

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{La}_{1.4}(\text{Ca/Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.4-0.5$)*Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 могут найти применение в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе протон-проводящих электролитов. Однако влияние влажности на свойства этих соединений малоизучено. В данной работе был осуществлен синтез сложных оксидов $\text{La}_{1.4}(\text{Ca/Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.4-0.5$) и исследовано влияние влажности воздуха на их кристаллическую структуру и транспортные свойства.

$\text{La}_{1.4}(\text{Ca/Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ были синтезированы по цитрат-нитратной технологии с последующей серией из трех отжигов при 1100 °С на воздухе с промежуточным перетиранием. Затем порошки прессовали в бруски и спекали при 1350 °С в течение 20 ч на воздухе. Фазовый состав и кристаллическая структура были исследованы в интервале температур 25-500 °С в сухом и влажном воздухе методом рентгенофазового анализа (РФА). Общую электропроводность и коэффициент Зеебека измеряли 4-х зондовым методом в диапазоне 25-1000 °С в атмосфере воздуха с различной влажностью.

Результаты РФА показали, что образцы $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ были получены однофазными, тогда как $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ содержал перовскитную фазу в качестве основной примеси. Было установлено, что граница области гомогенности в системе $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ находится в интервале $0.4 < y < 0.42$ при 1100 °С на воздухе. Результаты высокотемпературного РФА для $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ показали, что возрастание влажности воздуха приводит к увеличению длины связи La/A-O_2 , в то время как Ni/Fe-O_1 остается неизменной. Это явление, наиболее выраженное при 300 °С, указывает на то, что кислородно-водородные группы могут встраиваться в слой La/A-O со структурой каменной соли без влияния на степень окисления 3d-металлов. Общая электропроводность уменьшалась с увеличением влажности воздуха при $T < 600$ °С, демонстрируя максимальное снижение в интервале температур 250-450 °С. Уменьшение общей электропроводности во влажной атмосфере относительно электропроводности в сухой атмосфере возрастало с увеличением объема элементарной ячейки $\text{La}_{1.4}(\text{Ca/Sr})_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ при прочих равных условиях. Полученные результаты указывают на возможность гидратации исследованных сложных оксидов и, вероятно, на наличие в них протонной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00008).