

На правах рукописи

**Гилев Артем Рудольфович**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИПА  
РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА НА ОСНОВЕ ЛАНТАНА, СТРОНЦИЯ И  
*3d*-МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
**Черепанов Владимир Александрович**

Официальные оппоненты: **Шехтман Георгий Шаевич**,  
доктор химических наук,  
ФГБУН Институт высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения  
Российской академии наук (г. Екатеринбург),  
старший научный сотрудник лаборатории  
химических источников тока

**Марков Алексей Александрович**,  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии  
наук (г. Екатеринбург), старший научный  
сотрудник лаборатории оксидных систем

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет имени М. В. Ломоносова»  
(г. Москва)

Защита состоится 28 июня 2017 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=269060>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы

Рост мирового электропотребления, проблемы экологического характера, истощение природных ресурсов приводят к необходимости создания современной альтернативной, возобновляемой энергетики. Среди прочих многие оксидные материалы находят широкое применение в качестве составных частей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), а также сопутствующих компонентов – мембран, катализаторов, датчиков. Одной из основных проблем при использовании высокотемпературных электрохимических устройств является деградация составных материалов, и как следствие, устройства в целом. Поэтому в последнее время генеральным направлением поисков является разработка новых материалов, либо модификация уже известных, способных обеспечить снижение рабочих температур ТОТЭ до 600-800°C без потери эффективности.

Относительно недавние исследования показали, что в качестве перспективных в данной области материалов можно рассматривать оксидные фазы со структурой типа  $K_2NiF_4$ . Среди изученных фаз со структурой  $K_2NiF_4$  одними из наиболее перспективных электродных материалов ТОТЭ для работы в интервале умеренных температур являются никелат лантана  $La_2NiO_{4+\delta}$  и его производные. Тем не менее, для успешного и обоснованного применения этих материалов необходимо установление наиболее оптимальных для применения составов, более детальное исследование функциональных свойств и выявление причин, ответственных за их изменение.

Материалы  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$  (Me=Fe, Mn) остаются малоизученными. Известно, что допирование стронцием повышает общую электропроводность никелата лантана, а введение железа или марганца приводит к увеличению концентрации междуузельного кислорода, способствующего быстрому кислородно-ионному транспорту. Поэтому ожидается, что введение этих допантов и поиск наиболее оптимальных составов позволят оптимизировать свойства никелата лантана и повысить его эффективность в качестве катодного материала ТОТЭ.

Практическое использования данных материалов также предполагает комплексное изучение условий получения, кристаллической структуры, областей термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии, и связанной с ней дефектной структуры, которая в конечном итоге определяет транспортные свойства при различных внешних условиях.

Все вышесказанное обусловило актуальность настоящей работы, выполненной на кафедре физической и неорганической химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в рамках тематики грантов РФФИ: № 16-33-00562, № 16-53-45010, № 13-03-00958; ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» Госконтракт № 11.519.11.6002, а также при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации: № 4.1039.2014/К и № 4.2288.2017/ПЧ.

### Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось определение границ существования твердых растворов  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$ , изучение кристаллической и дефектной структуры, кислородной нестехиометрии, транспортных свойств сложных оксидов в системах  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$  (Me=Fe, Mn), а также проверка возможности их применения в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. синтез сложных оксидов в системах  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$  (Me=Fe, Mn) и уточнение параметров их кристаллической структуры;
2. изучение фазовых равновесий в системе  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$  при 1100° С на воздухе, построение изобарно-изотермического разреза  $La_2NiO_{4+\delta}$ -« $Sr_2NiO_3$ »-« $Sr_2FeO_4$ »-« $La_2FeO_{4,5}$ »

фазовой диаграммы системы  $\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{NiO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  и определение термодинамической устойчивости сложных оксидов при пониженных парциальных давлениях кислорода;

3. измерение кислородной нестехиометрии, электропроводности, коэффициентов Зеебека и кислородопроницаемости для сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  (Me=Fe, Mn) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, исследование термического расширения;

4. моделирование дефектной структуры, определение констант реакций дефектообразования и расчет концентраций основных типов точечных дефектов;

5. моделирование температурных зависимостей коэффициента Зеебека с учетом спинового состояния катионов  $\text{Ni}^{3+}$ , расчет основных параметров электронно-дырочного и кислородно-ионного транспорта;

6. изучение химической совместимости исследуемых оксидов с материалом электролита ТОТЭ, сборка и аттестация модельных ячеек топливных элементов с применением сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  в качестве катодных материалов.

### Научная новизна

1. Впервые систематически изучены фазовые равновесия в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ , построен изобарно-изотермический разрез  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -« $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ »-« $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ »-« $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ » при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе и определена термодинамическая стабильность  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5; 0,6; 0,8$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$  в области низких парциальных давлений кислорода.

2. Впервые получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5-0,8; y=0,1-0,5$ ),  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,8, 0,9$ ) и от парциального давления кислорода для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ .

3. Впервые определены коэффициенты термического расширения для сложных оксидов  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ),  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1, 0,2, 0,4$ ),  $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  и  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  в интервале температур  $25-1100^\circ\text{C}$ .

4. Впервые получены зависимости общей электропроводности и коэффициентов Зеебека сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5-0,8, y=0,1-0,5$ ),  $\text{LaSrNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,7$ ),  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,7-0,9$ ) и  $\text{LaSrNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ ) от температуры на воздухе, а для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ),  $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,5$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ) в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах.

5. Впервые экспериментально определена кислородопроницаемость сложных оксидов  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ), рассчитаны значения ионной проводимости и коэффициентов диффузии кислородных вакансий и междоузельного кислорода.

6. Впервые выполнен количественный анализ дефектной структуры для сложного оксида  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ , определены константы равновесия реакций дефектообразования, термодинамические характеристики процессов разупорядочения и концентрации основных типов точечных дефектов.

7. Впервые проведено моделирование температурных зависимостей коэффициента Зеебека для сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5-0,8; y=0,1-0,5$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,8; 0,9$ ) с учетом спинового состояния катионов  $\text{Ni}^{3+}$  и показано его влияние на транспортные свойства исследуемых оксидов.

8. Впервые рассчитаны подвижности электронных дырок для случая высоко- и низкоспинового состояния катионов  $\text{Ni}^{3+}$  и определены основные энергетические параметры электронно-дырочного транспорта для сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5-0,8; y=0,1-0,5$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,8; 0,9$ ).

### Теоретическая и практическая значимость

Представленный в работе изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния квазичетверной системы  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - $\langle\text{Sr}_2\text{NiO}_3\rangle$ - $\langle\text{Sr}_2\text{FeO}_4\rangle$ - $\langle\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}\rangle$  является справочным материалом.

Физико-химический подход, используемый в работе для установления связи между составом, структурой и свойствами изученных соединений в зависимости от термодинамических параметров системы ( $T$ ,  $P(\text{O}_2)$ ), носит фундаментальный материаловедческий характер. Представленный массив экспериментальных и расчетных данных позволяет подобрать материал с наиболее оптимальными свойствами для конкретного применения в той или иной области.

Кроме того, данная работа наглядно демонстрирует одно из возможных применений изученных сложных оксидов как катодных материалов для ТОТЭ. Установлено, что наиболее перспективным катодным материалом в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  является состав  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ .

### Методология и методы исследования

1. Синтез исследуемых сложных оксидов осуществлен по цитрат-нитратной технологии.
2. Фазовые равновесия и кристаллическую структуру исследованы методом рентгеновской дифракции, используя дифрактометры DRON-6, Maxima XRD-7000 и Equinox 3000. Уточнение структурных параметров выполнено методом Ле-Бейла и методом Ритвелда в программной среде FullProf.
3. Термическое расширение определено при помощи дилатометрии и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа. В качестве приборов использовали дилатометр Netzsch DIL 402 и высокотемпературные камеры: HDK-S1 (Edmund Buhler), НТК 1200N (Anton Paar) и НТК 16N (Anton Paar), установленные на дифрактометрах DRON-6, Maxima XRD-7000 и Equinox 3000 соответственно.
4. Кислородная нестехиометрия исследована методом термогравиметрического анализа на термовесах Netzsch STA 409 PC, методом кулонометрического титрования в ячейке оригинальной конструкции и методом окислительно-восстановительного титрования с использованием автоматического титратора Аквилон АТП-02.
5. Измерение общей электропроводности и термо-эдс проведено одновременно, используя 4-х контактный метод на постоянном токе. Парциальное давление кислорода контролировали при помощи устройства Zirconia 318.
6. Характеристики кислородно-ионного транспорта определены путем измерения кислородопроницаемости на ячейке оригинальной конструкции при создании градиента парциального давления кислорода.
7. Аттестация ячеек модельных топливных элементов проведена путем снятия вольт-амперных характеристик.
8. Микроструктуру исследована электронной микроскопией.

### На защиту выносятся:

1. Сведения о фазовых равновесиях в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе, границы существования  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  и уточненные параметры кристаллической структуры  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ). Термодинамическая устойчивость сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5$ ;  $0,6$ ;  $0,8$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$  в области низких парциальных давлений кислорода.
2. Зависимости кислородной нестехиометрии от температуры для сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5-0,8$ ;  $y=0,1-0,5$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,8$ ;  $0,9$ ) и от парциального давления кислорода для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ .
3. Зависимости общей удельной электропроводности и коэффициентов Зеебека от температуры на воздухе для сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5-0,8$ ;  $y=0,1-0,5$ ),  $\text{LaSrNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,7$ ),  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,7-0,9$ ),  $\text{LaSrNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1$ ;  $0,3$ ;

- 0,5; 0,7) и от парциального давления кислорода для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ),  $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,5$ ),  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ).
4. Коэффициенты термического расширения для сложных оксидов  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ),  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ),  $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  и  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  в интервале температур 25-1100°C.
  5. Зависимости кислородопроницаемости от градиента парциального давления кислорода для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ).
  6. Основные параметры электронно-дырочного и кислородно-ионного транспорта для исследованных сложных оксидов.
  7. Модель дефектной структуры и результаты комплексного анализа барических зависимостей кислородной нестехиометрии, общей удельной электропроводности и коэффициентов Зеебека для состава  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ .
  8. Модель для описания температурной зависимости коэффициента Зеебека, учитывающая спиновое состояние катионов  $\text{Ni}^{3+}$  при различных температурах.
  9. Результаты сборки и аттестации топливных ячеек на основе  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$  с использованием исследуемых сложных оксидов  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ) в качестве катодных материалов.

#### Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных журналах. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XXII-XXIV Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2012-2014; Второй всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», Улан-Удэ, 2014; 18<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids, Saint Petersburg, Russia, 2014; XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов с международным участием «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2014; 14<sup>th</sup> European Conference On Solid State Chemistry, Bordeaux, France, 2013; 11<sup>th</sup> International Symposium on Systems With Fast Ionic Transport, Gdansk, Poland, 2015; 15<sup>th</sup> European Conference On Solid State Chemistry, Vienna, Austria, 2015; Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ, 2015; 12th International Conference On Materials Chemistry MC12, York, UK, 2015; XVI всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16), Екатеринбург, 2015; Sino-Russian Ph.D. Students Innovation Forum on Advanced Materials and Processing Technology, Yekaterinburg, Russia, 2016; 12<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12), Kaunas, Lithuania, 2016; Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», Екатеринбург, 2016; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016.

#### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 17 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, 1 статья отправлена в печать.

#### Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 160 страницах, работа содержит 16 таблиц, 89 рисунков, список литературы – 162 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приводится обоснование актуальности темы исследования, сформулированы основная цель и задачи работы, обсуждается практическое и научное значение работы, ее новизна, даётся краткая характеристика изучаемых объектов.

**В первой главе** рассмотрены имеющиеся в литературе результаты исследований, касающихся кристаллической структуры, фазовой устойчивости, дефектной структуры, термического расширения, кислородной нестехиометрии и транспортных свойств никелата лантана и его производных.

**Во второй главе** описаны используемые в работе методики исследования, представлены характеристики исходных материалов и конструкции ячеек для измерения физико-химических свойств.

Синтез образцов был выполнен по цитрат-нитратной технологии. Чистота исходных реактивов была  $\geq 99\%$ . Полученные порошки отжигали при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе. На завершающей стадии проводили спекание образцов в виде спрессованных таблеток при  $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$  на воздухе.

Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали при помощи рентгеновской дифракции при различных температурах на дифрактометрах DRON-6, Maxima XRD-7000 и Equinox 3000, с установленными на них высокотемпературными камерами HDK-S1 (Edmund Buhler), НТК 1200N (Anton Paar) и НТК 16N (Anton Paar) соответственно. Для съёмки использовали  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение. Уточнение параметров кристаллической структуры исследуемых образцов проводили в программной среде Fullprof.

Кислородную нестехиометрию определяли по данным термогравиметрии, кулонометрического титрования и потенциометрического титрования. Термогравиметрия была проведена на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx. Измерения на воздухе были выполнены в интервале температур  $30\text{-}1100^\circ\text{C}$ . Восстановление образцов осуществляли в токе газовой смеси  $50\%\text{H}_2/50\%\text{N}_2$  при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Кулонометрическое титрование проводили в ячейке оригинальной конструкции с использованием буферной емкости в интервале давлений  $-4 \leq \log P(\text{O}_2) \leq -0,67$  и температур  $800\text{-}950^\circ\text{C}$ . Потенциометрическое титрование было осуществлено при помощи автоматического титратора «Аквилон» с использованием соли Мора и  $0,1$  н раствора дихромата калия.

Термическое расширение образцов определяли с помощью dilatометра Netzsch DIL402, а также из данных высокотемпературного рентгенофазового анализа. Дилатометрические исследования проводили на воздухе в интервале температур  $30\text{-}1300^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева/охлаждения  $2$  К/мин.

Общую удельную электропроводность спечённых образцов измеряли четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур  $25\text{-}1000^\circ\text{C}$  на воздухе. Измерения при пониженных парциальных давлениях кислорода  $P(\text{O}_2)$  проводили в интервале давлений  $-14 \leq \log P(\text{O}_2) \leq -0,67$  и температур  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Коэффициенты Зеебека измеряли одновременно с электропроводностью при температурном градиенте вдоль образца  $10\text{-}20^\circ\text{C}$ , полученные данные корректировали на значения коэффициентов Зеебека приемных платиновых контактов.

Кислородопроницаемость спеченных газоплотных образцов определяли в ячейке оригинальной конструкции (снабженной кислородным датчиком и насосом) путем создания градиента  $P(\text{O}_2)$  вдоль образца в интервале температур  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Химическую совместимость исследуемых образцов с электролитами  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$  изучали путем проведения контактных отжигов при температуре  $1250^\circ\text{C}$  на воздухе с последующим РФА продуктов взаимодействия.

Аттестацию модельных топливных ячеек проводили путем снятия вольт-амперных характеристик в интервале температур  $700\text{-}850^\circ\text{C}$ .

Микроструктуру и элементный состав электродов топливных ячеек и поверхности исследуемых образцов изучали сканирующим электронным микроскопом Merlin (Carl Zeiss), оснащенным детектором X-Max Extreme (Oxford Instruments).

В третьей главе содержатся основные результаты исследований фазовых равновесий и кристаллической структуры сложных оксидов в системах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  (Me=Fe, Mn).

### Фазовые равновесия и кристаллическая структура $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ (Me=Mn, Fe)

Методом РФА установлены границы области гомогенности в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ , построен изобарно-изотермический разрез  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -« $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ »-« $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ »-« $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ » (Рис. 1).

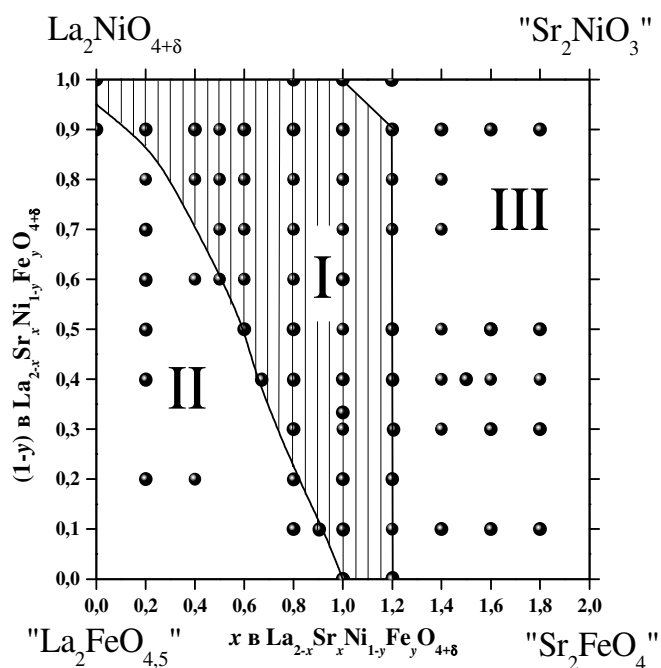


Рисунок 1 – Разрез  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -« $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ »-« $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ »-« $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ » фазовой диаграммы  $1/2\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{NiO}$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе.

до четырех фаз с постоянным составом. Образцы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ , содержащие помимо основной три примесных фазы, были обнаружены методом РФА в области (III) при  $y < 0,6$  и  $x > 1$ , среди которых:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ),  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7+\delta}$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ),  $\text{NiO}$  (пр. гр.  $Fm-3m$ ),  $\text{SrO}$  (пр. гр.  $Fm-3m$ ).

Результаты РФА показали, что твердые растворы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  обладают тетрагональной симметрией (пр. гр.  $I4/mmm$ ) в независимости от концентрации допантов ( $x$ ,  $y$ ) и температуры вплоть до  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе. Концентрационные зависимости параметров ( $a$ ,  $c$ ) и объема ( $V$ ) элементарной ячейки для составов  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  после отжига при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе (с последующей закалкой до комнатной температуры) представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка 2а в интервале  $x=0,3-0,4$  на концентрационных зависимостях параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  наблюдаются экстремумы (максимум для  $a$  и минимум для  $c$ ). Объем элементарной ячейки  $V$  непрерывно убывает при увеличении  $x$ . Такая зависимость обусловлена уменьшением ионного радиуса катионов никеля при окислении  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^{3+}$ : уменьшение радиуса никеля [ $r(\text{Ni}^{3+})=0,56 \text{ \AA}$ ]-[ $r(\text{Ni}^{2+})=0,69 \text{ \AA}$ ]=  $-0,13 \text{ \AA}$  за счет окисления значительно превышает разницу радиусов  $r(\text{Sr}^{2+})=1,44 \text{ \AA}$  и  $r(\text{La}^{3+})=1,36 \text{ \AA}$ , которая составляет  $0,08 \text{ \AA}$  [1].

Разрез фазовой диаграммы, представленный на рисунке 1, состоит из однофазной области (I) и двух неоднородных областей (II) и (III). Образцы из области (II) представляли смесь трех фаз: основной тетрагональной фазы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ), тригонального оксида лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $P-3m1$ ) и перовскитной фазы с общей формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , обладающей орторомбическими или ромбоэдрическими искажениями.

Орторомбическая перовскитная фаза была обнаружена в образцах с  $x=0,2$  при  $y \leq 0,6$ . На линии составов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -« $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ » в интервале  $0,7 < y < 0,95$  также были идентифицированы фазы Раддлсдена-Поппера  $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-z}\text{Fe}_z)_3\text{O}_{10}$ . В общем случае, согласно правилу фаз Гиббса, в областях (II) и (III) при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе ( $P(\text{O}_2)$ ,  $T=\text{const}$ ) в состоянии равновесия может быть обнаружено



