

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДЕФИЦИТНОГО СЛОИСТОГО НИКЕЛАТА НЕОДИМА, ДОПИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

Е.Ю. Пикалова^{1,2*}, Н.М. Богданович¹, С.В. Плаксин¹

¹Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.pikalova@list.ru

Основным направлением современных исследований в технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является оптимизация функционирования электродов в средне- и низкотемпературном интервале (600-700°C). В связи с этим привлекают внимание слоистые структуры Раддлсдена-Поппера первого порядка $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ ($n = 1$), в которых, за счет подвижного междоузельного кислорода, достигаются высокие значения ионной проводимости наряду с приемлемой электронной проводимостью и высокие значения коэффициентов диффузии кислорода D^* и поверхностного обмена k , что обеспечивает высокую электрохимическую активность электродов на их основе, в том числе и при низких температурах. Основной проблемой данных материалов является их довольно активное взаимодействие практически со всеми известными электролитами. В работах по $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$) нами было показано, что интенсивность взаимодействия с рядом электролитов удается снизить за счет допирования Ca^{2+} в позицию Ln^{3+} [1, 2]. Кроме того, известным методом снижения взаимодействия электродного материала с электролитом является создание дефицита в позиции редкоземельного элемента. В настоящей работе оба метода были применены для модификации $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Выбор материала для исследования был обусловлен рядом его преимуществ, таких как наиболее низкое значение температурного коэффициента линейного расширения в ряду $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($\alpha = 12.7 \times 10^{-6} K^{-1}$), самое высокое значение кислородной сверхстехиометрии ($\delta = 0.17$ при 700°C) и высокие значения кинетических коэффициентов ($D^* = 4.6 \times 10^{-8} cm^2 s^{-1}$, $k = 3 \times 10^{-7} cm s^{-1}$ при 700°C) [3]. Исследования электрохимических свойств дефицитного слоистого никелата неодима допированного кальцием $(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$ проводили на двухслойных электродах с коллектором $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}NiO_{3-\delta}$ в контакте с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$. Дизайн электродов был разработан нами ранее для слоистого никелата лантана, допированного кальцием [1, 4].

Для синтеза $Nd_2NiO_{4+\delta}$ и $(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$ ($x = 0 - 0.3$) была разработана лабораторная полухимическая технология. В качестве основного материала использовали высокодисперсный оксид неодима марки «НО-М» (предприятие «Вектрон», г. Санкт-Петербург) с высокой удельной поверхностью $19.6 m^2/g$ и азотнокислые соли никеля и кальция квалификации «чда» $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Оксид и азотнокислые соли перемешивали в этиловом спирте в барабанах планетарной мельницы «Санд» стальными шарами. Затем полученную однородную суспензию перегружали в термостойкий стеклянный

стакан, куда при непрерывном перемешивании добавляли избыточное количество водного раствора аммиака. При этом происходило осаждение гидрооксида никеля и кальция на высокодисперсные частицы оксида неодима. После упаривания продукта и последующей окончательной сушки в сушильном шкафу предварительный синтез проводили при температуре 600°C с 2-х часовой изотермической выдержкой, а окончательный синтез в одну или две стадии с промежуточной активацией порошков в барабанах планетарной мельницы «Санд» при 1100°C (10 ч) и 1150°C (6 ч).

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием диффрактометра D/MAX-2200 RIGAKU Co Ltd. в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 90$ в Cu/K α -излучении при комнатной температуре. Для дефицитного состава характерно небольшое увеличение параметров решетки и объема ячейки по сравнению со стехиометрическим составом (таблица 1). Уменьшение параметров и объема элементарных ячеек с увеличением содержания кальция x может быть объяснено замещением ионов Ni²⁺_{VI} ($r=0.69$ Å) на ионы Ni³⁺_{VI} ($r=0.56_{LS}$; 0.60_{HS} Å, по Шеннону), указанная тенденция превалирует над тенденцией по возрастанию параметров и объема элементарных ячеек при замещении ионов неодима (r Nd³⁺_{XII}=1.27 Å) на ионы кальция (r Ca²⁺_{XII}=1.34 Å). Переход от орторомбической сингонии (О) к тетрагональной (Т) наблюдается при $x=0.2$, что связано с уменьшением содержания сверхстехиометрического кислорода (таблица) [5].

Таблица. Параметры кристаллической решетки (Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+δ} ($x=0-0.3$) и Nd₂NiO_{4+δ}.

Материал	(Nd _{2-x} Ca _x) _{0.975} NiO _{4+δ}				Nd ₂ NiO _{4+δ}
	0.0	0.1	0.2	0.3	
Структура	О	О	Т	Т	О
Простр группа	<i>Fmmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fmmm</i>
<i>a</i> , Å	5.3770(6)	5.375(1)	3.8072(3)	3.8012(5)	5.3759(1)
<i>b</i> , Å	5.4596(9)	5.4311(2)	3.8072(3)	3.8012(5)	5.4596(1)
<i>c</i> , Å	12.378(2)	12.350(2)	12.333(1)	12.314(1)	12.3652(3)
<i>V</i> , Å ³	181.70(2)	180.27(2)	178.77(5)	177.93(2)	181.46(2)

Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0.01 Гц – 300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 20 мВ. Регистрация каждого импедансного спектра завершалась измерением полного сопротивления электрохимической ячейки постоянному току. Поляризационное сопротивление рассчитывали по следующей формуле:

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

где R_{dc} – сопротивление ячейки, измеренное на постоянном токе; R_{hf} – высокочастотное сопротивление; S – площадь электрода. Погрешность определения удельного поляризационного сопротивления зависит, в основном, от точности определения сопротивления электролита из импедансных спектров и составляла примерно $\pm 3\%$.

На рисунке 1 представлена поляризационная проводимость двухслойных электродов с функциональным слоем $N_{1.95}NiO_{4+\delta}$ (NNOd), припеченным при различных температурах. В качестве коллектора во всех случаях использовался $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}NiO_{3-\delta}+2\%CuO$, припеченный при $1050^\circ C$. Толщины функционального и коллекторного слоев после припекания составили 25 мкм и 55 мкм, соответственно. Оптимальная температура формирования функционального слоя электрода $1200^\circ C$. Для такого электрода наблюдается самая высокая поляризационная проводимость и низкая энергия активации, при этом контактная проводимость и ее энергия активации практически совпадают с таковыми для электролита. Следует отметить, что поляризационное сопротивление дефицитного состава ниже, чем у стехиометрического состава полученного при той же температуре припекания (0.45 и 0.61 Ом cm^2 при $700^\circ C$). При этом электрод $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (NNO), разработанный в данной работе, показывает более низкие значения поляризационного сопротивления, чем, например, электрод NNO в [6] (1.26 Ом cm^2 при $700^\circ C$).

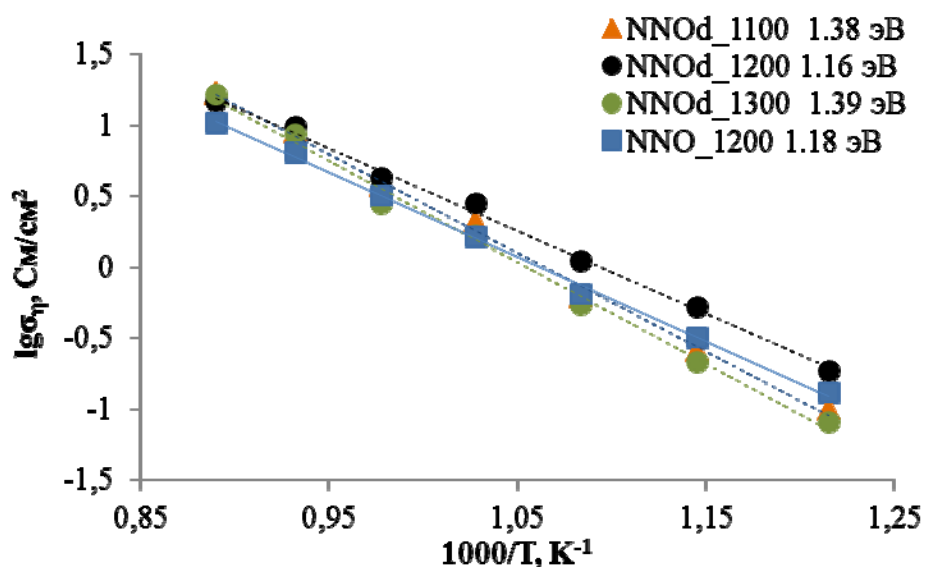


Рисунок 1. Влияние температуры припекания функционального слоя (1100–1300°C) на поляризационные характеристики электродов.

Зависимость электрохимической активности от кальция электродов с функциональными слоями $(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$ в данном интервале замещающего элемента носит экстремальный характер с минимумом поляризационной проводимости и максимумом энергии активации при $x = 0.1$ (рисунок 2), что весьма отличается от поведения электродов на основе никелита лантана, допированного кальцием, для которого наблюдалось заметное

уменьшение активности с ростом содержания кальция [1, 4]. В случае никелита неодима с повышением содержания кальция происходит улучшение активности электрода, и в результате, при $x = 0.3$, поляризационное сопротивление электрода достигает уровня недопированных образцов, а значение энергии активации снижается даже до более низкого значения ($R_{\eta} = 0.55 \text{ Ом см}^2$, $E_{a\eta} = 1.12 \text{ эВ}$). Интересно отметить, что такая же тенденция наблюдается и для стехиометрических составов.

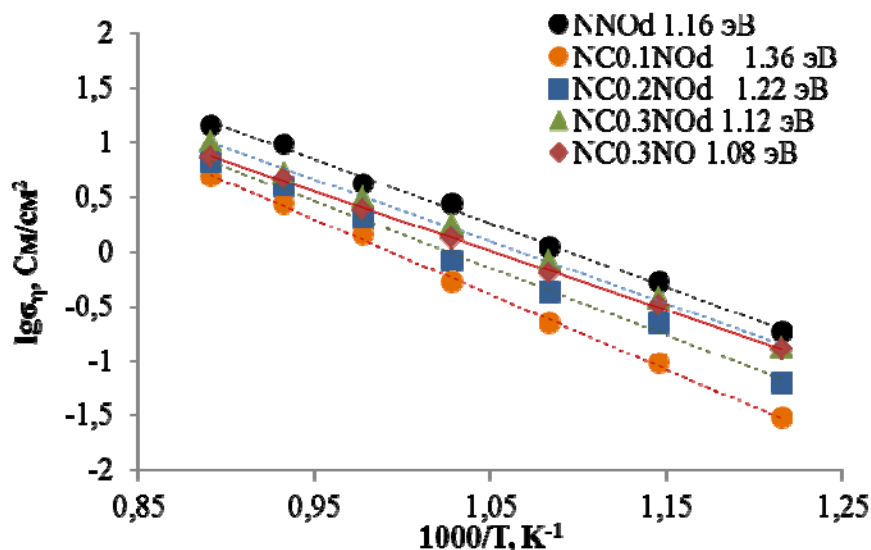


Рисунок 2. Влияние кальция на поляризационную проводимость электродов с функциональными слоями $(\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x)_{0.975}\text{NiO}_{4+\delta}$, припеченными при 1200°C .

В качестве заключения хотелось бы отметить, что, согласно анализа структурных данных, допирование кальцием в интервале до $x=0.3$ позволяет перейти к более стабильной тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/mmm$, что способствует увеличению термической стабильности электрода и снижению его взаимодействия с электролитом. При этом электрохимическая активность электродов $(\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.975}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ достигает уровня недопированных составов.

Список литературы

1. Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A., Bogdanovich N.M., Bronin D.I. // Adv. Sci. Tech. 2014. V. 93. P. 25–30.
2. Pikalova E. Yu., Medvedev D. A., Khasanov A. F. // Phys. Solid State 2017. V. 59. P. 694–702.
3. Lalanne C., Prosperi G., Bassat J.-M., Mauvy F., Fourcade S., Stevens P., Zahid M., Diethelm S., Van herle J., Grenier J.-C. // J. Power Souces 2008. V. 185. P. 1218–1224.
4. Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. // Solid State Ionics 2016. V. 288. P. 48–53.
5. Takeda Y., Nishijima M., Imanishi N., Kanno R., Yamamoto O. // J. Solid State Chem. 1992. V. 96. P. 72–83.

6. *Simeonov S., Kozhukharov S., Grenier J.-C., Machkova M., Kozhukharov V.* // J. Chem. Technol. Metall. 2013. V. 48. P. 104–110.