

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

Кафедра физической и неорганической химии
Департамент фундаментальной и прикладной химии

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$**

Направление подготовки 04.04.01 «Химия»

Образовательная программа «Химия»

Допустить к защите:

Магистерская диссертация

Зав. кафедрой:
д. х. н., проф. В. А. Черепанов

**Максимчук
Татьяны Юрьевны**

Нормоконтролер:
к. х. н., доц. А. С. Урусова

Научные руководители:
к. х. н., доц. Е. А. Филонова

к. х. н., с. н. с. Е. Ю. Пикалова

Екатеринбург
2021

РЕФЕРАТ

Работа содержит 71 страницу, 52 рисунка, 8 таблиц, 73 наименования в списке литературы.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, катодный материал, структура Раддлесдена-Поппера, термическое расширение, электропроводность, химическая совместимость.

Методом пиролиза глицерин-нитратных композиций проведен синтез сложных оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$).

Методом рентгеновской дифракции определен фазовый состав порошков $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) (ДРОН-6). Методом Ритвелда при использовании программного пакета *FullProf Suite* уточнены кристаллоструктурные параметры $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$) при 25 °С. Проведены высокотемпературные рентгеновские исследования порошков $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$).

Методами термогравиметрии (NETZSCH STA 449F3) и окислительно-восстановительного (потенциометрического) титрования (Аквилон АТП-02) проведено определение абсолютного содержания кислорода в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$) на воздухе.

Методом дилатометрии (Netzsch DIL 402C) исследовано термическое расширение спеченных образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$). Из наклона экспериментальных зависимостей относительного удлинения образцов рассчитаны изобарические линейные коэффициенты термического расширения $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$).

Четырех-зондовым методом на постоянном токе на воздухе с использованием автоматической системы Zirconia-318 получены температурные зависимости проводимости спеченных образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$).

Проведены исследования химической совместимости $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.2; 0.4$) с оксидными материалами для традиционных электролитов ТОТЭ.

На анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu методом лазерного светорассеяния выполнено определение распределения частиц по размерам в порошках $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$). Величины удельной поверхности $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) оценивали методом тепловой десорбции азота на автоматическом анализаторе поверхности и пористости SoftSorbi-II ver.1.0. Определение коэффициента диффузии ионов кислорода проводили методом температурно-программируемого изотопного обмена.

Электрохимическая активность катодных материалов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.1; 0.3$) исследована методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.).

На основе полученных данных сделан вывод о перспективности оксидных материалов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) в качестве катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ.

ABSTRACT

Present work contains 71 pages, 52 figures, 8 tables, 73 references in the literature list.

Synthesis of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) complex oxides was carried out by the glycerol-nitrate compositions pyrolysis.

Phase composition of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) powders was determined by the X-ray diffraction (DRON-6). The crystal structure parameters of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) oxides at 25 °C were refined by the Rietveld method using the FullProf Suite software package. High-temperature X-ray studies were performed on the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$) powders.

The thermogravimetry (NETZSCH STA 449F3) and redox titration (potentiometric) methods (Aquilon ATP-02) were used for the determination of an absolute oxygen content in the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) samples in air.

Thermal expansion of the compact $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) samples were studied using the dilatometry (Netzsch DIL 402C) method. The isobaric linear coefficients of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) thermal expansion were calculated from linearization of the experimental dependencies of samples' relative elongation.

The temperature dependencies of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) compact samples' conductivity were obtained using the four-probe method at direct current in air with automatic system Zirconia-318.

Chemical compatibility of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.2; 0.4$) with electrolytes oxide materials for solid oxide fuel cells (SOFC) has been studied.

Particle size distribution in the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) powders was determined by laser light scattering using a SALD-7101 Shimadzu dispersion analyzer. The values of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) specific surface were estimated by the method of nitrogen thermal desorption on an automatic surface and porosity analyzer SoftSorbi-II ver.1.0. The oxygen ion diffusion coefficients were determined by temperature programmed isotope exchange of oxygen.

Electrochemical activity of the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) cathode materials was investigated by impedance spectroscopy using a SI 1260 potentiostat and SI 1287 electrochemical interface (Solartron Industries Inc.).

Based on the obtained data, it could be concluded that the $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ oxide materials are promising as cathode materials for intermediate-temperature SOFC's.

МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Город Екатеринбург, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра физической и неорганической химии.

Город Екатеринбург, Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН, Лаборатория твердооксидных топливных элементов.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	2
МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	4
СОДЕРЖАНИЕ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	9
1 Обзор литературы	9
1.1 Получение, кристаллическая структура, физико-химические и электрохимические свойства сложнооксидных фаз $Nd_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$	9
1.2 Получение, кристаллическая структура и физико-химические свойства Cu-допированных фаз $Ln_2Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Nd$)	15
1.3 Получение, кристаллическая структура, физико-химические и электрохимические свойства $Ln_{2-x}M_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($Ln=La,Pr,Nd;M=Ca,Sr$)	19
2 Постановка задачи работы	30
3 Методика эксперимента	32
3.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов	32
3.2 Методика рентгеновских исследований	33
3.3 Методики измерения линейного коэффициента термического расширения	33
3.4 Методика измерения электропроводности	34
3.5 Методика измерения содержания кислорода в образцах	36
3.6 Методика исследования совместимости катодных материалов с электролитами	38
3.7 Методика анализа распределения частиц по размерам	39
3.8 Методика измерения удельной поверхности	39
3.9 Методика измерения поляризационных характеристик	39
3.10 Методика потенциометрического титрования	40
3.11 Методика определения коэффициента диффузии	41
4 Результаты и их обсуждение	42
4.1 Фазовая и структурная аттестация $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$	42
4.2 Исследование функциональных свойств $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$	49
4.2.1 Изучение термического расширения	49
4.2.2 Исследование электропроводности	54
4.2.3 Изучение химической совместимости с материалами электролитов	56
4.2.4 Определение удельной поверхности и изучение распределения частиц по размерам $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$	58
4.2.5 Определение коэффициента диффузии	61
4.3 Изучение электрохимических свойств	62
ВЫВОДЫ	65
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ	66

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие обозначения и сокращения:

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ВРФА – высокотемпературный рентгенофазовый анализ

ЛКТР – линейный коэффициент термического расширения

РЗЭ – редкоземельный элемент

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ТОТЭ – твёрдооксидный топливный элемент

a, b, c – параметры элементарной ячейки

V – объём элементарной ячейки

λ – длина волны излучения

α – коэффициент термического расширения, ЛКТР

δ – кислородная нестехиометрия

θ – угол скольжения

LSGM – Sr, Mg-допированный галлат лантана LaGaO_3

YSZ – стабилизированный иттрием оксид циркония, $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$

LSM – манганит лантана-стронция, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

T – температура, °C

P_{O_2} – парциальное давление кислорода

E_a – энергия активации

R – универсальная газовая постоянная

R_p – сопротивление поляризации

NNC $_x$ – Cu-допированный никелат неодима $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

BCZ – сложный оксид состава $\text{BaCe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

LDC – оксид церия, допированный La состава $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$

CGO – сложный оксид состава $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$

GDC – сложный оксид состава $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск оптимальных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов является весьма перспективным направлением в исследовательских работах. К очевидным достоинствам ТОТЭ можно отнести высокую производительность, экологичность и возможность использования в качестве топлива как водорода, так и различных видов углеводородов [1-6]. Однако использование высоких рабочих температур (до 1000 °С) приводит к быстрой деградации мощностных характеристик ТОТЭ, в основном за счет химического взаимодействия между конструкционными материалами.

Решение данной проблемы в виде понижения рабочей температуры ТОТЭ вызывает возрастание поляризационных потерь на трехфазной границе, основной вклад в которые вносит катодный материал [7, 8]. Это связано со сложным механизмом реакции восстановления кислорода на катоде. На катоде ТОТЭ кислород реагирует с поступающими из внешней цепи электронами, превращаясь в ионы кислорода, которые мигрируют через электролит [8, 9]. Так, понижение рабочей температуры ТОТЭ с 900 до 700 °С приводит к возрастанию поляризационного сопротивления традиционного катодного материала высокотемпературного ТОТЭ на основе оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ более чем в 2000 раз [10-12]. Одним из вариантов проблемы снижения высокого поляризационного сопротивления катодного материала при снижении рабочей температуры ТОТЭ будет являться использование материалов, которые, в отличие от LSM, являются проводниками смешанного типа, обладающими как высокой электронной, так и значительной кислород-ионной проводимостью [10-12].

Высокую электронную проводимость, значительную подвижность ионов кислорода и требуемую устойчивость для использования в среднетемпературных ТОТЭ имеют сложнооксидные фазы со структурой Раддлесдена-Поппера: $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В силу особенностей кристаллической структуры, а именно, присутствие перовскитных блоков, обеспечивающих высокую электронную проводимость, и блоков со структурой каменной соли, обеспечивающих высокую кислород-ионную проводимость, ряд сложных оксидов со структурой Раддлесдена-Поппера уже аттестованы в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ [11, 13-14].

Оптимизация функциональных свойств $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ достигается замещением части ионов в позициях Ln-подрешетки ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) на катионы щелочноземельных металлов ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), что приводит к увеличению концентрации электронных дырок и, как следствие, к увеличению общей проводимости материала [15]. Анализ литературы показывает, что среди допированных фаз $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ наиболее высокие значения общей проводимости показывают Ca-допированные никелаты $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [14, 16-18]. С другой

стороны, известно, что замещение ионов Ln на ионы щелочноземельных металлов снижает ионную проводимость и спекаемость материала [19].

Необходимо отметить, что недостатком сложных оксидов $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ является их химическое взаимодействие с материалами, традиционно используемыми в качестве электролитов ТОТЭ. Появление слоев взаимодействия между катодом и электролитом может привести к разрушению электрода и снижению эффективности ТОТЭ. Ранее показано, что в ряду $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Nd, Pr) самый низкий уровень взаимодействия с электролитами $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ [19] и YSZ [20] отмечен для Ln = Nd.

Все выше сказанное определяет актуальность исследований по поиску частично замещенных на переходные металлы в Ni-позиции оксидов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. и обосновывает проведенное в настоящей работе комплексное изучение кристаллической структуры, физико-химических свойств и электрохимического поведения сложнооксидных материалов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, которые могут быть рассмотрены в качестве катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ в паре с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Получение, кристаллическая структура, физико-химические и электрохимические свойства сложнооксидных фаз $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Анализ литературы показывает, что система $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ является достаточно хорошо изученной ранее.

Сложнооксидные фазы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ принадлежат семейству фаз Раддлесдена-Поппера и имеют кристаллическую структуру типа K_2NiF_4 (рисунок 1.1), которая может быть представлена как чередование перовскитных слоев и слоев каменной соли.

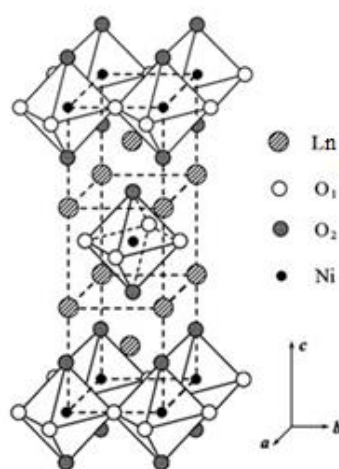


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение кристаллической структуры соединений общего состава $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Сложнооксидная система $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ была изучена авторами работ [21], где были исследованы структурные и физические свойства составов с $x = 0.0 - 0.3$ и [22], где представлены исследования образцов при $x = 0.0 - 0.6$.

В работе [21] порошки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.3$) были синтезированы по методике совместного осаждения гидроксидов. Исходные вещества Nd_2O_3 (99.99%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.97%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.97%) смешивали в агатовых барабанах планетарной мельницы стальными шарами в среде изопропилового спирта. Затем полученную гомогенную суспензию перемещали в термостойкий стеклянный стакан, в который добавляли избыточное количество водного раствора аммиака при непрерывном перемешивании. После выпаривания жидкости и последующей сушки порошков в шкафу проводили их отжиг при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 часов. Дальнейший синтез образцов состоял из двухстадийных 10-часовых отжигов при температурах 1100 и $1150\text{ }^\circ\text{C}$ с промежуточной активацией порошков в мельнице.

Рентгеновскую съемку порошковых образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в [21] проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в диапазоне углов от $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.02° и временем выдержки 5 секунд в каждой точке. Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом Ритвелда при помощи программного обеспечения *FullProf*.

Абсолютное содержание кислорода в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0 - 0.3$) в [21] определяли на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при помощи термообработки образцов в газовой смеси $10\%\text{H}_2/90\%\text{Ar}$ при 850°C до установления постоянства массы.

Термическое поведение образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ было исследовано в работах [21, 22] с использованием высокотемпературного дифрактометра HDD-2000 в интервале температур $25-800^\circ\text{C}$ в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в диапазоне углов от $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.02° и скоростью сканирования 1°мин^{-1} . Линейное расширение образцов было изучено с использованием кварцевого дилатометра и цифрового измерителя Tesatronic ТТ. Проводимость компактных образцов, полученных прессованием со связующим веществом при давлении в 6 МПа и последующим спеканием при температуре 1450°C в течении 5 часов (относительная плотность компактных образцов составляла 94-96% от теор.), измеряли четырех-контактным методом в температурном интервале $300-900^\circ\text{C}$. Для исследования электрохимических свойств в работе [21] были изготовлены композитные электроды из смеси порошков $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ и электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ в массовом соотношении 1:1 с добавлением этилового спирта и связующего вещества.

Авторы [22] для получения $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4$) использовали цитрат-нитратный метод. Смеси, состоящие из Nd_2O_3 (предварительно Nd_2O_3 отжигали при 1000°C в течении 1 часа), CaCO_3 и порошка металлического никеля растворяли в азотной кислоте. Полученные растворы высушивали до полного разложения нитратов. Образовавшиеся порошки измельчали в шаровой мельнице и прокаливали при 700°C в течение 5 часов для удаления органических веществ. Финальные отжижки проводили при 1050°C в течение 5 часов и при 1150°C в течение 5 часов с промежуточной активацией (1 час) порошков в планетарной мельнице Pulverisette-6.

Рентгенограммы порошковых образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в [22] получены на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с использованием монохроматического излучения $\text{Cu-K}\alpha$ (ширина шага 0.02° от 23 до 81°). Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом Ритвелда при помощи программного обеспечения *FullProf*.

Установлено, что граница гомогенности образцов в ряду $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ составляет $x = 0.6$ [22, 23]. Согласно результатам структурных уточнений, проведенных в работах [21-23] был сделан вывод, что с увеличением содержания кальция в ряду $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки имеют минимум

(параметр c) и максимум (параметры a , b) примерно при $x = 0.6$, что ранее наблюдалось и для рядов твердых растворов $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [24]. При дальнейшем увеличении содержания Ca наблюдалось появление примесных фаз NiO и CaO [22].

Анализ кристаллической структуры образцов $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ показывает, что они обладают орторомбической кристаллической структурой (пространственная группа $Fmmm$), которая обусловлена наличием большого количества сверхстехиометрического кислорода в их структурах [25]. Образование междуузельного кислорода в фазах Раддлсдена-Поппера объясняется тем, что подобные структуры характеризуются меньшей толщиной слоя каменной соли по сравнению с перовскитным слоем, что вызывает микронапряжения в структуре, тогда как внедрение междуузельного кислорода уменьшает эти напряжения. Частичное замещение неодима на кальций в $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ вызывает расширение слоя каменной соли, так как ионный радиус Ca^{2+} ($r = 1.18 \text{ \AA}$, [26]) больше, чем ионный радиус неодима Nd^{3+} ($r = 1.163 \text{ \AA}$, [26]) с одновременным сжатием перовскитного слоя, что приводит к повышению устойчивости всей структуры в целом и понижению содержания избыточного кислорода. Поэтому образцы $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ имеют тетрагональную кристаллическую структуру (пространственная группа $I4/mmm$). Образцы с $x = 0.4-0.6$ обладают орторомбической кристаллической структурой (пространственная группа $Bmab$).

В работе [22] показано (рисунок 1.2), что с увеличением температуры в ряду $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ параметры a и b уменьшались, а параметр c увеличивался.

В работах [21, 27] отмечается, что с увеличением допирования кальцием в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ межатомные расстояния Ni-O2 и Nd(Ca)–Nd(Ca) уменьшались, тогда как расстояния Nd(Ca)-O2 незначительно увеличивались. Так как расстояние Nd(Ca)-O2 соответствует толщине слоя $\text{Nd(Ca)}_2\text{O}_2$, то замещение неодима на кальций в структуре $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ способствует увеличению подвижности кислорода.

Значения δ для $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$, рассчитанные в работе [23] на основе термогравиметрических данных, составили 0.25(2) и 0.11(1), соответственно, иллюстрируя тенденцию к уменьшению δ с увеличением содержания Ca.

Температурные зависимости абсолютного содержания кислорода ($4+\delta$) в образцах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, рассчитанные в [22] по данным ТГА, показаны на рисунке 1.3. В интервале температур 350–400 °C содержание кислорода изменялось незначительно, и для всех образцов наблюдалось горизонтальное плато. Перегибы на кривых ТГА вызваны падением содержания сверхстехиометричного кислорода и соответствуют наличию фазового перехода от орторомбической структуры к тетрагональной.

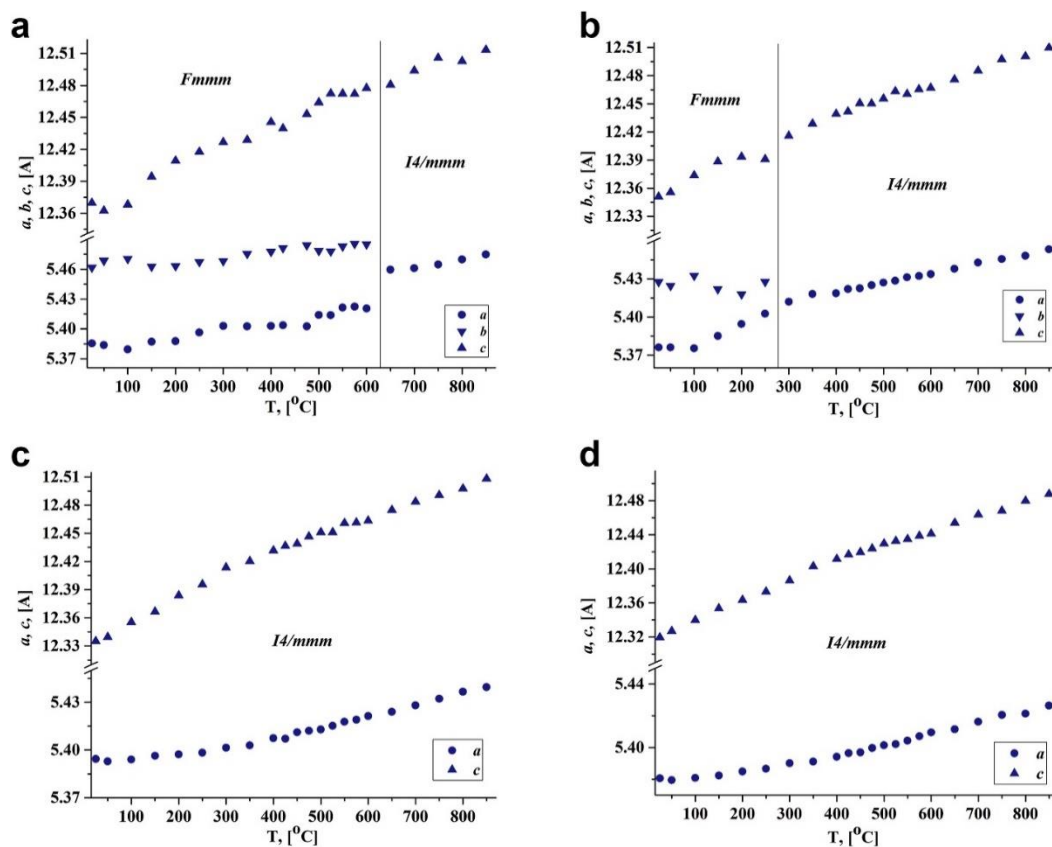


Рисунок 1.2 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для а) $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, б) $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$, в) $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ и г) $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ [22]

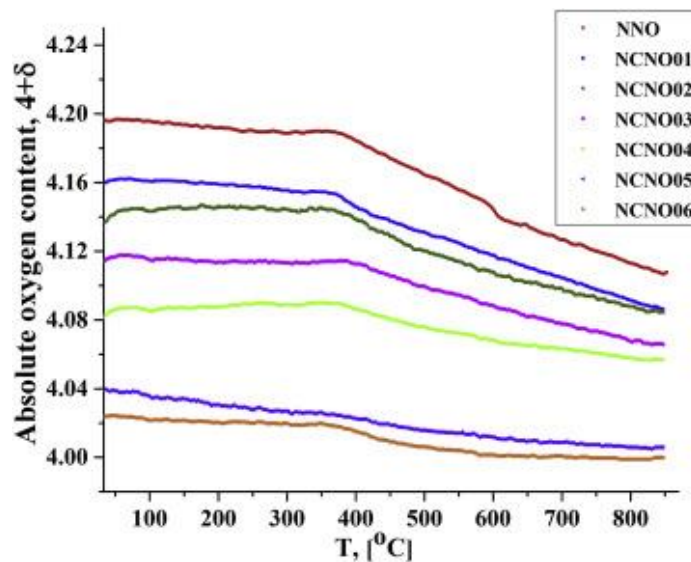


Рисунок 1.3 - Температурные зависимости абсолютного содержания кислорода в образцах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [22]

Наличие фазовых переходов может вызывать резкое изменение термического поведения материала и приводить к отслаиванию электрода. Исследования образцов $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$, проведенные в работе [21, 22] методом высокотемпературного

РФА, показали наличие структурного перехода из орторомбической в тетрагональную ($Fmmm \rightarrow I4/mmm$) фазу при температуре ~ 560 °С. Составы $Nd_{1.8}Ca_{0.2}NiO_{4+\delta}$ и $Nd_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$ обладали тетрагональной структурой во всем исследованном интервале температур. На рентгенограммах образцов $Nd_2NiO_{4+\delta}$ и $Nd_{1.9}Ca_{0.1}NiO_{4+\delta}$, приведенных в [22], снятых как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, при температурах 600 °С и 300 °С наблюдался переход ряда рефлексов из дуплетов в синглеты. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, рассчитанные по данным ВРФА, иллюстрируют наличие перехода $Fmmm \rightarrow I4/mmm$ при температурах 600 °С и 300 °С для $x = 0$ и $x = 0.1$ соответственно [22]. Выводы о наличии структурного фазового перехода для образцов $Nd_2NiO_{4+\delta}$ и $Nd_{1.9}Ca_{0.1}NiO_{4+\delta}$, сделанные в [21, 22] полностью совпадают с данными Е. Boehm с соавторами [13], которые наблюдали переход $Bmab \rightarrow I4/mmm$ в интервале температур 550–600 °С. Температурные зависимости объема элементарной ячейки имели линейный вид для всех изученных в работе [21] составов.