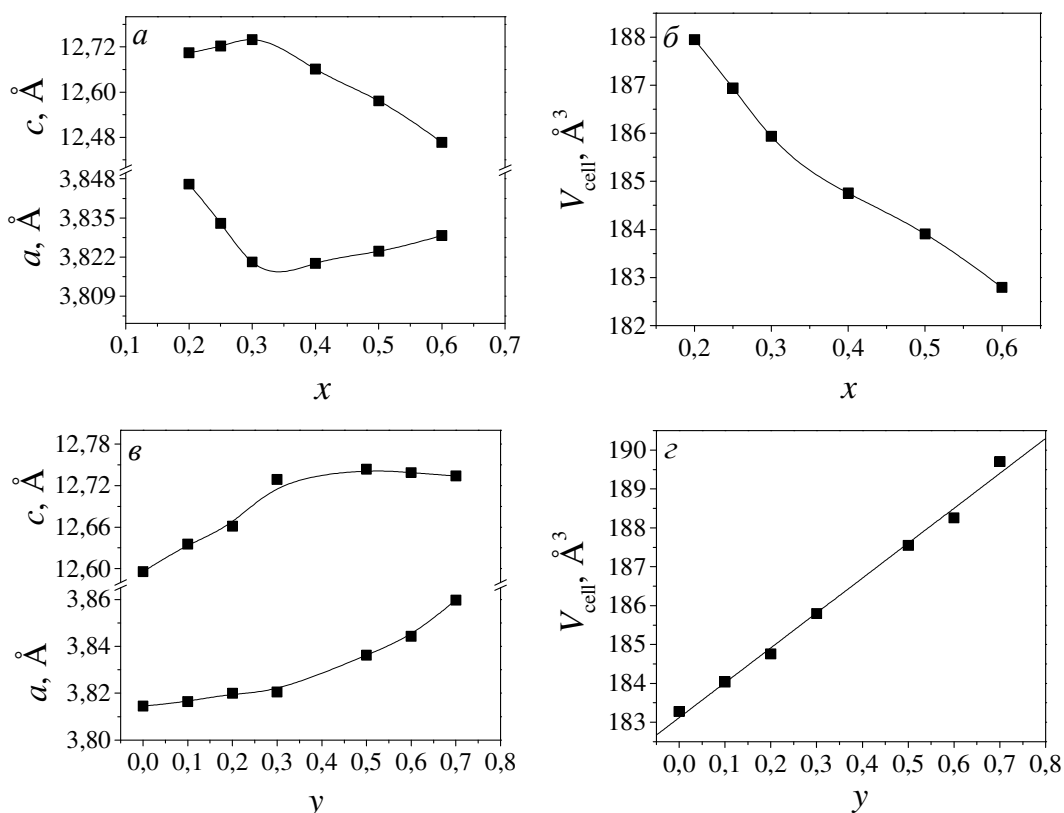


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки, уточненных по методу Ритвелда, для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  (а, б) и  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  (в, г) после отжига при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе с последующей закалкой на комнатную температуру.

Замещение никеля железом в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  сопровождается увеличением параметров  $a$  и  $c$  в интервале  $y=0-0,3$ . При дальнейшем увеличении концентрации железа вплоть до предела замещения ( $y=0,7$ ) параметр  $c$  остается практически постоянным. Объем элементарной ячейки при этом практически линейно возрастает во всем интервале концентраций  $y=0-0,7$ , что можно объяснить размерным фактором, так как ионный радиус катионов железа больше радиуса катионов никеля при тех же условиях (степень окисления и координационное число) [1].

Фазовый состав и кристаллическая структура  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$  были исследованы при помощи РФА, по результатам которого было установлено, что все исследованные твердые растворы обладают тетрагональной симметрией (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Дифрактограммы твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$  были обработаны методом Ритвелда. Полученные параметры кристаллической структуры приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ , полученные методом Ритвелда (пр. гр.  $I4/mmm$ )

$x$	$y$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$c/a$	$R_{\text{exp}}$	$R_p$	$R_{\text{wp}}$	$\chi^2$
1,0	0,0	3,8236(1)	12,4727(4)	182,35	3,26	8,92	9,60	12,1	1,84
	0,1	3,8264(2)	12,4918(6)	182,9	3,26	7,88	9,09	10,8	1,88
	0,3	3,8287(1)	12,5650(6)	184,19	3,28	10,6	11,14	14,5	1,87
	0,5	3,8426(1)	12,5646(3)	185,52	3,27	9,52	12,37	13,2	1,92
	0,7	3,8412(3)	12,652(1)	186,68	3,29	10,4	11,37	13,5	1,69
0,7	0,1	3,8138(2)	12,660(1)	184,14	3,32	7,95	10,3	13,6	2,92
0,8		3,8194(1)	12,6081(7)	183,92	3,30	9,25	10,12	12,7	1,89
0,9		3,8203(3)	12,550(1)	183,16	3,29	10,2	11,25	12,9	1,60

При фиксированной концентрации стронция ( $x=1$ ) объем элементарной ячейки твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$  монотонно возрастает с увеличением содержания марганца ( $y$ ). Напротив, увеличение содержания стронция при фиксированной концентрации марганца ( $y=0,1$ ) приводит к постепенному уменьшению объема. Такая зависимость объема элементарной ячейки от концентрации допантов может быть объяснена с точки зрения размерного фактора, если принять во внимание ионные радиусы катионов  $3d$ -металлов [1] и дефектную структуру сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ .

В четвертой главе представлены результаты исследования температурных зависимостей физико-химических свойств сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}$ ) на воздухе.

#### Кислородная нестехиометрия $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}$ )

Полученные температурные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  на воздухе представлены на рисунке 3.

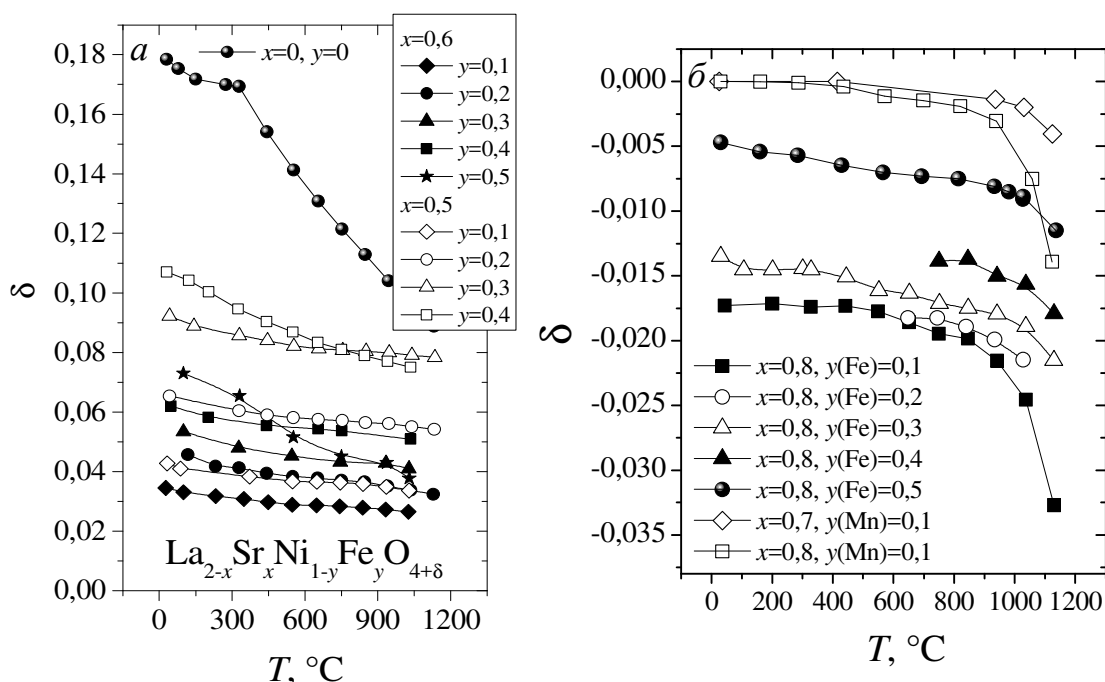


Рисунок 3 – Температурные зависимости кислородной нестехиометрии для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  на воздухе.

Из рисунка 3 видно, что содержание кислорода ( $4+\delta$ ) в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  увеличивается при допировании железом или марганцем ( $y$ ) и уменьшается при увеличении содержания стронция ( $x$ ). Данные зависимости обусловлены природой допантов: железо и марганец в позиции никеля выступают как доноры электронов, а стронций в позициях лантана – как их акцептор. С точки зрения квазихимического подхода, принимая  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  за идеальный кристалл, эти зависимости могут быть на качественном уровне интерпретированы с помощью уравнения электронейтральности:

$$p = x - y + 2\delta \quad (1)$$

где  $x = [\text{Sr}'_{\text{La}}]=\text{const}$ ,  $y = [\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Ni}}]=\text{const}$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  или  $y = 2[\text{Mn}^{\bullet\bullet}_{\text{Ni}}]=2 \times 0,1 = \text{const}$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  соответственно,  $\delta = [\text{O}^{\prime\prime}_i] - [\text{V}^{\bullet\bullet}_o] = f(T)$  в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ ,  $p$  – означает концентрацию подвижных электроннх дырок.

#### Термическое расширение $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ ( $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}$ )

Термическое расширение сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$  было исследовано высокотемпературным РФА (ВРФА). Для образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,8$ ;  $y=0, 0,1$ ) также были проведены дилатометрические измерения. Значения коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанные из экспериментальных

данных представлены в таблице 2. Как видно из таблицы результаты дилатометрии и ВРФА хорошо согласуются между собой. Причиной возрастания КТР при высоких температурах является химическое расширение, возникающее в результате начала активного кислородного обмена образца с окружающей средой. Значения КТР сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  увеличиваются как при допировании железом, марганцем (y), так и стронцием (x). В первом случае увеличение КТР обусловлено, главным образом, размерным фактором [1]. При введении стронция значения КТР  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  возрастают, несмотря на то, что объем элементарной ячейки уменьшается. Увеличение x приводит к уменьшению содержания кислорода в исследуемых оксидах (см. рисунок 3), в результате чего междоузельный кислород сменяется кислородными вакансиями (при  $x \geq 0,8$ ). Появление вторых приводит к значительному вкладу химического расширения при повышении температуры и увеличению КТР.

Таблица 2 – Значения коэффициентов термического расширения для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$

Состав	Метод	Температурный интервал, К	КТР $\times 10^6$ , $\text{K}^{-1}$
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$			
$x=0,8; y=0$	Дилатометрия	300-700 (нагрев)	11,56
		700-1373 (нагрев)	13,94
		650-1373 (охлаждение)	14,97
		300-650 (охлаждение)	8,5
$x=0,8; y=0,1$	Дилатометрия	300-670 (нагрев)	12,41
		670-1273 (нагрев)	14,39
		640-1273 (охлаждение)	15,2
	ВРФА	300-640 (охлаждение)	11,74
		300-1173; 1173-1573	14,79; 23,68
$x=0,8; y=0,2$	ВРФА	300-973; 973-1273	15,06; 18,98
$x=0,8; y=0,4$	ВРФА	300-973; 973-1273	15,77; 18,15
$x=0,5; y=0,1$	ВРФА	300-760; 760-1373	12,55; 13,72
$x=0,5; y=0,2$	ВРФА	300-620; 620-1373	13,55; 15,26
$x=0,5; y=0,3$	ВРФА	300-590; 590-1373	13,62; 15,17
$x=0,5; y=0,4$	ВРФА	300-473; 473-1273	10,73; 14,62
$x=1; y=0,5$	ВРФА	300-1273	13,70
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$			
$x=0,8; y=0,1$	ВРФА	300-1273	15,30

#### Общая электропроводность и коэффициент Зеебека $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$

Температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  представлены на рисунке 4. Замещение лантана на стронций в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  приводит к увеличению электропроводности, тогда как допирование железом, марганцем – к ее уменьшению. Такие зависимости хорошо согласуются с условием электронейтральности (1) и обусловлены изменением концентрации основных носителей заряда – электронных дырок. Кроме того, уменьшение электропроводности при замещении никеля железом или марганцем связано с образованием устойчивых состояний  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$  соответственно. В результате катионы железа и марганца выступают как «ловушки» электронных дырок, тем самым уменьшая концентрацию подвижных дырок. Максимальное значение электропроводности среди составов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  было получено для сложного оксида  $\text{LaSrNi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  и составляет 334 См/см при температуре 700°C.

