

На правах рукописи



**КОЛЧИНА ЛЮДМИЛА МИХАЙЛОВНА**

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

Специальность

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2017



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 скорости 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  $T'$ , составы  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ ,  $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ;  $Pr_{2-x}La_xCuO_4$ ,  $x = 0.05; 0.10; 0.20; 0.30$ );
- со слоистой структурой, в которой медь имеет октаэдрическое окружение (структурный тип  $T$ , составы  $La_{1.8-x}Pr_xSr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ ,  $x = 0.2; 0.4$ );
- с каркасной анион-дефицитной структурой перовскита (структурный тип 415, состав  $La_4BaCu_5O_{13-\delta}$ );
- со слоистой анион-дефицитной структурой перовскита (структурный тип 336, составы  $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ ,  $Ln = La, Pr$  и  $Nd$ ;  $Pr_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7+\delta}$ ;  $Pr_{1.8}Ba_{1.2}Cu_3O_{7+\delta}$ ;  $Pr_{1.5}Ba_{1.5-x}Sr_xCu_3O_{7+\delta}$ ,  $x = 0.375; 0.75$ );

2. определение области кислородной нестехиометрии и выявление возможных фазовых превращений купратов РЗЭ при нагревании до  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ;

3. исследование химического взаимодействия купратов РЗЭ с твердыми электролитами  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC) и  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$  (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\_a; № 15-38-20247\_мол\_a\_вед; № 14-08-01260\_a).

**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); 15<sup>th</sup> 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 Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); 6<sup>th</sup> 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 проведено изучение физико-химических свойств исследуемых соединений, обработка и интерпретация 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 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.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведено обоснование актуальности темы диссертационной работы, представлены цели и задачи, а также научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

**В первой главе** представлен обзор литературы, включающий четыре основных раздела. В первой части рассматривается общий принцип работы ТОТЭ, их основные функциональные материалы и перспективы развития таких электрохимических устройств. Вторая часть обзора литературы посвящена обсуждению процесса электрохимического восстановления кислорода, протекающего на катоде ТОТЭ. В третьей части обсуждаются преимущества и недостатки основных типов катодных материалов ТОТЭ, проводится их сравнение. В заключение обзора литературы приводится обоснование выбора объектов исследования. Легирование сложных оксидов со структурами  $T'$  и  $T$  (Рис. 1), удовлетворяющих требованиям для катодных материалов ТОТЭ, проводится для направленного изменения их функциональных свойств. Оксиды  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  со структурой 415 и  $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  со структурой 336 (Рис. 1)

интересны благодаря наличию большого числа вакансий кислорода, что может быть благоприятным фактором для увеличения его подвижности, в тоже время высокотемпературные физико-химические свойства таких оксидов мало изучены.

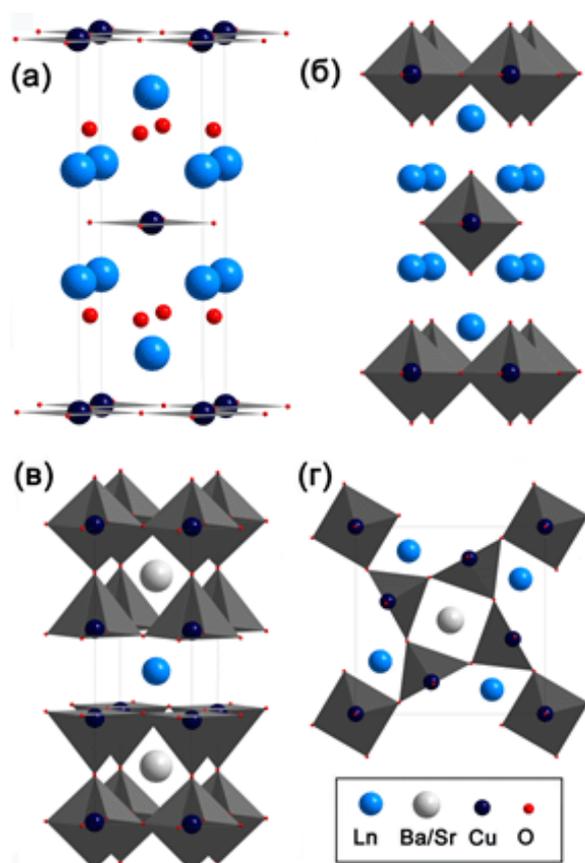
**Вторая глава** (экспериментальная часть) посвящена описанию использованных в работе материалов, оборудования, а также методик синтеза и исследования образцов.

### **Синтез исследуемых образцов**

Синтез объектов исследования осуществляли твердофазным методом, с использованием  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (х.ч.);  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (ч.д.а.) в качестве исходных веществ. Для гомогенизации навесок исходных оксидов и карбонатов был

применен помол в шаровой мельнице в течение 1 часа под слоем гептана. Далее полученные смеси сушили до полного удаления гептана, формовали и отжигали на воздухе. Для получения однофазных образцов  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.20; 0.30$ );  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4$ ) отжиг проводили при  $1000^\circ\text{C}$ , 50 часов;  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ ;  $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ );  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  при  $950^\circ\text{C}$ , 24 часа. Двухстадийный отжиг был использован для получения  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ) при  $950^\circ\text{C}$ , 12 часов, затем при  $1100^\circ\text{C}$ , 36 часов;  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0.375; 0.75$ ) при  $950^\circ\text{C}$ , 24 часов, затем при  $1000^\circ\text{C}$ , 10 часов. В работе было синтезировано 18 различных составов.

Высокодисперсный порошок  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$  был получен криохимическим методом. Исходные реагенты  $\text{CuO}$  и  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  растворяли в 10% избытке азотной



**Рис. 1.** Кристаллические структуры исследуемых купратов: (а) –  $T'$ ; (б) –  $T$ ; (в) – 336; (г) – 415.

(HNO<sub>3</sub>) и уксусной (CH<sub>3</sub>COOH) кислот (ИРЕА2000, ч.д.а.), соответственно. Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5.84H<sub>2</sub>O растворяли в воде. Затем растворы смешивали, и добавляли поливиниловый спирт (ГОСТ 11/2 10779-78) из расчета 7 г ПВС на 1 г конечного продукта. После кристаллизации раствора в жидком азоте полученный криогранулят подвергали сублимационному обезвоживанию. Затем проводили термическое разложение прекурсора при 700 °С, 800 °С и 900 °С в течение 4 часов. Разложение прекурсора осуществляли как при внесении в разогретую печь, так и со скоростью нагрева 10 °С·мин<sup>-1</sup>.

