

ISSN 0002-3590 (print.)

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****PHYSICAL CHEMISTRY**

УДК 546.72.451:538.245

Поступила в редакцию 12.04.2016

Received 12.04.2016

**Е. С. Кравченко<sup>1,2,3</sup>, К. В. Захарчук<sup>2</sup>, А. А. Яремченко<sup>2</sup>, Е. Гринс<sup>3</sup>,  
Г. Свенссон<sup>3</sup>, В. В. Паньков<sup>1</sup>, Е. Г. Петрова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>СИСЕКО – Авейровский институт материалов,

Факультет материаловедения и керамики, Университет Авейро, Авейро, Португалия

<sup>3</sup>Стокгольмский университет, Факультет материалов и химии окружающей среды,  
Стокгольм, Швеция

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ  
И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НИКЕЛАТОВ  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$   
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОТЭ**

Оксиды системы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1.0-1.6$ ) были исследованы в качестве потенциальных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов. Были изучены структурная стабильность, кислородная нестехиометрия и электрическая проводимость. Установлено, что все оксиды сохраняют кристаллическую структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  в окислительных условиях в температурной области 25–900 °С. Оксиды данной системы являются дефицитными по кислороду при температурах выше 500 °С, и кислородная нестехиометрия повышается с ростом температуры и увеличением содержания стронция. Исследованные никелаты обладают псевдометаллической электропроводностью  $p$ -типа в окислительных условиях при температурах 500–1000 °С. Наибольшая электрическая проводимость характерна для  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{NiO}_{4-\delta}$  (220 См/см при 900 °С и 440 См/см при 600 °С). Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции установлено, что никелаты  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  проявляют анизотропное термическое расширение кристаллической решетки, однако объемное термическое расширение носит практически линейную зависимость от температуры; значения линейных коэффициентов термического расширения составляют  $(14.2-15.6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

*Ключевые слова:* никелат, структурный тип  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , кислородная нестехиометрия, термическое расширение, электропроводность, кислородный электрод, ТОТЭ.

**E. S. Kravchenko<sup>1,2,3</sup>, K. V. Zakharchuk<sup>2</sup>, A. A. Yaremchenko<sup>2</sup>, J. Grins<sup>3</sup>,  
G. Svensson<sup>3</sup>, V. V. Pankov<sup>1</sup>, E. G. Petrova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering,  
University of Aveiro, Aveiro, Portugal

<sup>3</sup>Stockholm University, Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm, Sweden

**THERMAL EXPANSION, ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND OXYGEN NONSTOICHIOMETRY  
OF  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  NICKELATES AS PROSPECTIVE SOFC CATHODE MATERIALS**

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1.0-1.6$ ) nickelates were evaluated as potential cathode materials for solid oxide fuel cells, with focus on the structural stability, oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity under oxidizing conditions. All studied ceramic materials were found to preserve  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type tetragonal structure under oxidizing conditions at 25–900 °С.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x=1.0-1.6$ ) nickelates demonstrate oxygen deficiency at temperatures above 500 °С, with oxygen nonstoichiometry increasing with temperature and strontium content. The electrical conductivity is  $p$ -type and show metallic-like behavior under oxidizing conditions at 500–1000 °С. The highest conductivity values, 220 S/cm at 900 °С and 440 S/cm at 600 °С in air, are measured for  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{NiO}_{4-\delta}$  ceramics. While the high-temperature XRD studies revealed strongly anisotropic thermal expansion of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  crystal lattice, the lattice volume show nearly linear dependence on temperature, with average linear thermal expansion coefficients varying in the range  $(14.2-15.6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

*Keywords:* nickelate,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion, electrical conductivity, oxygen electrode, SOFC.

**Введение.** Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой одно из наиболее экологически чистых и наиболее эффективных устройств конверсии энергии топлива в электрическую энергию. За счет полностью твердотельной конструкции такие устройства также обеспечивают бесшумность работы и модульность конструкции [1–3].

До настоящего времени традиционными катодными материалами ТОТЭ являются перовскитоподобные оксиды на основе манганита лантана  $(La,Sr)MnO_{3-\delta}$  [4]. Их эффективное использование предполагает, однако, эксплуатацию ТОТЭ при высоких температурах (свыше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), что в целом является нежелательным, поскольку это приводит к побочным реакциям между компонентами ячейки и деградации микроструктуры электродов [5, 6]. Основным препятствием на пути снижения рабочей температуры до среднетемпературной области ( $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ ) является значительное увеличение поляризационного сопротивления электродов, главным образом катодного. В сравнение с реакцией окисления топлива, протекающей на аноде, электрохимическая реакция восстановления кислорода на катоде является более медленной и характеризуется более высокой энергией активации. Как результат, снижение температуры приводит к меньшей эффективности работы топливного элемента в целом [7–9]. Увеличение электрохимической активности кислородного электрода требует, в частности, увеличения кислород-ионной проводимости электродного материала, которая является функцией концентрации подвижных носителей заряда (т. е. кислородных вакансий либо междоузельных ионов кислорода) [10]. Помимо этого, материал также должен сохранять стабильность в рабочих условиях, иметь коэффициент термического расширения (КТР), сопоставимый с электролитным материалом, и иметь высокую электронную проводимость [11, 12]. Большинству предъявляемых требований удовлетворяют соединения с перовскитной и перовскитоподобными структурами, ключевым структурным звеном в которых является  $ABO_3$ , где А – редкоземельный или щелочно-земельный элемент, В – переходный металл. Замещение катионов в подрешетке А и/или В катионами других степеней окисления позволяет целенаправленно изменять физико-химические свойства оксидов [13, 14].