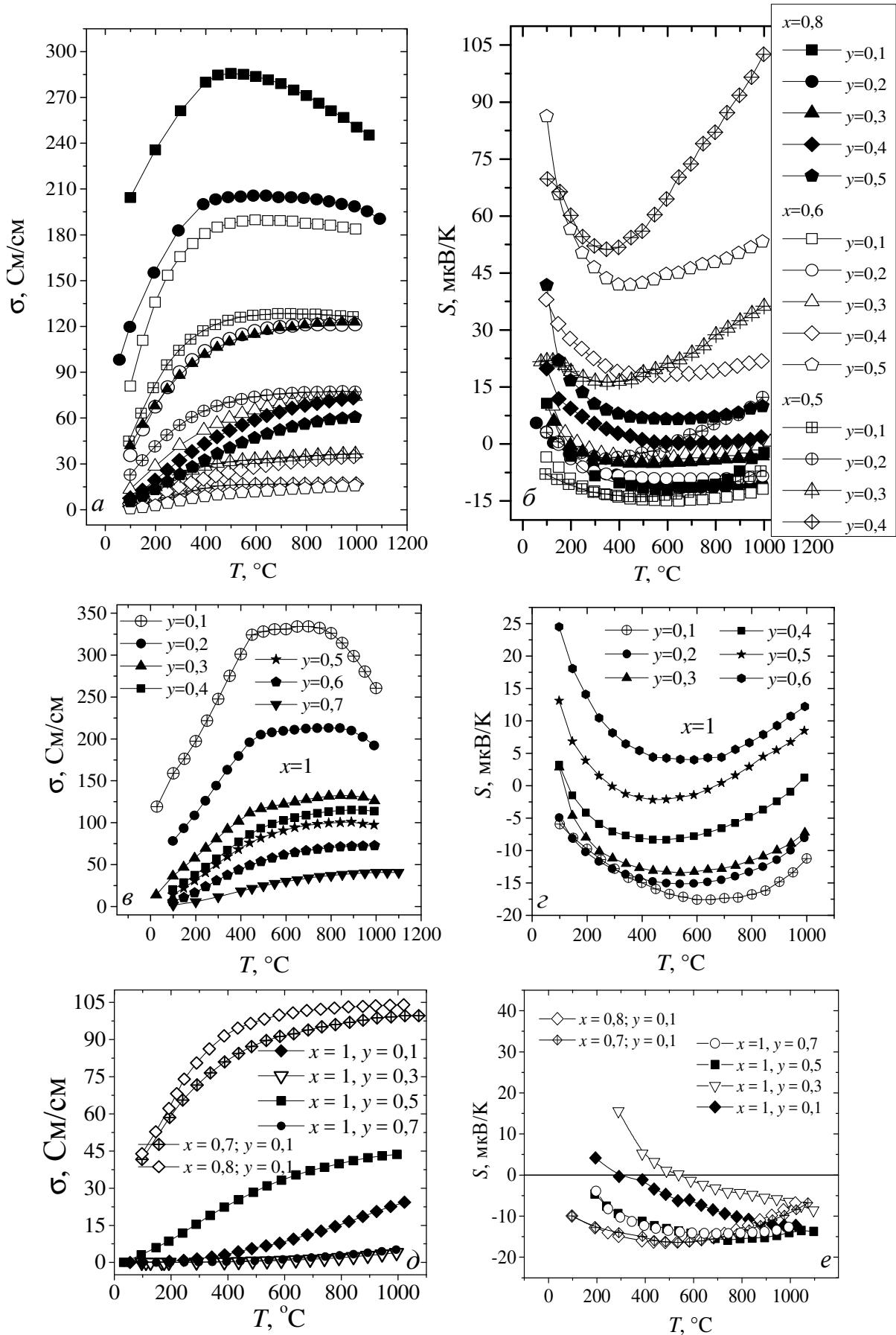


Рисунок 4 – Температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  (a, б, в, г) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$  (д, е).

Температурные зависимости коэффициента Зеебека проходят через минимум в интервале 350-600°C. В зависимости от концентрации допантов значения коэффициента Зеебека варьируются в диапазоне от -15 до 100 мкВ/К. В большинстве своем положительные значения коэффициента Зеебека свидетельствуют о том, что электронно-дырочный транспорт в исследуемых оксидах осуществляется преимущественно электронными дырками. Появление минимума на температурных зависимостях коэффициента Зеебека, вероятно, обусловлено началом выхода кислорода из образца, что приводит к уменьшению концентрации электронных дырок согласно условию электронейтральности (1) и, как следствие, к дальнейшему возрастанию коэффициента Зеебека при повышении температуры.

В предположении прыжкового механизма проводимости экспериментальные температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека могут быть интерпретированы при помощи следующих полуэмпирических выражений [2]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{RT}\right) \quad (2)$$

$$S = \frac{k}{|e|} \left(\frac{E_s}{RT} + B\right) \quad (3)$$

где  $A$ ,  $B = \ln[(1-p)/p]$  – независимые от температуры константы,  $E_{\sigma}$  – энергия активации электропроводности,  $E_s$  – энергия активации термо-эдс, или энергия, необходимая для образования носителя заряда (в данном случае полярона).

Для того чтобы подтвердить предположение о прыжковом механизме необходимо найти разницу между энергиями  $E_{\sigma}$  и  $E_s$ , называемую энергией прыжка полярона  $W$ . В случае прыжкового механизма поляронами малого радиуса значение  $W > 0$ . Рассчитанные из экспериментальных зависимостей значения энергетических параметров  $E_{\sigma}$ ,  $E_s$  и  $W$  для некоторых составов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  представлены в таблице 3. Полученные результаты подтверждают предположение о прыжковом механизме проводимости в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ , по крайней мере, в интервале низких температур, так как выражения (2) и (3) справедливы лишь в том случае, если образец не обменивается кислородом с окружающей средой и концентрация электронных дырок постоянна.

Таблица 3–Энергетические параметры электронно-дырочного транспорта  $E_{\sigma}$ ,  $E_s$  и  $W$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  (Me=Fe, Mn)

Состав	$E_{\sigma}$ , кДж/моль	$T$ , °C	$E_s$ , кДж/моль	$W$ , кДж/моль
<b><math>\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}</math></b>				
$x=1; y=0,1$	8,45	100-400	0,76	7,70
$x=1; y=0,5$	13,07	100-400	1,27	11,80
$x=0,8; y=0,1$	5,35	100-750	0,52	4,83
$x=0,8; y=0,5$	15,99	100-450	1,45	14,54
$x=0,6; y=0,1$	8,93	100-550	0,61	8,32
$x=0,6; y=0,5$	17,46	100-400	2,59	14,86
$x=0,5; y=0,1$	9,7	100-450	0,45	9,26
$x=0,5; y=0,3$	12,17	100-450	0,49	11,67
$x=0,5; y=0,4$	13,01	100-350	1,87	11,14
<b><math>\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}</math></b>				
$x=1; y=0,1$	28,92	100-400	0,80	28,2
$x=1; y=0,3$	40,68	400-1100	1,55	39,1
$x=1; y=0,5$	16,42	180-740	0,87	15,57
$x=1; y=0,7$	36,33	300-600	0,63	35,7
$x=0,8; y=0,1$	9,11	100-480	0,46	8,6

## Моделирование температурных зависимостей коэффициента Зеебека $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ с учетом спинового состояния катионов $\text{Ni}^{3+}$

На основании рассмотренных литературных данных в этой работе предполагается, что при локализации электронной дырки на  $\text{Ni}^{2+}$  катионы  $\text{Ni}^{3+}$  могут образовываться как в низкоспиновом (LS), так и в высокоспиновом (HS) состоянии. При этом большинство катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в исследуемых оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  находится в низкоспиновом состоянии при комнатной температуре. При повышении температуры их концентрация уменьшается и, следовательно, концентрация  $\text{Ni}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии возрастает. В соответствии с вышесказанным была предложена модель для описания температурных зависимостей коэффициента Зеебека исследуемых оксидов, учитывающая спиновое состояние катионов  $\text{Ni}^{3+}$ :

$$\begin{aligned} & (\text{Ni}^{3+})_{\text{LS}} \leftrightarrow (\text{Ni}^{3+})_{\text{HS}} \\ & K = \frac{p_{\text{HS}}}{p_{\text{LS}}} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \\ & \sigma_h = \sigma_{\text{LS}} + \sigma_{\text{HS}} = \frac{ze}{V}(\mu_{\text{LS}}p_{\text{LS}} + \mu_{\text{HS}}p_{\text{HS}}) \\ & S = t_{\text{LS}}S_{\text{LS}} + t_{\text{HS}}S_{\text{HS}} \\ & t_{\text{LS}} = \frac{\sigma_{\text{LS}}}{\sigma_h} = \frac{\mu_{\text{LS}}p_{\text{LS}}}{\mu_{\text{LS}}p_{\text{LS}} + \mu_{\text{HS}}p_{\text{HS}}} = \frac{1}{1+LK} \\ & t_{\text{HS}} = 1 - t_{\text{LS}} = \frac{LK}{1+LK} \\ & S_{\text{LS}} = \frac{R}{F} \left( \ln\left(\frac{1}{\beta_{\text{LS}}} \times \frac{1-y-p}{p_{\text{LS}}}\right) + \frac{Q_{\text{LS}}^+}{RT} \right) \\ & S_{\text{HS}} = \frac{R}{F} \left( \ln\left(\frac{1}{\beta_{\text{HS}}} \times \frac{1-y-p}{p_{\text{HS}}}\right) + \frac{Q_{\text{LS}}^+ + \Delta H}{RT} \right) \\ & \beta = (2S_2 + 1)/(2S_3 + 1) \\ & p = x - y + 2\delta \\ & L = \frac{\mu_{\text{HS}}}{\mu_{\text{LS}}} = \exp\left(\frac{\Delta W}{RT}\right) \\ & \mu_{\text{LS/HS}} = \frac{\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{W_{\text{LS/HS}}}{RT}\right) \end{aligned}$$