Высокодисперсный порошок Pr<sub>1.5</sub>Va<sub>1.5</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7+δ</sub> был получен цитратным методом. Навески Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CuO и ВаСО<sub>3</sub>, растворяли в 10 % избытке азотной (HNO<sub>3</sub>) кислоты (ИРЕА2000, ч.д.а.), затем добавляли этилендиаминтетрауксусную кислоту (С<sub>10</sub>Н<sub>16</sub>О<sub>8</sub>Н<sub>2</sub>, ЭДТА) и лимонную кислоту (С<sub>6</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>7</sub>) (ИРЕА2000, х.ч.). Полученную смесь упаривали до полного удаления растворителя; нагрев продолжали для разложения нитратов и органических компонентов. Затем полученный порошок отжигали при температурах 900 °С, 950 °С и 1000 °С. Время отжига составляло 5, 10 или 15 часов, скорость нагрева – 5 °С·мин<sup>-1</sup>.

В работе был использован комплекс инструментальных **методов исследования**, направленных на изучение:

1. условий получения сложных оксидов, а также их реакционной способности по отношению к материалам твердых электролитов (порошковая рентгеновская дифракция);
2. термического расширения исследуемых купратов (высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция, дилатометрия);
3. проводимости (четырёхконтактный метод на постоянном токе);
4. определение области кислородной нестехиометрии синтезированных сложных оксидов (иодометрическое титрование, термогравиметрический анализ);
5. морфологии исходных порошков и нанесенных электродных покрытий, а также распределения катионов вдоль границы электрод/электролит (растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ);

б. электрохимической активности купратов в реакции восстановления кислорода и возможности их применения в качестве катодов ТОТЭ (метод импедансной спектроскопии, вольтамперометрия).

**Третья глава** посвящена обсуждению полученных результатов.

**Синтез сложных оксидов.** Характеристики всех синтезированных однофазных образцов, относящихся к четырем структурным типам (Рис. 1), приведены в Таблице 1. Можно отметить, что для всех исследуемых оксидов в пределах одного структурного типа наблюдаются закономерные изменения параметров элементарных ячеек, которые коррелируют с радиусами катионов металлов при легировании. В отличие от оксидов с анион-дефицитными перовскитными структурами, для оксидов со структурой  $T'$  не наблюдается значимых отклонений кислородного содержания от стехиометрического.

**Термический анализ.** Для исследования области кислородной стехиометрии и возможных фазовых превращений синтезированных купратов был проведен термогравиметрический анализ и рассчитано относительное изменение индекса кислородной нестехиометрии  $\Delta\delta$  в температурном интервале 100-950 °С на воздухе (Таблица 1). Изменение содержания кислорода в структуре сложного оксида может оказывать значимое влияние на его физико-химические свойства, такие как проводимость и термическое расширение. Ожидается, что потеря кислорода при нагревании может приводить к увеличению значений КТР исследуемых образцов.

По данным рентгенофазового анализа (РФА), проведенного после термических испытаний для представительных составов, образования новых фаз в пределах чувствительности метода зафиксировано не было. Поведение купратов при нагревании зависит от структурного типа. Так, в случае оксидов со структурой  $T'$  изменения индекса  $\delta$  при нагревании в пределах погрешности измерений не наблюдалось. В то время как в случае образцов относящихся к структурному типу  $T$  уменьшение содержания кислорода в структуре начинается при 600-700 °С. В случае  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$  показано, что заметные обратимые изменения  $\delta$  наблюдаются при температуре более 700 °С. Среди рассматриваемых

Таблица 1. Значения параметров элементарных ячеек и индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и значений коэффициентов термического расширения (КТР) исследуемых купратов

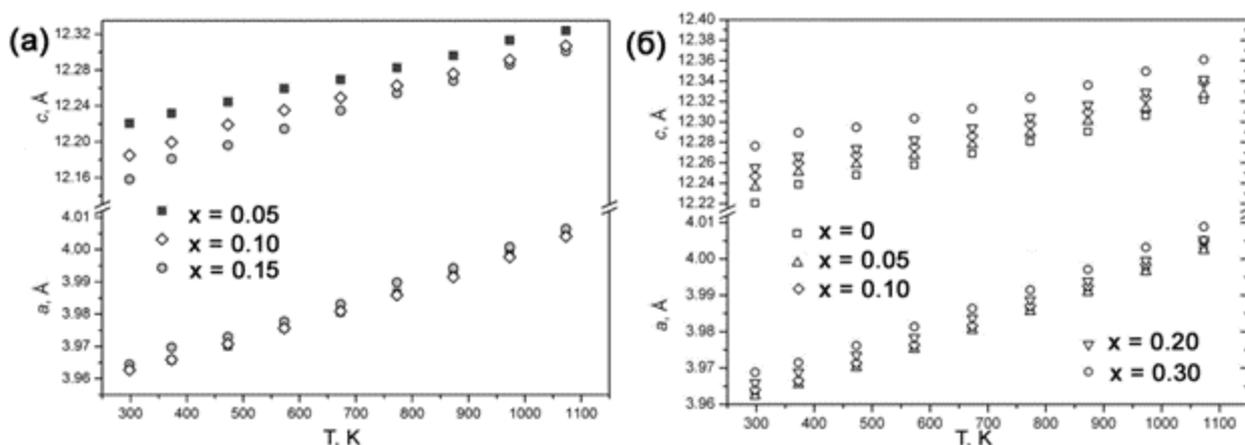
Состав	Стр. тип*	Группа симметрии	$a$ , Å	$c$ , Å	$\delta$	$\Delta\delta$	КТР $\cdot 10^6$ , K $^{-1}$ ( $T$ , °C)
Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9635(2)	12.2104(5)	0.02	≈ 0	11.9 (100-800)**
Pr <sub>1.95</sub> Ce <sub>0.05</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9634(1)	12.2207(4)	0.02	≈ 0	13.0
Pr <sub>1.90</sub> Ce <sub>0.10</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9637(1)	12.1851(5)	0.02	≈ 0	13.3
Pr <sub>1.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9644(1)	12.1581(6)	0.03	≈ 0	14.2
Pr <sub>1.95</sub> La <sub>0.05</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9621(1)	12.2408(4)	0.02	≈ 0	11.9
Pr <sub>1.9</sub> La <sub>0.1</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9637(1)	12.2446(4)	0.00	≈ 0	12.1
Pr <sub>1.8</sub> La <sub>0.2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9653(2)	12.2541(5)	0.00	≈ 0	11.8
Pr <sub>1.7</sub> La <sub>0.3</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T'	I4/mmm	3.9679(1)	12.2682(5)	0.01	≈ 0	11.7
La <sub>1.6</sub> Pr <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T	I4/mmm	3.7636(5)	13.183(2)	0.00	0.10	10.7 (100-500) 15.7 (500-900)
La <sub>1.4</sub> Pr <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	T	I4/mmm	3.7645(3)	13.163(2)	0.00	0.08	14.6 (100-900)
La <sub>4</sub> BaCu <sub>5</sub> O <sub>13+δ</sub>	415	P4/m	8.6464(4)	3.8622(2)	-0.30	0.24	15.3 (100-680) 15.3 (680-950)
La <sub>1.5</sub> Ba <sub>1.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	336	P4/mmm	3.9157(3)	11.736(1)	0.10	0.39	14.9 (100-450) 19.3 (450-950)
Pr <sub>1.5</sub> Ba <sub>1.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	336	P4/mmm	3.8946(4)	11.625(2)	0.10	0.38	12.7 16.1
Nd <sub>1.5</sub> Ba <sub>1.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	336	P4/mmm	3.8967(3)	11.618(1)	0.07	–	14.3 16.4
Pr <sub>1.8</sub> Ba <sub>1.2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	336	P4/mmm	3.8826(2)	11.565(1)	0.28	0.37	14.3 16.2
Pr <sub>1.2</sub> Ba <sub>1.8</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	336	P4/mmm	3.9113(3)	11.698(1)	-0.08	0.40	11.7 17.5
Pr <sub>1.5</sub> Ba <sub>1.125</sub> Sr <sub>0.375</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	336	P4/mmm	3.8749(2)	11.574(1)	0.08	–	13.2 17.7
Pr <sub>1.5</sub> Ba <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.75</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	336	P4/mmm	3.8630(2)	11.563(1)	0.02	–	13.3 17.8

