

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

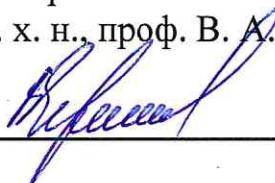
Кафедра физической и неорганической химии

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЭ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ОСНОВЕ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$**

Направление подготовки 04.04.01 «Химия»

Образовательная программа «Химия»

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



Магистерская диссертация

**Гусевой Екатерины
Михайловны**



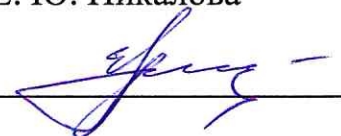
Нормоконтролер:
к. х. н., доц. А. С. Урусова



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



к. х. н., с. н. с. ИВТЭ УрО РАН
Е. Ю. Пикалова



Екатеринбург
2025

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель образовательной программы


_____ (Буянова Е. С.)

«10» февраля 2025 г.

Код, наименование направления: 04.04.01 Химия
Наименование программы: 04.04.01/33.02 – Химия
Группа: МЕНМ-230408

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

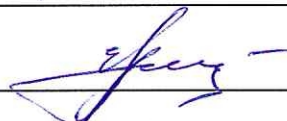
студента Гусевой Екатерины Михайловны

Квалификация: магистр

Провести научное исследование по теме: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЭ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ОСНОВЕ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Срок представления работы научному руководителю: «9» июня 2025 г.

Научные руководители  (Е. А. Филонова)

 (Е. Ю. Пикалова)

Задание принял к исполнению  (Е. М. Гусева)

РЕФЕРАТ

Общий объем работы: 65 страниц, 30 рисунков, 10 таблиц, 108 наименований в списке литературы.

ФАЗА РАДДЛЕСДЕНА – ПОППЕРА, НИКЕЛАТ ЛАНТАНА, ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ОКСИДЫ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, КТР, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ, ХИМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ, МЕХАНОТЕРМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ

Целью работы является оценка использования РЗЭ-замещенных фаз, образующихся на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, в качестве катодов среднетемпературных топливных элементов.

Сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$), $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0$) синтезированы методом пиролиза нитратных композиций.

Фазовый состав образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ определен методом рентгеновской порошковой дифракции. Уточнение кристаллоструктурных параметров проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Методом дихроматометрического титрования определены значения абсолютной кислородной нестехиометрии $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследовано распределение элементов в образцах $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$.

Изучена химическая (методом контактных отжигов) совместимость катодных материалов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Методом дилатометрии изучена механотермическая совместимость катодных материалов $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с материалами электролитов, используемых в ТОТЭ.

Исследованы температурные зависимости электропроводности и термоЭДС керамических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ на воздухе.

Методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках получены температурные зависимости поляризационного сопротивления $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с использованием коллекторного слоя $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$.

На основе полученных данных сделан вывод о том, что сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Gd}$) являются достаточно перспективными в качестве катодов среднетемпературных топливных элементов.

ABSTRACT

The total volume of the work: 65 pages, 30 figures, 10 tables, 108 titles in the list of references.

RUDDLESDEN – POPPER PHASE, LANTHANUM NICKELATE, HIGH-ENTROPY OXIDES, CRYSTAL STRUCTURE, ELECTRICAL CONDUCTIVITY, CTE, OXYGEN NONSTOICHIOMETRY, POLARIZATION RESISTANCE, CHEMICAL COMPATIBILITY, MECHANOTHERMAL COMPATIBILITY

The aim of the work is to evaluate the possibility of using REE-substituted phases formed on the base of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathodes of intermediate-temperature solid oxide fuel cells.

Synthesis of the $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$), $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($M = \text{Eu}, \text{Gd}$; $y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0$) complex oxides was performed by the organic-nitrate compositions pyrolysis.

Phase composition of the $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ powders was determined by the X-ray diffraction. The crystal structure parameters of the single-phase oxides were refined by the Rietveld method using the FullProf Suite software package.

The absolute oxygen non-stoichiometry of the $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ solid solutions was determined by the dichromatometric titration. The distribution of elements in $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ has been studied by energy dispersive X-ray spectroscopy.

The chemical compatibility of $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode materials with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte has been studied by the contact annealing. The mechanothermal compatibility of cathode materials $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ with electrolytes traditionally used in SOFCs has been investigated using the dilatometry method.

The temperature dependences of electrical conductivity and thermal EMF of the $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ceramic samples were investigated by four-contact method at direct current.

Temperature dependences of the polarization resistance of complex oxides $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ in contact with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte using a collector layer of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$ were obtained by impedance spectroscopy on symmetric cells.

Based on the data obtained, it is concluded that complex oxides of $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ ($M = \text{Eu}, \text{Gd}$) are quite prospective materials as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.

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 кинетики.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	2
ABSTRACT	3
МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	4
СОДЕРЖАНИЕ.....	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	9
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	10
1 Обзор литературы.....	10
1.1 Методы синтеза, кристаллическая структура и физико-химические свойства $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	10
1.2 Условия синтеза, кристаллическая структура и физико-химические свойства твердых растворов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).....	14
1.3 Высокоэнтропийные оксидные материалы в ТОТЭ	19
2 Постановка задачи работы.....	25
3 Методика эксперимента.....	27
3.1 Характеристика исходных материалов и синтез образцов.....	27
3.2 Методика рентгеновских исследований.....	29
3.3 Методика определения абсолютной кислородной нестехиометрии	29
3.4 Методика исследования химической совместимости.....	31
3.5 Методика измерения коэффициента термического расширения.....	31
3.6 Методика измерения электропроводности	32
3.7 Методика измерения поляризационного сопротивления	35
3.8 Методика энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в сканирующем электронном микроскопе	36
4 Результаты и их обсуждение	37
4.1 Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	37
4.2 Высокоэнтропийные фазы на основе Ln-замещенного $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}; y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0$)	47

ВЫВОДЫ	57
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	58

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие обозначения и сокращения:

КТР – коэффициент термического расширения

ЛКТР – линейный коэффициент термического расширения

ос. ч. – особенно чистый

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы

х. ч. – химически чистый

ч. д. а. – чистый для анализа

a, b, c – параметры элементарной ячейки, Å

E_a – энергия активации, эВ

h^\bullet – электронная дырка

l – длина образца, см

L – текущее изменение длины образца, см

L_0 – длина образца при комнатной температуре, см

LNO – никелат лантана, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

m_0 – масса порошкового образца $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, г

M_0 – молярная масса $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, г моль⁻¹

m_{Ms} – масса соли Мора, г

M_{Ms} – молярная масса соли Мора, г моль⁻¹

$M_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярная масса эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г-экв моль⁻¹

$N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – нормальная концентрация раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль л⁻¹

Ni_{Ni}^x – атом никеля, стоящий в регулярном узле

$\text{Ni}_{\text{Ni}}^\bullet$ – электронная дырка, локализованная на атоме никеля, стоящего в регулярном узле

O_i'' – междоузельный атом кислорода

$n_{\text{La}}, n_{\text{Sm}}, n_{\text{Ni}}$ – содержание элементов, моль

p_{O_2} – парциальное давление кислорода, Па

R_e – сопротивление эталона, Ом

R_l – сопротивление резистора для понижения тока в цепи, Ом

R_p – поляризационное сопротивление, Ом см²

R_s – сопротивление исследуемого образца, Ом

$r_{\text{La}^{3+}}$ – ионный радиус La^{3+}

$r_{Sm^{3+}}$ – ионный радиус Sm^{3+}

$r_{Ni^{2+}}$ – ионный радиус Ni^{2+}

$r_{Ni^{3+}}$ – ионный радиус Ni^{3+}

$r_{O^{2-}}$ – ионный радиус O^{2-}

SDC – оксид церия, допированный самарием, $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$

T – температура, °C

t – фактор толерантности Гольдшмидта

t_{ox} – фактор толерантности Гольдшмидта с учетом кислородной нестехиометрии

U_e – падения напряжения на эталонном резисторе, В

U_s – падения напряжения на образце, В

V – объём элементарной ячейки, Å³

$V(K_2Cr_2O_7)$ – объём дихромата калия в точке эквивалентности, мл

YSZ – стабилизированный иттрием оксид циркония, $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$

α – коэффициент термического расширения, ЛКТР, K⁻¹

δ – абсолютная кислородная нестехиометрия

λ – длина волны излучения, нм

θ – угол скольжения, °

σ – общая удельная проводимость, См м⁻¹

σ_s – проводимость по поверхности, См м⁻¹

σ_v – проводимость через объём образца, См м⁻¹

σ_{zz} – проводимость по границам зерен, См м⁻¹

σ_{zf} – проводимость через газовую фазу, См м⁻¹

5GNCOy – сложный оксид $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2})_2Ni_{1-y}Cu_yO_4$

5ENCOy – сложный оксид $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_2Ni_{1-y}Cu_yO_4$

4SNCOy – сложный оксид $(La_{0.25}Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25})_2Ni_{1-y}Cu_yO_4$

4ENCOy – сложный оксид $(Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25}Eu_{0.25})_2Ni_{1-y}Cu_yO_4$

LnNCOy – сложный оксид $Ln_2Ni_{1-y}Cu_yO_4$, где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd

LnNO – Ln_2NiO_4 , где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуален переход на высокоэффективные, экологически чистые и возобновляемые источники энергии, к которым относится водородная и альтернативная энергетика. Водородная энергетика обладает преимуществом, так как основана на самом распространенном элементе в природе и универсальном энергоносителе [1].

Фазы Раддлесдена – Поппера [2], к которым относятся сложные оксиды $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент), рассматриваются материаловедами в качестве перспективных электродных материалов для твердооксидных топливных элементов благодаря их слоистой структуре, определяющей как наличие смешанной проводимости, так и возможность широкого варьирования химического состава [3–5].

Установлено, что замещение $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по А-позиции щелочноземельными элементами способствует увеличению общей электропроводности, но при этом уменьшается содержание высокоподвижного междузельного кислорода [6,7]. Также отмечено наличие явления сегрегации ионов щелочноземельных элементов на поверхность катода, что провоцирует деградацию мощности топливной ячейки при долговременной работе [8]. Возможным путем сохранения в изучаемых материалах высокого содержания избыточного кислорода, ответственного за быструю кинетику реакции восстановления кислорода на катоде, рассматривается замещение $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в А-позиции редкоземельными элементами: Pr [9–14], Nd [9,15–18], Sm [19], Eu [9,20], Gd [9,21–23], или высокоэнтропийный подход к замещению [24]. С другой стороны, модификация $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ путем замещения никеля на медь в В-позиции способствует снижению температуры финального отжига, фазовой стабильности и улучшению физико-химических свойств катодных материалов [25–27].

В последнее время набирает популярность высокоэнтропийный метод подхода к получению новых оксидных материалов для ТОТЭ, другими словами, модернизированный метод замещения [24,28–31]. Поэтому следующим этапом модификации $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ можно рассматривать исследование образования высокоэнтропийных составов на основе РЗЭ-замещенного $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, содопированного медью в В-позиции. Комплексный подход к замещению может способствовать образованию сложного оксида при пониженной температуре синтеза по сравнению с базовым недопированным составом и синергии физико-химических свойств.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Методы синтеза, кристаллическая структура и физико-химические свойства $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Сложнооксидные соединения со структурой фаз Раддлесдена – Поппера ($\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, Ln = La, Nd, Pr) рассматриваются материаловедами как материалы для создания воздушных электродов твердооксидных топливных элементов или для создания керамических мембран [32]. Преимуществом данных материалов перед традиционными катодами с перовскитной структурой, например $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, является возможность их использования при более низких рабочих температурах топливной ячейки, отсутствие стронция и кобальта в составе, а также наличие электронной и кислород-ионной составляющих проводимости [1,2,33–35].

Наиболее широко изученный представитель ряда фаз Раддлесдена – Поппера – сложный оксид $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [36–38]. Его кристаллическая структура варьируется от орторомбической до тетрагональной сингоний в зависимости от метода синтеза и финальной температуры отжига. Зависимость условий синтеза на кристаллическую структуру образцов, полученных в ряде работ, наглядно показана в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Параметры элементарной ячейки сложного оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, полученного различными методами синтеза

Пространственная группа	a , Å	b , Å	c , Å	Метод синтеза, температура финального отжига, °С	Ссылка
$I4/mmm (T)$	3.8662(1)	3.8662(1)	12.6890(4)	Термическое разложение карбоксилатных комплексов, 1350	[21]
	3.8625	3.8625	12.6916	Сжигание глицин-нитратных композиций, 1100	[39]
	3.8637(1)	3.8637(1)	12.6920(2)	Сжигание глицерин-нитратных композиций, 1170	[40]
$Fmmm (O)$	5.4532	5.4686	12.6764	Сжигание нитрат-цитратных композиций, 1000	[17]
	5.4628(4)	5.4664(4)	12.6827(4)	Сжигание органическо-нитратных прекурсоров, 1150	[6]
	5.458(9)	5.462(7)	12.689(2)	Метод электростатического распыления, 950	[41]
	5.4585(1)	5.4648(1)	12.6865(1)	Сжигание глицерин-нитратных композиций, 1200	[9]
	5.4618(5)	5.46826(4)	12.691(5)	Метод Печини, 1150	[42]
$Bmab (O)$	5.4722	5.4772	12.6259	Сжигание цитрат-нитратных композиций, 1200 (в атмосфере азота)	[43]

Метод синтеза и температура отжига в значительной степени определяют абсолютное содержание кислорода в структуре $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Сложный оксид с орторомбической структурой, изученный в работах [6,9,44,45], имел значения абсолютной кислородной нестехиометрии δ в диапазоне от 0.15 до 0.18. Образцы с тетрагональной структурой в [39] и

[21] отличались меньшими значениями абсолютной кислородной нестехиометрии δ , равными 0.08 и 0.13(2), соответственно. Йоргенсен и др. [45] установили, что при стехиометричном содержании кислорода La_2NiO_4 кристаллизуется в орторомбической пространственной группе *Bmab*.

Материал электрода и электролита в ячейке ТОТЭ должны быть термомеханически совместимы. Это значит, что их коэффициенты термического расширения должны быть близки по значениям, иначе велик риск механического разрушения при использовании ячейки на рабочих температурах (600–800 °С) [3]. В таблице 1.2 приведены значения КТР $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и электролитов, традиционно используемых в ТОТЭ. Анализ собранных данных подтверждает возможность использования данных составов совместно.

Таблица 1.2 – Коэффициенты термического расширения $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и электролитов, традиционно используемых в ТОТЭ

Состав	Средний КТР $\times 10^6, \text{K}^{-1}$	Ссылка
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	13	[46]
	14.5	[21]
	13.2	[47]
	14.3	[40]
	13.8	[48]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	13	[21]
	12.3	[49]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	12	[49]
	12.5	[50]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$	12	[51]
8YSZ (92% $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)	10.4	[43]

При эксплуатации ТОТЭ важно, чтобы не происходило химической реакции между компонентами ячейки, так как образование изолирующих фаз на границе катод/электролит приводит к неисправности элемента. Изолирующие примесные фазы, появляющиеся в результате химического взаимодействия, снижают проводимость, блокируя перенос ионов, и увеличивают поляризационное сопротивление на границе фаз внутри ячейки [52].

В работе [52] провели комплексную работу по изучению реакционной способности между катодными и электролитными материалами. Для изучения химической совместимости порошки $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и электролита были смешаны в массовом соотношении 1:1 и отожжены при 1150 °С 1 час или при 800 °С 5 дней. В качестве электролитов были выбраны: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$.

Исследование смесей $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и с $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ в обоих режимах отжига показало отсутствие химического взаимодействия. После отжига при 1150 °С в течение 1 часа с $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ была обнаружена фаза со

структурой Раддлесдена – Поппера более высокого порядка $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, а с $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – присутствие небольшого количества галлатов лантана ($\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$) и La_2O_3 [52]. Галлаты лантана обладают низкой электропроводностью и их наличие на границе фаз может оказать негативное влияние на работу ячейки ТОТЭ [52].

Изучение температурной зависимости электропроводности является одним из этапов апробации сложнооксидных соединений как катодных материалов [3,53,54].

В работе [32] изучили температурную зависимость ионной проводимости $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ в сравнении с ранее изученным $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и представили данные в Аррениусовских координатах (рисунок 1.1). Величина ионной проводимости была рассчитана с помощью уравнения Нернста – Эйнштейна, а энергия активации с помощью линейного регрессионного анализа [32].

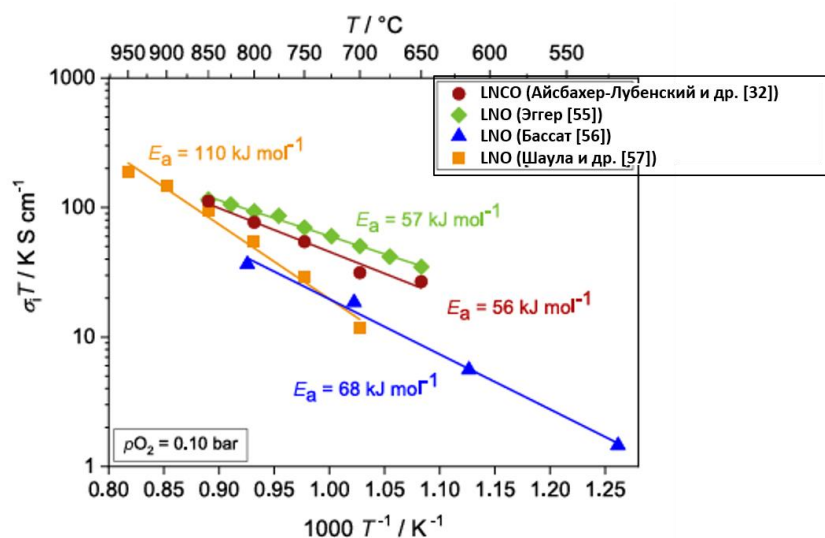


Рисунок 1.1 – Температурные зависимости ионной составляющей проводимости образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ согласно работам: Айсбахер-Лубенского и др. [32], Эггера [55], Бассата [56], Шаулы и др. [57]. Рисунок воспроизведен из [32]

Результаты исследования $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ хорошо согласуются с результатами исследования незамещенного никелата лантана в работе Эггера [55]. При 850°C согласуются данные Эггера [55] и Шаулы и др. [57], но при более низких температурах наблюдаются большие отклонения. При 700°C согласуются данные Шаулы и др. [57] и Бассата [56], однако ввиду сильного различия энергий активации данные при других температурах отличаются. Такие различия могут возникнуть из-за отличий методик измерения, подготовки образцов (относительная плотность может варьироваться в зависимости от режимов прессования и спекания порошка) [32]. Важно получать экспериментальные данные методами, близкими к равновесным, или теми, в которых используют большие градиенты пар-

циального давления кислорода. По этой причине следует отметить, что данные Шаулы и др. [57] и Бассата [56] согласуются между собой неудовлетворительно.

В работе [58] были исследованы зависимости электропроводности от парциального давления кислорода и температуры, представленные на рисунке 1.2

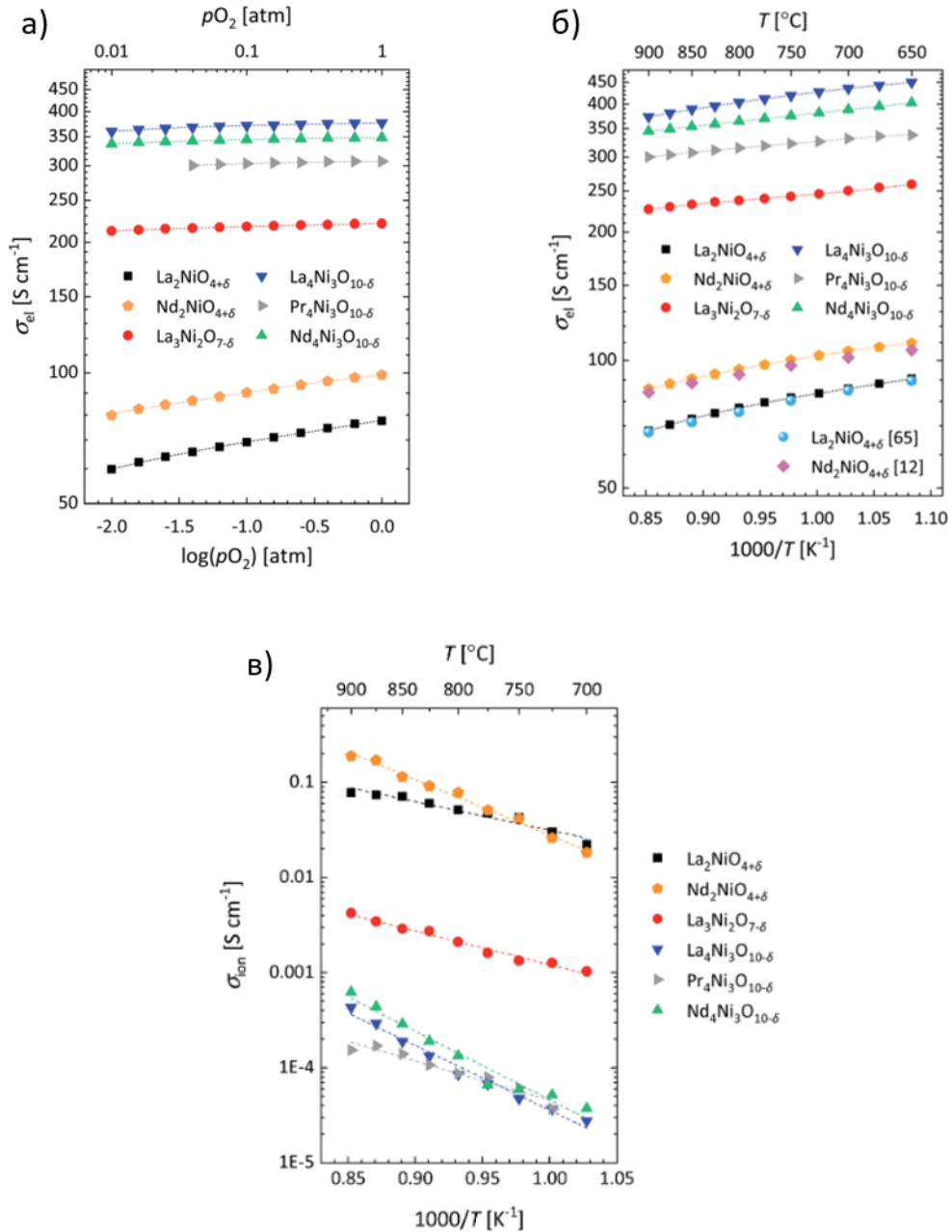
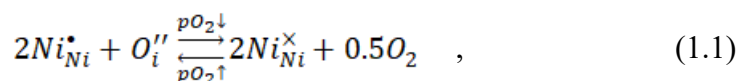


Рисунок 1.2 – Зависимости электронной проводимости сложных оксидов $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, Ln = La, Pr, Nd$) от парциального давления кислорода (а) и от температуры (б); температурные зависимости ионной проводимости сложных оксидов $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, Ln = La, Pr, Nd$) (в) [58]

Понижение парциального давления кислорода в исследованиях $La_2NiO_{4+\delta}$ привело к снижению электропроводности, что объясняется обратимыми потерями кислорода из кри-

сталлической решетки и восстановлением катионов никеля. Данный процесс описывается следующими квазихимическими реакциями (1.1, 1.2):



или



Электронный перенос в $La_2NiO_{4+\delta}$ относится к p -типу, что подтверждается положительными коэффициентами Зеебека в широком диапазоне температур [3,23,36,58–60].

