

## СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba)

*Суханов К.С., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.*

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.

Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

kiri.sukhan@yandex.ru

**Аннотация.** Синтезированы однофазные сложные оксиды  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  (A=Ca, Sr, Ba) с тетрагональной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Общая удельная электропроводность  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  возрастает с увеличением температуры и практически не зависит от природы щелочноземельного катиона А. Энергия активации электропроводности варьируется в диапазоне 16.6-17.3 кДж/моль. Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) электродов равно: 4.02  $\Omega \text{ cm}^2$  (A=Ca), 2.61  $\Omega \text{ cm}^2$  (A=Sr) и 0.42  $\Omega \text{ cm}^2$  (A=Ba) при 800 °С на воздухе.

**Ключевые слова:** Никелат лантана, кристаллическая структура, электропроводность, импедансная спектроскопия, поляризационная спектроскопия, электронная микроскопия

## PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE OF PHASES FORMED IN THE $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ SYSTEM

*Sukhanov K.S., Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.*

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Abstract.** The single-phase  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  (A=Ca, Sr, Ba) complex oxides with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type tetragonal structure have been synthesized. Total conductivity of  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  increases with increasing temperature and is almost independent from the nature of alkaline-earth cation A. The activation energy of conductivity varies in the range of 16.6-17.3 kJ/mol. The polarization resistance ( $R_p$ ) is equal to 4.02  $\Omega \text{ cm}^2$  (A=Ca), 2.61  $\Omega \text{ cm}^2$  (A=Sr) и 0.42  $\Omega \text{ cm}^2$  (A=Ba) at 800 °C in air.

**Key words:** Lanthanum nickelate, crystal structure, electrical conductivity, impedance spectroscopy, electron microscopy

### Введение

В настоящее время никелат лантана  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и его производные со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  могут найти потенциальное применение в качестве катодных материалов для среднетемпературных твёрдооксидных топливных

элементов (ТОТЭ) на основе кислород- [1, 2] и протонпроводящих электролитов [3, 4]. Общая удельная электропроводность  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  составляет около 60 См/см при 800 °С и может быть существенно улучшена путем частичного замещения лантана кальцием [5, 6]. Допирование железом в подрешетку никеля приводит к увеличению концентрации междуузельного кислорода, ответственного за кислородно-ионный транспорт, и положительно влияет на скорость поверхностного кислородного обмена [6, 7]. Целью данной работы являлось получение сложных оксидов  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  (A=Ca, Sr, Ba), исследование их кристаллической структуры, общей электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициентов Зеебека ( $S$ ), а также сборка и исследование симметричных ячеек  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  (A=Ca, Sr, Ba)/  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) методом импедансной спектроскопии в интервале температур 500-800 °С на воздухе.

### **Экспериментальные методики**

Синтез образцов  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  (A=Ca, Sr, Ba; LANF0604) был выполнен по цитратно-нитратной технологии с последующей серией высокотемпературных отжигов при 900-1050 °С. Фазовый состав полученных соединений исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре. Общая электропроводность и коэффициенты Зеебека для образцов были измерены с помощью четырех-контактного метода на постоянном токе и дифференциальным методом в естественном температурном градиенте печи 5-15 °С/см, соответственно, в интервале температур 25-1000 °С на воздухе. Материалы, используемые в качестве катодов, были подвергнуты диспергированию в лабораторной ультразвуковой установке INLAB. Порошки LANF0604 (A= Ca, Sr, Ba) в виде спиртовой суспензии были нанесены на поверхность SDC методом намазывания для достижения толщины электрода  $\approx 20$  мкм. Припекание электродов осуществляли при 1000 °С в течение 4 часов на воздухе. Для изготовления коллекторов тока на поверхность электродов наносили спиртовую суспензию платины с последующим припеканием при 950 °С в течение 1 ч. Спектры импеданса были получены псевдо-четырёхконтактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 МГц с амплитудой сигнала 15-20 мВ, используя потенциостат Р-40х с модулем FRA-25М. Съёмку осуществляли в интервале температур 500-800 °С. После измерений поверхность электродов изготовленных симметричных ячеек исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA3 (TESCAN).