\* Структуры всех синтезированных оксидов представлены на Рис. 1.

\*\*КТР купратов со структурой T' рассчитаны по данным высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции ( $V^{1.5}$ ), для других образцов – по данным дилатометрии.

купратов наибольшее изменение кислородного содержания было зафиксировано для оксидов со слоистой анион-дефицитной структурой перовскита. Уменьшение кислородного содержания (до 6.5 ат. %) в структуре начинается при сравнительно низкой температуре 450 °С и является практически полностью обратимым.

**Коэффициенты термического расширения.** В случае оксидов  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  величины коэффициентов термического расширения (КТР) были определены, исходя из данных высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции. На Рис. 2 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек.



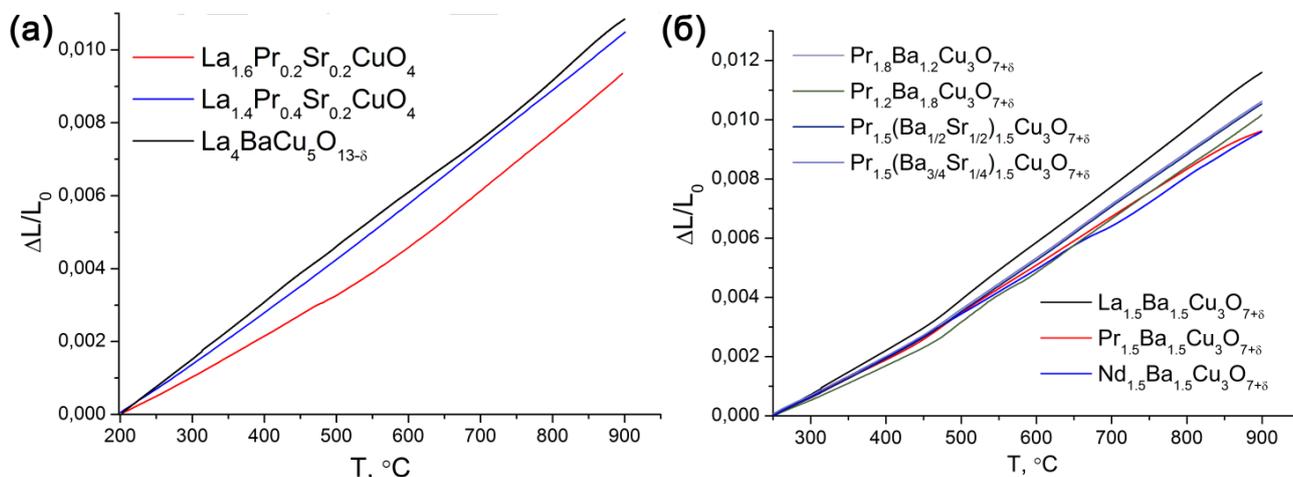
**Рис. 2.** Зависимости параметров элементарных ячеек купратов (а) –  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ) и (б) –  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$ ) от температуры.

Представленные зависимости являются линейными во всем исследованном интервале температур. Соответствующие значения КТР приведены в Таблица 1. Стоит отметить, что замещение Pr в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  на La или Ce практически не оказывает влияния на значения КТР, которые остаются близки (в пределах  $\pm 15\%$ ) к значению КТР  $12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  твердого электролита (GDC) [1].

В случае купратов со структурами Т, 415 и 336, для которых наблюдалось изменение кислородной стехиометрии при нагревании, значения КТР были рассчитаны по данным дилатометрии.

Следует отметить различие дилатометрических кривых для купратов со структурой Т. 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. Для состава  $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$  наблюдается увеличение КТР при нагревании выше 500 °С (Таблица 1). Вероятно, такое различие обусловлено не симбатным изменением кислородного содержания для данных составов при нагревании, что согласуется с данными термического анализа.



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного удлинения купратов со структурами 415 и 336.

В случае  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$  наблюдается увеличение КТР при температурах выше 700 °С, вероятно, связанное с изменением кислородной нестехиометрии. Для всех рассматриваемых купратов с анион-дефицитной перовскитной структурой 336 увеличение угла наклона дилатометрических зависимостей и, соответственно, увеличение КТР прослеживается при более низкой температуре 450 °С. Такое поведение может быть связано с химическим расширением, что не противоречит данным термического анализа. Соответствующие значения КТР, рассчитанные в низко- (100-450 °С) и высокотемпературном (450-900 °С) интервалах приведены в Таблице 1. Следует отметить, что минимальным значением КТР среди  $\text{Ln}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  обладает Pr-содержащий состав.

