

УДК 544.6.018.464:536.413.2:546.74'656'56'42-31

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0 \div 1$; $y = 0 \div 0.15$)
ДЛЯ КАТОДОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

В. К. Гильдерман, Б. Д. Антонов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Екатеринбург, Россия*

E-mail: V.Gilderman@ihte.uran.ru
Поступила в редакцию 24.05.12 г.

Исследованы фазовый состав, термический коэффициент линейного расширения и электропроводность материалов $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (0.0; 0.1; 0.5; 0.9 и 1), Pr_2NiO_4 и Pr_2CuO_4 на воздухе в интервале температур 100–1000°C.

ТКЛР $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, Pr_2NiO_4 и Pr_2CuO_4 находится в диапазоне значений $(11.2\text{--}16.6) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ и зависит от величины добавки и температурного интервала. Некоторые составы совместимы по ТКЛР с электролитами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$ имеет наибольшую проводимость при температурах выше 350°C.

Ключевые слова: среднетемпературные твердооксидные электрохимические устройства; $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ материал катода, электропроводность; коэффициент термического расширения.

The phase composition, thermal coefficient of linear expansion and electrical conductivity of $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (0.0; 0.1; 0.5; 0.9 and 1) Pr_2NiO_4 and Pr_2CuO_4 are investigated at air in the temperature range 100–1000°C.

The thermal coefficient of linear expansion are in range of $(11.2\text{--}16.6) \cdot 10^{-6}$ deg⁻¹. The TCLE of some composition close to TCLE of solid electrolyte $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$ has the highest conductivity at temperatures above 350°C.

Key words: intermediate temperature solid oxide electrochemical devices; $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ cathode material; electrical conductivity; thermal expansion coefficient.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая рабочая температура твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) приводит к их высокой стоимости и к проблеме совместимости материалов. Снижение рабочей температуры ТОТЭ является наиболее важным вопросом для решения проблемы их практического применения [1, 2]. Установлено, что при работе ТОТЭ в промежуточном интервале температур мощностные характеристики ячейки ограничиваются работой катода [3, 4].

Большой объём исследований был сделан на различных оксидных перовскитах для улучшения работы катода при промежуточных температурах [5, 6]. Среди оксидных катодных материалов кобальтиты получили наибольшее признание из-за хороших электрохимической характеристик. Тем не менее, термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) кобальтитов существенно выше ТКЛР электролитов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) [7–10].

В связи с термомеханической несовместимостью длительная устойчивость ТОТЭ с кобальтитовым катодом является весьма проблематичной. Другая группа материалов, которая перспективна

для среднетемпературных твёрдых оксидных топливных элементов, – оксиды со слоистой структурой перовскита.

В настоящее время активно исследуются материалы A_2BO_4 со смешанной проводимостью на основе никелатов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ и Nd) [11–12]. Показано, что замена в подрешётке В соединения A_2BO_4 влияет одновременно на стехиометрию кислорода и его транспортные свойства [13]. Замещение в позиции А La_2NiO_4 и Sm_2NiO_4 стронцием приводит к увеличению коэффициентов диффузии ионов кислорода, что положительно сказывается на работе катода [14]. В наиболее поздней работе [15] показано, что для составов $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.0; 0.6; 1.0; 1.4$ и 2.0) наибольшую проводимость имеет Pr_2NiO_4 в температурном интервале 227–727°C.

В работе [16] показано, что замещение хрома на медь в $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ приводит к увеличению электропроводности.

В данной статье приводятся результаты исследований структуры, коэффициентов термического линейного расширения, электропроводности $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0; 0.1; 0.5; 0.9$ и 1.0) Pr_2NiO_4 и Pr_2CuO_4 в температурном интервале 293–1273 К на воздухе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы были приготовлены методом твердофазного синтеза. Исходными материалами служили $\text{Pr}(\text{OH})_3$, PrO_2 и Cu_2O квалификаций «ч.», NiO и SrCO_3 – «ос.ч.» Смесь оксидов и углекисло-го стронция смешивали в спиртовой среде в ступке в течение 1 ч. Далее прессовали таблетки под давлением 67 МПа и проводили обжиг на воздухе для составов $x = 0$ и 0.1 в течение 8.5 ч при температуре 1200°C , для состава $x = 0.5$ в течение 7 ч при температуре 1170°C и для составов $x = 0.9$ и 1 в течение 10.5 ч при температуре 1120°C . Pr_2CuO_4 обжигали в течение 1.5 ч при температуре 1100°C , а Pr_2NiO_4 – 1 ч при температуре 1200°C .