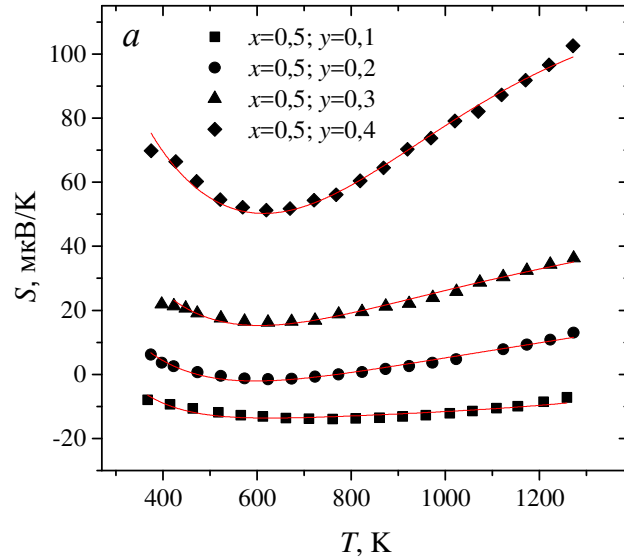


Рисунок 5 – Результаты верификации температурных зависимостей коэффициента Зеебека к экспериментальным данным для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$

Используя полученные в ходе верификации параметры  $K_0$ ,  $\Delta H$ ,  $Q_{\text{LS}}^+$ ,  $\Delta W$ , можно рассчитать долю катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в низкоспиновом и высокоспиновом состоянии в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  при различных температурах. Результаты расчетов изображены на рисунке 6. Увеличение содержания стронция  $x$  и повышение температуры приводят к уменьшению концентрации низкоспиновых катионов  $\text{Ni}^{3+}$ . Концентрация  $\text{Ni}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии в области высоких температур достигает наибольших значений в случае составов с большим содержанием стронция и составов со значительной кислородной сверхстехиометрией.

Для того чтобы оценить влияние спинового состояния  $\text{Ni}^{3+}$  на транспортные свойства необходимо рассчитать энергетические параметры  $W_{\text{LS}}$  и  $W_{\text{HS}}$  и соответствующие значения подвижностей  $\mu_{\text{LS}}$  и  $\mu_{\text{HS}}$ . Искомые значения для конкретного состава  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  могут быть определены из результатов верификации температурной зависимости средней подвижности  $\mu_h$ .

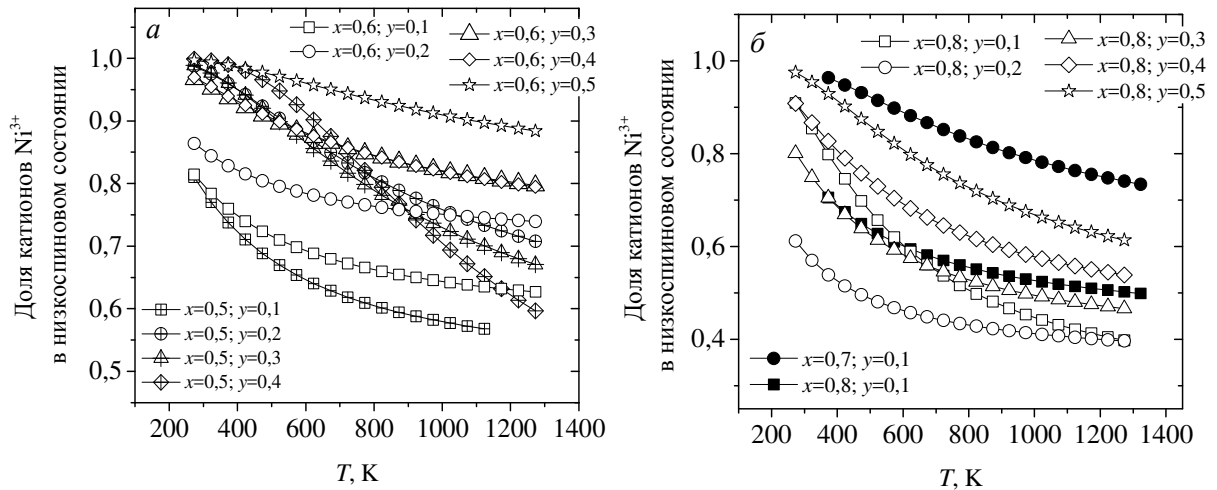


Рисунок 6 – Доля катионов  $Ni^{3+}$  в низкоспиновом состоянии в зависимости от температуры для: *a* –  $La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$  и  $La_{1,4}Sr_{0,6}Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$ ; *б* –  $La_{1,2}Sr_{0,8}Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$  (открытые точки) и  $La_{2-x}Sr_xNi_{0,9}Mn_{0,1}O_{4+\delta}$  (закрытые точки).

Модельную функцию в виде  $\mu_h T = f(1/T)$ , где  $\mu_0$  и  $W_{LS}$  – параметры верификации, можно получить из уравнений:

$$\mu_h = \frac{\mu_{LS} p_{LS} + \mu_{HS} p_{HS}}{p} = \frac{\mu_{LS} p_{LS} (1 + LK)}{p} \quad (4)$$

$$p = p_{LS} + p_{HS} = p_{LS} (1 + K) \quad (5)$$

$$\mu_h T = \mu_0 \exp\left(-\frac{W_{LS}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{1 + LK}{1 + K}\right) \quad (6)$$

Как видно из рисунка 7 подвижности электронных дырок  $\mu_{LS}$ ,  $\mu_{HS}$  возрастают с увеличением температуры. Кроме того, значения подвижностей  $\mu_{LS}$  значительно больше, чем  $\mu_{HS}$  при высоких температурах. Возрастание подвижностей с температурой обусловлено активационным характером электронно-дырочного транспорта, в то время как значительно меньшие значения  $\mu_{HS}$  являются следствием дополнительных затрат энергии ( $\Delta H$ ) необходимых для образования  $Ni^{3+}$  в высокоспиновом состоянии при локализации электронной дырки на катионах  $Ni^{2+}$ .

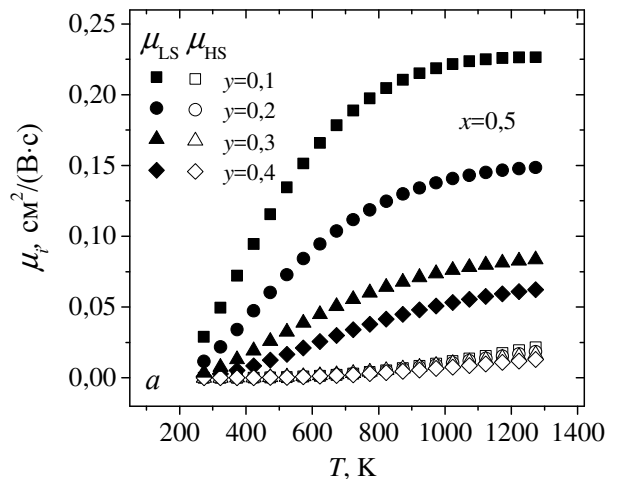


Рисунок 7 – Рассчитанные температурные зависимости подвижностей  $\mu_{LS}$  и  $\mu_{HS}$  для:  $La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$ .

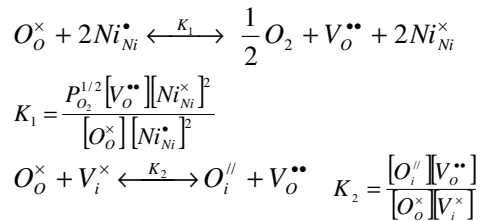
**В пятой главе** представлены результаты исследования физико-химических свойств сложных оксидов  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$  ( $Me=Fe, Mn$ ) в зависимости от парциального давления кислорода, модельные представления дефектной структуры и комплексный анализ кислородной нестехиометрии, электропроводности и коэффициента Зеебека для  $La_{1,2}Sr_{0,8}Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_{4+\delta}$ .

#### Кислородная нестехиометрия и дефектная структура

Кислородная нестехиометрия сложных оксидов  $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Me_yO_{4+\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода была изучена на примере состава  $La_{1,2}Sr_{0,8}Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_{4+\delta}$  методом кулонометрического титрования в интервале температур 800-950°C и парциальных давлений кислорода  $\lg P(O_2) = -0,67 \dots -5$ .

Полученные данные (рисунок 8), а также результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) для исследуемого образца свидетельствуют о наличии в нем нестехиометрии по металлам. Однако из-за сложности интерпретации данных РФС достаточно непросто установить какая именно из подрешеток, лантана или никеля, обладает дефицитом по катионам. В работе предполагается, что образец обладает дефицитом в подрешетке никеля ввиду возможного взаимодействия образца с материалом подложки при высоких температурах синтеза (1350°C). В таком случае согласно полученным данным по кислородной нестехиометрии химическая формула образца может быть записана как  $La_{1,2}Sr_{0,8}Ni_{0,883}Fe_{0,1}O_{3,983+\delta}$ , а за идеальный кристалл принят  $La_{2}^{3+}Ni_{1-a}^{2+}O_{4-a}$ . В работе были рассмотрены 2 модели дефектной структуры:

*Модель 1*



$$[Sr'_{La}] + 2[O_i^{\prime\prime}] = [Ni_{Ni}^{\bullet}] + [Fe_{Ni}^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}]$$

$$[Ni_{Ni}^{\times}] + [Ni_{Ni}^{\bullet}] + [Fe_{Ni}^{\bullet}] = 0,983$$

$$[O_o^{\times}] + [O_i^{\prime\prime}] = 3,983 + \delta$$

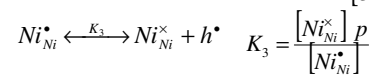
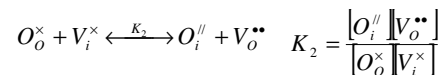
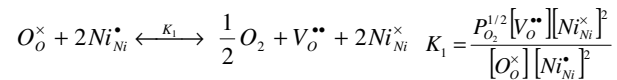
$$[Sr'_{La}] + [La^{\times}_{La}] = 2$$

$$[O_o^{\times}] + [V_o^{\bullet\bullet}] = 3,983$$

$$[O_i^{\prime\prime}] + [V_i^{\times}] = 2$$

$$\delta = [O_i^{\prime\prime}] - [V_o^{\bullet\bullet}]$$

*Модель 2*



$$[Sr'_{La}] + 2[O_i^{\prime\prime}] = [Ni_{Ni}^{\bullet}] + p + [Fe_{Ni}^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}]$$

$$[Ni_{Ni}^{\times}] + [Ni_{Ni}^{\bullet}] + p + [Fe_{Ni}^{\bullet}] = 0,983$$

$$[O_o^{\times}] + [O_i^{\prime\prime}] = 3,983 + \delta$$

$$[Sr'_{La}] + [La^{\times}_{La}] = 2$$

$$[O_o^{\times}] + [V_o^{\bullet\bullet}] = 3,983$$

$$[O_i^{\prime\prime}] + [V_i^{\times}] = 2$$

$$\delta = [O_i^{\prime\prime}] - [V_o^{\bullet\bullet}]$$

Особенность *модели 2* состоит в том, что в ней рассматривается равновесие между локализованными и «делокализованными» электронными дырками. С одной стороны, делокализованное состояние электронных дырок, в данной работе, рассматривается как некоторое состояние, при котором общее время в прыжке значительно превышает время покоя. Однако это не приводит к образованию «электронного газа» как в металлах и электронные дырки связаны с определенным количеством доступных позиций никеля.