Значения ЛКТР для образцов $Nd_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ в работе [22], рассчитанные на основе высокотемпературных дифракционных и дилатометрических данных, полученных в режимах нагревания и охлаждения, различаются (рисунок 1.4), однако авторы отметили общую тенденцию к снижению в области низких температур и с увеличением содержания Са. Значения ЛКТР, полученные для $Nd_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$, достаточно низкие для того, чтобы было обеспечено требование термомеханической совместимости с традиционно используемыми в ТОТЭ твердыми электролитами ($\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для электролитов на основе CeO_2 и $BaCeO_3$ и $\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для электролитов на основе ZrO_2 , $LaGaO_3$, $BaZrO_3$ и $LaScO_3$ [34, 39, 41].

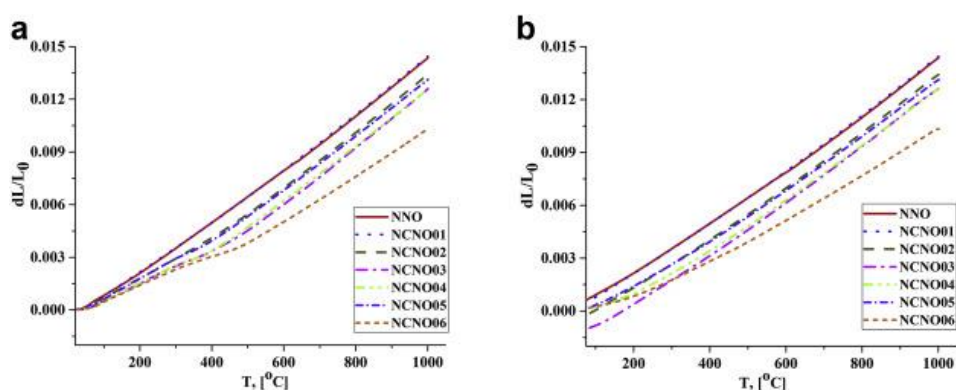


Рисунок 1.4 – Температурные зависимости относительного удлинения образцов $Nd_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ в режимах: а) нагрева; б) охлаждения [22]

При исследовании электропроводности образцов $Nd_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ было обнаружено [21], что замещение неодима на кальций в $Nd_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ приводит к увеличению

электропроводности в связи с увеличением концентрации компенсирующих электронных дырок и достигает максимума в $143 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для состава $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе (рисунок 1.5). Электрическая проводимость образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, измеренная в работе [22], увеличивалась с содержанием кальция, достигая максимума при $x = 0.4$ ($135 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $580 \text{ }^\circ\text{C}$).

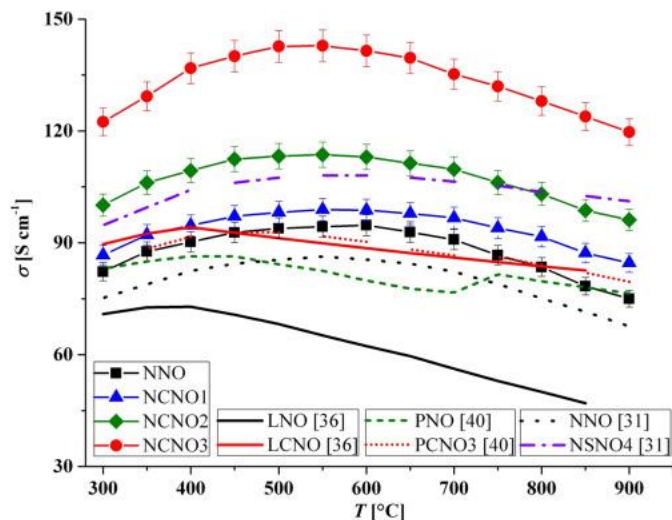


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [21]

Одним из недостатков оксидных материалов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ как катодных материалов ТОТЭ является их достаточно легкое взаимодействие с электролитными материалами. Поэтому, с одной стороны, температура спекания электродных слоев должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить хорошую адгезию и, в то же время, быть как можно более низкой, чтобы избежать химического взаимодействия с электролитом и сохранить хорошо развитую пористую структуру всех электродных слоев [28].

В работе [21] при изучении взаимодействия электродного материала состава $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ было обнаружено наличие примесных фаз после их спекания при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, что приводило к увеличению поляризационного сопротивления электродов. Однако, в целом, композитные электроды на основе основе Са-допированных никелатов, изученные в работе [21] показали в некоторой степени более удовлетворительные поляризационные характеристики по сравнению с композитными электродами на основе недопированных никелатов [24]. Так, при изучении электрохимического поведения образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ поляризационное сопротивление для электрода Nd_2NiO_4 составило [21] $0.51 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, в то время как для электрода с $x = 0.3$ поляризационное сопротивление незначительно увеличивалось, достигая $0.71 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Поляризационное сопротивление композитного электрода $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, спекенного при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$,

было равно $0.56 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, было установлено, что допирование $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ кальцием уменьшает химическое взаимодействие между электродным и электролитным материалами., поэтому в [21] был сделан вывод о том, что допированные кальцием материалы могут успешно применяться в композитных электродах.

1.2 Получение, кристаллическая структура и физико-химические свойства Cu-допированных фаз $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

С целью улучшения функциональных свойств катодных материалов возможность допирования оксидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) по Ni-подрешетке медью проводились для $\text{Ln} = \text{Nd}$ в [29], а исследования $\text{Ln} = \text{La}$ для проводились в [30-33].

$\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) получали [30] по цитрат-нитратной технологии. Стехиометрические количества предварительно отожжённого при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов оксида лантана La_2O_3 и оксиды NiO и CuO растворяли в азотной кислоте. При синтезе добавляли лимонную кислоту в соотношении 3.3:1 по отношению к $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$. Затем раствор обезвоживали при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и медленно нагревали до самосгорания осадка. Получены мелкодисперсные и однородные порошки прокаливали в течение 8 часов, при $950 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ для других составов.

Сложные оксиды $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ в [31] получали цитратно-нитратным синтезом. Высокодисперсные порошки измельчали, прокаливали при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов для удаления углеродных/органических примесей, снова измельчали и затем синтезировали при $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов.

Таблица 1.1 – Параметры элементарной ячейки, значения кислородной нестехиометрии и коэффициенты термического расширения образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) [30]

Copper content y	Space group	Cell parameters			Oxygen overstoichiometry δ at 300 K				Thermal expansion coefficient α (K^{-1})
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\delta_{\text{TGA}[1]}$	$\delta_{\text{TGA}[2]}$	δ_{iodo}	δ_{nr}	
0	Fm $\bar{3}$ mm	5,4499(3)	5,4574(3)	12,6724(5)	0.16	0.16	0.15	0.16	$13,0 \times 10^{-6}$
0.25	Fm $\bar{3}$ mm	5,4405(2)	5,4435(1)	12,7923(2)	0.16	0.13	0.13	0.14	–
0.50	Fm $\bar{3}$ mm	5,4202(1)	5,4174(1)	12,9182(1)	0.11	0.09	0.09	0.10	$12,8 \times 10^{-6}$
0.75	Fm $\bar{3}$ mm	5,3927(1)	5,3952(1)	13,0441(2)	–	0.05	0.05	0.05	
1	Bmab	5,3504(3)	5,3969(3)	13,1374(8)	–	–	0.01	0.01	$273\text{--}523 \text{ K}; 8,6 \times 10^{-6}$ $523\text{--}1173 \text{ K}; 13,8 \times 10^{-6}$

Параметры элементарной ячейки оксидов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) согласно данным работы [30] приведены в таблице 1.1. Из данных [30, 31], следует, что увеличение содержания меди в образцах $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ приводит к увеличению параметра c и небольшому уменьшению параметров a и b . Наблюдаемое изменение связано с удлинением связей $\text{Ni}(\text{Cu})\text{--O}_2$ с ростом содержания меди. Обнаруженная тенденция согласуется с данными для аналогов – никелатов лантана, допированных медью [32-34].

Из данных таблицы 1.1 видно, что кислородная сверхстехиометрия образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) согласно данным работы [30] уменьшалась с увеличением содержания меди, что было подтверждено в работе [31]. В [31] кислородная сверхстехиометрия образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ была проанализирована термогравиметрическим методом на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter, Netzsch в диапазоне температур 30–1000 °C в различных атмосферах (воздух и 50% H_2/Ar). Значения абсолютной кислородной нестехиометрии для образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при $y = 0, 0.1, 0.2$ и 0.3 составили 0.170, 0.166, 0.117 и 0.108 соответственно. Их относительное изменение при разной температуре представлено на рисунке 1.6.

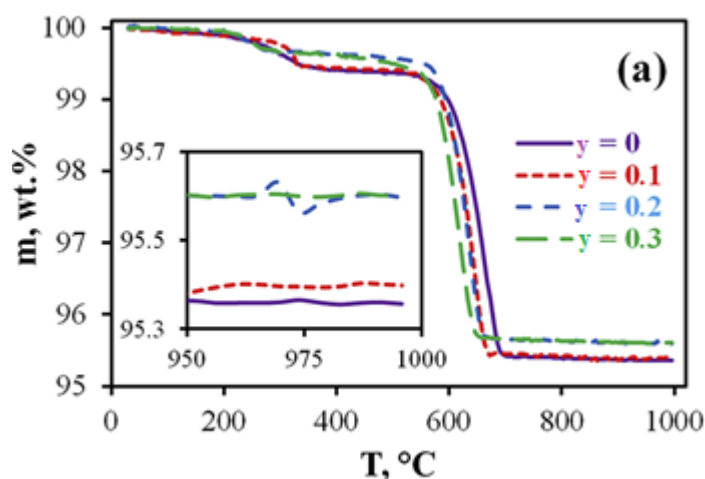


Рисунок 1.6 - Температурные зависимости потери массы $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ в атмосфере 50% H_2/Ar [30]

Электрические свойства образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ изучались четырехзондовым методом при постоянном токе с использованием регулятора Zirconia-318 в диапазоне температур 100–900 °C на воздухе [31]. Можно отметить, с увеличением допирования Cu электрические свойства материалов незначительно увеличиваются.

Измерения термического расширения образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) [31] выполнены в интервале температур 27-1000 °C при помощи дифференциального dilatометра Netzsch 402 ED. Температурные зависимости относительного расширения $\Delta L/L_0$ образцов с $y = 0.0, 0.5$ и 1.0 представлены на рисунке 1.7. Значения коэффициентов

термического расширения образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, рассчитанные из наклона этих линий, приведены в таблице 1.1.

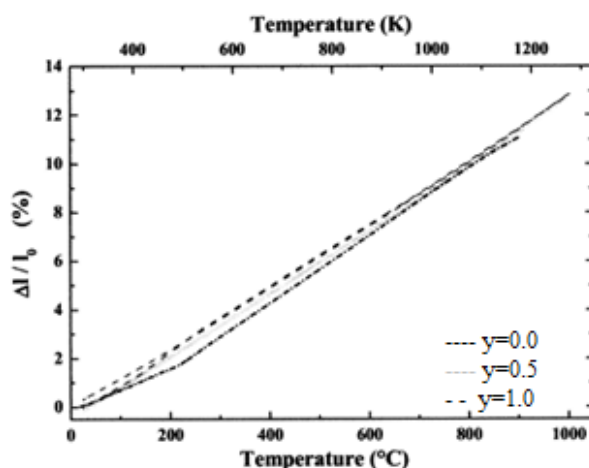


Рисунок 1.7 - Температурные зависимости относительного удлинения образцов $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при $y = 0.0; 0.5; 1.0$ [31]

Jin Lee K. с соавторами [29] синтезировали оксиды состава $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-1.0$) по методике твердофазного синтеза. Исходные реактивы Nd_2O_3 (99.9%), NiO (99.9%) и CuO (99.9%) смешивали в планетарной шаровой мельнице и полученные порошки прокаливали при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Рентгенофазовый анализ образцов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ выполняли на дифрактометре RU-200B Rigaku Co. Ltd. Было установлено, что все синтезируемые образцы $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ являлись однофазными. Полученные рентгенограммы для синтезированных образцов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-1.0$) приведены на рисунке 1.8.

Было показано [29], что кристаллическая структура $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ зависит от избыточного содержания кислорода, и сделан вывод о том, что избыток кислорода в $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ уменьшается с увеличением содержания меди выше 0.2.

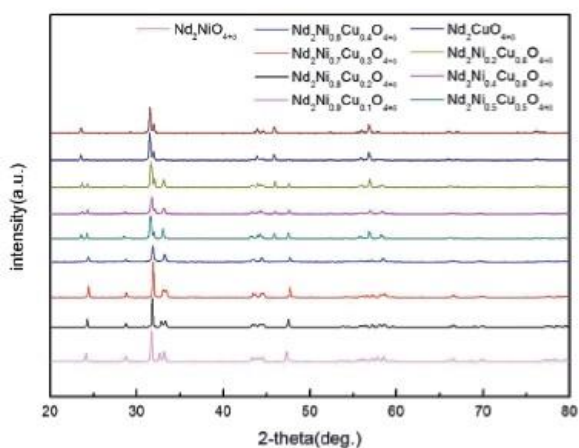


Рисунок 1.8 – Рентгенограммы образцов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [29]

При изучении электропроводности спеченных образцов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при $y = 0.0$ и 0.2 , было обнаружено [29, 35], что температурные зависимости электропроводности данных образцов имели некоторые различия (рисунок 1.9). По одной из трактовок наблюдаемые максимумы на кривых электропроводности принято объяснять наличием при высокой температуре перехода “полупроводник-металл”, и этот максимум, как видно из рисунка 1.9, больше у допированного медью образца. Этот результат позволил авторам [29] заключить, что добавление небольшого количества меди способствует повышению электропроводности исходного оксида $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

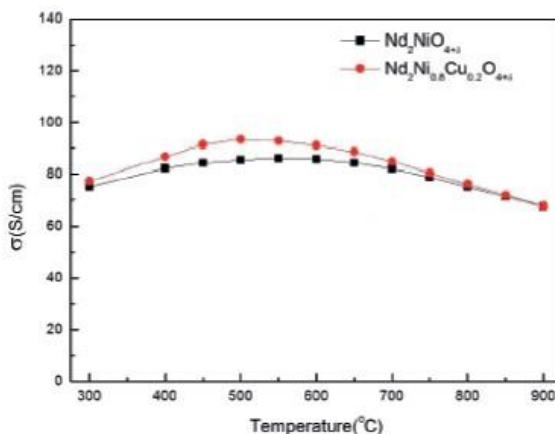


Рисунок 1.9 – Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [29]

Измерения симметричных ячеек $\text{NNC}_x|\text{GDCl}|\text{NNC}_x$ были проведены в [29] при температуре от 500 до 750 °C в атмосфере влажного воздуха. Как видно из рисунка 1.10, абсолютное значение R_p имеет тенденцию к увеличению при увеличении содержания меди. Несмотря на этот неудовлетворительный эффект, энергия активации электродных процессов (рассчитанная в координатах $\log(T/R_p) - 1/T$) уменьшается на ~ 20% при допировании медью, что указывает на то, что такие электроды могут эффективно работать при пониженных температурах. Выявленная в [29] корреляция между $\delta=f(y)$ и $R=f(y)$ свидетельствует о незначительном влиянии микроструктурных параметров электродов на их электрохимическую активность. Было показано, что образцы, допированные медью (при $y = 0.2$ и 0.3), имели высокую адгезию с электролитом при более низкой температуре (950 °C), по сравнению с той, что использовалась для спекания образцов с $y = 0$ и 0.1 .

Концентрационные зависимости поляризационного сопротивления для образцов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ показали минимум при $y = 0.2$ (0.15 Ом см² при 800 °C), что авторы объяснили увеличением содержания междузельного кислорода [29]. С другой стороны, дальнейшее добавление меди приводило к понижению проводимости и, как следствие, к

повышению поляризационного сопротивления, что связано с замедлением скоростей электрохимических реакций на электродах.

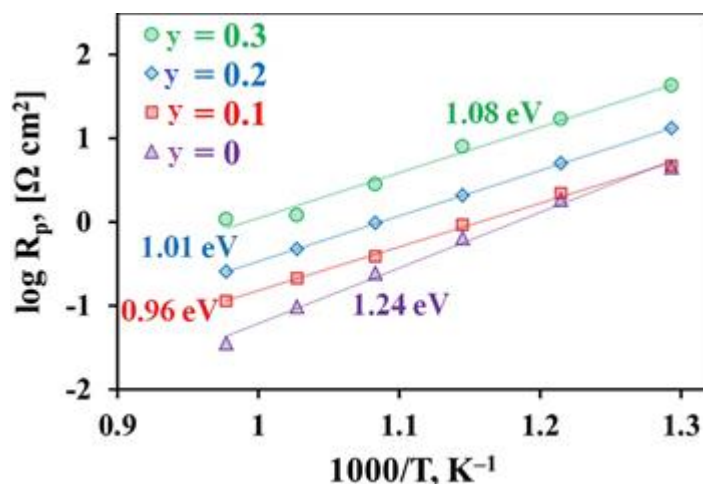


Рисунок 1.10 - Поляризационное сопротивление электродов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ симметричных ячеек в атмосфере влажного воздуха [35]

1.3 Получение, кристаллическая структура, физико-химические и электрохимические свойства $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{M} = \text{Ca, Sr}$)

При рассмотрении вариантов допирования оксида $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ необходимо отметить следующее: во-первых, допирование щелочноземельными металлами по Ln-позиции улучшает электропроводность исходного оксида за счет образования электронных дырок. Однако, как показано в [36], замещение лантана на кальций снижает ионную проводимость оксида за счет уменьшения междоузельного кислорода. Во-вторых, замещение лантана на кальций уменьшает спекаемость материала. Так как спекание является важным фактором, который может влиять на контакт между катодом и электролитом, а повышенные температуры спекания могут вызывать спекание катодных материалов или химическое взаимодействие между катодом и электролитом, то в этой связи актуальными становятся исследования по поиску частично замещенных на переходные металлы по Ni -позиции кальций-допированных оксидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, что может улучшить как их спекаемость, так и их ионную проводимость. Эффекты замещения по обеим подрешеткам приводят к изменениям в структуре кристаллической решетки, влияют на спекаемость материала, электрические и электрохимические свойства.

Ранее были изучены образцы состава $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [34, 37-39]. В работах [34, 37] порошки состава $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.1 - 0.3$) синтезировали с помощью цитрат-нитратного метода. В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Предварительно La_2O_3 отжигали при температуре 1000 °C в течение 8 часов. Стехиометрические количества La_2O_3 и нитраты металлов растворяли

в разбавленной азотной кислоте при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Затем к смеси добавляли лимонную кислоту в соотношении 1:1 по отношению к общей сумме ионов металлов. Полученный раствор нагревали на водяной бане при температуре 80 °С с образованием вязкого геля. После пиролиза смеси порошок измельчали в агатовой ступке, который прокачивали при 750 °С в течение 6 часов. Штапики каждого состава прессовали с использованием полиэтиленгликоля в качестве связующего вещества при давлении приблизительно 115 МПа, а затем спекали при температуре 1000-1250 °С в течение 6 часов для получения плотных образцов для измерения электропроводности.

Рентгенофазовый анализ образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ в [37] проводили на дифрактометре Rigaku D в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении. Расчеты кристаллической структуры выполняли методом Ритвелда с использованием программы *FullProf*. Было установлено, что все изученные в [37] составы $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.1 - 0.3$) являлись однофазными, структура образцов может быть проиндексирована как тетрагональная в рамках пространственной группы *I4/mmm*.

Гилев с соавторами [34] провели исследования термического поведения образцов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$. Образцы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при $x = 0.2$; $y = 0.0$ и $x = 0.4$; $y = 0.1$ были получены путем пиролиза цитрат–нитратных композиций. Высокотемпературные исследования образцов выполняли при помощи высокотемпературной рентгенографии на воздухе в диапазоне температур 30 – 1000 °С с использованием высокотемпературной приставки НТК 1200N Anton Paar, установленной на дифрактометре Maxima XRD-7000. Уточнение кристаллической проводили по методу Ритвелда в программном пакете FullProf.

Было установлено, что полученные в работе [34] образцы при $x = 0.2$; $y = 0.0$ и $x = 0.2$; $y = 0.0$ являются однофазными, во всем исследованном температурном интервале у образцов не зафиксировано наличия фазовых переходов. На рисунке 1.11 представлены температурные зависимости уточненных параметров элементарной ячейки для всех исследованных в работе [34] образцов.