Как видно из данных графика (рисунок 1.2б), $La_2NiO_{4+\delta}$ обладает меньшими значениями электронной проводимости по сравнению с остальными представителями ряда Раддлесдена – Поппера. Однако имеет преимущество в ионном вкладе электропроводности (рисунок 1.2в). Из чего можно сделать вывод о том, что $La_2NiO_{4+\delta}$ имеет электрон-ионный тип проводимости, а фазы Раддлесдена – Поппера 2-го и 3-го порядка – преимущественно электронный [58]. Наличие обеих составляющих электропроводности у никелата лантана $La_2NiO_{4+\delta}$ определяет его высокие электрохимические свойства и является его преимуществом среди других материалов для катодов ТОТЭ.

1.2 Условия синтеза, кристаллическая структура и физико-химические свойства твердых растворов на основе $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$)

Сложный оксид $La_2NiO_{4+\delta}$ обладает некоторым рядом недостатков: зависимость кристаллической структуры и значений кислородной нестехиометрии от метода синтеза, невысокие значения электропроводности по сравнению с другими представителями ряда Раддлесдена – Поппера [3]. Также была отмечена нестабильность фазы при испытаниях смеси $La_2NiO_{4+\delta}$ и электролитного материала на высокой температуре.

Одним из способов решения данных проблем является синтез и изучение новых оксидных материалов, полученных путем замещения ионов в А- и В-позициях в $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$). Изменение состава оксида ведет к изменению кристаллической решетки, вследствие чего изменяются физико-химические свойства, например, термическое расширение, электропроводность, химическая совместимость с электролитом.

В таблице 1.3 представлен обзор литературных данных с характеристиками (пространственные группы и методы синтеза) твердых растворов на основе $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$).

Анализ данных таблицы 1.3 позволяет отметить следующие тенденции: при замещении $La_2NiO_{4+\delta}$ по А-позиции ионами с близкими радиусами к радиусу лантана (Pr, Nd)

наблюдалось образование орторомбических фаз [17,61,62]. Для $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в зависимости от количества допанта и метода синтеза могли быть реализованы оба типа кристаллической решетки [9,17]. Тогда как с уменьшением радиуса замещающего иона (Sm, Eu, Gd) стабилизируется тетрагональная решетка [19–21]. Замещение в В-позиции медью способствовало стабилизации тетрагональной ячейки в случае $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ [26,27].

Твердые растворы на основе $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ кристаллизовались в орторомбической сингонии при замещении по А-позиции, а замещение в В-позиции медью не способствовало переходу к тетрагональной структуре, как например для твердых растворов на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [27,63].

Таблица 1.3 – Кристаллическая структура и методики синтеза твердых растворов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd)

Состав		Пространственная группа (структура)	Метод синтеза, температура финального отжига, °С	Ссылка
$\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$	x = 0, 0.6	<i>Fmmm</i> (O)	Твердофазный метод, 1350	[61]
	x = 1.0, 1.4, 2.0	<i>Bmab</i> (O)		
$\text{La}_{1.7}\text{Nd}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$		<i>Fmmm</i> (O)	Сжигание цитрат-нитратных композиций, 1000	[17]
$\text{La}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$		<i>I4/mmm</i> (T)	Сжигание глицерин-нитратных композиций, 1200	[9]
$\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (0.0 ≤ x ≤ 1.1, Δx=0.1)		<i>F4/mmm</i> (T)	Метод Печини, 800	[19]
$\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (x= 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.6; 0.8)		<i>I4/mmm</i> (T)	Сжигание глицерин-нитратных композиций, 1170	[40]
$\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)		<i>I4/mmm</i> (T)	Твердофазный метод, 1250	[20]
$\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)		<i>I4/mmm</i> (T)	Термическое разложение карбоксилатных комплексов, 1350	[21]
$\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$		<i>Fmmm</i> (O)	Сжигание геля цитрат-нитратных композиций, 1000	[62]
$\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (x= 0.5, 1)		<i>Fmmm</i> (O)	Метод Печини, 1200	[25]
$\text{Pr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (x= 0, 0.5, 1)			Метод Печини, 1100	
$\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ (x =0.5, 1, 1.5, y =0.4, 0.6)		<i>I4/mmm</i> (T)	Сжигание цитрат-нитратных композиций, 900	[26]
$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (0.0 ≤ x ≤ 0.8)		<i>I4/mmm</i> (T)	Метод Печини, 1200	[27]
$\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (0.0 ≤ x ≤ 0.4)		<i>Fmmm</i> (O)		
$\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (x= 0.0, 0.1)		<i>Fmmm</i> (O)	Метод Печини, 1200	[63]
$\text{LaPr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$		<i>I4/mmm</i> (T)	Сжигание геля цитрат-нитратных композиций, 1000	[24]

Стабилизация структуры фазы Раддлесдена – Поппера $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при замещении лантаноида в А-позиции происходит за счет внедрения в решетку оксида избыточного междоузельного кислорода, что приводит к изменению степени окисления никеля из Ni^{2+} в Ni^{3+} . Ион Ni^{3+} имеет меньший радиус по сравнению с Ni^{2+} [64].

В работе [9] изучили зависимости параметров и объема элементарной ячейки от ионного радиуса заместителя для $\text{La}_{1.6}\text{Ln}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Исследования показали, что наблюдаемое уменьшение параметров и объема при уменьшении радиуса заместителя (рисунок 1.3) согласуется с законом Вегарда [65]. Такой же вывод был сделан в работе [62] при замещении лантана в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ неодимом и празеодимом.

На основе приведенных литературных данных можно сделать вывод о том, что параметры и объем элементарной ячейки уменьшаются при замещении ионами с меньшими радиусами, а также из-за изменения степени окисления никеля, что также приводит к уменьшению среднего радиуса в В-позиции.

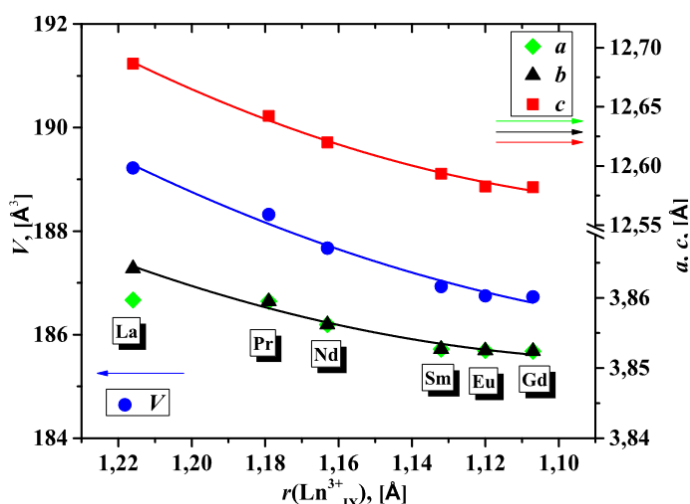


Рисунок 1.3 – Графики зависимости параметров и объема элементарной ячейки для $\text{La}_{1.6}\text{Ln}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) от ионного радиуса Ln^{3+} [9]

Амира и др. [62] исследовали химическую совместимость катодного материала $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ и смеси электролитов $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ в соотношении 50/50% (GDC-YSZ). Для этого порошки катода и электролита смешали в массовом соотношении 1:1 и отожгли при 800 °C в течение трех дней на воздухе, после чего рентгенографировали. Предварительно изучили химическую совместимость электролитных материалов между собой. Данные порошковой рентгеновской дифракции образцов смеси $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$, полученной отжигом при 1350 °C в течение трех дней на воздухе показали, что электролитные материалы не реагируют между собой. Фазовый анализ смеси катодного и электролитного материалов показал, что сложные оксиды не реагируют между собой, что говорит об их химической совместимости и возможности использования в одном элементе ТОТЭ.

Исследования симметричной ячейки, спеченной при 1350 °C, на сканирующем электронном микроскопе показали хорошую адгезию между $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ и GDC-YSZ.

Отмечено, что $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ имел высокую пористость – данное свойство важно для катодного материала. На основе проведенных исследований авторы [62] считают $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ перспективным материалом для среднетемпературных ТОТЭ, работающих при 600–700 °С.

Ранее было показано, что $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ демонстрирует наилучшие характеристики в качестве катода ТОТЭ среди $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [4], но это соединение термически нестабильно и при $T > 600$ °С разлагается на фазы $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ и $\text{PrO}_{2-\delta}$ за счет окисления ионов из Pr^{3+} в Pr^{4+} .

Замещение празеодима лантаном с образованием $\text{PrLaNiO}_{4+\delta}$ позволило найти компромисс между электрохимической стабильностью и производительностью [66,67]. В работе [68] исследование замещения $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по А-позиции неодимом показало повышение долговременной стабильности фазы, но ухудшение электрохимических характеристик.

Мищенко и др. [25] исследовали замещение $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в А-позиции лантаном и неодимом. Для всех образцов $\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) наблюдался обратимый фазовый переход из орторомбической в тетрагональную решетку с областью сосуществования обеих фаз. За пределами области фазового перехода на воздухе образцы были однофазными. Стоит отметить, что во всех синтезированных образцах обнаружена примесь в виде оксида никеля NiO с содержанием 2-3 масс. %. Авторы [25] имеют в виду однофазные образцы (тетрагональная или орторомбическая фаза) с учетом наличия небольшого количества NiO. Согласно данным [25], средние коэффициенты термического расширения для $\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) находятся в диапазоне значений от 10.2×10^{-6} до 11.2×10^{-6} K^{-1} , что говорит об их механотермической совместимости с традиционно используемыми электролитами для среднетемпературных ТОТЭ.

Стабильность фаз $\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) исследовали после отжига при 700 °С на воздухе в течение 90 часов (условия работы среднетемпературного ТОТЭ). Наибольшую деградацию показал чистый $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, который разлагался на $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ и $\text{PrO}_{2-\delta}$. Сложные оксиды $\text{Pr}_{1.5}(\text{La/Nd})_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ деградировали в меньшей степени (рисунок 1.4) – рефлексы фазы $\text{Pr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{O}_{2-\delta}$ / $\text{Pr}_{1-y}\text{La}_y\text{O}_{2-\delta}$ были расширены по сравнению с исходной фазой. В образце $\text{PrNdNiO}_{4+\delta}$ не было обнаружено $\text{Pr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{O}_{2-\delta}$, но, скорее всего, это связано с тем, что его количество было ниже предела обнаружения лабораторного рентгеновского дифрактометра. Замещенный неодимом никелат празеодима, $\text{PrNdNiO}_{4+\delta}$, показал наилучший результат – деградации не было обнаружено. Количество примесной фазы NiO во всех образцах не менялось [25].

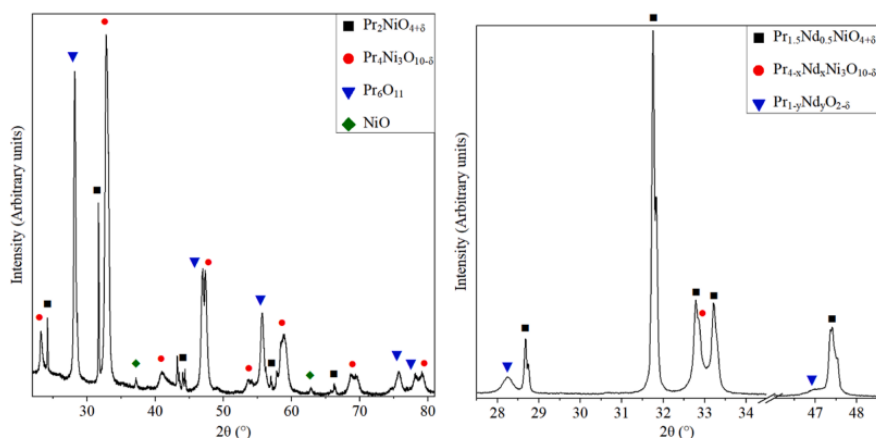


Рисунок 1.4 – Результаты фазового анализа образцов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ после отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 90 часов [25]

На рисунке 1.5 приведены температурные зависимости электропроводности для твердых растворов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Согласно литературным данным, замещение лантана в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ приводило к увеличению электропроводности [19,24,61,69], а замещение празеодима на лантан в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ – к уменьшению [61]. Увеличение электропроводности при замещении $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в А-позиции ионами с меньшим радиусом было объяснено тем, что наблюдаемое уменьшение параметров элементарной ячейки (и длин связей) приводило к увеличению подвижности носителей заряда по механизму поляронов малого радиуса [21]. Частичное замещение в В-позиции ионами меди в $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ способствовало увеличению электропроводности [70]. Характер кривой электропроводности сохранялся и для твердых растворов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Согласно данным работ [43,66,69,71,72], коэффициенты термического расширения для твердых растворов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) находились в диапазоне от 12 до $15 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, что говорит об их механотермической совместимости с материалами электролитов, традиционно используемых в ТОТЭ.

Результаты исследования физико-химических свойств твердых растворов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) показывают, что оптимальное замещение в А-позиции ионами редкоземельных элементов может улучшить химическую и механотермическую совместимость с электролитами, электропроводность, и пористость за счет изменения финальной температуры отжига при синтезе материалов.

В работе [24] была применена высокоэнтропийная стратегия модифицирования свойств путем замещения в А-позиции $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ часть La^{3+} на Pr^{4+} , Sm^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} . Авторы работы предположили, что, изменяя координационную среду октаэдров NiO_6 и повышая концентрацию кислородных вакансий, можно влиять на электропроводность и каталитические свойства целевых материалов. Мультиэлементное окружение приводит к

различной прочности связи с кислородом, в свою очередь, более слабая связь увеличивает подвижность кислорода в решетке – это повышает долю ионной проводимости сложного оксида $\text{LaPr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ (рисунок 1.5в) [24].

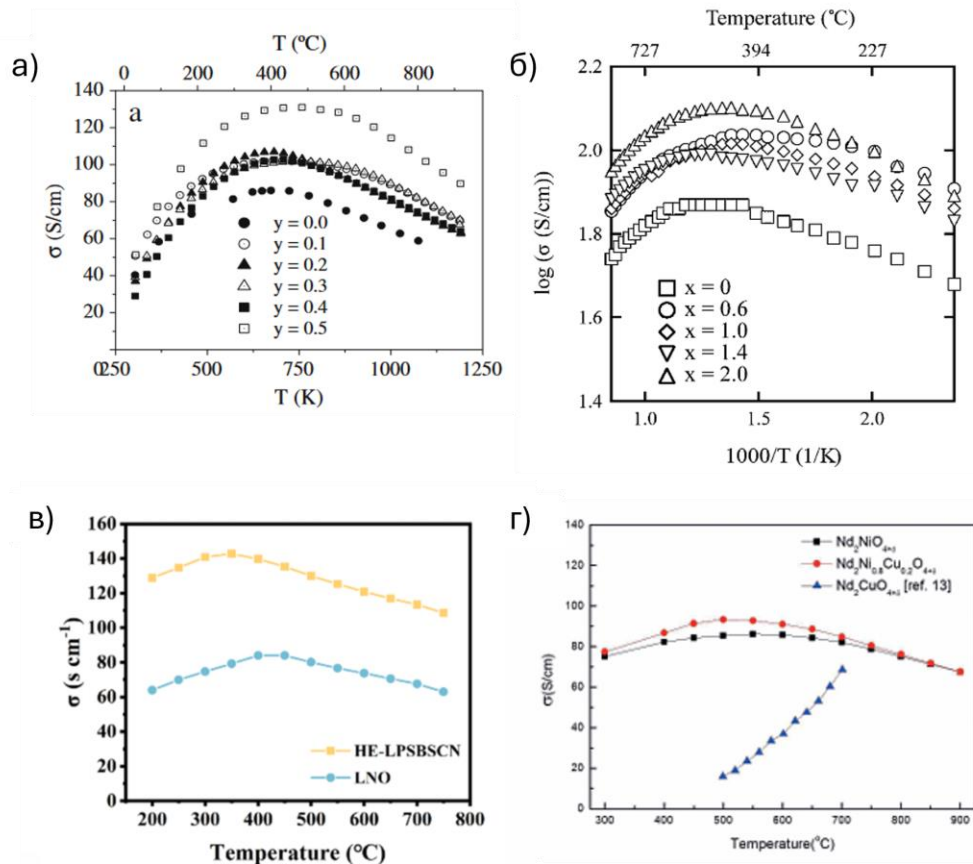


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости электропроводности: $\text{La}_{2-y}\text{Sm}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ [19] (а); $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [61] (б); $\text{LaPr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ (HE-LPSBSFN) и $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) [24] (в); $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0; 0.2; 1.0$) [70] (г)

1.3 Высокоэнтропийные оксидные материалы в ТОТЭ

В последнее время большой популярностью в качестве способа химического дизайна новых оксидных материалов для ТОТЭ используется высокоэнтропийный подход, другими словами, модернизированный метод замещения [24,28–31].

Все соединения можно разделить на три категории по величине энтропии смешения (рисунок 1.6): низкоэнтропийные ($\Delta S_{\text{смеш}} \leq 0.69R$), среднеэнтропийные ($1.61R \geq \Delta S_{\text{смеш}} \geq 0.69R$) и высокоэнтропийные ($\Delta S_{\text{смеш}} \geq 1.61R$) [29]. Например, энтропия смешения для сложнооксидных соединений со структурой перовскита ABO_3 вычисляется по формуле (1.3) [31]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left[\sum_{i=1}^2 N_{A_i} \ln N_{A_i} + \sum_{i=1}^3 N_{B_i} \ln N_{B_i} + 3 \sum_{i=1} N_{C_i} \ln N_{C_i} \right], \quad (1.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная; N_{Ai} , N_{Bi} , N_{Ci} – молярные концентрации i -го компонента ионов А-, В- и О-позиций, соответственно.

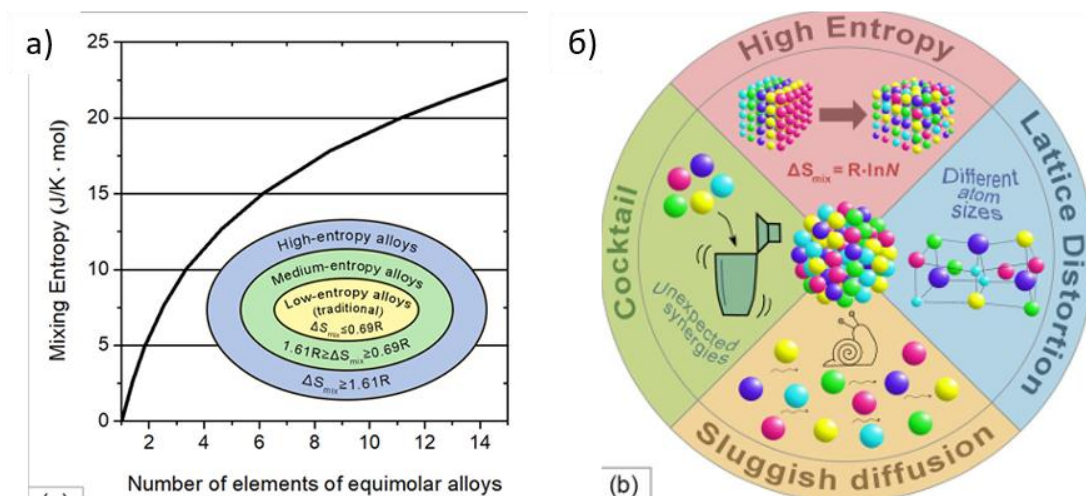


Рисунок 1.6 – Соотношение между энтропией смешения и числом элементов в разупорядоченном эквимольном сплаве (а); схематическая иллюстрация свойств и характеристик высокоэнтропийных соединений (б) [29]

Первоначально были синтезированы и исследованы высокоэнтропийные сплавы. Посредством анализа свойств полученных сплавов были сформированы основные характеристики высокоэнтропийных соединений, описанных в [29], (рисунок 1.6):

- Искривленная кристаллическая решетка, которая затрудняет перемещение дислокаций и приводит к повышению твердости;
- Медленная диффузия, связанная с возникновением локальных напряжений и увеличением энергетического барьера миграции, может способствовать формированию наноразмерной зернистой структуры;
- Эффект «коктейля», возникающий из-за искажений решетки и смешивания компонентов, заключается в том, что свойства получаемого материала существенно отличаются от свойств отдельных входящих в его состав компонентов;
- Высокая энтропия смешения, которая увеличивается за счет увеличения числа компонентов, снижает энергию Гиббса, чему также способствует увеличение температуры.