### **Результаты и обсуждение**

Результаты РФА показали, что сложные оксиды  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  (A=Ca, Sr, Ba) были получены однофазными и имели тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ). В таблице ниже представлены уточненные методом Ритвелда параметры кристаллической структуры. Структурные факторы

сходимости  $R_f$  и  $R_{Br}$  варьировались от 3 до 7 %. Из данных таблицы видно, что с увеличением радиуса щелочноземельного металла происходит увеличение параметра  $a$ , при этом объем элементарной ячейки возрастает, что можно объяснить размерным фактором [8].

Таблица 1. Уточненные методом Ритвелда параметры кристаллической структуры сложных оксидов  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$

A	Ca	Sr	Ba
$a=b, \text{Å}$	3.8377(1)	3.8431(1)	3.8760(1)
$c, \text{Å}$	12.4989(3)	12.7207(5)	12.9536(3)
$V, \text{Å}^3$	184.082(6)	187.882(2)	194.603(8)
La/A-O1, Å	2.594(1)	2.615(3)	2.655(2)
La/A-O2, Å	2.287(2)	2.381(8)	2.440(5)
Ni/Fe-O1, Å	1.919(1)	1.921(1)	1.938(1)
Ni/Fe-O2, Å	2.217(2)	2.212(8)	2.221(2)

Полученные температурные зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента Зеебека ( $S$ ) представлены на рисунке 1.

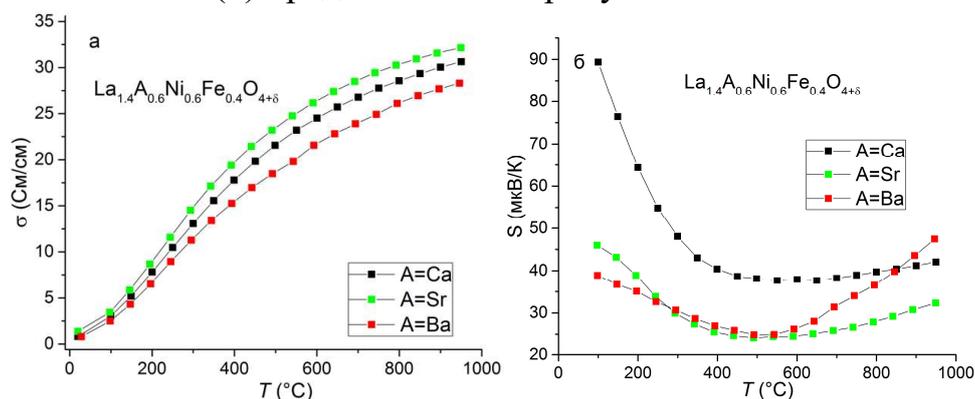


Рисунок 1 – Температурные зависимости общей электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) для сложных оксидов  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  (A=Ca, Sr, Ba) на воздухе

Общая электропроводность исследованных оксидов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур. Максимальные значения электропроводности для образцов LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 равны 31, 32 и 28 См/см при 1000 °С на воздухе соответственно. Коэффициент Зеебека сначала уменьшается, а затем возрастает при повышении температуры с минимумом в интервале 350-500 °С. Замедление роста электропроводности и увеличение коэффициента Зеебека при высоких температурах можно объяснить началом выхода кислорода из структуры сложного оксида, вследствие чего уменьшается концентрация электронных дырок, которые являются основными носителями заряда в исследуемых оксидах.

Линейный характер электропроводности в координатах  $\ln(\sigma T)=f(1/T)$  свидетельствует об активационном характере проводимости и позволяет предположить прыжковый механизм проводимости поляронами малого радиуса. Энергии активации электропроводности исследованных оксидов практически не зависят от природы щелочноземельного катиона А и варьируются в диапазоне 16.6-17.3 кДж/моль.

Фитинг спектров осуществляли с использование эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления электролита  $R_1$  и серии  $R_i$ -CPE элементов (параллельное соединенные сопротивление и элемент постоянной фазы). В качестве примера результаты фитинга экспериментальных данных для LCNF0604/SDC и температурные зависимости поляризационного сопротивления симметричных ячеек LANF0604/SDC представлены на рисунке 2.

Результаты импедансной спектроскопии показали, что поляризационное сопротивление электродов ( $R_p$ ) LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 составило 4.02, 2.61 и 0.42  $\Omega \text{ cm}^2$  при 800 °С соответственно. Материалы катодов имеют пористую гомогенную микроструктуру (рисунок 3). Средний размер частиц равен 0.9, 0.4 и 0.2 мкм для LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604, соответственно. Полученные значения поляризационного сопротивления коррелируют с микроструктурой катодных материалов, а именно чем меньше размер частиц (и, следовательно, больше площадь поверхности), тем меньше значение  $R_p$ . На ключевую роль микроструктуры также указывает тот факт, что общая электропроводность LBNF0604 меньше, чем у образцов допированных кальцием и стронцием. Однако для более точной интерпретации полученных данных необходимы дальнейшие исследования.

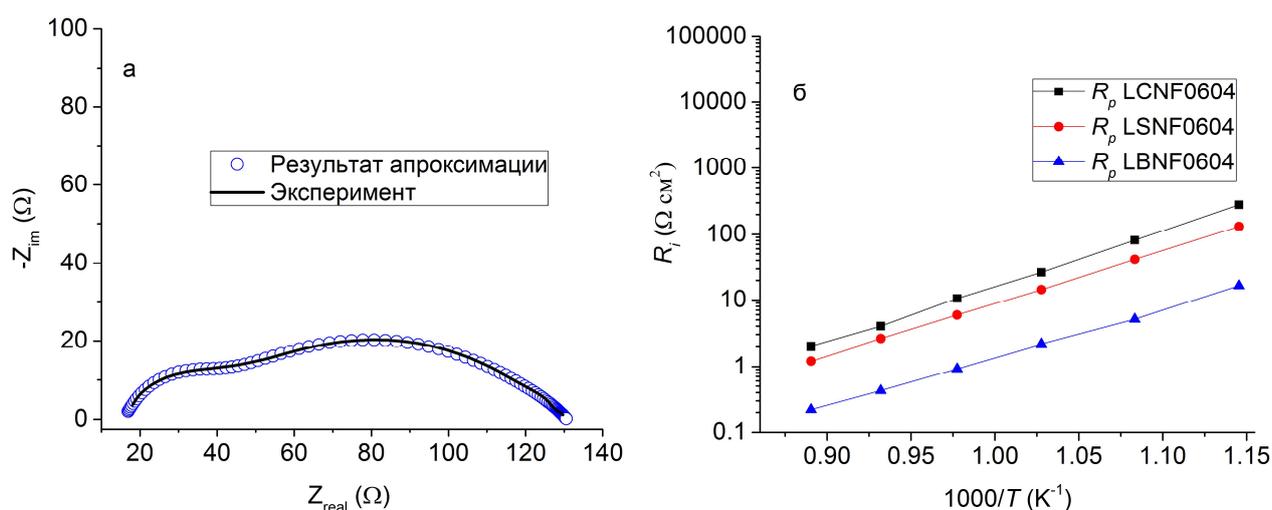


Рисунок 2 – Результаты фитинга экспериментальных данных для LCNF0604/SDC при 800 °С (а), температурные зависимости поляризационного сопротивления симметричных ячеек LANF0604/SDC (б)

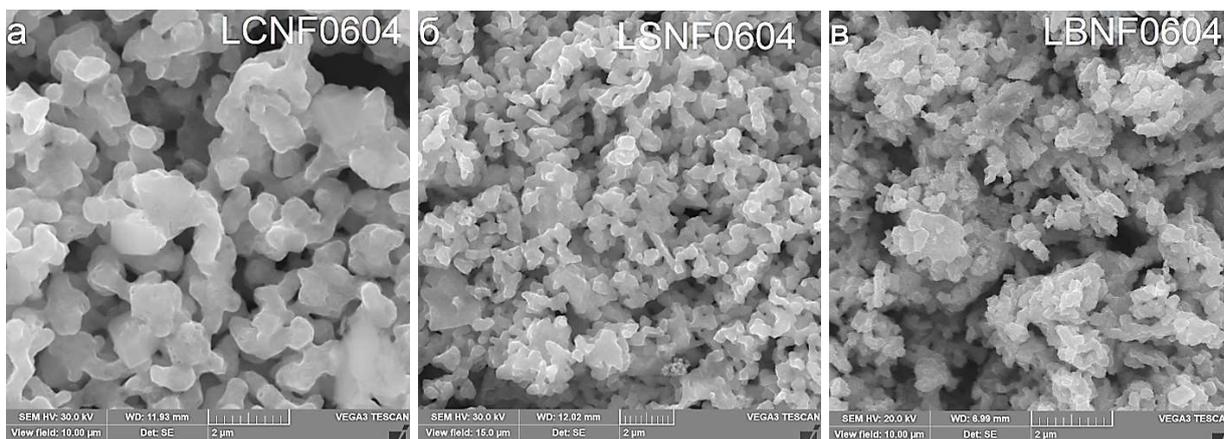


Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности катодных материалов LCNF0604 (а), LSNF0604 (б), LBNF0604 (в)

### Выводы

В ходе работы были синтезированы однофазные сложные оксиды  $\text{La}_{1.4}\text{A}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с тетрагональной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Частичное замещение лантана щелочноземельными металлами сопровождается увеличением параметра  $a$ , при этом объем элементарной ячейки возрастает. Общая электропроводность увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур. Коэффициент Зеебека сначала уменьшается, а затем возрастает при повышении температуры, с минимумом в интервале 350-500 °С. Энергии активации электропроводности исследованных оксидов практически не зависят от замещения лантана на кальций/стронций/барий и варьируются в диапазоне 16.6-17.3 кДж/моль. Поляризационное сопротивление электродов уменьшается в ряду LCNF0604, LSNF0604, LBNF0604 с  $4.02 \text{ } \Omega \text{ см}^2$  до  $0.42 \text{ } \Omega \text{ см}^2$  при 800 °С на воздухе.

### Библиографический список

1. Type materials for solid oxide fuel cells: compatibility with electrolytes in the intermediate temperature range // R Sayers [etc.] // Fuel Cells. 2008. V. 8. P. 338-343.
2. A new cobalt-free proton-blocking composite cathode  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ - $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  for  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cells // J. Hou [etc.] // J. Power Sources. 2014. V. 10. P. 67-75.
3. Intermediate Temperature Anode-Supported Fuel Cell Based on  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  Electrolyte with Novel  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  Cathode // G. Taillades [etc.] // Fuel Cells. 2010. V. 10. P. 166-173.
4. Perovskite and  $\text{A}_2\text{MO}_4$  – type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells // J. Dailly [etc.] // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 5847-5853.

5. Electronic state of oxygen nonstoichiometric  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  at high temperatures // T. Nakamura [etc.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 3005-3062.
6. Effect of calcium and copper/iron co-doping on defect-induced properties of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -based materials // A. R. Gilev [etc.] // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 753. P. 491-501.
7. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Bulk oxygen diffusion and exchange limitations in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  // *KnE Materials Science.* 2018. V. 2018. P. 24-31.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. A32. P. 751-767.
9. УДК 54:057, 543:054