С другой стороны, предполагается, что в исследуемом оксиде электронные дырки могут образовывать поляроны разного радиуса, обладающие соответственно, разной подвижностью. Образование поляронов большего или меньшего радиуса будет зависеть от спинового состояния катионов  $Ni^{3+}$ . Электронные дырки, локализующиеся на катионах  $Ni^{2+}$  с образованием высокоспинового состояния катионов  $Ni^{3+}$ , будут образовывать малые поляроны (локализованное состояние), тогда как локализация с образованием катионов  $Ni^{3+}$  в низкоспиновом состоянии будет способствовать

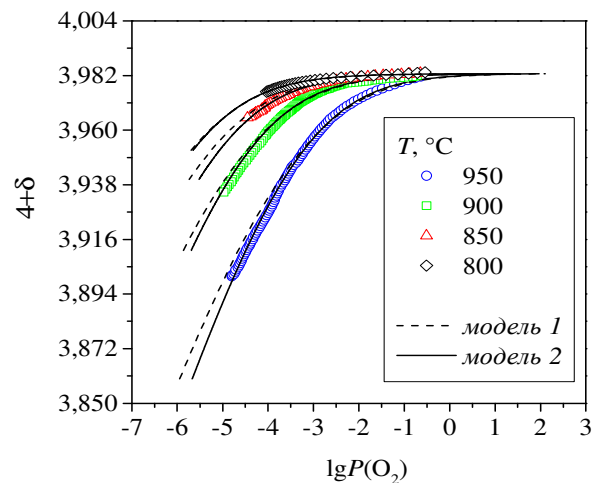


Рисунок 8 – Результаты верификации моделей дефектной структуры для  $La_{1,2}Sr_{0,8}Ni_{0,883}Fe_{0,1}O_{3,983+\delta}$ .



образованию поляронов большого радиуса (квази-делокализованное состояние) в  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ . Такое предположение основано на том, что радиусы катионов  $\text{Ni}^{3+}$  в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии будут различны [1], что, свою очередь, будет влиять на длину связи Ni-O в базовой плоскости.

Расчетные кривые для модели 1 и модели 2 показаны на рисунке 8. Результаты верификации показали, что модель 2 более точно описывает экспериментальные данные в сравнении с моделью 1 во всем изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода. Константы равновесия для моделей 1 и 2 приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Константы равновесия  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и энтальпии  $\Delta H_i$  соответствующих реакций дефектообразования для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$

T, К	1073	1123	1173	1223	$\Delta H$ , кДж/моль
<i>Модель 1</i> ( $R^2=0,988$ )					
$K_1 \times 10^6$	1,86	3,44	7,1	27,11	193±7
$K_2 \times 10^8$	5,14	9,01	11,98	64,47	183±
<i>Модель 2</i> ( $R^2=0,995$ )					
$K_1 \times 10^6$	3,00	6,80	16,52	67,5	228±1
$K_2 \times 10^8$	5,14	9,01	14,06	65,48	184±15
$K_3$	0,085	0,1	0,12	0,13	47±7

**Комплексный анализ зависимостей электропроводности, коэффициента Зеебека и кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода  $P(\text{O}_2)$**  для сложного оксида  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  позволяет рассчитать подвижности электронных дырок в локализованном  $\mu_{loc}$  и квази-делокализованном  $\mu_{del}$  состоянии.

В рамках рассматриваемого подхода выражение для общей электропроводности и коэффициента Зеебека  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  могут быть записаны в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_{del} + \sigma_{loc} = \frac{ze}{V} \mu_{del} (p_{del} + Lp_{loc}) \quad (7)$$

$$S = \frac{\sigma_{del} S_{del} + \sigma_{loc} S_{loc}}{\sigma} = \frac{p_{del} S_{del} + Lp_{loc} S_{loc}}{p_{del} + Lp_{loc}} \quad (8)$$

Для того чтобы получить выражения для подвижностей  $\mu_{loc}$  и  $\mu_{del}$  необходимо решить систему из уравнений (7) и (8). Решение системы может быть представлено в следующем виде:

$$\mu_{loc/del} = \frac{\sigma V (S - S_{loc/del})}{ze p_{loc/del} (S_{loc} - S_{del})} \quad (9)$$

Парциальные вклады  $S_{del}$  и  $S_{loc}$  рассчитываются при помощи формулы Хейкса с учетом спинового вырождения:

$$S_{loc/del} = \frac{k}{e} \ln \left( \frac{1}{\beta_{loc/del}} \times \frac{N_{loc/del}}{p_{loc/del}} \right) \quad (10)$$

где  $\beta_{del}$ ,  $\beta_{loc}$  и  $N_{del} = 1 - p_{loc}$ ,  $N_{loc} = 1 - p_{loc} - p_{del}$  – факторы спинового вырождения и число позиций  $\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\times}$  доступных для прыжка электронных дырок в случае квази-делокализованных и локализованных дырок, соответственно.

Значения  $\mu_{loc}$  и  $\mu_{del}$  были рассчитаны из уравнения (9). Результаты расчетов представлены на рисунке 10. Подвижности локализованных электронных дырок приблизительно в два раза

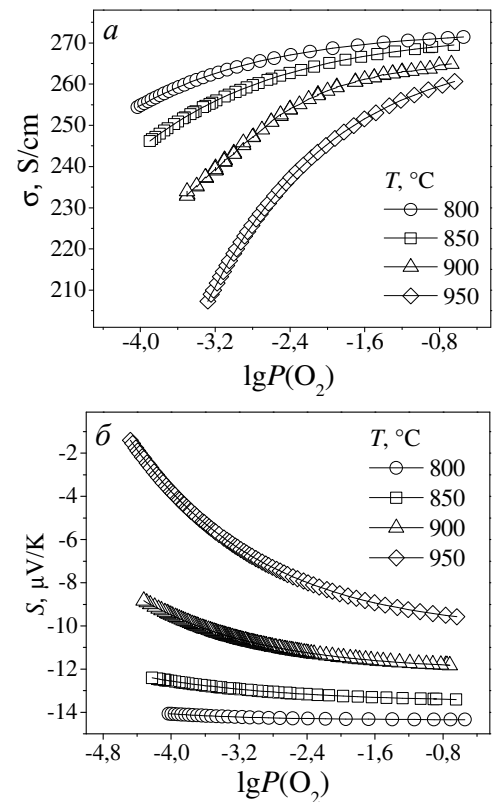


Рисунок 9 – Зависимости общей удельной электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) от парциального давления кислорода для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ .

меньше подвижностей квази-делокализованных дырок. При этом  $\mu_{loc}$  возрастают с температурой и увеличением содержания кислорода в  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ .

Температурная зависимость в координатах  $\ln(\mu_{loc}T)=f(1/T)$  имеет линейный вид (рисунок 11а), указывая на прыжковый механизм проводимости в случае локализованных электронных дырок. Энергия активации для  $\mu_{loc}$  (при  $\delta = -0,025$ ) составила 37,6 кДж/моль.

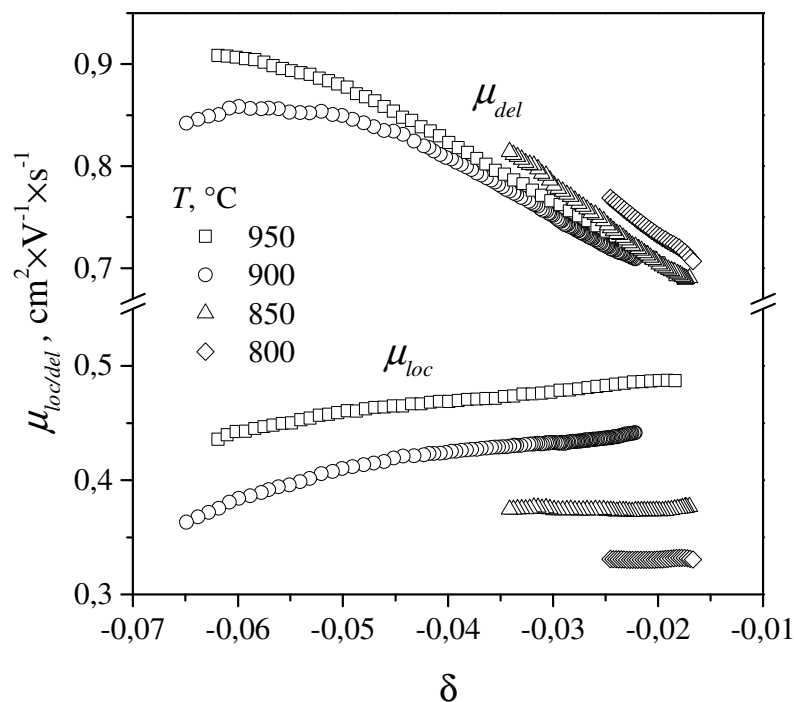


Рисунок 10 – Зависимость подвижностей локализованных  $\mu_{loc}$  и квази-делокализованных  $\mu_{del}$  электронных дырок от кислородной нестехиометрии для  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ .

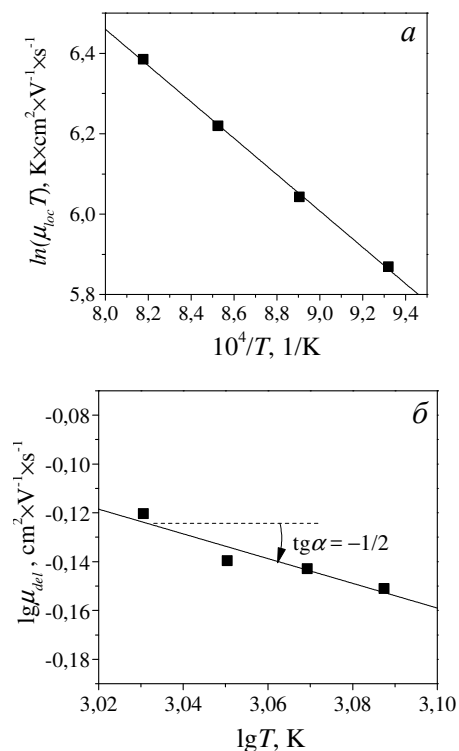


Рисунок 11 – Зависимость  $\ln(\mu_{loc}T)$  от обратной температуры (а); зависимость  $\lg\mu_{del}$  от  $\lg T$  (б).

Подвижности квази-делокализованных электронных дырок слабо зависят от температуры, при этом наклон зависимости  $\lg(\mu_{del})=f(\lg(T))$  (рисунок 11б) равен  $-1/2$  ( $\delta = -0,025$ ), что свидетельствует о возможности использования зонной теории проводимости для интерпретации поведения квази-делокализованных электронных дырок в  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  [3].

### Кислородно-ионный транспорт

Кислородно-ионный транспорт в сложных оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  был изучен путем измерения плотности кислородного потока  $j$  через мембраны в зависимости от градиента  $P(\text{O}_2)$ . Для оценки роли процессов поверхностного обмена измерения были проведены на мембранах с различной толщиной ( $d$ ): 0,8 и 1,2 мм. На рисунке 12 представлены полученные зависимости  $\lg j=f(\lg(0,21/p))$  при  $T=900^\circ\text{C}$ . В рядах составов  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  при увеличении концентрации железа наблюдается уменьшение плотности потока кислорода  $j$  при  $y=0,1-0,2$ , а затем ее резкое

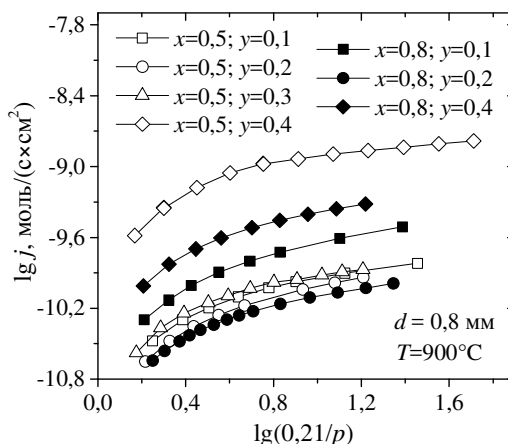


Рисунок 12 – Сравнение плотностей потока кислорода через оксидные мембраны  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  при температуре  $900^\circ\text{C}$ .

возрастание при  $y=0,3-0,4$ , что вероятно вызвано значительным увеличением концентрации междуузельного кислорода. При небольших концентрациях железа ( $y \approx 0,1$ ) увеличение содержания стронция с  $x=0,5$  до  $x=0,8$  приводит к возрастанию плотности потока  $j$  через исследуемые мембраны. Однако при  $y=0,4$  допирование стронцием ( $x=0,5-0,8$ ), напротив, приводит к уменьшению  $j$ . Это может быть обусловлено различным содержанием кислорода в исследуемых образцах и сменой типа основных дефектов в кислородной подрешетке при изменении  $x$  от 0,5 (междуузельный кислород) до 0,8 (кислородные вакансии).

Температурные зависимости плотности потока  $j$  носят активационный характер: энергии активации варьируются в диапазоне 140-180 кДж/моль в зависимости от концентрации допантов.

Проведенные в работе исследования свидетельствуют о соизмеримых скоростях процессов переноса кислорода через объем мембраны и обмена твердое/газ. Относительные вклады обеих стадий были оценены с помощью следующего соотношения [4]:

$$\frac{1}{j} \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) = \frac{16F^2 d}{RT\sigma_{amb}} + [k_{ex}^1]^{-1} + [k_{ex}^2]^{-1} = \frac{16F^2}{RT\sigma_{amb}} (d + d_k) \quad (11)$$

где  $k_{ex}^1$  и  $k_{ex}^2$  – коэффициенты, характеризующие кислородный обмен поверхностей противоположных сторон мембраны, находящихся при различных парциальных давлениях кислорода  $p_1$  и  $p_2$  соответственно;  $d_k$  – критическая толщина мембраны, соответствующая смене кинетически контролируемого режима кислородопроницаемости на диффузионный режим, который определяется амбиполярной проводимостью  $\sigma_{amb}$ .

На рисунке 13 представлены рассчитанные значения  $d_k$ ,  $([k_{ex}^1]^{-1} + [k_{ex}^2]^{-1})$  и  $\sigma_{amb}$  в зависимости от градиента  $P(O_2)$  для мембраны  $La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_{4+\delta}$ . Уменьшение  $\sigma_{amb} \approx \sigma_0$  при понижении парциального давления кислорода свидетельствует о том, что кислородно-ионный транспорт обусловлен главным образом присутствием междуузельного кислорода. Коэффициенты поверхностного обмена  $([k_{ex}^1]^{-1} + [k_{ex}^2]^{-1})$  значительно уменьшаются при повышении температуры и практически не зависят от градиента  $P(O_2)$ . Значения критической толщины мембраны  $d_k$  уменьшаются как при увеличении температуры, так и градиента парциального давления кислорода. Наблюдаемые явления указывают на то, что роль поверхностного обмена кислорода в изученных составах  $La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$  значительно возрастает при понижении температуры и увеличении парциального давления кислорода.

**В шестой главе** обсуждаются результаты сборки и аттестации модельных топливных ячеек, в которых исследуемые сложные оксиды используются в качестве

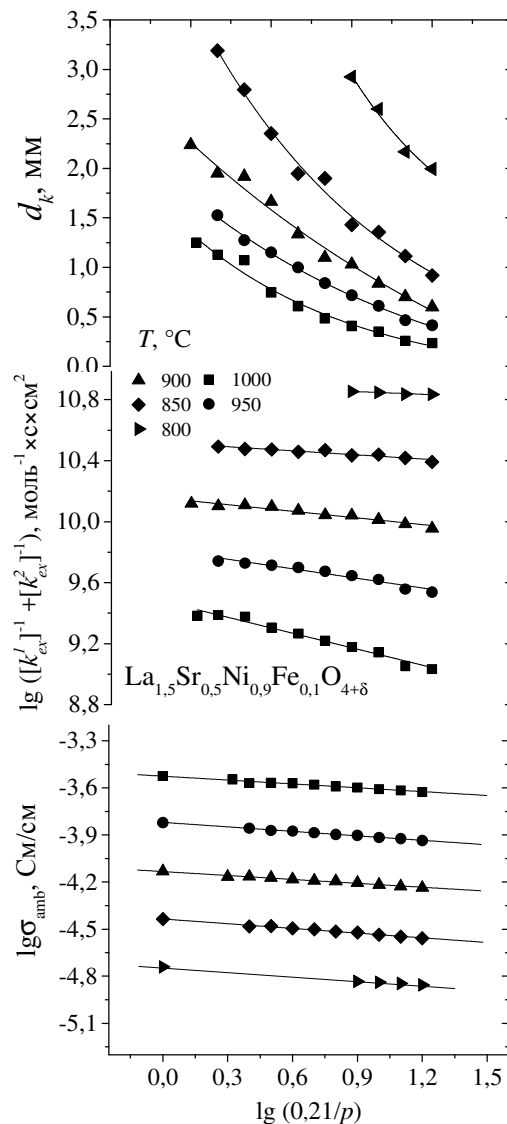


Рисунок 13 – Рассчитанные значения средней амбиполярной проводимости  $\sigma_{amb}$ , коэффициентов поверхностного обмена кислорода  $([k_{ex}^1]^{-1} + [k_{ex}^2]^{-1})$  и критической толщины мембраны  $d_k$  для оксидной мембраны  $La_{1,5}Sr_{0,5}Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_{4+\delta}$ .

катодных материалов. Для испытаний в качестве катодов были выбраны:  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  (LSFN1),  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  (LSFN2),  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$  (LSFN3) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  (LSFN4), – ввиду того, что у данных сложных оксидов отсутствует значительное химическое расширение, а значения ионной проводимости максимальны среди всех исследованных в работе составов.

Изученные в работе ячейки схематически можно представить в следующем виде:

- 1) LSFN1/SDC/LSGM(0,7 мм)/SNMM,
- 2) LSFN2/SDC/LSGM(0,7 мм)/SNMM,
- 3) LSFN3/SDC/LSGM(0,7 мм)/SNMM,
- 4) LSFN4/SDC/LSGM(0,7 мм)/SNMM,
- 5) LSFN4/SDC/LSGM(0,7 мм)/SDC/NiO-SDC,
- 6)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ /SDC/LSGM(0,7 мм)/SNMM

Предварительные исследования химической совместимости исследуемых оксидов и  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) показали наличие химического взаимодействия после контактного отжига в условиях сборки ячейки. По результатам РФА были обнаружены примесные пики, относящиеся к фазам Раддлсдена-Поппера  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+1}$  ( $n=2,3$ )

более высокого порядка и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Для предотвращения химического взаимодействия использовали защитную прослойку из  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC). В качестве анодов применяли  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (SNMM) и никелевый кермет (Ni/NiO:SDC=67:33 масс. %)

Кривые удельной мощности в зависимости от плотности тока (рисунок 14) имеют типичный параболический вид. Удельная мощность исследованных топливных ячеек возрастает с температурой, значения пиковой мощности при  $850^\circ\text{C}$  составили: 218, 274, 222 и 390 мВт/см<sup>2</sup> для топливных ячеек 1, 2, 3 и 4 соответственно. Для ячеек 5 и 6 пиковая удельная мощность составила: 341 и 235 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Сравнение результатов измерений удельной мощности для исследованных топливных ячеек позволяет заключить, что допирование никелата лантана стронцием и железом в целом позволяет улучшить его электродные характеристики и, таким образом увеличить производительность топливной ячейки. При этом эффективность катодов  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  при введении железа возрастает, несмотря на уменьшение общей электропроводности, что можно объяснить увеличением концентрации междуузельного кислорода и, как следствие, ионной проводимости.