По результатам структурного уточнения авторы работ [34, 37] сделали вывод, что с увеличением допирования медью в ряду $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ параметры элементарной ячейки *a* и *b* уменьшались, а параметр *c* увеличивался. Кроме того, допирование медью приводило к уменьшению длин связи Ni/Cu-O1 и La-O2 и увеличению длин Ni/Cu-O2, La/Ca-O1 и La/Ca-O2, что было связано с тем, что объем ячейки уменьшался с увеличением содержания меди.

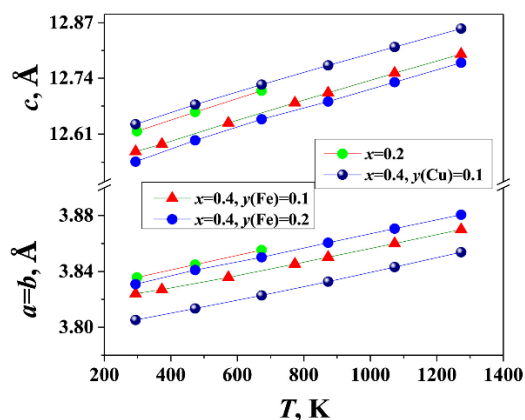


Рисунок 1.11 - Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe}/\text{Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ [34]

Температурные зависимости кислородной нестехиометрии в образцах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [34] определяли методом термогравиметрического анализа на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC в интервале температур 30 – 1000 °C на воздухе. Значения абсолютной нестехиометрии были получены как из термогравиметрических данных, так и из данных окислительно-восстановительного титрования солью Мора. Избыток двухвалентного железа титровали дихроматом калия. Конечную точку титрования определяли потенциометрически на автомате для титрования Аквилон (АТР-02). Определенные двумя методами значения δ хорошо согласуются между собой. Значения δ для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$, рассчитанные в работе [34], составили 0.12(2) и 0.04(1), соответственно.

Температурные зависимости содержания кислорода на воздухе в образцах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ по данным [34] представлены на рисунке 1.12. Из рисунка видно, что содержание кислорода для изученных образцов мало зависит от температуры.

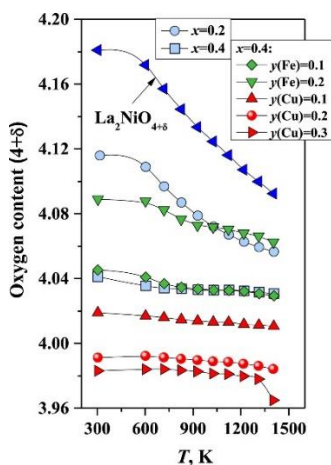


Рисунок 1.12 - Температурные зависимости содержания кислорода на воздухе для $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe}/\text{Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ [34]

Для исследования химической совместимости в работе [37] смесь порошков $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и электролита LSGM в массовом соотношении 1:1 прессовали в гранулы и спекали при различных температурах в течение 4 часов. Как видно из рисунка 1.13, на рентгенограмме смеси $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ +LSGM рефлексов других фаз, кроме исходных - $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ и LSGM - обнаружено не было, что свидетельствует о химической совместимости между ними.

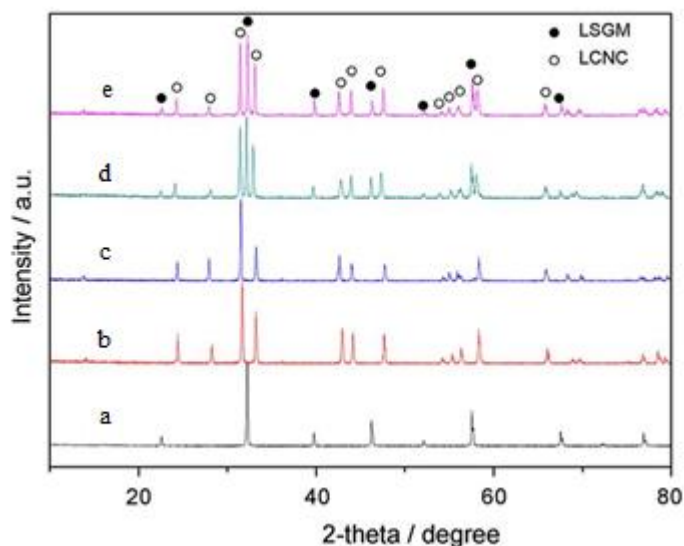


Рисунок 1.13 – Рентгенограммы: а) LSGM; б) $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$; в) $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$; д) $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ +LSGM; е) $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ +LSGM [37]

Авторами [37-39] было доказано теоретическое предположение о спекаемости материала. Как и ожидалось, допирование медью увеличило спекаемость образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$. При увеличении содержания меди от $y = 0.0$ до 0.3 температура спекания уменьшилась от 1350 до 1000 °С. Керамические образцы $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ с плотностью около 95% от теоретических значений получили при температурах 950 , 900 , 900 и 850 °С для составов с $y = 0.0$, 0.1 , 0.2 и 0.3 соответственно.

Было показано [38], что поляризационное сопротивление уменьшалось с увеличением содержания меди. Образец $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ имел самое низкое сопротивление поляризации с электролитом YSZ, которое достигало значения 0.099 Ом*см² при 800 °С и 1.45 Ом*см² при 650 °С (рисунок 1.14). Типичные графики Найквиста для симметричных ячеек, измеренных в [38] при 800 °С, приведены на рисунке 1.15. Каждый спектр состоит из одной вогнутой дуги. Дуга значительно уменьшается с увеличением содержания меди, демонстрируя уменьшение поляризационного сопротивления, что согласуется с исследованиями [37].

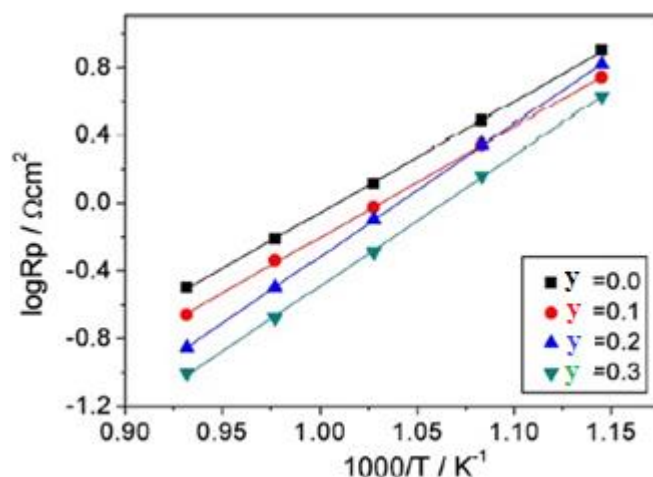


Рисунок 1.14 – Температурные зависимости поляризационного сопротивления $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [38]

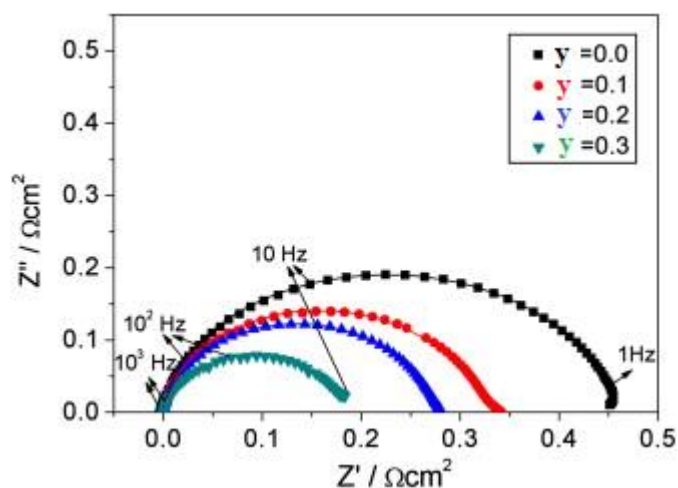


Рисунок 1.15 - Спектры импеданса симметричных ячеек $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_4/\text{LSGM}/\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_4$, измеренные при 800 °C [38]

Было предположено [39], что уменьшение поляризационного сопротивления с увеличением содержания меди связано с увеличением параметров ячейки вследствие допирования. Большее расстояние от соседних слоев каменной соли может способствовать проникновению поглощенного кислорода в решетку и образованию междоузельного кислорода. Это может снизить энергию образования кислородных вакансий и привести к снижению поляризационного сопротивления по сравнению с недопированным составом, что будет свидетельствовать об улучшении электрохимической активности катода. Что и было доказано при исследовании катодов $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ [40]. Значения R_p на электролите SDC составили 0.055, 0.096, 0.184, 0.404, 1.068 $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$ для состава с $y = 0$ и 0.047, 0.093, 0.163, 0.35, 1.061 $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$ для состава с $y = 0.1$ при температурах 800, 750, 700, 650, 600 °C соответственно.

Вольт-амперные характеристики, полученные в [38], для ячеек Ni-GDC/LDC/LSGM/La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-y}Cu_yO₄ с $y = 0.0$ и $y = 0.3$ показаны на рисунке 1.16. Ячейка с $y = 0.3$ имеет значительно лучшие характеристики, чем с $y = 0$, и достигает максимального значения выходной мощности 380 мВт*см⁻² при 800 °С. Авторы предполагают, что при использовании более тонкого слоя электролита LSGM ожидается гораздо более высокая удельная мощность, так как высокое сопротивление, в основном, обеспечивается электролитом, толщина которого ~300 мкм.

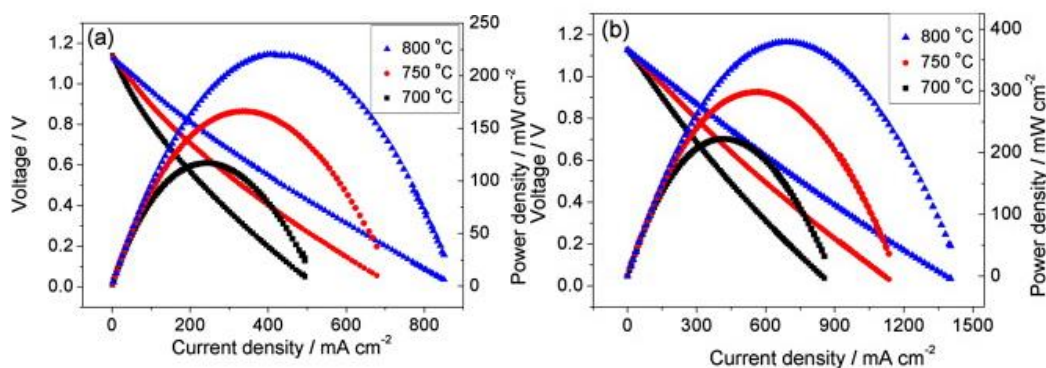


Рисунок 1.16 - Вольт-амперные характеристики ячеек Ni-GDC/LDC/LSGM/La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-y}Cu_yO₄: a) $y = 0.0$ и b) $y = 0.3$ [38]

Влияние температуры припекания электрода La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.7}Cu_{0.3}O_{4+δ} на его поляризационные характеристики показана на рисунке 1.17 [38]. Высокая температура спекания приводила к низкой пористости электрода и уменьшению удельной площади его поверхности, что, очевидно, неблагоприятно для электродной реакции. С другой стороны, чрезмерно низкая температура спекания может привести к плохому контакту между частицами или между электродом и электролитом, что приведет к большому поляризационному сопротивлению электрода [40]. Оптимальная температура спекания для образцов с $y = 0.0, 0.1, 0.2$ и 0.3 составляет 950, 900, 900 и 850 °С соответственно.

Температурные зависимости общей электропроводности образцов La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+δ} ($y = 0.1-0.3$) показаны на рисунке 1.18. Так как ионная проводимость La₂NiO₄ во много раз меньше, чем его же электронно-дырочная проводимость [41, 42], то измеренную в работе [38] суммарную электрическую проводимость образцов можно рассматривать как электронную проводимость. Электропроводность всех составов сначала увеличивалась с повышением температуры, проходя через максимум около 450 °С, а затем уменьшалась. В изотермических условиях, проводимость увеличивалась, очевидно, с увеличением содержания меди. Для образца с $y = 0.3$ проводимость достигала 150-160 См*см⁻¹ в диапазоне температур от 600 до 800 °С. Таким образом, авторами [38] был сделан

вывод, что сложные оксиды $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, являются перспективными материалами для катодов среднетемпературных ТОТЭ.

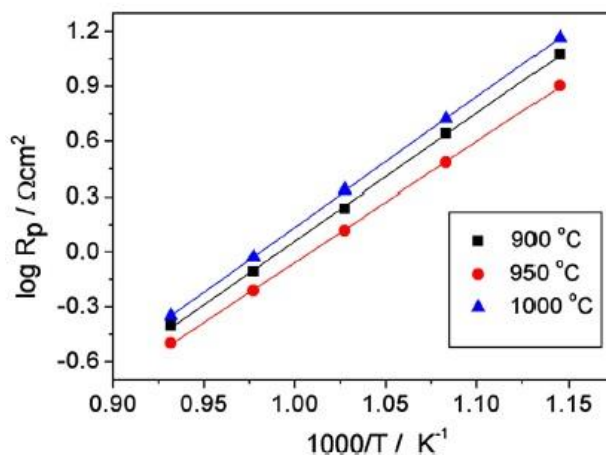


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости поляризационного сопротивления $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ [38]

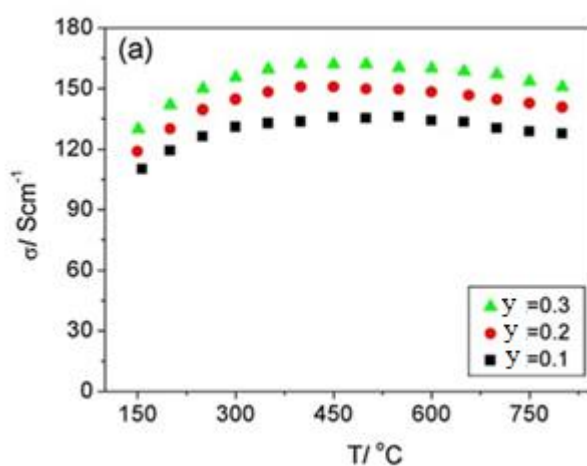


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости электропроводности $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [38]

Согласно данным [37] значения коэффициентов термического расширения (КТР) $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, как показано в таблице 1.2, увеличивались с увеличением содержания меди. Это позволило авторам сделать вывод, что катод $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ проявляет наиболее удовлетворительную термическую совместимость с традиционными электролитными материалами ТОТЭ.

Н. Chaker и др. [43] исследовали влияние допирования катионами переходных металлов на структурные, микроструктурные и электрические свойства $\text{NdSrNi}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$). В работе [43] показано, что увеличение проводимости $\text{NdSrNi}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$ с увеличением содержания меди происходит за счет увеличения плотности носителей заряда

($Ni_{Ni}=h^*$) в результате частичного замещения Ni^{2+} на Cu^{2+} в решетке $Nd_2NiO_{4+\delta}$ для достижения зарядовой нейтральности [44, 45].

Таблица 1.2 – Значения коэффициентов термического расширения ($\cdot 10^{-6}$, K^{-1}) для $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0; 0.25; 0.5; 0.75$) [43]

Samples	TEC ₅₀₋₈₅₀
$La_{1.7}Ca_{0.3}CuO_{4-\delta}$	15.4
$La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.25}Cu_{0.75}O_{4-\delta}$	15.2
$La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.5}Cu_{0.5}O_{4-\delta}$	14.9
$La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4-\delta}$	14.4
8YSZ (ZrO_2 with 8 mol% Y_2O_3)	10.7
LSGM ($La_{0.9}Sr_{0.1}Gd_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$)	11.8
CGD ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$)	13.2

В работе [46] образцы $Nd_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) были приготовлены методом пиролиза ацетатных растворов. Исходные ацетаты неодима, стронция, меди и никеля имели чистоту $> 99.9\%$. Все реагенты растворяли в дистиллированной воде. Приготовленные растворы перемешивали до получения однородной смеси и сжигали в печи. Рентгенофазовый анализ образцов $Nd_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) проводили на дифрактометре PANalytical X'pert PRO Philips в Cu- K_α излучении в диапазоне $30-50^\circ$ с использованием программы X'pert Highscore plus software.

Рентгенограммы образцов $Nd_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ при $y = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5$, полученные в работе [46] соответствуют орторомбическому $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Результаты РФА показывают, что образцы с $y > 0.5$ состоят из фаз никелата, купрата и $Sr_4Cu_6O_{10}$, а концентрация основной никелатной фазы уменьшается с увеличением содержания меди. На рисунке 1.19 представлены зависимости уточненных параметров элементарной ячейки образцов $Nd_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$. Из рисунка видно, что параметры a и c увеличивались в зависимости от содержания меди в $Nd_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$, при этом параметр c увеличивался в большей степени. Такое изменение объясняется наличием эффекта Яна-Теллера, вызванным присутствием катиона Cu^{2+} [44]. По данным [47, 48] величина степени окисления иона Ni в $Nd_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ принимает значения +2 и +3. Частичное замещение Ni^{3+}/Ni^{2+} ($r(Ni^{3+})/r(Ni^{2+})=5.6/6.9$ нм [6] на большее количество Cu^{3+}/Cu^{2+} ($r(Cu^{3+})/r(Cu^{2+})=6.8/7.3$ нм [6] при тетрагональной симметрии приводит к увеличению параметра c .

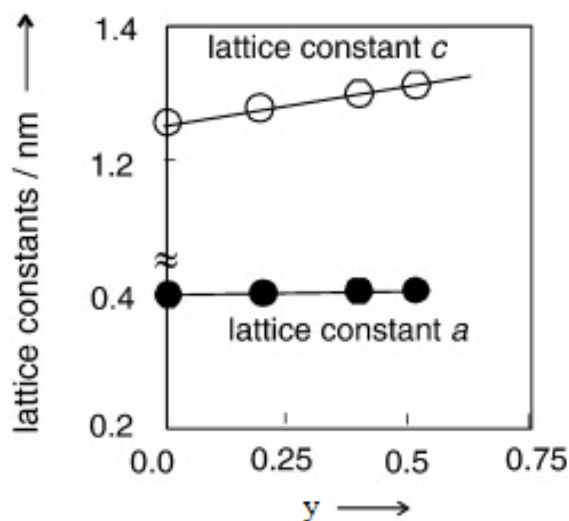


Рисунок 1.19 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки для $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [46]

Также в работе [46] отмечено, что размер кристаллитов всех изученных составов увеличивался от 215(9) до 262(8) нм с увеличением содержания меди. Присутствие легирующей добавки способствовало росту зерен. С увеличением содержания меди также наблюдалось незначительное увеличение плотности образцов $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\rho_{\text{отн.}} = 95.47 - 95.97\%$). Как известно [49], это связано с быстрым спеканием электродов за счет добавления меди.

Измерения электропроводности на образцах $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ в [46] проводили на постоянном токе в температурном интервале 27 – 700 °С со скоростью 11 °С в минуту, каждая температурная точка выдерживалась в течение 30 минут.

Электросопротивление образцов $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) измеряли четырехзондовым методом с помощью управляемого компьютером источника тока Keithley 6221 и нановольтметра 2182А [50]. Электрохимические исследования на симметричных ячейках



$\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{4+\delta}/\text{CGO}/\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{4+\delta}$ выполняли методом импедансной спектроскопии с использованием управляемого компьютером электрохимического интерфейса Solartron 1255В FRA и Solartron SI 1287 в зависимости от температуры (500–700 °С) и парциального давления кислорода (0.1–21 кПа) [50]. Гранулометрический состав катодного материала $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) определяли с использованием анализатора размера частиц NanoPhox Symphatec [50].

Исследования электропроводности $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ показали [46], что максимальным значением при всех измеренных температурах обладал состав при $y = 0.4$. Сначала проводимость увеличивалась с увеличением температуры, достигая максимума $25.7 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $640 \text{ }^\circ\text{C}$ и затем уменьшалась. Увеличение проводимости за счет частичного замещения никеля на медь ($y = 0.25$) также было зарегистрировано для Pr_2NiO_4 [51, 52]. Максимальное значение проводимости для $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при $y = 0.4$ объясняется оптимальным соотношением изолированных пар смешанной валентности ($\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$) и количеством мобильных носителей заряда.

Содержание кислорода в образцах $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при комнатной температуре в работе [50] определяли с помощью йодометрического титрования. Значения абсолютной кислородной нестехиометрии в $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ составили: $\delta = 0.11(1)$ для $y = 0.0$; $\delta = 0.08(1)$ для $y = 0.2$; $\delta = 0.04(1)$ для $y = 0.4$ и $\delta = 0.01(1)$ для $y = 0.5$. Полученная концентрационная зависимость δ указывает на уменьшение содержания междоузельного кислорода с увеличением содержания меди, что хорошо согласуется с выводами о том, что частичное замещение Ni^{2+} на Cu^{2+} приводит к уменьшению общего содержания кислорода в соединениях Ln_2NiO_4 [33, 47, 48, 50, 54].

Температурные зависимости поляризационного сопротивления для всех составов $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) согласно результатам, полученным в [50], приведены на рисунке 1.20. Наименьшее значение R_p по сравнению с другими ячейками во всем температурном диапазоне измерений наблюдалось для ячейки с $y = 0.4$: $0.20(4) \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что поляризационное сопротивление уменьшается от 0.5 до $0.20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при частичном замещении никеля на медь в $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ с $y = 0.0$ до $y = 0.6$.