Важным отличием высокоэнтропийных оксидов (ВЭО) от традиционных сплавов (ВЭС) со связью металл-металл является то, что в ВЭО связи ковалентные и ионные, и именно они обеспечивают структурные особенности и электронные взаимодействия, недоступные в ВЭС [73]. Наличие большого количества различных катионов способствует их равномерному распределению в структуре по сравнению с менее сложными по составу твердыми растворами [74]. Вышеупомянутое свойство распределения в структуре позво-

ляет создавать соединения превосходящие традиционные, поскольку в материалах меньшей сложности преобладают энтальпийные энергии в процессе синтеза, что приводит к химической сегрегации и образованию примесных фаз [75]. Эффект стабилизации энтропии обеспечивает возможность синтеза широкого спектра функционально значимых кристаллических структур, в числе которых фазы Раддлсдена – Поппера [30,73,76]. Ранее был упомянут $\text{LaPr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ [24], который показал значительное повышение электропроводности. Примеры свойств, где высокоэнтропийные оксиды продемонстрировали замечательные показатели: тепловые, оптические, диэлектрические (применение в термозащитных покрытиях и литий-ионных аккумуляторах), каталитические [73].

Мацца и др. [73] исследовали сверхпроводимость в высокоэнтропийной пленке купрата со структурой фаз Раддлсдена – Поппера. Было изучено замещение $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ (5ACO) стронцием, $(\text{La}_{0.18}\text{Pr}_{0.18}\text{Nd}_{0.18}\text{Sm}_{0.18}\text{Eu}_{0.18}\text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_4$ (Sr-5ACO), и церием, $(\text{La}_{0.185}\text{Pr}_{0.185}\text{Nd}_{0.185}\text{Sm}_{0.185}\text{Eu}_{0.185}\text{Ce}_{0.075})_2\text{CuO}_4$ (Ce-5ACO), имеющие электронный и дырочный тип замещения, соответственно. Пленки были синтезированы методом импульсного лазерного напыления при 720 °С, образцы были выращены на подложках SrTiO_3 (STO) (001) и DyScO_3 (DSO) (110).

Толщина и микроструктура осажденных пленок была определена с помощью рентгеновского анализа в $\text{Cu K}\alpha_1$ излучении. Все пленки имели структуру фаз Раддлсдена – Поппера без примесей. Отмечено различие в параметрах элементарной ячейки: $c = 12.8 \text{ \AA}$ для Ce-5ACO, $c = 12.22 \text{ \AA}$ для Sr-5ACO и $c = 12.21 \text{ \AA}$ для базового 5ACO, при этом сжатие/расширение замещенных пленок согласуется с различиями в ионных радиусах заместителей. Высокотемпературные рентгеновские исследования сложного оксида Ce-5ACO в диапазоне от 300 до 850 °С на воздухе (рисунок 1.7) показали, что при повышении температуры наблюдается небольшое расширение, что обусловлено тепловым расширением, а также термостойкость при температурах выше температуры осаждения пленки (720 °С).

Для изучения транспортных свойств пленки Ce-5ACO, Sr-5ACO и 5ACO были отожжены в потоке озона (200 °С) и водорода (400 °С), после чего было измерено удельное сопротивление (рисунок 1.8). По мнению авторов работы, одно из объяснений изменения значения сопротивления заключается в том, что изменение содержания кислорода приводит к перераспределению электронов в зависимости от концентрации носителей заряда (электроны). Возможное влияние оказывает и изменение плоскости Cu-O из-за вариаций в координации кислорода.

Ключевым фактором проводимости купратов является их структура, неоднородность которой в плоскости Cu-O может снизить критическую температуру сверхпроводящей фазы.

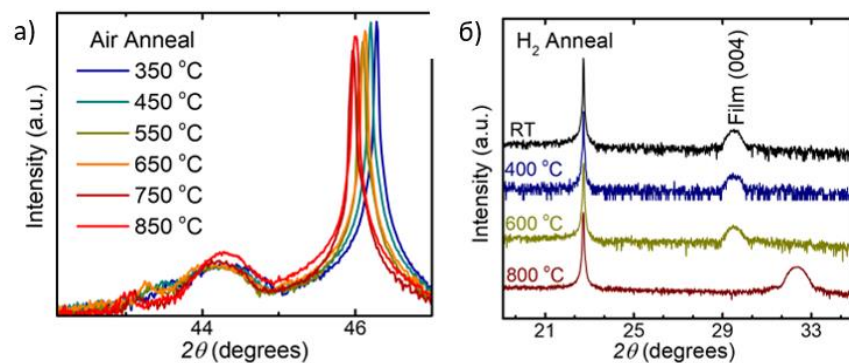


Рисунок 1.7 – Результаты высокотемпературного рентгеновского исследования тонкой пленки $(\text{La}_{0.185}\text{Pr}_{0.185}\text{Nd}_{0.185}\text{Sm}_{0.185}\text{Eu}_{0.185}\text{Ce}_{0.075})_2\text{CuO}_4$ после отжига на воздухе от 350 до 850 °C (а) и в водороде при различных температурах (б) [73]

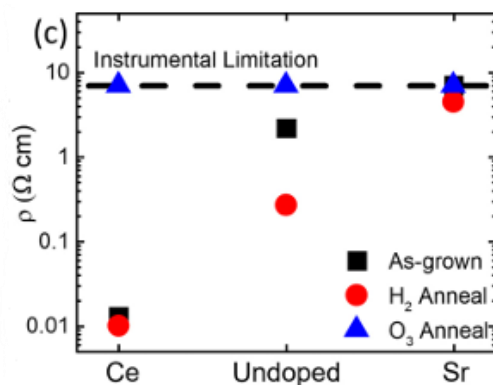


Рисунок 1.8 – Удельное сопротивление при 25 °C для тонкопленочных образцов 5ACO, Ce-5ACO, Sr-5ACO после отжига в озоне (200 °C) и в водороде (400 °C) [73]

В работе [73] сверхпроводимость пленок не была обнаружена, однако удалось оценить, как замещение катионов в А-позиции и модификация пленки с помощью отжига в восстановительной или окислительной среде влияют на ее структуру и свойства. Результаты исследования разъясняют возможный механизм обнаружения сверхпроводимости в купратах, стабилизированных энтропией, в которых необходимо учитывать баланс в различиях размеров катионов, плотности кислородных вакансий и деформации структуры.

Хуан и др. [30] исследовали влияние энтропии на электрохимические свойства катодных материалов типа A_2BO_4 для твердооксидных топливных элементов. Сложнооксидные соединения Nd_2CuO_4 и $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ ($(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$) были синтезированы золь-гель методом с финальной температурой отжига 1000 °C. Метод рентгеновской дифракции в Cu-K α излучении был использован для фазового анализа и уточнения кристаллоструктурных параметров. Высокоэнтропийный образец $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ был идентичен Nd_2CuO_4 и не имел примесей (рисунок 1.9а). Синтезированные фазы были описаны в рамках тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$), кристаллоструктурные парамет-

ры были уточнены методом Ритвелда (рисунок 1.9б, в). С целью исследования химической совместимости, $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) были смешаны в массовом соотношении 1:1 и отожжены при 1000 °С в течение 12 часов. Фазовый анализ порошковой рентгенограммы представлен на рисунке 1.9г. Так как дополнительных рефлексов на дифрактограмме обнаружено не было, был сделан вывод, что материалы не реагируют между собой – являются химически совместимыми [30].

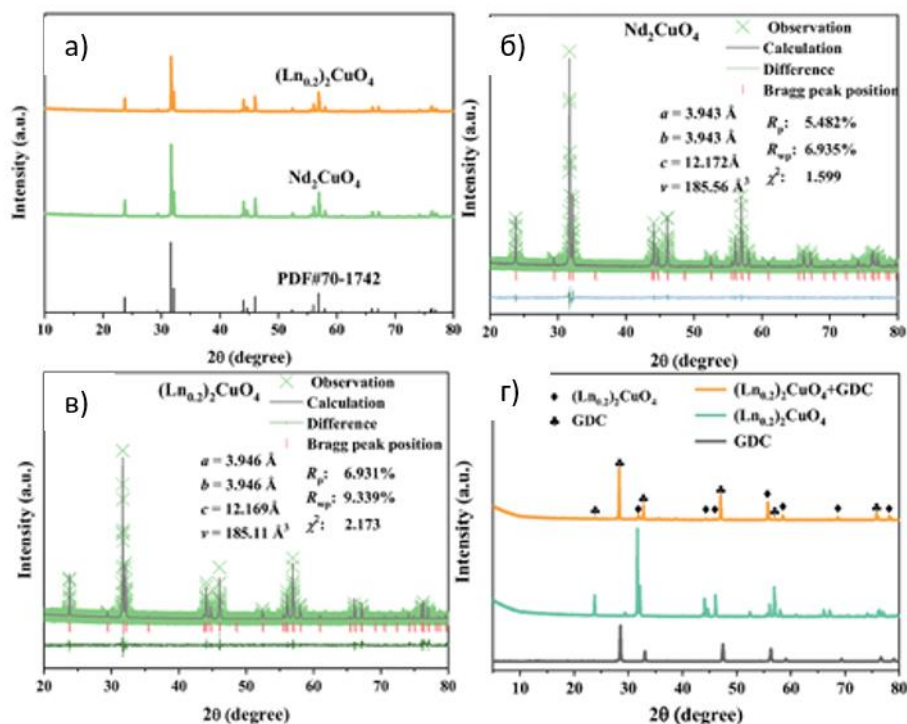


Рисунок 1.9 – Рентгенограммы синтезированных образцов Nd_2CuO_4 и $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ (а); результаты уточнения по методу Ритвелда Nd_2CuO_4 (б) и $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ (в); рентгенограммы смеси $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4/\text{GDC}$ после спекания при 1000 °С в течение 12 часов (г) [30]

На рисунке 1.10 представлены результаты исследования образца $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным рентгеновским излучением. Установлено, что La, Pr, Nd, Sm и Eu равномерно распределены в материале. Молярные соотношения всех элементов близки к стехиометрическим, что свидетельствует об успешном синтезе высокоэнтропийного сложного оксида [30].

Зависимость электропроводности от температуры на воздухе синтезированных образцов по данным [30] представлена на рисунке 1.11а. Высокоэнтропийный сложный оксид $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ имел значения электропроводности, значительно превышающие базовый Nd_2CuO_4 . Данный факт коррелирует с концентрацией/подвижностью носителей заряда. Более высокая степень гибридизации $\text{Cu}3d\text{-O}2p$ $(\text{Ln}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ увеличивает перекрытие электронного облака, что благоприятствует кинетике межфазного переноса заряда. Сдвиг

валентной зоны в сторону энергии Ферми указывает на увеличение количества электронов/дырок в верхней части валентной зоны, что согласуется с увеличением проводимости в $(Ln_{0.2})_2CuO_4$ (рисунок 1.11б) [30].

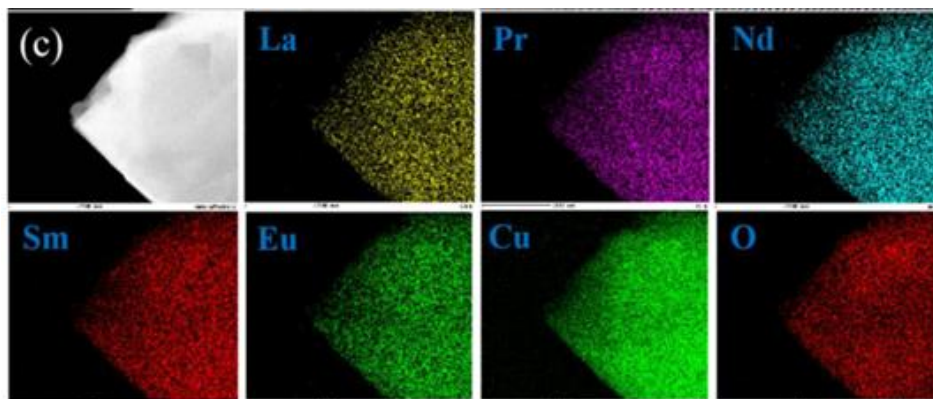


Рисунок 1.10 – Элементные карты для образца $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_2CuO_4$ [30]

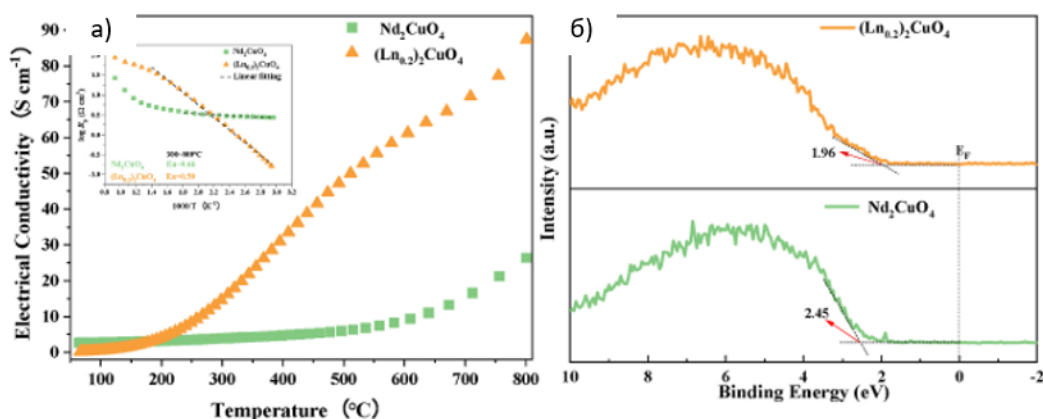


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости электропроводности для Nd_2CuO_4 и $(Ln_{0.2})_2CuO_4$ (а), спектры РФЭС валентной зоны для Nd_2CuO_4 и $(Ln_{0.2})_2CuO_4$ (б) [30]

Методом электрохимического импеданса на симметричных ячейках было исследовано поляризационное сопротивление Nd_2CuO_4 и $(Ln_{0.2})_2CuO_4$. При $700\text{ }^\circ\text{C}$ R_p $(Ln_{0.2})_2CuO_4$ составило $0.92\text{ }\Omega\text{ cm}^2$, что значительно ниже, чем у Nd_2CuO_4 ($1.8\text{ }\Omega\text{ cm}^2$). Рассчитанные энергии активации составили 1.51 и 1.31 эВ для Nd_2CuO_4 и $(Ln_{0.2})_2CuO_4$, соответственно. Более низкая энергия активации отражает более высокую реакционную способность в реакции восстановления кислорода. Максимальная мощность ячейки $NiO\text{-YSZ|YSZ|GDC|(Ln_{0.2})_2CuO_4$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ составляла 0.526 Вт cm^{-2} , что превосходило мощности ячеек с катодами A_2BO_4 -типа в $1.1\text{--}2$ раза [77–81].

Таким образом, в работе [30] было показано, что высокоэнтропийный подход может быть использован в качестве эффективного способа улучшения физико-химических свойств катодных материалов ТОТЭ.

2 Постановка задачи работы

Анализ литературы позволяет сделать вывод, что никелат лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, замещенный по А-позиции редкоземельными элементами, при его рассмотрении в качестве потенциального катодного материала ТОТЭ обладает такими преимуществами среди аналогов как наличие в его структуре высокого содержания междоузельного кислорода [9–23], так и отсутствие образующихся на каталитической поверхности карбонатов, что наблюдается при замещении щелочноземельными элементами [6–8]. Замещение $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по В-позиции никеля на медь способствует снижению температуры финального отжига, фазовой стабильности и улучшению физико-химических свойств [25–27].

К настоящему моменту являются неизученными вопросы фазовой и структурной стабильности, химической совместимости и механотермической совместимости содопированных фаз $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Исследования электропроводности и электрохимических свойств высокоэнтропийных оксидов на основе Ln-замещенных $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) являются крайне ограниченными. Вышеуказанные факты и наличие малого количества исследований обусловили выбор темы настоящей работы и цель исследования.

Целью настоящей работы является оценка возможности использования в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов РЗЭ-замещенных фаз, образующихся на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Были реализованы следующие задачи:

- Подобрать оптимальные условия для синтеза сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$), $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0$) методом пиролиза органическо-нитратных композиций;

- Провести фазовую аттестацию $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ методом порошковой рентгеновской дифракции;

- Провести уточнение кристаллической структуры $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$), $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ методом полнопрофильного анализа Ритвелда;

- Исследовать абсолютную кислородную нестехиометрию в $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.2-0.8$) методом дихроматометрического титрования;

- Исследовать химическую совместимость $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0; 0.2; 0.4$) и электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ методом контактных отжигов;

• Исследовать механотермическую совместимость $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ с электролитами методом дилатометрии;

• Исследовать поляризационные характеристики $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$) в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) при наличии коллектора $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\%\text{CuO}$ методом импедансной спектроскопии;

• Исследовать электропроводность $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ четырехконтактным методом;

• Исследовать термоЭДС $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ двухконтактным методом.

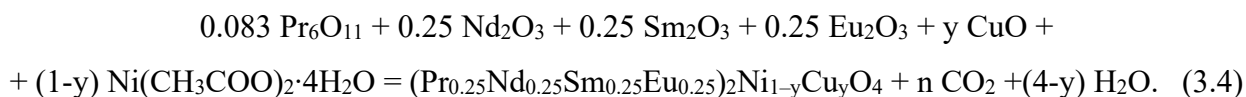
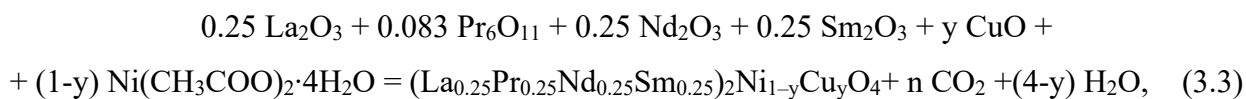
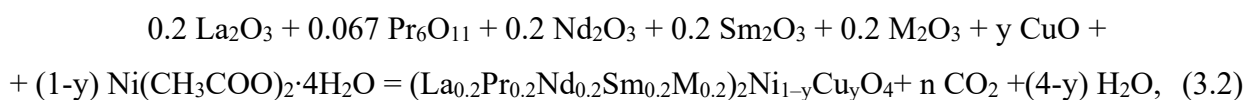
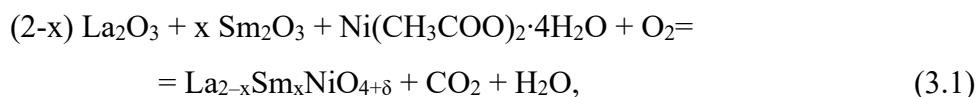
3 Методика эксперимента

3.1 Характеристика исходных материалов и синтез образцов

Синтез порошковых образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$) проводили по цитрат-нитратной технологии, образцов $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0$) – по глицерин-нитратной технологии.

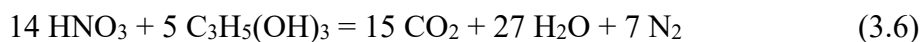
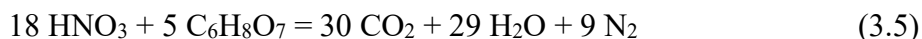
Были использованы следующие реагенты: ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (квалификация х. ч.), оксид лантана La_2O_3 (квалификация ос. ч.), оксид празеодима Pr_6O_{11} (квалификация ос. ч.), оксид неодима Nd_2O_3 (квалификация ос. ч.), оксид самария Sm_2O_3 (квалификация ос. ч.), оксид европия Eu_2O_3 (квалификация ос. ч.), оксид гадолиния Gd_2O_3 (квалификация ос. ч.), оксид меди CuO (квалификация х. ч.), глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (квалификация х. ч.), лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (квалификация ч. д. а.), азотная кислота HNO_3 (квалификация ос. ч.). Синтез всех образцов осуществляли на кафедре физической и неорганической химии ИЕНиМ УрФУ.