Кислород-ионный транспорт в сложных оксидах может осуществляться путем диффузии кислородных вакансий (например, в кислорододефицитных соединениях со структурой перовскита и общей формулой  $(A,A')BO_{3-\delta}$ ) либо междоузельных анионов кислорода (в сверхстехиометрических перовскитоподобных оксидах с общей формулой  $(A,A')_2BO_{4+\delta}$ ). Сложные оксиды  $(A,A')_2BO_{4+\delta}$  имеют структуру типа  $K_2NiF_4$ , в которой перовскитные слои  $(A,A')BO_3$  чередуются со слоями  $(A,A')O$ , имеющими структуру типа NaCl [16]. Типичными представителями данного структурного типа являются соединения  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Nd, Pr$ ) [13, 14]. Замещение лантана катионами меньшей степени окисления, например  $Sr^{2+}$ , в  $La_2NiO_{4+\delta}$  компенсируется образованием электронных носителей заряда  $p$ -типа (электронных дырок) и/или уменьшением содержания кислорода в кристаллической решетке. При малых концентрациях стронция это приводит к понижению  $\delta$  (содержания сверхстехиометричного кислорода) в  $(La,Sr)_2NiO_{4+\delta}$ , образованию стехиометрических никелатов и уменьшению кислород-ионного транспорта [15]. Результаты термогравиметрического и кулонометрического анализов оксидов системы  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $x \geq 1,0$ ) [17, 18] показали, что дальнейшее повышение содержания стронция может приводить к значительному увеличению кислорододефицита в  $(La,Sr)_2NiO_{4-\delta}$  при повышенных температурах. Соответственно есть основания полагать, что высокий кислорододефицит в системе  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $x \geq 1,0$ ) повлечет за собой улучшение кислород-ионного транспорта.

Цель данной работы – исследование оксидов системы  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $x = 1,0\text{--}1,6$ ) с высоким содержанием стронция, их термического расширения, кислородной нестехиометрии и электрических свойств и оценка применимости данных материалов в высокотемпературных электрохимических устройствах для конверсии энергии.

**Методы исследования.** Оксидные соединения системы  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$  ( $x = 1,0\text{--}1,6$ ) получены методом Печини. Расчетные количества  $La_2O_3$  (Alfa Aesar, 99,9 %), предварительно прокаленного на воздухе при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  для удаления адсорбатов,  $Sr(NO_3)_2$  (Sigma Aldrich, 99 %) и  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich, 98 %) растворяли в минимальном количестве 6 М раствора азотной кислоты. Затем лимонную кислоту и этиленгликоль добавляли в приготовленный раствор в большом избытке (на 1 моль конечного оксида приходилось 4 моль лимонной кислоты и 10 моль этиленгликоля).

Приготовленные растворы медленно нагревали до 120 °С для удаления воды и получения вязкого геля, который впоследствии разлагался при дальнейшем его нагревании до 350 °С и выдерживании при данной температуре в течение 10 ч. Для удаления углеродных остатков полученные продукты были отожжены в течение 12 ч при температурах 600–750 °С на воздухе. Полученные прекурсоры перетирали, прессовали в таблетки и отжигали последовательно при 1000 °С (5 ч) и 1150–1200 °С (15–30 ч) в кислороде с частыми перетираниями до тех пор, пока рентгенофазовый анализ (РФА) не свидетельствовал об отсутствии каких-либо примесей. Для получения керамики порошки составов прессовали и спекали при 1250 °С в течение 5 ч в кислороде.

Из спеченных керамических образцов вырезали прямоугольные бруски, которые затем полировали для измерения электрической проводимости. Экспериментальную плотность рассчитывали исходя из массы и геометрических размеров образцов. Порошковые образцы для структурных исследований и термического анализа были приготовлены путем перетирания спеченной керамики в агатовой ступке.

Рентгенограммы образцов записывали при комнатной температуре на рентгеновских дифрактометрах Rigaku D/MAX-B (CuK $\alpha$ -излучение,  $2\theta = 20\text{--}85^\circ$ , шаг – 0,02 °, время выдержки – 5 с/шаг) и PANalytical X'Pert Alpha-1 (CuK $\alpha$ 1-излучение,  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ , шаг – 0,02 °, время выдержки – 5 с/шаг). Для проведения высокотемпературных рентгенографических исследований использовали дифрактометр PANalytical X'Pert PRO MRD (CuK $\alpha$ -излучение), оборудованный реакционной камерой Anton-Paar XRK 900. Высокотемпературные дифрактограммы записаны на воздухе в режиме термодирования от комнатной температуры до 900 °С через каждые 100 °С со скоростью нагрева/охлаждения 5 °С/мин и временем установления равновесия 10 мин перед каждой записью рентгенограммы. Структурные параметры рассчитывали, используя программный пакет FullProf.