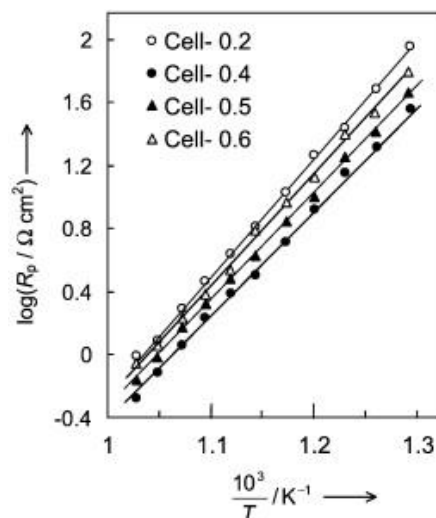


Рисунок 1.20 – Температурные зависимости поляризационного сопротивления образцов $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [50]

С целью анализа химической совместимости катода $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ и электролита $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_1$ порошки указанных оксидов были в работе [54] смешаны в различных массовых отношениях (10, 30 и 50%) и отожжены при двух температурах, 1150 °C и 1300 °C, в течение 5 часов на воздухе. Рентгенограммы, представленные на рисунке 1.21, иллюстрируют отсутствие химического взаимодействия между $\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, так как никаких дополнительных пиков не наблюдалось. Эти результаты демонстрируют, что изученные в [54] катод и электролит химически совместимы, по крайней мере, в условиях отжига, использованных в этом исследовании.

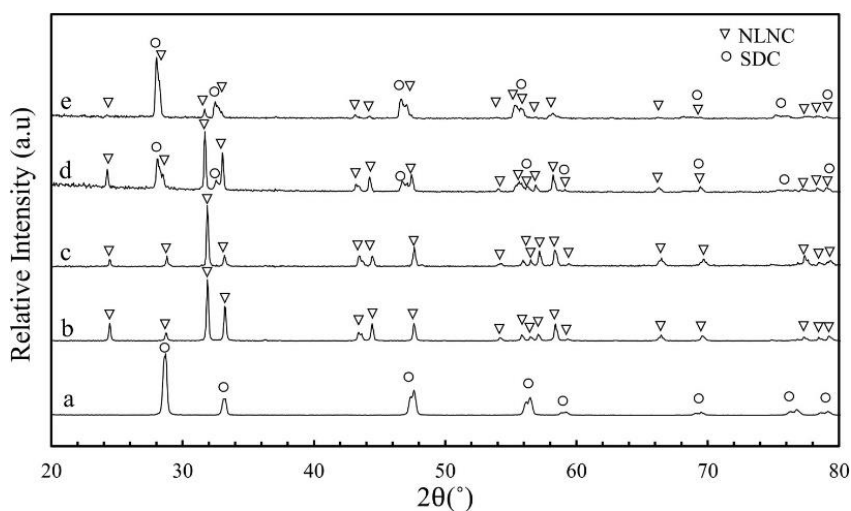


Рисунок 1.21 - Рентгенограммы а) $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC), б) $\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ (NLNC), прокаленного при 1000 °C, в) $\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$, спеченного при 1300 °C, г) смеси 50% $\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ +50% $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, прокаленной при 1150 °C в течение 5 часов, е) смеси 50% $\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ +50% $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, прокаленной при 1300 °C [54]

2 Постановка задачи работы

Как показывает обзор литературы, сложнооксидные фазы со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) привлекают внимание исследователей благодаря комплексу функциональных физико-химических свойств, которые обуславливают их потенциальное использование в качестве катодных материалов для среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов с электролитами на основе LSGM, CeO_2 и $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ и целого ряда других твердых электролитов [21].

Существенный недостаток оксидов $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ – это их химическое взаимодействие с электролитами ТОТЭ. Появление слоев взаимодействия между катодом и электролитом может привести к снижению электрохимической активности системы и также к отслоению электрода. В ряду $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$), самый низкий уровень взаимодействия с YSZ [20] и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ [19] зарегистрирован для $\text{Ln} = \text{Nd}$. При рассмотрении вариантов замещения Nd в $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ следует отметить, что электроды из $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, разработанные в [21], имели сопоставимую или даже лучшую электрохимическую активность, чем электроды из $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [44]. Сравнение поляризационных характеристик показало, что замещение части ионов Nd на Ca улучшает химическую совместимость электрода и электролита без ухудшения электрохимической активности [21]. С другой стороны, известно, что замещение РЗЭ щелочноземельными металлами снижает ионную проводимость и спекаемость материала [36].

В ряде исследований показано, что замещение части ионов Ni на Cu приводит к увеличению общей электропроводности и улучшению электрохимических характеристик электродов при определенном содержании меди (обычно при 0.2 – 0.4) в рядах $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [30, 33], $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ [13, 29, 52].

Поэтому актуальными становятся исследования по поиску частично замещенных на переходные металлы в Ni-позиции оксидов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, что может улучшить как их ионную проводимость, так и спекаемость. Эффекты замещения по обоим подрешеткам приводят к изменениям в структуре кристаллической решетки, влияют на спекаемость материала, электрические и электрохимические свойства.

В связи с вышесказанным перед настоящим исследованием была поставлена цель по изучению возможности Cu-допирования в Ni-позиции оксида $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ и выявлению факторов, влияющих на функциональные и электрохимические свойства полученных оксидных материалов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- синтез сложных оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) методом пиролиза глицерин-нитратных композиций;

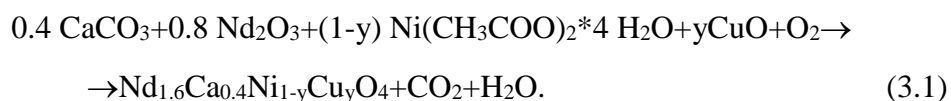
- фазовая аттестация образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) методом порошковой рентгеновской дифракции;
- уточнение кристаллической структуры образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$) методом полнопрофильного анализа Ритвелда;
- определение абсолютного содержания кислорода в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$) на воздухе методом прямого восстановления в токе водорода;
- исследование высокотемпературного поведения образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ методами термогравиметрии ($y = 0.0-0.3$) и высокотемпературного рентгеновского анализа ($y = 0.0 - 0.3$);
- исследование термического расширения $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$) на воздухе методом дилатометрии;
- исследование температурных зависимостей общей электропроводности $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.3$) на воздухе четырех-зондовым методом;
- изучение химической совместимости оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.2; 0.4$) с оксидными материалами, традиционно используемыми в ТОТЭ в качестве электролитных, методом контактных отжигов;
- исследование распределения частиц по размерам оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) методом лазерного светорассеяния;
- измерение удельной поверхности образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) методом тепловой десорбции азота;
- определение коэффициента диффузии кислорода в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) методом температурно-программируемого изотопного обмена;
- измерение поляризационного сопротивления катодов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.1; 0.3$) в паре с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках.

3 Методика эксперимента

3.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов

Синтез сложных оксидов состава $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) проводили по глицерин- нитратной технологии.

Для приготовления образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ в качестве исходных реагентов использовали карбонат кальция CaCO_3 (квалификация ос. ч.), оксид неодима Nd_2O_3 (квалификация ч. д. а.), ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (квалификация х. ч.), оксид меди CuO (квалификация ч. д. а.). Для удаления адсорбированных влаги и газов карбонат кальция CaCO_3 предварительно прокаливали при $500\text{ }^\circ\text{C}$, оксид неодима Nd_2O_3 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, оксид меди CuO при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Азотную кислоту HNO_3 (квалификация ос. ч.) использовали для растворения исходных реагентов. Глицерин (квалификация ч. д. а.) применяли в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Необходимые количества исходных веществ рассчитывали по уравнению реакции (3.1) с образованием сложного оксида, углекислого газа CO_2 и воды H_2O :



Стехиометрические количества CaCO_3 , Nd_2O_3 и CuO растворяли в разбавленной азотной кислоте, а $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – в дистиллированной воде. Полученные растворы смешивали и перемещали в фарфоровую чашку, куда затем добавляли органический компонент в соотношении 1:1 к количеству азотной кислоты.

Количество глицерина необходимое для пиролиза, рассчитывали из реакции взаимодействия органического компонента с нитрат-ионами с образованием N_2 , углекислого газа CO_2 и воды H_2O :



Температуру, развивающуюся в процессе пиролиза, измеряли ИК-термометром Testo 835. Прибор позволяет определять температуру до $2000\text{ }^\circ\text{C}$ с погрешностью ± 2 град.

Полученную смесь выпаривали в чашке до сухого остатка. Далее проводили термообработку двумя способами. При первом способе образцы последовательно отжигали на воздухе последовательно в пять стадий при температурах 1000 и $1100\text{ }^\circ\text{C}$ с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. При втором способе полученные после пиролиза порошки, сначала отжигали на воздухе при $600\text{ }^\circ\text{C}$, а затем при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость нагрева/охлаждения печи составляла 200 град час^{-1} . На финальной стадии время отжига образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) достигало 90 часов.

Полученные таким образом порошки $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$) прессовали под давлением $40-60$ атм в штапики при помощи гидравлического пресса. Спекание

образцов проводили в диапазоне температур 1280-1500 °С в течение 12 часов. Скорость нагрева/охлаждения печи составляла 100 град час⁻¹.

3.2 Методика рентгеновских исследований

Методика рентгеновских дифракционных исследований на кристаллических образцах основана на использовании формулы Вульфа-Брэгга (3.3):

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (3.3)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения луча относительно семейства плоскостей, n – порядок отражения ($n = 1$), λ – длина волны падающего излучения.

Рентгеновские данные необходимые для определения фазового состава образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) получали на воздухе при $T = 25$ °С на дифрактометре ДРОН 6 в Cu-K α излучении ($\lambda_1 = 1.540510$ и $\lambda_2 = 1.54422$ Å, $I_1/I_2 = 0.497$, плоский графитовый монохроматор). Съёмку рентгенограмм проводили в интервале углов $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ с шагом 0.04° и выдержкой 1 сек в точке.

Идентификацию фаз осуществляли при помощи программных пакетов *fppeak* и *MainMenu*. Уточнение параметров кристаллической структуры однофазных образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда [55] при помощи программного пакета *FullProf Suite*.

Высокотемпературные рентгеновские исследования образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) в температурном интервале 25-680°С проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV в Co-K α_1 -излучении в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ со скоростью съёмки 2.0°мин^{-1} и с шагом 0.02° . Параметры элементарной ячейки образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ рассчитывали при помощи программы *Celref*.

3.3 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения

Измерения относительного удлинения спечённых образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) с увеличением температуры проводили в температурном интервале 25–1000 °С на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH в лаборатории твёрдооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН на воздухе в режимах нагрев/охлаждение со скоростью нагрева и охлаждения 5 град мин⁻¹.

Изобарический линейный коэффициент термического расширения, определяли из наклона экспериментальных зависимостей $L/L_0 = (T)$ в соответствии с уравнением (3.4):

$$ЛКТР = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right), \quad (3.4)$$

где L_0 – длина образца при комнатной температуре, L – текущее изменение длины образца. Погрешность измерения изменения длины образца составляет 0.01 мкм.

Первоначальную длину образца (L_0) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Дилатометрический метод исследований заключается в измерении зависимости относительного удлинения образца от температуры. Принципиальная схема дилатометра DIL 402 C приведена на рисунке 3.1. Образец зажимается в ячейке дилатометра между штоком – 5 и инертной прокладкой – 13. Шток соединен с индуктивным датчиком перемещения, который регистрирует и передает компьютеру изменение длины образца.

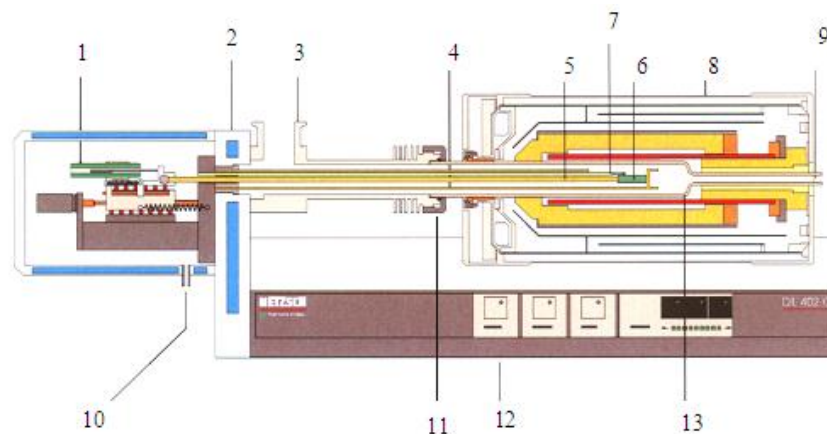


Рисунок 3.1 – Схема дилатометра DIL 402 C: 1 – датчик перемещения, 2 - термостатируемый корпус, 3 – вакуумный фланец, 4 – держатель образца, 5 - толкатель, 6 – образец, 7 – термопара, 8 – печь, 9 – выход газа на анализ, 10 – вход газа, 11 – фиксирующая гайка, 12 – основание дилатометра, 13 – вакуумная алюминиевая труба

3.4 Методика измерения электропроводности

Измерение проводимости компактных образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в воздушной среде в интервале температур 200 - 900 °С. Токовые и потенциальные зонды на образцах (рисунок 3.2) организовывали из платиновой проволоки диаметром 0.2 мм. Для улучшения контакта на место соединения зондов с образцом наносили мелкодисперсную платиновую пасту, которую припекали при 900 °С.

Блок-схема установки для измерения электропроводности (ИВТЭ УрО РАН) представлена на рисунке 3.3. В измерительной головке (рисунок 3.4) основной конструкции является тефлоновый усеченный цилиндр - 1. На нем установлены массивные медные блоки - 2, 4 (держатели). Удержание образца осуществляет подвижный блок - 2, на оси которого находится стальная пружина - 3. Благодаря большой теплоемкости блоков обеспечивается плавное изменение температуры на образце. В качестве нагревателя используется длинный медный стержень - 7, припаянный к горячему блоку - 4, что обеспечивает хороший тепловой контакт между ними. Стержень - 7 выводится из криостата и находится в непосредственном контакте с окружающей средой. Нагреватель и горячий блок находятся

в пенопластовой оболочке - 9.

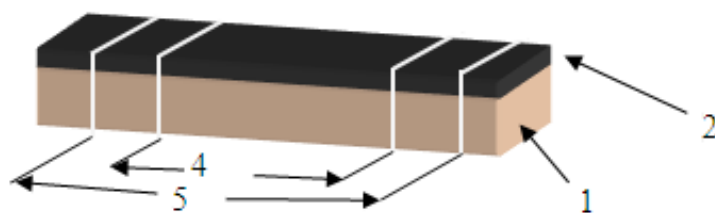


Рисунок 3.2 – Образец для измерения сопротивления электрода четырехзондовым методом: 1 – подложка, 2 – исследуемый электрод, 4 – потенциальные зонды, 5 – токовые зонды

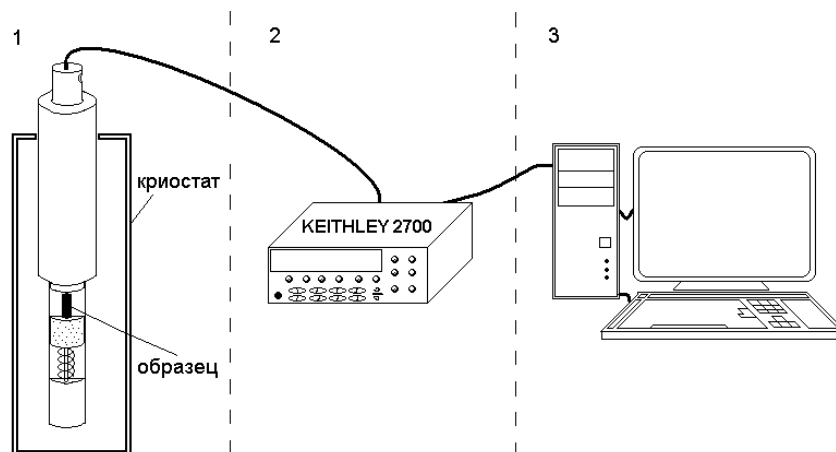


Рисунок 3.3 – Блок-схема установки для измерения электропроводности: 1 – измерительная головка и криостат, 2 – измерительный блок (мультиметр), 3 – вычислительный блок (компьютер)

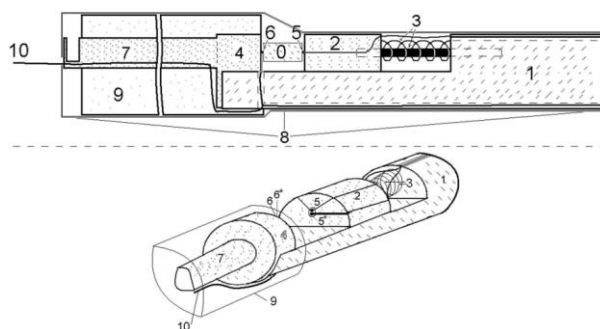


Рисунок 3.4 – Измерительная головка установки для измерения электропроводности

Для преобразования аналоговых сигналов с датчиков используется мультиметр Keithley2701. Цифровые данные по шине Ethernet с мультиметра передаются на компьютер. Методика использования мультиметра Keithley2700 описана в инструкции к прибору [56]. Вычислительный блок состоит из персонального компьютера ПК с установленным специализированным программным обеспечением ExceLINUX фирмы Keithley.

Погрешность измерений в области малых сопротивлений ($\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) может достигать порядка 5%, а в области низких температур не превышает 0.05%.

По полученным экспериментальным данным определяли удельное сопротивление ρ по формуле (3.5):

$$\rho = R \frac{S}{L}, \quad (3.5)$$

где R – сопротивление образца (Ом), S – площадь поперечного сечения образца (м^2), L – длина образца (м).

Электропроводность σ рассчитывали по формуле (3.6):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (3.6)$$

Энергию активации проводимости рассчитывали по следующему уравнению (3.7):

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp \left[\frac{Ea}{RT} \right], \quad (3.7)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

3.5 Методика измерения содержания кислорода в образцах

Определение содержания кислорода в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) проводили методом термогравиметрии.

Установка для термогравиметрического анализа состоит из весов непрерывного взвешивания, печи, приборов, регистрирующих температуру, и программируемого регулятора температуры. На рисунке 3.5 показана схема термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH. Для регистрации изменений массы образца используются аналитические электронные весы, к которым при помощи платинового подвеса присоединен тигель с исследуемым веществом. Температуру в печи контролируют при помощи термопары и регулируют микропроцессорным регулятором Zirconia 318. Газовые атмосферы с различным содержанием кислорода в данной установке задаются, используя кислородный насос на основе стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония, размещенный в высокотемпературном электролизере и смеси следующих газов: кислород, воздух, аргон, азот, диоксид углерода, пары воды. Контроль давления кислорода вне посредственной близости от образца осуществляется с помощью кислородного датчика, на основе стабилизированного оксида циркония YSZ.

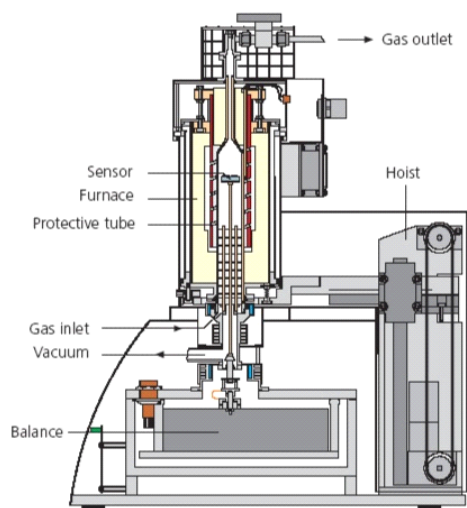


Рисунок 3.5 – Схема термовесов Netzsch STA 409 PC

Метод определения содержания кислорода в образцах состоит в измерении относительного изменения массы образца как функции внешних условий (от температуры). Величина $\Delta\delta$ (изменение нестехиометрии) связана с регистрируемым изменением массы при переходе от начальных условий к текущим, по уравнению (3.8):

$$\Delta\delta = \frac{\Delta g * M}{g_0 * M_0}, \quad (3.8)$$

где Δg – изменение массы при переходе от начальных условий к текущим, g_0 – масса оксида при начальных условиях, M – молекулярная масса оксида исследуемого оксида, M_0 – атомная масса кислорода.

Важнейшим моментом при анализе кислородной нестехиометрии является переход от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной. Для этого необходимо знать хотя бы одно значение абсолютной нестехиометрии δ в конкретных условиях, лежащих внутри интервала исследованных температур. Данное значение абсолютного содержания кислорода в исследуемых оксидах определяли методом полного восстановления образцов в токе 50% H_2/Ar . непосредственно в термогравиметрической установке. Продуктами восстановления являлись металлы и простые оксиды элементов, которые не восстанавливаются в водороде до металлов. Расчет абсолютной нестехиометрии образцов осуществляли по формуле (3.9):

$$\delta_T = \frac{M_{I_{моль}}}{15.9994} - \frac{m_T * M_{восст}}{m_{восст} * 15.9994} \quad (3.9)$$

где $M_{I_{моль}}$ – молекулярная масса оксидов исследуемого оксида, $M_{восст}$ – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления, m_T – масса нестехиометрического оксида на воздухе при температуре T , $m_{восст}$ – масса образца после восстановления при температуре T , 15.9994 – атомная масса кислорода.

На основе полученных термогравиметрических данных проводили расчеты экспериментальной величины абсолютной нестехиометрии оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при всех исследованных температурах по формулам (3.8) и (3.9).

3.6 Методика исследования совместимости катодных материалов с электролитами

Исследование химической совместимости катодных материалов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.2; 0.4$) с электролитами $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ изучали методом контактных отжигов.