### Выводы

1. Проведены систематические исследования фазовых равновесий в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе и построен изобарно-изотермический разрез квазичетверной фазовой диаграммы  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -« $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ »-« $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ »-« $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ ».

- Уточнены параметры кристаллической структуры полученных сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  (Me=Fe, Mn). Установлено, что увеличение содержания марганца и железа в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  приводит к возрастанию объема элементарной ячейки, а допирование стронцием – к его уменьшению.
2. Сложные оксиды  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ) и  $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,5$ ) являются сверхстехиометричными по кислороду, тогда как составы  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,5$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,8; 0,9$ ) обладают кислородным дефицитом в изученном температурном интервале. Установлено, что увеличение содержания стронция в исследуемых оксидах способствует уменьшению концентрации междуузельного кислорода, а допирование железом – ее увеличению.

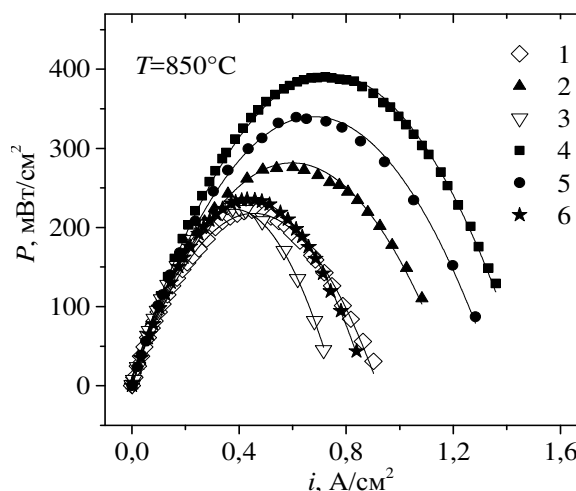


Рисунок 14 – Сравнение зависимостей удельной мощности от плотности тока исследованных топливных ячеек при  $850^\circ\text{C}$ .

3. Большинство изученных сложных оксидов имеют полупроводниковый тип проводимости и положительные значения коэффициентов Зеебека во всем изученном интервале температур, что указывает на дырочный характер электронной проводимости. Результаты расчетов показали, что электронно-дырочный транспорт осуществляется преимущественно по прыжковому механизму поляронами малого радиуса. Показано, что допирование стронцием приводит к увеличению общей электропроводности, а допирование железом и марганцем – к ее уменьшению.

4. Коэффициенты термического расширения сложных оксидов  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ),  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ),  $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  и  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  варьируются в диапазоне  $12-15,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в зависимости от состава и температуры. Установлено, что допирование стронцием и железом приводит к небольшому увеличению КТР изученных оксидов.

5. Общая электропроводность сложных оксидов  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ),  $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,5$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ) уменьшается, а коэффициенты Зеебека возрастают при понижении парциального давления кислорода, что также указывает на дырочный характер электронной составляющей проводимости.

6. Термодинамическая устойчивость сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5; 0,6; 0,8$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$  в области низких парциальных давлений кислорода практически не зависит от концентрации допантов и схожа с таковой для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

7. Из данных кислородопроницаемости сложных оксидов  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1; 0,2; 0,4$ ) и  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ) установлено, что в процессе переноса кислорода через мембрану существенную роль играет поверхностный обмен кислородом на границе твердое/газ. Допирование железом позволяет увеличить кислородопроницаемость исследуемых оксидов. Рассчитанные значения кислородно-ионной проводимости не превышают 0,01% от общей электропроводности.

8. Выполнен количественный анализ дефектной структуры для сложного оксида  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ , определены константы равновесия реакций дефектообразования, термодинамические характеристики процессов разупорядочения и концентрации основных типов точечных дефектов. Установлено, что электронные дырки в данном сложном оксиде могут находиться в квази-делокализованном и локализованном состояниях. Комплексный анализ физико-химических свойств  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  показал, что подвижность дырок в квази-делокализованном состоянии существенно больше подвижности дырок в локализованном состоянии.

9. В сложных оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,5-0,8; y=0,1-0,5$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0,8; 0,9$ ) большая часть катионов  $\text{Ni}^{3+}$  находится в низкоспиновом состоянии при комнатной температуре. При повышении температуры катионы  $\text{Ni}^{3+}$  частично переходят в высокоспиновое состояние. Доля  $\text{Ni}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии будет зависеть от концентрации допантов. Установлено, что подвижности электронных дырок при переходе  $\text{Ni}^{3+}$  из низкоспинового состояния в высокоспиновое уменьшаются приблизительно на порядок.

10. Сложные оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  химически взаимодействуют с электролитом  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$  и инертны по отношению к  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  в условиях сборки и аттестации топливной ячейки.

11. Осуществлена сборка и аттестация топливных ячеек с применением  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y=0,1-0,4$ ) в качестве катодных материалов. Показано, что допирование никелата лантана стронцием и железом в целом позволяет улучшить его электродные характеристики и, тем самым увеличить производительность топливной ячейки. Наилучшие характеристики показала топливная ячейка с катодом  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ .

Дальнейшая работа по данной тематике будет направлена на изучение сверхстехиометрических составов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  в качестве катодных материалов для ТОТЭ на основе электролитов:  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ . При помощи

методов сканирующей электронной микроскопии и импедансной спектроскопии будет исследована микроструктура данных катодов и определено ее влияние на эффективность работы топливной ячейки.

**Цитируемая литература:**

1. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – P. 751–767.
2. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела / В.Н. Чеботин. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
3. Mott N.F., Gurney R.W. Electronic Processes In Ionic Crystals / N.F. Mott, R.W. Gurney. – New York: Oxford University Press, 1940. – 209 p.
4. Marozau I.P., Kharton V.V., Viskup A.P., Frade J.R., Samakhval V.V. Electronic conductivity, oxygen permeability and thermal expansion of  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$  // *Journal of European Ceramic Society*. – 2006. – V. 26. – P. 1371-1378.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of  $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 279. – P. 53-59.
2. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Homogeneity range, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and transport properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 72905-72917.
3. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Strontium and Iron Substituted Lanthanum Nickelate as Cathode Material in Solid Oxide Fuel Cells // *IV Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Materials and Processing Technology, KnE Materials Science*. – 2016. – V. 2016. – P. 64-70.

Другие публикации:

4. Гилев А.Р., Захватовин А.А., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Синтез и свойства замещенных никелатов лантана  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  // «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 24-28 апреля 2012. С. 181-183.
5. Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Синтез и свойства фаз  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-\delta}$  // «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 23-26 апреля 2013. С. 254-255.
6. Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Кислородная нестехиометрия и электропроводность фаз  $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$  // «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 22-25 апреля 2014. С. 193-194.
7. Епифанова А.А., Киселев Е.А., Гилев А.Р., Черепанов В.А. Уточнение фазовых соотношений в квазичетверной системе  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ –“ $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ ”–“ $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3,5}$ ”–“ $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ ” // «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 22-25 апреля 2014. С. 195-196.
8. Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Синтез и физико-химические свойства фаз  $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$  // «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» – тезисы II Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. Улан-Удэ. 15-17 мая 2014. С. 38-39.
9. Cherepanov V.A., Gavrilova L. Ya., Aksenova T.V., Volkova N.E., Urusova A.S., Kiselev E.A., Gilev A.R. Peculiarities of perovskite related oxides formation in the Ln – M – T – O systems (Ln = Lanthanoid, Y; M = Ca, Sr, Ba; T = Mn, Fe, Co, Ni). Phase equilibria and oxygen

- nonstoichiometry // 18th International Symposium on the Reactivity of Solids, Saint Peterburg, Russia, 9-13 June 2014. Book of abstracts. Saint Petersburg. 2014. P. 91-92.
10. Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Получение и физико-химические свойства соединений в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  // «Физико-химия и технология неорганических материалов» – тезисы XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). Москва. 16-19 октября 2014. С. 373-375.
11. Kiselev E.A., Gilyov A.R., Zakhvatoshin A.A., Cherepanov V.A. Synthesis, crystal structure and total conductivity of  $(\text{La,Sr})_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ , M=Mn, Fe // 14<sup>th</sup> European Conference On Solid State Chemistry, Bordeaux, France, July 7-10 2013. Book of abstracts. Bordeaux. 2013. P. 208.
12. Kiselev E.A., Gilyov A.R., Cherepanov V.A. Oxygen nonstoichiometry and total conductivity of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  // 11<sup>th</sup> International Symposium on Systems With Fast Ionic Transport, Gdansk, Poland, June 25-29 2015. Book of abstracts. Gdansk. 2015. P.118.
13. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  as cathode materials for SOFC application // 15<sup>th</sup> European Conference On Solid State Chemistry”, Vienna, Austria, August 23-26 2015. Book of abstracts. Vienna. 2015. P.104.
14. Черепанов В.А., Гаврилова Л.Я., Киселев Е.А., Волкова Н.Е., Урусова А.С., Аксенова Т.В., Гилев А.Р. Фазовые равновесия, структура и свойства сложных оксидов в системах РЗЭ-ЩЗМ-3d-металл-О // «II Байкальский материаловедческий форум» – тезисы всероссийской научной конференции с международным участием. Улан-Удэ. 29 июня-5 июля 2015. С. 131-132.
15. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Kiselev E.A., Volkova N.E., Urusova A.S., Gilev A.R. A variety of perovskite related oxides in the rare earth, alkali earth and 3d transitional metals containing systems // 12<sup>th</sup> International Conference on Materials Chemistry MC12, York, United Kingdom, July 20-23 2015. Book of abstracts. York. 2015. P. 133.
16. Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Кислородная нестехиометрия, транспортные свойства и термическое расширение сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  // СПФКС–16 – тезисы XVI всероссийского школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург. 12-19 ноября 2015. С 84.
17. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Strontium and iron substituted lanthanum nickelate as cathode in Solid Oxide Fuel Cells // Sino-Russian Ph.D. Students Innovation Forum on Advanced Materials and Processing Technology, Ekaterinburg, Russia, June 23-26 2016. Book of abstracts. Ekaterinburg. 2016. P. 108-109.
18. Gilev A.R., Zakharov D.M., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Transport properties and defect structure of  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$  // 12<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12), Kaunas, Lithuania, July 3-7 2016. Book of abstracts. Kaunas. 2016. P. 119.
19. Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Дефектная структура и электротранспортные свойства оксида  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$  // «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» – тезисы всероссийской конференции. Екатеринбург. 20-23 сентября 2016. С. 75.
20. Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А. Влияние спинового состояния никеля (III) на транспортные свойства  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  // «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» – тезисы съезда. Екатеринбург. 26-30 сентября 2016. Т. 1. С. 167.