Термогравиметрический анализ выполняли на приборе Setaram SetSys 16/18 (чувствительность 0,4 мкг) в температурном диапазоне 25–1000 °С на воздухе с постоянной скоростью нагрева/охлаждения 2 °С/мин. Абсолютное содержание кислорода определяли термогравиметрически путем восстановления оксидов до металлического никеля, оксида стронция SrO и оксида лантана La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в газовой смеси водорода и азота (10 % H<sub>2</sub> – 90 % N<sub>2</sub>) при температурах 950–1100 °С.

Электрическую проводимость измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры при 500–1000 °С на воздухе и в зависимости от парциального давления кислорода при 700–900 °С в интервале  $p(\text{O}_2) 5 \cdot 10^{-4} \text{--} 0,21$  атм. Для создания нужного парциального давления использовали газовые смеси кислорода и азота. Парциальное давление кислорода в газовой смеси контролировали с помощью электрохимического кислородного сенсора, основанного на диоксиде циркония, стабилизированным оксидом иттрия.

**Результаты и их обсуждение.** Было синтезировано 4 сложных оксида системы La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4- $\delta$</sub>  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ). Рентгенофазовый анализ подтвердил структурный тип K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> для всех полученных составов, а также однофазность никелатов с содержанием стронция  $x = 1,2\text{--}1,6$ . Для никелата с  $x = 1,0$  были обнаружены следовые количества оксида никеля: соотношение наиболее интенсивного пика фазы оксида никеля к наиболее интенсивному пику ( $103$ ) никелата со структурой K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> на рентгенограммах не превышало 1 %. Все рентгенограммы образцов как высокотемпературные, так и полученные при комнатной температуре были успешно проиндексированы в пространственной группе  $I4/mmm$  (тетрагональная ячейка). Откуда следует, что все предложенные образцы сохраняют структурную стабильность на воздухе, как минимум, до 900 °С. Рассчитанные параметры решетки при комнатной температуре находятся в соответствии с литературными данными [19], а их температурная зависимость представлена на рис. 1. На рис. 1, *a*, *б* приведены относительные изменения параметров *a* и *c* от температуры и, как видно из рисунка, удлинение элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси *c* с ростом температуры заметно превосходит расширение в плоскости *ab*. Более того, увеличение концентрации стронция до  $x = 1,4\text{--}1,6$  вызывает переход от расширения к сжатию параметра *a* при нагреве выше 700 °С. Таким образом, тетрагональная кристаллическая решетка никелатов La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4- $\delta$</sub>  претерпевает ярко выраженное анизотропное расширение с увеличением температуры, и данная анизотропия усиливается с повышением содержания стронция в оксиде, являясь максимально выраженной для оксида La<sub>0,4</sub>Sr<sub>1,6</sub>NiO<sub>4- $\delta$</sub> . Несмотря на нелинейный характер зависимости параметров кристал-