Оксиды $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ синтезировали из карбоната церия $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$, оксида самария Sm_2O_3 , оксида неодима Nd_2O_3 . Для расчета состава предварительно определяли потери на прокаливании, прокалив исходные компоненты при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Исходные оксиды и карбонат взвешивали согласно предварительно рассчитанным навескам, затем гомогенизировали в пластиковом барабане стальными шарами в изопропиловом спирте в планетарной мельнице RITSCH в течение 40 минут. Прокаливание проводили при температурах 950 и $1050\text{ }^\circ\text{C}$ по 10 часов.

Порошки электролитов получали по описанным ранее способам: $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ [57] и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [58] методом твердофазного синтеза и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [59] цитратно-нитратным методом. Порошок электролита $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ синтезировали по керамической технологии в три этапа из Bi_2O_3 (х.ч.) и Y_2O_3 (ч.д.а) активацией реагентов и продуктов в планетарной мельнице. Предварительный отжиг проводили при температуре $770\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, а окончательный в два 1-часовых этапа при температурах 800 и $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Порошки катодного материала и электролита смешивали в массовом соотношении 1:1 и перетирали в среде этилового спирта. Далее полученные смеси отжигали последовательно при температурах 1000 и $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 часов на каждой стадии. Электродные смеси с $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ отжигали при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 часов. После каждой стадии отжига смеси рентгенографировали (условия съемки - воздух, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, дифрактометр ДРОН 6 в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении). Идентификацию фаз, присутствующих в смеси, осуществляли при помощи программных пакетов *fppeak* и *MainMenu*.

3.7 Методика анализа распределения частиц по размерам

Анализ распределения частиц по размерам исследуемых оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) выполняли на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. В основе измерения на данном приборе лежит метод лазерного светорассеяния.

Схема расположения фотосенсоров с широким углом охвата (60 градусов) дает возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне.

Для исследования образцы помещали в устройство для пробоподготовки, где они диспергировались при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости произведен расчёт распределения частиц по радиусам.

3.8 Методика измерения удельной поверхности

Для оценки величины удельной поверхности порошков $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$), использовали метод тепловой десорбции азота на автоматическом анализаторе поверхности и пористости SoftSorbi-II ver.1.0. Данные аналитические приборы предназначены для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В основу расчёта удельной поверхности в приборах серии Sorbi положен метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

3.9 Методика измерения поляризационных характеристик

Для исследования электрохимических характеристик электродов изготавливали ячейки с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ толщиной около 1 мм с нанесенными с обеих сторон симметрично двухслойными электродами. Функциональный слой состава $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0, 0.1$ и 0.3) наносили толщиной 30 мкм. Припекание слоев проводили при температуре 1150 °С, 2 часа для образцов $y = 0.0, 0.1$ и 1000 °С, 2 часа для образца с содержанием меди $y = 0.3$. Для улучшения токосъема в измерительной ячейке прижимной конструкции поверх функционального слоя наносили слой оксидного коллектора состава $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3 + 3$ масс. % CuO толщиной 30 мкм. Припекание коллекторного слоя проводили при 900 °С, 2 часа для всех электродов. Спекающая добавка в составе коллектора позволила снизить температура его припекания ниже таковой для функциональных слоев, что позволило сохранить их микроструктуру и созданную трехфазную границу.

Поляризационное сопротивление электродов измерялось методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0.01 Гц - 300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 20 мВ. Измерения проводили в лаборатории твёрдооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН.

Регистрация каждого импедансного спектра завершалась измерением полного сопротивления электрохимической ячейки постоянному току. В качестве токосъемов применялись платиновые сетки с размером ячеек 0.5*0.5 мм, которые поджимались к электродам. Каждая из сеток контактировала с двумя токовыводами из платиновой проволоки, что позволило реализовать четырехпроводную схему подключения ячейки к импедансметру и исключить импеданс токоподводов из полного импеданса системы. Исследования проводились в температурном диапазоне 500-850°C в воздушной среде. Обработка импедансов проводилась в программе Z-View.

Поляризационное сопротивление рассчитывали по следующей формуле:

$$R_{\eta} = \frac{(R_{dc} - R_{hf})S}{2}, \quad (3.10)$$

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

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

3.10 Методика потенциометрического титрования

Абсолютное значение нестехиометрии сложных оксидов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0-0.4$) рассчитывали из значений среднего заряда z 3d-переходных металлов (Ni, Cu). Абсолютное содержание кислорода определяли методом окислительно-восстановительного (потенциометрического) титрования. Данный метод пригоден для исследования сложных оксидов, в состав которых входит один (или несколько) элементов, способных менять свою степень окисления.

В настоящей работе в качестве окислителя использовали стандартный раствор дихромата калия. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, платиновый – в качестве индикаторного электрода. Перед проведением титрования образцы предварительно прокаливали 12 часов при температуре 1100 °C для достижения равновесного содержания кислорода в сложных оксидах на воздухе.

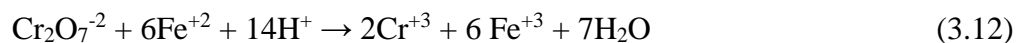
Рабочий раствор дихромата калия готовили из фиксанала $K_2Cr_2O_7$ (квалификация ос. ч.) растворением в дистиллированной воде.

Навеску сложного оксида определяли по рассчитанной массе соли Мора. Чтобы исключить выделение кислорода при растворении образцов в атмосферу, порошки предварительно продували аргоном. Сложный оксид вместе с солью Мора растворяли в 6М растворе HCl в среде аргона. После чего проводили безиндикаторное потенциометрическое

титрование стандартным раствором 0.1н $K_2Cr_2O_7$. Взаимодействие можно описать химической реакцией:



Затем избыток соли Мора титруется 0,1н раствором бихромата калия:



Конечную точку титрования фиксировали потенциометрически с использованием автоматического титратора Аквилон АТП-02 [60, 61]. Определение кислородной нестехиометрии проводили в 5 параллелях.

Значение величины абсолютной кислородной нестехиометрии δ рассчитывали по формулам (3.13) и (3.14) для $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$:

$$z = \frac{\left(\frac{m_{c.M.}}{M_{c.M.}} - 0,001(N*V)\delta_{дих}\right)M_{окс}}{(n_{Ni}+n_{Cu})m_{окс}} + 2 \quad (3.13)$$

$$\delta = 4 - \frac{3n_{Nd} + 2n_{Ca} + z(n_{Ni} + n_{Cu})}{2}, \quad (3.14)$$

где $M_{окс}$ - молекулярная масса оксида $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$, $N_{дих}$ - нормальность раствора $K_2Cr_2O_7$, $V_{дих}$ - объем дихромата калия в точке эквивалентности, $m_{окс}$ - навеска оксида $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$, $m_{c.M.}$ - навеска соли Мора, $M_{c.M.}$ - молярная масса соли Мора, n_{Nd} , n_{Ca} , n_{Ni} , n_{Cu} - содержание элемента в оксиде.

3.11 Методика определения коэффициента диффузии

Измерение коэффициента диффузии кислорода проводили методом температурно-программируемого изотопного обмена (Институт Катализа СО РАН). Эксперимент проводили в проточном реакторе для образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0-0.4$). В экспериментах использовали измельченные образцы (фракции 0.25–0.5 мм, масса 50 мг). Фракции готовили путем прессования порошков в гранулы при давлении 500 МПа с использованием небольшого количества изопропанола в качестве связующего компонента с последующей сушкой при комнатной температуре, затем измельчали и просеивали с использованием сеток 0.5 мм и 0.25 мм.

Образцы загружали в трубчатый кварцевый реактор. Расход газа контролировали регулятором массы потока (ООО "Кварта", Россия). Температура в ходе экспериментов по предварительной обработке и изотопному обмену контролировали и измеряли прибором Miniterm. Все образцы предварительно обрабатывали при 700 °С в течение 30 минут в потоке He + 1% O₂ (скорость потока 25 мл/мин). Измерения проводили в диапазоне температур 50-800 °С со скоростью нагрева 5 °С в минуту в He + 1% C¹⁸O₂ (расход 25 мл мин⁻¹).

Выходную газовую смесь анализировали с помощью спектрометра SRS UGA 200 (Stanford Research Systems, США) с использованием программного обеспечения UGA.

Расчет коэффициента диффузии ионов кислорода (D^*) был выполнен путем анализа полученных температурных зависимостей мольных долей атомов ^{18}O и молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ согласно кинетическим уравнениям в соответствии с моделью, описанной в [62].

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Фазовая и структурная аттестация $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Для выявления факторов, влияющих на стабильность электродов из оксидного материала $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, методом пиролиза глицерин-нитратных композиций был получен ряд образцов с различным содержанием Cu-допанта: при $y = 0.0 - 0.4$ с шагом 0.1.

При синтезе образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ методом пиролиза цитрат-нитратных композиций непосредственно во время пиролиза были измерены максимальные температуры реакции горения (T , °C), значения которых приведены в таблице 4.1. Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод, что максимальные температуры реакции горения при синтезе $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ лежат в интервале 560-650 °C, а линейной зависимости температуры пиролиза от содержания допанта не наблюдается.

Максимальная температура пиролиза при синтезе $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ повышалась с увеличением концентрации Cu. В то же время были измерены близкие значения температуры для композиций $y = 0.2$ и $y = 0.3$. Этот факт, вероятно, является результатом двух факторов. Как известно, добавление органического компонента в реакционную смесь необходимо для комплексообразования с целью равномерного распределения катионов металлов в растворе, что позволяет избежать разделения компонентов на последующих стадиях синтеза. С одной стороны, наблюдается увеличение стабильности комплексов за счет увеличения содержания меди, так как ионы Cu^{2+} создают более стабильные глицераты, чем ионы Ni^{2+} . Константа стабильности комплекса глицерата с ионами Cu^{2+} при 25 °C согласно [59] равна $\lg K_1 = 21$, а с ионами Ni^{2+} $\lg K_1 = 0.25$ [63]. С другой стороны, при увеличении содержания оксида меди в смеси исходных компонентов для ее растворения требуется более высокое содержание азотной кислоты, повышается кислотность среды и, следовательно, снижается стабильность глицератных комплексов.

Изучение явления термохимического генерирования зарядов [64, 65] при синтезе $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) выполняли при помощи измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1. Исследование проводили из водного раствора, содержащего нитраты металлов и стехиометрическое количество 10 масс % раствора поливинилового спирта (квалификация ч. д. а.). Измерения проводили с момента начала нагрева полученных растворов до их самовозгорания или до полного остывания смеси после пиролиза. Результаты были получены в виде зависимостей изменения напряжения от времени процесса. По результатам исследования, было установлено, что формирования зарядов при синтезе $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) не происходит.

Данные порошковой рентгеновской дифракции образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ синтезированных при 1100 °C, свидетельствуют об образовании гомогенных оксидных

материалов в интервале составов $y = 0.0 - 0.3$. При $y > 0.3$ в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ наблюдается присутствие примесной фазы CuO .

Установлено, что на воздухе при $25\text{ }^\circ\text{C}$ оксиды $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$), принадлежащие к фазам Раддлесдена-Поппера со структурой типа K_2NiF_4 , обладают орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа $Bmab$). Результаты структурного уточнения, полученные методом полнопрофильного анализа Ритвелда: параметры элементарной ячейки, коэффициенты заполнения катионных позиций, координаты атомов и факторы сходимости, для однофазных образцов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Температурные характеристики пиролиза, кристаллоструктурные параметры, длины связей и значения абсолютной кислородной нестехиометрии $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$)

	0.0	0.1	0.2	0.3				
y	0.0	0.1	0.2	0.3				
t	0.890	0.889	0.887	0.885				
$T, ^\circ\text{C}$	411(2)	566(2)	648(2)	646(2)				
$a, \text{Å}$	5.3285(2)	5.3194(1)	5.3089(2)	5.2975(2)				
$b, \text{Å}$	5.3874(2)	5.3844(1)	5.3808(2)	5.3739(2)				
$c, \text{Å}$	12.2723(4)	12.3174(3)	12.3638(4)	12.4326(4)				
S	0.011	0.012	0.013	0.014				
$V, \text{Å}^3$	352.30(2)	352.79(2)	353.19(2)	353.93(2)				
$\rho_{\text{pz}}, \text{г см}^{-3}$	6.966	6.965	6.966	6.961				
$\rho, \text{г см}^{-3}$	6.688	6.624	6.562	6.643				
$\rho, \%$	96.0	95.1	94.2	95.4				
$z(\text{Nd}/\text{Ca})$	0.3609(1)	0.3608(1)	0.3608(1)	0.3607(1)				
$z(\text{O2})$	0.175(1)	0.177(1)	0.178(1)	0.179(1)				
B_{ov}	0.8(1)	0.8(1)	0.9(1)	0.8(1)				
$\text{Nd}/\text{Ca}-\text{Nd}/\text{Ca}$	3.415(2)	3.430(2)	3.442(2)	3.464(2)				
$\text{Ni}/\text{Cu}-\text{Nd}/\text{Ca}$	3.165(1)	3.165(1)	3.164(1)	3.165(1)				
$\text{Ni}/\text{Cu}-\text{Ni}/\text{Cu}$	3.7887(1)	3.7844(1)	3.7795(1)	3.7730(1)				
$L, \text{Å}$								
$\text{Ni}/\text{Cu}-\text{O1x4}$	1.8944(1)	1.8922(1)	1.8897(1)	1.8865(1)				
$\text{Ni}/\text{Cu}-\text{O2x2}$	2.14(1)	2.17(1)	2.20(1)	2.22(1)				
$\text{Nd}/\text{Ca}-\text{O1x4}$	2.550(1)	2.554(1)	2.556(1)	2.561(1)				
$\text{Nd}/\text{Ca}-\text{O2x4}$	2.728(1)	2.731(1)	2.734(1)	2.731(1)				
$\text{Nd}/\text{Ca}-\text{O2x1}$	2.29(1)	2.27(1)	2.26(1)	2.26(1)				
R_{Br}	4.28	3.50	3.39	6.79				
R_{f}	4.11	2.90	2.80	5.52				
R_{exp}	13.96	4.56	4.37	17.0				
R_{wp}	17.8	11.0	10.4	21.1				
R_{p}	12.6	8.62	8.25	15.7				
χ^2	1.63	5.81	5.66	1.55				
δ	0.07(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.00(1)				
$T_{\text{ф.п.}} (\text{O} \rightarrow \text{T}), ^\circ\text{C}$	400	300	300	400				
$T (50\% \text{H}_2/\text{Ar}), ^\circ\text{C}$	670	611	548	439				
	Т интервал, $^\circ\text{C}$							
	190-500	620-700	190-500	550-670	190-500	520-570	190-410	410-480
$-\Delta H, \text{Дж г}^{-1}$	175.0	15.6	115.7	23.4	107.3	13.1	136.9	14.8

Рентгенографическую плотность в таблице 4.1 рассчитывали по формуле (4.1):

$$\rho_{pz} = \frac{4M}{0.6023V} \quad (4.1)$$

где M – молярная масса соответствующего сложного оксида, V – объём элементарной ячейки.

Экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм однофазных образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) приведены на рисунке 4.1.

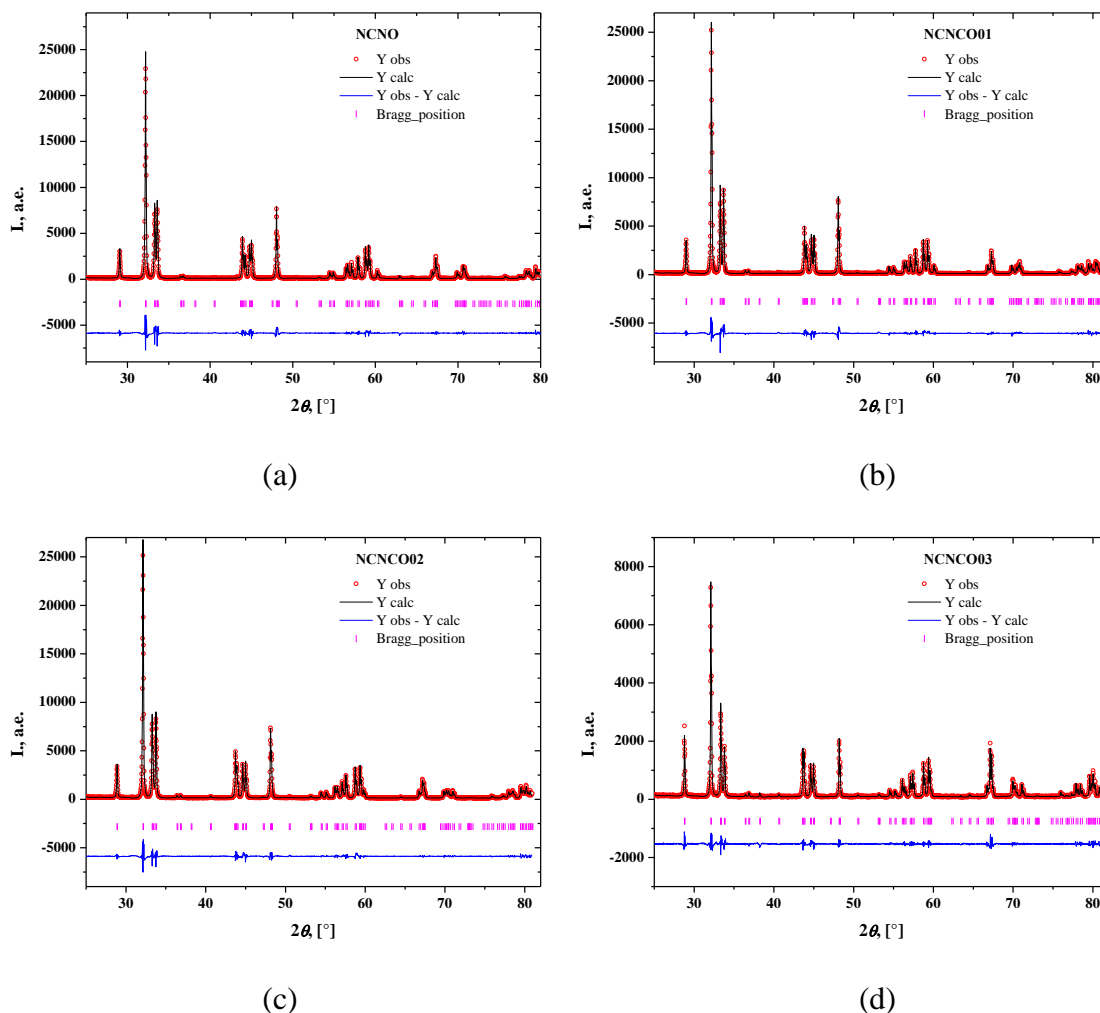


Рисунок 4.1 – Экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм: $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_4$ (a), $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ (b), $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ (c), $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_4$ (d) [66]

Как видно из таблицы 4.1, фактор толерантности Гольдшмидта t , являющийся критерием устойчивости перовскитной структуры [67], для оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ находится в диапазоне 0.885 – 0.890, что соответствует образованию орторомбической структуры перовскита за счет вращения октаэдров Ni/CuO_6 . Замещение иона Ni^{2+} большим по размеру ионом Cu^{2+} ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69\text{\AA}$, $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56\text{\AA}$, $r(\text{Cu}^{2+}) = 0.73\text{\AA}$ [26]) приводит к расширению слоев $[(\text{Ni}/\text{Cu})\text{O}_2]^{2-}$, что увеличивает разницу между толщиной перовскитного слоя и слоя каменной соли [33]. Это в конечном итоге дестабилизирует структуру и приводит к пределу растворимости ряда твердых растворов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ при $y =$

0.35.

Анализ концентрационных зависимостей параметров (рисунок 4.2) и объема элементарной ячейки (рисунок 4.3) в ряду $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ демонстрирует увеличение объема элементарной ячейки, как и ожидалось, из-за разницы ионных радиусов. Параметры a , b немного уменьшились, однако параметр c увеличился, что обусловлено образованием удлиненного октаэдра $\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_6$ вместо октаэдров NiO_6 .

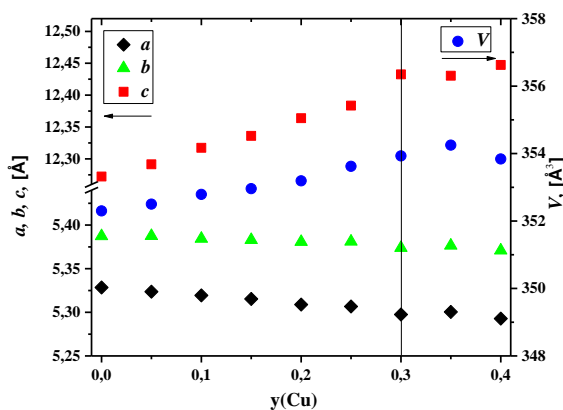


Рисунок 4. 2 - Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) [66]

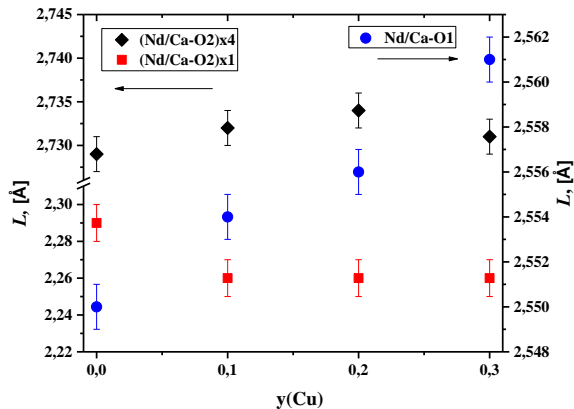


Рисунок 4.3 - Концентрационные зависимости длин связей Nd/Ca-O в ряду $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) [66]

В таблице 4.1 и на рисунке 4.3 и 4.4 приведены значения выбранных длин связей, рассчитанных по методу Ритвелда. В орторомбической структуре оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ катионы, занимающие позиции Nd/Ca, координируются четырьмя ионами O1 и пятью ионами O2, в то время как октаэдрическая координационная сфера катионов в позициях Ni/Cu состоит из четырех ионов O1 и двух ионов O2. В исследуемом ряду наблюдалось увеличение межатомных расстояний Nd/Ca-O1, Nd/Ca-Nd/Ca и Ni/Cu-O2, уменьшение межатомных расстояний Ni/Cu-O1, (Nd/Ca-O2)x1, постоянство

длины связи (Nd/Ca-O2)x4.