Для удаления адсорбированной влаги и газов оксиды редкоземельных элементов, кроме празеодима, предварительно отжигали на воздухе в течение 15 часов при 1100°C , оксиды меди и празеодима в течение 2 часов при 400°C . Необходимые количества исходных веществ рассчитывали по уравнениям реакций (3.1–3.4) с образованием сложного оксида, углекислого газа CO_2 и воды H_2O :



Азотную кислоту HNO_3 использовали для растворения исходных реагентов. Лимонную кислоту или глицерин применяли в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе смеси прекурсоров в соотношении 1:1 к количеству азотной кислоты. Необходимые количества лимонной кислоты или глицерина рассчитывали из реакций

(3.5, 3.6) взаимодействия органического компонента с нитрат-ионами с образованием углекислого газа CO_2 , азота N_2 и воды H_2O :



После пиролиза раствора цитрат-нитратных прекурсоров $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ термообработку шихты проводили при 900°C в течение 10 ч, при $1000, 1100, 1170^\circ\text{C}$ по 13 ч с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде этилового спирта. Скорость нагрева/охлаждения печи составляла 100°C ч^{-1} .

После пиролиза раствора глицерин-нитратных прекурсоров $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ термообработку шихты проводили при $700, 900, 1000, 1050, 1100^\circ\text{C}$ в течение 15 ч с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде этилового спирта. Скорость нагрева/охлаждения печи составляла 90°C ч^{-1} .

Для получения компактных образцов синтезированные порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$), $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ подвергали давлению 3.5 тонны на 1 см^2 с помощью гидравлического пресса (PLG20, Россия). Полученные компакты $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ спекали в муфельной печи на платиновой подложке при температуре 1450°C в течение 5 часов, компакты $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ при температуре 1020°C в течение 15 часов на порошковой подложке этого образца. Скорость нагрева/охлаждения составила $1.7^\circ\text{C мин}^{-1}$. Образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ выравнивали с помощью алмазного диска, образцы $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ и $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ – с помощью наждачной бумаги, после чего измеряли их плотность и сравнивали с теоретической плотностью, полученной с использованием данных рентгенографии. Компакты $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ были получены в лаборатории кинетики Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), компакты $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ в ИЕНиМ УрФУ.

Электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ был синтезирован в ИВТЭ УрО РАН по одностадийной керамической технологии, описанной подробно в [82], из оксида церия CeO_2 (квалификация ос. ч.) и оксида самария Sm_2O_3 (квалификация ос. ч.). Оксиды церия и самария были

смешаны в стехиометрическом количестве и спечены при 1050 °С в течение 2 часов, после чего были измельчены в шаровой мельнице. Полученный порошковый образец был спрессован и отожжен при 1550 °С в течение 3 часов.

3.2 Методика рентгеновских исследований

Методика рентгеновских дифракционных исследований на кристаллических образцах основана на использовании формулы Вульфа-Брэгга (3.7):

$$2d \sin\theta = n \lambda, \quad (3.7)$$

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 $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$), $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0$) получали на воздухе при $T = 25$ °С на дифрактометре Inel Equinox 3000 (ИЕНиМ УрФУ) в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении ($\lambda_1 = 1.540510$ Å и $\lambda_2 = 1.54422$ Å). Съемку рентгенограмм проводили в интервале углов $20 < 2\theta, ^\circ < 90$ с шагом 0.02 и 0.04 ° и выдержкой 1 или 4 сек в точке.

Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета *fppeak.exe*. Уточнение кристаллической структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программного пакета *FullProf Suite* [83].

3.3 Методика определения абсолютной кислородной нестехиометрии

Значения абсолютной кислородной нестехиометрии $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$) определяли методом обратного дихроматометрического титрования. Метод основан на обработке пробы известным избытком Fe(II) и последующем титровании стандартным раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В качестве источника Fe(II) использовали соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (квалификация х. ч.), хлороводородную кислоту HCl 1:4 (квалификация х. ч.) использовали как растворитель анализируемых сложных оксидов. Таким образом определили средний заряд никеля в $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ для последующего расчета абсолютной кислородной нестехиометрии.

Порошковые образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ предварительно отжигали при 1000 °С в течение 6 ч (скорость нагрева 100 °С ч^{-1}), затем охлаждали со скоростью 75 °С ч^{-1} до комнатной температуры. После чего образцы перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта в течение 30 мин.

Для приготовления 0.1 н стандартного раствора дихромата калия была рассчитана навеска $K_2Cr_2O_7$ (квалификация х. ч.) по формуле (3.8):

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{(NV)_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{ЭКВ K_2Cr_2O_7}}{1000}, \quad (3.8)$$

Порошковые образцы $La_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$ растворяли в хлороводородной кислоте в течение 7 мин, к этому раствору добавляли известный избыток соли Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Полученный раствор оттитровывали стандартным раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с индикацией конечной точки титрования косвенным потенциометрическим способом при температуре $T = 25^\circ C$.

Титрование осуществляли с помощью автоматического титратора Аквилон АТП-02 (ИЕНиМ УрФУ), принципиальная схема представлена на рисунке 3.1.

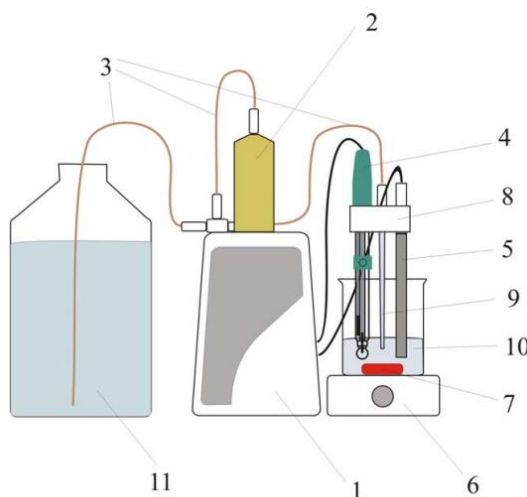


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема автоматического потенциометрического титратора АТП-02: 1 – блок титрования, 2 – бюретка, 3 – жидкостной тракт, 4 – комбинированный электрод для рН-метрии, 5 – термометр сопротивления, 6 – магнитная мешалка, 7 – якорь магнитной мешалки, 8 – штатив, 9 – носик жидкостного тракта, 10 – стакан с пробой, 11 – бутылка с титрантом

Средний заряд никеля в $La_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$ рассчитывали по формуле (3.9):

$$z = \frac{\left(\frac{mMs}{MMs} - 0,001(N \cdot V)_{K_2Cr_2O_7} \right) M_0}{n_{Ni} \cdot m_0} + 2, \quad (3.9),$$

где M_0 – молярная масса $La_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$; $N(K_2Cr_2O_7)$ – нормальная концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$; $V(K_2Cr_2O_7)$ – объем дихромата калия в точке эквивалентности; m_0 – масса по-

рошкового образца $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$; m_{Ms} – масса соли Мора; M_{Ms} – молярная масса соли Мора.

Значение абсолютной кислородной нестехиометрии, δ , сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ рассчитывали по формуле (3.10):

$$\delta = \frac{3n_{La} + 3n_{Sm} + z n_{Ni}}{2} - 4, \quad (3.10),$$

где n_{La} , n_{Sm} , n_{Ni} – содержание элементов.

3.4 Методика исследования химической совместимости

Химическую совместимость катодных и электролитных порошков между собой в работе изучали методом контактных отжигов. Порошковые образцы сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0; 0.2; 0.4$) и электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ были смешаны в массовом соотношении 1:1 и перетерты в агатовой ступке в среде этилового спирта. После чего смесь была подвергнута термической обработке при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, скорость нагрева/охлаждения составила $150\text{ }^\circ\text{C ч}^{-1}$. После отжига смесь была перетерта в агатовой ступке в среде этилового спирта и рентгенографирована (ИЕНиМ УрФУ). Полученные данные рентгеновской порошковой дифракции были обработаны в программе *Match!* для установления фазового состава термически обработанной смеси электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и твёрдого раствора $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

3.5 Методика измерения коэффициента термического расширения

Коэффициент термического расширения керамических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$), $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ ($M = \text{Eu}, \text{Gd}$) определяли дилатометрическим методом. Дилатометрия – это метод исследования свойств вещества, основанный на его расширяемости от нагревания. Он заключается в определении относительного удлинения образца с увеличением температуры.

Дилатометрические исследования образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили на устройстве Tesatronic ТТ-80 (TESA, Швейцария) (ИВТЭ УрО РАН). Измерения проводили в диапазоне температур $100-900\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева/охлаждения $2\text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$ на воздухе.

Исследования относительного расширения спечённых образцов $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$ с увеличением температуры проводили в температурном интервале $25-1000\text{ }^\circ\text{C}$ на дила-

тометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH (ИЕНИМ УрФУ) на воздухе в режимах нагрев/охлаждение со скоростью нагрева и охлаждения $5\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$.

Линейный коэффициент термического расширения определяли из наклона экспериментальных зависимостей $\Delta L/L_0 = f(T)$ в соответствии с уравнением (3.11):

$$ЛКТР = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right), \quad (3.11),$$

где L_0 – длина образца при комнатной температуре; ΔL – текущее изменение длины образца. Погрешность измерения изменения длины образца составляла 0.01 мкм. Первоначальную длину образца (L_0) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Схема дилатометра DIL 402 C представлена на рисунке 3.2.

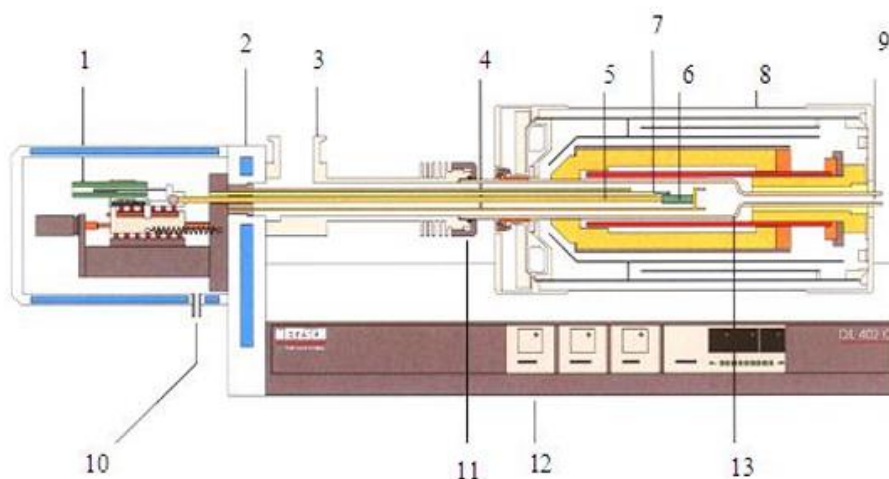


Рисунок 3.2 – Схема дилатометра DIL 402 C: 1 – датчик перемещения; 2 – термостатируемый корпус; 3 – вакуумный фланец; 4 – держатель образца; 5 – толкатель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – печь; 9 – выход газа на анализ; 10 – вход газа; 11 – фиксирующая гайка; 12 – основание дилатометра; 13 – вакуум-плотная алундовая труба.

3.6 Методика измерения электропроводности

Измеряемая проводимость включает в себя проводимость через объем образца σ_v , проводимость по поверхности σ_s и через газовую фазу $\sigma_{гф}$ (3.12):

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_s + \sigma_{гф}, \quad (3.12).$$

Проводимость через газовую фазу появляется по причине термоионной или термоэлектронной эмиссии. Данный вид проводимости возникает при высоких температурах

(выше 1100 °С). Для уменьшения влияния поверхностной проводимости измерения электропроводности следует проводить на монокристаллических или спеченных поликристаллических образцах с плотностью, близкой к теоретической, при общем давлении в ячейке, равном атмосферному. Измерение электропроводности полупроводников чаще всего проводят на поликристаллических образцах, которые имеют развитую «внутреннюю» поверхность. Поэтому проводимость поликристаллических образцов выражают в виде суммы проводимостей по объему σ_v и по границам зерен σ_{23} (3.13):

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_{23}, \quad (3.13).$$

Для материалов с высокой проводимостью можно пренебречь проводимостью по границам зерен (3.14):

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_{23} \approx \sigma_v, \quad (3.14).$$

Принципиальная схема измерения электропроводности четырехконтактным методом с помощью вольтметра приведена на рисунке 3.3.

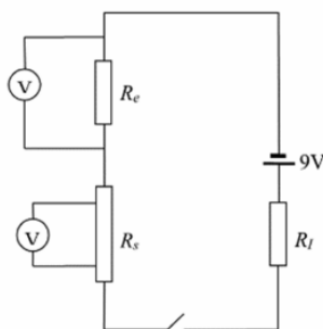


Рисунок 3.3 – Принципиальная электрическая схема 4-х контактного метода измерения общей электропроводности, где R_s – сопротивление исследуемого образца, R_e – сопротивление эталона, R_l – сопротивление резистора для понижения тока в цепи

Принципиальная схема установки для измерения электропроводности и термоЭДС приведена на рисунке 3.4. Установка состоит из реактора (8) с изолированной газовой атмосферой, размещенного в высокотемпературной печи, многофункционального регулятора Zirconia318 (5) (для регулировки температуры и парциального давления кислорода) и вольтметра (4) (нано вольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401A). В реакторе (8) находятся кислородный датчик (6), кислородный насос (7) и измерительная ячейка. В ячейку, состоящую из платиновых токоподводов (2), двух термо-

пар (3), помещен исследуемый образец (1). Постоянный газовый поток в трубе поддерживают с помощью специального циркуляционного насоса мембранного типа (9). Это позволяет уменьшить нежелательный градиент парциального давления кислорода в реакторе с ячейкой [84].

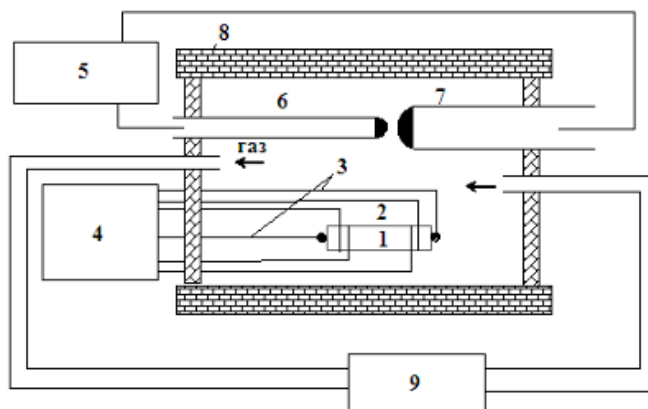


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема установки для измерения общей электропроводности и термоЭДС исследуемого образца

Сопротивление образца определяется формулой (3.15):

$$R_s = \frac{R_e U_s}{U_e}, \quad (3.15),$$

где U_s , U_e – падение напряжения на образце и на эталонном резисторе, соответственно.

Удельную электропроводность σ рассчитывали по формуле (3.16):

$$\sigma = \frac{l}{R_s S}, \quad (3.16),$$

где R_s – сопротивление; l – длина; S – площадь поперечного сечения образца [85].

Электропроводность $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0.0-0.8$) измеряли четырехконтактным методом при постоянном токе в режиме охлаждения в температурном интервале от 900 до 200 °С. Шаг измерения составлял 50 °С при скорости охлаждения 2 °С мин⁻¹. Напряжение прикладывалось к внешним электродам, а измерение тока в цепи и падения напряжения проводилось между двумя внутренними электродами. Данные в ходе эксперимента регистрировали с помощью автоматической измерительной системы Zirconia M (ИВТЭ УрО РАН).

Электропроводность $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}M_{0.2})_2CuO_4$, $(La_{0.25}Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25})_2CuO_4$, $(Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25}Eu_{0.25})_2CuO_4$ ($M = Eu, Gd$) измеряли четырехконтактным методом на воздухе (ИЕНиМ УрФУ). На керамические образцы $La_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$, $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}M_{0.2})_2CuO_4$, $(La_{0.25}Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25})_2CuO_4$, $(Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25}Eu_{0.25})_2CuO_4$, полученные по методике, описанной в разделе 3.1, устанавливали четыре платиновых зонда толщиной 0.1 мм и смазывали платиновой пастой. Образцы отжигали при температуре 1000 °С в течение 1 часа.

Для определения двухконтактным методом коэффициента Зеебека $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}M_{0.2})_2CuO_4$, $(La_{0.25}Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25})_2CuO_4$, $(Pr_{0.25}Nd_{0.25}Sm_{0.25}Eu_{0.25})_2CuO_4$ на образцах создавали градиент температуры, величину которого определяли двумя термопарами ПП, прижатыми к образцу. Возникающую при этом разность потенциалов (термоЭДС) с платиновых контактов термопар измеряли при помощи вольтметра (нановольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401A) (ИЕНиМ УрФУ).

3.7 Методика измерения поляризационного сопротивления

Измерение поляризационного сопротивления катодов из $La_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$) проводили на симметричных ячейках методом импедансной спектроскопии с использованием комплекса для электрохимических исследований Solartron в диапазоне частот 500 кГц–0.01 Гц с амплитудой 30 мВ (ИВТЭ УрО РАН). Каждое измерение заканчивали измерением ячейки на постоянном токе, чтобы убедиться в отсутствии низкочастотных процессов, которые могли не прорисоваться в исследованном диапазоне частот. После измерения симметричных ячеек на электроды были нанесены коллекторные слои из $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta} + 3\% CuO$, и ячейки были повторно измерены.

Симметричные ячейки были изготовлены методом трафаретной печати. Для этого порошковые образцы $La_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$ были смешаны с заводскими чернилами на основе α -терпинеола (Fuelcellsmaterials InkVehicle) в массовом соотношении 2:1. Таким образом получали электродный шликер, который наносили на подложки $Se_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ с обеих сторон. Функциональный слой припекали при 1200 °С 1 час при режиме нагревания $150\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, с промежуточной выдержкой при 700 °С 1 час для полного сгорания органики.

Методика твердофазного синтеза $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ подробно описана в [86]. Смесь порошков $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ и 3 масс. % CuO были смешаны в агатовой ступке с этиловым спиртом и поливинилбутиралем. Полученные чернила наносили на симметричные ячейки методом окрашивания. Коллекторный слой припекали при 1200 °С 1 час при режиме нагревания $150\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, с промежуточной выдержкой при 700 °С 1 час для полного сгорания органики.

Анализ спектров проводился методом эквивалентных схем в программном пакете ZView. Поляризационное сопротивление симметричных ячеек рассчитывали следующим образом (3.17):

$$R_{\eta} = \frac{(R_{dc} - R_{el}) \times S}{2}, \quad (3.17),$$

где R_{dc} – сопротивление постоянному току; R_{el} – омическое сопротивление, относящееся к сопротивлению электролита, интерфейсов и проводов; S – площадь электрода.

3.8 Методика энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в сканирующем электронном микроскопе

Элементный состав спеченных керамических образцов $(La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}M_{0.2})_2CuO_4$ ($M = Eu, Gd$) был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 (Tescan, Чешская Республика), оснащенный детектором Ultimах 40 (Oxford Instruments instruments, Великобритания).

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Структура и физико-химические свойства твердых растворов

$\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

Порошковые образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$) были синтезированы методом пиролиза глицерин-нитратных композиций (раздел 3.1) при финальной температуре синтеза 1170°C . Навески исходных реагентов рассчитывали по уравнению (3.1).

По данным рентгенофазового анализа порошковых образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-1.0$) было установлено, что однофазными являются образцы с содержанием самария до $x = 0.8$. Идентификация фаз была проведена в соответствии с JCPDS-картой $\text{La}_2\text{NiO}_{4.126}$ PDF#74-3423. Полученные сложные оксиды представляют собой непрерывный ряд твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в интервале составов $x = 0.0-0.8$ и имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $I4/mmm$). Об этом свидетельствует наличие синглетного отражения вблизи угла $2\theta = 33^\circ$ с индексом Миллера (110) [21].

Отметим, что в работе [19] были получены твердые растворы никелата лантана-самария $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с тетрагональной структурой в интервале составов $x = 0.0-1.1$, при этом авторы описали полученные образцы на базе пространственной группы $F4/mmm$. Вероятно, это обусловлено использованием различных методик синтеза и различных финальных температур отжига. В настоящей работе был использован метод пиролиза органическо-нитратных композиций, а в работе Амоу и Скиннер [19] – классический метод Печини. Аналогичные наблюдения также встречались в других исследованиях, например, $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [41,61], $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [87–89]. В случае ряда $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [9,17] в зависимости от метода синтеза и температуры финального отжига наблюдались отличия не только в пространственных группах, но и отличия в сингониях. Таким образом, настоящее исследование подтверждает, что подбирая оптимальные условия синтеза сложных оксидов, которые напрямую влияют на фазовый состав и микроструктуру, можно варьировать получаемые физико-химические свойства [90,91].

Уточнение параметров кристаллической структуры твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$) было проведено с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда. На рисунке 4.1 приведены экспериментальные и расчетные профили рентгенограмм однофазных порошковых образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, а также результаты фазового анализа экспериментального профиля порошковой рентгенограммы образца $\text{LaSmNiO}_{4+\delta}$. Как видно из рисунка 4.1з, образец $\text{LaSmNiO}_{4+\delta}$ имеет примеси SmNiO_3 и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$, что свидетельствует о пределе растворимости ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ при $x < 1.0$. Согласно дан-

ным работы [19], пределом растворимости ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ является состав $x = 1.1$, что может быть связано с различием методик синтеза.

