обжига при $1200^{\circ}C$ при увеличении $240\times$ (а) и $2000\times$ (б).

Таблица 2. Физико-химические свойства керамических образцов в системах $CeO_2-Nd_2O_3$ и $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$

Состав	$\rho_{теор}, г/см^3$	$\rho_{эксп}, г/см^3$	ОКР, нм ($1300^{\circ}C$)	$P, \%$	$\sigma \times 10^{-2}, См/см (700^{\circ}C)$	$E_a, эВ$
Электролитные материалы с добавкой 3% ZnO						
$(CeO_2)_{0.95}(Nd_2O_3)_{0.05}$	6.70	6.25	88	10.1	0.15	1.20
$(CeO_2)_{0.90}(Nd_2O_3)_{0.10}$	7.15	6.52	75	7.4	0.26	1.05
$(CeO_2)_{0.85}(Nd_2O_3)_{0.15}$	6.85	6.21	73	8.5	0.35	1.03
$(CeO_2)_{0.80}(Nd_2O_3)_{0.20}$	7.12	6.97	69	11.4	0.19	1.00
$(CeO_2)_{0.75}(Nd_2O_3)_{0.25}$	6.96	6.38	66	10.5	0.14	0.96
Катодные материалы с добавкой 10% ПВС + 5% $Al(OH)_3$						
$Gd_{0.25}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	7.65	6.93	55	17.1	0.41	0.62
$Gd_{0.3}Sr_{0.2}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	7.23	6.40	62	27.5	0.36	0.63
$Gd_{0.35}Sr_{0.15}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	6.41	6.23	65	30.1	0.28	0.61
$Gd_{0.4}Sr_{0.1}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	6.37	5.2	70	38.8	0.22	0.64
$Gd_{0.125}La_{0.125}Sr_{0.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	6.43	5.86	74	27.3	0.59	

Примечание. $\rho_{эксп}$ — экспериментальная плотность; $\rho_{теор}$ — теоретическая плотность; σ — удельная электропроводность; E_a — энергия активации; P — открытая пористость.

порового пространства, сквозные поры имеют размеры в диапазоне от 10 до 50 мкм (рис. 4а). При большом увеличении на поверхности зерен видны пограничные сквозные поры и протяженные поры по границам зерен (рис. 4б).

Сравнительное исследование физико-химических свойств керамики синтезированных составов в системах $CeO_2-Nd_2O_3$ и $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$ приведено в табл. 2.

Электрические свойства образцов полученной керамики

Двухконтактным методом на постоянном токе была измерена температурная зависимость удельной

электропроводности твердых растворов в исследуемых системах (рис. 5, 6); для сравнения в табл. 3 приведены значения удельной электропроводности керамики в данных системах.

Показано, что образцы с содержанием 10–15% оксида неодима обладают более высокой проводимостью, затем проводимость уменьшается (рис. 5). Это связано с тем, что подвижные кислородные вакансии могут образовывать “квазихимические комплексы” $(Nd'_{Ce}-V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$, приводящие к уменьшению подвижных вакансий и снижению электропроводности образцов [13].

Как видно из рис. 6, значения удельной электропроводности достигают максимума при $600-800^{\circ}C$

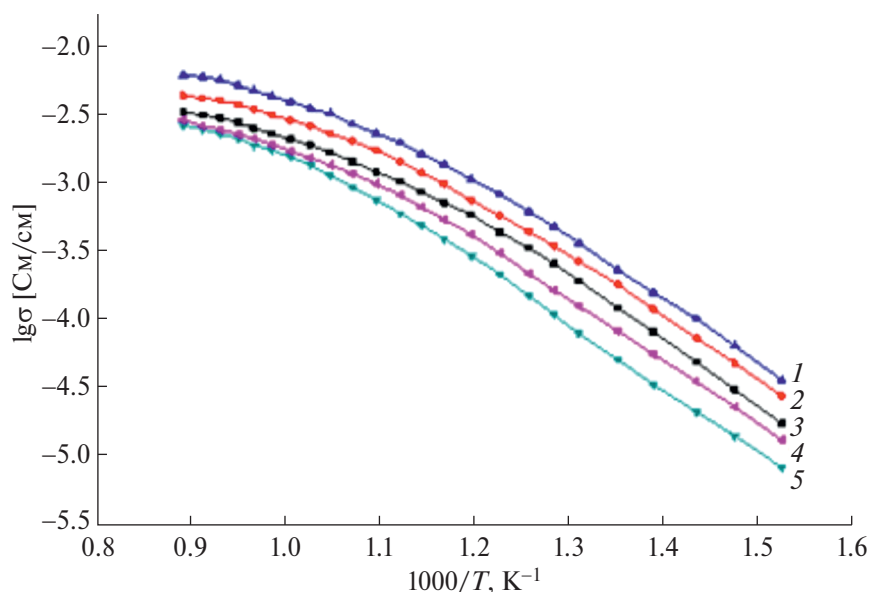


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов со спекающей добавкой ZnO состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0.15$ (1); 0.10 (2); 0.20 (3); 0.05 (4); 0.25 (5).