**Совместимость с твердыми электролитами.** Для исследования химического взаимодействия сложных оксидов меди и твердых электролитов – GDC и LSGM, были использованы соответствующие смеси исходных порошков купратов и твердых электролитов в соотношении 1:1 по массе. Смеси гомогенизировали путем помола в шаровой мельнице в течение 15 мин. Полученные образцы отжигали при температурах 800-1000 °С в течение 20-

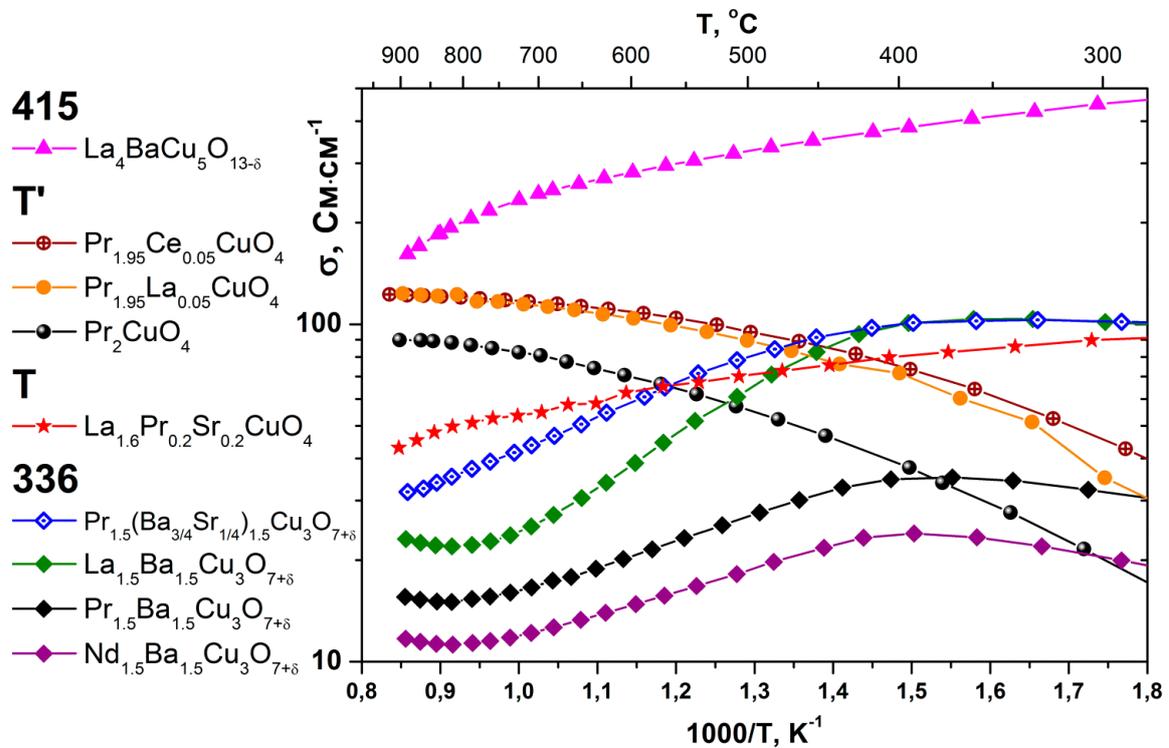
50 часов. Фазовый состав образцов после термической обработки контролировали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА).

Исследование показало, что за время отжига взаимодействия  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  с электролитами GDC и LSGM с образованием новых фаз не происходит при температурах ниже  $900^\circ\text{C}$ . Купраты  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  не образуют новых фаз при отжиге с LSGM при  $1000^\circ\text{C}$  и с GDC – ниже  $900^\circ\text{C}$ . Показано, что существует возможность применения  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$  совместно с электролитом GDC лишь при низких температурах ( $800^\circ\text{C}$  или ниже). Бóльшую химическую стабильность по отношению твердому электролиту GDC проявляют оксиды  $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ . По данным РФА после отжига смеси  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  и GDC при  $950^\circ\text{C}$  формирования новых фаз не наблюдалось в пределах чувствительности использованного метода.

**Проводимость купратов.** Для исследования проводимости четырехконтактным методом на постоянном токе были приготовлены плотно спеченные поликристаллические образцы. Для создания токовых и потенциальных контактов на поверхность образцов была нанесена Pt. На Рис. 4 представлены графики температурных зависимостей проводимости репрезентативных составов исследуемых купратов. Максимальные значения проводимости среди  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  достигаются при  $x = 0.05$ . В области рабочих температур ТОТЭ ( $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ) проводимость  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$  составляет  $100\text{-}130 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ . Влияние замещения празеодима на лантан в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  на проводящие свойства аналогично замещению на церий, что может свидетельствовать о схожем механизме генерации носителей заряда. В случае  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  максимальные значения проводимости достигаются при содержании лантана  $x = 0.05$ . Исследование влияния активности кислорода в газовой фазе на электропроводность показало, что снижение парциального давления кислорода ( $p\text{O}_2$ ) в системе ведет к увеличению проводимости  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  (Рис. 5), что, как правило, реализуется, если основными носителями заряда являются электроны.

Проводимость  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  носит металлический характер (Рис. 5). Наибольшие величины проводимости демонстрирует состав  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ :

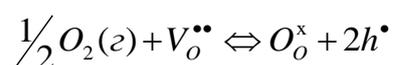
до  $70 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  в температурном интервале  $500\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе (Рис. 4). Полученные значения являются сопоставимыми с аналогичными величинами для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [3].