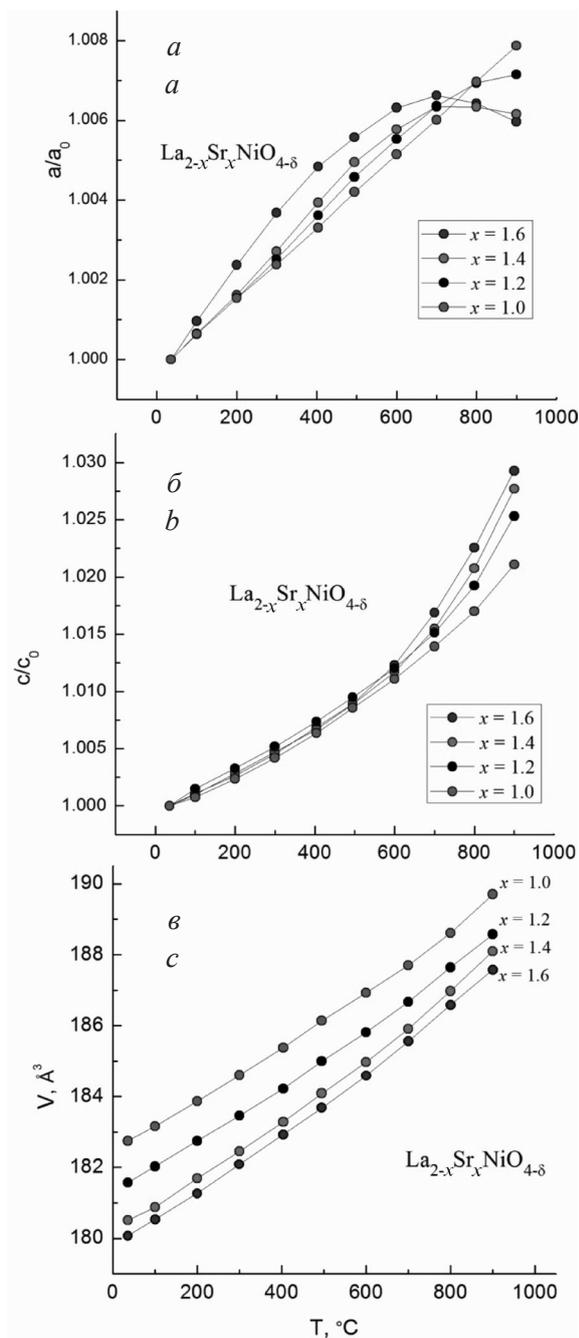


Рис. 1. Температурная зависимость параметров решетки оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ):  $a$  – относительное изменение параметра  $a$  от температуры;  $b$  – относительное изменение параметра  $c$  от температуры;  $c$  – изменение объема элементарной ячейки от температуры

Fig. 1. Temperature dependence of lattice parameters for  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) oxides:  $a$  – relative change of  $a$  parameter with temperature;  $b$  – relative change of  $c$  parameter with temperature;  $c$  – change of unit cell volume with temperature

лической решетки от температуры, изменение объема элементарной ячейки от температуры в целом представляет собой плавную, почти линейную зависимость (рис. 1, в).

Рассчитанные коэффициенты термического расширения (КТР) никелатов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) составляют  $(14,2\text{--}15,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , величины которых коррелируют с концентрацией атомов стронция в никелатах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ , или, точнее сказать, с концентрацией кислородных вакансий в их структуре: чем больше концентрация кислородных вакансий, тем выше значение КТР оксида. Аналогичная корреляция между значением КТР и концентрацией кислородных вакансий в структуре была отмечена для многих перовскитов, например для  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$  (LSGM) [20]. Для сравнения отметим, что незамещенный стронцием никелат  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  имеет значение КТР  $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [14]. Кроме того, во многих публикациях отмечена сильная корреляция между величинами кислород-ионной проводимости соединений и их КТР: соединения с высокой кислород-ионной проводимостью имеют также высокие значения КТР [21].

Для оценки термомеханической совместимости между разными компонентами твердотельной ячейки следует отметить, что, с одной стороны, значения КТР для исследуемых никелатов несколько превышают значения КТР большинства твердых электролитов (для сравнения  $10,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у YSZ,  $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у CGO,  $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у LSGM и  $13,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у CSO [22]). С другой стороны, значения КТР исследуемых никелатов сопоставимы с КТР кобальтсодержащих оксидов LSCF ( $15,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [23], являющихся на сегодняшний день наиболее близкими к коммерческому использованию в качестве альтернативы катодного материала LSM [4, 5].

Результаты исследования электропроводности керамики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  представлены на рис. 2. Температурная зависимость проводимости (рис. 2, а) носит металлический характер в исследованной температурной области (500–1000 °С) на воздухе. Аналогично керамическим материалам системы  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  [24], в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) наибольшей проводимостью,  $\sim 220 \text{ См/см}$  при 900 °С и 440 См/см при 600 °С, обладает состав с содержанием стронция  $x = 1,2$ . Все исследованные образцы имеют более высокую проводимость по сравнению с незамещенным стронцием никелатом  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [25]. Следует отметить, что в литературе отмечается корреляция между электропроводностью и содержанием стронция в никелатах систем  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Pr}$ ;  $x = 0\text{--}1,0$ ) с невысоким содержанием стронция, а именно: чем выше концентрация стронция, тем выше проводимость, что объясняется увеличе-

нием концентрации  $\text{Ni}^{3+}$  (т. е. электронных дырок, локализованных на катионах никеля) [19, 25–27]. Дальнейшее замещение стронцием в системах  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd}$ ;  $x = 1,0-1,6$ ) приводит вначале к увеличению электропроводности для составов с  $x = 1,2$ , а затем к ее уменьшению, что подтверждается результатами данной работы, а также [24]. Отметим, что относительные плотности исследуемых керамических образцов  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) варьировались в пределах 70–76 %, и наибольшей относительной плотностью обладал состав  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{NiO}_{4-\delta}$ .

Зависимость электрической проводимости керамики  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 1,2$  и  $1,6$ ) от парциального давления кислорода (рис. 2, б, в) подтверждает, что электронный транспорт осуществляется носителями  $p$ -типа и уменьшается с понижением парциального давления кислорода вследствие того, что выход кислорода из кристаллической решетки сопровождается уменьшением концентрации электронных дырок:



Несмотря на уменьшение электронной проводимости с понижением  $p(\text{O}_2)$ , все исследуемые составы показывают довольно высокий уровень электронного транспорта в окислительных условиях. Даже для наиболее замещенного никелата с содержанием стронция  $x = 1,6$  электронная проводимость составляет более 10 См/см при  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  атм. и температуре 900 °С, что является допустимой величиной для электродного материала [28].