Полученные результаты показывают, что длина связи Ni/Cu-O1, соответствующая параметру a , уменьшилась (рисунок 4.4), а длина связи (Nd/Ca-O2)x4, соответствующая параметру b , осталась почти постоянной (рисунок 4.3). Параметр c - это сумма удвоенного расстояния (Nd/Ca-O2)x1, удвоенного расстояния Ni/Cu-O2 и расстояния Nd/Ca-Nd/Ca. По мере увеличения межатомных расстояний Nd/Ca-Nd/Ca и Ni/Cu-O2 наблюдается небольшое уменьшение межатомного расстояния (Nd/Ca-O2)x1, что приводит к общему увеличению параметра c .

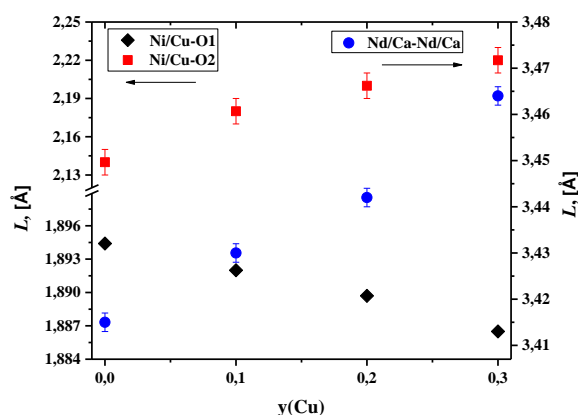
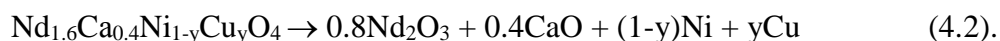


Рисунок 4.4 - Концентрационные зависимости длин связей Ni/Cu-O и Nd/Ca-Nd/Ca в $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) [66]

Из данных полного восстановления образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) в атмосфере 50% H_2/Ar . чистого водорода были рассчитаны значения абсолютной нестехиометрии δ на воздухе, исходя из уравнения реакции (4.2):

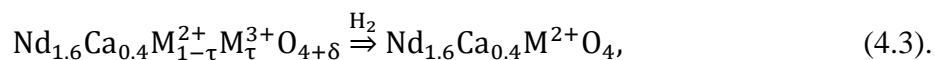


Метод ТГА по сравнению с методом йодометрического титрования оказался более надежным для определения δ -значений [13]. Циклы нагрева/охлаждения проводились сначала на воздухе, а затем в атмосфере 50% H_2/Ar . Целью предварительного нагревания пробы в воздухе было удаление адсорбированных газов. Полученные значения абсолютной нестехиометрии приведены в таблице 4.1, из которой можно сделать вывод, что допирование образцов медью приводит к снижению абсолютной кислородной сверхстехиометрии по сравнению с недопированным образцом $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$. Результаты, полученные методом ТГА и методом потенциометрического титрования, не согласуются между собой. Так как в данных окислительно-восстановительного титрования нет воспроизводимости.

Снижение абсолютного содержания кислорода в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

($y = 0.0 - 0.3$) с увеличением Cu-допирования можно объяснить акцепторным действием катионов меди, что приводит к снижению средней степени окисления катионов никеля.

Кривые ДСК для образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ приведены на рисунке 4.5. Из представленных зависимостей видно, что восстановление образцов происходило в два этапа (4.3) и (4.2):



где τ - содержание M^{3+} ($M = Ni, Cu$), связанное со значением δ как $\delta = \tau / 2$ [31].

Полученные данные (рисунок 4.6, таблица 4.1) показывают, что термическая стабильность изученных образцов снижается при допировании медью.

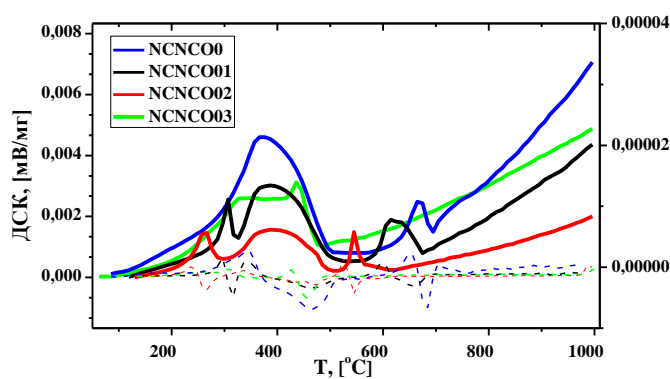


Рисунок 4.5 - Кривые ДСК для образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) в 50% H_2/Ar [66]

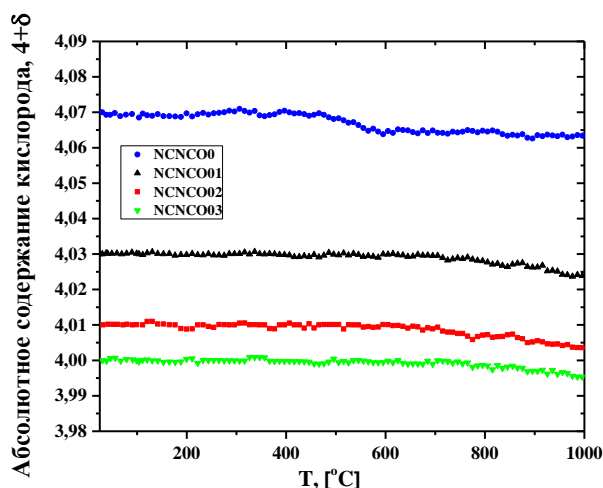


Рисунок 4.6 - Температурные зависимости абсолютного содержания кислорода на воздухе по данным ТГА для образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) [66]

На основе рассчитанных значений абсолютной кислородной нестехиометрии и полученных экспериментальных термогравиметрических данных проведены расчеты

величины абсолютного содержания кислорода в исследуемых оксидах в диапазоне температур 25-1000 °С. Полученные результаты представлены на рисунке 4.6.

Из рисунка 4.6 видно, что изученные составы $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.2$) остаются сверхстехиометричными по кислороду во всем изученном температурном интервале, образец с содержанием меди $y = 0.3$ при высокой T становится дефицитным по кислороду.

Для образца с $y = 0.0$ содержание кислорода постоянно от 25 °С до приблизительно 400 °С, в интервале температур 400 - 600 °С наблюдался постепенное уменьшение абсолютного содержания кислорода вследствие выхода из решетки сверхстехиометрического междуузельного кислорода. Для образцов, допированных медью, выделение кислорода наблюдалось только при температурах выше 700 °С. Как известно из литературы [60], наблюдаемое поведение стехиометрических слоистых оксидов обусловлено появлением кислородных вакансий в слоях перовскита.

Согласно данным ВРФА оксиды $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) при температурах 300..400 °С испытывают структурный переход из орторомбической структуры в тетрагональную ($Bmab \rightarrow I4/mmm$). Вывод о существовании данного структурного перехода согласуется с исследованием [21], где аналогичный переход для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ наблюдали при температурах 450 °С соответственно.

4.2 Исследование функциональных свойств $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

4.2.1 Изучение термического расширения

Исследование высокотемпературного поведения оксидных материалов имеет весьма важное значение с точки зрения их практического применения в качестве конструкционных материалов для ТОТЭ [9].

Как отмечалось ранее в работах [37, 38], допирование медью увеличивает спекаемость образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$. В настоящей работе этот вывод подтвержден: при увеличении содержания меди в $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ от $y = 0.0$ до 0.4 температура спекания керамических образцов уменьшилась от 1500 до 1280 °С.

Согласно данным высокотемпературной рентгенографии, при повышении температуры оксиды $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ претерпевали фазовый переход первого рода, сопровождающийся изменением структуры от орторомбической к тетрагональной $Bmab \rightarrow I4/mmm$. В качестве примера на рисунке 4.7 приведены экспериментальные рентгенограммы для образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$, полученные на воздухе в интервале температур 25-450 °С.

На рисунке 4.8 изображены рентгенограммы образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ в

выбранном угловом диапазоне: $2\theta = 42.0^\circ - 46.0^\circ$. Изменение формы рефлексов на рисунке 4.8 отвечает изменению кристаллической структуры образцов. При 25-250 °С рефлексы (024) и (204), соответствующие орторомбической пространственной группе *Bmab*, образуют дублет. При температуре 300 °С рефлексы этого дублета сливаются, образуя видимый узкий синглет (114), соответствующий тетрагональной решетке *I4/mmm*.

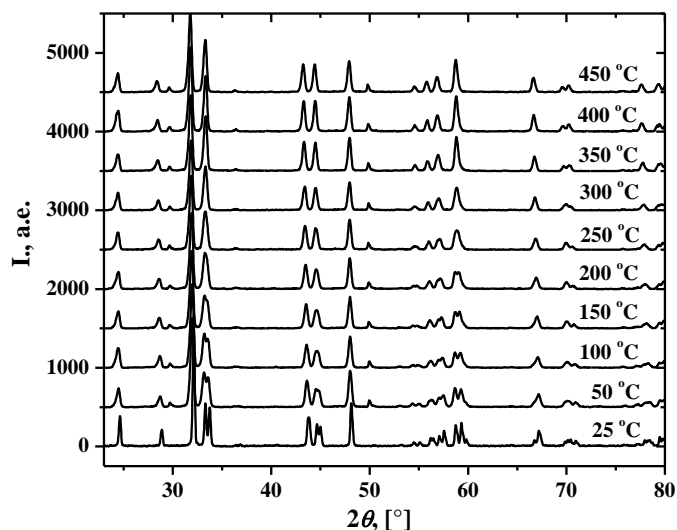


Рисунок 4.7 - Экспериментальные рентгенограммы образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$, полученные на воздухе при 25-450 °С [66]

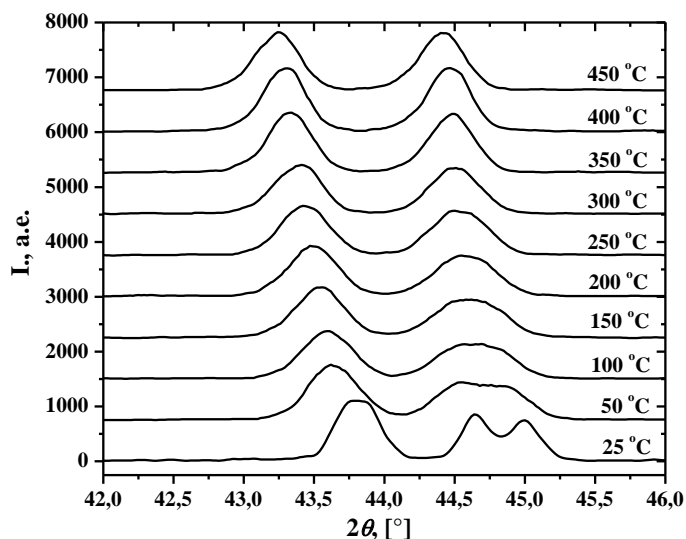


Рисунок 4.8 – Выбранные отражения на дифрактограмме $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ [66]

Температурные зависимости параметров и объемов элементарной ячейки $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) приведены на рисунках 4.9 и 4.10, соответственно. Отметим, что переход от орторомбической структуры к тетрагональной для всех образцов

происходил постепенно. Значения параметров a и b начали сходиться чуть выше комнатной температуры, чтобы стать равными при температуре фазового перехода. В области около 300-400 °C температурные зависимости объемов демонстрируют изломы, соответствующие фазовому переходу.

Из данных высокотемпературной рентгенографии установлено, что только для состава $y = 0.0$ температура фазового перехода непосредственно соответствовала началу газового обмена образца с окружающей средой и дальнейшему выходу кислорода из решетки, что коррелирует с концом низкотемпературного горизонтального плато на температурной зависимости абсолютного содержания кислорода (рисунок 4.6).

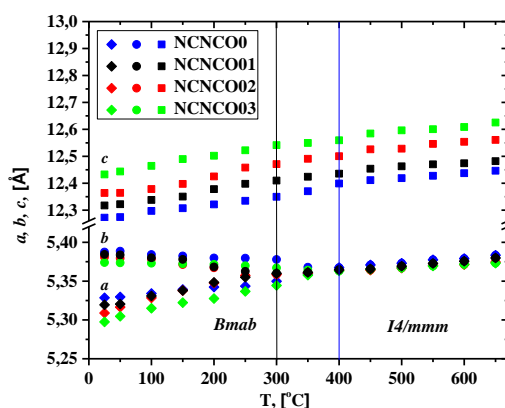


Рисунок 4.9 - Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) [66]

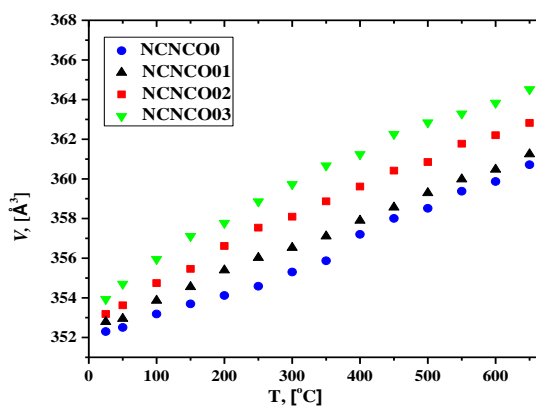


Рисунок 4.10 - Температурные зависимости объема элементарной ячейки для образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) [66]

Дилатометрические кривые относительного линейного удлинения керамических образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) на воздухе при нагревании и охлаждении представлены на рисунке 4.11. Анализируя характер зависимостей для двух режимов

можно отметить наличие на дилатометрических кривых излома в диапазоне температур 300-400 °С. Наблюдаемый излом связан с наличием высокотемпературного фазового перехода первого рода, сопровождающегося значительным изменением структуры оксидов и соответственно размерных характеристик. Наличие гистерезиса между кривыми, полученными при нагревании и охлаждении, также подтверждает существование фазового перехода.

Объединение данных ТГА и дилатометрии позволяет оценить вклад химического расширения. Температурные зависимости химического расширения образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) представлены на рисунке 4.12. Видно, что наибольший вклад химического расширения наблюдается для образца с $y = 0$.

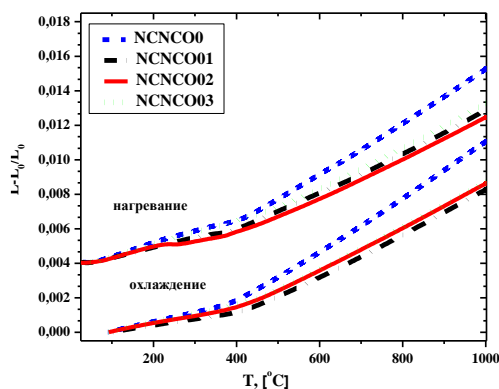


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости линейного расширения $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$), полученные в режимах нагрева и охлаждения [66]

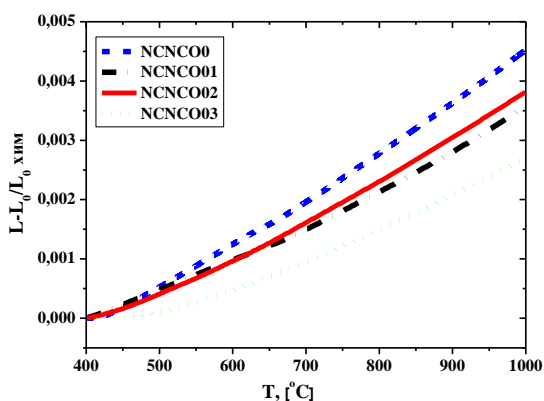


Рисунок 4.12 - Вклад химического расширения в линейное термическое расширение образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$), режим охлаждения [66]

На основании полученных дилатометрических данных рассчитаны усредненные значения ЛКТР $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ в изученном интервале температур 25 - 1000°С, а также значения ЛКТР на линейных участках, соответствующим различным типам

кристаллической структуры оксидов. Значения ЛКТР приведены в таблице 4.2 с сопоставлением литературных данных. Температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения приведены на рисунке 4.13.

Анализ данных таблицы 4.2 показывает, что замещение образцов медью приводит к снижению коэффициентов термического расширения, в то время как содержание меди не оказывает видимого влияния на значения ЛКТР для образцов с $y = 0.1-0.3$. Кроме того, значения коэффициента линейного теплового расширения в высокотемпературной области больше, чем в низкотемпературной области. Анализируя значения ЛКТР на двух температурных участках, можно отметить, что указанные значения отличаются практически в 2 раза. Увеличение значений ЛКТР образцов в высокотемпературной области обусловлено их более высокой степенью расширения, чем это следует из формальных различий в ионных радиусах ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . Наблюдаемые отличия в значениях ЛКТР можно объяснить потерей образцами избыточного кислорода, что вызывает частичное восстановление Ni^{3+} до Ni^{2+} , радиус которого больше. Ранее такое же поведение было описано для образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ в [22].

Из таблицы 4.2 видно, что значения ЛКТР исследуемых оксидов близки к ЛКТР электролитов среднетемпературных ТОТЭ, что характеризует эти материалы как термически совместимые.

Таблица 4.2 – Значения ЛКТР для $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) 0.0; 0.2; 0.4

Образец	ЛКТР·10 ⁶ , К ⁻¹			
	Т, °С	нагрев	охлаждение	среднее значение
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$	30-400 °С	7.1(1)		
	400-1000 °С	14.8(1)	15.5(1)	15.3(1)
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$	90-400 °С		5.6(1)	
	30-400 °С	5.6(1)		
	400-1000 °С	11.5(1)	12.4(1)	12.0(1)
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$	90-400 °С		3.7(1)	
	30-250 °С	5.7(1)		
	250-400 °С	4.8(1)		
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$	400-1000 °С	11.4(1)	12.4(1)	11.9(1)
	90-400 °С		4.4(1)	
	30-400 °С	6.8(1)		
	400-1000 °С	12.0(1)	12.3(1)	12.2(1)
	90-1000 °С		4.9(1)	
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	[13]	27-1000	12.7	
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	[22]	100-1000	14.9	
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$	[22]	100-1000	14.1	
CGO	[68]	30-850	12.2	
CSO	[69]	350-900	12.3	
BCZYYb	[69]	100-500	12.2-13.8	
		600-700	4.2-6.3	

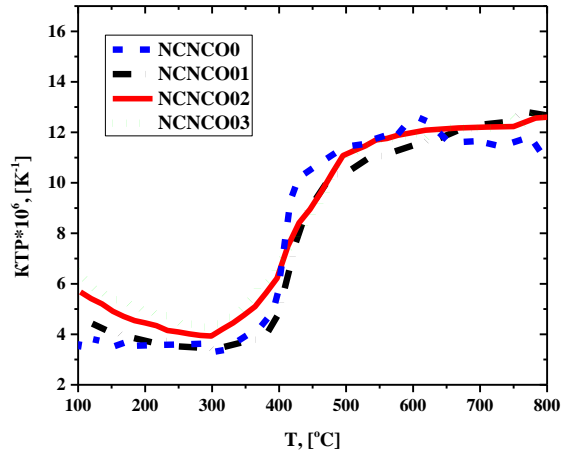


Рисунок 4.13 - Температурные зависимости ЛКТР для $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) по данным дилатометрии (режим охлаждения) [66]

4.2.2 Исследование электропроводности

Оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера имеют высокую электронную проводимость и значительную подвижность ионов кислорода, вклад каждой из них в общую проводимость определяется температурой и кристаллохимическими свойствами [8].

Температурные зависимости общей электропроводности $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$, полученные на воздухе на керамических образцах четырехзондовым методом, показаны на рисунке 4.14. Из рисунка видно, что максимальной электропроводностью обладает образец с $y = 0.2$ ($165 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $420 \text{ }^\circ\text{C}$). Наименьшее значение проводимости имеет образец с $y = 0.0$. Электропроводность всех составов сначала увеличивается с повышением температуры, проходя через максимум около $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем уменьшается. Максимумы на температурных зависимостях проводимости $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ коррелируют с перегибами на ТГА-кривых, свидетельствующих о начале снижения содержания кислорода в образцах. Максимумы на температурных зависимостях проводимости отражают два фактора: увеличение подвижности носителей заряда и снижение концентрации ионов Ni^{3+} , соответствующее уменьшению концентрации носителей заряда из-за того, что при высоких температурах избыточный кислород покидает решетку. В литературе ранее отмечалось [22], что максимумы проводимости наблюдаются для образцов, характеризующихся высокой абсолютной нестехиометрией ($0.10 \leq \delta \leq 0.25$).

После проведения линеаризации графика в координатах $\lg(\sigma) - 1000/T$ были рассчитаны значения энергии активации проводимости согласно уравнению:

$$E_a = -2.3 \cdot 1000 \cdot R \cdot \text{tg}\alpha / F, \quad (4.4),$$

где $\text{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона проведенной касательной.