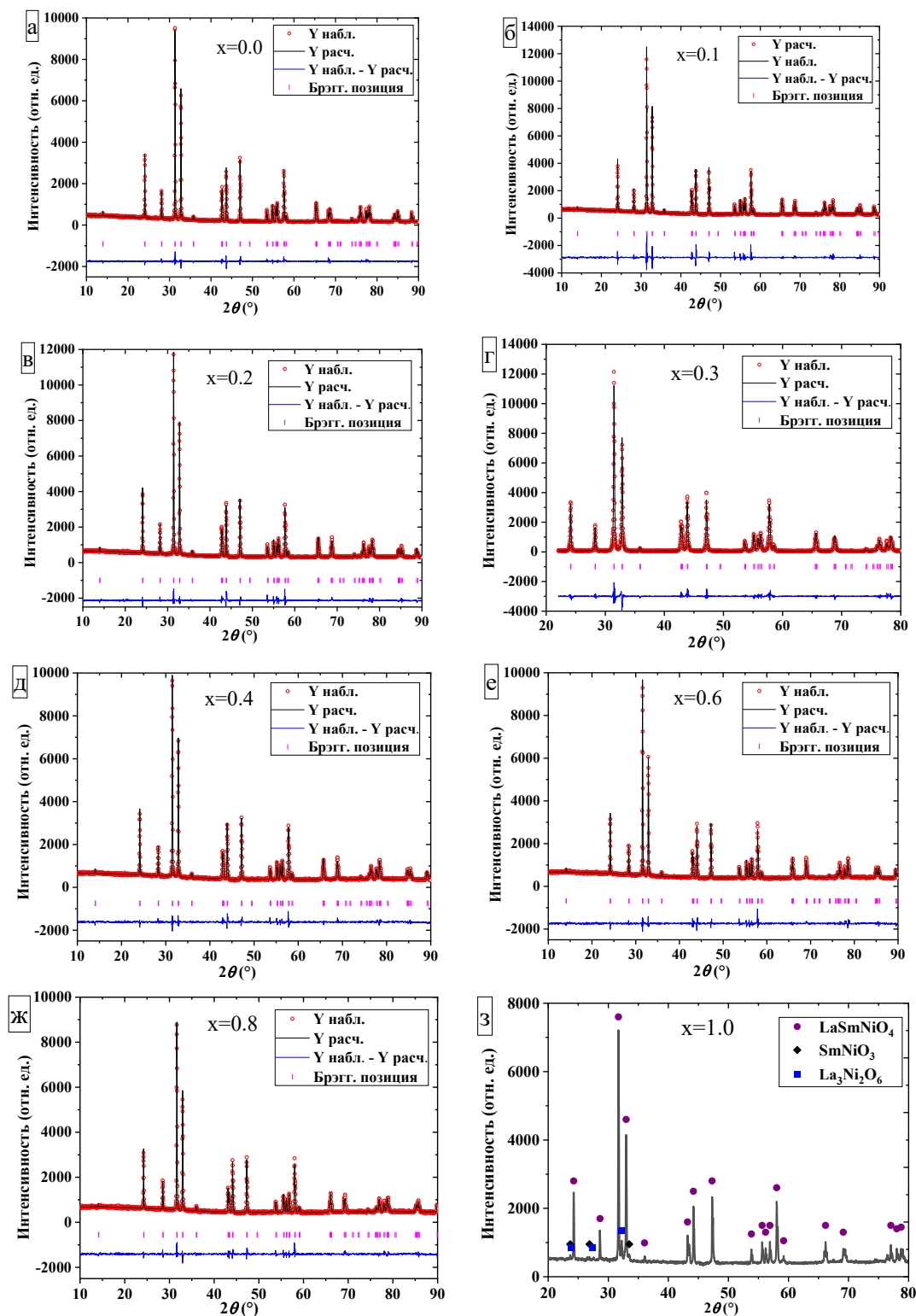


Рисунок 4.1 – Экспериментальные и расчетные профили порошковых рентгенограмм образцов: $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (а), $\text{La}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ (б), $\text{La}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ (в), $\text{La}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ (г), $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ (д), $\text{La}_{1.8}\text{Sm}_{0.6}\text{NiO}_{4+\delta}$ (е), $\text{La}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{NiO}_{4+\delta}$ (ж); порошковая рентгенограмма образца $\text{LaSmNiO}_{4+\delta}$ (з) [40]

Уточненные параметры кристаллической структуры и рассчитанные значения фактора толерантности Гольдшмидта, t , образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ представлены в таблице 4.1. Расчет фактора толерантности Гольдшмидта, в том числе с учетом избыточного содержания кислорода, проводился по следующим формулам (4.1, 4.2):

$$t = \frac{r_{\text{La}^{3+}} \left(\frac{2-x}{2} \right) + r_{\text{Sm}^{3+}} \left(\frac{x}{2} \right) + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Ni}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})} \quad (4.1)$$

$$t_{\delta} = \frac{r_{\text{La}^{3+}} \left(\frac{2-x}{2} \right) + r_{\text{Sm}^{3+}} \left(\frac{x}{2} \right) + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Ni}^{2+}}(1-2\delta) + r_{\text{Ni}^{3+}}(2\delta) + r_{\text{O}^{2-}})} \quad (4.2)$$

Фактор толерантности представляет собой количественную оценку микронапряжений, возникающих в кристаллической структуре $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, вследствие разной толщины слоев перовскита и каменной соли в плоскости ab [92]. Уменьшение фактора толерантности свидетельствует об увеличении количества микронапряжений в кристаллической решетке, что приводит к наличию предела растворимости самария в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при $x < 1$. Для более точного определения граничного состава $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ необходимы дальнейшие исследования.

На рисунке 4.2 представлены концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. Из данных рисунка видно, что наблюдается уменьшение значений параметров и объема элементарной ячейки при увеличении содержания самария в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, что свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов. Данное явление согласуется с законом Вегарда о линейной зависимости параметров элементарной ячейки от содержания допанта [65]. Проявляется размерный эффект: ионный радиус $\text{Sm}^{+3}_{\text{IX}}$ (1.132 Å) меньше ионного радиуса $\text{La}^{+3}_{\text{IX}}$ (1.216 Å) [64].

Указанная тенденция для ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ иллюстрируется изменениями в межатомных расстояниях, рассчитанных методом Ритвелда. Длина связи Ni-O1 (рисунок 4.3а), значение которой определяет значение параметра a , уменьшается при увеличении содержания самария в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. Одновременно уменьшаются длины связей Ni-O2, La/Sm-La/Sm (рис. 4.3а) и La/Sm-O (рисунок 4.3б), отвечающие за величину параметра c . Все это подтверждает вышеуказанный размерный эффект, связанный с соотношением ионных радиусов лантана и самария, при увеличении содержания самария в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

Таблица 4.1 – Кристаллоструктурные параметры, факторы толерантности и значения абсолютной кислородной нестехиометрии образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [40]

x	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	
t	0.885	0.882	0.879	0.877	0.874	
t_δ	0.893	0.891	0.889	0.886	0.885	
a, Å	3.8637(1)	3.8575(1)	3.8519(1)	3.8475(1)	3.8411(1)	
c, Å	12.6920(2)	12.6408(3)	12.5935(3)	12.5544(3)	12.5047(4)	
V, Å ³	189.46(1)	188.10(1)	186.85(1)	185.84(1)	184.50(1)	
ρ_{XRD} , г см ⁻³	7.019	7.110	7.199	7.279	7.374	
z(La/Sm)	0.3601(1)	0.3595(1)	0.3593(1)	0.3592(1)	0.3589(1)	
z(O2)	0.176(1)	0.175(1)	0.175(1)	0.174(1)	0.174(1)	
L, Å	La/Sm-La/Sm	3.8636(1)	3.8575(1)	3.8519(1)	3.8474(1)	3.8411(1)
	Ni-La/Sm	3.258(1)	3.255(1)	3.250(1)	3.244(1)	3.239(1)
	Ni-Ni	3.8637(1)	3.8575(1)	3.8519(1)	3.8474(1)	3.8411(1)
	Ni-O1	1.9318(1)	1.9288(1)	1.9259(1)	1.9237(1)	1.9206(1)
	Ni-O2	2.24(1)	2.21(1)	2.20(1)	2.18(1)	2.17(1)
	La/Sm-O1	2.624(1)	2.622(1)	2.617(1)	2.613(1)	2.608(1)
	La/Sm-O2x4	2.771(1)	2.762(2)	2.757(2)	2.752(1)	2.746(2)
	La/Sm-O2x1	2.34(1)	2.33(1)	2.32(1)	2.33(1)	2.32(1)
R _{Br}	3.51	4.74	5.13	5.23	6.42	
R _f	3.28	3.79	4.72	4.59	5.82	
x	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	
R _{exp}	5.45	4.36	4.26	4.24	4.09	
R _{wp}	6.23	6.38	5.53	5.61	5.01	
R _p	4.74	4.56	4.13	4.04	3.71	
χ^2	1.38	2.30	1.73	1.81	1.62	
δ	0.10(1)	0.12(1)	0.12(1)	0.13(1)	0.15(1)	

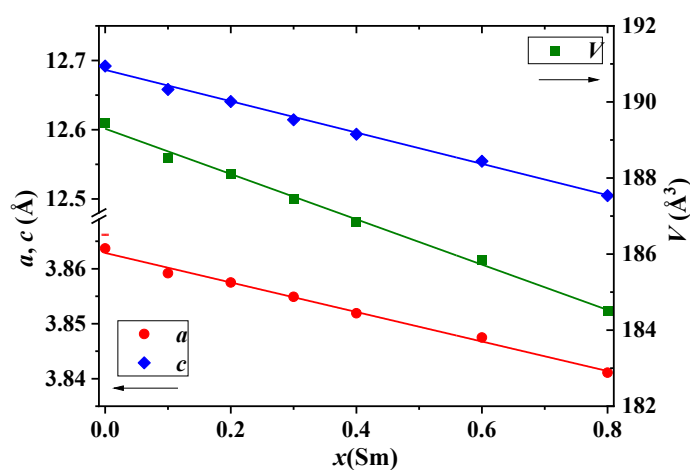


Рисунок 4.2 – Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [40]

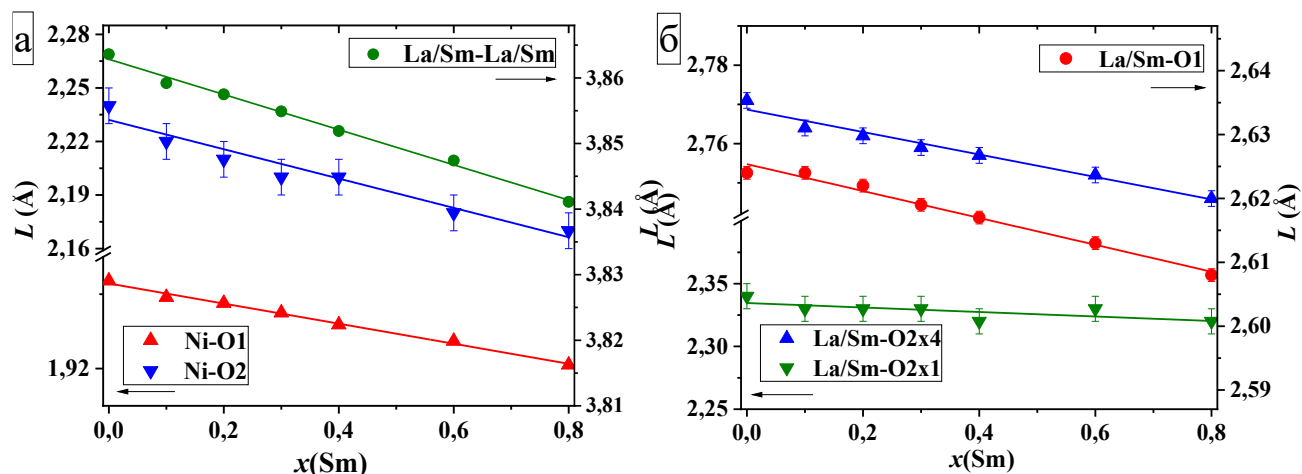


Рисунок 4.3 – Концентрационные зависимости длин связей в $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$: Ni-O; La/Sm-La/Sm (а) и La/Sm-O (б) [40]

Следует отметить, что длина связи La/Sm-O2x1 (рисунок 4.3б), соответствующая толщине слоя каменной соли, практически не изменяется. Однако перовскитный слой в ячейке уменьшается, что приводит к монотонному увеличению структурных микродеформаций, индикатором которых является фактор Гольдшмидта. Внедрение сверхстехиометричного кислорода в междоузлия в слоях каменной соли ослабляет микронапряжения, образовавшиеся из-за сжатия перовскитного слоя вследствие допирования самарием.

Значения абсолютной кислородной нестехиометрии, измеренные методом обратного дихроматометрического титрования ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$) варьировались от 0.10 до 0.15 (таблица 4.1), увеличиваясь с увеличением содержания самария в образцах. Также параллельно был проведен термогравиметрический анализ для определения кислородной нестехиометрии и ее зависимости от температуры [40]. Полученные двумя методами значения кислородной нестехиометрии согласовывались между собой, а также с литературными данными – оксиды, кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии, обладают абсолютной нестехиометрией в диапазоне $0.05 \leq \delta \leq 0.15$ [44,45,93] и коррелируют со значениями, полученными в [19] методом йодометрического титрования.

На рисунке 4.4 представлены рентгенограммы смесей порошков $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.4$) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ после термической обработки при 1200°C в течение 1 часа. Расшифровка рентгенограмм и идентификация примесных фаз позволили установить, что недопированный никелат лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ реагирует с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с образованием сложного оксида $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, оксида самария Sm_2O_3 и никелата лантана со структурой фазы Раддлесдена – Поппера 3-го порядка $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Образцы $\text{La}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ реагируют с материалом электролита значительно меньше: наблюдается

незначительное разложение никелата лантана-самария с образованием никелата лантана со структурой фазы Раддлесдена – Поппера 3-го порядка $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

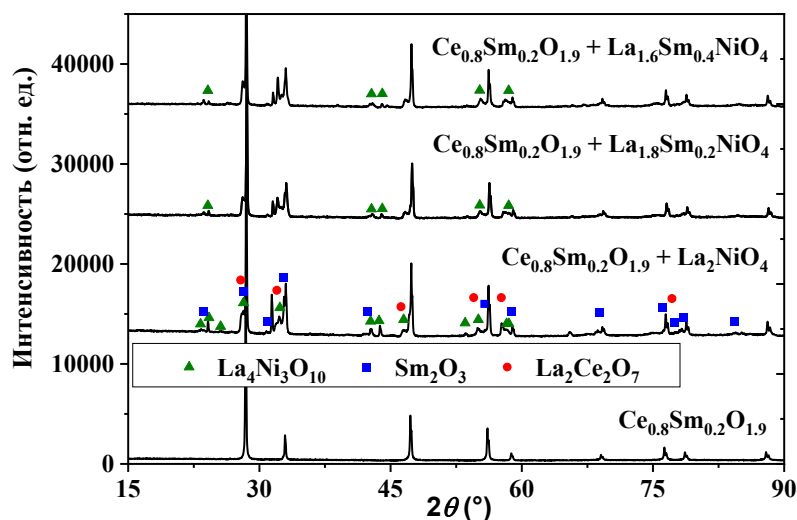


Рисунок 4.4 – Рентгенограммы и фазовый состав порошковых смесей $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.4$) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ после отжига при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа [40]

Полученные данные коррелируют с результатами работы [52], согласно выводам которой недопированный никелат лантана разлагался полностью на $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ при отжиге с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и реагировал с электролитом $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с образованием примесных фаз $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 . На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что допирование $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ самарием улучшает химическую совместимость базового никелата лантана с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$.

Порошковые образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$) были спрессованы и отожжены для получения плотной керамики. Относительная плотность спеченных образцов составила от 92 до 95 %. Термическое расширение керамических образцов было исследовано методом дилатометрии. Результаты представлены на рисунке 4.5. Средние значения линейного коэффициента термического расширения спеченных образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, рассчитанные по данным дилатометрических исследований, представлены в таблице 4.2. Так же в таблице представлены примеры электролитов и их ЛКТР, демонстрирующие, что коэффициент термического расширения используемых материалов в среднем имеет значение около $12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Данные таблицы 4.2 свидетельствуют, что допирование никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ самарием приводит к уменьшению значений ЛКТР, приближая его к значениям электролитных материалов, используемых в твердооксидных топливных элементах. Тогда как никелаты лантана, замещенные щелочноземельными металлами, например $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ имеют значения гораздо большие значения ЛКТР, равные $14.5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [94] и $15.2 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [95], соответственно.

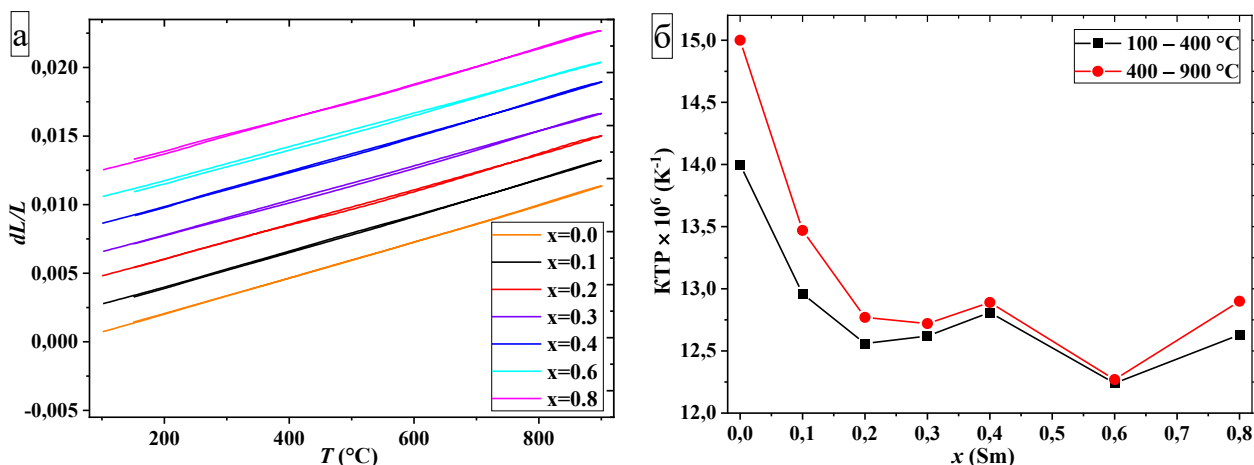


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости относительного удлинения в воздухе с содержанием H₂O 3% по объему в режимах нагрева/охлаждения (а) и зависимости КТР от концентрации иона-заместителя в различных температурных диапазонах (б) керамических образцов La_{2-x}Sm_xNiO_{4+δ} [40]

Таблица 4.2 – Средние значения ЛКТР×10⁶ (K⁻¹) для ряда La_{2-x}Sm_xNiO_{4+δ} на воздухе [40]

Температурный интервал, °C	La ₂ NiO _{4+δ}	La _{1.8} Sm _{0.2} NiO _{4+δ}	La _{1.6} Sm _{0.4} NiO _{4+δ}	La _{1.2} Sm _{0.8} NiO _{4+δ}
100–900	14.30(2)	12.68(2)	12.82(2)	12.75(2)
100–400	14.00(2)	12.56(2)	12.81(2)	12.63(2)
400–900	15.00(2)	12.77(2)	12.89(2)	12.90(2)

Таким образом, замещение самарием лантана в La₂NiO_{4+δ} улучшает механотермическую совместимость с традиционно используемыми электролитами в ТОТЭ, в том числе по сравнению с допантами – щелочноземельными металлами.

На рисунке 4.6 представлены зависимости электропроводности от температуры ряда La_{2-x}Sm_xNiO_{4+δ}, полученные четырехконтактным методом на воздухе. Наличие максимума связано с началом выделения сверхстехиометричного кислорода из структуры, что приводит к уменьшению содержания носителей электронных дырок (или ионов Ni³⁺), вследствие чего уменьшается электропроводность. Данной позиции придерживаются авторы [3,21] для объяснения температурной зависимости электропроводности твердых растворов на основе никелата лантана. Стоит отметить, что увеличение замещения самарием приводит к увеличению проводимости – это объясняется повышением содержания избыточного кислорода и уменьшением межатомных расстояний в ряду La_{2-x}Sm_xNiO_{4+δ}, а также увеличенной плотностью спеченных образцов La_{1.4}Sm_{0.6}NiO_{4+δ} и La_{1.2}Sm_{0.8}NiO_{4+δ}. На вставке на рисунке 4.6а наблюдается тенденция к увеличению электропроводности при пересчете на 100 % плотность. Пересчет электропроводности на 100 % плотность проводился по формуле, приведенной в [21] (4.3):

$$\sigma_d = \sigma_p \frac{1 + \frac{p}{2}}{(1 - p)^{2/3}}, \quad (4.3)$$

где σ_d и σ_p – электропроводность при 100 % плотности и относительной плотности образца; p – относительная плотность образца.