На рис. 3 показано изменение кислородной нестехиометрии с температурой на воздухе. У всех исследуемых оксидов наблюдается потеря кислорода при нагреве, причем у более замещенных составов данная зависимость имеет более ярко выраженный характер. При невысоких температурах (< 550 °С) у составов с содержанием стронция  $x = 1,0-1,4$  проявляется тенденция к сохранению кислородной стехиометрии, в то время как состав с  $x = 1,6$  является кислорододефицитным во всем исследуемом температурном интервале от комнатной температуры до 1000 °С. Чем выше содержание стронция, тем ниже температура, при которой оксид начинает терять кислород. Таким образом, оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  с содержанием стронция  $x = 1,4, 1,6$  являются высокодефицитными по кислороду даже в среднетемпературной области (600–800 °С), где величина кислородной нестехиометрии  $\delta$  имеет в 2–3 раза большее значение, чем  $\delta$  у сверхстехиометричного  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [29].

Принимая во внимание полученные данные по кислородной нестехиометрии, термическому расширению и электропроводности, следует ожидать, что никелаты  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  с высоким содержанием стронция являются смешанными ионно-электронными проводниками

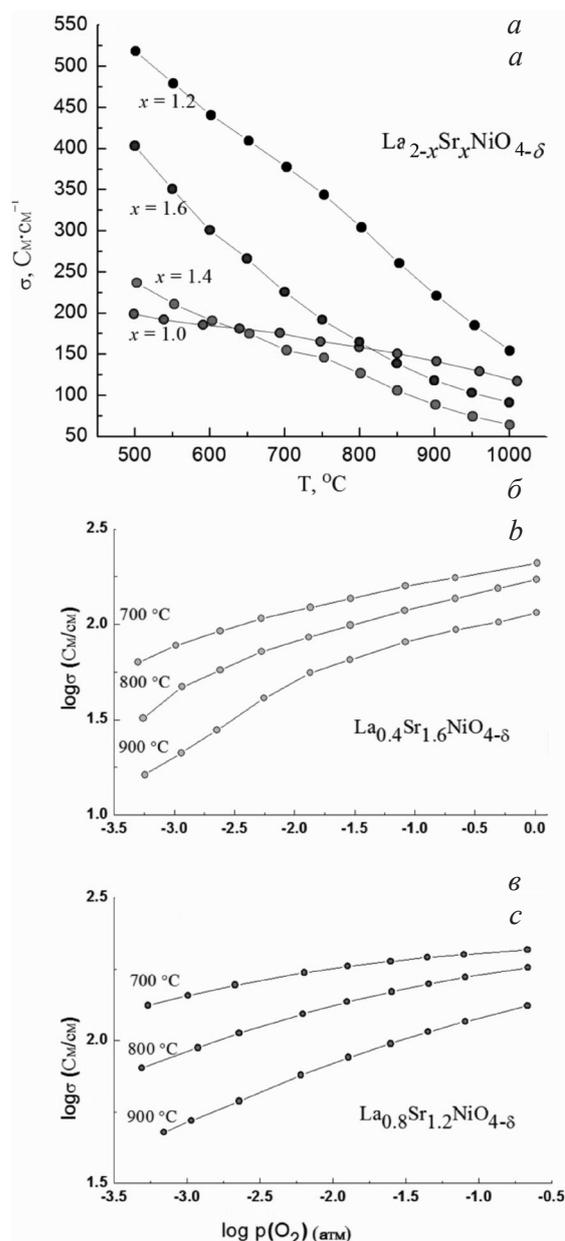


Рис. 2. Зависимость электрической проводимости оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) от (а) температуры и (б, в) парциального давления кислорода  $p(\text{O}_2)$

Fig. 2. Dependence of electrical conductivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) oxides on (a) temperature and (b, c) oxygen partial pressure  $p(\text{O}_2)$

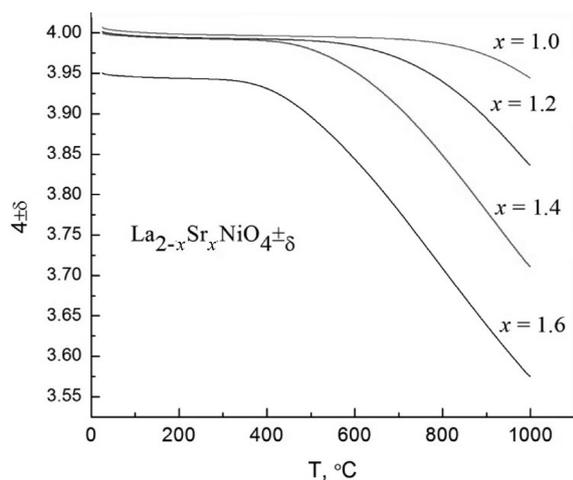


Рис. 3. Температурная зависимость кислородной нестехиометрии оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) на воздухе

Fig. 3. Temperature dependence of oxygen non-stoichiometry for  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) oxides in air

литов ( $10,9\text{--}13,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), но сопоставимы с КТР кобальтсодержащих оксидов LSCF ( $15,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), являющимися на сегодняшний день наиболее близкими к коммерческому использованию в качестве альтернативы катодного материала LSM.