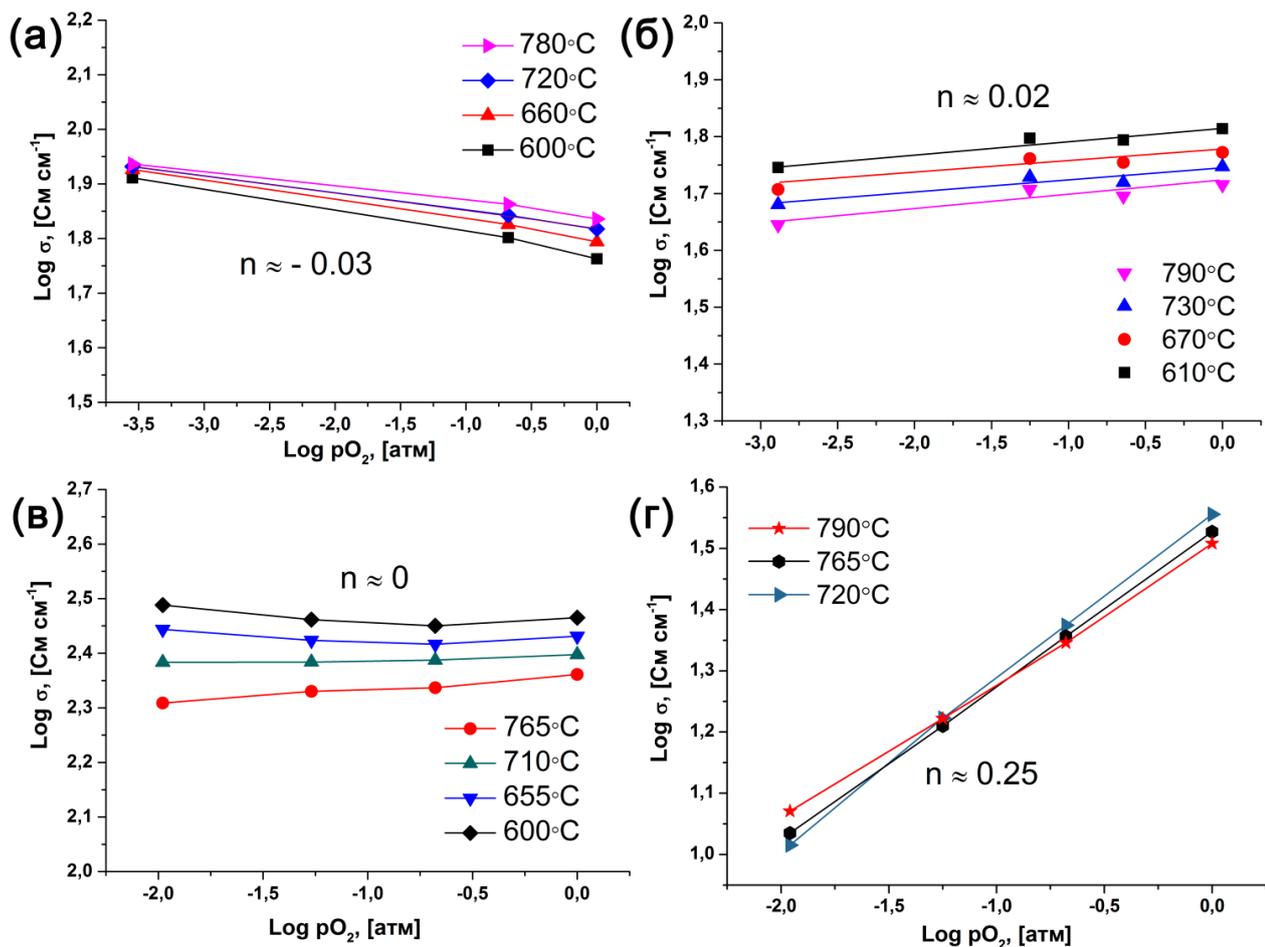


**Рис. 4.** Проводимость купратов, относящихся к различным структурным типам, как функция температуры на воздухе.

Рассматривая проводящие свойства  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ , стоит подчеркнуть, что проводимость этого состава носит металлический характер (Рис. 5), при этом ее значения варьируются от  $160$  до  $615 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  в интервале температур  $100\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рис. 4). Полученные величины являются сопоставимыми со значениями проводимости для традиционных катодных материалов на основе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) [2].

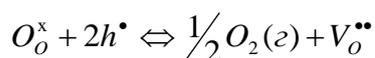
Зависимости проводимости  $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$  от  $p\text{O}_2$  указывают на то, что данные оксиды являются проводниками  $p$ -типа (Рис. 5), а их тангенс угла наклона составляет  $\approx 0.25$ , что для данных оксидов позволяет описать механизм взаимодействия кислорода газовой фазы с твердым телом следующим квазихимическим уравнением:





**Рис. 5.** Зависимости проводимости от парциального давления кислорода в билогарифмических координатах при различных температурах для составов: (а) –  $Pr_{1.7}La_{0.3}CuO_4$ ; (б) –  $La_{1.6}Pr_{0.2}Sr_{0.2}CuO_4$ ; (в) –  $La_4BaCu_5O_{13-\delta}$ ; (г) –  $La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ ;  $n$  – значение тангенса угла наклона приведенных зависимостей.

Проводимость составов со структурой 336 возрастает при увеличении температуры до  $\sim 400$  °С. При дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение проводимости. Такое поведение может быть обусловлено уменьшением кислородного содержания, что приводит к снижению концентрации дырочных носителей заряда:



Кроме того, в ряду  $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ ,  $Ln = La, Pr$  и  $Nd$ , при переходе от неодима к лантану наблюдается увеличение проводимости. В случае  $Pr_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$  и  $Pr_{1.8}Ba_{1.2}Cu_3O_{7+\delta}$  возрастание содержания  $Pr$  ведет к снижению проводимости и повышению кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) от 0.11 эВ до

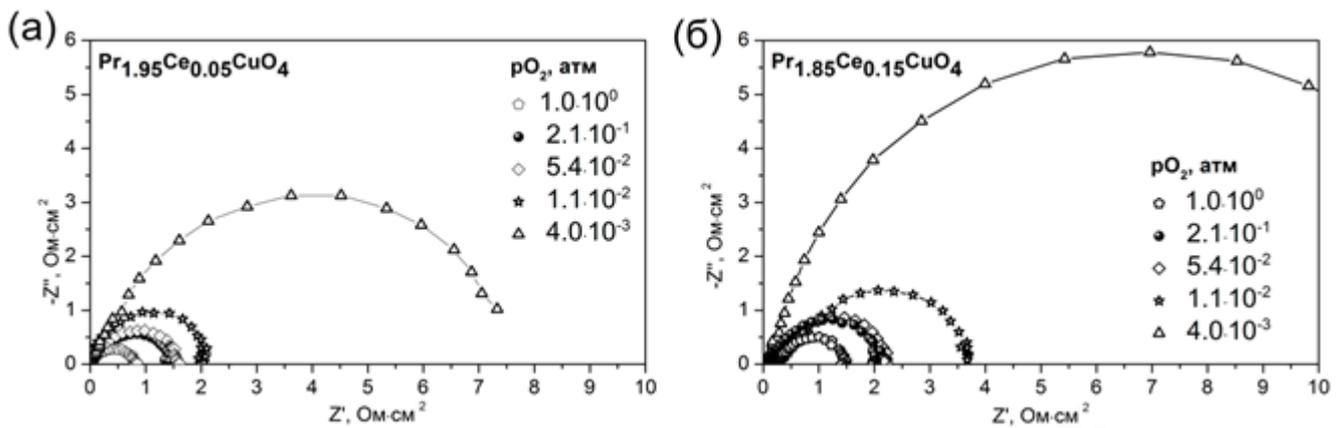
0.17 эВ (при 100-350 °С) что, вероятно, обусловлено снижением подвижности дырок вследствие их локализации на атомах празеодима. Увеличение содержания двухвалентного катиона ( $Ba^{2+}$ ) в  $Pr_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7+\delta}$  не приводит к изменению  $E_a$  (0.13 эВ). Однако при замещении  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{1}{2}$  атомов бария на стронций в  $Pr_{1.5}Ba_{1.5-x}Sr_xCu_3O_{7+\delta}$  наблюдается значимое возрастание проводимости и снижение  $E_a$  до  $\approx 0.05$  эВ (при 100-350 °С).