Рентгенофазовый анализ проводили на установке Rigaku Dmax-2200 в медном K_α -излучении. Фазовый состав синтезированных образцов $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ приведён табл. 1. Синтезированные образцы имели структуру слоистого перовскита A_2BO_4 за исключением составов Pr_2NiO_4 , $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$ и $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$, которые кроме основной фазы A_2BO_4 имели дополнительно примесные фазы Pr_6O_{11} , Pr_6O_{11} и PrO_2 соответственно. Открытая пористость образцов находилась в интервале значений (0.3–8.0)%.

Термический коэффициент линейного расширения образцов измеряли кварцевым dilatометром при скорости нагрева образцов 250°C в час.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) вычисляли по соотношению

$$\text{ТКЛР}(\alpha) = (\Delta L/L)/\Delta T. \quad (1)$$

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с платиновыми электродами. Энергию активации электропроводности образцов вычисляли по соотношению

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации проводимости; σ_0 – постоянная величина для образца исследуемого состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость относительного линейного расширения $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0-1$; $y = 0-0.15$) от температуры при охлаждении на воздухе. Коэффициенты термического линейного расширения $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ вычисленные по соотношению (1) приведены в табл.1.

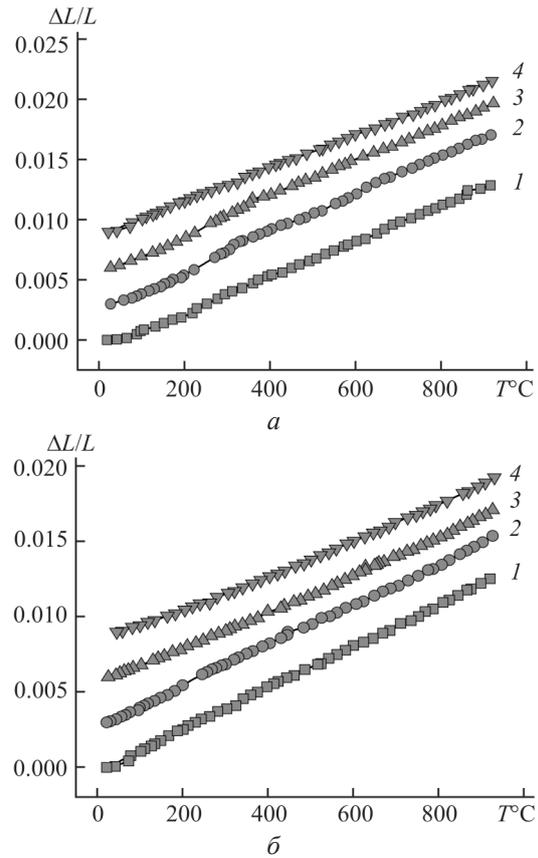


Рис. 1. Температурная зависимость относительного линейного расширения $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x = 0-1$; $y = 0-0.15$) $[\Delta L/L + 3(N-1) \cdot 10^{-3}]$ на воздухе: а – 1 – Pr_2NiO_4 ; 2 – $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$; 3 – $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$; 4 – $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$; б – 1 – $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$; 2 – $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$; 3 – $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$; 4 – Pr_2CuO_4

Видно, что замещение празеодима на стронций приводит к увеличению наклона кривых как для Pr_2NiO_4 , так и для Pr_2CuO_4 (см. кривые 1 и 2 на рис. 1, а, б и кривые 3 и 4 на рис. 1, а, б). Замещение никеля на медь в $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ приводит к противоположному результату. Наклон кривых уменьшается.

Коэффициенты термического линейного расширения $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, вычисленные по соотношению (1) из кривых, приведённых на рис. 1, представлены в табл. 2. Замещение празеодима на стронций приводит к увеличению коэффициента термического линейного расширения как для Pr_2NiO_4 , так и для Pr_2CuO_4 . Замещение никеля на медь в $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ приводит к противоположному результату. Коэффициент термического линейного расширения уменьшается. Составы $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$, $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и Pr_2CuO_4 совместимы по ТКЛР с электролитами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ (CGO).