Все исследованные никелаты системы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) обладают в окислительных условиях высокой (более 100 См/см при 600–800 °С на воздухе) псевдометаллической электропроводностью  $p$ -типа, превышающей электропроводность никелата  $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ . Наибольшие значения проводимости (220 См/см при 900 °С и 440 См/см при 600 °С) установлены для керамики  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ .

Сочетая в себе вышеописанные свойства, никелаты системы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  представляют интерес как потенциальные материалы для кислородного электрода ТОТЭ.

ми со значительным вкладом ионной составляющей в общую электрическую проводимость и могут представлять интерес в качестве материалов кислородного электрода ТОТЭ.

**Выводы.** Керамика  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 1,0, 1,2, 1,4, 1,6$ ) с тетрагональной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  была синтезирована по методу Печини и спечена при 1250 °С в кислороде. Было установлено, что тетрагональная структура сохраняется, как минимум, до 900 °С в окислительных условиях.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции было установлено, что данные никелаты имеют анизотропное термическое расширение кристаллической решетки, однако объемное термическое расширение носит плавную, почти линейную зависимость от температуры. Рассчитанные значения линейных коэффициентов термического расширения составляют  $(14,2\text{--}15,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Данные значения КТР несколько превышают значения КТР большинства электро-

### Список использованных источников

1. Appleby, A. J. Fuel cell technology: Status and future prospects / A. J. Appleby // *Energy*. – 1996. – Vol. 21. – P. 521–653.
2. Kordesch, K. V. Environmental Impact of Fuel Cell Technology / K. V. Kordesch, G. R. Simader // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 191–207.
3. Minh, N. Solid oxide fuel cell technology – features and applications / N. Minh // *Solid State Ionics*. – 2004. – Vol. 174. – P. 271–277.
4. Ralphz, J. M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells / J. M. Ralphz, A. C. Schoeler, M. Krumpelt // *J. of materials science*. – 2001. – Vol. 36. – P. 1161–1172.
5. Intermediate temperature solid oxide fuel cells / D. J. Brett [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37. – P. 1568–1578.
6. Wachsman, E. D. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells / E. D. Wachsman, K. T. Lee // *Science*. – 2011. – Vol. 334. – P. 935–939.
7. Sammes, N. Phosphoric acid fuel cells: fundamentals and applications / N. Sammes, R. Bove, K. Stahl // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 8. – P. 372–378.
8. Brian, C. H. Materials for fuel-cell technologies / C. H. Brian, A. Heinzl // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – P. 345–352.
9. Wachsman, E. Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells / E. Wachsman, T. Ishihara, J. Kilner // *MRS Bull.* – 2014. – Vol. 39. – P. 773–779.
10. Performance of perovskite-related oxide cathodes in contact with lanthanum silicate electrolyte / A. A. Yaremchenko [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180. – P. 878–885.
11. Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling / Y. Wang [et al.] // *The Royal Society of Chemistry, London, UK*. – 2013. – Ch. 3. – P. 56–88.
12. Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance / J. Fergus [et al.] // *CRC Press, Boca Raton, U. S.* – 2013. – P. 54.
13. Skinner, S. J. Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$  / S. J. Skinner, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 135. – P. 709–712.

14. Tsipis, E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects / E. V. Tsipis, V. V. Kharton // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – Vol.15. – P. 1007–1040.
15. Preparation and electrochemical properties of Sr-doped  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / L.-P. Sun [et al.] // *J. of Power Sources.* – 2008. – Vol. 183. – P. 43–48.
16. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato [et al.] // *Progress in Materials Science.* – 2015. – Vol. 72. – P. 141–337.
17. Makhnach, L. V. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1$  and  $1,4$ ) / L. V. Makhnach, V. V. Pankov, P. Strobel // *Materials Chemistry and Physics.* – 2008. – Vol. 111. – P. 125–130.
18. Composition and conductivity of some nickelates / V. V. Vashook [et al.] // *Solid State Ionics.* – 1999. – Vol. 119. – P. 23–30.
19. Crystal chemistry and physical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1,6$ ) / Y. Takeda [et al.] // *Materials Research Bulletin.* – 1990. – Vol. 25. – P. 293–306.
20. Hayashi, H. Thermal expansion of Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  / H. Hayashi, M. Suzuki, H. Inaba // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 128. – P. 131–139.
21. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes / H. Ullmann [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 138. – P. 79–90.
22. Tietz, F. Thermal expansion of SOFC materials / F. Tietz // *Ionics.* – 1999. – Vol. 5. – P. 129–139.
23. Tai, L. Thermochemical stability, electrical conductivity, and seebeck coefficient of Sr-doped  $\text{LaCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  / L. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson // *J. of Solid State Chemistry.* – 1995. – Vol. 118. – P. 117–124.
24. High-temperature characterization of oxygen-deficient  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1,0-1,6$ ) for potential SOFC / SOEC applications / E. Kravchenko [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3. – P. 23852–23863.
25. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 < x < 1$ ) / A. Aguadero [et al.] // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 4377–4383.
26. Preparation and electrochemical properties of strontium doped  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Yang [et al.] // *International journal of hydrogen energy.* – 2012. – Vol. 37. – P. 1746–1751.
27. Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and defect structure of oxygen nonstoichiometric  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  / T. Nakamura [et al.] // *Materials Chemistry and Physics.* – 2010. – Vol. 122. – P. 250–258.
28. Advanced anodes for high-temperature fuel cells / A. Atkinson [et al.] // *Nature Materials.* – 2004. – Vol. 3. – P. 17–27.
29. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides / E. Boehm [et al.] // *Solid State Ionics.* 2005. – Vol. 176. – P. 2717–2725.