Проведенное исследование показало, что все представленные оксиды обладают достаточно высокой проводимостью, чтобы удовлетворять требованиям, предъявляемым к катодным материалам ТОТЭ.

**Электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода.** Для исследования электрокаталитических свойств купратов были выбраны составы, отвечающие требованиям совместимости с использованным твердым электролитом – GDC ( $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ ,  $Pr_{2-x}La_xCuO_4$ ,  $La_{1.6}Pr_{0.2}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ ,  $La_4BaCu_5O_{13-\delta}$ ,  $Pr_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ ,  $Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ ).

Определение величины поляризационного сопротивления границы электрод/электролит ( $R_p$ ) проводилось с применением метода импедансной спектроскопии с использованием симметричных электрохимических ячеек конфигурации электрод|электролит|электрод. Для этого на поверхность плотноспеченого твердого электролита методом трафаретной печати были нанесены «каталитические чернила», состоящие из порошка соответствующего купрата и органического связующего. Температура спекания электродов и электролита была выбрана с учетом результатов исследования реакционной способности купратов. Условия нанесения электродных слоев были максимально унифицированы в пределах одного структурного типа.

На Рис. 6 представлены типичные импедансные спектры на примере электродов  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  ( $x = 0.05, 0.15$ ) при различном  $pO_2$ . Величины общего поляризационного сопротивления были рассчитаны как разность между низко- и высокочастотными отсечками на действительную ось сопротивлений импедансного спектра.

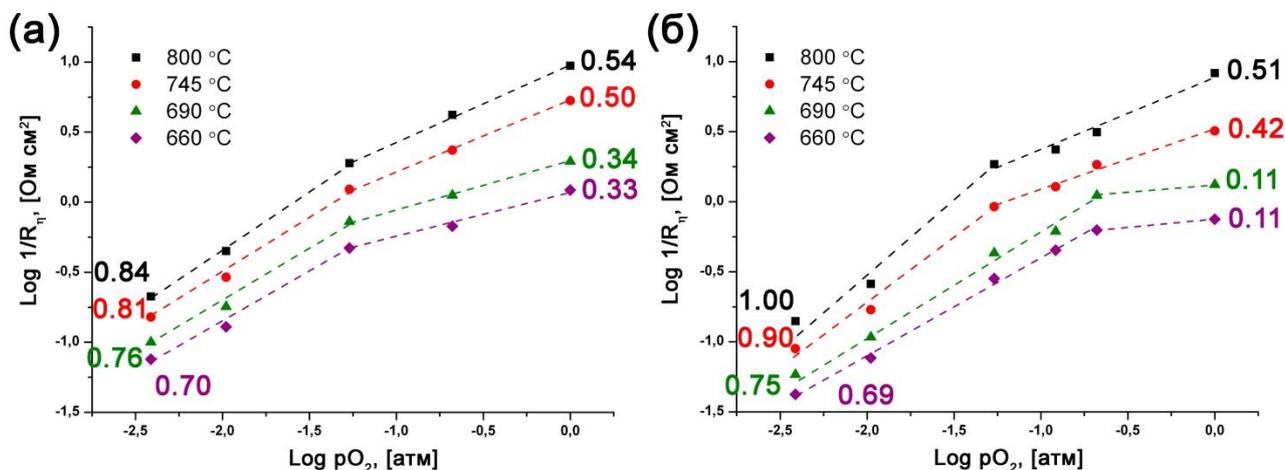


**Рис. 6.** Импедансные спектры электродов  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  (а) –  $x = 0.05$  и (б) –  $x = 0.15$ , нанесенных на твердый электролит GDC, при температуре  $660\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от парциального давления кислорода.

На Рис. 7 приведены графики зависимостей поляризационного сопротивления  $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$  ( $x = 0.05, 0.15$ ) в зависимости от  $pO_2$  при различных температурах. Тангенс угла наклона приведенных зависимостей ( $n$ ) соответствует порядку реакции, соответствующей лимитирующей стадии процесса восстановления кислорода на электроде. Можно отметить, что изменение содержания церия в материале электрода ведет к изменению угла наклона изотерм.

В области высоких температур ( $750-900\text{ }^\circ\text{C}$ ) и парциальных давлений кислорода ( $10^{-2}-1$  атм) для исследованных электродов величина  $n$  принимает значение близкое к  $1/2$ . 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, что, вероятно, обусловлено меньшей проводимостью данного состава. 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.



**Рис. 7.** Зависимости общего поляризационного сопротивления от парциального давления кислорода в температурном интервале 660-800 °С в билогарифмических координатах для электродов: (а) –  $Pr_{1.95}Ce_{0.05}CuO_4$ ; (б) –  $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ .

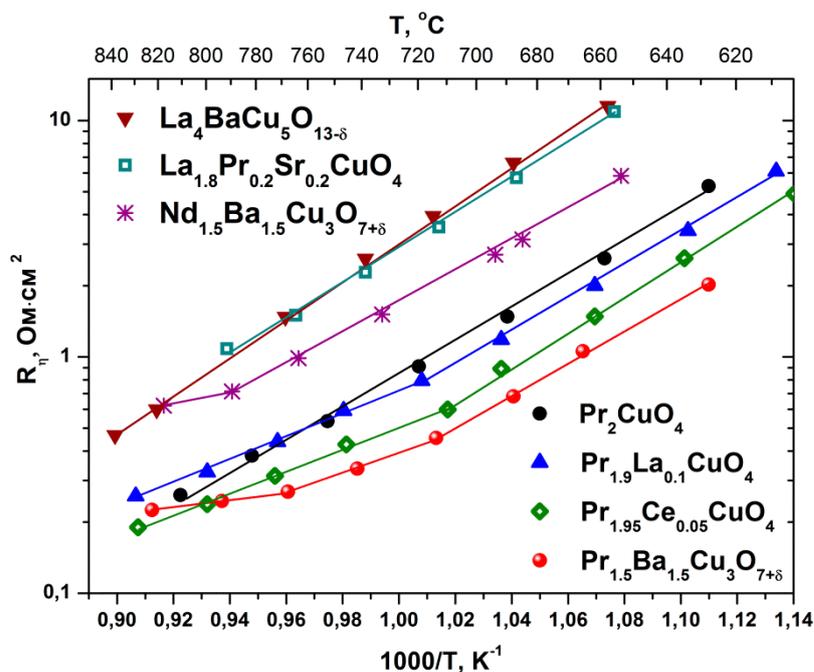
На Рис. 8 приведены зависимости величины  $R_\eta$  для всех исследованных купратов. Следует отметить, что значения  $R_\eta$ , достигнутые для составов  $Pr_{1.95}Ce_{0.05}CuO_4$  составляют 0.72, 0.39 и 0.23 Ом·см<sup>2</sup> при 700 °С, 750 °С и 800 °С, соответственно, и  $Pr_{1.9}La_{0.1}CuO_4$  – 1.00, 0.43 и 0.33 Ом·см<sup>2</sup> при тех же температурах. Таким образом, можно заключить, что легирование купрата празеодима не приводит к существенному изменению его электрохимической активности в реакции восстановления кислорода. Изменение угла наклона температурных зависимостей  $R_\eta$ , наблюдаемое для указанных электродов при температуре ~ 700-720 °С, вероятно, связано с изменением лимитирующей стадии восстановления кислорода. Величины  $R_\eta$  для электродов  $La_{1.6}Pr_{0.2}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$  (2.07 Ом·см<sup>2</sup> при 750 °С, электролит – GDC; 2.60 Ом·см<sup>2</sup> при 750 °С, электролит – LSGM) и  $La_4BaCu_5O_{13-\delta}$  (1.9 Ом·см<sup>2</sup> при 750 °С, электролит – GDC) являются относительно высокими для их успешного применения в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Наименьшие значения  $R_{\eta}$  были получены для электрода  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ : 0.24, 0.31 и 0.64 Ом·см<sup>2</sup> при 800 °С, 750 °С и 700 °С, соответственно. Для данного электрода зависимость  $R_{\eta}$  от температуры не является линейной, что может являться следствием значимого изменения кислородного содержания в  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ . На примере этого же состава было продемонстрировано

влияние микроструктуры электродов на электрохимические характеристики.

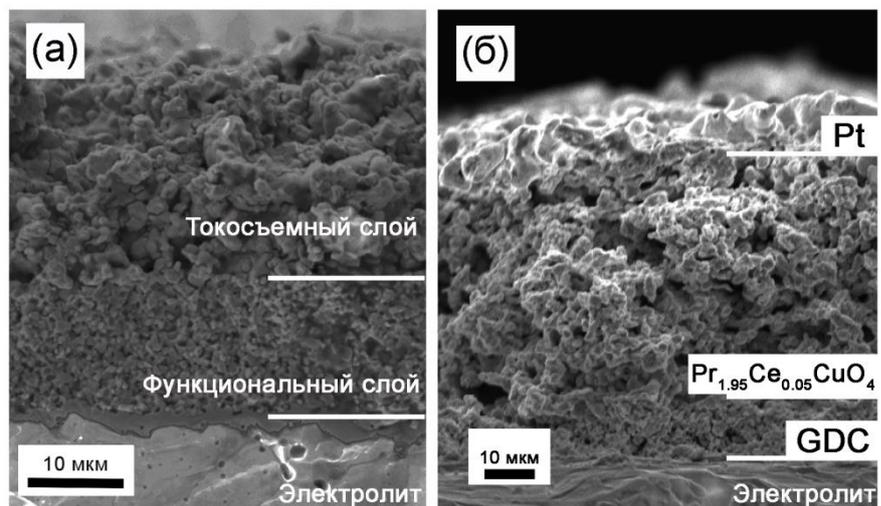
С этой целью цитратным методом был синтезирован  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ . Порошок с размером частиц менее 1 мкм был получен после отжига прекурсора при 950 °С в течение 10 часов, в то время как размер частиц порошка, синтезированного твердофазным методом, составляет 1-10 мкм. Использование высокодисперсных порошков позволило получить электроды с более развитой поверхностью, а также позволило снизить величину поляризационного сопротивления на ~ 30 %. Такое снижение может быть обусловлено увеличением протяженности трехфазной границы (газ/электрод/твердый электролит) и числа активных центров восстановления кислорода.

**Характеристики ТОГЭ с катодами на основе купратов.** Модельные образцы топливных ячеек с катодами на основе соединений, продемонстрировавших лучшие электрохимические характеристики, а именно:  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ ,  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ , были изготовлены для оценки эффективности применения указанных составов. В качестве твердоэлектролитной мембраны был



**Рис. 8.** Температурные зависимости общего поляризационного сопротивления границы электрод/электролит при использовании различных купратов в качестве электродов.

использован диск 89 мол. %  $ZrO_2$  – 10 мол. %  $Sc_2O_3$  – 1 мол. %  $Y_2O_3$  (10Sc1YSZ) толщиной 500 мкм. Ni-керметный анод состоял из двух слоев – функционального 60 масс. % 89 мол. %  $ZrO_2$  – 10 мол. %  $Sc_2O_3$  – 1 мол. %  $CeO_2$  (10Sc1CeSZ) – 40 масс. % NiO и токосъемного 40 масс. % 10Sc1CeSZ – 60 масс. %



**Рис. 9.** Микрофотографии поперечного сечения (а) – анода и (б) – катода  $Pr_{1.95}Ce_{0.05}CuO_4$  изготовленного ТОТЭ после проведения электрохимических испытаний.

NiO толщиной ~ 15 мкм каждый (Рис. 9а). Как показано на Рис. 9б, с катодной стороны на поверхность твердого электролита был нанесены: защитный подслой ~ 10 мкм (GDC), электрокаталитический слой ~ 25 мкм ( $Pr_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$  или  $Pr_{1.95}Ce_{0.05}CuO_4$ ), токосъемный слой ~ 10 мкм (Pt). В качестве топлива был использован увлажненный водород (4 %  $H_2O$ , соотношение  $H_2/N_2 = 3/1$ , поток 60 мл·мин<sup>-1</sup>), а в качестве окислителя – воздух (поток 60 мл·мин<sup>-1</sup>).