Расчетные значения энергии активации проводимости для $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ приведены в таблице 4.3. Минимальное значение E_a для образца с $y = 0.3$. Полученные значения E_a , находящиеся в диапазоне 0.011–0.09 эВ, близки к величинам, приведенным в [44]. Сравнение с другими никелатами, допированными медью, представленными в литературе (таблица 4.3) показывает, что образец $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ имеет одно из самых высоких значений общей проводимости среди производных $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

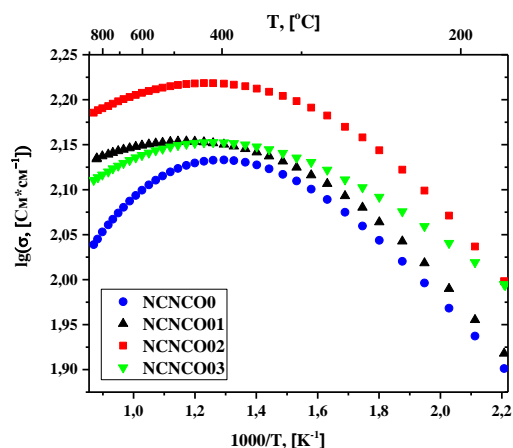


Рисунок 4.14 - Температурные зависимости общей электропроводности образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) [66]

Таблица 4.3 – Электрические свойства образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$), полученных в настоящем исследовании, в сравнении с производными $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Образец	ссылка	σ_{\max} , $\text{См}^*\text{см}^{-1}$ /T, °C	σ , $\text{См}^*\text{см}^{-1}$, 850 °C /200 °C	мол. % Ni^{3+} / σ_{\max}	E_{σ} , эВ
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$		136/400	110/90	0.54	0.11
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$		143/470	136/95	0.46	0.11
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$		165/420	153/114	0.42	0.11
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$		143/410	129/108	0.39	0.09
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	[13]	90/580	82/71	-	-
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	[22]	91/600	77/47	0.27	0.07
$\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$	[22]	135/580	103/83	0.52	0.08
$\text{Nd}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$	[70]	70/400	49/-	-	-
$\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$	[44]	48/640	-	-	0.07
$\text{Nd}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_4$	[71]	118/500	-/83	-	0.11

По полученным данным проводимость образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ первоначально увеличивалась при допировании медью, достигала максимума при $y = 0.2$ и затем уменьшалась. Проводимость увеличивалась, так как замещение медью увеличивает плотность электронных дырок за счет уменьшения длины связи Ni/Cu–O1, которая отвечает

за электронную проводимость [33]. Гипотеза уменьшения проводимости при высоких концентрациях меди предложена в [44]. Согласно результатам данной работы Cu-допирование в образцах $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ снижает не только концентрацию междоузельного кислорода, но и концентрацию носителей заряда (электронных дырок). При этом максимальное значение электропроводности для $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ было приписано оптимальному содержанию локализованных смешанных валентных пар $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ и носителей заряда. Снижение электропроводности при $y > 0.4$ было объяснено [44] уменьшением концентрации носителей заряда и смешанных валентных пар.

4.2.3 Изучение химической совместимости с материалами электролитов

При изучении химической устойчивости оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ с $y = 0.0, 0.2, 0.4$ к кислород- и протон-проводящим электролитам $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ было установлено, что перечисленные электролиты не взаимодействуют с $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, так как после отжига соответствующих смесей при температурах 900, 1000 и 1100 °С на рентгенограммах смесей дополнительных пиков, кроме компонентов смеси, не наблюдалось. Это свидетельствует о хорошей совместимости между материалами изучаемых оксидов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и электролитов для среднетемпературных ТОТЭ. На рисунках 4.15-4.18 в качестве примера приведены дифрактограммы, полученные после отжига смесей $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ с электролитами $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при 1100 °С.

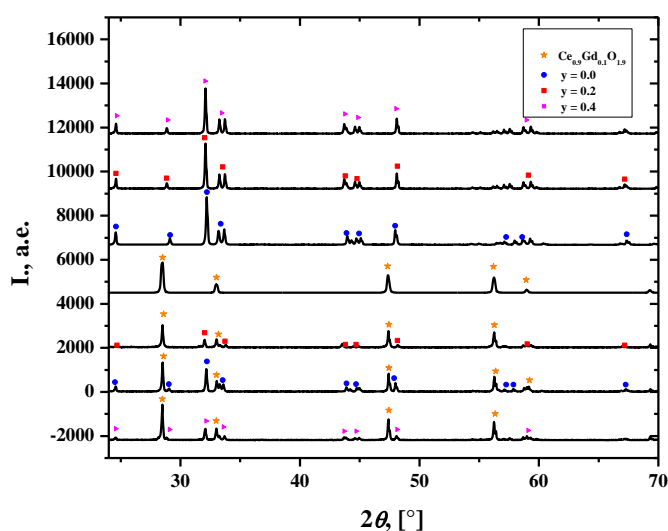


Рисунок 4.15 - Рентгенограммы смесей $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.0; 0.2; 0.4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ после отжига при 1100 °С [66]

При изучении химической стабильности образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.0$ и 0.2 с оксидом $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$, рассматриваемым в качестве перспективного материала для ТОТЭ в качестве электролита [28], установлено, что после отжига соответствующих смесей при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование новых фаз. Из рисунка 4.19 видно, что образец $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$, в отличие от $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$, почти полностью отсутствует в смеси после отжига. Таким образом, сделан вывод, что допирование медью оксида $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ ухудшает его химическую совместимость с оксидом $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$.

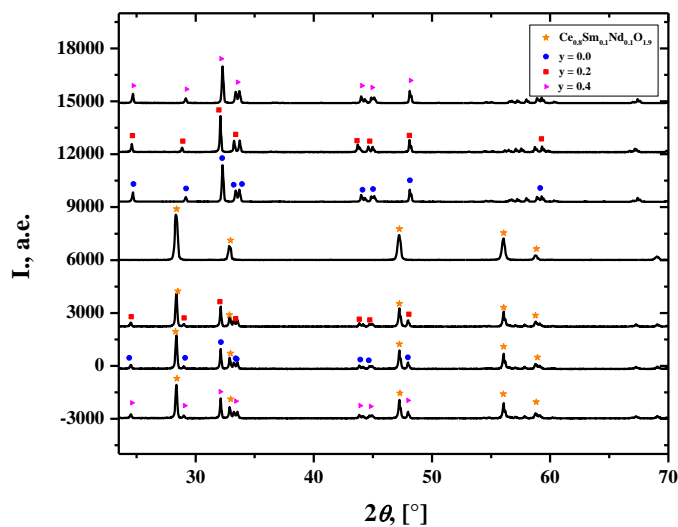


Рисунок 4.16 - Рентгенограммы смесей $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.0; 0.2; 0.4$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ после отжига при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [66]

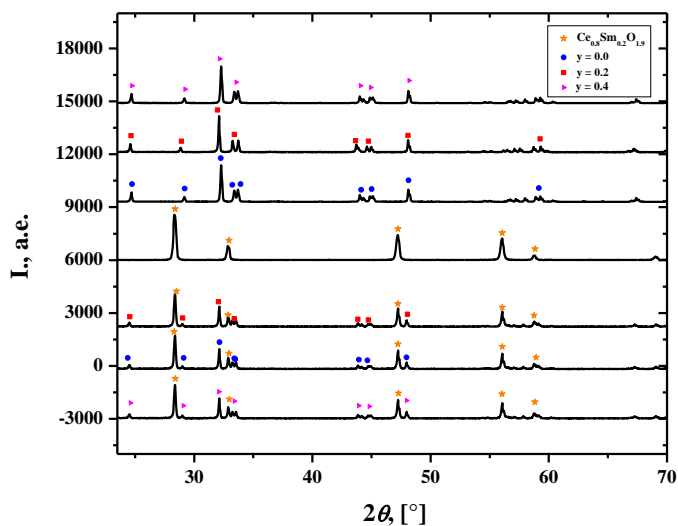


Рисунок 4.17 - Рентгенограммы смесей $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.0; 0.2; 0.4$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ после отжига при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [66]

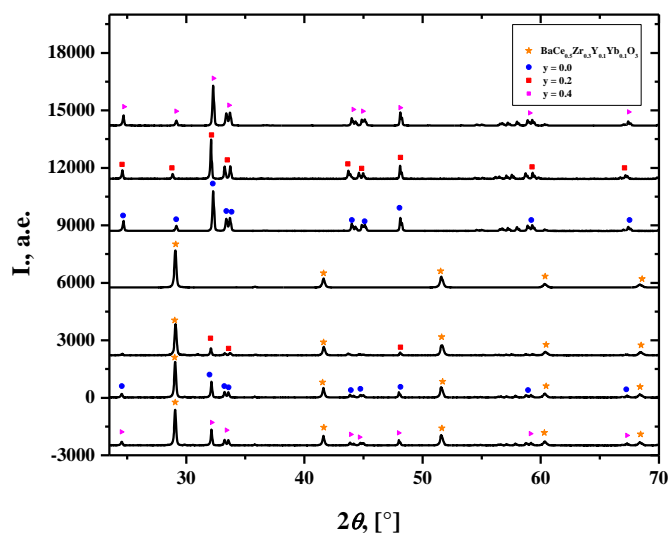


Рисунок 4.18 - Рентгенограммы смесей $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.0; 0.2; 0.4$ и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ после отжига при 1100°C [66]

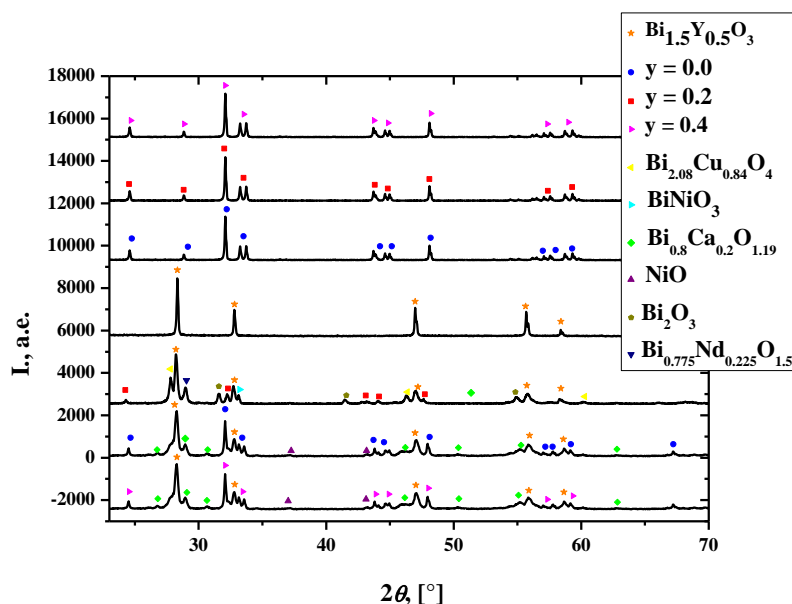


Рисунок 4.19 - Рентгенограммы смесей $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.0$ и 0.2 и $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ после отжига при 700°C [66]

4.2.4 Определение удельной поверхности и изучение распределения частиц по размерам $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Для образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) был проведён анализ распределения частиц по размерам. В результате статистического анализа были получены кривые объёмного распределения частиц исследуемых порошков. В качестве примера на рисунках 4.20 - 4.21 приведены кривые для образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$.

Для порошкового образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ размер частиц лежит в диапазоне $0.5 - 50$

мкм. По данным рисунка видно, что основной размер частиц составляет от ~2 до ~25 мкм. Средний размер частиц составил 7.7 мкм.

Для образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.1$ размер частиц находится в диапазоне 0.7 – 25 мкм. Кривая имеет два максимума. Основной размер частиц в образце от ~2 до ~12 мкм. Средний размер частиц составил 4.1 мкм. Для порошкового образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ размер частиц находится в диапазоне 2 – 25 мкм. Кривая также имеет два максимума, что может свидетельствовать об образовании агрегатов в образце. Основной размер частиц в образце от ~5 до ~19 мкм. Средний размер частиц составил 9.1 мкм.

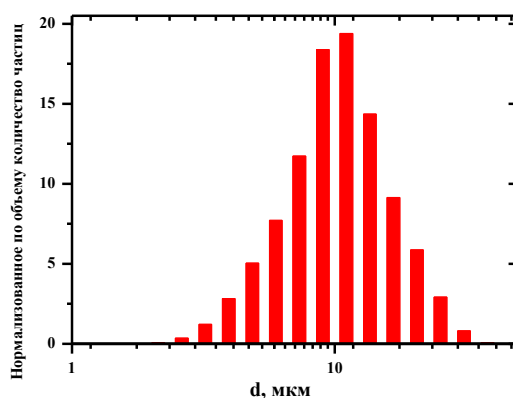


Рисунок 4.20 – Кривая объёмного распределения частиц в порошке $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$

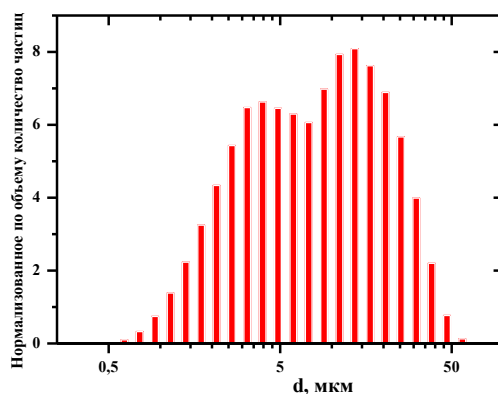


Рисунок 4.21 – Кривая объёмного распределения частиц в порошке $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$

Для образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y = 0.3$ размер частиц находится в диапазоне 0.5 – 17 мкм. Кривая имеет один максимум. Основной размер частиц в образце от ~1 до ~6 мкм. Средний размер частиц составил 3.6 мкм. Для порошкового образца $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ размер частиц находится в диапазоне 0.3 – 50 мкм. Основной размер частиц в образце от ~1 до ~14 мкм. Средний размер частиц составил 3.6 мкм.

По величине удельной поверхности, за которую принимают суммарную поверхность зерен, заключенных в 1 грамме, можно судить о некоторых физико-химических свойствах порошкообразных материалов, в том числе и о степени дисперсности.

Результаты измерений приведены в таблице 4.4, где $h = P/P_0$ – относительное парциальное давление; S , В*с – площадь пика; K (мл НТД)/(В*с) – градуировочный коэффициент; $f = h/V(1-h)$, г мл⁻¹; НТД – линейное уравнение БЭТ. На рисунке 4.22 в качестве примера приведено линейное уравнение БЭТ для образца Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+δ}. Из данной зависимости видно, что линейность уравнения БЭТ для исследуемого оксида выполняется, аналогичная картина наблюдается и для других образцов. Результаты измерений величин удельной поверхности приведены в таблице 4.5. По измеренным данным видно, что удельная поверхность исследуемого образца Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+δ} соответствует высокой дисперсности полученного порошка.

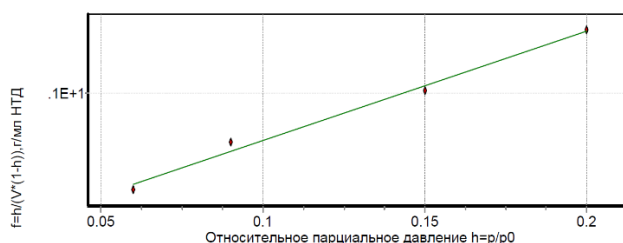


Рисунок 4.22 – Линейное уравнение БЭТ для образца Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+δ}

Таблица 4.4 – Результаты измерений удельной поверхности Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+δ} (y = 0.0 - 0.4)

Состав	$H = p/p_0$	V , мл НТД/г	S , В*с	K , (мл НТД)/(В*с)
y = 0.0	0.09	0.16	17.714	0.0091
	0.06	0.15	16.895	0.0090
	0.15	0.18	16.855	0.0108
	0.20	0.21	17.041	0.0125
y = 0.1	0.09	0.20	17.865	0.0091
	0.06	0.21	18.808	0.0090
	0.15	0.22	16.782	0.0108
	0.20	0.25	16.226	0.0125
y = 0.2	0.09	0.14	20.988	0.0091
	0.06	0.15	23.128	0.0090
	0.15	0.17	21.892	0.0108
	0.20	0.18	19.819	0.0125
y = 0.3	0.09	0.13	11.738	0.0076
	0.06	0.12	10.915	0.0074
	0.15	0.12	8.769	0.0092
	0.20	0.13	8.326	0.106
y = 0.4	0.09	0.44	44.921	0.0076
	0.06	0.41	42.639	0.0074
	0.15	0.48	40.426	0.0092
	0.20	0.55	40.043	0.106

Таблица 4.5 – Результаты измерения удельной поверхности порошков Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+δ} (y = 0.0 - 0.4)

Состав	Полная удельная поверхность, м ² г ⁻¹	Удельный объем монослоя, мл НТД/г	Константа БЭГ	Наклон k прямой $f=k \cdot h+b$, г/мл НТД	Отсекаемый отрезок b прямой $f=k \cdot h+b$, г мл ⁻¹ НТД	Коэффициент корреляции
$y = 0.0$	0.76	0.1746	18.19	5.608	$1.188 \cdot 10^{-1}$	0.9962
$y = 0.1$	0.87	0.2005	157.22	4.955	$3.172 \cdot 10^{-2}$	0.9977
$y = 0.2$	0.66	0.1509	112.82	6.567	$5.879 \cdot 10^{-2}$	0.9951
$y = 0.3$	0.43	0.0980	-93.71	10.31	$-1.008 \cdot 10^{-1}$	0.9969
$y = 0.4$	1.98	0.4546	72.21	2.169	$3.046 \cdot 10^{-2}$	0.9979

4.2.5 Определение коэффициента диффузии

Согласно данным температурно-программируемого изотопного обмена для образцов $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) кислородный обмен начинается при температуре 250-300 °С. На рисунке 4.23 представлены температурные зависимости изотопной доли ^{18}O в CO_2 , наблюдаемые на выходе из реактора в ходе терморегулируемого изотопного обмена $C^{18}O_2$. Из рисунка видно, что увеличение содержания меди в образцах приводит к смещению кривых в сторону более высоких температур.

Для всех образцов спектры характеризуется множеством пересекающихся пиков, что свидетельствует о неоднородности кислорода в объеме оксидов. Наиболее четко выражен пик в области 400 - 450 °С, соответствующий наиболее быстро замещаемой части кислорода оксида. Интенсивность этого пика явно падает с увеличением содержания меди, что свидетельствует об уменьшении доли наиболее подвижной части кислорода - междоузельного, что согласуется с тенденцией по уменьшению величины δ при допировании (согласно ТГА данным).

На основании численного моделирования были определены коэффициенты диффузии для этой формы кислорода D^* и доля от общего количества кислорода в образцах θ^* . Однозначно разделить все пики в спектрах невозможно. Поэтому для сравнения подвижности кислорода использовали средне взвешенный коэффициент диффузии изотопов, рассчитываемый по формуле:

$$D_{over} = \sum (\theta_i^* D) / I_0, \quad (4.5).$$

При расчетах коэффициентов диффузии длина диффузионного пути определяется по формуле $L=3V/S$, где S - площадь поверхности, V - объем. Как видно и таблицы 4.6 средневзвешенный коэффициент диффузии, характеризующий подвижность кислорода в целом по объему падает с увеличением содержания меди. Эффективная энергия активации кислородной диффузии составляет 120 кДж*моль⁻¹.

Таблица 4.6 – Коэффициенты самодиффузии кислорода в $Nd_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) и их энергии активации

Состав	S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	G , г см^{-3}	$L \cdot 10^4$, см	$D^* \cdot 10^{11}$, $\text{см}^2 \text{сек}^{-1}$	θ^* , %	$D_{\text{over}} \cdot 10^{11}$, $\text{см}^2 \text{сек}^{-1}$	Ea , кДж моль^{-1}
$y = 0.0$	0.76	6.966	0.57		60	0.40	
$y = 0.1$	0.87	6.965	0.48		25	0.15	
$y = 0.2$	0.66	6.966	0.63	$1.0 (\pm 0.5)$	20	0.10	120
$y = 0.3$	0.14	6.961	3.0				
$y = 0.4$	0.11	6.973	3.9		5	0.08	

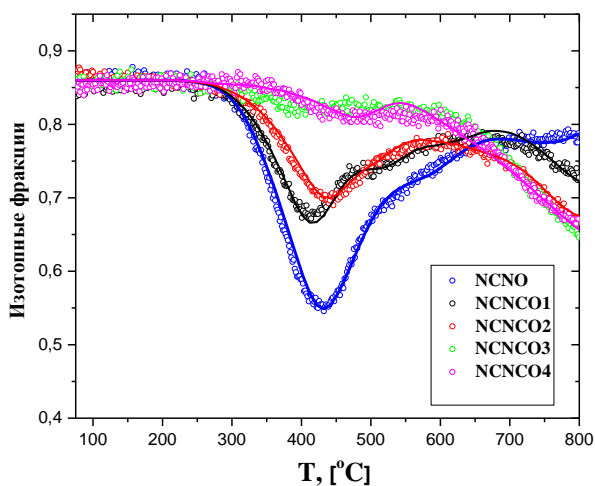


Рисунок 4.23 – Данные по терморегулируемому изотопному обмену кислорода с C^{18}O_2 в образцах $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – модель)

4.3 Изучение электрохимических свойств

На рисунке 4.24 представлены результаты измерений поляризационного сопротивления электродов из $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.1; 0.3$) и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3+3}$ масс. % CuO в паре с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ электролитом в виде спектра и его фитинга.

Температурные зависимости сопротивления электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, рассчитанные из данных импедансной спектроскопии, показаны на рисунке 4.25. Видно, что значения электропроводности для медьсодержащих электродов наиболее близки к данным по электропроводности четырехзондовым методом для $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ электролита, что свидетельствует о снижении вклада контактного сопротивления за счет улучшения адгезии электрода благодаря улучшенной спекаемости медьсодержащих материалов.