## References

1. Appleby, A. J. (1996) «Fuel cell technology: Status and future prospects», *Energy*, vol. 21, pp. 521–653.
2. Kordesch, K. V. and Simader, G. R. (1995) «Environmental Impact of Fuel Cell Technology», *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 191–207.
3. Minh, N. (2004) «Solid oxide fuel cell technology – features and applications», *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 271–277.
4. Ralphz, J. M., Schoeler, A. C. and Krumpelt, M. (2001) «Materials for lower temperature solid oxide fuel cells», *Journal of materials science*, vol. 36, no. 5, pp. 1161–1172.
5. Brett, D. J., Atkinson, A., Brandon, N. P. and Skinner, S. J. (2008) «Intermediate temperature solid oxide fuel cells», *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 8, pp. 1568–1578.
6. Wachsman, E. D. and Lee, K. T. (2011) «Lowering the temperature of solid oxide fuel cells», *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 935–939.
7. Sammes, N., Bove, R. and Stahl, K. (2004) «Phosphoric acid fuel cells: fundamentals and applications», *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 5, pp. 372–378.
8. Brian, C. H. and Heinzl, A. (2001) «Materials for fuel-cell technologies», *Nature*, vol. 414, pp. 345–352.
9. Wachsman, E., Ishihara, T. and Kilner, J. (2014) «Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells», *MRS Bulletin*, vol. 39, no. 9, pp. 773–779.
10. Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Bannikov, D. O., Znosak, D. V., Frade, J. R. and Cherepanov, V. A. (2009) «Performance of perovskite-related oxide cathodes in contact with lanthanum silicate electrolyte», *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 11–13, pp. 878–885.
11. Wang, Y., Zhang, Y., Zhao, L. and Xia, C. (2013) «Cathode Material Development», *Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling*, in Ni, M. and Zhao, T. S. (ed.), *The Royal Society of Chemistry*, London, UK, ch. 3, pp. 56–88.
12. Fergus, J., Hui, R., Li, X., Wilkinson, D. P. and Zhang, J. (ed.) (2013) *Solid oxide fuel cells: materials properties and performance*, CRC press, Boca Raton, US
13. Skinner, S. J. and Kilner, J. A. (2000) «Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ », *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 709–712.
14. Tsipis, E. V. and Kharton, V. V. (2011) «Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects», *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 1007–1040.
15. Sun, L.-P., Li, Q., Zhao, H., Huo, L.-H. and Grenier, J.-C. (2008) «Preparation and electrochemical properties of Sr-doped  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells», *Journal of Power Sources*, vol. 183, no. 1, pp. 43–48.
16. Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, Sh. and Balani, K. (2015) «Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review», *Progress in Materials Science*, vol. 72, pp. 141–337.