Таблица 1

Фазовый состав $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

Состав, N	Основная фаза	Примесная фаза
Pr_2NiO_4	A_2BO_4	Pr_6O_{11}
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$	A_2BO_4	Pr_6O_{11}
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$	A_2BO_4	PrO_2
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$	A_2BO_4	–
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$	A_2BO_4	–
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	A_2BO_4	–
Pr_2CuO_4	A_2BO_4	–

Таблица 2

Значения ТКЛР (α) $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ на воздухе

Состав, N	Температурный интервал, T, °C	$\alpha \cdot 10^{-6}$, град ⁻¹	Величина достоверности аппроксимации, R ²
Pr_2NiO_4	900–25	14.3	0.9985
	700–25	13.9	0.9984
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$	900–25	16.3	0.9979
	700–25	16.6	0.9965
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$	900–25	15.4	0.9972
	700–25	15.9	0.9962
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$	900–25	13.8	0.9994
	700–25	13.9	0.9988
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$	900–25	13.5	0.9991
	700–25	13.6	0.9985
$\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	900–25	12.2	0.9989
	700–25	12.0	0.9987
Pr_2CuO_4	900–25	11.6	0.9979
	700–25	11.2	0.9975

Общая электропроводность на воздухе Pr_2CuO_4 при температурах выше 330°C больше электропроводности Pr_2NiO_4 и $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$ (рис. 2). Замещение празеодима в Pr_2NiO_4 на стронций приводит к увеличению электропроводности. Электропроводность Pr_2CuO_4 имеет большую энергию активации, чем $\sigma(\text{Pr}_2\text{NiO}_4)$ и $\sigma(\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4)$.

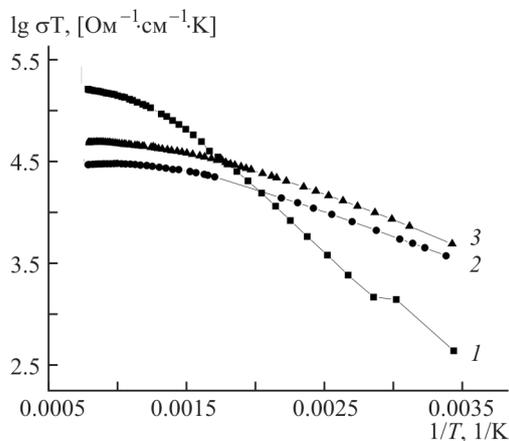


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности Pr_2CuO_4 (1), Pr_2NiO_4 (2) и $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$ на воздухе

Видно, что при температурах выше 350°C наибольшую электропроводность имеет состав $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$ (рис. 3). При температурах выше 560°C электропроводность $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ выше электропроводности $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$, $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$. Электропроводности $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ достаточно близки между собой и во всем исследованном интервале температур превосходят электропроводность $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$.

Такое поведение электропроводности можно объяснить следующим образом. Для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ можно записать следующие формулы $\text{Pr}_2^{3+}\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}\text{Ni}_{2\delta}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2^{3+}\text{Cu}_{1-2\delta}^{2+}\text{Cu}_{2\delta}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$. Электропроводность этих соединений обусловлена перескоком электронной дырки от Me^{3+} на Me^{2+} . При замещении празеодима на стронций $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ можно записать формулы $\text{Pr}_{1.85}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Ni}_{1-2\delta-0.15}^{2+}\text{Ni}_{2\delta+0.15}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.85}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Cu}_{1-2\delta-0.15}^{2+}\text{Cu}_{2\delta+0.15}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$ соответственно. Появление дополнительных электронных дырок приводит к увеличению электропроводности этих соединений.

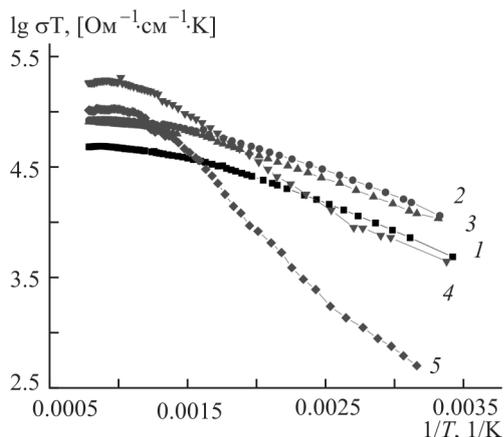


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ на воздухе. 1 – $x = 0.0$; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 0.9; 5 – 1

Вычисления энергии активации электропроводности по соотношению (2) показали, что составы Pr_2CuO_4 , $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$ имеют большую энергию активации проводимости по сравнению с составами Pr_2NiO_4 , $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiO}_4$, $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$. Энергия активации мала и находится в интервале значений ($E_a = 0.009 - 0.23$ эВ). Это характерно для прыжкового механизма проводимости. Так как энергия активации $\sigma(\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta})$ меньше $E_a \sigma(\text{Pr}_2\text{CuO}_4)$, то перескок электронной дырки осуществляется легче для никеля, чем для меди.