Замещение лантана другими редкоземельными элементами (Pr [61], Gd [21]) также приводила к увеличению электропроводности. Зависимость электропроводности в координатах Аррениуса представлена на рисунке 4.6б. рассчитанные энергии активации проводимости увеличиваются при увеличении замещения самарием в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

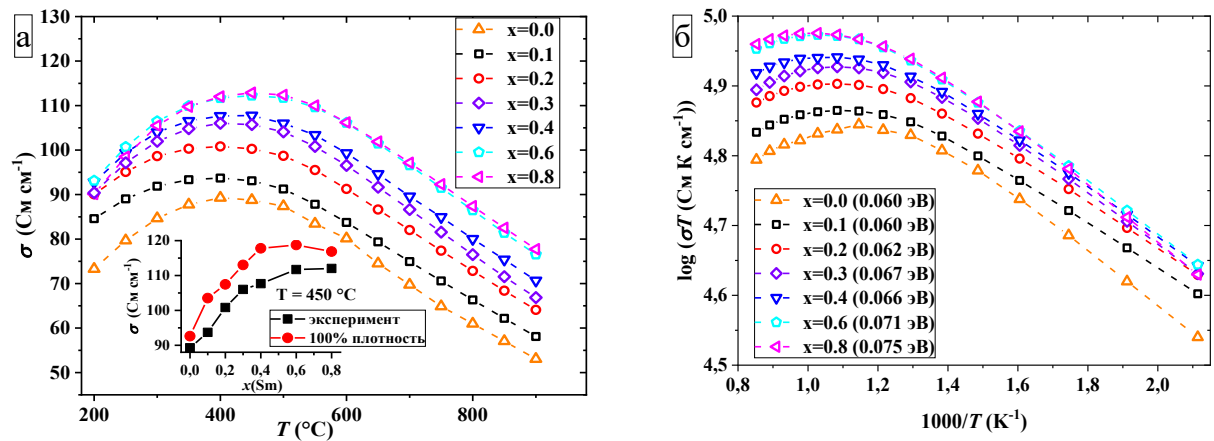


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости электропроводности (а) и в координатах Аррениуса (б) керамических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [40]

Методом импедансной спектроскопии были изучены электрохимические свойства твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.8$) в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с коллекторным слоем из $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$. Микрофотографии структуры спеченных слоев, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рисунке 4.7.

Спектры импеданса ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с коллекторным слоем из $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$, полученные при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ и нормированные на площадь электродов, представлены на рисунке 4.8. Спектры имеют сложную форму, что указывает на множество электрохимических процессов. Анализ спектров импеданса проводили методом эквивалентных схем с учетом полученной информации о том, что все спектры содержат 5 электродных процессов. В работе [40] проведен анализ распределения времен релаксации для определения их количества и природы.

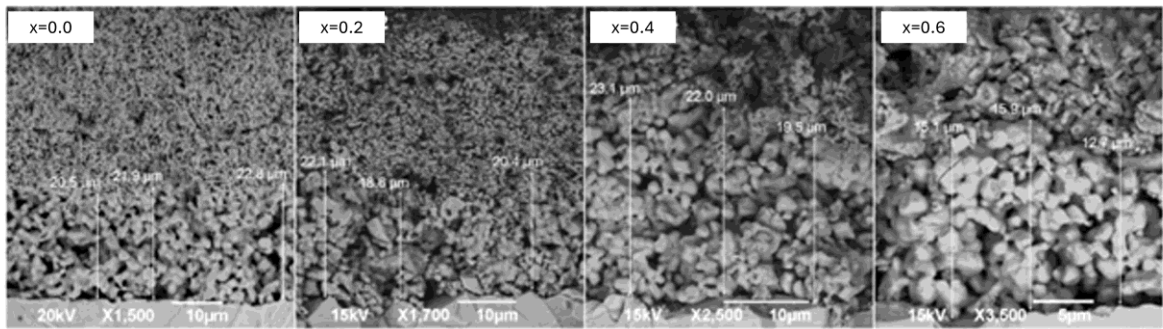


Рисунок 4.7 – Микрофотографии структуры электрода с функциональным слоем $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, спеченным при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, и коллекторным слоем $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$, спеченным при $950\text{ }^\circ\text{C}$ [40]

Для наглядности изменения поляризации электродов в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ точка, значение которой соответствует омическому сопротивлению электролита, была сведена в единицу. При увеличении содержания самария до $x = 0.3$ поляризационное сопротивление уменьшается, далее при увеличении до $x = 0.8$ – увеличивается. Это может быть связано с ограничением поверхностного обмена. Однако согласно параллельно проведенному исследованию изотопного обмена, коэффициент диффузии иона кислорода и скорость гетерообмена увеличиваются с увеличением содержания самария [40]. Можно предположить, что присутствие самария в образцах может блокировать центры адсорбции на поверхности, что негативно сказывается на поляризационном сопротивлении.

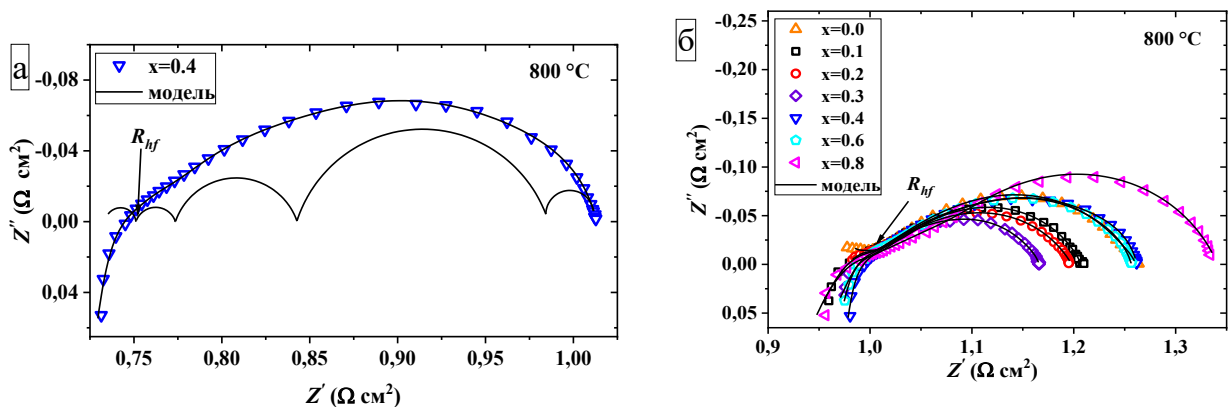


Рисунок 4.8 – Нормированные спектры импеданса при $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ для образца $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ (а) и для ряда $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (б), сведенные в одну точку [40]

Для расчета энергии активации были построены температурные зависимости обратного сопротивления (рисунок 4.9). Полученные значения энергий активации согласуются с литературными данными [53,96,97].

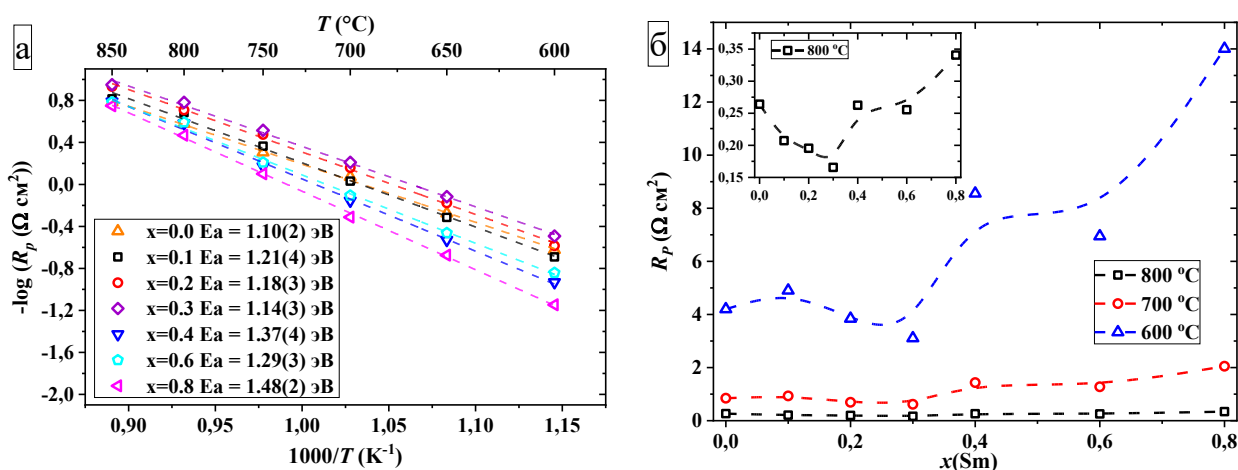


Рисунок 4.9 – Поляризационное сопротивление $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$: температурные (а) и концентрационные (б) зависимости при различных температурах [40]

Наименьшими значениями поляризационного сопротивления (равными 0.17, 0.62, 3.11 Ом см² при 800, 700 и 600 °С, соответственно) и энергии активации поляризационной проводимости (1.14 эВ) обладает образец $\text{La}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$. Незамещенный $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ демонстрируют значения поляризационного сопротивления, равные 0.26, 0.76, 4.20 и 0.26, 0.89, 4.29 Ом см² при 800, 700 и 600 °С, соответственно. Для сравнения, поляризационное сопротивление $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ при 700 °С в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с коллекторным слоем $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$ составляло 4.01 Ом см², что в несколько раз выше значений для $\text{La}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.6}\text{Sm}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ [98,99]. Отметим, что в работе [19] была изучена электрохимическая активность $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в контакте с $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, где обнаружена тенденция к увеличению поляризационного сопротивления при увеличении концентрации допанта, что согласуется с данными, полученными в настоящей работе. Значения поляризационного сопротивления составили 11 и 18 Ом см² для катодов на основе $\text{La}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{NiO}_{4+\delta}$, соответственно [19].

Таким образом, твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ можно рассматривать как перспективные материалы в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ, так как они решают проблему механотермической и химической совместимости с электролитами и обладают оптимальными значениями электропроводности. Однако значения поляризационного сопротивления имеют неудовлетворительно высокие значения, в связи с чем для улучшения физико-химических свойств и снижения финальной температуры отжига при синтезе в дальнейшем рассмотрен высокоэнтропийный подход к замещению $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по А-позиции ионами РЗЭ и одновременное замещение по В-позиции медью.

4.2 Высокоэнтропийные фазы на основе Ln-замещенного $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd; y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0)

Порошковые образцы $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{M}_{0.2})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ (M = Eu, Gd; y = 0.0; 0.5; 0.8; 0.9; 1.0) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии (раздел 3.1). Навески исходных реагентов рассчитывали по уравнениям (3.2–3.4). Финальные температуры отжига ($T_{\text{фин}}$), обозначения, рассчитанные величины $\Delta S_{\text{смеш}}$ и $\Delta H_{\text{смеш}}$, а также энергии Гиббса ΔG при $T_{\text{фин}}$ синтезированных составов представлены в таблице 4.3 [31,100–103].

Таблица 4.3 – Финальные температуры отжига, обозначения, рассчитанные значения энтропии и энтальпии смешения, энергии Гиббса синтезированных высокоэнтропийных составов на основе $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$

Состав	Обозначение	$T_{\text{фин}}$, °C	$\Delta S_{\text{смеш}}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta H_{\text{смеш}}$, кДж моль ⁻¹	ΔG при $T_{\text{фин}}$, кДж моль ⁻¹
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{CuO}_4$	5GNCO1	1000	3.22R	0	-34.08
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{CuO}_4$	5ENCO1			16.32	-17.76
$(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$	4SNCO1		2.77R	0	-29.32
$(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$	4ENCO1			9.6	-19.72
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_4$	5GNCO08	1100	3.72R	0.64	-41.82
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_4$	5ENCO08			16.96	-25.5
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$	5GNCO09		3.55R	0.36	-40.16
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$	5ENCO09			16.68	-23.84
$(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_4$	4SNCO08	1100	3.27R	0.64	-36.69
$(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_4$	4ENCO08			10.24	-27.09
$(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$	4SNCO09		3.10R	0.36	-35.03
$(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{O}_4$	4ENCO09			9.96	-25.43
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{NiO}_4$	5GNCO0	1180	3.22R	0	-38.9
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{NiO}_4$	5ENCO0			16.32	-22.58
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$	5GNCO05		3.91R	1	-46.23
$(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$	5ENCO05			17.32	-29.91

По данным рентгенофазового анализа порошковых высокоэнтропийных образцов было установлено, что однофазными являются только образцы с содержанием меди y = 1.0, остальные образцы имеют примесные фазы. Идентификация фаз была проведена в соответствии с JCPDS-картами: PDF#01-070-1742 Nd_2CuO_4 , PDF#01-085-7040 $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$, PDF#01-086-3769 $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2\text{NiO}_4$, PDF#00-032-0677 NdGdO_3 . Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 4.10.

Все образцы с содержанием меди y = 0.5, 0.8 и 0.9 (рисунок 4.10) имели в своем составе две фазы: тетрагональную T'-фазу Ln_2CuO_4 (купрат P3Э) и орторомбическую $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ (LnNCO_y) (никелато-купрат P3Э, где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Идентификация фаз была проведена с помощью JCPDS-карт PDF #01-070-1742 Nd_2CuO_4

(пр. гр. $I4/mmm$) и PDF #01-085-7040 $\text{Pr}_2\text{Ni}_{10.5}\text{Cu}_{10.5}\text{O}_4$ (пр. гр. $Bmab$). Образцы 5GNCO0 и 5ENCO0 с содержанием меди $y = 0.0$ (рисунок 4.10а, б) имели две фазы орторомбическую Ln_2NiO_4 (LnNO) (никелат РЗЭ) и моноклинную Ln_2O_3 (сложный оксид РЗЭ), идентифицированные по картам PDF #01-086-3769 $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_2\text{NiO}_4$ (пр. гр. $Bmab$) и PDF #032-0677 NdGdO_3 (пр. гр. $C12/m1$).

Однофазные образцы 5GNCO1, 5ENCO1, 4SNCO1, 4ENCO1 были идентифицированы с помощью карт PDF #01-070-1742 Nd_2CuO_4 (Т'-фаза, пр. гр. $I4/mmm$).

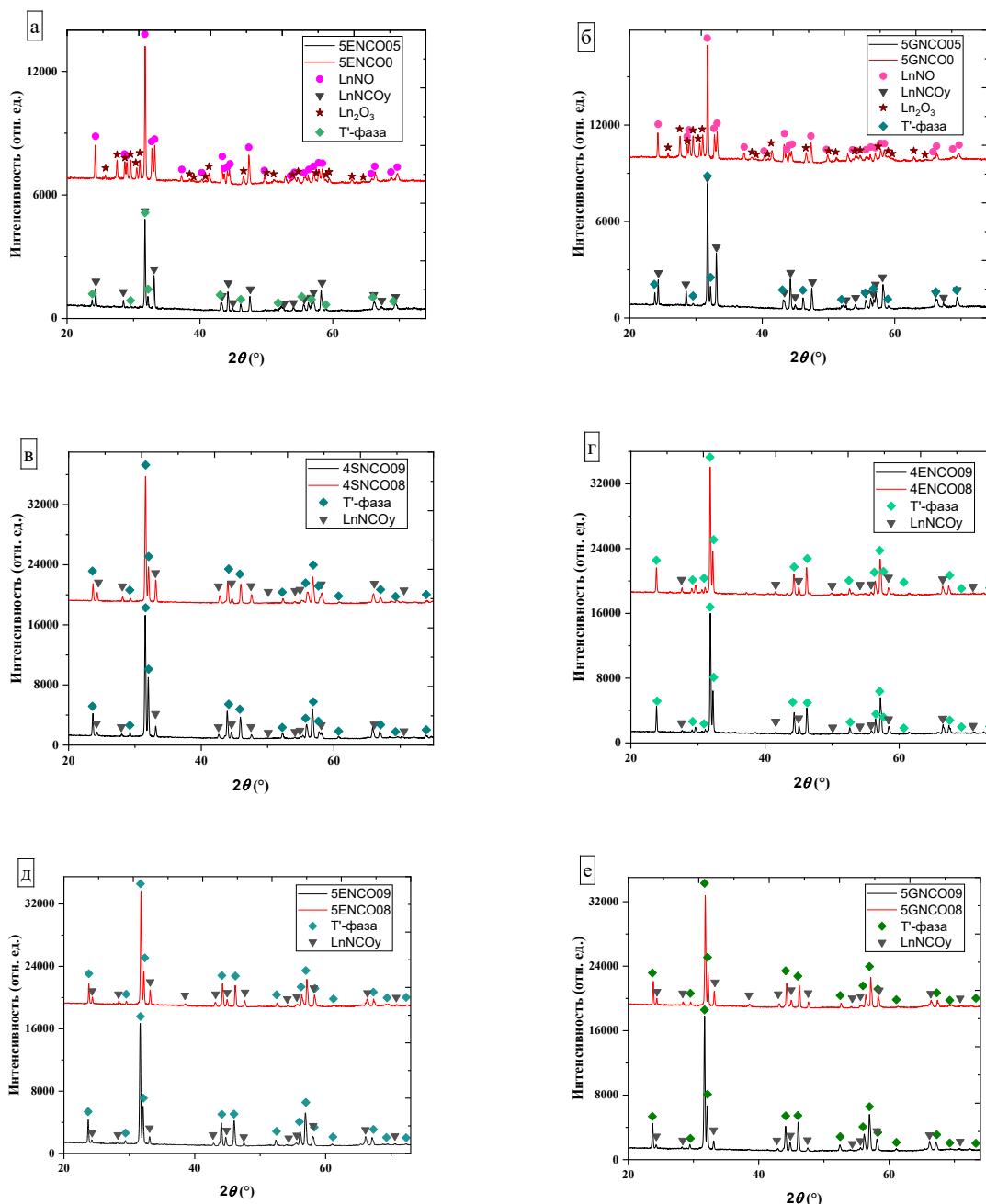


Рисунок 4.10 – Результаты рентгенофазового анализа образцов: 5ENCO0 и 5ENCO05 (а); 5GNCO0 и 5GNCO05 (б); 4SNCO08 и 4SNCO09 (в); 4ENCO08 и 4ENCO09 (г); 5ENCO08 и 5ENCO09 (д); 5GNCO08 и 5GNCO09 (е)

В работе [104] был получен ряд твердых растворов $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ методом Печини с финальной температурой отжига $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы с содержанием меди $x = 1.0$ были однофазные и имели тетрагональную структуру T' -фазы (пр. гр. $I4/mmm$). Результаты рентгенофазового анализа однофазных образцов 5GNCO1, 5ENCO1, 4SNCO1, 4ENCO1 в настоящей работе коррелируют с результатами для $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [104].

Как видно, из данных рентгенофазового анализа, использование высокоэнтропийного подхода не способствовало увеличению растворимости меди в структуре на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, благодаря стабилизации кристаллической решетки и уменьшению энергии Гиббса, как было предположено на основании расчетов, представленных в таблице 4.3.

Рассмотрим подробнее структуры тетрагональных T - и T' -фаз, характерных для купратов редкоземельных элементов Ln_2CuO_4 . Структура La_2CuO_4 , как правило, относится к T -фазе, для нее характерно наличие избыточного содержания кислорода, фаза, являющаяся аналогом тетрагональной фазы $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Тетрагональная T' -фаза более распространена для Ln_2CuO_4 , где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$. В этой структуре слои флюорита Ln_2O_2 и плоскости CuO_2 чередуются вдоль оси c [105].

Чан Суб Ким и др. [106] на примере состава La_2CuO_4 смоделировали элементарные ячейки T - и T' -фазы. В обеих структурах существуют два различных вида вакансий кислорода, так называемые апикальные и экваториальные позиции для T -фазы, а для T' -фазы позиции в O - и CuO_2 -плоскости. Также для обеих структур возможно наличие междоузельного кислорода. Схемы структур и расположение вакансий кислорода или междоузельного кислорода представлены на рисунке 4.11.

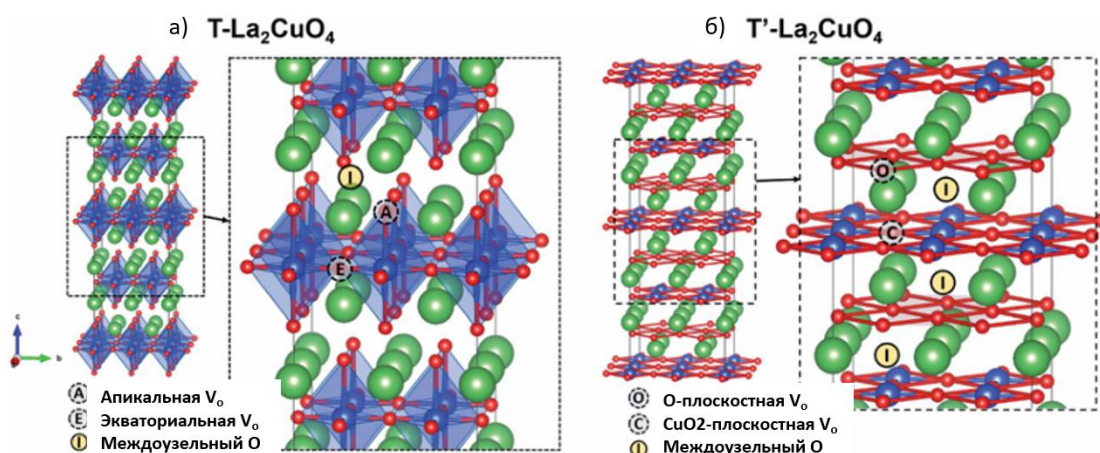


Рисунок 4.11 – Атомные конфигурации La_2CuO_4 : а) T -фаза, б) T' -фаза. Воспроизведено из [106]

Уточнение параметров кристаллической структуры твердых 5GNCO1, 5ENCO1, 4SNCO1, 4ENCO1 было проведено с помощью метода полнопрофильного анализа Рит-

велда в рамках тетрагональной T' -фазы (пр. гр. $I4/mmm$). Результаты анализа представлены на рисунке 4.12.