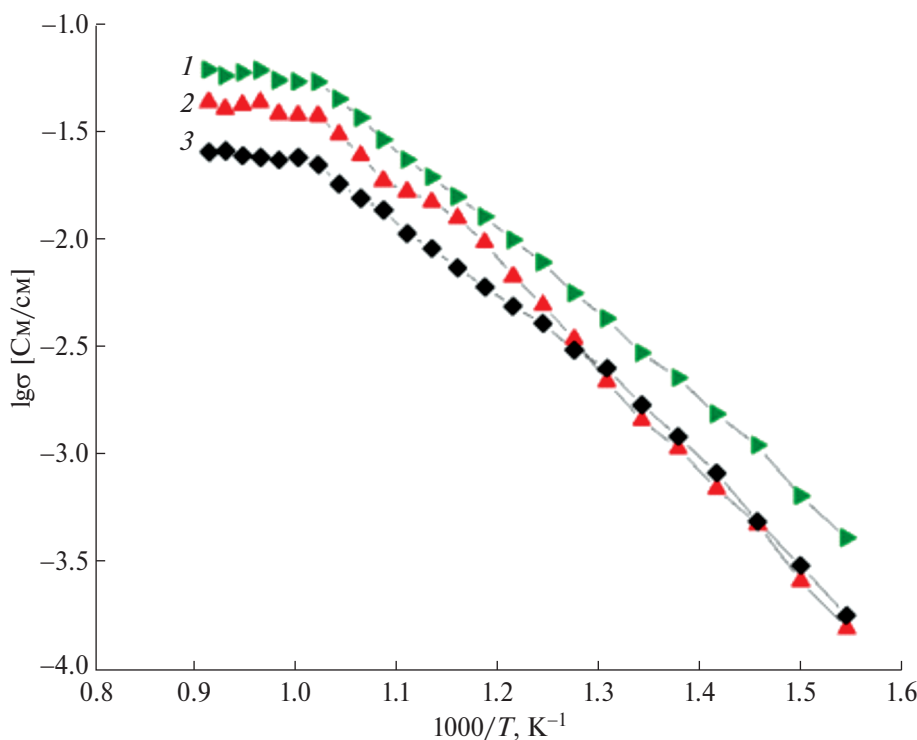


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (1), $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с комплексной добавкой (2), $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ без добавки (3).

и выходят на плато, что обусловлено изменением механизма проводимости с полупроводникового на металлический. Авторы [8, 24] считают, что возникновение в твердых растворах металлического типа проводимости обусловлено делокализацией d -электронов Co(Ni) при взаимодействии атомов кобальта (никеля) и кислорода в цепочках Co(Ni)—O—Co(Ni).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной кристаллизации солей синтезированы ксерогели — высокодисперсные порошки состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$), $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ со средним размером кристаллитов $\sim 10\text{--}14$ нм.

Таблица 3. Значения удельной электропроводности (σ) образцов в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ при 700°C

Керамика в системе $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ с добавкой 3% ZnO	$\sigma \times 10^{-2}$, См/см	Керамика в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ с добавкой 10% ПВС + 5% $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\sigma \times 10^{-1}$, См/см
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}$	0.15	$\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.41
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.10}$	0.26	$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.22
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.15}$	0.31	$\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.59
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.20}$	0.19	$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	0.32
$(\text{CeO}_2)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}$	0.17		

В результате консолидации нанопорошков получены керамические электролитные и катодные материалы. Они представляют собой однофазные твердые растворы с кубической структурой типа флюорита для системы $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и орторомбической структурой типа перовскита для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$.

Керамические материалы характеризуются ОКР 55–88 нм (1300°C), открытой пористостью 7–42%, кажущейся плотностью 5.86–6.97 г/см³. В синтезированных твердых растворах электропроводность осуществляется как по вакансионному механизму с преобладанием ионной проводимости с числами ионного переноса $t_i = 0.71\text{—}0.89$ в системе $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$, так и со смешанной электронно-ионной проводимостью с числами переноса $t_e = 0.92\text{—}0.99$, $t_i = 0.08\text{—}0.01$ в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$.