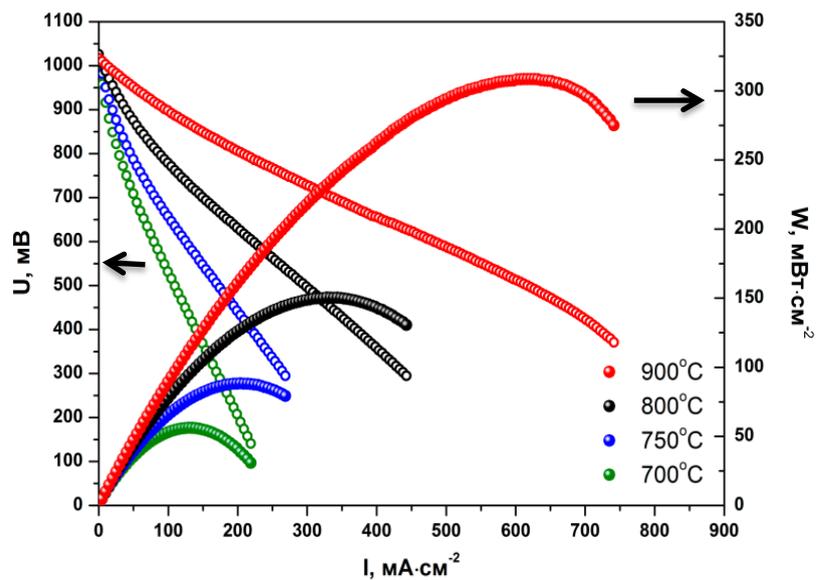
В ходе электрохимических испытаний было показано, что топливная ячейка электролит-поддерживающей конструкции с катодом  $Pr_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$  может генерировать мощность 154, 76 и 36 мВт·см<sup>-2</sup> при 850 °С, 800 °С и 750 °С. После тестирования данного топливного элемента было проанализировано распределение катионов вдоль границы электрод/электролит при помощи метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Согласно полученным данным на границе между электролитом 10Sc1YSZ и защитным подслоем GDC наблюдается сегрегация катионов бария, что, вероятно, является причиной ограничения удельной мощности. Таким образом, эффективность работы топливного элемента с катодом  $Pr_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$  может быть улучшена за счет использования альтернативных защитных подслоев, препятствующих диффузии катионов бария.

На Рис. 10 показаны зависимости напряжения и удельной мощности топливной ячейки с катодом  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$  от плотности тока. Максимальная плотность мощности, генерируемая исследуемой ячейкой, составила 308, 150 и

88  $\text{мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  при температуре 900 °С, 800 °С и 750 °С, соответственно. Полученные значения удельной мощности

топливной ячейки электролит-поддерживающей конструкции превышают соответствующие значения для ячейки аналогичной конструкции с катодом  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  [4].

Исследования стабильности мощностных характеристик данной ячейки при температуре 800 °С и плотности тока 150  $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$  в течение 100 часов показали, что значение удельной мощности ячейки составляло 104  $\text{мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  и не изменялось в течение всего испытания. Результаты РСМА границы электрод/электролит показали, что в исследованной топливной ячейке наблюдается диффузия катионов празеодима в подслое GDC. Это может приводить к увеличению электронной составляющей его проводимости, при этом можно отметить, что диоксид церия легированный оксидом празеодима также может быть использован в качестве защитного подслоя [5]. Таким образом, диффузия катионов празеодима не приводит к деградации свойств границы катод  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ /твердый электролит 10Sc1YSZ.



*Рис. 10. Зависимости напряжения ( $U-I$ ) и мощности ( $W-I$ ) от плотности тока топливной ячейки с катодом  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ .*

## ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние химического состава и кристаллической структуры многокомпонентных купратов, принадлежащих четырём 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  $\text{Nd}$ ),  $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ .

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 цитируемой литературы:

1. Gao Z., Mogni L. V., Miller E. C., Railsback J. G., Barnett S. *A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells.* // Energy Environ. Sci., 2016, V. 9, pp. 1602-1644.
2. Steele B.C.H. *Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?* // Solid State Ionics 2000, V. 134, pp. 3–20.
3. Li Q., Zhao H., Huo L., Sun L., Cheng X., Grenier J.-C. *Electrode properties of Sr doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs.* // Electrochem. Commun., 2007, V. 9, pp. 1508–1512.
4. Sun C., Li Q., Sun L., Zhao H., Huo L. *Characterization and electrochemical performances of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells.* // Mat. Res. Bul. 2014, V. 53, pp. 65-69.

5. Chiba R., Taguchi H., Komatsu T., Orui H., Nozawa K., Hajime Arai H. *High temperature properties of  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  as an active layer material for SOFC cathodes.* // Solid State Ionics, 2011, V. 197, pp. 42–48.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Kuznetsov A.N., Kazakov S.M., Galin M.Z., Meledin A., Abakumov A.M., Bredikhin S.I., Mazo G.N., Antipov E.V. *Evaluation of Ce-doped  $Pr_2CuO_4$  for potential application as a cathode material for solid oxide fuel cells.* // RSC Advances, 2016, V. 6, pp. 101029-101037.
2. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Kazakov S.M., Mazo G.N., Antipov E.V. *Drastic change of electrical conductivity in  $Pr_2CuO_4$  by isovalent La doping.* // RSC Advances, 2015, V. 5, pp. 91993-91996.
3. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Pestrikov P.P., Istomin S.Ya., Mazo G.N., Antipov E.V. *Evaluation of  $La_{1.8-x}Pr_xSr_{0.2}CuO_{4-\delta}$  oxides as cathode materials for IT-SOFCs.* // Materials Chemistry and Physics, 2015, V. 165, pp. 91–96.
4. Mazo G.N., Kazakov S.M., Kolchina L.M., Morozov A.V., Istomin S.Ya., Lyskov N.V., Gippius A.A., Antipov E.V. *Thermal expansion behavior and high-temperature electrical conductivity of  $A_{2-x}A'_xCu_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$  ( $A = La, Pr; A' = Pr, Sr$ ) oxides with the  $K_2NiF_4$ -type structure.* // Journal of Alloys and Compounds, 2015, V. 639, pp. 381–386.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает благодарность и глубокую признательность коллективу лаборатории Неорганической кристаллохимии и лично зав. лабораторией член-корр. РАН Антипову Е.В., а также коллективу лаборатории Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов за проявленный интерес к работе и поддержку в проведении экспериментов. Отдельную благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов автор выражает сотрудникам ИПХФ РАН: к.х.н. Лыскову Н.В. и Галину М.З., а также сотрудникам лаборатории Спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН.