

СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ

Е.Ю. Пикалова^{1,2*}, Н.М. Богданович¹, В.А. Садыков^{3,4}, Е.М. Садовская^{3,4},

А.А. Кольчугин^{1,2}, С.М. Пикалов⁵, Е.А. Филонова², Н.Ф. Еремеев³

¹Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

⁵Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Основной вклад в поляризационные потери при работе твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), особенно при понижении рабочих температур устройства, вносит активационная катодная поляризация, связанная с восстановлением кислорода на катоде. В недавнем обзоре по известным на настоящее время перспективным катодным материалам было показано, что из никель- и медьсодержащих сложных оксидов наиболее перспективны для применения при средних температурах слоистые перовскитоподобные фазы, относящиеся к гомологическому ряду Раддлсдена-Поппера $\text{Ln}_2\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_4$ (Ln-катион РЗЭ) [1]. За счет внедрения блока LnO^+ со структурой каменной соли степень окисления переходного металла в данных соединениях меньше +3, что приводит к повышению устойчивости данных фаз по сравнению с перовскитами LnNiO_3 . Кроме того, данные материалы обладают высокими значениями коэффициентов диффузии кислорода и поверхностного обмена, сравнимыми с таковыми для лучших представителей МІЕС (материалов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью), что обусловлено присутствием подвижного сверх-стехиометрического кислорода в их структуре [2].

Несмотря на имеющиеся преимущества, уровень электронной проводимости слоистых никелатов (при 700°C 60-80 См/см) недостаточен для эффективной работы электрода. Увеличение электронной составляющей их проводимости до требуемого значения возможно путем замещения редкоземельного элемента щелочноземельными металлами. Влияние допирования на электрохимические свойства неоднозначно. Для La-содержащих слоистых никелатов в большинстве случаев допирование приводит к снижению электрохимической активности электродов на их основе, как было показано в нашей работе [3], хотя некоторые авторы показывают совершенно противоположный эффект [4]; для Pr, Nd-содержащих электродов – к некоторому ее увеличению при определенных концентрациях допанта. Однако, допирование практически во всех случаях, а особенно в случае $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, позволяет решить проблему термической стабильности материалов и их взаимодействия с электролитом [5].

В данной работе рассматривается взаимосвязь структурных, транспортных и электрохимических свойств $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Для синтеза была разработана лабораторная полухимическая технология с использованием в качестве исходных компонентов нитратов металлов или высокодисперсных оксидов. Методом РФА (Shimadzu XRD-7000 диффрактометр) с последующей обработкой по методу Ритвельда определены параметры решетки полученных твердых растворов. Содержание сверхстехиометрического кислорода проведено путем разложения материалов в смеси аргон-водород. Обнаружено, что с уменьшением радиуса РЗЭ, количество междоузельного кислорода, δ , увеличивается (таблица 1). Допирование кальцием значительно снижает δ , при этом, как и в случае недопированных составов, минимум наблюдается для La^{3+} . Полученные данные согласуются со структурными параметрами, где очевидно просматривается тенденция к увеличению коэффициента заселения позиций Осс. (Ln/Ca) при уменьшении радиуса допанта, и его уменьшению при допировании Ca^{2+} .

Таблица 1. Структурные параметры $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

x	LNO	LCNO	PNO	PCNO	NNO	NCNO
a , [Å]	5.4581(2)	3.8288(1)	5.3923(2)	3.8057(1)	5.3759(1)	3.7992(1)
b , [Å]	5.4656(2)	3.8288(1)	5.4610(2)	3.8057(1)	5.4596(1)	3.7992(1)
c , [Å]	12.6755(4)	12.5984(2)	12.4441(5)	12.3947(3)	12.3652(3)	12.2927(2)
V , [Å ³]	378.13(3)	184.69(1)	366.45(2)	179.52(1)	362.92(1)	177.44(1)
Осс. (R/Ca)	2.08(1)	1.74(1)/ 0.34(1)	2.15(2)	1.78(1)/ 0.38(1)	2.18(1)	1.75(1)/ 0.35(1)
B_{overall} , [Å ²]	0.33(4)	0.42(4)	0.41(7)	1.10(4)	0.52(5)	0.68(1)
R_{Br}	4.13	2.91	3.41	3.45	2.92	2.59
R_f	2.42	2.41	2.09	2.63	1.79	2.01
δ	0.17(1)	0.01(1)	0.21(1)	0.04(1)	0.22(1)	0.05(1)

Подвижность кислорода в объеме и его реакционная способность на поверхности оксидов были изучены с помощью термопрограммированного изотопного обмена (ТПИО) с C^{18}O_2 в проточном реакторе. Для анализа состава газовой фазы использовался масс-спектрометр UGA-200 (Stanford Research Systems, США). Были проведены оценки коэффициентов самодиффузии кислорода D_{O} и его констант поверхностного обмена k_{ex} согласно процедуре, описанной в [6, 7].

Для недопированных образцов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ изотопный гетерообмен кислорода начинается при ~ 200 °С. Допирование Ca^{2+} увеличивает эту температуру на $\sim 100 - 200$ °С. Для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ наблюдались два пика ТПИО, соответствующих двум типам кислорода. Значения коэффициента самодиффузии кислорода (D_{O}) и константы поверхностного обмена (k_{ex}) при 430 °С и эффективные энергии активации ($E_{a,D}$ and $E_{a,k}$), рассчитанные исходя из данных ТПИО, приведены для исследуемых образцов в таблице 2. При 700 °С, характерной рабочей температуре среднетемпературного ТОТЭ,

значения k_{ex} составляют $\sim 10^{-4}$ см/с для недопированных образцов и $\text{Pr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\sim 10^{-5}$ см/с для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$, а $D_O - \sim 10^{-8}$ см²/с при 700 °С. Для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ было обнаружено появление дополнительного канала медленной диффузии кислорода (до 40% от общего переноса кислорода). Наблюдаемая тенденция понижения подвижности кислорода при допировании Ca^{2+} вызвана уменьшением количества высокоподвижного кислорода и нарушением кооперативного механизма переноса кислорода [8]. Канал быстрой диффузии, вероятнее всего, соответствует переносу остаточного «быстрого» междоузельного кислорода, а медленного – затрудненному переносу в слоях со структурой перовскита и межслоевых позициях вблизи катионов допанта. Медленная диффузия в составах с празеодимом и неодимом при данном содержании кальция не наблюдается.

Таблица 2. Значения коэффициента самодиффузии кислорода D_O и константы поверхностного обмена k_{ex} при 427°С и соответствующие эффективные энергии активации $E_{a,D}$ and $E_{a,k}$, рассчитанные исходя из данных ТПИО.

Образец	$D_O _{427^\circ\text{C}},$ [см ² /с]	$E_{a,D},$ [эВ]	$k_{ex} _{427^\circ\text{C}},$ [см/с]	$E_{a,k},$ [эВ]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ (LNO)	$4.5 \cdot 10^{-12}$	1.04	$6.2 \cdot 10^{-7}$	1.04
$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4.01}$ (LCNO3)	$1.2 \cdot 10^{-11}$ $1.6 \cdot 10^{-13}$ *	1.04 (60%)	$1.8 \cdot 10^{-8}$	1.24
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.21}$ (PNO)	$1.5 \cdot 10^{-9}$	0.82	$3.7 \cdot 10^{-7}$	1.19
$\text{Pr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4.04}$ (PCNO3)	$9.9 \cdot 10^{-12}$	0.93	$4.5 \cdot 10^{-7}$	1.35
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.22}$ (NNO)	$5.3 \cdot 10^{-11}$	1.45	нет**	нет**
$\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4.05}$ (NCNO3)	$4.0 \cdot 10^{-12}$	1.09	нет**	нет**

*Канал медленной диффузии кислорода.

**Лимитирует диффузия, поэтому невозможно оценить k_{ex} .

На рисунке представлена поляризационная проводимость электродов с функциональными слоем $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}+2\%\text{CuO}$ коллектором. Толщины функционального и коллекторного слоев после припекания – 25 мкм и 55 мкм, соответственно. Нужно отметить, что поляризационные характеристики весьма чувствительны к изменениям кинетических параметров систем. Так, с появлением канала медленной диффузии и соответственным уменьшении суммарного коэффициента диффузии наблюдается резкое падение электрохимической активности ($\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$). Однако, допирование кальцием при данной концентрации практически не сказывается на характеристиках электродов с празеодимом и неодимом. Как мы отмечали ранее, допирование кальцием оказывает благоприятное воздействие на данные системы, снижая их взаимодействие с электролитами на основе CeO_2 , LaGaO_3 и BaCe/ZrO_3 . Кроме

того, допирование кальцием увеличивает термическую стабильность $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [5]. Полученные данные позволяют рекомендовать $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) к использованию в составе функциональных слоев среднетемпературных ТОТЭ. Кроме того, мы рекомендуем к использованию $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, электроды на основе которого также обладают высокой электрохимической активностью.

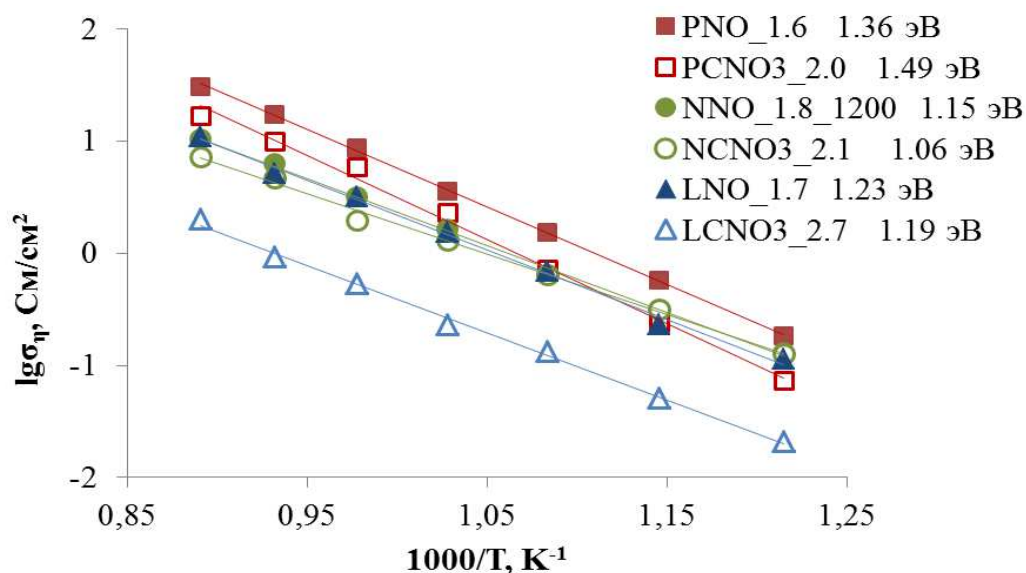


Рисунок. Поляризационная проводимость электродов с функциональными слоями $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), припеченными при 1200 °С.

Работа выполнена в поддержке РАН, проект № 15-20-3-15, исследования кислородной диффузии выполнены в рамках проекта РНФ № 16-13-00112.

Список литературы

1. Истомин С.Я., Антипов Е.В. // Успехи химии, 2013. Т. 82. С. 686–700.
2. Boehm E., Bassat J.-M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.C., Stevens Ph. // Solid State Ionics, 2005. V. 176. P. 2717–2725.
3. 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.
4. Shen Y., Zhao H., Liu X., Xu N // Phys. Chem. Chemical Physics 2010. V.12. P. 15124–15131.
5. Pikalova E.Yu., Medvedev D.A., Khasanov A.F. // Physics of the Solid State 2017. V. 59. P.694–702.
6. Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Uvarov N.F. // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 458–467.
7. Sadykov V., Sadovskaya E., Bobin A., Kharlamova T., Uvarov N., Ulikhin A., Argiris C., Sourkouni G., Stathopoulos V. // Solid State Ionics. 2015. V. 271. P. 69–72.
8. Sadykov V., Okhlupin Yu., Yermeev N., Vinokurov Z., Shmakov A., Belyaev V., Uvarov N., Mertens J. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 918–922.