В то же время, при допировании медью, величина поляризационной проводимости, рассчитанной как $1/R_p$, снижается и энергия активации поляризационной проводимости увеличивается (рисунок 4.26). Значение поляризационного сопротивления при $700\text{ }^\circ\text{C}$ для состава с $y=0.0$ составляет $3.5\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, в то время при содержании меди $y = 0.1$ и 0.3 – 6.8 и $5.9\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, соответственно. По данным ТГА в составах с медью систематически снижается

абсолютное содержание кислорода, что, как показали исследования методом изотопного обмена, приводит к снижению средневзвешенного коэффициента диффузии, характеризующего подвижность кислорода в целом по объему. Учитывая прямую взаимосвязь диффузионных параметров МЭС материалов с их электрохимическими характеристиками, установленную в работах Адлера [72,73] можно предположить, что увеличение содержания меди действительно приводит к снижению электрохимической активности электродов. Тем не менее, фактор увеличения проводимости при допировании медью может оказывать положительное влияние на электродные характеристики, как было показано при исследовании электрохимической активности $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ электродов [38]. Необходимы дополнительные, более углубленные исследования электродов на основе $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, оптимизация их микроструктурных параметров для установления зависимости поляризационных характеристик от содержания меди и выявления наиболее перспективных составов для использования в устройствах.

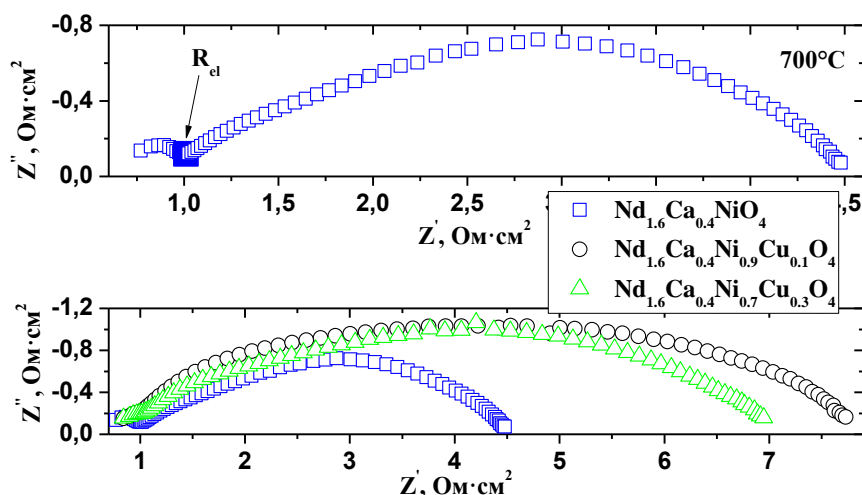


Рисунок 4.24 - Спектры импеданса, полученные на симметричных ячейках с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ электролитом и двухслойными электродами из $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.1; 0.3$) и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3+3$ масс. % CuO

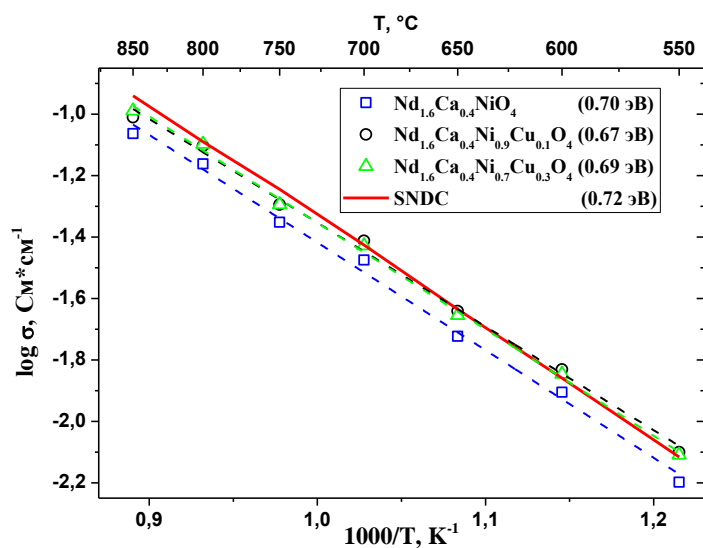


Рисунок 4.25 - Температурные зависимости электропроводности электролитной подложки $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ для электродов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.1; 0.3$)

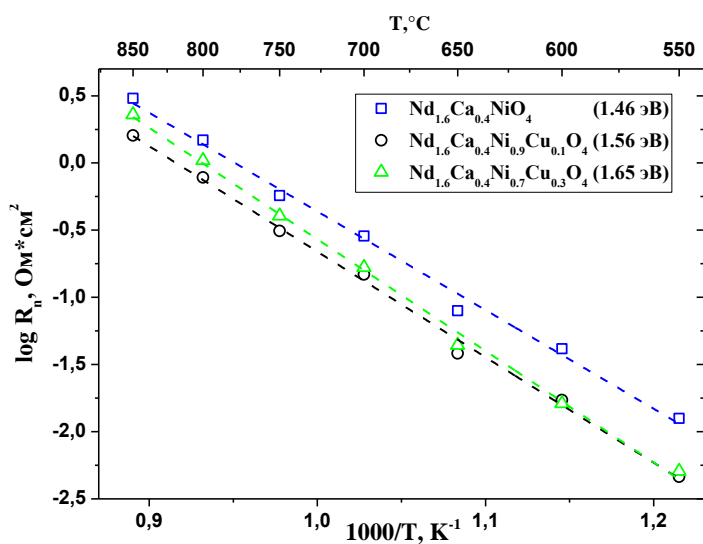


Рисунок 4.26 - Температурные зависимости поляризационной проводимости электродов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0; 0.1; 0.3$)

ВЫВОДЫ

1) Установлено, что сложные оксиды $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) на воздухе при $25\text{ }^\circ\text{C}$ являются однофазными и обладают орторомбической структурой с пространственной группой $Bmab$.

2) Установлено, что с увеличением содержания меди в ряду $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) уменьшается абсолютное содержание кислорода в образцах.

3) Показано, что образцы $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) в диапазоне температур от 300 до $400\text{ }^\circ\text{C}$ претерпевают фазовый переход из орторомбической структуры в тетрагональную ($Bmab \rightarrow I4/mmm$).

4) Установлено, что значения линейных коэффициентов термического расширения $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) хорошо соотносятся со значениями линейных коэффициентов термического расширения традиционных электролитов ТОТЭ.

5) Установлено, что максимальным значением электропроводности при $850\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе обладает $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$.

6) Установлено, что образцы $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ с $y = 0.0; 0.2$ являются химически совместимыми с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и не совместимыми с $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$.

7) Установлено, что с увеличением содержания меди в ряду $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0 - 0.4$) уменьшаются значения коэффициентов самодиффузии кислорода.

8) На основе оценочных электрохимических испытаний получено, что в ряду $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0, 0.1, 0.3$) допирование медью ухудшает поляризационные характеристики электродов. Требуется дополнительные исследования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Singhal S. Advances in solid oxide fuel cell technology // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 305-313.
- 2 Tu B., Yin Y., Zhang F., Su X., Lyu X., Cheng M. High performance of direct methane-fuelled solid oxide fuel cell with samarium modified nickel-based anode // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, № 51. – P. 27587-27596.
- 3 Shabri H. A., Othman M. H. D., Mohamed M. A., Kurniawan T. A., Jamil S. M. Recent progress in metal-ceramic anode of solid oxide fuel cell for direct hydrocarbon fuel utilization: a Review // *Fuel. Process. Technol.* – 2021. – V. 212. – № 106626.
- 4 Stambouli A. B., Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2002. – V. 6. – P. 433-55.
- 5 Su H., Hu Y. H. Progress in low-temperature solid oxide fuel cells with hydrocarbon fuels // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 402. – № 126235.
- 6 Saadabadi A. S., Thattai A. T., Fan L., Lindeboom R. E. F., Spanjers H., Aravind P. V. Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints // *Renew. Energy*. – 2019. – V. 134. – P. 194-214.
- 7 Wachsman E. D., Singhal S. C. Solid oxide fuel cell commercialization, research and challenges // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2010. – V. 89. – P. 22-32.
- 8 Gao Z., Moggi L., Miller E. C., Railsback J. G., Barnett S. A perspective on lower temperature solid oxide fuel cells // *J. Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9. – P. 1602-1644.
- 9 Aziz A. J. A., Baharuddin N. A., Somalu M. R., Muchtar A. Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46, №15. – P. 23314-23325.
- 10 Istomin S. Y., Antipov E. V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – V. 82, №7. – P. 686-700.
- 11 Nirala G., Yadav D., Upadhyay S. Ruddlesdene Popper phase A_2BO_4 oxides: recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties // *J. Adv. Ceram.* – 2020. – V. 9. – P. 129-148.
- 12 Kaur P., Singh K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 5521-3555.
- 13 Boehm E., Bassat J. M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J. C., Stevens P. Oxygen diffusion and transport properties in nonstoichiometric Ln_2NiO_4 oxides // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 2717-2725.

14 Sadykov V. A., Sadovskaya E. M., Ereemeev N. F., Kolchugin A. A., Filonova E. A., Pikalov S. M., Ereemeev N. F., Ishchenko A. V., Lukashevich A. I., Bassat J. M. Oxygen mobility in the materials for solid oxide fuel cells and catalytic membranes (review) // *Russ. J. Electrochem.* – 2019. – V. 55. – P. 701-718.

15 Zhao H., Li Q. Sun L. Ln_2MO_4 cathode materials for solid oxide fuel cells // *Sci. China Chem.* – 2011. – V. 54. – P. 898-910.

16 Kol'chugin A. A., Pikalova E. Yu., Bogdanovich N. M., Bronin D. I., Filonova E. A. Electrochemical properties of doped lanthanum-nickelate-based electrodes // *Russ. J. Electrochem.* – 2017. – V. 53. – P. 826-833.

17 Sadykov V. A., Sadovskaya E. M., Pikalova E. Yu., Skriabin P. I., Krasnov A. V., Bepalko Y. N., Pavlova S. N., Fedorova Y. E., Pikalova E. Yu., Shlyakhtina A. V. Transport features in layered nickelates: correlation between structure, oxygen diffusion, electrical and electrochemical properties // *Ionics.* – 2018. – V. 2. – P. 1181-1193.

18 Pikalova E. Yu., Kolchugin A. A., Sadykov V. A., Sadovskaya E. M., Filonova E. A., Ereemeev N. F., Bogdanovich N. M. Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – P. 17373-17386.

19 Philippeau B., Mauvy F., Mazataud C., Fourcade S., Grenier J. C. Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting Ln_2NiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ as SOFC cathodes associated to CeGdO_2 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ and $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes // *Solid State Ionics.* – 2013. – V. 249. – P. 17-25.

20 Mauvy F., Lalanne C., Bassat J. M., Grenier J. C., Zhao H., Dordor P. Oxygen reduction on porous Ln_2NiO_4 electrodes // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. V. 25. – P. 2669-2672.

21 Pikalova E., Kolchugin A., Filonova E., Bogdanovich N., Pikalov S., Ananyev M., Molchanova N., Farlenkov A. Validation of calcium-doped neodymium nickelates as SOFC air electrode materials // *Solid State Ionics.* – 2018. - V. 319. – P. 130-140.

22 Pikalov S. M., Vedmid' L. B., Filonova E. A., Pikalova E. Yu., Lyagaeva L. G., Danilov N. A., Murashkina A. A. High-temperature behavior of calcium substituted layered neodymium nickelates // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 801. – P. 558-567.

23 Takeda Y., Nishijima M., Imanishi N. Kanno R. Crystal chemistry and transport properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, 0 < x < 1.4$) // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V. 96. – P. 72–93.

24 Nakamura T., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J. Thermally-induced and chemically-induced structural changes in layered perovskite-type oxides $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 181. – P. 402–411.

- 25 Niwa E., Nakamura T., Mizusaki J., Hashimoto T. Analysis of structural phase transition of $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ by scanning thermal measurement under controlled oxygen partial pressure // *J. Thermochim. Acta.* – 2011. – V. 523. – P. 179-193.
- 26 Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Cryst.* – 1969. – V. 25. – P. 925–946.
- 27 Kharton V. V., Viskup A. P., Kovalevsky A. V., Naumovich E. N., Marques F. M. Ionic transport in oxygen–hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 143. – P. 337–353.
- 28 Azad A. M., Larose L., Akbar S. A. Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells // *J. Mater. Sci.* – 1994. – V. 29. – P. 4135-4151.
- 29 Jin Lee K., Choe Y., Hwang H. Properties of copper doped neodymium nickelate oxide as cathode material for solid oxide fuel cells // *J. Arch. Metall. Mater.* – 2016. – V. 61, № 2. – P. 625–628.
- 30 Tarutin A. P., Lyagaeva J. G., Farlenkov A. S., Vdovin G. K., Vylkov A. I., Lyagaeva J. G., Medvedev D. A. Cu-substituted La_2NiO_4 as oxygen electrodes for protonic ceramic electrochemical cells // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45. – P. 16105-16112.
- 31 Boehm E., Bassat J. M., Steil M. C., Mauvy F., Grenier J. C. Oxygen transport properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ mixed conducting oxides // *Solid State Sci.* – 2003. – V. 5. – P. 973-981.
- 32 Chen H., Li X., Du X. Enhanced electrochemical performance of Cu-doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells // *J. Ceram. Sci. Technol.* – 2017. – V. 9. – P. 155-162.
- 33 Aguadero A., Alonso J. A., Escudero M. J., Daza L. Evaluation of the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ system as SOFC cathode material with 8YSZ and LSGM as electrolytes // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P. 393-400.
- 34 Gilev A. R., Kiselev E. A., Zakharov D. M., Cherepanov V. A. Effect of calcium and copper/iron co-doping on defect-induced properties of La_2NiO_4 -based materials // *J. Alloy. Comp.* – 2018. – V. 753. – P. 491-501.
- 35 Sadykov V. A., Pikalova E. Y., Kolchugin A. A., Fetisov A. V., Sadovskaya E. M., Filonova E. A., Ereemeev N. F., Goncharov V. B., Krasnov A. V., Skriabin P. I., Shmakov A. N., Vinokurov Z. S., Ishchenko A. V., Pikalov S. M. Oxygen transport properties of Ca-doped Pr_2NiO_4 // *Solid State Ionics.* – 2018. – V. 317. – P. 234-243.
- 36 Gilev A. R., Kiselev E. A., Cherepanov V. A., Zakharov D. M. Oxygen transport phenomena in $(\text{La,Sr})_2(\text{Ni,Fe})\text{O}_4$ materials // *J. Mater. Chem.* – 2018. – V. 6. – P. 5304-5312.
- 35 Ananyev M. V., Tropin E. S., Eremin V. A. Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – P. 9102-9111.

36 Poirot N., Odier P., Simon P., Gervais F Signature of stripes in the optical conductivity of $\text{La}_2\text{NiO}_{4.11}$ // *Solid State Sci.* – 2003. – V. 735. – P. 94503.

37 Myung J., Huang X., Savaniu C., Irvine J. Irvine J. $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_4$ layered perovskite as cathode on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ or $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2016. – V. 712. – P. 269-273.

38 Shen Y., Zhao H., Swierczek K., Du Z., Xie Z. Lattice structure, sintering behavior and electrochemical performance $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 240. – P. 759–765.

39 Zhao C., Zhou Q., Zhang T., He Y., Qi S., Wang M., Wei T., An D. Preparation and electrochemical properties of $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_4$ and $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Mat. Res. Bull.* – 2019. – V. 113. – P. 25-30.

40 Shen Y. N., Zhao H. L., Xu J. C., Du Z., Xie Z. Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – P. 1023-1029.

41 Miyoshi S., Furuno T., Sangoanruang O., Matsumoto H., Ishihara T. Mixed conductivity and oxygen permeability of doped Pr_2NiO_4 based oxides // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154, № 1. – P. 57–62.

42 Kharton V. V., Viskup A. P., Kovalevsky A. V., Naumovich E. N., Marques F. M. Ionic transport in oxygen–hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 143. – P. 337–353.

43 Chaker H., Roisnel T., Potel M. Structural and electrical changes in $\text{NdSrNiO}_{4-\delta}$ by substitute nickel with copper // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 4067-4072.

44 Khandale A. P., Punde J. D., Bhoga S. S. Improved electrical and electrochemical performance of co-doped $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ // *Solid State Electrochem.* – 2013. – V. 17. – P. 617-626.

45 Vashook V. V., Ullmann H., Olshevskaya O. P. Composition and electrical conductivity of some cobaltates of the type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4.5-x/2+\delta}$ // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 138. – P. 99-104.

46 Khandale A. P., Bansod M. G., Bhoga S. S. Improved electrical and electrochemical performance of co-doped $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ // *Solid State Ionics.* – 2015. – V. 276. – P.127-135.

47 Chaker H., Roisnel T., Potel M. Structural and electrical changes in $\text{NdSrNiO}_{4-\delta}$ by substitute nickel with copper // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 4067-4072.

48 Vashook V. V., Girduškaite E., Zosel J. Oxygen stoichiometry, unit cell volume, and thermodynamic quantities of perovskite-type oxides // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. –P. 1163-1171.

49 Tsipis E. V., Kharton V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – V. 12. – P. 1367-1391.

50 Khandale A. P., Bhoga S. S., Kumar R. V. Investigation on $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.3-1.0$) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *Solid State Ionics.* – 2013. – V. 238. – P. 1-6.

51 Hyodo J., Tominaga K., Ju Y. W. Electrical conductivity and oxygen diffusivity in Cu- and Ga-doped Pr_2NiO_4 // *Solid State Ionics.* – 2014. – V. 256. – P. 5-10.

52 Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Avdeev M., Naumovich E. N., Marques F. M. Chemically induced expansion of La_2NiO_4 -based materials // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P.2027-2033.

53 Zhang T., Zhou Q., He Y., Qu L., Yang X., Wei T. Assessment of $\text{Nd}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Mo}; x=0, 0.05$ and 0.1) as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2020. – V. 31. – P. 949-958.

54 Aguadero A., Pérez M., Alonso J. A. Optimization of the interface polarization of the La_2NiO_4 -based cathode working with the $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte system // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 151. – P. 52-56.

55 Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Cryst.* – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

56 Мультиметр Keithley 2701 / Руководство по эксплуатации. – Ohio: Keithley Instruments, 2003. – 352 с.

57 Pikalova E. Yu., Bamburov V. G., Murashkina A. A., Neumin A. D., Demin A. K., Plaksin S. V. Solid electrolytes based on CeO_2 for medium-temperature electrochemical devices // *Russ. J. Electrochem.* – 2011. – V. 47. – P. 690-703.

58 Pikalova E. Yu., Bogdanovich N. M., Kolchugin A. A., Osinkin D. A., Bronin D. I. Electrical and electrochemical properties of La_2NiO_4 -based cathodes in contact with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ electrolyte // *Procedia Engineering.* – 2014. – V. 98. -P. 105-110.

59 Lyagaeva J., Medvedev D., Filonova E., Demin A., Tsiakaras P. Textured $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$ and La) ceramics obtained by the aid of solid-state reactive sintering method // *Scripta Mater.* – 2015. – V. 109. – P. 34-37.

60 Автоматический высокочастотный потенциометрический титратор АТП-02 / Руководство по эксплуатации. – Аквилон, – 34 с.

61 Автоматический высокочастотный потенциометрический титратор АТП-02 / Руководство по эксплуатации. – ООО «НПО Аквилон», – 19 с.

62 Sadykov V. A., Sadovskaya E. M., Uvarov N. F. Methods of isotopic relaxations for estimation of oxygen diffusion coefficients in solid electrolytes and materials with mixed ionic-

electronic conductivity // *Russ. J. Electrochem.* – 2015. – V. 51, № 5. – P. 458–467.

63 Rubanov A. A., Devyatov F. V., Fomichev D. A. Nickel (II) behavior in aqueous solutions of glycerol according to proton magnetic relaxation and pH potentiometry // *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki.* – 2012. – V. 154. – P. 54-63.

64 Ostroushko A. A., Russkikh O. V., Maksimchuk T. Yu. Charge generation during the synthesis of doped lanthanum manganites via combustion of organo-inorganic precursors // *Ceramics International.* – 2021. In press. Corrected Proof. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.208>

65 Filonova E. A., Russkikh O. V., Skutina L. S., Vylkov A. I., Maksimchuk T. Yu., Ostroushko A. A. $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_{6-\delta}$: Correlation between synthesis conditions and functional properties as anode material for intermediate-temperature SOFCs // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. In press. Corrected Proof. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.008>

66 Filonova E. A., Pikalova E. Yu., Maksimchuk T. Yu., Vylkov A. I., Pikalov S. M., Maignan M. A. Crystal structure and functional properties of $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ as prospective cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – V. 46, № 32. – P. 17037-17050.

67 Ganguly P., Rao C. N. R. Crystal chemistry and magnetic properties of layered metal oxides possessing the K_2NiF_4 or related structures // *J. Solid. State Chem.* – 1984. – V. 53. – P. 193-216.

68 Kurilo I. I., Chernik A. A., Zharskiy I. M., Mikhedova E. V. Electrochemical brass plating on steel in ultrasonic field // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti.* – 2013. – V. 4. – P. 33-38.

69 Nakamura T., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ // *Solid State Ionics.* – 2009. – V. 180. – P. 368-376.

70 Tsvinkinberg V. A., Tolkacheva A. S., Filonova E. A., Gyrdasova O. I., Pikalov S. M., Vorotnikov V. A., Vylkov A. I., Moskalenko N. I., Pikalova E. Yu. Structure, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) cathode materials for SOFC applications // *J. Alloys. Compd.* – 2021. – V. 853. – P. 156728.

71 Pikalova E. Yu., Maragou V. I., Demina A. N., Demin A. K., Tsiakaras P. E. The effect of Co-dopant addition on the properties of $\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (Ln=Gd, Sm, La) solid-state electrolyte // *J. Power Sources.* – 2008. – V. 181. – P. 199–206.

72 Adler S. B. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143. – P. 3554–3564.

73 Adler S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4791-4844.