17. Makhnach, L. V., Pankov, V. V. and Strobel, P. (2008) «High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1$  and  $1.4$ )», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 111, no. 1, pp. 125–130.
18. Vashook, V. V., Yushkevich, I. I., Kokhanovsky, L. V., Makhnach, L. V., Tolochko, S. P., Kononyuk, I. F. and Altenburg, H. (1999) «Composition and conductivity of some nickelates», *Solid State Ionics*, vol. 119, no. 1–4, pp. 23–30.
19. Takeda, Y., Kanno, R., Sakano, M., Yamamoto, O., Takano, M., Bando, Y., Akinaga, H., Takita, K. and Goodenough, J. B. (1990) «Crystal chemistry and physical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.6$ ) / Y», *Materials Research Bulletin*, vol. 25, no. 3, pp. 293–306.
20. Hayashi, H., Suzuki, M. and Inaba, H. (2000) «Thermal expansion of Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$ », *Solid State Ionics*, vol. 128, no. 1–4, pp. 131–139.
21. Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D. and Ahmad-Khanlou, A. (2000) «Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes», *Solid State Ionics*, vol. 138, no. 1–2, pp. 79–90.
22. Tietz, F. (1999) «Thermal expansion of SOFC materials», *Ionics*, vol. 5, no. 1–2, pp. 129–139.
23. Tai, L.-W., Nasrallah, M. M. and Anderson, H. U. (1995) «Thermochemical stability, electrical conductivity, and seebeck coefficient of Sr-doped  $\text{LaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 118, no. 1, pp. 117–124.
24. Kravchenko, E., Khalyavin, D., Zakharchuk, K., Grins, J., Svensson, G., Pankov, V. and Yaremchenko, A. (2015) «High-temperature characterization of oxygen-deficient  $\text{K}_2\text{NiF}_{4\text{-type}}\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $x = 1.0$ – $1.6$ ) for potential SOFC/SOEC applications», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 47, pp. 23852–23863.
25. Aguadero, A., Escudero, M., Pérez, J. M., Alonso, J. A., Pomjakushin, V. and Daza, L. (2006) «Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $0 < x < 1$ )», *Dalton Transactions: an international journal of inorganic chemistry*, no. 36, pp. 4377–4383.
26. Yang, J., Cheng, J., Jiang, Q., Wang, Y., Wang, R. and Gao, J. (2012) «Preparation and electrochemical properties of strontium doped  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells», *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1746–1751.
27. Nakamura, T., Yashiro, K., Sato, K. and Mizusaki, J. (2010) «Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and defect structure of oxygen nonstoichiometric  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, no. 1, pp. 250–258.
28. Atkinson, A., Barnett, S., Gorte, R. J., Irvine, J. T. S., McEvoy, A. J., Mogensen, M. and Vohs, J. (2004) «Advanced anodes for high-temperature fuel cells», *Nature Materials*, vol. 3, pp. 17–27.
29. Boehm, E., Bassat, J.-M., Dordor, P., Mauvy, F., Grenier, J.-C. and Stevens, Ph. (2005) «Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$  oxides», *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 37–38, pp. 2717–2725.

### Інфармацыя аб аўтарах

*Кравченко Екатерина Степановна* – магистр хім. навук, аспірант хім. фак. Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта (ул. Ленінградская, 14, 220030, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: che.kravchenko@gmail.com.

*Захарчук Кирилл Владимирович* – наўч. супраўднік. Авейроўскі інстытут матэрыялаў (Факультэт матэрыялаведання і керамікі, Універсітэт Авейро, 3810-193, Авейро, Партугалія). E-mail: k.zakharchuk@ua.pt.

*Яремченко Алексей Александрович* – канд. хім. навук, гл. наўч. супраўднік. Авейроўскі інстытут матэрыялаў (Факультэт матэрыялаведання і керамікі, Універсітэт Авейро, 3810-193, Авейро, Партугалія). E-mail: ayaremchenko@ua.pt.

*Гринс Екабс* – канд. хім. навук, наўч. супраўднік. Стокгольмскі ўніверсітэт (Факультэт матэрыялаў і хіміі асяроддзя, Стокгольмскі ўніверсітэт, SE-106 91, Стокгольм, Швецыя). E-mail: jekabs.grins@mmk.su.se.

*Свенссон Гуннар* – д-р хім. навук, проф., дэкан. Стокгольмскі ўніверсітэт (Факультэт матэрыялаў і хіміі асяроддзя, Стокгольмскі ўніверсітэт, SE-106 91, Стокгольм, Швецыя). E-mail: gunnar.svensson@mmk.su.se.

*Паньков Владимир Васильевич* – д-р хім. навук, проф., зав. кафедрай «Фізічная хімія». Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта (ул. Ленінградская, 14, 220030, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: pankov@bsu.by.

### Information about the authors

*Kravchenko Ekaterina Stepanovna* – M. Sc. (Chemistry), student. Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.kravchenko@gmail.com.

*Zakharchuk Kiryl Vladimirovich* – Research Fellow. CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering (University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal). E-mail: k.zakharchuk@ua.pt.

*Yaremchenko Aleksey Aleksandrovich* – Ph. D. (Chemistry), Principal Researcher. CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering (University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal). E-mail: ayaremchenko@ua.pt.

*Grins Jekabs* – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Department of Materials and Environmental Chemistry (Stockholm University, SE-106 91, Stockholm, Sweden). E-mail: jekabs.grins@mmk.su.se.

*Svensson Gunnar* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Department of Materials and Environmental Chemistry (Stockholm University, SE-106 91, Stockholm, Sweden). E-mail: gunnar.svensson@mmk.su.se.

*Pankov Vladimir Vasilevich* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Department "Physical Chemistry". Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pankov@bsu.by.

*Петрова Елена Геннадьевна* – магистр хим. наук, аспирант хим. фак. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pelena89@yandex.ru.

#### Для цитирования

Термическое расширение, электрическая проводимость и кислородная нестехиометрия никелатов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{4-\delta}$  как потенциальных катодных материалов ТОГЭ / Е. С. Кравченко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2016. – №4. – С. 7–15.

*Petrova Elena Gennad'evna* – M. Sc. (Chemistry), student. Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus) E-mail: pelena89@yandex.ru.

#### For citation

Kravchenko E. S., Zakharchuk K. V., Yaremchenko A. A., Grins J., Svensson G, Pankov V. V., Petrova E. G. Thermal expansion, electrical conductivity and oxygen nonstoichiometry of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  nickelates as prospective SOFC cathode materials. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2016, no. 4, pp. 7–15.