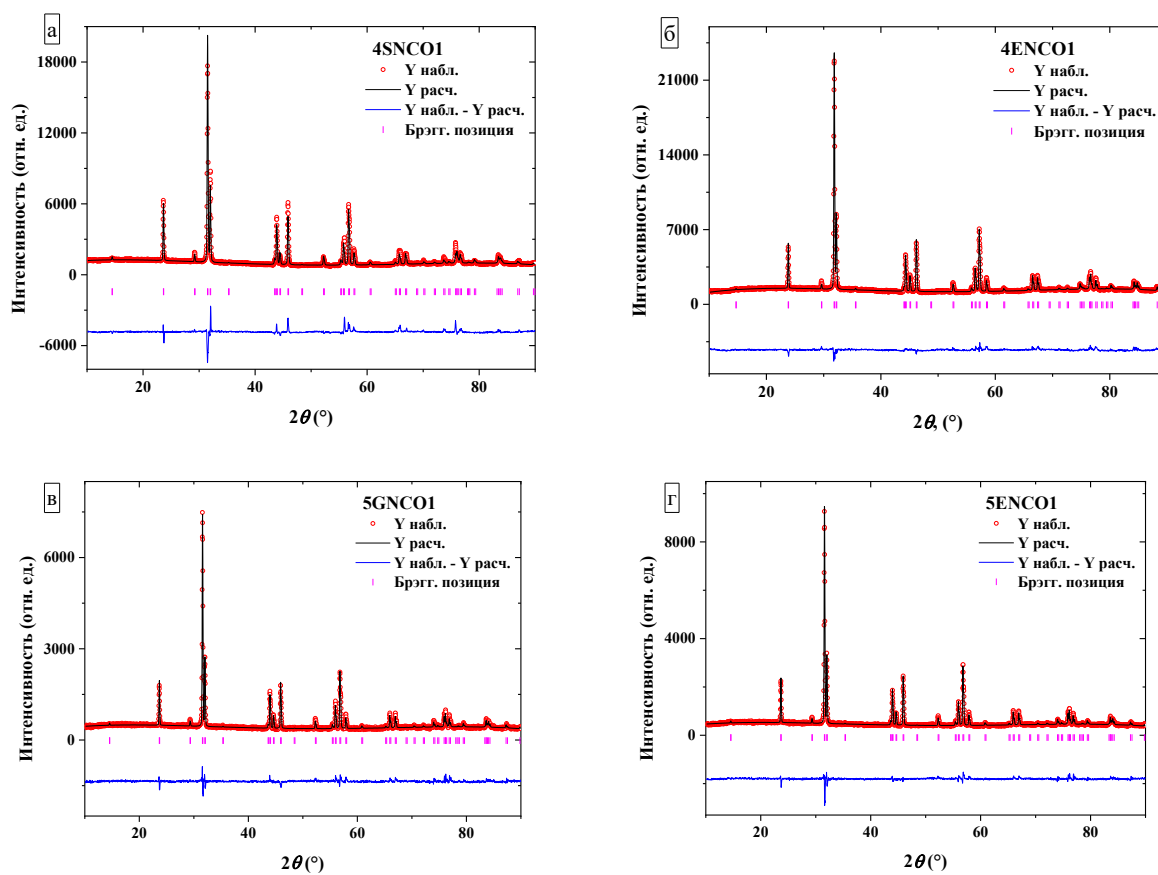


Рисунок 4.12 – Экспериментальные и расчетные профили порошковых рентгенограмм однофазных образцов: 4SNCO1 (а), 4ENCO1 (б), 5GNCO1 (в), 5ENCO1 (г)

Результаты полнопрофильного анализа однофазных порошковых образцов 4SNCO1, 4ENCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 в виде уточненных кристаллоструктурных параметров и критериев качества проведенного анализа представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Уточненные кристаллоструктурные параметры и критерии качества уточнения однофазных образцов 4SNCO1, 4ENCO1, 5GNCO1, 5ENCO1

Состав	4SNCO1	4ENCO1	5GNCO1	5ENCO1
a , Å	3.9543(1)	3.9275(1)	3.9495(1)	3.9508(1)
c , Å	12.2248(5)	12.0564(3)	12.1763(4)	12.1772(3)
V , Å ³	191.16(1)	185.97(1)	189.93(1)	190.07(1)
ρ_{XRD} , г см ⁻³	7.232	7.551	7.3748	7.3323
$z(\text{Ln})$	0.3525(1)	0.3505(1)	0.3507(1)	0.3508(1)
R_{Br}	18.6	13.0	13.4	11.6
R_{f}	20.0	19.2	17.4	14.2
R_{exp}	2.87	2.49	4.45	4.24
R_{wp}	8.77	5.00	6.65	6.63
R_{p}	6.16	3.90	5.02	4.89
χ^2	9.30	4.05	2.23	2.45

Однофазные образцы 4SNCO1, 4ENCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 были спрессованы и отожжены при 1020 °С для получения плотной керамики. Относительная плотность спеченных высокоэнтропийных образцов составила 85, 73, 85, 70 % для 4SNCO1, 4ENCO1, 5GNCO1, 5ENCO1, соответственно. Температура отжига была выбрана экспериментально – при температуре 1050 °С образцы уже плавилась, поэтому была выбрана $T = 1020$ °С с учетом температурных флуктуаций печи.

Изучение равномерности распределения элементов в образцах 5GNCO1, 5ENCO1 было проведено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при исследовании объектов в сканирующем электронном микроскопе. Результаты в виде карт распределения элементов представлены на рисунке 4.13. Массовое содержание элементов для 5GNCO1, 5ENCO1 приведены в таблице 4.5.

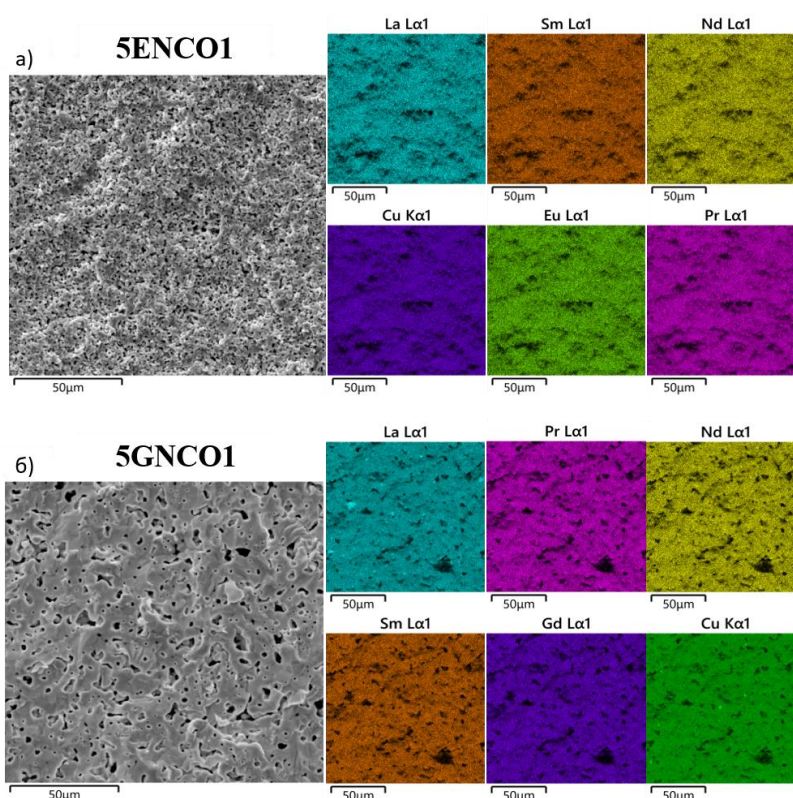


Рисунок 4.13 – Элементные карты и микроструктура поверхности керамических образцов 5ENCO1 (а) и 5GNCO1 (б), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Таблица 4.5 – Содержание элементов (масс. %) в образцах 5GNCO1, 5ENCO1 согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Состав	La	Pr	Nd	Sm	Eu/Gd	Cu	Si
5ENCO1	15.93	16.05	16.33	17.02	16.64	17.63	0.40
5GNCO1	15.89	15.68	16.28	16.84	17.09	17.71	0.51

Микрофотографии сложных оксидов, представленные на рисунке 4.13, были получены со скола спеченной керамики, в связи с чем наблюдается неоднородность поверхности. Однако, по результатам данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (таблица 4.5) можно сделать вывод о том, что в полученных однофазных сложных оксидах редкоземельные элементы А-позиции распределены равномерно. Следовательно, подтверждается статистическое распределение компонентов в высокоэнтропийных образцах. Результаты в настоящей работе в виде карт распределения элементов коррелируют с результатами, опубликованными в [30], для высокоэнтропийной фазы $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{CuO}_4$ (рисунок 1.10).

Методом дилатометрии были исследованы линейные коэффициенты термического расширения (ЛКТР) плотной керамики высокоэнтропийных сложных оксидов 4SNCO1, 4ENCO1, 5GNCO1, 5ENCO1. Экспериментальные данные измерения ЛКТР и результаты линейной аппроксимации для данных образцов представлены на рисунке 4.14. Расчет ЛКТР проводили по данным охлаждения, а не нагревания, так как процесс охлаждения является более равновесным.

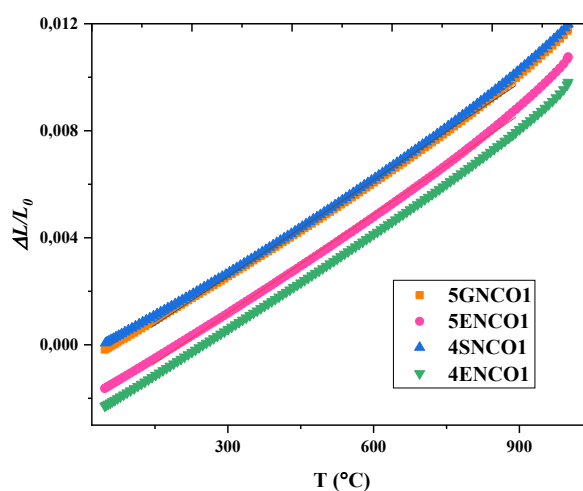


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости относительного удлинения керамических образцов 4SNCO1, 4ENCO1, 5GNCO1, 5ENCO1, полученные методом дилатометрии

Значения коэффициентов термического расширения (КТР) исследуемых образцов в сравнении с литературными данными катодных и электролитных материалов представлены в таблице 4.6. Следует отметить, что применение высокоэнтропийного подхода при модернизации купратов редкоземельных элементов привело к снижению КТР по сравнению с незамещенными. Коэффициенты термического расширения высокоэнтропийных сложных оксидов близки величинам КТР наиболее распространенных электролитных ма-

териалов ТОТЭ, что говорит об их механотермической совместимости и возможности использования в одной ячейке.

Таблица 4.6 – Коэффициенты термического расширения исследуемых образцов 4SNCO1, 4ENCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 в сравнении с литературными данными в диапазоне температур 100–900 °С

Состав	Средний КТР×10 ⁶ , К ⁻¹	Ссылка
5GNCO1	12.04	Настоящая работа
5ENCO1	12.37	
4SNCO1	12.11	
4ENCO1	12.11	
Nd ₂ CuO ₄	12.64	[105]
Nd _{1.9} Sm _{0.1} CuO ₄	13.26	[107]
Pr ₂ CuO ₄	13.38	
Sm ₂ CuO ₄	14.45	
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	12.3	[49]
Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	12	[49]
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{2.85}	12	[51]
8YSZ (92% ZrO ₂ – 8% Y ₂ O ₃)	10.4	[43]

Для образцов 4SNCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 были исследованы электропроводность и термоЭДС. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунках 4.15. Из графиков температурной зависимости электропроводности можно сделать вывод о том, что исследуемые составы имеют полупроводниковый тип проводимости, а наиболее высокие значения в высокотемпературной части показывает состав 4SNCO1 (рисунок 4.15). Повышение электропроводности при увеличении температуры связано с увеличением подвижности и концентрации носителей заряда. Низкие значения электропроводности образца 5ENCO1 могут быть связаны с относительно низкой плотностью спеченной керамики, по сравнению с образцами 4SNCO1, 5GNCO1. Различие в морфологии также указывает на данное явление (рисунок 4.13).

Сравнение данных, полученных в настоящей работе для образца 5GNCO1, и для высокоэнтропийного сложного оксида (La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2})₂CuO₄ в работе [30] (рисунок 1.11), показывает, что зависимости электропроводности от температуры имеют аналогичный вид. Увеличение электропроводности высокоэнтропийного оксида по сравнению с базовым Nd₂CuO₄ авторы [30] объясняют более высокой степенью гибридизации Cu3d-O2p, благоприятствующей кинетике межфазного переноса заряда. Так как электроны валентной зоны, расположенные вблизи верхней части зоны, являются ключевыми с точки зрения влияния на каталитическую активность, то сдвиг валентной зоны в сторону энергии Ферми указывает на увеличение количества электронов/дырок в верхней части валентной зоны.

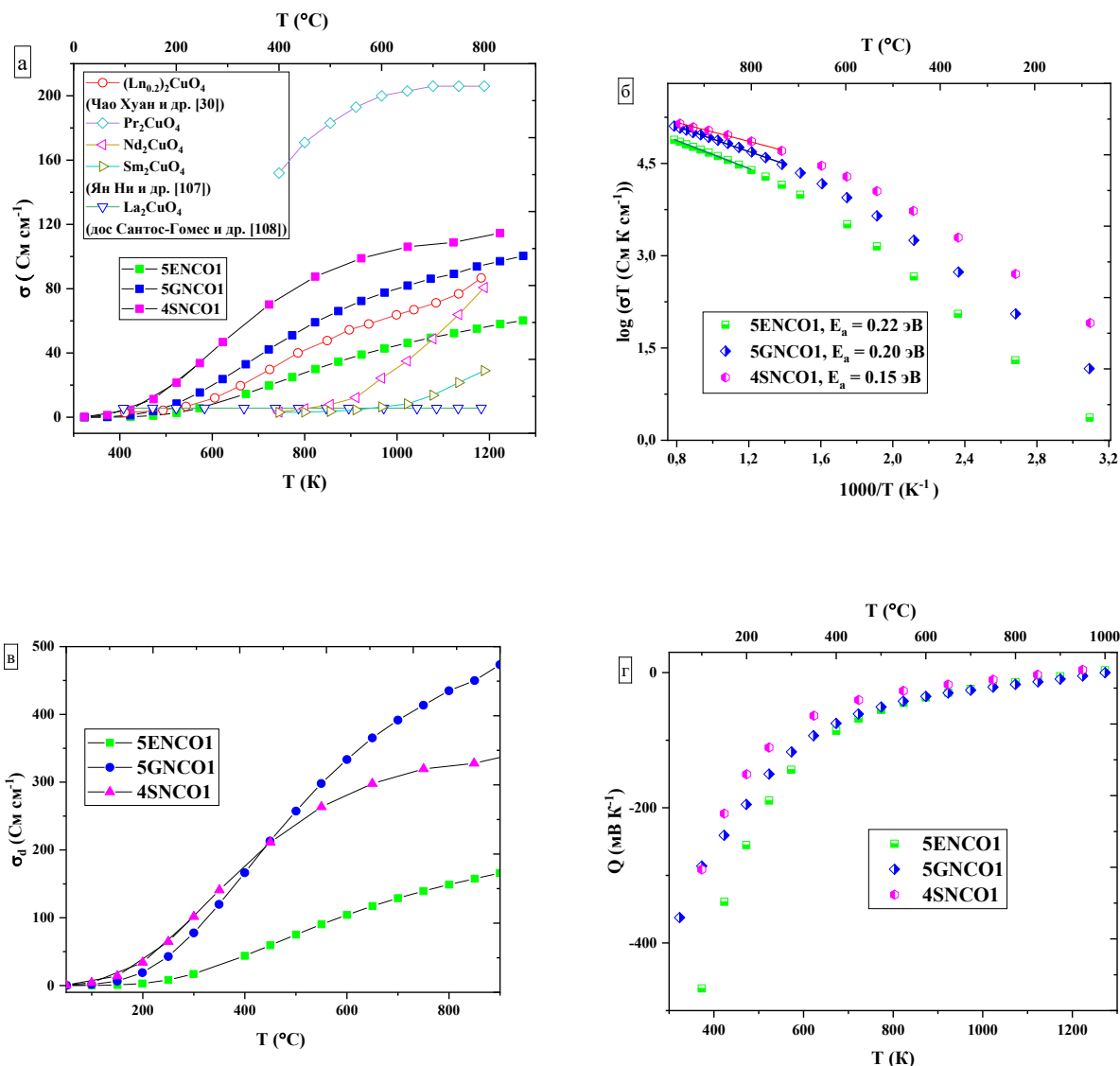


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости: электропроводности высокоэнтропийных образцов 4SNCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 в сравнении с литературными данными: (Ln_{0.2})₂CuO₄ (Чао Хуан и др. [30]); Nd₂CuO₄, Pr₂CuO₄, Sm₂CuO₄ (Ян Ни и др. [107]); La₂CuO₄ (дос Сантос-Гомес и др. [108]) (а), в Аррениусовских координатах (б), пересчитанные на 100 % плотность образцов (в) и коэффициента Зеебека (термоЭДС) (г)

Из рисунка 4.15а видно, что температурные зависимости электропроводности образцов 4SNCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 не имеет ярко выраженного максимума, из чего можно сделать вывод о том, что в изучаемых составах содержание кислорода близко к стехиометричному, в отличие от сложных оксидов La_{2-x}Ln_xNiO_{4+δ} (рисунок 1.3). Для определения кислородной нестехиометрии высокоэнтропийных образцов необходимы дальнейшие исследования.

Значения электропроводности при $T = 700$ °C для составов 4SNCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 в сравнении с литературными данными представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значения электропроводности при $T = 700$ °C для исследуемых образцов в сравнении с литературными данными

Состав	σ при 700 °C, См см ⁻¹	Ссылка
5GNCO1	86.8	Настоящая работа
5ENCO1	49.6	
4SNCO1	108.3	
(Ln _{0.2}) ₂ CuO ₄	71.1	[30]
La ₂ CuO ₄	5.6	[108]
Nd ₂ CuO ₄	45	[107]
Pr ₂ CuO ₄	200	
Sm ₂ CuO ₄	13.5	

На рисунке 4.15б представлены зависимости электропроводности от температуры в Аррениусовских координатах для расчета энергии активации проводимости (E_a). Для сложных оксидов 4SNCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 энергия активации в высокотемпературной части составила 0.15, 0.20 и 0.22 эВ, соответственно. Из графика видно, что для всех образцов наклон в низкотемпературной части больше, чем в высокотемпературной, следовательно, повышение температуры снижает энергию активации и способствует более быстрому переносу электронов. Для сложнооксидных соединений (Ln_{0.2})₂CuO₄ [30], Nd₂CuO₄ [107], Pr₂CuO₄ [107], Sm₂CuO₄ [107], энергия активации составила 0.50, 0.67, 0.12 и 0.75 эВ, соответственно.

На рисунке 4.15в представлены температурные зависимости электропроводности, пересчитанные на 100 % плотность образцов по формуле 4.3. На данной зависимости показано, что наибольшей электропроводностью обладает 5GNCO1, а наименьшей – 5ENCO1. Следовательно, низкая электропроводность 5ENCO1 обусловлена не плотностью образца, как считалось нами ранее, а природой элементов. Стоит отметить, что энергия Гиббса при $T_{фин}$ минимальна для 5GNCO1 и максимальна для 5ENCO1 за счет энтальпийного вклада. Энтальпийный вклад 5ENCO1 показывает, что в кристаллической решетке с повышением температуры возникают напряжения, которые требуют дополнительной энергии для их преодоления, поэтому и энергия активации проводимости для 5ENCO1 наибольшая из исследованных высокоэнтропийных образцов.

Для составов 4SNCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 были получены температурные зависимости коэффициента Зеебека (термоЭДС), представленные на рисунке 4.15г. Так как во всем диапазоне температур для данных составов наблюдаются отрицательные значения термоЭДС, можно считать основными носителями заряда электроны.

Таким образом, высокоэнтропийный подход положительно сказался на механотермической совместимости и электротранспортных свойствах мультидопированных составов на основе La₂NiO_{4+δ}. Однако, применение высокоэнтропийного подхода не способ-

ствовало снижению температуры синтеза незамещенных медью никелатов, а также не привело к увеличению растворимости при замещении никеля на медь в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Тем не менее, примененные в настоящей работе методики и полученные результаты исследования высокоэнтропийных купратов 4ENCO1, 4SNCO1, 5GNCO1, 5ENCO1 могут быть использованы для дальнейших исследований как при модернизации катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ, так и для создания материалов, обладающих сверхпроводниковыми свойствами.

ВЫВОДЫ

1) Сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$

- Установлено, что непрерывный ряд твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с тетрагональной структурой (пространственная группа $I4/mmm$) образуется в интервале составов $x = 0.0-0.8$.

- Показано, что допирование $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ самарием приводит в ряду твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ к уменьшению параметров элементарной ячейки и к увеличению абсолютной кислородной нестехиометрии и общей электропроводности.

- Установлено, что допирование $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ самарием улучшает как химическую, так и механотермическую совместимость катодного материала $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$.