Установлена соизмеримость значений КТР полученного электролитного материала на основе диоксида церия $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ (12.5–12.7) и катодных материалов на основе кобальтита гадолиния (13.0–13.4), что позволяет рассматривать эту пару керамических материалов как составляющую часть ТОТЭ.

По своим физико-химическим (открытая пористость, плотность, коэффициент термического расширения) и электрофизическим свойствам полученные на их основе керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных электролитов и катодов среднетемпературных топливных элементов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность руководителю Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) Даниловичу Дмитрию Петровичу за проведение анализа исследуемых материалов методом сканирующей электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема НИР № 1023032900322–9–1.4.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maric R., Mirshekari G. Solid oxide fuel cells from fundamental principles to complete system. CRC Press, 2021. 256 p.
2. Пономарева А.А., Иванова А.Г., Шилова О.А. и др. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 1. С. 7.
3. Ponomareva A., Babushok V., Simonenko E. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 87. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4712-0>
4. Galushko A.S., Panova G.G., Ivanova A.G. et al. // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. V. 8. № 4. P. 433. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00041>
5. Pachauri Y.K., Chauhan R.P. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 43. P. 1301. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.098>
6. Касьянова А.В., Тарутин Л.П., Руденко А.О. и др. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 6. С. 667.
7. Пикалова Е.Ю., Калинина Е.Г. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 703.
8. Пальгугев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И., Неуймин А.Д. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 196 с.
9. Sadykov V., Usoltsev V., Yermeev N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 12. P. 2241. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.007>
10. Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П. и др. // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 610.
11. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 644.
12. Sadykov V.A., Pavlova S.N., Kharlamova T.S. et al. // Perovskites: structure, properties and uses. Nova Science Publishers, 2010. P. 67.
13. Сальников В.В., Пикалова Е.Ю. // Физика тверд. тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 1895.
14. Moghadasi M., Li M., Ma C. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 16966. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.280>
15. Fathy A., Wagih A., Abu-Oqail A. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2319.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.147>
 16. Li Z., He Q., Xia L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 6. P. 4047.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.022>
 17. Prasad D.H., Son J.W., Kim B.K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 3107.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.021>
 18. Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khamova T.V. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 6245.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.165>
 19. Коваленко А.С., Шилова О.А., Морозова Л.В. и др. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 135.
 20. Duran P., Villegas M., Capel F. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. V. 16. P. 945.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00015-5](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00015-5)
 21. Шилова О.А., Антипов В.Н., Тихонов П.А. и др. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 803.
 22. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Попов В.П. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 19. С. 43.
 23. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32.
 24. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOLID OXIDE ELECTROLYTE AND ELECTRODE MATERIALS FOR MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELLS

M. V. Kalinina^{a, *}, I. G. Polyakova^{a, c}, S. V. Mjakin^{b, c},
 T. V. Khamova^a, L. N. Efimova^a, and I. Yu. Kruchinina^{a, d}

^a*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, emb. Makarova, 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b*Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia*

^c*Institute for Analytical Instrumentation of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 198095 Russia*

^d*Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376 Russia*

Finely dispersed CeO₂–Nd₂O₃ and Gd₂O₃–La₂O₃–SrO–Ni(Co)₂O_{3–8} mesoporous powders are synthesized by co-crystallization of the corresponding nitrates solutions with ultrasonic treatment and used to prepare nanoceramic materials with a fluorite-like, orthorhombic perovskite and tetragonal perovskite crystal structures respectively with CSR ~ 55–90 нм (1300°C). The study of physicochemical properties of the obtained ceramic materials revealed an open porosity 7–11% for CeO₂–Nd₂O₃ and 17–42% for Gd₂O₃–La₂O₃–SrO–Ni(Co)₂O_{3–8}. Cerium oxide based materials possess a predominantly ionic electrical conductivity with $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.31 \cdot 10^{-2}$ S/cm (ion transfer number $t_i = 0.71$ –0.89 in the temperature range 300–700°C) due to the formation of mobile oxygen vacancies at heterovalent substitution of Nd³⁺ for Ce⁴⁺. Solid solutions based on lanthanum nickelate and cobaltite feature a mixed electronic-ionic conductivity with $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.59 \cdot 10^{-1}$ S/cm with the electron and ion transfer numbers $t_e = 0.92$ –0.99 and $t_i = 0.08$ –0.01. The obtained ceramic materials are shown to be promising as solid oxide electrolytes and electrodes for medium temperature fuel cells.

Keywords: co-crystallization of salts, nanoceramics, cerium dioxide, gadolinium cobaltite, conductivity