Энергия активации $\sigma(\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4(1))$ больше $E_a \sigma(\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4(2))$ и $\sigma(\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4(3))$. Это говорит о том, что для состава 1 перескок электронной дырки осуществляется преимущественно между Cu^{3+} и Cu^{2+} , а для составов 2 и 3 – преимущественно между Ni^{3+} и Ni^{2+} .

На рис. 4 представлены зависимости электропроводности $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ на воздухе от величины замещения никеля на медь при различных температурах. Видно, что электропроводность образцов увеличивается до $x = 0.1$, остаётся неизменной в интервале $x = 0.1-0.5$ далее увеличивается при $x = 0.9$ и уменьшается при $x = 1$. Такую зависимость проводимости от состава можно объяснить появлением дополнительных электронных дырок (Ni^{3+}), и тем, что до $x = 0.1$ медь проявляет степень окисления преимущественно 2^+ . Это соответствует следующей формуле $\text{Pr}_{1.85}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Ni}_{1-2\delta-0.15-2x}^{2+}\text{Cu}_x^{2+}\text{Ni}_{2\delta+0.15+x}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$. В интервале значений $x = 0.1-0.5$ медь может проявлять степень окисления как 2^+ , так 3^+ , что не приводит к изменению электропроводности.

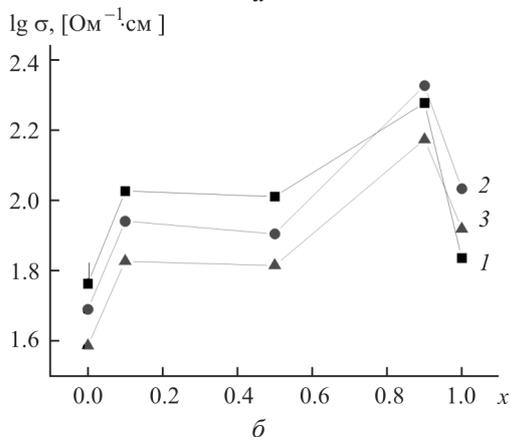
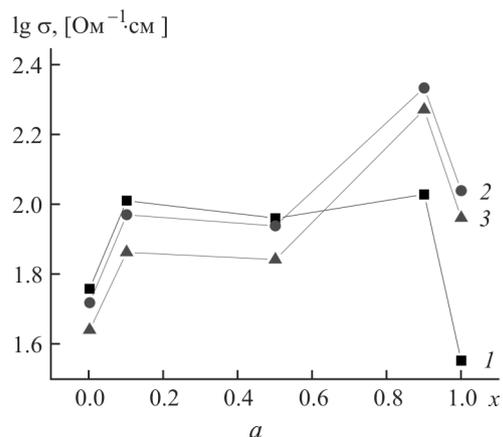


Рис. 4. Зависимость электропроводности образцов $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ на воздухе от состава. а: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 900°C; б – 1 – 400; 2 – 700; 3 – 1000°C

При значениях $x = 0.9$, когда электропроводность $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$ выше $\sigma\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, то это может быть обусловлено тем же фактором, что и для $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$. Никель при замещении меди проявляет преимущественно степень окисления 2^+ , что приводит к увеличению Cu^{3+} и к увеличению электропроводности. Формула для $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ принимает такой вид ($1 - y = z$) $\text{Pr}_{1.85}^{3+}\text{Sr}_{0.15}^{2+}\text{Cu}_{1-2\delta-0.15-2z}^{2+}\text{Ni}_z^{2+}\text{Cu}_{2\delta+0.15+z}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$.

На рис. 5 приведены электропроводности наиболее проводящих составов $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ и $\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ и наиболее проводящего Pr_2NiO_4 , полученного в работе [13].