- Показано, что поляризационное сопротивление в ряду твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ при наличии коллекторного слоя $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$ возрастает с увеличением содержания самария.

2) Высокоэнтропийные Ln-замещенные сложные оксиды $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$

- Установлено, что в ряду Ln-замещенного $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$ однофазными являются только образцы с содержанием меди $y = 1.0$: $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{CuO}_4$, $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25})_2\text{CuO}_4$, $(\text{Pr}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.25}\text{Eu}_{0.25})_2\text{CuO}_4$. Однофазные оксиды имеют тетрагональную структуру T' -фазы (пространственная группа $I4/mmm$). Применение высокоэнтропийного подхода не способствовало увеличению растворимости меди в Ln-замещенном $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$.

- Показано, что применение высокоэнтропийного подхода при модернизации купратов редкоземельных элементов улучшает механотермическую совместимость с электролитными материалами, традиционно используемыми в ТОТЭ.

- Установлено, что высокоэнтропийные оксиды имеют более высокие значения электропроводности по сравнению с низкоэнтропийными аналогами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Chroneos A. et al. The Evolution of Solid Oxide Fuel Cell Materials // *Appl. Sci.* – 2023. – V. 14, № 1. – P. 69.
- 2 Nirala G., Yadav D., Upadhyay S. Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties // *J. Adv. Ceram.* – 2020. – V. 9, № 2. – P. 129–148.
- 3 Ding P. et al. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells // *J. Phys. Mater.* – 2021. – V. 4, № 2. – P. 022002.
- 4 Yattoo M. A., Skinner S. J. Ruddlesden-Popper phase materials for solid oxide fuel cell cathodes: A short review // *Mater. Today Proc.* – 2022. – V. 56. – P. 3747–3754.
- 5 Dos Santos-Gómez L. et al. Modification of the Microstructure and Transport Properties of $La_2CuO_{4-\delta}$ Electrodes via Halogenation Routes // *Processes.* – 2022. – V. 10, № 6. – P. 1206.
- 6 Pikalova E. et al. Correlation between Structural and Transport Properties of Ca-Doped La Nickelates and Their Electrochemical Performance // *Crystals.* – 2021. – V. 11, № 3. – P. 297.
- 7 Sadykov V. A. et al. Novel materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen separation membranes: Fundamentals of oxygen transport and performance // *Carbon Resour. Convers.* – 2020. – V. 3. – P. 112–121.
- 8 Türk H. et al. Sr Surface Enrichment in Solid Oxide Cells – Approaching the Limits of EDX Analysis by Multivariate Statistical Analysis and Simulations // *ChemCatChem.* – 2022. – V. 14, № 19.
- 9 Pikalova E. et al. Influence of the substitution with rare earth elements on the properties of layered lanthanum nickelate – Part 1: Structure, oxygen transport and electrochemistry evaluation // *Solid State Ion.* – 2022. – V. 379. – P. 115903.
- 10 Vibhu V. et al. Structural transformations of the $La_{2-x}Pr_xNiO_{4+\delta}$ system probed by high-resolution synchrotron and neutron powder diffraction // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48, № 1. – P. 266–277.
- 11 Sadykov V. A. et al. Oxygen transport properties of Ca-doped Pr_2NiO_4 // *Solid State Ion.* – 2018. – V. 317. – P. 234–243.
- 12 Khamidy N. I. et al. Durability of nanostructured $LaPrNiO_{4+\delta}$ electrode for solid oxide cells: Electrochemical, microstructural, and structural investigation // *J. Power Sources.* – 2020. – V. 450. – P. 227724.
- 13 Vibhu V. et al. Electrochemical ageing study of mixed lanthanum/praseodymium nickelates $La_{2-x}Pr_xNiO_{4+\delta}$ as oxygen electrodes for solid oxide fuel or electrolysis cells // *J. Energy Chem.* – 2020. – V. 46. – P. 62–70.

- 14 Kim G. T., Jacobson A. J. Electrochemical Characterization of $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ for Application as Cathodes in Intermediate Temperature SOFCs // *MRS Proc.* – 2006. – V. 972. – P. 0972-AA11-04.
- 15 Ishikawa H., Toyosumi Y., Ishikawa K. Structural phase transition of $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$) // *J. Alloys Compd.* – 2006. – V. 408–412. – P. 1196–1199.
- 16 Pikalov S. M. et al. High-temperature behavior of calcium substituted layered neodymium nickelates // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 801. – P. 558–567.
- 17 Amira S. et al. Carbon-based lanthanum nickelate material $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_x\text{Pr}_y\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.3$, and 0.5 ; $y = 0$ and 0.2) as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline media // *Ionics.* – 2019. – V. 25, № 8. – P. 3809–3822.
- 18 Wan J., Goodenough J., Zhu J. $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, a mixed ionic/electronic conductor with interstitial oxygen, as a cathode material // *Solid State Ion.* – 2007. – V. 178, № 3–4. – P. 281–286.
- 19 Amow G., Skinner S. J. Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes // *J. Solid State Electrochem.* – 2006. – V. 10, № 8. – P. 538–546.
- 20 Garali M. et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ Ruddlesden-Popper-type layered nickelates as cathode materials for SOFC applications // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2019. – V. 44, № 21. – P. 11020–11032.
- 21 Tsvinkinberg V. A. et al. 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.
- 22 Sadykov V. A. et al. Oxide ionic transport features in Gd-doped La nickelates // *Solid State Ion.* – 2020. – V. 357. – P. 115462.
- 23 Pikalova E. et al. Mixed ionic-electronic conductivity, phase stability and electrochemical activity of Gd-substituted $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as oxygen electrode material for solid oxide fuel/electrolysis cells // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2021. – V. 46, № 32. – P. 16932–16946.
- 24 Zhang M. et al. High-entropy design of Ruddlesden-Popper structured LNO for enhanced performance in proton solid oxide fuel cells // *Fuel.* – 2025. – V. 381. – P. 133430.
- 25 Mishchenko D. D. et al. In situ XRD and TGA/DTA study of multiphase La- and Nd-substituted Pr_2NiO_4 under IT-SOFC cathode operating conditions // *J. Alloys Compd.* – 2023. – V. 967. – P. 171693.
- 26 Gilev A. R. et al. Increasing thermodynamic stability and electrochemical performance of IT-SOFC cathodes based on Ln_2MO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) // *Ceram. Int.* – 2024. – V. 50, № 20. – P. 40453–40463.

- 27 Wang C. et al. Variation in crystal structure of $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (Ln : La, Pr, Nd, Sm, Eu, and their solid solution) based on type of Ln : Relationship between crystal structure and tolerance factor // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2019. – V. 127, № 10. – P. 678–687.
- 28 Betti L. A. et al. A chemometric approach for the design of lanthanum-based high entropy perovskite oxides // *J. Mater. Chem. C.* – 2024. – V. 12, № 21. – P. 7695–7706.
- 29 Pikalova E. Y. et al. High-Entropy Materials in SOFC Technology: Theoretical Foundations for Their Creation, Features of Synthesis, and Recent Achievements // *Materials.* – 2022. – V. 15, № 24. – P. 8783.
- 30 Huang C. et al. Study on the effects of configuration entropy to electrochemical properties of A_2BO_4 -type cathode materials for SOFCs // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2024. – V. 84. – P. 759–767.
- 31 Filonova E. et al. Evaluation of rational design and hydration ability of medium-entropy Mn-doped LSCF-based phases // *Ceram. Int.* – 2024. – V. 50, № 20. – P. 40363–40374.
- 32 Eisbacher-Lubensky S. et al. Oxygen exchange and transport properties of the first-order Ruddlesden-Popper phase $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ // *Solid State Ion.* – 2023. – V. 397. – P. 116255.
- 33 Chauhan M. et al. Microstructural dependent oxygen reduction reaction in a Ruddlesden-Popper perovskite $(\text{SmSr})_2\text{NiO}_{4-\delta}$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22, № 21. – P. 12294–12300.
- 34 Antonova E. P., Stroeve A. Yu., Tropin E. S. Electrode performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathodes in contact with $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ proton-conducting oxide // *J. Solid State Electrochem.* – 2020. – V. 24, № 7. – P. 1447–1451.
- 35 Mauvy F. et al. Lanthanum nickelate as an efficient oxygen electrode for solid oxide electrolysis cell // *Fuel Cells.* – 2022. – V. 22, № 1–2. – P. 48–56.
- 36 Tarutin A. P. et al. Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2021. – V. 9, № 1. – P. 154–195.
- 37 Bamburov A. et al. Intolerance of the Ruddlesden-Popper $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Structure to A-Site Cation Deficiency // *Chem. Mater.* – 2023. – V. 35, № 19. – P. 8145–8157.
- 38 Sayers R. et al. Low temperature diffusion and oxygen stoichiometry in lanthanum nickelate // *Solid State Ion.* – 2010. – V. 181, № 8–10. – P. 386–391.
- 39 Choi S. R. et al. Multiple perovskite layered lanthanum nickelate Ruddlesden-Popper systems as highly active bifunctional oxygen catalysts // *Chem. Eng. J.* – 2021. – V. 409. – P. 128226.
- 40 Pikalova E. et al. Boosting the oxygen transport kinetics and functional properties of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ via partial La-to-Sm substitution // *J. Alloys Compd.* – 2024. – V. 980. – P. 173648.

- 41 Sharma R. K. et al. $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ -Based Efficient SOFC Cathodes: Effect of Microstructure, Composition and Architecture // *ECS Trans.* – 2017. – V. 78, № 1. – P. 581–591.
- 42 Amow G. et al. Structural and Physical Property Trends of the Hyperstoichiometric Series, $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ // *MRS Proc.* – 2002. – V. 755. – P. DD8.10.
- 43 Flura A. et al. Chemical and structural changes in Ln_2NiO_4 (Ln=La, Pr or Nd) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 228. – P. 189–198.
- 44 Ruck K., Krabbes G., Vogel I. Structural and electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x < 0.4$) with regard to the oxygen content δ // *Mater. Res. Bull.* – 1999. – V. 34, № 10–11. – P. 1689–1697.
- 45 Jorgensen J. D. et al. Structure of the interstitial oxygen defect in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 40, № 4. – P. 2187–2199.
- 46 Shin J. et al. Low-temperature processing technique of Ruddlesden-Popper cathode for high-performance solid oxide fuel cells // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 868. – P. 159092.
- 47 Inprasit T., Limthongkul P., Wongkasemjit S. Sol–Gel and Solid-State Synthesis and Property Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \leq 0.8$) // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157, № 11. – P. B1726.
- 48 Tarutin A. P. et al. Cu-substituted $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as oxygen electrodes for protonic ceramic electrochemical cells // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45, № 13. – P. 16105–16112.
- 49 Sameshima S., Kawaminami M., Hirata Y. Thermal Expansion of Rare-Earth-Doped Ceria Ceramics. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2002. – V. 110, № 1283. – P. 597–600.
- 50 Pikalova E. Yu., Kolchugin A. A. The Influence of the Substituting Element (M = Ca, Sr, Ba) in $\text{La}_{1.7}\text{M}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ on the Electrochemical Performance of the Composite Electrodes // *Eurasian Chem.-Technol. J.* – 2016. – V. 18, № 1. – P. 3.
- 51 Stevenson J. W. et al. Influence of Cobalt and Iron Additions on the Electrical and Thermal Properties of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147, № 9. – P. 3213.
- 52 Philippeau B. et al. Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr and Nd) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes // *Solid State Ion.* – 2013. – V. 249–250. – P. 17–25.
- 53 Sadykov V. A. et al. Transport features in layered nickelates: correlation between structure, oxygen diffusion, electrical and electrochemical properties // *Ionics.* – 2018. – V. 24, № 4. – P. 1181–1193.
- 54 Pikalova E. Y. et al. Electrical and Electrochemical Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFCs // *Advances in Science and Technology* – 2014. – P. 25–30.

- 55 Egger A.: PhD-Thesis. Chair of Physical Chemistry, Montanuniversitaet Leoben, 2013.
- 56 Bassat J. Anisotropic ionic transport properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals // *Solid State Ion.* – 2004. – V. 167, № 3–4. – P. 341–347.
- 57 Shaula A. L. et al. Oxygen transport in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: Assessment of surface limitations and multilayer membrane architectures // *Solid State Ion.* – 2009. – V. 180, № 11–13. – P. 812–816.
- 58 Song J. et al. Structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of Ruddlesden–Popper phases $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd ; $n = 1, 2$ and 3) // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – V. 8, № 42. – P. 22206–22221.
- 59 Nakamura T. et al. Electronic state of oxygen nonstoichiometric $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ at high temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11, № 17. – P. 3055.
- 60 Shaula A. L. et al. Oxygen transport in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: Assessment of surface limitations and multilayer membrane architectures // *Solid State Ion.* – 2009. – V. 180, № 11–13. – P. 812–816.
- 61 Nishimoto S. et al. Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2011. – V. 119, № 1387. – P. 246–250.
- 62 Amira S. et al. $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_{4.16}$: A New Cathode Material for IT-Solid Oxide Fuel Cells // *Electrocatalysis.* – 2023. – V. 14, № 4. – P. 546–560.
- 63 Wang C. et al. Construction of structural phase diagram of $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ and effect of crystal structure and phase transition on electrical conduction behavior // *Mater. Res. Bull.* – 2019. – V. 111. – P. 61–69.
- 64 Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751–767.
- 65 Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // *Z. Phys.* – 1921. – V. 5, № 1. – P. 17–26.
- 66 Chiu T.-W. et al. Preparation and performance of PrLaNiO_4 and $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.175}\text{Ce}_{0.825}\text{O}_{1.891}$ composite cathode material by solid state reaction for IT-SOFCs // *Ceram. Int.* – 2017. – V. 43. – P. S700–S704.
- 67 Sharma R. K. et al. Design of $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ SOFC cathodes: a compromise between electrochemical performance and thermodynamic stability // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5, № 3. – P. 1120–1132.
- 68 Murata A., Hai C., Matsuda M. Cathode property and thermal stability of Pr and Nd mixed Ni-based Ruddlesden–popper oxide for low-temperature operating solid oxide fuel cell // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 136. – P. 292–294.
- 69 Tsvinkinberg V. A. et al. 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.

- 70 Lee K.-J., Choe Y.-J., Hwang H.-J. Properties of Copper Doped Neodymium Nickelate Oxide as Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells // Arch. Metall. Mater. – 2016. – V. 61, № 2. – P. 625–628.
- 71 Morales-Zapata M. A., Larrea A., Laguna-Bercero M. A. Lanthanide nickelates for their application on Solid Oxide Cells // Electrochimica Acta. – 2023. – V. 444. – P. 141970.
- 72 Zhao C. et al. 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 // Mater. Res. Bull. – 2019. – V. 113. – P. 25–30.
- 73 Mazza A. R. et al. Searching for superconductivity in high entropy oxide Ruddlesden–Popper cuprate films // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2022. – V. 40, № 1. – P. 013404.
- 74 Rost C. M. et al. Entropy-stabilized oxides // Nat. Commun. – 2015. – V. 6, № 1. – P. 8485.
- 75 Brahlek M. et al. Unexpected crystalline homogeneity from the disordered bond network in $\text{La}(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ films // Phys. Rev. Mater. – 2020. – V. 4, № 5. – P. 054407.
- 76 Musicó B. L. et al. Synthesis method comparison of compositionally complex rare earth-based Ruddlesden–Popper $n = 1$ T'-type cuprates // J. Am. Ceram. Soc. – 2021. – V. 104, № 7. – P. 3750–3759.
- 77 Gong H. et al. Characterization of B-Site Sc-doped $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.10,$ and 0.15) perovskites as cathode materials for IT-SOFCs // Int. J. Hydrog. Energy. – 2024. – V. 50. – P. 1492–1502.
- 78 Zhong F. et al. Site-oriented design of spinel $\text{Mg}_x\text{NiMn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ as cathode material of intermediate-temperature direct ammonia solid oxide fuel cell // J. Power Sources. – 2021. – V. 503. – P. 230020.
- 79 Zhang X. et al. Highly enhanced electrochemical property by Mg-doping $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0, 0.02, 0.05$ and 0.10) cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // Int. J. Hydrog. Energy. – 2017. – V. 42, № 49. – P. 29498–29510.
- 80 Li M. et al. Effects of strontium doping on the structure, oxygen nonstoichiometry and electrochemical performance of $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) cathode materials // J. Power Sources. – 2015. – V. 275. – P. 151–158.
- 81 Zhu Z. et al. Bismuth-doped $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ as a novel cathode material for solid oxide fuel cells // J. Mater. Chem. A. – 2017. – V. 5, № 27. – P. 14012–14019.
- 82 Bogdanovich N. M. et al. Effect of Copper on Solid Electrolytes $(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$ and Composite Cathodes Based on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ // Russ. J. Electrochem. – 2005. – V. 41, № 5. – P. 576–581.
- 83 FullProf Suite Homepage [Электронный ресурс]. URL:<https://www.ill.eu/sites/fullprof/> (дата обращения 17.09.2024)

- 84 Головачев И. Б. Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства оксидов в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$: диссертация кандидата химических наук. – Екатеринбург, 2024. – 127 с.
- 85 Телегин С. В. Получение и физико-химические свойства поликристаллов и монокристаллов перовскитоподобных соединений $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$: диссертация кандидата химических наук. – Екатеринбург, 2018. – 140 с.
- 86 Kolchugin A. A. et al. The effect of copper on the properties of $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ -based cathodes for solid oxide fuel cells // *Russ. J. Electrochem.* – 2015. – V. 51, № 5. – P. 483–490.
- 87 Tang J. P., Dass R. I., Manthiram A. Comparison of the crystal chemistry and electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$ (A = Ca, Sr, and Ba) // *Mater. Res. Bull.* – 2000. – V. 35, № 3. – P. 411–424.
- 88 Wu X. et al. Investigations on electrochemical performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode material doped at A site for solid oxide fuel cells // *Mater. Res. Express.* – 2020. – V. 7, № 6. – P. 065507.
- 89 Pikalova E. et al. Correlation between Structural and Transport Properties of Ca-Doped La Nickelates and Their Electrochemical Performance // *Crystals.* – 2021. – V. 11, № 3. – P. 297.
- 90 Deganello F., Tyagi A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* – 2018. – V. 64, № 2. – P. 23–61.
- 91 Novitskaya E. et al. A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics // *Int. Mater. Rev.* – 2021. – V. 66, № 3. – P. 188–214.
- 92 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, № 2. – P. 193–216.
- 93 Tropin E. S. et al. Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ // *J. Solid State Chem.* – 2018. – V. 262. – P. 199–213.
- 94 Gilev A. R. et al. Effect of calcium and copper/iron co-doping on defect-induced properties of La_2NiO_4 -based materials // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 753. – P. 491–501.
- 95 Pikalova E. Yu., Kolchugin A. A. The Influence of the Substituting Element (M = Ca, Sr, Ba) in $\text{La}_{1.7}\text{M}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ on the Electrochemical Performance of the Composite Electrodes // *Eurasian Chem.-Technol. J.* – 2016. – V. 18, № 1. – P. 3.
- 96 Escudero M. J. et al. A kinetic study of oxygen reduction reaction on La_2NiO_4 cathodes by means of impedance spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* – 2007. – V. 611, № 1–2. – P. 107–116.

- 97 Zhao K. et al. Electrochemical evaluation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2014. – V. 39, № 13. – P. 7120–7130.
- 98 Kol’chugin A. A. et al. Electrochemical properties of doped lanthanum–nickelate-based electrodes // *Russ. J. Electrochem.* – 2017. – V. 53, № 8. – P. 826–833.
- 99 Pikalova E. Yu. et al. Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2018. – V. 43, № 36. – P. 17373–17386.
- 100 Toda-Caraballo I., Rivera-Díaz-del-Castillo P. E. J. A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion // *Intermetallics*. – 2016. – V. 71. – P. 76–87.
- 101 Pikalova E. Y. et al. High-Entropy Materials in SOFC Technology: Theoretical Foundations for Their Creation, Features of Synthesis, and Recent Achievements // *Materials*. – 2022. – V. 15, № 24. – P. 8783.
- 102 Zhang R. F. et al. Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema’s Theory // *Comput. Phys. Commun.* – 2016. – V. 209. – P. 58–69.
- 103 Takeuchi A., Inoue A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element // *Mater. Trans.* – 2005. – V. 46, № 12. – P. 2817–2829.
- 104 Wang C. et al. Construction of structural phase diagram of $\text{Nd}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ and effect of crystal structure and phase transition on electrical conduction behavior // *Mater. Res. Bull.* – 2019. – V. 111. – P. 61–69.
- 105 Bo L. et al. Rare-earth elements doped Nd_2CuO_4 as Cu-based cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 870. – P. 159397.
- 106 Kim C. et al. Effect of structure on oxygen diffusivity in layered oxides: a combined theoretical and experimental study // *J. Mater. Chem. A*. – 2022. – V. 10, № 29. – P. 15402–15414.
- 107 Ni Y. et al. Preparation and Electrochemical Properties of Cathode Materials $\text{Ln}_{2-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell // *ACS Omega*. – 2023. – V. 8, № 6. – P. 5545–5552.
- 108 Dos Santos-Gómez L. et al. Modification of the Microstructure and Transport Properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ Electrodes via Halogenation Routes // *Processes*. – 2022. – V. 10, № 6. – P. 1206.