Видно, что все представленные на рис. 5 составы имеют максимум электропроводности при определённой температуре. $\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ имеет максимальную проводимость $39.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 366°C , Pr_2NiO_4 – $124 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 495°C , $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$ – $193 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 570°C и Pr_2CuO_4 – $144 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 700°C . Присутствие примеси Pr_6O_{11} в Pr_2NiO_4 существенно снижает электропроводность. $\sigma(\text{Pr}_2\text{CuO}_4) > \sigma(\text{Pr}_2\text{NiO}_4)$ и $\sigma(\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4) > \sigma\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ при темпе-

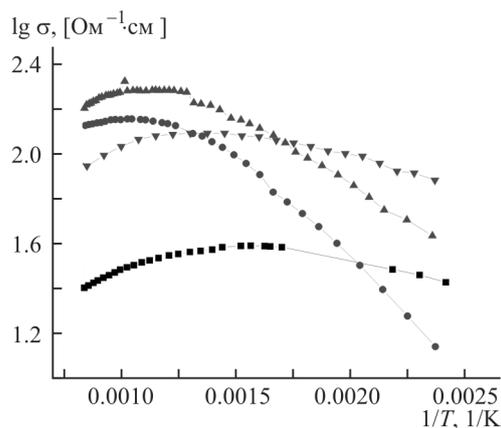
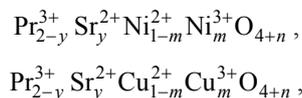


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ на воздухе: 1 – $\text{Pr}_2\text{NiO}_4 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$; 2 – Pr_2CuO_4 ; 3 – $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$; 4 – Pr_2NiO_4 [13]

ратурах выше температуры 495 и 325°C соответственно.

Уменьшение электропроводности с увеличением температуры после максимума электропроводности связано с появлением кислородных вакансий, что приводит к уменьшению электронных дырок и электропроводности.

Это явление соответствует следующим формулам:



где $y = mp + 2n V_O^-$.

Нахождение максимума электропроводности наиболее проводящих составов в температурном интервале 500–700°C, и появление при этих температурах кислородных вакансий, позволяет применять соединения указанных составов в качестве катодных материалов среднетемпературных электрохимических устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Термический коэффициент линейного расширения $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ находится в интервале значений $(11.2\text{--}16.6) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ и $(11.6\text{--}16.3) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ для температурных интервалов 25–700 и 25–900°C соответственно. Со-

ставы $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$, $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и Pr_2CuO_4 совместимы по ТКЛР с электролитами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO).

2. Замещение празеодима на стронций приводит к увеличению термического коэффициента линейного расширения как для Pr_2NiO_4 так и для Pr_2CuO_4 . Замещение никеля на медь в $\text{Pr}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ уменьшает термический коэффициент линейного расширения.

3. Максимум электропроводности наиболее проводящих составов находится в температурном интервале 500–700°C, что соответствует температуре работы среднетемпературных электрохимических устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukunaga H., Koyama M., Takahashi N., Wen C., Yamada K. // Solid State Ionics. 2000. Vol. P. 279.
2. Fukunaga H., Ihara M., Sakaki K., Yamada K. // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86. P. 1179.
3. Maguire E., Ghrbage B., Margues F. M. B., Labrincha J. A. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 127. P. 329.
4. Lee Y. K., Kim J. Y. // J. Power Sources. 2003. Vol. 115. P. 219–224.
5. Xia C. R., William R., Chen F. L., Liu F. L. // Solid State Ionics. 2002. Vol. P. 11–16.
6. Huang K., Feng M., Goodenough J. B., Milliken C. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 3620–3624.
7. Huang K., Feng M., Goodenough J. B., Scherling M. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 3630–3635.
8. Hayashi H., Suzuki M., Inaba H. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 128. P. 131.
9. Ваганов Е. Г., Горелов В. П., Богданович Н. М., Корзун И. В., Казанцев В. А. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 6. С. 695–698.
10. Pikalova E. Yu., Murashkina A. A., Maragou V. I., Demin A. K., Strelakovsky V. N., Tsiakaras P. E. // Inter. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 6175–6183.
11. Skinner S. J., Kilner J. A. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135. P. 709.
12. Minervini L., Grimes R., Kilner J., Sickafus K. // J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 2349–2358.
13. Kharton V. V., Viskup A., Naumovich E., Margues F. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 2623.
14. Li Q., Fan Y., Zhao H., Sun L.P., Huo L. H. // J. Power Sources. 2007. Vol. 167. P. 64.
15. Nishimoto S., Takahashi S., Kameshima, Matsuda M., Miyake M. // J. Ceram. Soc. Jap. 2011. Vol. 119. P. 246.
16. Гильдерман В. К., Антонов Б. Д. // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 30–32.